



UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

Fábio José Gouveia Cardoso

DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS DE CARBONO TIPO-  
DIAMANTE (PRODUZIDOS PELA TECNOLOGIA  
INOVADORA NE-HIPIMS) SOB DIFERENTES REGIMES  
DE LUBRIFICAÇÃO

Dissertação no âmbito do Mestrado integrado em engenharia mecânica co-orientada pelo Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho e pelo Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira e apresentada no Departamento de engenharia mecânica da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Outubro de 2020



1 2



9 0

FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

# **Desempenho de revestimentos de carbono tipo-diamante (produzidos pela tecnologia inovadora Ne-HiPIMS) sob diferentes regimes de lubrificação**

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

## **Performance of Diamond like carbon films (produced by innovative technology of Ne-HiPIMS) under different lubrication regimes**

**Autor**

**Fábio José Gouveia Cardoso**

**Orientadores**

**Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho**

**Professor Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira**

**Júri**

**Presidente**

**Professor Doutor João Carlos Barbas de Oliveira**  
**Professor auxiliar da universidade de Coimbra**

**Orientador**

**Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira**  
**Investigador da Universidade de Coimbra**

**Vogais**

**Doutor Luís Vilhena Pereira da Silva**  
**Investigador da Universidade de Coimbra**

**Coimbra, Outubro, 20**







## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar é necessário agradecer aos meus orientadores Dr. Fábio Ferreira e Dr. Amílcar Ramalho que apesar da atual crise sempre apresentaram soluções para que o trabalho prosseguisse. Para além disso nunca se recusaram a responder a qualquer dúvida independentemente do meio de comunicação disponível. Ainda é mais importante de evidenciar o conhecimento vasto que me foi transmitido por ambas as partes que para além de me incentivar a estudar tal área também me fez desenvolver como pessoa quer em ideias quer em atitudes.

Tenho de agradecer também aos meus pais por me terem permitido estudar e me terem dado as ferramentas para que me pudesse dedicar à aquisição de conhecimento. Quero dar um agradecimento especial à minha mãe por sempre me ter estimulado nos estudos, na procura do conhecimento e da verdade científica e por sempre ter acreditado em mim e nas minhas capacidades.





## Resumo

Os segmentos de pistão são responsáveis por mais de 24 % das perdas por fricção em motores de combustão interna. Para minimizar as perdas por fricção e melhorar a vida útil dos segmentos de pistão foi testada uma variação recentemente desenvolvida de carbono tipo-diamante (diamond like carbon (DLC)) que neste caso foi depositada numa atmosfera de plasma de Argon e Neon com uma fonte de impulso de alta potência de pulverização e magnetron (high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)) a  $P=0.8$  Pa e com bias a -80 V. Estes revestimentos foram comparados com o bastante usado nitreto de cromo (CrN) e com DLCs depositados em atmosfera de Argon puro. Os testes tribológicos foram efetuados numa configuração de bloco no anel (block-on-ring) com o contra corpo, cargas, velocidades e lubrificação que representam as condições reais do segmento de pistão. A análise dos resultados foi feita através das curvas de Stribeck onde foi observada uma melhoria de 15.7 % nas perdas por atrito do DLC com 25 % de Ne no gás de descarga quando comparado aos CrN no regime de lubrificação misto. Assim como uma melhoria na resistência ao desgaste no regime de fronteira. Os testes de desgaste foram analisados com recurso a perfilometria e às imagens de microscópio ótico das pistas de desgaste dos revestimentos.

**Palavras-chave:** segmentos de pistão, tribologia, DLC, HiPIMS, Neon, curvas de Stribeck



## Abstract

Piston rings (PR) are responsible for over 24% of the friction losses in internal combustion engines. To minimize the friction losses and improve the life span of PR it was tested a new developed variation of the diamond like carbon (DLC), in this case deposited on a plasma atmosphere of Argon and Neon with high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) power supply at  $P=0.8$  Pa and with a bias of  $-80$  V. These coatings were compared with the widely used Chromium nitride (CrN) and DLCs coatings deposited in pure Argon atmosphere. The tribology tests were performed on a block-on-ring setup with counter-body, loads, velocities and lubrication that represented the real conditions of the PR. The analyses of the results were performed using the Stribeck curves where it was observed an improvement of 15.7% in friction losses of the DLC deposited with 25% of Ne in the discharge gas when compared with CrNs at mixed lubricated regime. As well as an improvement on wear resistance for the DLC 25% Ne. The wear tests were analyzed with wear track optical microscope images and profilometry.

**Keywords:** Piston Rings, Tribology, Diamond-like Carbon, HiPIMS, Neon, Stribeck curves



## Índice

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	x
Simbologia e Siglas .....	xi
Simbologia.....	xi
Siglas .....	xii
1. Introdução.....	14
2. Estado da arte.....	17
2.1. Aplicação de revestimentos a segmentos de pistão .....	17
2.1.1. Introdução aos segmentos de pistão .....	17
2.1.2. Aplicação de CrN a segmentos de pistão .....	18
2.2. Filmes DLC (Diamond Like Carbon).....	19
2.2.1. Carbono .....	19
2.2.2. Ligações entre átomos de carbono.....	19
2.2.3. DLC (Diamond like carbon).....	21
2.3. Tribologia.....	23
2.3.1. Materiais usados em camisas de cilindro .....	23
2.3.2. Honing e curvas de Abbot-Firestone .....	23
2.3.3. Tensão de contacto Hertziana.....	25
2.3.4. Lubrificante .....	26
2.3.5. Curvas de Stribeck.....	26
2.4. Processo de deposição .....	28
2.4.1. Pulverização catódica .....	28
2.4.2. Pulverização catódica de magnetron.....	28
2.4.3. HiPIMS.....	29
2.4.4. HiPIMS-DOMS .....	31
2.4.5. Néon .....	31
2.4.6. Notas finais .....	32
3. Procedimento Experimental .....	33
3.1. Deposições de DLC.....	33
3.1.1. Limpeza e manutenção do equipamento de deposição .....	33
3.1.2. Aferição do estado dos componentes envolvidos .....	34
3.1.3. Preparação dos substratos a depositar .....	34
3.1.4. Processo de Deposição .....	36
3.1.5. Caracterização dos filmes depositados .....	38
3.2. Tribologia.....	40
3.2.1. Block-on-ring .....	40
3.2.1. Preparação do anel.....	41
3.2.2. Ensaio tribológicos.....	41
4. Resultados e discussão .....	45

4.1.	Caracterização do contra corpo .....	45
4.2.	Caracterização dos revestimentos DLC.....	47
4.2.1.	Imagens SEM e EDS dos filmes depositados .....	47
4.2.2.	Durezas dos filmes .....	49
4.3.	Caracterização tribológica do sistema .....	49
4.3.1.	curvas de Stribeck .....	49
4.3.2.	Viscosidade do óleo .....	51
4.3.3.	Testes em regime de fronteira .....	52
4.3.4.	Testes de desgaste .....	53
4.3.5.	Perfilometria.....	55
5.	Conclusões .....	57
6.	Trabalho futuro.....	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	59
	ANEXO A – Calibração do Aparato Block-on-ring .....	64
	ANEXO B – Artigo desenvolvido no âmbito desta tese .....	66

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação gráfica de segmentos de pistão e a sua localização .....	17
Figura 2.2 Ligações químicas entre átomos de carbono e correspondente configuração eletrónica .....	20
Figura 2.3 Diagrama ternário das diferentes composições do carbono e ainda hidrogénio, adaptado de [14] .....	22
Figura 2.4 Superfície do interior de um cilindro após processo de honing, de [45].....	24
Figura 2.5 Curva de Abbot-Firestone, adaptado de [20] .....	25
Figura 2.6 Curva de Stribeck, adaptado de [24] .....	27
Figura 2.7 Circuito elétrico HiPIMS, adaptado de [30] .....	30
Figura 3.1 Representação do Ponto morto superior e inferior. Comparação do pistão real com a configuração usada nos testes efetuados.....	40
Figura 3.2 Configuração de block-on-ring usada nos testes.....	43
Figura 4.1 Curva de Abbot-Firestone efetuada no anel.....	46
Figura 4.2 Micrografia do ferro fundido cinzento EN GJL-300 ring usado nos testes .....	46
Figura 4.3 Imagens da nano estrutura dos filmes DLC e dos filmes de CrN. A) CrN vista de corte, B) CrN vista da superfície, C) DLC 0% Ne vista de corte, D) DLC 0% Ne vista da superfície, E) DLC 25% Ne vista de corte, F) DLC 25% Ne vista da superfície, G) DLC 50% Ne vista de corte, H) DLC 50% Ne vista da superfície	48
Figura 4.4 Durezas dos filmes de DLC e de CrN .....	49
Figura 4.5 A) Curvas de Stribeck dos ensaios lubrificadas.....	50
Figura 4.6 Temperatura vs viscosidade do lubrificante usado nos testes .....	51
Figura 4.7 Coeficiente de fricção vs voltas dos testes de regime de fronteira efetuados com os DLCs e CrN .....	53
Figura 4.8 Pistas de desgaste efetuados no regime de fronteira nos testes de block on ring .....	54
Figura 0.1 Calibração dos sensores de força .....	65

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Parâmetros experimentais usados para a deposição dos filmes DLC .....	38
Tabela 4.1 Composição atômica do ferro fundido cinzento EN GJL-300 .....	46
Tabela 4.2 Tabela com os dados de EDS fornecido pelo microscópio SEM.....	48
Tabela 4.3 Comparação dos parâmetros de rugosidade dentro e fora das pistas de desgaste .....	56



---

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

$CO_2$  – Dióxido de carbono

ta-C - Carbono amorfo tetraédrico

a-C – Carbono amorfo

s – Orbital s

p – Orbital p

$\pi$  – ligação pi

$\sigma$  – ligação sigma

$sp^1$  - Configuração eletrónica linear

$sp^2$  - Configuração eletrónica triangular plana

$sp^3$  - Configuração eletrónica tetraédrica

a-C:H – Carbono amorfo hidrogenado

ta-C:H - Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado

a-C:Me - Carbono amorfo metálico

a-C:X - Carbono amorfo tetraédrico não metálico

$R_k$  – Plano médio da rugosidade

$R_{pk}$  – Média dos picos

$R_{vk}$  – Média dos vales

$R_{mr1}$  – Razão relativa de carga

$R_{mr2}$  - Razão relativa de comprimento

F – Força de contacto

l – Comprimento do quadrado de contacto

b – Metade da largura do quadrado de contacto

$P_{média}$  – Pressão média de contacto

$\nu_1$  – Coeficiente de Poisson do material do anel

$E_1$  – Módulo de elasticidade do material do anel

$\nu_2$  - Coeficiente de Poisson do material da amostra de aço

$E_2$  – Módulo de elasticidade do material da amostra de aço

$d_1$  – Diâmetro do anel

$\eta$  – viscosidade dinâmica do lubrificante

$v$  – Velocidade de escorregamento

$P$  – Carga normal dividida pela linha de contacto

$F_a$  – Força de atrito

$\mu$  - Coeficiente de atrito

$N$  – Força normal

$R_a$  – Rugosidade média

$R_t$  – Rugosidade total

## **Siglas**

CrN – Nitreto de crómio

DLC – *Diamond like Carbon*

PVD - *Physical vapour deposition*

HiPIMS - *High Power Impulse Magnetron Sputtering*

DOMS - *Deep Oscillation Magnetron Sputtering*

PMS - Ponto morto superior

PMI - Ponto morto inferior

TiN – Nitreto de Titânio

GLCH - *Graphitic-Like hydrogenated amorphous carbon*

PLCH - *Polymer-like hydrogenated amorphous carbon*

MPP - *Modulated Pulse Power*

DEM – Departamento de engenharia mecânica

UC – Universidade de Coimbra

SEM - *Scanning electron microscope*

IPN – Instituto Pedro Nunes

LAI – Laboratório de Aerodinâmica Industrial

MCI – Motor de combustão interna

DC – *Direct current*

EDS – *Energy dispersive spectroscopy*

HDDE – *Heavy Duty Diesel Engine*

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente os motores de combustão estão a sofrer de *downsizing*, que significa a diminuição em volume do motor. Isto acontece devido às legislações lançadas relativamente às emissões de gases poluentes provenientes da combustão de combustíveis fósseis, como o  $CO_2$ . No entanto com a diminuição do volume do motor torna-se mais complicado retirar a mesma potência. De forma a manter o público alvo interessado é necessário manter as expectativas de potência no mesmo patamar. Assim os fabricantes têm de desenvolver ou aplicar tecnologias que permitam diminuir o volume do motor mantendo a potência. Uma das tecnologias mais estudadas e já bastante antiga é a sobre alimentação. Como já é sabido o combustível precisa de comburente para que exista combustão. Neste caso o comburente mais usado em motores de combustão é o oxigénio devido à sua abundância na atmosfera. Posto isto ao aumentar o fluxo de oxigénio para dentro do motor através do turbo e até diminuindo a temperatura do ar para que este seja ainda mais comprimido é possível colocar uma grande quantidade de comburente na câmara de combustão consequentemente tendo uma combustão muito mais energética, aumentando a potência.

Com o aumento das pressões de combustão e de compressão na câmara de combustão as solicitações nas peças que constituem o motor são ampliadas também. Com o problema da potência resolvido é necessário criar então condições nos componentes mecânicos para que a vida útil destes seja mantida ou até aumentada. Sabendo quais as principais fontes de perda de energia no motor de combustão interna é possível avaliar e estudar maneiras de conseguir um melhor funcionamento e duração destas peças. A parcela correspondente às perdas por atrito entre as peças do motor equivale a 17 % da energia consumida no motor, onde 24 % dos 17 % são causados pelo atrito entre os segmentos de pistão e a camisa do cilindro. Nesta pesquisa pretende-se reduzir os efeitos do atrito especificamente no contacto do cilindro com os segmentos. A única opção para melhorar este problema é alterando as propriedades dos materiais usados no contacto, o que significa alterar os materiais. Neste tipo de contacto existem 3 corpos, a superfície do cilindro, o filme de lubrificante e a superfície do segmento. Atualmente são usados revestimentos com

---

propriedades tribológicas melhoradas em relação ao material base, conseguindo assim obter uma conjugação de benefícios de ambos os materiais. Isto é necessário, uma vez que as propriedades pretendidas para aquela aplicação podem ser diferentes na superfície e no material base. Desta forma a melhor opção é revestir o material de base com um material que seja mais favorável às solicitações da superfície. Hoje em dia são usados revestimentos cerâmicos como o nitreto de cromo (CrN) para cumprir esta tarefa. Este trabalho pretende demonstrar os benefícios de outros revestimentos como os DLCs, que também já sendo usados, ainda não superaram o CrN. Os DLCs, principalmente os filmes amorfos tetraédricos (ta-C) têm propriedades tribológicas já estudadas que se apresentam bastante vantajosas para este tipo de aplicação.

Neste caso vai ser estudado um tipo de revestimento DLC recentemente desenvolvido com o intuito de diminuir o atrito que ocorre no contacto do segmento com o cilindro. Este revestimento é depositado após uma intercamada constituída inicialmente por cromo e posteriormente por nitreto de cromo que tem o objetivo de melhorar a adesão do DLC ao substrato. Para além disso a deposição deste filme é feita por técnicas de deposição física de vapor ou como é mais comumente chamado *physical vapour deposition* (PVD). Dentro desta técnica existem várias ramificações, sendo que neste trabalho serão usadas técnicas como a pulverização catódica por magnetron, *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS) com a variante *Deep Oscillation Magnetron Sputtering* (DOMS) que serão abordadas em estado da arte. No entanto o que diferencia este estudo é a implementação de Neon no gás de descarga. O gás de descarga é ionizado pelas técnicas referidas anteriormente e tem como função a pulverização das espécies a depositar assim como a compactação do material depositado. Usualmente é usado Argon no gás de descarga, que neste caso foi parcialmente substituído por Neon também este um gás nobre.

De maneira a obter uma melhor compreensão do contacto e visto que este será estudado em condições que se aproximam do real serão usadas as curvas de Stribeck. As curvas de Stribeck permitem analisar a variação do coeficiente de atrito para contactos lubrificados. As curvas de Stribeck dividem as propriedades do contacto em 3 regimes distintos, nos quais apenas dois têm interação direta entre os materiais do contacto. Como o objetivo é estudar a utilização de filmes DLC nos segmentos de pistão para que estes causem diferença é necessário existir contacto entre o filme DLC e as paredes do cilindro. Isto apenas acontece em regime misto e regime de fronteira da curva de Stribeck. Sendo estes os regimes

fulcrais a estudar. Para além disso os resultados obtidos nesta tese providenciaram o desenvolvimento de um artigo no mesmo âmbito e pode ser visto no anexo B.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. Aplicação de revestimentos a segmentos de pistão

#### 2.1.1. Introdução aos segmentos de pistão

Os segmentos do pistão têm o objetivo de isolar a câmara de combustão do resto do cilindro, assim como manter a lubrificação entre os segmentos e o cilindro e ainda a transferência de calor para a parede do cilindro. Num motor de combustão comum, mais precisamente em cada pistão, figura 1, existem três segmentos distintos com objetivos diferentes. O anel do topo ou anel de compressão tem como função principal a selagem da câmara de combustão de forma a que não ocorram vazamentos que podem causar desde perda de potência à perda total do motor. O último anel ou anel de controlo de óleo tem como principal função, como o nome indica, a dosagem de óleo que remanesce no cilindro. Isto porque uma grande quantidade de óleo na parede do cilindro leva à combustão do óleo no motor e conseqüentemente o surgimento de complicações devido a má lubrificação. Caso a intercâmara de óleo seja demasiado fina poderá ocorrer problemas semelhantes à situação anterior como por exemplo gripagem e outros. O anel intermédio auxilia nas duas funções anteriores [1].

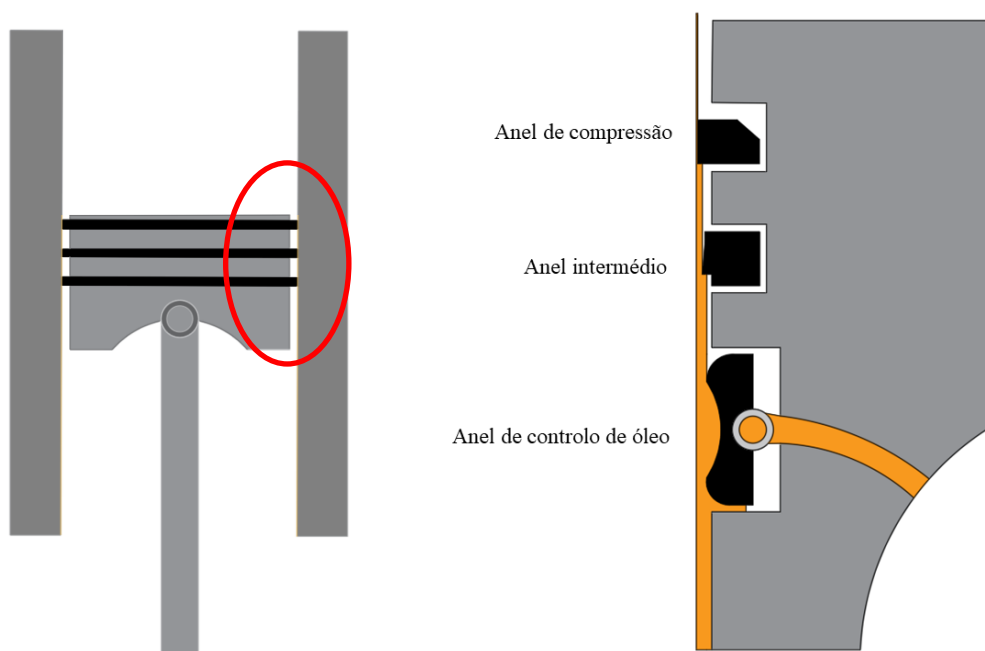


Figura 2.1 Representação gráfica de segmentos de pistão e a sua localização

Outro aspecto importante relativamente aos segmentos de pistão e de extrema importância neste projeto são as perdas de energia geradas pela fricção nos anéis de pistão. De todas as perdas de energia por fricção no motor de combustão interna, os segmentos de pistão são responsáveis por 24% dessas perdas. Desta forma está a ser desperdiçada uma grande quantidade de energia (combustível) que apenas tem a função de superar estas perdas. Sendo assim, a diminuição destes valores é fundamental para promover a redução do consumo de combustível e conseqüentemente as emissões de gases poluentes. Para além disso os segmentos de pistão representam 4% do gasto de combustível do motor de combustão [2].

Relativamente à movimentação do pistão no seu curso existe dois pontos que se realçam ao resto do curso do pistão. Este são o ponto morto superior (PMS) e o ponto morto inferior (PMI). Estes dois pontos encontram-se no topo e na base do movimento do pistão tal como o nome indica. Quando o pistão se aproxima destes pontos que são também os pontos de inversão de movimento o pistão é desacelerado e acelerado o que aumenta o atrito e o desgaste devido às baixas velocidade praticadas perto deste ponto alterando o regime de lubrificação que será estudado mais à frente. O PMS tem especial relevância, uma vez que de forma alternada este é forçado ao movimento pela combustão que ocorre acima dele, estando o pistão nesta situação sujeito a uma carga maior [3].

