



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Hélder Martinho Gonçalves Figueira da Silva

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO
COMPORTAMENTO MECÂNICO E TRIBOLÓGICO
DE REVESTIMENTOS
DLC DOPADOS PARA APLICAÇÃO EM MOLDES
DE INJEÇÃO DE POLÍMEROS**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica na especialidade de Produção e Projeto, orientada pelo Professor Doutor Manuel António Peralta Evaristo e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Outubro de 2021

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Estudo e caracterização do comportamento mecânico e tribológico de revestimentos DLC dopados para aplicação em moldes de injeção de polímeros

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

Study and characterization of the mechanical and tribological behavior of doped DLC coatings for application in polymer injection molds

Autor

Hélder Martinho Gonçalves Figueira da Silva

Orientadores

Manuel António Peralta Evaristo

Carlos Wagner Moura e Silva

Júri

Presidente

Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho
Professora Associada da Universidade de Coimbra

Orientador

Professor Doutor Manuel António Peralta Evaristo
Investigador da Universidade de Coimbra

Vogais

Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes
Investigador da Universidade de Coimbra

Coimbra, outubro, 2021

Agradecimentos

O presente trabalho só foi possível graças à ajuda e apoio de várias pessoas durante todo o meu percurso académico pois, sem elas, não teria sido fácil alcançar este marco académico. A todas elas, as quais seria demasiado extensivo aqui enunciar, a minha mais profunda gratidão.

No entanto, a algumas delas, pela sua colaboração e apoio especial que me deram ao longo de todo este trabalho gostaria de agradecer particularmente:

Ao Dr. Manuel Evaristo, meu orientador, pelo acompanhamento, orientação e ajuda que forneceu ao longo de todo o percurso da realização deste trabalho.

Aos meus pais, Teresinha Silva e Martinho Silva, que sempre me apoiaram e incentivaram a perseguir aquilo que realmente queria.

Ao meu irmão, Célio Silva, que desde sempre lá esteve para mim e sempre me motivou durante todo o meu percurso escolar e académico. Sempre foi um exemplo para mim seguir o mesmo caminho que ele e sem o seu apoio não o conseguiria.

Resumo

O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento mecânico e tribológico dos revestimentos Diamond-Like Carbon (DLC) dopados para aplicação em moldes de injeção de polímeros. O desgaste das superfícies das cavidades dos moldes é um dos principais problemas encontrados no processamento de peças poliméricas, podendo afetar a qualidade das peças e/ou levar à falha do molde. Os revestimentos DLC são conhecidos por apresentarem excelentes propriedades mecânicas e características auto-lubrificantes, apresentando-se assim como uma solução promissora para este problema. Como tal, neste trabalho é avaliado o comportamento tribológico de revestimentos do tipo DLC dopados com: tungstênio (W), prata (Ag), silício (Si) e silício e oxigênio (SiO). Todos os revestimentos foram depositados por pulverização catódica do tipo magnetrão de corrente contínua (DCMS), com concentrações dos elementos metálicos entre os 10-15 %at. e, no caso do revestimento DLC-SiO com uma concentração de O aproximadamente duas vezes superior à do Si. Adicionalmente, foram depositadas intercamadas de crómio (Cr), com aproximadamente 300 nm de espessura, de forma a melhorar a adesão dos revestimentos aos substratos metálicos (aço M2).

Os revestimentos foram caracterizados relativamente à sua composição química, morfologia, espessura, propriedades mecânicas (dureza e módulo de Young reduzido), rugosidade superficial e comportamento tribológico. A introdução dos elementos dopantes na matriz do DLC provocou uma redução geral das propriedades mecânicas, com os revestimentos dopados com elementos