### **2.1.2. Aplicação de CrN a segmentos de pistão**

Atualmente e de modo a reduzir o problema enunciado anteriormente são desenvolvidos vários estudos com a premissa de reduzir as perdas por fricção. Nesse campo são estudados lubrificantes mais eficientes, modificadores de fricção, aditivos anti desgaste, textura das superfícies e revestimentos cerâmicos duros [4], [5]. Relativamente aos segmentos de pistão, os revestimentos cerâmicos têm sido a escolha de eleição, principalmente revestimentos de nitreto de titânio (TiN) e nitreto de crómio (CrN). Apesar das durezas mais baixas dos CrN, estes têm uma maior resistência à oxidação e a esforços [6].



---

## 2.2. Filmes DLC (Diamond Like Carbon)

### 2.2.1. Carbono

O elemento carbono pertence ao décimo quarto grupo que também pode ser chamado de grupo do carbono e segundo período da tabela periódica, o seu número atômico é 6, o que significa que é composto por 6 elétrons, 6 prótons e 6 neutrões. Desta forma a configuração eletrônica do carbono é a seguinte:  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Como a camada 2p permite a existência de mais 4 elétrons, o carbono é tetravalente o que significa que se pode ligar com mais 4 elementos químicos desde que sejam cumpridas as regras da configuração eletrônica. O raio atômico reduzido do carbono aliado ao facto de este admitir 4 ligações distintas concede a formação de cadeias de carbono longas. Como exemplo o carbono quando ligado a hidrogénio forma os hidrocarbonetos que podem ser retirados na natureza sob a forma de petróleo [7].

Este elemento contém vários alótropos, ou seja, apenas um elemento químico dá origem a várias substâncias diferentes. De entre os alótropos do carbono, os que são formados naturalmente são a grafite e o diamante. Relativamente às propriedades da grafite e do diamante não se pode dizer que estas sejam semelhantes, antes pelo contrário muitas das propriedades de ambos são completos opostos. Enquanto que o diamante é transparente, é o mineral com a maior dureza na natureza, tem uma baixa condutividade elétrica e uma alta condutividade térmica, a grafite é opaca, macia, com boa condutividade elétrica e baixa condutividade térmica [8].

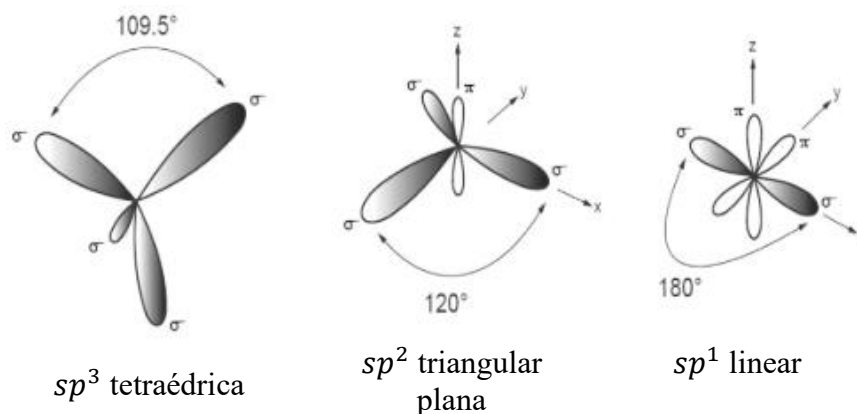
### 2.2.2. Ligações entre átomos de carbono

O carbono tem 4 elétrons na camada de valência, o que permite ao carbono criar ligações com até outros 4 elétrons, uma vez que, para preencher a camada de valência da segunda orbital de um átomo são necessários 8 elétrons.

Para perceber melhor as ligações entre carbono é necessário perceber o conceito de hibridização. A hibridização implica que haja fusão de duas orbitais, o que no caso do carbono, significa que os dois elétrons da orbital 2s e os dois elétrons da orbital 2p vão dar origem a quatro ligações, originando a fusão das orbitais s e p. O carbono como já foi dito possui seis elétrons que na sua forma neutra estão distribuídos da seguinte maneira:

$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , no entanto estes tendem para a situação de distribuição mais estável, pelo que nas orbitais hibridizadas serão reconfigurados para a seguinte forma:  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . Desta forma o carbono pode formar variados tipos de estruturas cristalinas com base nas suas três hibridizações possíveis, sendo elas,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp^1$ .

O primeiro tipo de ligação hibridizada do carbono é a configuração  $sp^3$ , onde as ligações entre o carbono são covalentes simples e geralmente denominadas ligações sigma ( $\sigma$ ) que surgem entre uma orbital hibridizada de cada átomo de carbono. Na configuração hibridizada  $sp^3$  cada um dos quatros elétrons de valência é designado para uma orbital hibridizada o que dá origem a uma estrutura tetraédrica. Sendo as ligações  $\sigma$  bastante fortes, este tipo de estrutura é a encontrada no diamante. Na configuração  $sp^2$  tem-se três elétrons que mantêm as ligações  $\sigma$  formando uma estrutura triangular contida num plano. O quarto elétron fica pela orbital p verticalmente ao plano triangular anterior. A orbital p permite então a formação de uma nova ligação denominada ligação pi ( $\pi$ ) que é mantida pelas forças de Van der Waals, sendo esta muito mais fraca do que a ligação  $\sigma$ . Já a orbital  $sp^1$  tem 2 elétrons de valência a formar ligações  $\sigma$  e outros dois a formar ligações  $\pi$ . Com esta configuração de ligações a estrutura altera, onde as duas ligações  $\sigma$  ficam na mesma direção “x”, mas em sentidos opostos e as duas ligações  $\pi$  ficam perpendiculares às ligações  $\sigma$  nas direções “y” e “z” [9]. Todas estas configurações podem ser vistas na figura 2.2



**Figura 2.2** Ligações químicas entre átomos de carbono e correspondente configuração eletrónica

O diamante é composto por orbitais  $sp^3$ , devido às suas ligações  $\sigma$ , este material tem o maior módulo de elasticidade de todos os sólidos, o menor coeficiente de expansão

térmica, a maior condutividade térmica à temperatura ambiente e ainda a maior densidade atômica [10]. A grafite por outro lado é formada por orbitais  $sp^2$  o que leva a que tenha ligações  $\sigma$  no mesmo plano, mas perpendicularmente ao plano as ligações são  $\pi$ , fazendo com que a grafite delamine facilmente, mas mantendo uma coesão ao nível do diamante para esse mesmo plano, tornando-o um material anisotrópico [11].

### 2.2.3. DLC (Diamond like carbon)

O DLC é um tipo de revestimento fino que combina, até certo ponto, as propriedades do diamante com a grafite, fazendo variar estas propriedades através da variação da percentagem de orbitais  $sp^3$  com  $sp^2$  [12]. O estudo dos filmes DLC foi iniciado intensivamente por volta de 1971, onde o nome DLC foi atribuído aos filmes produzidos de carbono amorfo [13]. Este tipo de material tem uma estrutura atômica não orientada, devendo-se ao facto de conter dois tipos de configurações,  $sp^3$  e  $sp^2$ , considerando-se assim uma estrutura amorfa. Para além disso é possível distinguir dois tipos de filmes amorfos de carbono conforme a norma internacional ISO 2053:2017. De acordo com esta norma os filmes de carbono podem ser diferenciados por três aspetos, sendo estes as ligações que constituem o filme, o seu conteúdo de hidrogénio e ainda a adição de outros elementos de liga, metálicos (Me) e não metálicos (X). Os filmes com  $< 3\%$  atômica de hidrogénio pertencem ao grupo de filmes livres de hidrogénio enquanto que acima de  $3\%$  são considerados filmes hidrogenados. Dentre destes dois grupos principais existe ainda dois tipos de filmes, onde o carbono amorfo contém maioritariamente ligações  $sp^2$  (a-C) ou o (ta-C) carbono amorfo tetraédrico que contém maioritariamente ligações  $sp^3$ , ou seja, mais próximo do diamante. Para denotar a presença de hidrogénio no carbono amorfo e amorfo tetraédrico tem-se (a-C:H) e (ta-C:H), respetivamente. Se o carbono amorfo a-C contiver materiais de liga tem-se (a-C:Me) e (a-C:X) para metais e não metais, respetivamente [14].

Considerando as configurações possíveis de conexão,  $sp^3$ ,  $sp^2$  e considerando ainda a presença de hidrogénio nos filmes, foi criado o diagrama ternário, (figura 2.3). Neste diagrama estão contidas todas as possibilidades de DLC, incluindo carbono grafítico quando no canto inferior direito e diamante no pico do  $sp^3$  [15]. Ainda além dos DLC que é o foco deste trabalho tem-se o grupo a laranja dos GLCH (*graphitic-Like hydrogenated amorphous*

carbon) e os PLCH (*Polymer-like hydrogenated amorphous carbon*). Daí até ao pico de hidrogénio não é possível formar um filme, uma vez que para incorporar mais hidrogénio era necessário quebrar ligações C-C causando a perda das conexões no filme.

A densidade do DLC está diretamente ligada à quantidade de ligações C-C  $sp^3$  como demonstrado por B. Schultrich e outros. Densidades acima de  $2.6 \text{ g/cm}^3$  significam mais de 50% de orbitais  $sp^3$  no DLC, sendo que abaixo desta densidade verifica-se uma descida na percentagem de  $sp^3$ . Esta correlação ocorre para os filmes hidrogenados e livres de hidrogénio, assim como para os filmes amorfos e amorfos tetraédricos, (t)a-C e (t)a-C:H. No entanto maximizar a percentagem de  $sp^3$  pode não ser o objetivo principal uma vez que dependendo da aplicação pode ser necessário por exemplo um filme mais grafítico ou ser necessário um filme com melhor adesão etc. Toda esta panóplia de filmes com base de carbono é conseguida através de vários métodos distintos, no subcapítulo mais à frente serão enunciados os processos pelos quais se obteve os DLCs estudados neste projeto [14].

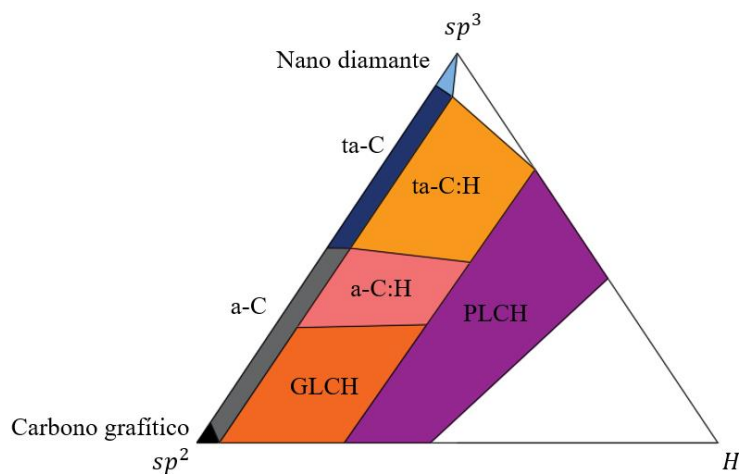


Figura 2.3 Diagrama ternário das diferentes composições do carbono e ainda hidrogénio, adaptado de [14]

## 2.3. Tribologia

Existem determinadas aplicações onde algumas propriedades só são necessárias na superfície do material, os segmentos de pistão são um exemplo disso, especialmente no estudo tribológico dos mesmos, que no caso pretende explorar a interação de duas ou mais superfícies em contacto cinemático [16]. Na situação enunciada e considerando o menor desgaste dos materiais alcançável, o atrito entre as superfícies é o ponto principal a ser minimizado, mantendo todas as outras características e funções com igual ou melhor desempenho.

Em funcionamento normal pode se dizer que existem três corpos no contacto do segmento com a camisa de cilindro. Os corpos de contacto, no caso são a superfície do cilindro, a intercamada de óleo ou lubrificante e o revestimento ou superfície do segmento. No caso para o estudo de contactos lubrificados são usadas as curvas de *Stribeck* que serão abordadas mais à frente.

### 2.3.1. Materiais usados em camisas de cilindro

A camisa do cilindro é o componente do motor de combustão interna onde está contido o pistão. Assim como os segmentos, o cilindro tem a função de transferir o calor para o fluido refrigerante e ainda selar a câmara de combustão. Uma vez este ser o contra corpo dos segmentos também tem de ter boas propriedades tribológicas de modo a reduzir o desgaste tanto do cilindro como dos segmentos [17]. Comumente é usado ferro fundido cinzento para este tipo de aplicação. Uma das principais características para o ferro fundido cinzento ter a capacidade de reduzir o desgaste é a grafite em forma de floco que existe na sua microestrutura e que tem propriedades lubrificantes excelentes, consequentemente reduzindo o desgaste. Para além disso este material tem uma condutividade térmica muito boa e ainda de frisar uma muito boa capacidade a ciclo térmico. Esta capacidade permite resistir a variações de temperatura sucessivas sem sofrer alterações drásticas. É ainda importante referir que o ferro fundido cinzento é um material barato e fácil de produzir, sendo o metal mais produzido globalmente [18].

### 2.3.2. Honing e curvas de Abbot-Firestone

De modo a melhorar a lubrificação, atualmente é usado um tratamento da superfície interior da camisa do cilindro chamado *honing*. O *honing* figura 2.4 consiste na

formação de sulcos em forma de losango na superfície do cilindro, sendo que estes sulcos têm a função de armazenar óleo por toda a parede do cilindro de forma a que o corpo intermédio de lubrificante seja mantido mesmo no percurso de subida do pistão, reduzindo ainda o consumo de óleo. O ângulo usado no *honing* deve ser sempre superior a  $20^\circ$ , mas normalmente são usados ângulos de  $40^\circ$  a  $50^\circ$ . O processo de execução deste tratamento consiste na passagem das “pedras de *honing*” que podem ser de carboneto de silício (SiC) para uma superfície mais suave ou ainda diamante. Para motores de combustão o processo é executado com uma ferramenta giratório onde são introduzidos os parâmetros como o ângulo, o diâmetro do cilindro, o comprimento do cilindro, profundidade do *honing* e outros [19]. De maneira a avaliar a eficácia do *honing* pode ser usada a curva de Abbot-Firestone figura 2.5 com base em três parâmetros de rugosidade  $R_k$ ,  $R_{pk}$  e  $R_{vk}$ , que representam o plano médio da rugosidade, a média dos picos e a média dos vales respetivamente, sendo que estes parâmetros quantitativos podem ser retirados com o auxílio de um perfilômetro. A curva de Abbot-Firestone é composta pelos valores de rugosidade já mencionados no eixo das ordenadas e pela probabilidade de ocorrência desses mesmo valores. Desta forma a curva pode ser dividida em três partes onde cada uma representa o respetivo parâmetro de rugosidade. Em termos do eixo das abcissas o gráfico é dividido pelos parâmetros de razão relativa de carga e comprimento,  $R_{mr1}$  e  $R_{mr2}$  que dividem os picos do plano médio e o plano médio dos vales respetivamente [20]. Quanto ao *honing*, como o intuito é aumentar a área lubrificada e diminuir o atrito é necessário remover os picos da rugosidade, de forma que o *honing* é tanto melhor quanto menor for a quantidade de picos e a sua altura [21].



**Figura 2.4 Superfície do interior de um cilindro após processo de honing, de [45]**

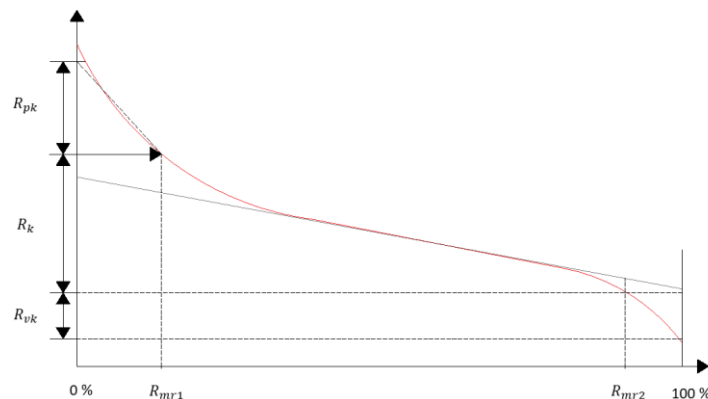


Figura 2.5 Curva de Abbot-Firestone, adaptado de [20]

### 2.3.3. Tensão de contacto Hertziana

Para estudar a fricção entre dois ou mais corpos é necessário calcular a força no contacto dos corpos em questão. Neste caso para simular o movimento do pistão no cilindro foi usada a configuração Pino no anel (*Block on Ring*), onde se tem uma superfície plana em contacto com a superfície exterior de um anel cilíndrico. Considerando as pressões de contacto de um segmento de pistão com a camisa de cilindro real é possível através do cálculo da tensão de contacto hertziana determinar a força a aplicar no pino para obter uma pressão equivalente à de um motor de combustão real. No caso do contacto cilíndrico a área de contacto  $A$  tem a forma de um retângulo com comprimento  $l$  e largura  $2b$ . Aplicando o sistema de equações a seguir adaptadas de [22] é possível calcular esta força com base no cálculo de  $b$ , metade da largura de contacto.

$$\left\{ \begin{array}{l} F = \frac{P}{A} = \frac{P_{\text{média}}}{2b \times l} \\ b = \sqrt{\frac{2F (1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2}{\pi l \frac{1}{d_1}}} \end{array} \right.$$

Equação nº 2.1

Na equação para calcular  $b$ ,  $F$  corresponde à força de contacto,  $\nu_1$  e  $E_1$  são o coeficiente de Poisson e o módulo de elasticidade do material do anel, respetivamente, enquanto que  $\nu_2$  e

$E_2$  são as mesmas propriedades só que para o aço da amostra. O diâmetro do anel é  $d_1$  e o  $P$  da primeira equação é a pressão média no contacto.

#### **2.3.4. Lubrificante**

O lubrificante usado no contacto tem extrema importância na melhoria da eficiência de combustível assim como na diminuição da fricção de contacto entre as superfícies, auxiliando a redução de emissões e redução na utilização de combustíveis fósseis. A propriedade mais importante do lubrificante é a viscosidade, neste caso medida em mPa.s, esta propriedade diminui com o aumento da temperatura, uma vez que o aumento da energia térmica contida no lubrificante leva à diminuição da sua densidade e consequentemente da viscosidade. Através de um viscosímetro é possível avaliar a variação entre a temperatura e a viscosidade e retirar o valor de viscosidade para a temperatura a que os testes serão executados, já que este é um fator importante no estudo do atrito do contacto. Já foram desenvolvidos vários aditivos que permitem ter um maior controlo da viscosidade e ainda melhorar outros problemas como desgaste e até aumento da vida útil do lubrificante [23], [24]. Outro fator que interfere com o regime de lubrificação e é importante neste estudo é a velocidade de escorregamento que será estudada na subsecção relativa às curvas de Stribeck a seguir.

#### **2.3.5. Curvas de Stribeck**

Vários componentes mecânicos funcionam com algum tipo de lubrificação, mais uma vez com o intuito de reduzir o atrito e o desgaste dos materiais em escorregamento. De maneira a ser feita uma melhor escolha na seleção de materiais e lubrificantes para contactos lubrificados é necessário ter um maior entendimento sobre as interações óleo-superfície. Para perceber esta interação foi introduzida a curva de *Stribeck*, por Stribeck, R. (1901), figura 2.6. Na maioria dos casos a relação da superfície - lubrificante pode ser explicada com o parâmetro de *Hersey*  $(\eta \times v)/P$ , M. D. Hersey (1914), onde  $\eta$  é a viscosidade dinâmica do lubrificante,  $v$  é a velocidade de escorregamento e  $P$  é a carga normal dividida pela linha de contacto [25]. No gráfico de *Stribeck* o parâmetro de *Hersey* encontra-se no eixo das abcissas.

O coeficiente de atrito  $\mu$ , que basicamente é o valor adimensional que representa a facilidade com que duas ou mais superfícies escorregam uma(s) em relação à(s) outra(s)



vem da equação da força de atrito  $F_a$ ,  $F_a = \mu \times N$  e onde  $N$  é a força normal ao contacto. Com os eixos do gráfico de *Stribeck* caracterizados é necessário entender os regimes presentes na curva de *Stribeck* que caracterizam a interação lubrificante – superfície.

O parâmetro de *Hersey* diminui com o aumento da força normal, com a diminuição da viscosidade dinâmica ou da velocidade de escorregamento. Para valores altos do parâmetro de *Hersey* o coeficiente de atrito aumenta devido à tribocamada de fluido, já que o atrito aumenta devido às forças de arrasto no fluido lubrificante quer seja pelo aumento da velocidade de escorregamento e/ou viscosidade e/ou diminuição da força normal. Conforme se desce para valores de *Hersey* mais baixos o filme de lubrificante fica mais fino e o coeficiente de atrito atinge um valor mínimo. Para valores ainda mais baixos de *Hersey* o filme fica mais fino e as superfícies dos materiais começam a contactar, sendo que essa interação faz subir os valores de coeficiente de atrito. Quando surge contacto dos picos da rugosidade dos materiais entra-se em regime misto. Diminuindo ainda mais o parâmetro de *Hersey*, o filme de lubrificante é tão fino que as superfícies estão completamente em contacto e o coeficiente de atrito depende apenas da interação entre os dois materiais [25], [26].

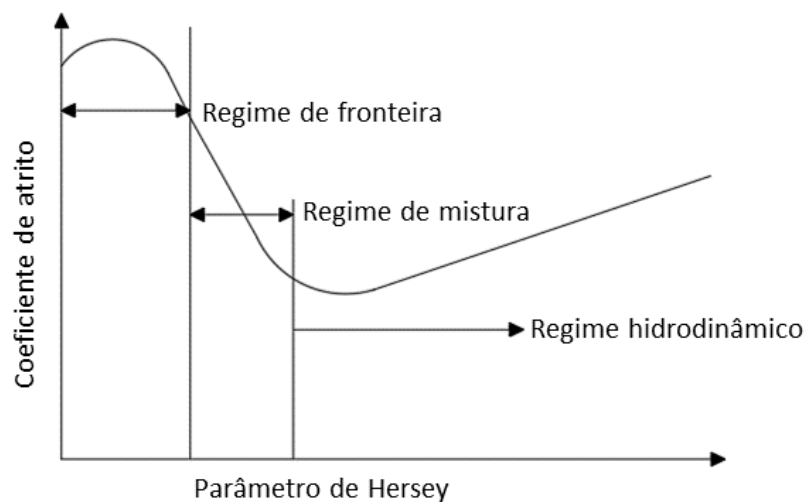


Figura 2.6 Curva de Stribeck, adaptado de [24]

## **2.4. Processo de deposição**

### **2.4.1. Pulverização catódica**

O pulverização catódica surge por volta do séc. XVIII , quando se percebe que em condições de pressão próximas de vácuo ao ocorrer uma descarga elétrica entre dois eletrodos, verifica-se que o material que está no cátodo é depositado no ânodo e nas paredes da câmara onde está a decorrer o fenómeno. Existem várias configurações de deposição por pulverização catódica atualmente, contudo uma das mais usadas é a câmara de deposição com dois cátodos onde é possível acoplar dois alvos de materiais distintos que permite a deposição desses mesmo dois materiais numa só sessão. Devido à descarga elétrica que ocorre entre o ânodo e o cátodo forma-se uma atmosfera de plasma, normalmente de Árgon, entre os dois. Este plasma normalmente é constituído pelos iões formados pela descarga, que são responsáveis pela ejeção do material do alvo. A ejeção dos átomos do alvo só é possível quando os iões do plasma têm massa e energia suficientes para que ocorra uma troca de quantidade de movimento e sejam arrancados átomos ou conjuntos de átomos e ainda eletrões da superfície do alvo. Para manter o fluxo de ejeção de átomos do alvo constante é necessário manter o plasma estável. Para manter o plasma estabilizado em condições que permitam a continuidade e eficiência da deposição é necessário manter a formação de iões do gás de descarga assim como a energização dos mesmos. As fontes de energia usadas para energizar os iões e formar novos são normalmente DC (Direct Current). Os átomos ou aglomerados arrancados do alvo são então lançados e eventualmente serão depositados no substrato, apesar de algum do material acabar por ser depositado nas paredes da câmara. O objetivo deste tipo de processos é então formar um revestimento sobre substrato de forma homogenia [27].

### **2.4.2. Pulverização catódica de magnetron**

Por forma a resolver dois problemas existentes no processo anterior surge a pulverização catódica de magnetron. A pulverização catódica díodo tem uma baixa taxa de deposição e ainda causa bombardeamento consecutivo do substrato por eletrões que podem originar sobreaquecimento e danos estruturais à câmara. A pulverização catódica por magnetron consiste em criar um campo magnético, colocando imanes atrás do cátodo, ou mais precisamente do alvo. Com este mesmo campo magnético é possível manter a maioria

---

dos elétrons num caminho definido pelo campo em volta do alvo. Além disso enquanto estes elétrons se encontram presos no campo magnético do alvo, ao percorrerem um percurso superior em extensão, são aumentadas as possibilidades de ionizar o gás de descarga em várias ordens de grandeza, dependendo este aumento da distribuição das linhas de campo geradas pelos imanes [28].

Assim sendo, com um aumento significativo de iões no plasma a erosão do alvo será também aumentada, o que melhorará a velocidade de deposição do processo. Este processo é normalmente designado de DCMS (*Direct Current magnetron sputtering*), parte integrante do grupo de processos de deposição física em fase de vapor ou PVD (*Physical vapour deposition*) [29].

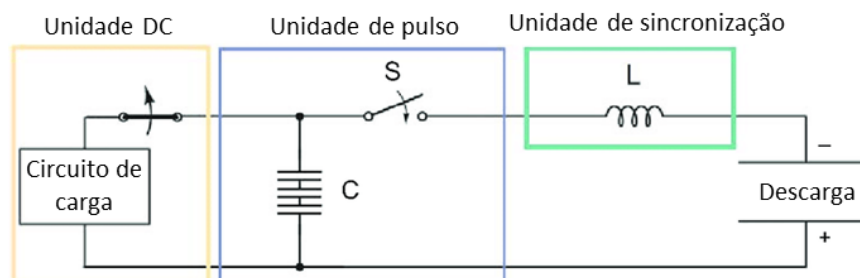
### 2.4.3. HiPIMS

*High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS) é uma técnica do grupo de *Ionized Physical Vapour Deposition* (IPVD) que como o nome indica tem uma percentagem significativa de átomos pulverizados ionizados. No caso do DCMS a energia usada para a ionização é limitada pelo ponto de fusão do alvo considerando ainda o sistema de refrigeração que possa ser usado para arrefecer o mesmo.

A técnica de HiPIMS permite solucionar este problema através da aplicação de impulsos curtos, mas com uma alta densidade de potência da ordem dos  $\text{KW}/\text{cm}^2$ . Desta forma permite que material do alvo não sobreaqueça apenas por manter os valores médios de potência de cátodo semelhantes a um processo de pulverização convencional ( $1-10 \text{ W}/\text{cm}^2$ ). Os pulsos aplicados são curtos entre  $50-200 \mu\text{s}$  enquanto que os períodos sem pulso são longos  $0,02 \text{ s}$  o que implica circuitos de trabalho próximos de 1% e baixas frequências de  $500 \text{ Hz}$ . Os valores referidos anteriormente variam consoante a fonte em uso assim como o material que está no alvo, dos campos magnéticos aplicados, da espécie de gás e a pressão aplicada no interior da câmara [30].

Relativamente ao circuito elétrico, figura 2.7, usado para a descarga HiPIMS, tem-se uma fonte de alimentação DC seguida de um interruptor de estado sólido que permite a passagem de energia ao ser atingida por uma determinada corrente definida. Na unidade de pulso existe um condensador (C) com uma capacidade entre  $1$  a  $50 \mu\text{F}$  e um interruptor (S) ambos com o objetivo de acumular a carga que vai ser descarregada em cada impulso.

Por fim o indutor (L) permite a segurança do circuito ao resistir a variações de corrente efetuando-se a descarga após a passagem pelo mesmo [31].



**Figura 2.7** Circuito elétrico HiPIMS, adaptado de [30]

Como pontos negativos o HiPIMS realiza taxas de deposição de materiais metálicos de 30% a 80% das conseguidas em DCMS, considerando todas as outras variáveis iguais. As taxas de deposição obtidas são mais baixas devido à ionização de átomos pulverizados próximo do alvo que quando ainda sobre o efeito do potencial negativo deste e não tendo energia cinética suficientemente grande para escapar são atraídos de volta para o alvo. Ao voltar, se acumularem energia suficiente podem arrancar outros átomos do alvo, mas com muito menos eficiência que o gás de descarga já que os seus coeficientes de pulverização são diferentes. Este fenómeno relatado anteriormente denomina-se “*self sputtering*”. Outro causador da diminuição de taxa de deposição é o facto de serem usadas tensões mais elevadas para aplicar HiPIMS em relação às usadas em DCMS [32], [33].

#### 2.4.4. HiPIMS-DOMS

O método *Deep Oscillations Magnetron Sputtering* (DOMS) veio solucionar alguns problemas recorrentes do MPP (*Modulated Pulse Power*) que basicamente introduziu o uso de impulsos mais longos 3 ms dividindo este impulso em dois segmentos, um com baixa potência média e o outro com uma potência média mais elevada análoga ao HiPIMS. Dentro de cada segmento controla-se a potência média a partir de micro-pulsos com períodos de 2 a 16  $\mu$ s, sendo conseguidas potências médias de até 20 KW. Desta forma pode-se variar as taxas de deposição e ao mesmo tempo diminuir os efeitos nefastos de HiPIMS. Apesar de tudo esta técnica aumenta a quantidade de arcos formados durante a deposição que podem alterar as propriedades desejadas para o filme.

De maneira a resolver o aparecimento de arcos foi desenvolvida a técnica DOMS na qual os impulsos são configurados de maneira a não produzir uma quantidade tão grande de arcos. Com o DOMS as oscilações de tensão dos impulsos aumentam até ao valor máximo e voltam a quase zero de maneira mais suave e contínua. Este processo ainda se encontra em desenvolvimento, mas tem revelado resultados bastantes interessantes sobre os quais este trabalho também incide [28].

#### 2.4.5. Néon

Normalmente o plasma de deposição é formado por Árgon, no entanto verificou-se que ao adicionar parcialmente Néon ao gás de descarga, a taxa de ionização do material pulverizado, neste caso o carbono, aumenta. Como demonstrado por Fábio Ferreira e outros [34], podem ser produzidos mais iões de carbono por HiPIMS se a atmosfera de plasma for totalmente ou parcialmente substituída por Ne [35]. Isto deve-se maioritariamente ao facto de que o Ne tem uma energia de ionização maior do que o Ar, mais precisamente 21.56 eV e 15.6 eV, respetivamente. A introdução de Ne no gás de descarga aumenta a temperatura dos eletrões, aumentando a fração ionizada do material pulverizado.

Em relação aos filmes depositados em atmosfera parcial de Néon verifica-se uma densificação dos filmes com o aumento da percentagem de Ne no gás de descarga desde 0 até 50%, provocando uma transição de filmes mais colunares para filmes mais amorfos, respetivamente. Devido à densificação dos filmes com o aumento de Ne no gás de descarga,

as durezas dos filmes vão de aproximadamente 14 GPa para perto de 21 GPa, tornando os DLCs depositados por DOMS ainda mais duros. O bombardeamento do substrato por um maior fluxo de íons de carbono e o aumento da suplantação desses íons de carbono aumenta a quantidade de orbitais  $sp^3$  no filme, sustentando este aumento de dureza. Por outro lado, o aumento da quantidade de Ne no gás de descarga, causa uma diminuição na taxa de deposição de 12.5 nm/min. para 10.5 nm/min, devida á menor capacidade de pulverização do Ne que tem um menor raio atômico.

Relativamente às propriedades de maior importância no estudo tribológico de filmes de DLC depositados em atmosfera parcial de Néon, é de evidenciar a taxa de desgaste específico e o coeficiente de atrito, propriedades estas de extrema importância na aplicação de revestimentos para segmentos de pistão. Quanto à taxa de desgaste os filmes depositados com Néon têm taxas de desgaste na ordem de 1/2 das taxas de DLC depositados em atmosfera de Ar. Contudo os coeficientes de atrito aumentam ligeiramente para filmes depositados com atmosfera parcial de Ne [34].

#### **2.4.6. Notas finais**

Apesar dos bons resultados obtidos para os filmes DLC depositados parcialmente em Ne anteriormente, para que estes sejam aplicados a segmentos de pistão é necessário fazer testes considerando as condições de funcionamento do motor de combustão interna, dando especial ênfase à lubrificação com curvas de Stribeck e considerando aspetos como o material de contra corpo, cargas, velocidades de escorregamento e outros.

### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Aqui será desenvolvido e estudado todo o processo experimental pela ordem cronológica pela qual este se desenrolou. Sabendo ainda que todo o material e equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Universidade de Coimbra (UC) há exceção do “*Scanning electron microscope*” (SEM) e de um equipamento de granalhagem, usado na limpeza da câmara de deposição, que foi disponibilizado pelo Instituto Pedro Nunes (IPN). Ainda foi feita a retificação dos anéis de cilindro usados nos testes de “block-on-ring”, por parte do Laboratório de Aerodinâmica Industrial (LAI). De forma geral este trabalho científico pode ser separado em duas partes distintas, num primeiro momento foram feitas as deposições do DLC, considerando neste ponto todos os processos e técnicas usadas para este fim. Sendo a segunda parte, os testes tribológicos usando estas mesmas deposições aplicadas a segmentos de pistão de um MCI.

#### **3.1. Deposições de DLC**

##### **3.1.1. Limpeza e manutenção do equipamento de deposição**

Para proceder à deposição do DLC é necessário preparar e limpar a câmara de deposição, uma vez que após algumas deposições as paredes interiores da mesma encontram-se elas também revestidas. A câmara de deposição é cúbica com 400 mm de lado e construída em aço inoxidável de alta resistência, sendo que a face onde se encontra a porta contém uma janela que permite ver o estado do plasma durante a deposição. No seu interior existem dois cátodos, sendo um deles removível e o outro fixo, mas ambos refrigerados a água através de tubos que se encontram na face oposta à porta de acesso.

Para facilitar o processo de limpeza o interior da câmara é formado por placas metálicas modulares e ainda um *shutter* com a função de tapar um alvo para que o seu material não seja depositado. Facilitando assim a remoção e limpeza destas placas. Como esta é usada para a deposição de outros materiais e como já foi dito as placas interiores da câmara são também parte do ânodo que acaba por ser revestido. Posto isto a limpeza destas placas é necessária já que o material depositado nestas placas pode também ser pulverizado e acabar por alterar a composição e estrutura do revestimento pretendido. Para efetuar a

limpeza utiliza-se o processo de granalhagem que permite através do uso de escoamento de alta pressão com granalhas de aço arrancar o revestimento das placas.

### **3.1.2. Aferição do estado dos componentes envolvidos**

Após a limpeza do interior da câmara é necessário testar todos os equipamentos que serão utilizados posteriormente na deposição, de forma a minimizar a possibilidade de falha durante as deposições. Isto é necessário porque aquando da iniciação do processo de deposição, falhas em qualquer um destes componentes causariam alterações irreversíveis no filme.

#### **Testar as quatro fontes usadas**

- Fonte DOMS (HiPIMS Cyprium TM Plasma Generator - Cátodo carbono)
- Fonte Zpulser Vesta - polarizar porta substratos
- Fonte DC (Huttinger PFG 7500 DC) - Cátodo de crómio
- Fonte de potência pulsada - limpeza de substratos

#### **Testar as duas bombas de vácuo**

- baixo vácuo
- alto vácuo (turbo molecular)

#### **Testar os equipamentos de fornecimento de Ar, Ne e N<sub>2</sub>**

#### **Testar os sistemas de arrefecimento a água dos cátodos**

### **3.1.3. Preparação dos substratos a depositar**

A preparação dos substratos de aço (AISI D2) tem extrema importância para que o revestimento adira com maior facilidade e também para que posteriormente não se separe facilmente do substrato.

Primeiramente é necessário polir todas as amostras a ser revestidas até obter uma superfície espelhada. Para obter uma superfície espelhada as amostras são submetidas a um processo de polimento. Para lixar é usado um equipamento que permite colocar num prato



uma lixa ou pano, onde é possível controlar a velocidade de rotação deste mesmo prato, assim como a irrigação do mesmo com uma torneira de caudal regulável. Inicialmente com as amostras em bruto após o corte é usada uma lixa de água de granulação 320 fazendo passar a amostra na lixa num ponto fixo. Após todos os riscos na superfície se encontrem orientados na direção na qual se está a lixar pode-se prosseguir à seguinte lixa mudando a direção de lixagem para uma fácil visualização da alteração dos riscos na superfície. As lixas seguintes serão de 600 e 1000 de granulação aplicando o processo citado anteriormente. Terminando com as lixas de água, verificando-se ainda uma superfície riscada a olho nu segue-se então para o próximo passo.

Para a obtenção de uma superfície espelhada é necessário o uso de pasta de cristais de diamante e um pano, primeiramente pule-se com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  e posteriormente de 3  $\mu\text{m}$ . O processo de polimento nesta fase altera um pouco, uma vez que se faz passar a amostra no prato rotativo, com o pano nele colocado, através de movimentos circulares em sentido contrário ao movimento do prato até se atingir uma superfície sem riscos, um pouco embaciada, mas já espelhada. De seguida com a pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ , que através do mesmo procedimento vai originar uma superfície lisa e completamente espelhada.

Após o polimento das amostras é necessário fazer uma limpeza das mesmas para remover todas as impurezas presentes na sua superfície. Este processo é feito com pouca antecedência à deposição uma vez que o armazenamento das amostras iria aumentar a possibilidade de contaminação. Após este nível todas as amostras devem ser manuseadas com uma pinça, para evitar danos e contaminação da superfície. Para a limpeza é usada uma máquina de ultrassons na qual se coloca as amostras dentro de um copo de precipitação primeiramente com acetona durante 15 min e de seguida mais 15 min com etanol, daqui as amostras são coladas no porta substratos com cola de prata, que garante uma condução elétrica entre o porta substratos e as amostras. Sendo de seguida colocadas na câmara de deposição.

### **3.1.4. Processo de Deposição**

As deposições são efetuadas apenas após a execução das ações descritas anteriormente. Depois de colocar o porta-substratos dentro da câmara, assim como os alvos dos materiais a serem depositados, onde neste caso é colocado um alvo de Crômio com uma pureza de 99,9% e ainda um alvo de Carbono com uma pureza de 99,95%. Sendo estes alvos cilíndricos com um diâmetro de 150 mm e um comprimento de aproximadamente 10 mm. Para além disso o alvo de carbono é acoplado no cátodo fixo e o alvo de crômio no cátodo removível. O alvo é mantido a 80 mm do substrato e a porta substratos é colocado a girar a 23.5 rpm. Posto isto, é então possível fechar a câmara de deposição.

#### **3.1.4.1. Vácuo**

Em primeiro lugar e após a selagem da câmara através de três parafusos colocados próximo às três arestas livres da porta de acesso é iniciado o processo de vácuo no interior da câmara, com o auxílio das duas bombas de vácuo já referidas anteriormente. A primeira bomba faz vácuo até uma pressão de baixo vácuo. De seguida é fechada a válvula que conduz a esta bomba e aberta a válvula correspondente à bomba de alto vácuo até ser atingida uma pressão abaixo de  $3 \times 10^{-4}$  Pa.

#### **3.1.4.2. Processo de limpeza**

O processo de limpeza tem como objetivo limpar as impurezas que ainda se possam encontrar tanto na superfície dos substratos como na superfície dos alvos. Os processos de limpeza aquando das deposições de CrN são semelhantes com os de DLC, no entanto existem algumas diferenças. Para proceder à limpeza dos alvos basta colocar o *shutter* à frente do alvo que se pretende limpar e ligar a fonte correspondente a esse alvo. Para o alvo de carbono, nas deposições de DLC, é usada a fonte DOMS, à pressão de 0.8 Pa durante apenas 5 min. Para o alvo de crômio usa-se a fonte DC à potência de 250W, pressão de 0.3 Pa e cerca 60 min de duração. Por fim, para a limpeza dos substratos é usada a fonte pulsada a uma pressão de 0.3 Pa que ocorre em simultânea da limpeza do alvo de crômio uma vez estes terem uma duração de 60 min e visto os parâmetros de limpeza serem iguais. A fonte no substrato produz um pulso de 120 KHz de frequência com 1616 ns de intervalo. Após efetuada a limpeza tudo é desligado incluindo as fontes e conecta-se o cabo

correspondente à polarização negativa do substrato (BIAS). Quanto às deposições de CrN o alvo de carbono não é usado pelo que se inicia o procedimento logo pela limpeza do alvo de crômio.

#### **3.1.4.3. Deposição da intercamada e DLC**

Nesta fase é onde a deposição é realmente iniciada, fase a partir da qual qualquer falha de *timing* ou parâmetro mal introduzido provocará alterações na composição do revestimento que podem provocar a falha do mesmo posteriormente. Sabendo ainda que todas as condições dos pontos anteriores sejam cumpridas também elas sem erros. Além disso a intercamada tem a função de ancorar o revestimento final ao substrato de forma a que estes não se separem facilmente. Após a deposição da intercamada é feita a deposição de DLC em contínuo, para o caso das deposições de DLC. A primeira camada de Cr para adesão tem ~400 nm assim como a intercamada de suporte de CrN. Ambas estas camadas são depositadas por DCMS (Huttiger PFG 7500 DC) em atmosfera de plasma de Árgon puro e numa mistura de Ar + N<sub>2</sub> com um caudal gasoso de 68 SSCM mantendo a relação de Ar: N<sub>2</sub> a 1:3 com 0.3 Pa de pressão e uma potência de 800W no alvo de crômio. Os filmes de DLC foram depositados pela fonte DOMS, com  $t_{on} = 6 \mu s$ ,  $T=130 \mu s$  e  $D=1690 \mu s$ . A potência média  $P_a$  usada é de 1.3 kW e com BIAS a -80 V. Uma das deposições de DLC foi depositada em puro Árgon, sendo que nas outras duas foi adicionado Ne ao plasma e reduzida a percentagem de Ar para manter uma pressão estável de 0.8 Pa. Nas duas deposições com Ne foi usado 25 e 50 % de Ne na atmosfera de plasma. Na tabela 3.1 encontram-se os parâmetros de deposição para os DLC, onde  $V_p$  é a voltagem de pico,  $I_p$  é a corrente de pico,  $P_p$  é a potência de pico e  $F_i$  é a frequência.

#### **3.1.4.4. Deposição dos filmes de Nitreto de crômio**

Para efeitos de comparação foi depositado um filme de CrN pela fonte DCMS numa mistura de Árgon e Azoto (N<sub>2</sub>) com um caudal gasoso de 68 SCCM onde a relação de Árgon com Azoto foi mantida a 1:3 com uma pressão de 0.3 Pa e uma potência de 1200W no alvo de crômio. Todos os filmes depositados têm uma espessura de 900 nm.

**Tabela 3.1 Parâmetros experimentais usados para a deposição dos filmes DLC**

Pressão (Pa)	Ne (%)	V <sub>p</sub> (V)	I <sub>p</sub> (A)	P <sub>p</sub> (kW)	F <sub>i</sub> (Hz)
0.8	0	1401	65	91	251
	25	1398	72	101	254
	50	1395	80	112	250

Os valores da tabela acima são retirados durante a deposição de forma a verificar se tudo se encontra dentro dos padrões. Estes valores são retirados com um intervalo de tempo de maior frequência no início da deposição do DLC e mais espaçado para o final. Para além disso, outro ponto que se deve alguma atenção é a formação de arcos elétricos na câmara de deposição que mais uma vez vai provocar alterações significativas no revestimento se ocorrerem por um período prolongado. Para contornar este problema as deve-se reduzir a potência da fonte ou fazer variar a quantidade de Árgon dentro da câmara. Assim que se verifique a paragem dos arcos devem ser retomados as condições normais de deposição. Apesar das soluções apresentadas, existem limites de variação nestes valores para que não ocorra alteração significativa dos filmes. Posto isto, o procedimento para as deposições é assim concluído.

### **3.1.5. Caracterização dos filmes depositados**

Abordar-se-ão aqui as técnicas de análise dos filmes depositados, neste caso de 3 filmes DLC e de 1 filme de CrN. As propriedades retiradas destas análises são as mais relevantes para o projeto em questão. Assim poder-se-á retirar conclusões em relação aos resultados mais precisamente. Para além disso todos os testes de caracterização dos filmes foram efetuados com as amostras depositadas em silício, devido à sua facilidade de fratura de maneira a facilitar a preparação destas mesmas amostras para cada teste.

### **3.1.5.1. Imagens retiradas por SEM (Scanning Electron microscope)**

O SEM ou microscópio eletrónico de varrimento é um microscópio com uma capacidade de ampliação de objetos menores que 1 nm, o que permite ter imagens muito detalhadas de materiais biológicos e não biológicos. A base de funcionamento deste microscópio consiste na emissão de um feixe de eletrões, estes eletrões posteriormente interagem com os átomos da superfície a várias profundidades. Este aparelho permite visualizar coisas tão pequenas devido ao facto do comprimento de onda dos eletrões ser menor que o da luz visível. Posteriormente após essa informação ser recebida é interpretada pelo computador permitindo formar uma imagem da superfície em questão.

As amostras de sílica foram partidas nesta situação com o auxílio de uma caneta de ponta de diamante de maneira a ser possível ver o filme depositado em corte. A análise dessas mesmas imagens será feita na discussão de resultados.

### **3.1.5.2. EDS (*Energy dispersive sepctroscopy*)**

Normalmente os equipamentos SEM também estão equipados com um sistema de EDS que permite calcular a composição química de forma aproximada da amostra analisada. Esta análise é efetuada com o auxílio de uma fonte de raios-X que ao excitar os eletrões que compõem os átomos da amostra permite formar o espectro de emissão dos elementos químicos submetidos a esta radiação. Com o espectro de emissão de um material é possível dizer que elementos químicos lá estão presentes assim como a sua percentagem de forma aproximada.

### **3.1.5.3. Testes de dureza (nano indentação)**

A nano indentação foi efetuada com um indentador berkovich aplicando uma carga de 10 mN de maneira a produzir uma indentação mensurável. Esta indentação é efetuada 16 vezes para cada amostra a ser medida e é então retirada a dureza. A dureza é medida considerando o tamanho da indentação causada pelo indentador.

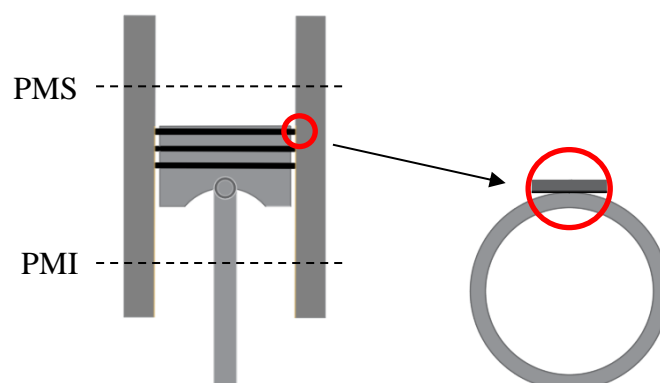
## 3.2. Tribologia

A tribologia estuda os mecanismos de atrito entre duas ou mais superfícies em contacto. Aplicando aos segmentos de pistão, o objetivo é reduzir as forças de atrito que ocorrem entre estes e a câmara de combustão através do melhoramento das propriedades tribológicas dos filmes aplicados a revestimentos neste setor. Para além disso o desgaste tem um papel importante neste caso, visando-se o aumento da vida útil dos materiais envolvidos.

### 3.2.1. Block-on-ring

Os testes *block-on-ring* são uma simulação ou protótipo de um segmento de pistão em contacto com o interior do cilindro, onde o anel (*ring*) simula o interior do cilindro e o bloco (*block*) simula o segmento de pistão. Quanto ao pino tem-se as amostras depositadas, já quanto ao anel e o seu acabamento superficial explanar-se-á mais à frente. Nesta configuração é possível testar os regimes de maior relevância como o regime misto e regime de fronteira através da variação da velocidade de rotação do anel, sendo que essas variações de velocidade simulam o movimento de escorregamento do pistão no cilindro.

Para este caso e como se está a estudar as propriedades tribológicas, um dos pontos de estudo é o Ponto morto superior considerando a situação de quando ocorre a combustão dentro da câmara de combustão, uma vez que neste ponto a lubrificação é menor devido às velocidades baixas praticadas, sendo nessa zona do cilindro onde ocorre o maior desgaste em ambos os componentes, como referido em estado da arte.



**Figura 3.1 Representação do Ponto morto superior e inferior. Comparação do pistão real com a configuração usada nos testes efetuados**

### **3.2.1. Preparação do anel**

Relativamente à preparação da superfície do anel, sendo essa a superfície exterior do anel tal como se representa na figura 3.2, é necessário que esta tenha os mesmos acabamentos do interior do cilindro para que a simulação seja fidedigna. Inicialmente este anel foi cortado de um cilindro de ferro fundido para que o material e as propriedades do mesmo sejam iguais às usadas num motor de combustão real. De seguida foi necessário retificar a superfície exterior com o auxílio de um torno e uma pastilha de corte de carboneto de tungsténio. De seguida foi passada uma lixa, mais uma vez com a ajuda de um torno para ter uma lixagem uniforme e não gerar deformações na geometria circular exterior do anel. Foram passadas duas lixas, a primeira com uma granulometria de 320 e a outra de 500 até a superfície ficar uniformemente lixada para cada uma delas. A passagem das lixas é essencial para que a superfície tenha uma rugosidade reduzida de forma a reduzir o atrito entre os corpos envolvidos.

#### **3.2.1.1. Honing**

O *honing* é um tratamento superficial usado em todos os motores de combustão lubrificados que basicamente é constituído por sulcos dentro das paredes do cilindro com um padrão em grelha e com um desfasamento variável consoante as propriedades requeridas. O objetivo deste tratamento é criar os sulcos dentro do cilindro de forma a que o lubrificante seja armazenada nesses mesmos sulcos com a finalidade de manter uma lubrificação contínua e uma diminuição do atrito entre as paredes do cilindro e o pistão.

O processo de *honing* é bastante simples de reproduzir, sendo que neste projeto fez-se passar a lixa numa direção com um desfasamento de aproximadamente 45° da superfície através de um torno, sendo estes os valores médios usados no estado da arte. De seguida repetiu-se o processo na direção perpendicular à anterior. Após uma análise pelas curvas de *Abbott-Firestone* que será discutida mais à frente, ainda foi efetuado um acabamento de forma a eliminar os picos da rugosidade e a deixar só os vales ou sulcos. Para efetuar este acabamento foi passada uma lixa de granulometria 1000.

### **3.2.2. Ensaio tribológicos**

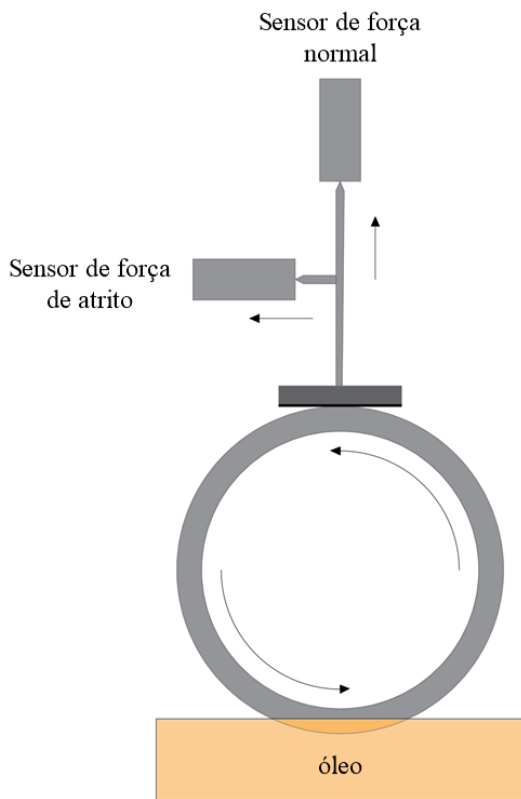
Os ensaios tribológicos têm a função de calcular as forças de atrito que surgem aquando do contacto entre duas superfícies com propriedades tribológicas diferentes. Para este projeto o objetivo é analisar o contacto entre os filmes DLC e CrN com o anel de cilindro

por forma a verificar as vantagens dos filmes DLC depositados com Néon, aplicados a segmentos de pistão. A configuração representada na figura 3.2, usado para os ensaios consiste num recipiente que contém o óleo, óleo este da norma SAE 10W40. O tipo de óleo usado é levado como uma constante, assim como a sua viscosidade  $\eta$ , o que significa que as comparações que serão feitas terão este parâmetro imutável. Para além disso o óleo escolhido tem em conta a temperatura ambiente do local onde são efetuados os testes e representa um dos óleos de motor mais usados na Europa e até Ásia [36]. A curva de viscosidade e temperatura foi medida pelo viscometro AND SV-10. Posteriormente o anel é colocado num torno e ajustado com um comparador de maneira a que a rotação do anel seja centrada. Em contacto com o anel teremos as amostras depositadas que são coladas com fita de duas faces a um suporte com um sensor de força que permite calcular a força normal.

A força normal pode ser ajustada para um valor definido através de um parafuso. Visto se estar a analisar o atrito, a força Normal escolhida tem de refletir as condições reais de funcionamento de um motor de combustão, foi então considerada a pressão de pico de um motor de *Heavy Duty Diesel engine* (HDDE) que gera pressões no pistão até cerca de 17 MPa [37]. Para calcular a força normal a partir deste valor de pressão é necessário recorrer ao cálculo hertziano de contacto (*hertzian contact stress*), já mencionado em estado da arte [38]. Através da equação 2.1 foi possível calcular a força normal, considerando uma pressão de contacto média entre as superfícies de 17 MPa que basicamente é a pressão máxima atingida num motor diesel referido anteriormente. A área de contacto vai variar com  $b$  que é a largura de contacto enquanto que  $l$  é a linha de contacto que corresponde a 12 mm. Para calcular são considerados o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson  $\nu$  para os materiais 1, ou seja, o ferro fundido e 2 o aço usado nas amostras onde foram feitas as deposições. É ainda considerado o diâmetro do anel  $d_1$  que neste caso é 116 mm.

Tendo a questão da força normal  $F$  resolvida a força de atrito  $F_a$  vai ser determinado pelo sensor da força de atrito que permitirá calcular o coeficiente de atrito  $\mu$  e as suas variações ao longo do tempo, para posteriormente se fazer uma análise das curvas de Stribeck obtidas com base nestes valores.





**Equação 2.1**

$$F_a = \mu \times F$$

**Equação 3.1**

**Figura 3.2 Configuração de block-on-ring usada nos testes**

Os testes lubrificados foram feitos com velocidade angulares de 3, 5, 7, 8, 12, 17 e 165 rpm, sendo que estes correspondem às velocidades de escorregamento de 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.075, 0.1 e 1 m/s. O número de voltas foi estabelecido para 250, neste caso o suficiente para alcançar um regime de fricção estável. Relativamente aos testes no regime de fronteira ou superfícies em pleno contacto mecânico estes foram feitos com uma velocidade de escorregamento de 0.1 m/s durante 16 horas (parâmetros standard do laboratório CEMMPRE) o que representa 16000 rotações ou 5.8 km de escorregamento entre as duas superfícies. Estes testes para além de fornecerem dados do coeficiente de atrito seco também permitem fazer uma análise do desgaste qualitativa através de imagens de microscópio com a extensão completa das pistas de desgaste, retiradas com o auxílio de um microscópio ótico com câmara. De maneira a analisar as pistas de desgaste de forma qualitativa foram feitas medições de rugosidade no perfilometro onde foram retirados os parâmetros de rugosidade de maior interesse, para este trabalho. A  $R_a$ , rugosidade média é o parâmetro mais usado, já que dá um valor médio da altura do plano médio. Para propósitos

automotivos, mais precisamente para aplicações em motores de combustão, os parâmetros  $R_k$ ,  $R_{vk}$  e  $R_{pk}$  são muito utilizados, incluído na análise das curvas de *Abbot-Firestone*. A soma destes três valores corresponde à distância completa entre os vales e os picos e designa-se  $R_t$  [12], [39].

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

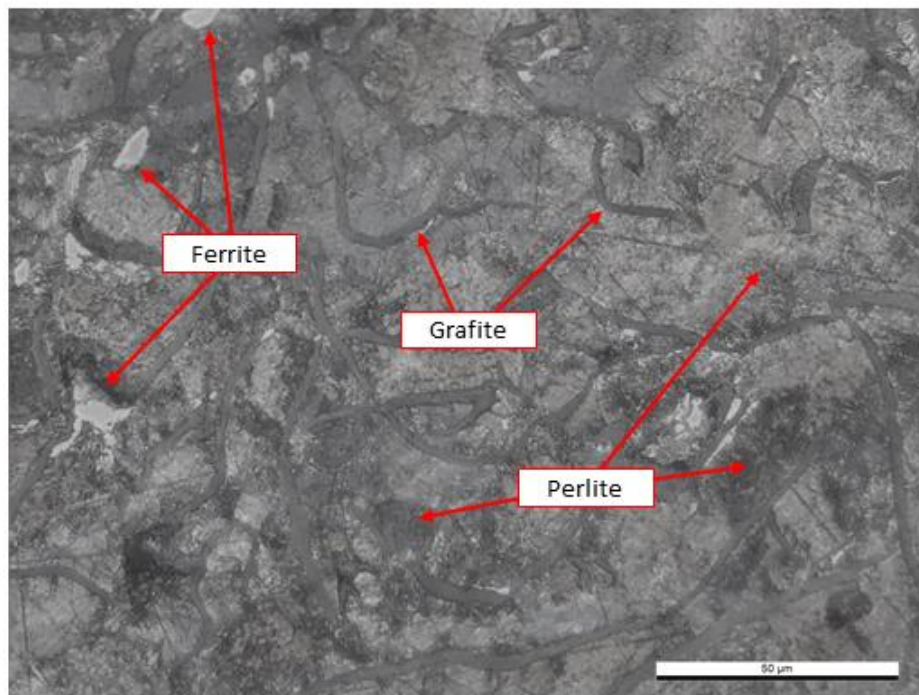
### 4.1. Caracterização do contra corpo

O entendimento das propriedades do material do contra corpo usado tem extrema importância no entendimento dos mecanismos tribológicos do contacto. A microestrutura do ferro fundido cinzento EN GJL-300 é constituída por uma matriz perlítica com alguns focos de ferrite e ainda nervuras de grafite como é possível observar na figura 4.1. Para além disso este material tem uma dureza de  $2.08 \pm 0,15$  GPa, que comparada às durezas dos revestimentos usados no segmento de pistão é bastante mais baixa. Devido às estruturas gráficas presentes no ferro fundido cinzento, que tem este nome precisamente pela existência de grafite que confere a cor cinzenta ao material, este tem mecanismos de redução de atrito excelentes. Isto é possível uma vez que o carbono no estado alotrópico da grafite tem propriedades de atrito sólido, como demonstrado por Min Hyung e outros [40]. Devido às suas ligações  $\pi$  mais fracas entre camadas, como visto no estado da arte, que permitem a transposição de algumas camadas de grafite para corpo com o qual está em contacto dinâmico reduzindo assim o atrito entre as asperezas dos material. Esta é uma das maiores razões pela qual o ferro fundido cinzento é usado em camisas de cilindro [41]. A composição química do ferro fundido cinzento usado em camisas de cilindro encontra-se na tabela 4.1, e para além do carbono com propriedades lubrificantes tem-se também o sulfato de manganês ( $MnSO_4$ ). Este composto é formado durante o processo de maquinação do material e melhora as propriedades tribológicas do material [42], [43].

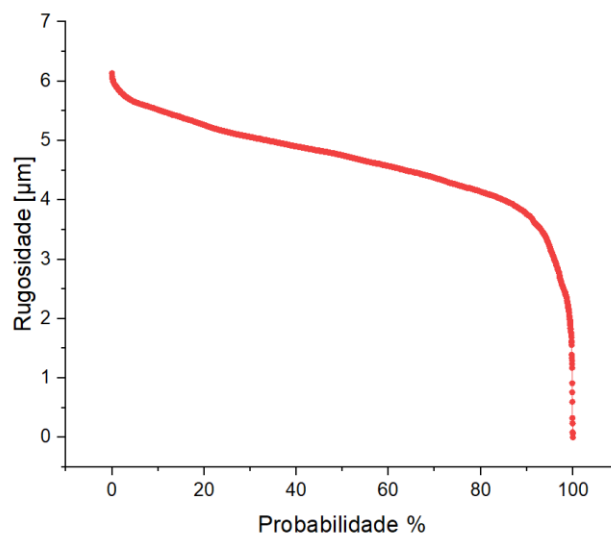
O *honing* feito para os testes lubrificados e avaliado através das curvas de *Abbot-Firestone* da figura 4.2 tem como objetivo o aumento da área lubrificada como demonstrado no estado da arte. Como é possível observar na figura 4.2 a probabilidade de existência de picos foi fortemente diminuída devido à passagem da lixa após a formação do *honing*. Como era esperado os vales foram mantidos de forma a conter o lubrificante na sua superfície [44].

**Tabela 4.1 Composição atômica do ferro fundido cinzento EN GJL-300**

Elemento	Carbono	Silício	Manganês	Enxofre	Fósforo	Outros elementos	Ferro
Típico	2,95-3,45	2,1-2,9	0,55-0,75	0,04-0,07	0,1-0,2	Residual	Balanço



**Figura 4.2 Micrografia do ferro fundido cinzento EN GJL-300 ring usado nos testes**



**Figura 4.1 Curva de Abbot-Firestone efetuada no anel**

---

## 4.2. Caracterização dos revestimentos DLC

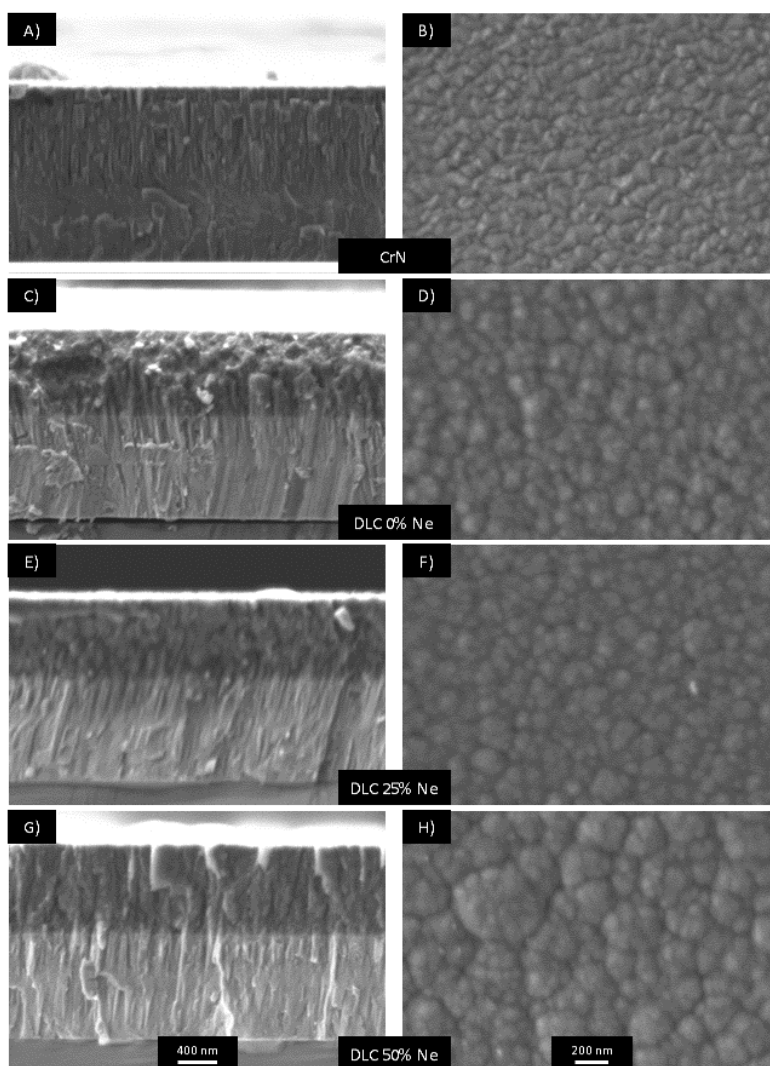
### 4.2.1. Imagens SEM e EDS dos filmes depositados

Na tabela 4.2 é possível observar as percentagens atômicas de cada elemento presente nos filmes depositados considerando o interior e o exterior da pista de desgaste. Relativamente aos dados retirados dentro e fora das pistas não são notadas diferenças significativas. No filme de CrN foi detetado ferro que provém do contacto com o ferro fundido, os DLCs já não têm afinidade química com o Ferro, pelo que este não aparece nas pistas dos DLCs. Por outro lado, mesmo considerando o vácuo efetuado ocorre infiltração de oxigénio nos filmes de DLC que nos filmes CrN não acontece. A percentagem de Ar diminui com o aumento de Ne infiltrado nos DLCs enquanto que o Ne quando introduzido é infiltrado no filme de forma diretamente proporcional ao aumento deste no gás de descarga e à diminuição da percentagem de Árgon, tal como acontece na câmara de combustão. Para além disso o carbono encontrado nos filmes de CrN é adquirido por contaminação da superfície quando no exterior da câmara de deposição.

Na figura 4.3 encontram-se as imagens de secção e da superfície dos filmes depositados. Quanto à deposição do filme de CrN é possível observar duas zonas distintas na sua secção de corte. Estas duas zonas são distintas no sentido em que a base de crómio tem uma microestrutura mais densa enquanto que as microestruturas de CrN têm uma organização colunar. A sua superfície é composta por estruturas tetraédricas que são o seguimento das colunas mencionadas anteriormente. Relativamente aos filmes de DLC é possível verificar a distinção entre a intercamada e o filme DLC. Para além disso é possível verificar uma densificação do filme DLC ao substituir parcialmente o gás de descarga de Árgon para Néon até um máximo de 50 % Néon, para este caso. A superfície dos filmes DLC têm uma disposição em forma de couve-flor.

**Tabela 4.2 Tabela com os dados de EDS fornecido pelo microscópio SEM**

Deposições	Pista de Desgaste	Percentagem Atômica dos Elementos Presentes nos Filmes Depositados						
		C	N	O	Ne	Ar	Cr	Fe
CrN	Dentro	5,74	44,73				48,44	1,10
	Fora	5,86	45,15				48,99	
DLC 0 % Ne	Dentro	95,43		0,89		2,90	0,78	
	Fora	95,33		0,88		2,88	0,91	
DLC 25 % Ne	Dentro	95,64		1,10	0,22	2,60	0,45	
	Fora	95,78		1,04	0,18	2,61	0,38	
DLC 50 % Ne	Dentro	95,69		1,01	0,50	2,36	0,45	
	Fora	95,68		1,09	0,49	2,37	0,37	



**Figura 4.3** Imagens da nano estrutura dos filmes DLC e dos filmes de CrN. A) CrN vista de corte, B) CrN vista da superfície, C) DLC 0% Ne vista de corte, D) DLC 0% Ne vista da superfície, E) DLC 25% Ne vista de corte, F) DLC 25% Ne vista da superfície, G) DLC 50% Ne vista de corte, H) DLC 50% Ne vista da superfície

### 4.2.2. Durezas dos filmes

Os filmes CrN têm durezas da ordem dos 20 GPa, sendo um material bastante duro se comparado ao ferro fundido cinzento caracterizado anteriormente e com durezas de apenas 2 GPa. Como se pode observar na figura 4.4 os DLCs depositados em atmosfera de Árgon atingem durezas da ordem dos 17.5 GPa que são valores muito próximos do CrN. Ao introduzir Néon a dureza dos filmes DLC é aumentada assim como visível pela densificação do filme apresentada anteriormente. Os filmes DLC depositados em atmosfera parcial de plasma de Néon, atingem durezas mais elevadas, aumentando a dureza com o aumento da percentagem de Néon na descarga. Com a implementação de Néon no gás de descarga é então possível fazer filmes DLC com durezas iguais ou superiores às obtidas nos CrN.

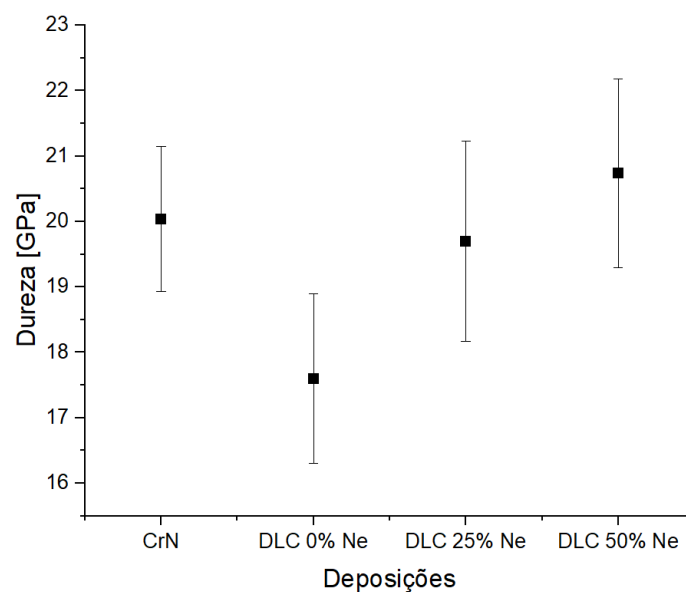


Figura 4.4 Durezas dos filmes de DLC e de CrN

## 4.3. Caracterização tribológica do sistema

### 4.3.1. curvas de Stribeck

O parâmetro de Hersey é calculado multiplicando a viscosidade do óleo  $\eta$ , considerando a temperatura média durante o teste, com a velocidade de escorregamento  $v$ , dividindo tudo pela carga normal por unidade de comprimento da linha de contacto  $P$ . A carga normal considerada é a carga média medida no sensor de força normal para cada teste.

A linha de contacto tem 12 mm e a viscosidade do óleo medida para 25 °C (temperatura média durante os testes) é de 120 mPa.s. Os valores de Hersey apenas variam com a velocidade. No entanto ocorrem micro variações, uma vez que, o sensor que mede a força normal varia devido ao desalinhamento residual da superfície exterior do anel, apesar de este ter sido alinhado com um comparador. Isto explica o porque dos pontos da curva de Stribeck para a mesma velocidade não se encontrarem no mesmo eixo de ordenadas. Somando ainda as variações de velocidade residuais também causadas pela diminuição da eficiência do motor elétrico que fazia rodar o anel.

O coeficiente de atrito que aparece na curva de Stribeck figura 4.5 A) é o parâmetro que varia com a variação da velocidade de rotação do anel. Comparando agora os resultados obtidos para as quatro amostras diferentes na figura 4.5 B. Para velocidades acima de 0.04 m/s os resultados são praticamente o mesmo, sabendo que as pequenas variações podem ser consideradas dispersão experimental. Em geral comparando os DLCs com o CrN há uma redução de 12.6 % do coeficiente de atrito para velocidade abaixo de 0.04 m/s. Entre os DLCs, o DLC que teve coeficientes de atrito mais baixos foi o DLC depositado com 25 % de Ne que permitiu uma redução de 15.7 % no coeficiente de atrito em relação ao CrN. Este valor representa 3.77 % dos 24% de perdas por fricção nos anéis, considerando as perdas por fricção de todo o motor de combustão. Senda esta uma melhoria de eficiência muito boa com a redução do coeficiente de atrito no contacto do segmento do pistão com o cilindro. Relativamente à percentagem de combustível consumido este representa uma redução de 0,63% de todo o consumo de combustível. A partir desta a análise é possível verificar a superioridade dos filmes DLC em relação aos CrN para velocidades acima de 0,04 m/s figura 4.5 B).

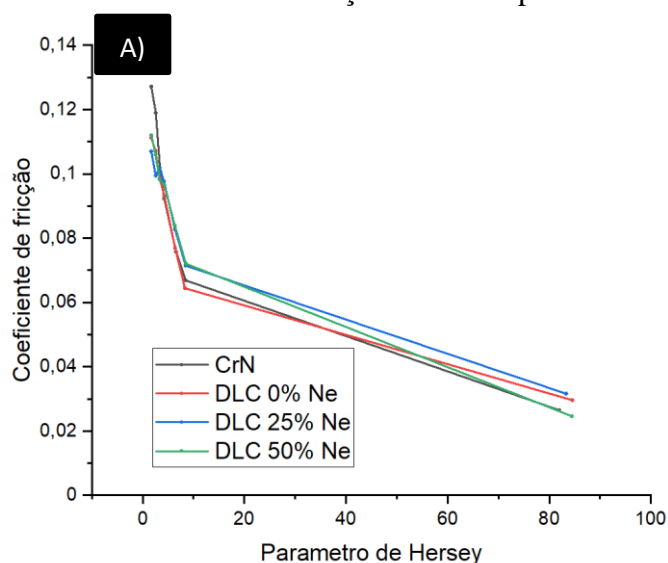


Figura 4.5 A) Curvas de Stribeck dos ensaios lubrificadas.



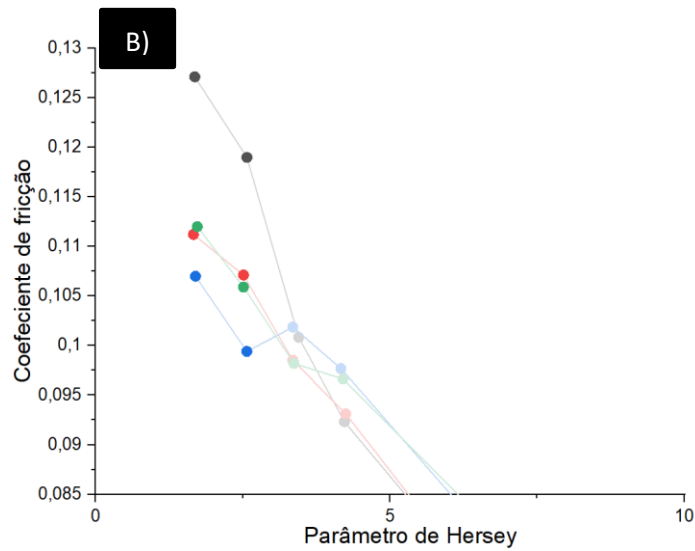


Figura 4.B) Aproximação da zona de maior diferença entre os filmes DLC e CrN

#### 4.3.2. Viscosidade do óleo

O parâmetro de Hersey varia com a variação da velocidade, no entanto ao aumentar a temperatura do óleo a viscosidade vai também variar como é possível observar na figura 4.6 para o óleo usado nos ensaios. Neste caso a viscosidade diminui drasticamente com o aumento da temperatura. Considerando agora uma viscosidade de 20 mPa.s, que para o óleo usado corresponde a uma temperatura de 70 °C e introduzindo-a no parâmetro de Hersey toda a curva de Stribeck é movida para a esquerda ou mais especificamente para

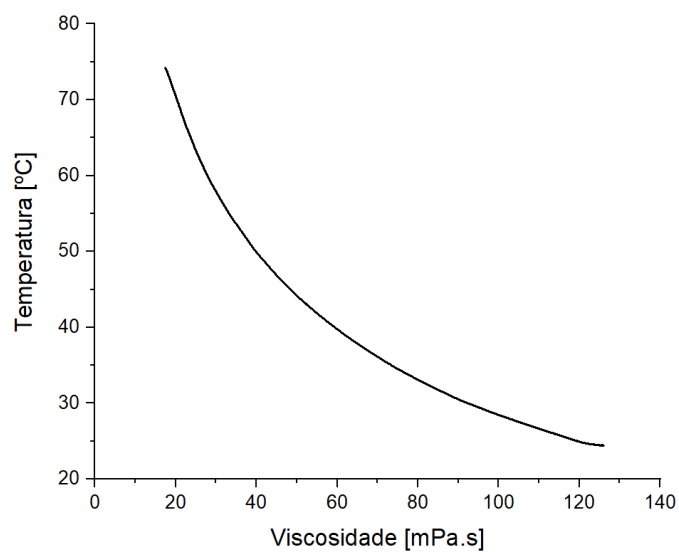


Figura 4.6 Temperatura vs viscosidade do lubrificante usado nos testes

valores de Hersey mais baixos. Aumentando a velocidade para os valores de Hersey considerados pode se concluir que o benefício dos DLCs em relação aos CrNs é ainda verdade para velocidades mais altas quando a viscosidade do óleo é diminuída, ou seja, para temperaturas mais altas de trabalho. Contudo esta é uma previsão teórica, uma vez que as temperaturas de funcionamento de um motor de combustão interna comum podem aumentar a temperatura de óleo acima de 120 °C.

### **4.3.3. Testes em regime de fronteira**

Na figura 4.7 os gráficos representam a variação do coeficiente de atrito com o número de voltas efetuadas pelo anel para um contacto seco. Isto significa que existe contacto total entre as asperezas das superfícies onde numa parte inicial os picos são as pontes de contacto pelo que o atrito sobe até um máximo. A partir daí os picos mais altos já estão retificados e o atrito desce gradualmente até um ponto de equilíbrio, onde as superfícies estão completamente adaptadas e o coeficiente de atrito estabiliza. No entanto estes acontecimentos podem variar no tempo considerando materiais no contacto diferentes. Os valores de coeficiente de atrito da amostra de CrN têm uma maior magnitude devido à maior rugosidade da superfície dos CrN, pelo que estes levam mais tempo a estabilizar. Por outro lado, os DLCs têm um período de estabilização menor no geral e apresentam uma amplitude de valores mais baixa do que os CrN. Para além disso o DLC forma uma tribo-camada de grafite que funciona como lubrificante sólido. Isto permite uma adaptação mais rápida dos DLCs reduzindo os tempos de rodagem. O DLC depositado com 25% Ne apresenta o coeficiente de atrito médio mais baixo cerca de 0.128 comparado com 0.138 do CrN. Apesar dos valores do DLC 25% Ne na figura 4.7 C) serem bastante regulares em termos de amplitude ocorre um ligeiro aumento após a fase inicial, contudo os valores de coeficiente de atrito retornam a descer e aparentemente estabilizar.

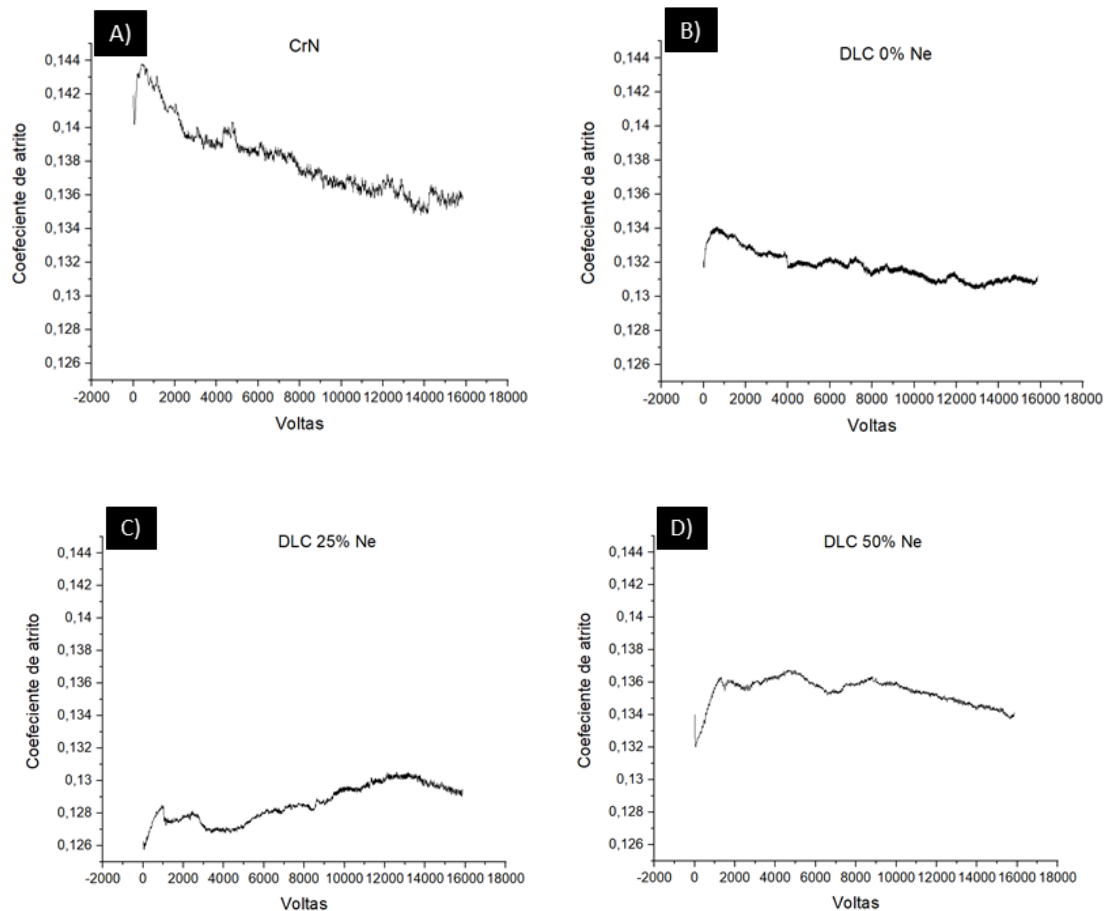


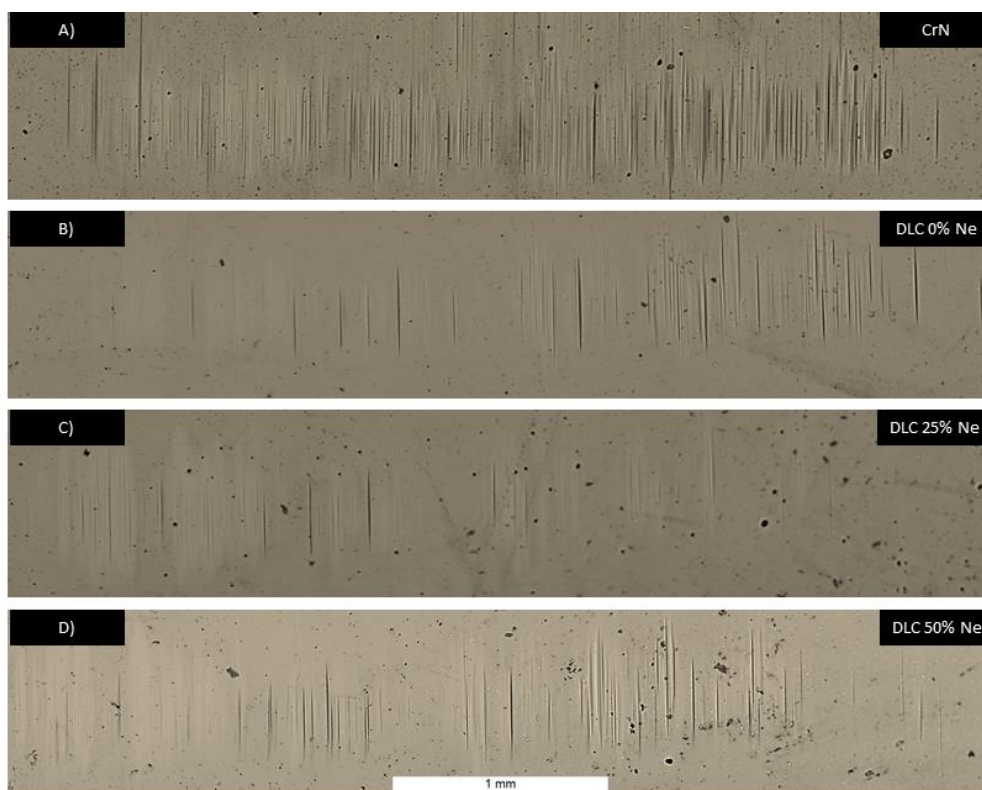
Figura 4.7 Coeficiente de fricção vs voltas dos testes de regime de fronteira efetuados com os DLCs e CrN

#### 4.3.4. Testes de desgaste

Quando o pistão chega ao ponto morto superior do curso, o contacto do segmento do pistão com o cilindro está no regime de fronteira, uma vez que a velocidade é tão baixa que existe contacto mecânico total como demonstrado por Bolander e outros [3]. Isto também é possível de verificar no topo do cilindro de um carro com elevada quilometragem, já que é formada uma depressão no material muitas vezes visível a olho nu, precisamente devido ao maior desgaste ocorrido naquela zona. De maneira a comparar o desgaste nos diferentes filmes depositados e ainda testar o regime de fronteira ao limite, estes testes foram feitos sem lubrificante. Obter desgaste significativo neste tipo de materiais e ainda considerando as condições reais do problema é muito moroso. Apesar das condições usadas e após 16 horas de ensaio o desgaste é mínimo, visto que existem mecanismos de lubrificação

sólida muito boas de ambos os materiais de contacto. Dessa maneira foram retiradas imagens em microscópio ótico das pistas de desgaste em todo o seu comprimento e estas foram analisadas qualitativamente.

Assim como é possível observar na figura 4.8 o desgaste é superficial em todos os casos, onde só é possível observar pequenas riscos na superfície em vez de uma linha de desgaste bem definida e com profundidade. No entanto as diferenças entre os diferentes revestimentos são bem visíveis e passíveis de avaliação. O CrN é claramente o revestimento mais afetado onde se tem riscos mais profundos e uma alta densidade desses mesmos riscos. Os filmes de DLC resistiram melhor ao desgaste, tendo riscos mais finos e com menor comprimento. O filme de DLC 25% Ne foi claramente o que melhor resistiu ao desgaste visto a rarefação dos riscos e a existência de apenas duas pequenas conglomerações mais evidentes. As pistas de desgaste dos DLCs são praticamente impercetíveis a olho nu como se pode observar pela escala das imagens. Os resultados do DLC depositado com 25% de Ne no gás de descarga é bastante consistente nos resultados apresentados e quanto aos testes de desgaste é possível verificar que estes filmes podem aumentar a vida útil dos segmentos de pistão por muito.



**Figura 4.8** Pistas de desgaste efetuados no regime de fronteira nos testes de block on ring

#### 4.3.5. Perfilometria

Foram retirados alguns parâmetros de rugosidade dentro e fora da pista de desgaste, no entanto devido ao pouco desgaste ocorrido assim como à falta de consistência nas linhas de desgaste, que vai fazer variar a rugosidade com o local de medição, visto que ocorrem variações grandes dependendo da zona de medição da pista. A rugosidade média  $R_a$ , tabela 4.3, aumenta de fora para dentro da pista, como era esperado, e essa afirmação é mais visível nos valores do rácio entre fora e dentro da pista de desgaste. Este rácio representa o quociente entre a medição feita no exterior da pista e o valor retirado do interior da pista considerando toda a sua extensão, se este valor for inferior a 1 significa que o desgaste causou um aumento neste parâmetro dentro da pista, se este valor for superior a 1 temos exatamente o oposto enquanto que 1 representa uma não alteração. Relativamente ao  $R_k$  este comporta-se de igual forma que  $R_a$  representando uma subida da altura média do plano intermédio da rugosidade. Este anterior é afetado principalmente pela variação de  $R_{pk}$  e de  $R_{vk}$ . Quanto ao  $R_{pk}$ , dentro da pista a altura dos picos é menor, uma vez que as superfícies ao contactarem desgastam primeiramente os picos. Por outro lado, os valores de  $R_{vk}$  aumentam devido à formação de novos vales mais profundos e com maior volume, isto acontece devido ao contacto dos picos da superfície oposta que atuam como pastilhas de corte até eventualmente se acabarem por desgastar também.

Comparando agora os diferentes revestimentos é possível observar que a superfície com maior rugosidade pertence ao CrN como é possível averiguar pelas imagens de microscópio ótico onde estão representadas as pistas de desgaste. No entanto no exterior da pista este também tem os valores de rugosidade mais elevados devido à microestrutura mais compacta dos DLCs. Quanto ao DLC 25 % Ne este tem os parâmetros de rugosidade mais baixos comparando aos outros DLCs, o que também já tinha sido confirmado pelas imagens das pistas de desgaste. O valor médio dos parâmetros de rugosidade considerados para cada amostra é 0.1188  $\mu\text{m}$  para o CrN, 0.0817  $\mu\text{m}$  para o DLC 0 % Ne, 0.0577  $\mu\text{m}$  para o DLC 25 % Ne e 0.0665 para o DLC 50% Ne.

**Tabela 4.3 Comparação dos parâmetros de rugosidade dentro e fora das pistas de desgaste**

Deposição	CrN			DLC 0% Ne			DLC 25% Ne			DLC 50% Ne		
	Dentro	Fora	Rácio	Dentro	Fora	Rácio	Dentro	Fora	Rácio	Dentro	Fora	Rácio
Pista de Desgaste												
$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.088	0.053	0.6	0.061	0.053	0.9	0.040	0.030	0.7	0.054	0.035	0.6
$R_k$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.289	0.162	0.6	0.147	0.149	1.0	0.111	0.061	0.6	0.135	0.096	0.7
$R_{pk}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.037	0.156	4.2	0.029	0.030	1.0	0.029	0.057	1.9	0.031	0.049	1.6
$R_{vk}$ [ $\mu\text{m}$ ]	0.091	0.075	0.8	0.116	0.070	0.6	0.073	0.061	0.8	0.077	0.055	0.7

## 5. CONCLUSÕES

Como era esperado com base em estudos anteriores os filmes de DLC provaram ter propriedades tribológicas interessantes para a aplicação na indústria automóvel. É de salientar o desempenho do DLC depositado em atmosfera parcial de 25 % Néon, que mostrou melhores resultados. Para o contacto lubrificado em regime misto o DLC 25 % Ne atingiu uma redução de cerca de 3.77% dos 24 % de perdas de atrito em motores de combustão interna. Nos testes de regime de fronteira os resultados do filme DLC 25 % foram claramente melhores onde este teve valores de coeficiente de atrito médios de cerca de 0.129. Para além disso em termos de desgaste o filme DLC 25 % foi o revestimento que demonstrou marcas de desgaste bastante inferiores ao CrN e mesmo entre os DLCs. Os valores de rugosidade retirados do perfilometro vieram corroborar com os restantes resultados nos quais o DLC 25 % Ne obteve os valores mais baixos nos parâmetros de rugosidade considerados.

Sendo assim, este estudo mostra os benefícios dos filmes DLC depositados em atmosfera parcial de Néon, que assim como já visto em estudos anteriores tem propriedades tribológicas melhoradas. Estes filmes de DLC são ainda uma boa alternativa aos filmes de CrN, muito usados atualmente na indústria automóvel, assim como aos DLCs depositados em atmosfera de apenas Árgon.

## **6. TRABALHO FUTURO**

Apesar dos testes efetuados representarem com alguma confiança as condições normais de funcionamento de um motor de combustão interna, existem alguns pontos onde poderia haver melhoria. Primeiramente deveriam ser feitos testes de desgaste lubrificados de maneira a perceber melhor o desgaste que realmente ocorre num motor de maneira a verificar o aumento ou não da vida útil dos filmes DLC. Outro ponto não abordado é a temperatura, que em primeira estância faz variar a viscosidade do óleo e consequentemente os mecanismos de contacto entre as superfícies. O estudo destes mecanismos a temperaturas de funcionamento é bastante importante na medida em que a ativação dos mecanismos de lubrificação sólida dos DLCs estudados é afetada por este fator. Para além disso como já referido com o aumento da temperatura a viscosidade do óleo desce reduzindo ainda mais o atrito no contacto.



---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] “Piston rings have triple purpose | Perkins.”  
[https://www.perkins.com/en\\_GB/aftermarket/overhaul/overhaul-components/cylinder-components/piston-rings.html](https://www.perkins.com/en_GB/aftermarket/overhaul/overhaul-components/cylinder-components/piston-rings.html) (accessed Sep. 22, 2020).
- [2] M. Kennedy, S. Hoppe, and J. Esser, “Piston Ring Coating Reduces Gasoline Engine Friction,” *MTZ Worldw.*, vol. 73, no. 5, pp. 40–43, 2012, doi: 10.1007/s38313-012-0174-x.
- [3] N. W. Bolander, B. D. Steenwyk, F. Sadeghi, and G. R. Gerber, “Lubrication regime transitions at the piston ring-cylinder liner interface,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 219, no. 1, pp. 19–31, 2005, doi: 10.1243/135065005X9664.
- [4] U. Wallfahrer and L. Bowen, “High performance semisynthetic automotive engine oils using polymer esters as an antiwear booster,” in *Lubrication engineering*, 1998, pp. 23–28.
- [5] A. Morina and A. Neville T. Haque, “Influence of friction modifier and antiwear additives on the tribological performance of a non-hydrogenated DLC coating,” in *Surface and coating technologies*, 2010, pp. 4001–4011.
- [6] J. J. Moore, W. D. Sproul, B. Mishra, Z. Wu, and J. Wang J. Lin, “The Structure and Properties of Chromium Nitride Coatings Deposited Using dc, Pulsed dc and Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering,” in *Surface and Coating Technology*, 2010, pp. 2230–2239.
- [7] “Carbono – Wikipédia, a enciclopédia livre.” <https://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono> (accessed Sep. 15, 2020).
- [8] “14.4A: Graphite and Diamond - Structure and Properties - Chemistry LibreTexts.” [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Map%3A\\_Inorganic\\_Chemistry\\_\(Housecroft\)/14%3A\\_The\\_Group\\_14\\_Elements/14.04%3A\\_Allotropes\\_of\\_Carbon/14.4A%3A\\_Graphite\\_and\\_Diamond\\_-\\_Structure\\_and\\_Properties](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Map%3A_Inorganic_Chemistry_(Housecroft)/14%3A_The_Group_14_Elements/14.04%3A_Allotropes_of_Carbon/14.4A%3A_Graphite_and_Diamond_-_Structure_and_Properties) (accessed Sep. 15, 2020).
- [9] G. Peschel, “Carbon - Carbon bonds: Hybridization,” vol. 2, pp. 1–6, 2011.
- [10] J. C. Angus, Y. Wang, and M. Sunkara, “Metastable growth of diamond and

- diamond-like phases,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 221–248, 1991, doi: 10.1146/annurev.ms.21.080191.001253.
- [11] B. T. Kelly, *Physics of graphite*. 1981.
- [12] R. B. Zipin, “Analysis of the Rk surface roughness parameter proposals,” *Precis. Eng.*, vol. 12, no. 2, pp. 106–108, 1990, doi: 10.1016/0141-6359(90)90036-X.
- [13] A. Grill, “Diamond-like carbon: State of the art,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, no. 2–5, pp. 428–434, 1999, doi: 10.1016/s0925-9635(98)00262-3.
- [14] B. Schultrich, “Amorphous carbon films,” *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 263, pp. 105–110, 2018, doi: 10.1007/978-3-662-55927-7\_4.
- [15] W. Jacob and W. Möller, “On the structure of thin hydrocarbon films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 13, pp. 1771–1773, 1993, doi: 10.1063/1.110683.
- [16] “What is Tribology? | Bearing Design, Lubrication & Friction by GGB.” <https://www.ggbearings.com/en/company/tribology> (accessed Sep. 22, 2020).
- [17] “What is a cylinder liner? | Cylinder Liners | Products and Technology | TPR.” [https://www.tpr.co.jp/tp\\_e/products/cylinderliners/about.html](https://www.tpr.co.jp/tp_e/products/cylinderliners/about.html) (accessed Sep. 23, 2020).
- [18] “Gray Cast Iron and it’s Uses - Faircast, Inc. Foundry.” <https://faircastinc.com/gray-cast-iron-and-its-uses/> (accessed Sep. 23, 2020).
- [19] “CYLINDER LINER HONING (PURPOSE, HONING TEXTURE, ANGLE & PROCEDURE) - HFO POWER PLANT.” <https://hfoplant.blogspot.com/2014/12/cylinder-liner-honing-purpose-honing.html> (accessed Sep. 22, 2020).
- [20] D. Kubátová and M. Melichar, “Roughness evaluation using abbot-firestone curve parameters,” *Ann. DAAAM Proc. Int. DAAAM Symp.*, vol. 30, no. 1, pp. 467–475, 2019, doi: 10.2507/30th.daaam.proceedings.063.
- [21] J. H. Shaikh and N. K. Jain, “Modeling of material removal rate and surface roughness in finishing of bevel gears by electrochemical honing process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no. 2, pp. 200–209, 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2013.08.010.
- [22] “Hertzian Contact Stress Calculator.” <https://amesweb.info/HertzianContact/HertzianContact.aspx> (accessed Aug. 30,

- 2020).
- [23] O. Alomair, M. Jumaa, A. Alkorie, and M. Hamed, “Heavy oil viscosity and density prediction at normal and elevated temperatures,” *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 253–263, 2016, doi: 10.1007/s13202-015-0184-8.
- [24] C. Bovington, S. Korcek, and J. Sorab, “The importance of the Stribeck curve in the minimisation of engine friction,” *Tribol. Ser.*, vol. 36, pp. 205–214, 1999, doi: 10.1016/s0167-8922(99)80042-x.
- [25] M. M. Maru and D. K. Tanaka, “Consideration of Stribeck diagram parameters in the investigation on wear and friction behavior in lubricated sliding,” *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 29, no. 1, pp. 55–62, 2007, doi: 10.1590/S1678-58782007000100009.
- [26] K. C. Ludema, “Mechanism-based modeling of friction and wear,” *Wear*, vol. 200, no. 1–2, pp. 1–7, 1996, doi: 10.1016/S0043-1648(96)07312-7.
- [27] A. Cavaleiro and M. Teresa Vieira, “PVD,” *Engenharia de superfícies e degradação e proteção de superfícies*. pp. 6–34, 1995.
- [28] P. D. Sugiyono and Morgan, “濟無No Title No Title,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2016, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [29] F. Ferreira, “Pulverização catódica de Magnetrão,” 2013.
- [30] F. Ferreira, “HiPIMS,” 2013.
- [31] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, and J. T. Gudmundsson, “Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications,” *Thin Solid Films*, vol. 513, no. 1–2, pp. 1–24, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.03.033.
- [32] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. Tomas Gudmundsson, and U. Helmersson, “On the film density using high power impulse magnetron sputtering,” in *Surface & Coatings Technology 205*, 2010, pp. 591–596.
- [33] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, “High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art,” in *urface & Coatings Technology 204*, 2010, pp. 1661–1684.
- [34] F. Ferreira, R. Serra, A. Cavaleiro, and J. Oliveira, “Diamond-like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering in Ar-Ne discharges,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 98, no. June, p. 107521, 2019, doi:

- 10.1016/j.diamond.2019.107521.
- [35] K. Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer, and M. Engels, “Synthesis of aC coatings by HPPMS using Ar, Ne and He as process gases,” in *Coatings Technol.* 308, 2016, pp. 80–89.
- [36] “The best 10w 40. Which engine oil is better: synthetics or semi-synthetics.” <https://cfrs.ru/en/remont/luchshee-10w-40-kakoe-motornoe-maslo-luchshe-sintetika-ili-polusintetika.html> (accessed Aug. 30, 2020).
- [37] M. Pusterhofer, F. Summer, D. Wuketich, and F. Grün, “Development of a model test system for a piston ring/cylinder liner-contact with focus on near-to-application seizure behaviour,” *Lubricants*, vol. 7, no. 12, 2019, doi: 10.3390/LUBRICANTS7120104.
- [38] “Formulas for Contact Stress Calculations.” <https://amesweb.info/HertzianContact/HertzianContactCalculationSteps.aspx> (accessed Sep. 28, 2020).
- [39] “Surface roughness - Wikipedia.” [https://en.wikipedia.org/wiki/Surface\\_roughness](https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_roughness) (accessed Oct. 12, 2020).
- [40] M. H. Cho, J. Ju, S. J. Kim, and H. Jang, “Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>) for automotive brake friction materials,” *Wear*, vol. 260, no. 7–8, pp. 855–860, 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.04.003.
- [41] R. Ghasemi and L. Elmquist, “Cast iron and the self-lubricating behaviour of graphite under abrasive wear conditions,” *10th Inter. Symp. Sci. Process. Cast. Iron. – SPCII0*, no. November 2014, pp. 1–7, 2014.
- [42] R. Evans, “Selection and testing of metalworking fluids,” *Metalwork. Fluids Cut. Grind. Fundam. Recent Adv.*, pp. 23–78, 2012, doi: 10.1533/9780857095305.23.
- [43] R. Gundlach, M. Meyer, and L. Winardi, “Influence of Mn and S on the properties of cast iron Part III - Testing and analysis,” *Int. J. Met.*, vol. 9, no. 2, pp. 69–82, 2015, doi: 10.1007/BF03355617.
- [44] M. C. Salcedo, I. B. Coral, and G. V. Ochoa, “Characterization of surface topography with Abbott Firestone curve,” *Contemp. Eng. Sci.*, vol. 11, no. 68, pp. 3397–3407, 2018, doi: 10.12988/ces.2018.87319.
- [45] “What is the honing process and define what each operation and machine preforms?” <https://www.precision-surface.com/what-is-honing/> (accessed Oct. 01,

2020).

## **ANEXO A – CALIBRAÇÃO DO APARATO BLOCK-ON-RING**

De maneira a que os testes de Block-on-Ring sejam efetuados é necessário que a leitura dos sensores de força, tanto de força normal como de força de atrito esteja a ser feita corretamente. Para isso ambos os sensores de força necessitam de ser calibrados e testados antes de serem efetivamente utilizados. Para efetuar esta calibração são usados pesos em metal que representam cargas aplicadas ao sensor e que permitem definir os valores de força medidos pelo sensor. Estes sensores medem a força através da deformação que ocorre no material do sensor que gera uma diferença de potência que pode ser medida. Consoante essa mesma variação na voltagem medida pelo sensor é possível associar uma carga através da programação do sistema de leitura. Para definir essas cargas são usados os pesos já enunciados anteriormente. A calibração é efetuada colocando carga no sensor, aumentando esta mesma carga de forma crescente até um máximo.

Neste caso foram colocados pesos de 100 em 100 g desde 0 g até o máximo de 1200g e foram retirados os valores de diferença de potencial medidos pelo sensor. A partir dos valores retirados do sensor é possível gerar um gráfico com as voltagens medidas no eixo das abcissas e os valores dos pesos no eixo das ordenadas. Ao gerar este gráfico tem-se um conjunto de pontos que através de regressão linear devem formar uma reta perfeita com uma correlação quadrática de 1. Esta relação deve ser de 1 já que os incrementos de peso são iguais pelo que a diferença entre eles deve ser linear. A correlação de  $R^2=1$ , figura 0.1, comprova essa afirmação. Para ter em conta a circularidade do anel o seu raio é dividido por 30 e de seguida dividisse o declive da reta gerada pelo valor calculado anteriormente.

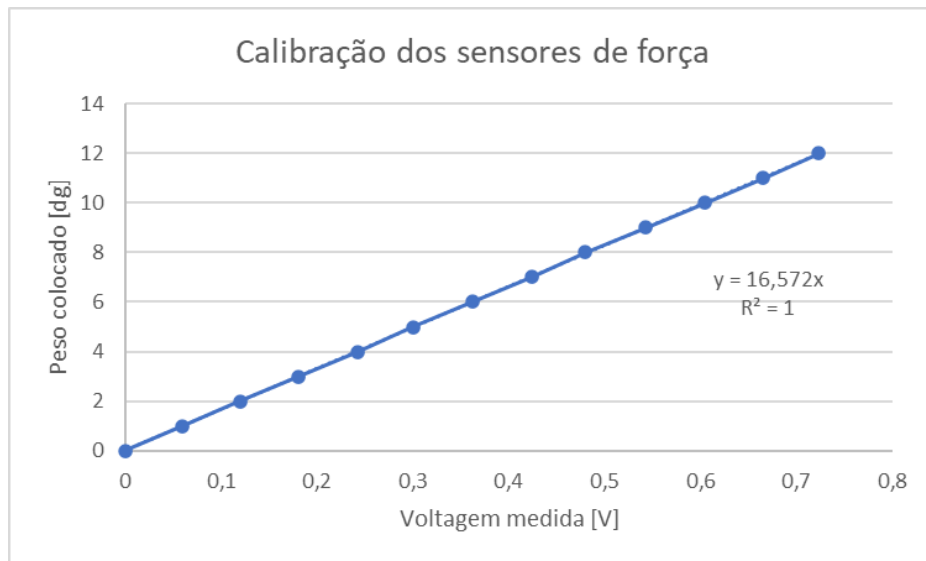


Figura 0.1 Calibração dos sensores de força

## **ANEXO B – ARTIGO DESENVOLVIDO NO ÂMBITO DESTA TESE**

### **Performance of diamond-like carbon coatings (produced by the innovative Ne-HiPIMS technology) under different lubrication regimes**

Fábio Cardoso<sup>1</sup>, Fábio Ferreira<sup>1\*</sup>, Albano Cavaleiro<sup>1,2</sup> and Amílcar Ramalho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Mechanical Engineering, CEMMPRE, University of Coimbra,  
Rua Luis Reis Santos, 3030-788, Coimbra, Portugal

<sup>2</sup>LED&Mat-IPN, Instituto Pedro Nunes, Laboratório de Ensaios Desgaste e  
Materiais, Rua Pedro Nunes, 3030-199 Coimbra, Portugal

\*Email address: [fabio.ferreira@dem.uc.pt](mailto:fabio.ferreira@dem.uc.pt)



## **Abstract**

Piston rings (PR) are responsible for over 24% of the friction losses in internal combustion engines. To minimize the friction losses and improve the life span of PR it was tested a new developed variation of the diamond like carbon (DLC), in this case deposited on a plasma atmosphere of Argon and Neon with high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) power supply at  $P=0,8$  Pa and with a bias of -80V. These coatings were compared with the widely used Chromium nitride (CrN) and DLCs deposited in pure Argon atmosphere. The tribology tests were performed on a block-on-ring setup with counter-body, loads, velocities and lubrication that represented the real conditions of the PR. The analyses of the results were performed using the stribeck curves where it was observed an improvement of 15.7% in friction losses of the DLC deposited with 25% of Ne in the discharge gas when compared with CrNs at mixed lubricated regime. As well as an improvement on wear resistance on boundary regime. The wear tests were analyzed with profilometry and wear track optical microscope images.

Keywords: Piston Rings, Tribology, Diamond-like Carbon, HiPIMS, Neon, Stribeck curves

## **Introduction**

Recent developments such as turbo-charging, start-stop engines, downsizing and low viscosity lubricants have become popular in the automotive industry to enhance engine efficiency. Operating temperatures and loading densities on components are getting increasingly higher because of these developments that lead to various industrial challenges which are presented below:

- High friction and wear can cause more breakdowns and failures. Therefore, the vehicle performance may be reduced and engine breakdowns appear.
- To overcome excess friction, consumption of energy gets higher which results in increasing costs for machine operation.

It has been found that friction is one of the efficiency losses in internal combustion engines (ICE). Challenges of decreasing fuel consumption and emission have always been faced in

designing engines since every component has its share in the frictional mechanical loss. A significant share of frictional loss comes from piston rings, so frictional losses can be reduced noticeable by optimizing the interaction between piston rings and cylinder [1]. The piston rings are responsible for 24 % of the total frictional losses in the gasoline engine [1].

To reduce mechanical losses and to enhance fuel efficiency, scientists are studying materials/coatings which could have low friction and wear in the piston ring-cylinder contacts. Notable attempts have been taken in the way of developing new energy-conserving lubricants, friction modifiers, anti-wear additives, surface texturing and hard ceramic coatings [2, 3]. Hard ceramic coatings are the most used coatings for piston rings. These coatings can be deposited by chemical vapor deposition or physical vapor deposition which can be titanium nitride (TiN) and chromium nitride (CrN) coatings. Compared to titanium nitride coatings, chromium nitride coatings are less hard, but they have a higher resistance to oxidation and stresses. It has been shown in the work of Moore et al. that chromium nitride coatings can support the performance of piston rings under harsh conditions as the thickness of coatings is increased [4]. On the other hand, the dry friction coefficient of these coatings is higher that doesn't contribute significantly to the reducing of fuel consumption.

There are also many other coatings which provide good tribological properties and hardness. Diamond-like carbon (DLC) coatings are considered as one of the best coatings for the automotive industry according to their extremely smooth surfaces and very low coefficient of friction [5]. Furthermore, DLC coatings have extremely good resistance towards adhesive and abrasive wear which makes them appropriate to be used in mechanical applications where very high contact pressures are experienced [6]. However, a real challenge in evaluating these coatings for their suitability in automotive applications is to see how these coatings respond to the recent developments i.e. turbocharging and downsizing in the automotive industry. These developments are giving rise to the need for increasingly high operating temperatures and loading densities on the components [7].

The conventional DLC films have excellent tribological properties, but they lose performance at elevated temperatures such as 300 °C. In the interface of ring and cylinder, temperatures can even exceed 400 °C. According to this forthcoming increase in temperature, novel diamond-like carbon coatings such as hydrogen free hard tetrahedral

DLC (ta-C) coatings are needed which are stable at high temperatures. These coatings took great attraction to be used in the automotive industry as they have excellent performance at mixed and boundary lubrication regimes. However, a great amount of generated internal stresses have been the main limitation for these coatings since delamination can occur when internal stresses exceed a critical value [8]. Eventually, developing new DLC coatings has been the topic of researches that can perform well in high temperatures and other harsh environments without any delamination of the films.

Deposition of ta-C coatings can be conducted by highly ionized physical vapor deposition (PVD), such as cathodic arc deposition since the bombardment of ions with hyper-thermal energy during the deposition has great impact on  $sp^3$  content. The main disadvantage of this technique is macro-particles ejection from the target which results with the degradation of mechanical properties and surface roughness increase. Filtering plasma can help to solve this issue, but it is an expensive technique also significantly reduces the deposition rate. Another PVD technique which is called direct current magnetron sputtering (DCMS) can be used to deposit DLCs with a smooth surface. As being atomic deposition, this technique allows controlling the surface roughness. However, the present state of the art DLCs deposited by DCMS have low  $sp^3$  content (up to 45%) and, therefore, much lower hardness (<20 GPa) and film density (1.8–2.3 g/cm<sup>3</sup>) than DLCs deposited by cathodic arc deposition [9-11].

Recently, High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) has been proposed for hard DLC deposition [12]. In HiPIMS, a large fraction of sputtered atoms is ionized, due to the much higher plasma densities than in DCMS [13]. HiPIMS has been successfully implemented for many metals [14], i.e., for elements which exhibit ionization energies between 6 and 8eV [15]. However, standard HiPIMS is not fully effective for carbon which exhibit a significantly higher ionization energy (11.6eV) and lower ionization cross-section [16]. As a result, in HiPIMS discharges with a C target the  $C^+/C$  ratio does not exceed 5% [17]. Aijaz et al. [18] proposed the use of Ne as processing gas in order to increase the ionization degree of carbon in HiPIMS plasmas. As Ne has a higher ionization energy than Ar, 15.6 against 21.56eV [18], introducing Ne in the plasma increases the electron temperature and, thus, it increases the ionization fraction of the sputtered carbon species. Several authors have reported that partially or even totally replacing the conventional Ar

sputtering gas with Ne [19, 20] results in significant improvement of the DLC coatings mechanical and tribological properties.

In a previous work, the authors have shown that a recently developed variant of HiPIMS, called deep oscillation magnetron sputtering (DOMS), was suitable for the deposition of hydrogen-free DLC coatings with properties comparable to those of the DLC films deposited by other state of the art deposition processes [21]. Overall, adding Ne to the discharge gas resulted in smoother and denser DLC films. The hardness of DLC films increased from 14 to 22 GPa. Furthermore, adding Ne to the discharge gas, have been shown to increase  $sp^3$  formation in DLC films. On the other hand, these results were achieved without the addition of further residual stresses.

The aim of the present research work was to investigate the effectiveness of DLC films under different lubrication regimes (boundary, mixed and hydrodynamic lubrication) against grey cast iron EN GJL-300 (typical material used in cylinder liners) and identify how and when beneficial effects can be expected on DLC films produced by the novel technique Ne-DOMS when compared to typical hard ceramic coatings used in piston rings (CrN).

## **Material and methods**

The DLC films were deposited by sputtering a graphite (99.95 %) target (150x150 mm and 10 mm thick) in Ar and Ar+Ne plasmas at 0.8 Pa. The films were deposited onto steel (AISI D2) substrates which were ultrasonically cleaned in a sequence of acetone and ethanol solutions baths, for 15 min. each. The AISI D2 steel substrates (25 mm diameter and 8 mm thick) were tempered at 200 °C (60 HRC) and mirror polished using diamond paste ( $R_a \approx 0.1 \mu\text{m}$ ). The substrates were fixated onto a rotating (23.5 rev/min) substrate holder. The substrate-to-target distance was kept at 80 mm. A base pressure lower than  $3 \times 10^{-4}$  Pa was achieved before all depositions. Prior to all depositions an etching treatment using an ion gun was done in order to clean the substrate surface and to increase the film adhesion. The ion gun voltage and current were kept at 36 V and 20 A, respectively, while a bias of -150 V was applied to the substrate holder for 40 min. Furthermore, a Cr adhesion layer (~400 nm) and a CrN supporting layer (~400 nm) were deposited before the DLC films deposition. Both were deposited by DCMS (Huttinger PFG 7500 DC) in pure Ar and in a mixture of Ar+N<sub>2</sub> with the total gas flow rate of 68 SCCM (Ar:N<sub>2</sub> flow ratio was maintained at 1:3) at

0.3 Pa and  $P = 800$  W, using a pure chromium target (99.99 %) with dimensions of 150x150 and 10 mm.

The DLC films were deposited by DOMS (HiPIMS, Zpulsar Inc.). More details about the oscillating current and voltage waveforms in DOMS can be found in references [21]. All films were deposited with  $t_{on} = 6$   $\mu$ s,  $T = 130$   $\mu$ s and  $D = 1690$   $\mu$ s. The averaged power ( $P_a$ ) and the biasing were equal to 1.3 kW and -80 V, respectively.

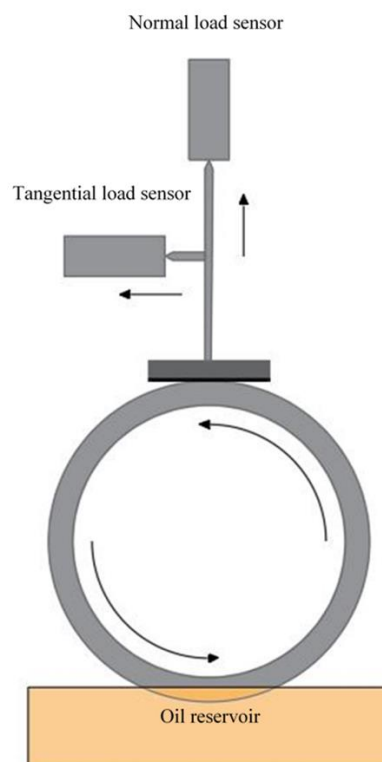
In this work, one DLC film was first deposited using a pure Ar plasma. In a second step, Ne was added to the discharge gas prior to plasma ignition while the Ar flux was reduced to keep the deposition pressure at 0.8 Pa. Ne contents of 25 and 50 % in the gas mixture were used. The corresponding deposition conditions are shown in table 1. For comparison purposes, a CrN film was deposited by DCMS (Huttinger PFG 7500 DC) in a mixture of Ar+N<sub>2</sub> with the total gas flow rate of 68 SCCM (Ar:N<sub>2</sub> flow ratio was maintained at 1:3) at 0.3 Pa and  $P = 1200$  W, using a pure chromium target (99.99 %) with dimensions of 150x150 and 10 mm. All films were produced with a thickness of around 900 nm.

**Table 1.** Experimental parameters used for the deposition of DLC films.

Pressure (Pa)	Ne (%)	$V_p$ (V)	$I_p$ (A)	$P_p$ (kW)	$F_i$ (Hz)
0.8	0	1401	65	91	251
	25	1398	72	101	254
	36	1395	78	109	252
	50	1395	80	112	250

The tribology tests were performed on a block-on-ring setup (Figure 1), more details at [22]. The principle on this test is the contact of a plane sample with a ring outer surface. Then there are 2 force sensors, one for the normal force and one for the tangential force, which through the following equation, friction force ( $F_f$ ) equals to friction coefficient ( $\mu$ )  $\times$  normal force ( $F_N$ ) calculates the friction coefficient ( $\mu$ ). There is a lubricant reservoir that keeps the contact lubricated. A Grey cast iron EN GJL-300 ring (typical material used in cylinder liners) with dimensions of  $\text{Ø}150 \times 12$  mm was used as a counterpart. The ring suffered a surface treatment, named honing that is widely used in ICE. The ring outer surface was

rectified and then it was polished with a 600 and 1000 granulometry sand paper. To perform the honing, it was made diamond shaped grooves all over the surface by using a 320 granulometry sand paper in two different directions. Then by using a profilometer the surface roughness was determined. To finish the honing, it is essential to eliminate the peaks, keeping the valleys that have the purpose of keep the material lubricated. The ring outer surface was polished again with a 1000 granulometry sand paper (standard parameters in CEMMPRE laboratory). The micrography of the ring was made by cutting a small section of the ring, then dive it on Acrylic Resin and dry it, so the surfaces are parallel and flat. Polishing the surface that is going to be observed is essential, so the microstructure is seen on cross section, the polishing is done until diamond paste (3  $\mu\text{m}$ ). The microstructure was observed on an optical microscope with 1000X of magnification after revealing the structure using nital 2% as etchant.



**Figure 1.** Block-on-ring setup used in this work.

The Normal load was calculated considering the peak pressure of a heavy duty diesel engine (HDDE) where the pressure on the combustion chamber reaches 17 MPa [23]. To calculate the normal load in view of this pressure it was used the Hertzian contact stress calculation, considering the contact between a plane surface and cylinder exterior surface [24]. Knowing that the contact width is 12 mm and the ring in this case has 116 mm of diameter. The normal load obtained by the equation was 17.3 N. The oil used on this setup has the standard SAE 10W 40 semi-synthetic, once this oil is suited to temperate climates, as well as it is the intermediate option in terms of viscosity variation, and being appropriated for petrol and diesel engines [25]. The oil viscosity-temperature curve was measured by the viscometer AND SV-10.

Lubricated friction tests (standard parameters in CEMMPRE laboratory) were performed using angular speeds of 3, 5, 7, 8, 12, 17, and 165 rpm, corresponding to linear sliding speeds of 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.075, 0.1 and 1 m/s, respectively. The number of turns was set to 250, which is enough to reach a steady state friction regime. Dry endurance tests were performed at 0.1 m/s linear sliding speed and for 16 hours of sliding, that represent around 16 000 revolutions and equivalent to 5.8 Km of sliding distance. The wear tracks images were taken on an optical microscope extended in the x axis to get a wider and precise picture of the wear. To analyze the roughness parameters were performed 4 profilometries one for each sample and the parameters calculated were the  $R_a$  average roughness, which is the most used parameter for roughness measures. For automotive and more specifically for internal combustion engines and cylinder bores the  $R_k$ ,  $R_{vk}$  and  $R_{pk}$  are widely used and represent the average roughness of the Abbot-Firestone middle-plane for  $R_k$  and the other two are the average values of the Abbot-Firestone peaks  $R_{pk}$  and valleys  $R_{vk}$ . The total roughness  $R_t$  or peak to valley distance is the sum of these three parameters [26] [27].

## **Results and Discussion**

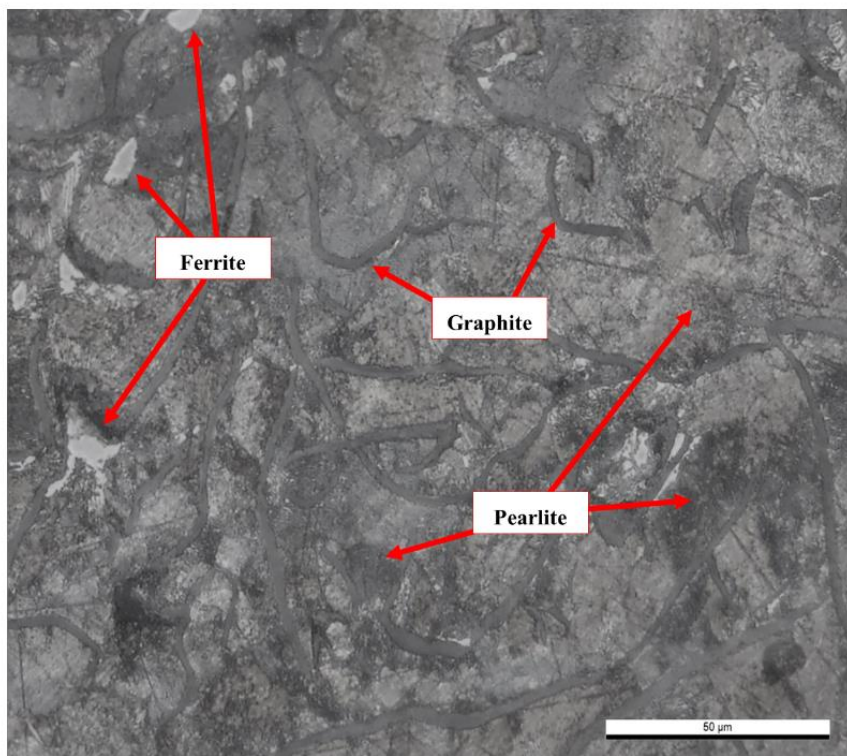
### **Counter-body characterization**

To better understanding of the tribological properties, the characterization of the counter-body material is extremely important. This way the mechanisms of contact could be better studied considering both parts of the contact.

The microstructure of the grey cast iron is constituted by a pearlite matrix, with some focus of ferrite and a graphite flake structure distributed by the matrix, as it can be seen in Figure 2. The grey cast iron has a hardness of 2.08 GPa which is quite low when compared to coatings produced in this work. Like it was expected this type of carbon iron is really good on reducing friction forces, mainly caused by the graphite dispersed on the matrix. The graphite as the property of solid lubrication as shown by Min Hyung et al. [28]. This property creates a coating on the surface of the material when in cinematic contact with another material, granting a decrease of the friction forces and being one of the main reasons why it is used so much on cylinder liners nowadays [29]. The chemical composition of the counter-body is presented in table 2. Another component of the material that is formed while machining is the manganese sulfide inclusions. These inclusions present on the matrix also actuate as solid lubricant, improving even more the tribological properties of the material during service [30, 31].

The honing performed to the lubricated tests was evaluated using the Abbot-Firestone curve shown in Figure 3, and as it can be seen, the probability of the peaks decreased, leaving behind just the middle plane and the valley zone, which is the point of this surface finishing process [32].





**Figure 2.** Micrography of grey cast iron EN GJL-300

**Table 2.** Chemical element table of grey cast iron EN GJL-300

Element	Carbon	Silicon	Manganese	Sulphur	Phosphorus	Others/ Alloying	Iron
Typical	2,95-3,45	2,1-2,9	0,55-0,75	0,04-0,07	0,1-0,2	Residual	Balance

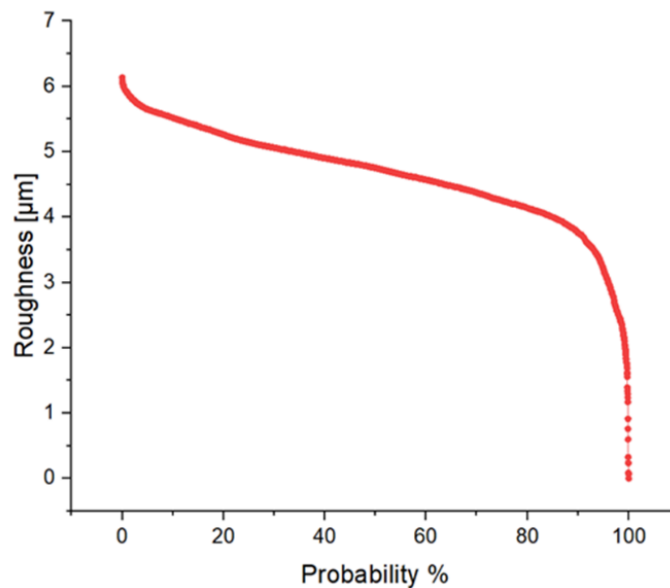


Figure 3. Abbot-Firestone curve of the ring honing

### Stribeck curves

The Hersey parameter is calculated by multiplying the oil viscosity ( $\eta$ ), considering the average temperature during tests, with velocity ( $v$ ), everything divided by the normal load ( $P$ ) per unit of contact length. Knowing that the normal load considered is the average of the normal load measured over each test. The contact width is 12 mm and the oil viscosity for 25 °C (average temperature during tests) is 120 mPa.s as it can be seen in figure 5. This means that on this work, the values from Hersey parameter change only with the velocity because this is the only parameter that is a variable for these tests. This is not completely true because the normal load that is measured by the sensor varies a little because of the residual misalignment of the ring outer surface, even though the ring was aligned with a comparator. Otherwise all the values of Hersey parameter, for the same velocities were all on the same coordinate axis, which is not true for this case.

The coefficient of friction (CoF) that appears in the Stribeck curve (figure 4) are the values that vary with the velocity that was pre-set for each test, allows to identify three possible stages on the Stribeck curve (boundary, mixed and hydrodynamic lubrication). The full film or hydrodynamic regime occurs at higher speeds and in this case the hydrodynamic pressure increases and the film thickness of oil is thick enough to separate the surface asperities, therefore the friction depends only on the oil properties and the way it interacts with the

surfaces. The mixed regime is where starts to exist mechanical contact between the two surfaces and the coefficient of friction values start to increase, mostly due to the inter-body that is the lubricant film being thinner and thinner, allowing some mechanical contact between the highest asperities. This is the regime that is the main study of this work, once it is where the materials in contact start to make difference. The last regime, named boundary lubrication regime, is where the load is mainly supported by contact between the two bodies. This type of regime only happens on the top dead center of the stroke and it will be presented further ahead [33].

Comparing now the results between the four different samples for the mixed regime of the stribeck curve (figure 4). For velocities above 0.04 m/s the results are practically the same, knowing that the small dissimilarities could be indexed to the experimental scatter.

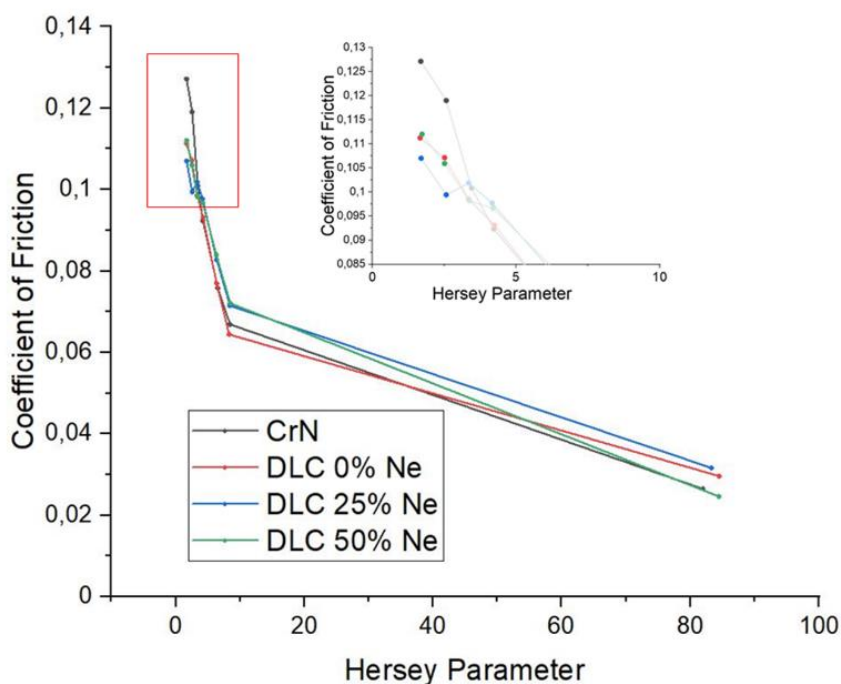


Figure 4. Stribeck curve of the lubricated block on ring tests

On the other hand, for velocities below 0.04 m/s the DLCs when compared with the CrN coatings present a CoF reduction of more than 12.6%. In this improvement, the DLC 25% Ne is the coatings with best result, achieving a reduction of 15.7% of the coefficient of friction. This represents a reduction of 3.77% of the total 24% friction losses of the internal combustion engine which is an important efficiency improvement and friction reduction of

the piston ring-liner contact. From this analysis it can be observed that the DLC coatings are indeed better in terms of coefficient of friction for velocities bellow 0.04 m/s.

### Oil viscosity

As said before, in the present study, the Hersey parameter changes was due to the variation of the velocity but if we vary the temperature of the oil, the viscosity will change too, so in figure 5 the viscosity decrease significantly with the temperature rise. Assuming a reducing of the viscosity for 20 mPa.s (with the used oil, this corresponds to 70 °C) the Stribeck curve is shifted to lower Hersey numbers, then increasing the velocities it could be concluded that the advantage of the DLCs compared to the CrN is still true for higher velocities when the viscosity is decreased. This is a theoretical prediction of the results considering the real internal combustion engine temperatures, that normally heat the oil up to 120 °C.

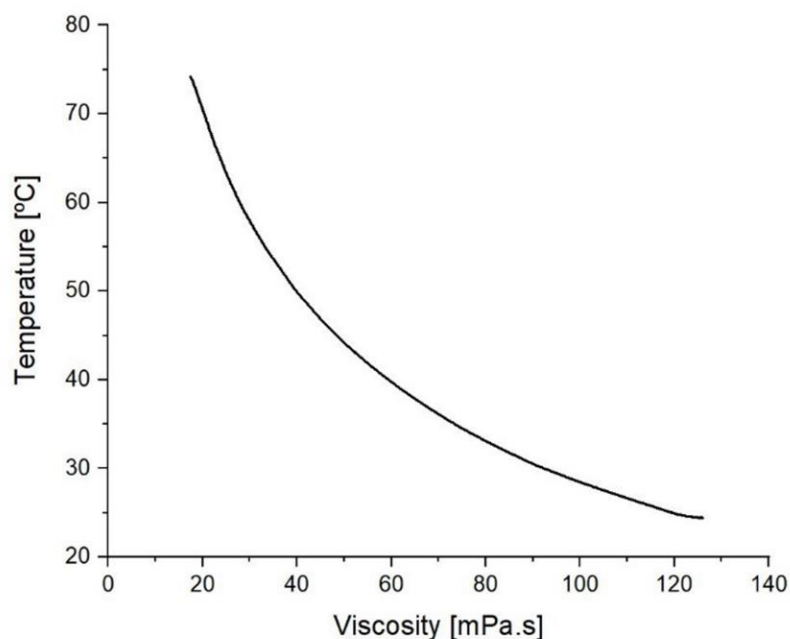
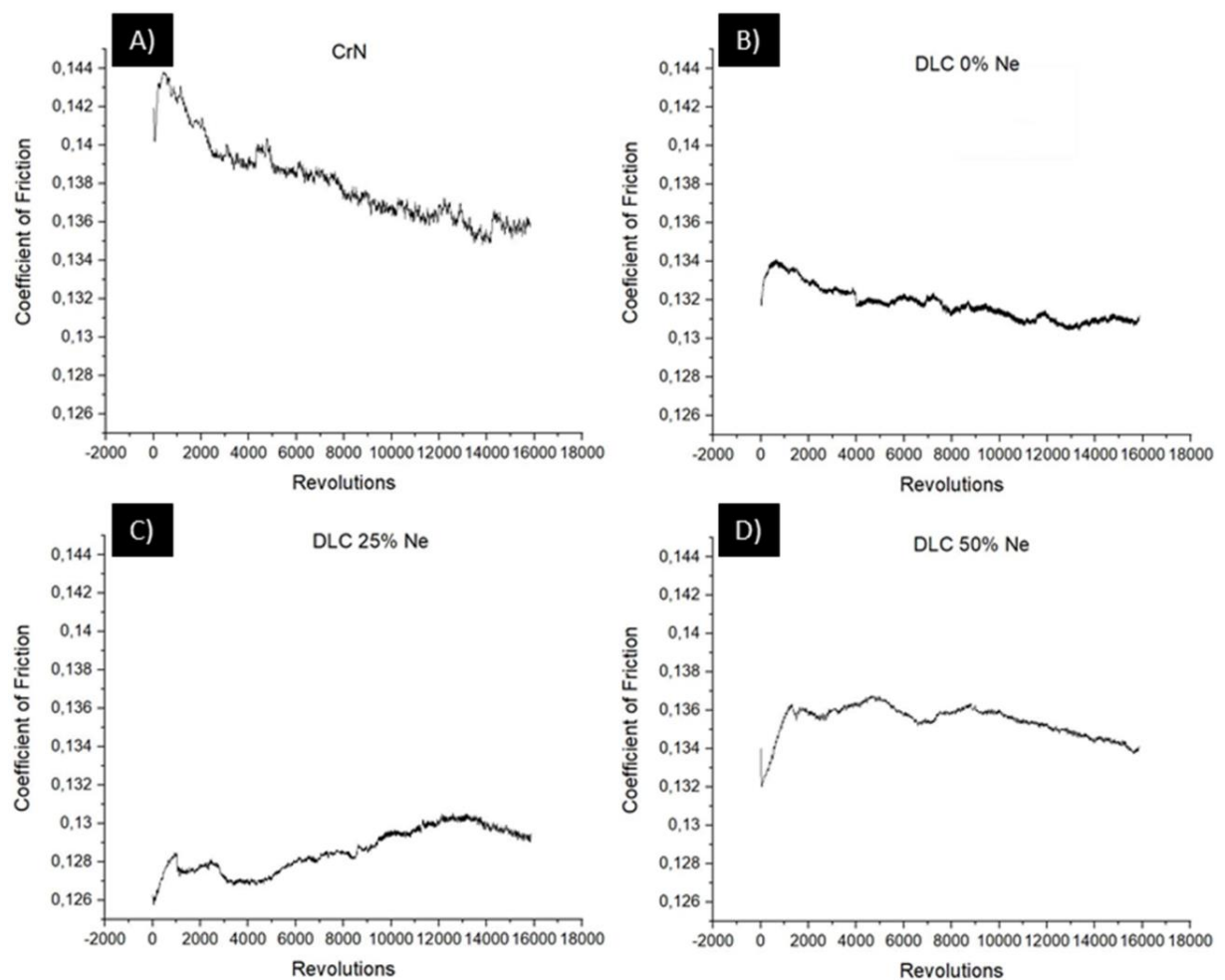


Figure 5. Variation of viscosity vs temperature of 10w-40 oil

## Boundary regime tests

When piston rings hit the top dead center of the stroke, the contact is on the boundary regime as it was shown by Bolander et al. [34]. Dry tests were performed in order to compare the performance of the films under the boundary regime.

The coefficient of friction values of the sliding tests under dry contact are displayed in figure 7 and, as it is noticeable, all tests have a running in period, where the surfaces start the contact and the asperities between the materials begin to wear, causing an increase of the friction coefficient.



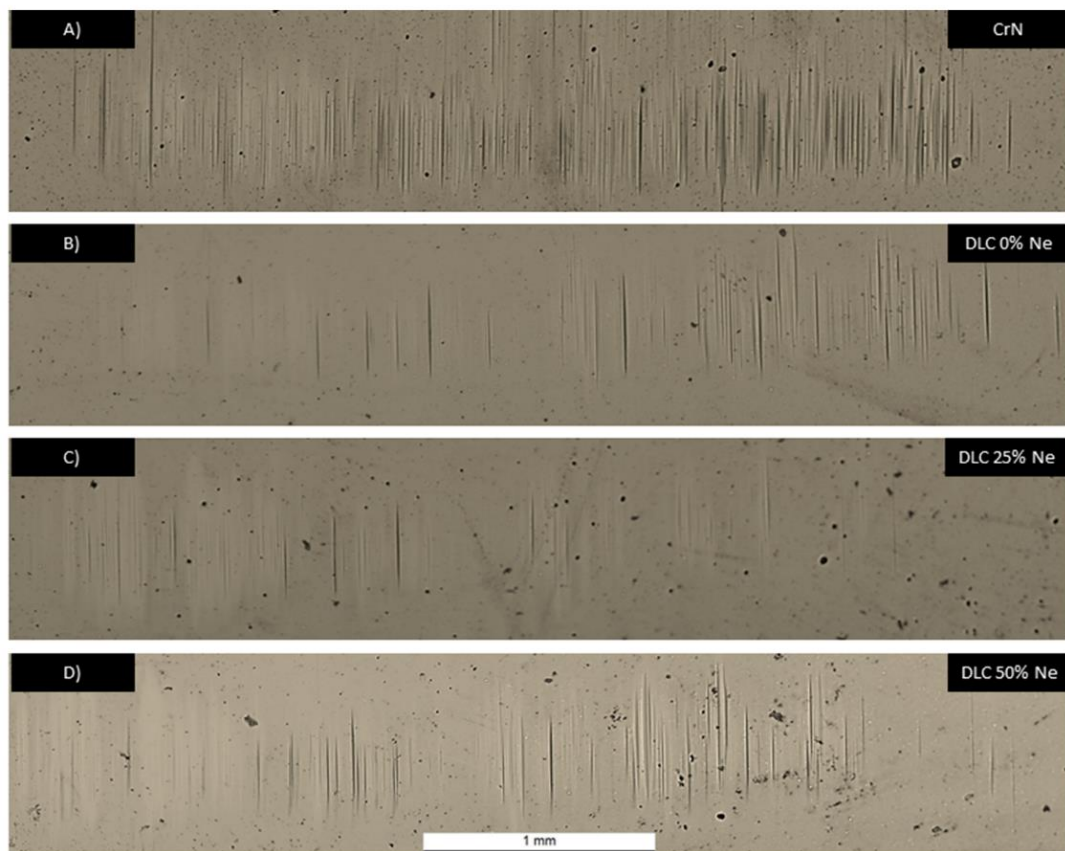
**Figure 6.** Coefficients of friction vs revolutions of the boundary regime tests for CrN and DLCs

After a while these values start to decrease until reach a steady state value. This happens once the surfaces are already without most of the major peaks, thus decreasing the friction

coefficient values. The CrN sample has a greater magnitude of friction coefficient values due to his higher roughness values (measured by profilometry), taking more time to stabilize. The DLCs stabilize faster and without so much amplitude between the friction coefficients, making more consistent runs and getting better adaptation to the grey cast iron counter body. Once again, the DLC 25% Ne has the best values with an average friction coefficient of 0,129 compared to the 0,138 of the CrN. Even though the DLC 25% Ne (figure 7) coefficient of friction values are relatively constant there is a slight increase of these values until it starts to drop again.

### **Wear analysis**

After the dry tests the wear of the different films was analyzed via optical microscopy and profilometry. Once the wear of this type of coating is difficult to achieve due to the great wear resistance it has, getting measurable wear wasn't possible, so the wear track images taken on an optical microscope were compared qualitatively. As it can be seen in figure 6, the wear of the films was superficial, forming just some scratches over the surface of the samples, instead of a well-defined wear tracks with some depth. Although the differences, once again between the films are visible and well-defined. The CrN coating is the most worn out, as it can be seen by the density of the scratches and its consistency. The DLC coatings held much better with wear tracks much thinner in width and smaller in length. The DLC coating that undiscussable resisted better to the test, was the DLC produced with 25% of Ne in the discharge gas, as the scratches on his surface are rarefied with just two small conglomerations. As it can be seen by the scale the wear tracks are almost unnoticeable to the naked eye, especially the DLC ones. Even though that were executed 5.8 Km of run, and the width of contact between the surfaces were 12 mm, the wear tracks are at a very small scale, as is expected for this type of low friction materials. The results for the DLC 25% Ne are very consistent and in this case the amount of wear observed shows that the life span of piston rings made out with this coating could increase a lot.



**Figure 7.** Wear tracks done on boundary regime of block-on-ring tests

Along and outside the wear tracks, some roughness parameters were taken, knowing that the wear on the samples was not consistent and these values are more of a global view of the wear tracks than a precise representation of them, mainly because the roughness varies a lot when measured on different places of the wear track. For the  $R_a$  the values (table 3) tend to increase on the wear track due to the formation of more valleys, this happens for all the samples as it can be seen by the ratio calculated for each sample. This ratio is the quotient between the original value and the roughness assessed over the wear track and if it is smaller than 1 it means that the sliding effect increased the surface roughness on the wear track and if it is higher than 1 represents the opposite (table 3). The  $R_k$  follows the same trend as it represents an increase on average height of the medium plan. On the wear track the  $R_{pk}$  values are smaller because when the surfaces enter in contact the peaks of the asperities are

the first portion to suffer worn. On the other hand, the  $R_{vk}$  parameter increases inside the wear track and this is caused by the peaks that when in contact with the surface create more valleys and larger ones. Now specifically comparing the results between the different samples, the CrN has higher roughness parameters due to deeper and more pronounced wear tracks. The outside surface roughness of the CrN is higher than DLCs due to the more compacted amorphous structure of the DLCs. The DLC 25% Ne as the smallest roughness parameters compared to the other DLCs, which was already seen by the comparison between the wear track measures. The average of the roughness parameters for each sample are  $0.1188 \mu\text{m}$  for CrN,  $0.0817 \mu\text{m}$  for DLC 0% Ne,  $0.0577 \mu\text{m}$  for DLC 25% Ne and  $0.0665 \mu\text{m}$  for the DLC 50% Ne.

**Table 3.** Comparison of the roughness parameters inside and outside the wear tracks

Deposition	CrN			DLC 0% Ne			DLC 25% Ne			DLC 50% Ne		
	Inside	Outside	ratio	Inside	Outside	ratio	Inside	Outside	ratio	Inside	Outside	ratio
Wear track												
$R_a$	0.088	0.053	0.6	0.061	0.053	0.9	0.040	0.030	0.7	0.054	0.035	0.6
$R_k$	0.289	0.162	0.6	0.147	0.149	1.0	0.111	0.061	0.6	0.135	0.096	0.7
$R_{pk}$	0.037	0.156	4.2	0.029	0.030	1.0	0.029	0.057	1.9	0.031	0.049	1.6
$R_{pk}$	0.091	0.075	0.8	0.116	0.070	0.6	0.073	0.061	0.8	0.077	0.055	0.7



## Conclusions

The results are consistent about the better performance achieved by the DLC 25% Ne. For lubricated contact in mixed regime the DLC 25% Ne outperformed the other coatings achieving a reduction of 3.77% of the 24% total piston rings friction losses. On boundary regime tests the results were clearly better for DLC 25% Ne, achieving an average coefficient of friction of 0,129. Relatedly to the wear tracks this DLC showed the less wear of the samples analyzed which was proved by the profilometry roughness values that were the lowest of them all.

This study showed the benefits of DLCs deposited in Ar-Ne plasma with HiPIMS power supply. In particular the DLC deposited with 25% Ne have better tribology properties being a good alternative to the widely used CrN and even to the DLCs only deposited by HiPIMS in pure Ar plasma.

## Acknowledgements

This research is sponsored by FEDER funds through the program COMPETE – Programa Operacional Factores de Competitividade – and by national funds through FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, under the projects UIDB/00285/2020, HardRings (AAC n.º02/SAICT/2017, projeto n.º29122) and GREENCOAT-M-ERA-NET2/0014/2016.

## References

- [1] S. Tung and S. Tseregounis, "An investigation of tribological characteristics of energy conserving engine oils using a reciprocating bench test," *SAE Technical Paper*, 2000.
- [2] U. Wallfahrer and L. Bowen, "High performance semisynthetic automotive engine oils using polymer esters as an antiwear booster," *Lubrication engineering*, pp. 23-28, 1998.
- [3] A. Morina and A. Neville T. Haque, "Influence of friction modifier and antiwear additives on the tribological performance of a non-hydrogenated DLC coating," *Surface and coating technologies*, vol. 204, pp. 4001-4011, 2010.
- [4] J. J. Moore, W. D. Sproul, B. Mishra, Z. Wu and J. Wang J. Lin, "The Structure and Properties of Chromium Nitride Coatings Deposited Using dc, Pulsed dc and Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering," *Surface and Coating Technology*, vol. 204, pp. 2230-2239, 2010.
- [5] C. Donnet and A. Erdemir J. Fontaine, "Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings," *Tribology of diamond like carbon films*, pp. 139-154, 2008.

- [6] H. Rahnejat, B. Fitzsimons and D. Dowson R. Rahmani, "The effect of cylinder liner operating temperature on frictional loss and engine emissions in piston ring conjunction," *Applied Energy*, pp. 568-581, 2017.
- [7] P. Andersson and A. Erdemir K. Holmberg, "Global energy consumption due to friction in passenger cars," *Tribology International*, vol. 47, pp. 221-234, 2012.
- [8] R. Jacobs, "Industrial development of carbon-based coatings," in *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, 2017.
- [9] J. Robertson, Plasma deposition of diamond-like carbon, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 01AF01.
- [10] A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. Brown, et al., Density,  $sp^3$  fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by X-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 11089.
- [11] A. Grill, Diamond-like carbon: state of the art, *Diam. Relat. Mater.* 8 (1999) 428–434.
- [12] M. Tucker, R. Ganesan, D. McCulloch, J. Partridge, M. Stueber, S. Ulrich, M. Bilek, D. McKenzie, N. Marks, Mixed-mode high-power impulse magnetron sputter deposition of tetrahedral amorphous carbon with pulse-length control of ionization, *Journal of applied physics* 119(15) (2016) 155303.
- [13] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, *Surface and Coatings Technology* 204(11) (2010) 1661-1684.
- [14] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M.A. Raadu, J.T. Gudmundsson, U. Helmersson, On the film density using high power impulse magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 205(2) (2010) 591-596.

- [15] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, *Thin solid films* 513(1-2) (2006) 1-24.
- [16] K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mráz, J. Schneider, H. Zoubos, P. Patsalas, Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology* 206(10) (2012) 2706-2710.
- [17] B. DeKoven, P. Ward, R. Weiss, DJ Christie, RA Scholl, WD Sproul, F. Tomasel, and A. Anders, *Proceedings of the 46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters*, 2003.
- [18] A. Aijaz, K. Sarakinos, D. Lundin, N. Brenning, U. Helmersson, A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges, *Diamond and related materials* 23 (2012) 1-4.
- [19] A. Aijaz, F. Ferreira, J. Oliveira, T. Kubart, Mechanical properties of hydrogen free diamond-like carbon thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering with Ne, *Coatings* 8(11) (2018) 385.
- [20] K. Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer, M. Engels, Synthesis of aC coatings by HPPMS using Ar, Ne and He as process gases, *Surface and Coatings Technology* 308 (2016) 80-89.
- [21] Ferreira, F., Serra, R., Cavaleiro, A., & Oliveira, J. (2019). Diamond-like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering in Ar-Ne discharges. *Diamond and Related Materials*, 98, 107521.
- [22] Vilhena, L. M., Ramalho, A., & Cavaleiro, A. (2017). Grooved surface texturing by electrical discharge machining (EDM) under different lubrication regimes. *Lubrication Science*, 29(7), 493-501.
- [23] M. Pusterhofer, F. Summer, D. Wuketich, F. Grün, Development of a model test system for a piston ring/cylinder liner-contact with focus on near-to-application seizure behaviour, *Lubricants*. 7 (2019). <https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS7120104>.

- 
- [24] Hertzian Contact Stress Calculator, (n.d.).  
<https://amesweb.info/HertzianContact/HertzianContact.aspx> (accessed August 30, 2020).
- [25] The best 10w 40. Which engine oil is better: synthetics or semi-synthetics, (n.d.).  
<https://cfrs.ru/en/remont/luchshee-10w-40-kakoe-motornoe-maslo-luchshe-sintetika-ili-polusintetika.html> (accessed August 30, 2020).
- [26] R.B. Zipin, Analysis of the Rk surface roughness parameter proposals, *Precis. Eng.* 12 (1990) 106–108. [https://doi.org/10.1016/0141-6359\(90\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0141-6359(90)90036-X).
- [27] Surface roughness [https://en.wikipedia.org/wiki/Surface\\_roughness](https://en.wikipedia.org/wiki/Surface_roughness) (accessed at 01/09/2020 at 14:32)
- [28] M.H. Cho, J. Ju, S.J. Kim, H. Jang, Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>) for automotive brake friction materials, *Wear.* 260 (2006) 855–860. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.04.003>.
- [29] R. Ghasemi, L. Elmquist, Cast iron and the self-lubricating behaviour of graphite under abrasive wear conditions, 10th Inter. Symp. Sci. Process. Cast. Iron. – SPCI10. (2014) 1–7.
- [30] R. Evans, Selection and testing of metalworking fluids, *Metalwork. Fluids Cut. Grind. Fundam. Recent Adv.* (2012) 23–78. <https://doi.org/10.1533/9780857095305.23>.
- [31] R. Gundlach, M. Meyer, L. Winardi, Influence of Mn and S on the properties of cast iron Part III - Testing and analysis, *Int. J. Met.* 9 (2015) 69–82. <https://doi.org/10.1007/BF03355617>.
- [32] M.C. Salcedo, I.B. Coral, G.V. Ochoa, Characterization of surface topography with Abbott Firestone curve, *Contemp. Eng. Sci.* 11 (2018) 3397–3407. <https://doi.org/10.12988/ces.2018.87319>.
- [33] S. Ochi, S. Kato, C. Leppold, T. Morita, M. Tsubokura, T. Oikawa, R. Shineha, Y. Kanazawa, M. Fujiwara, Can a disaster affect rheumatoid arthritis status? A

retrospective cohort study after the 2011 triple disaster in Fukushima, Japan, *Int. J. Rheum. Dis.* 21 (2018) 1254–1262. <https://doi.org/10.1111/1756-185X.13301>.

[34] N.W. Bolander, B.D. Steenwyk, F. Sadeghi, G.R. Gerber, Lubrication regime transitions at the piston ring-cylinder liner interface, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 219 (2005) 19–31. <https://doi.org/10.1243/135065005X9664>.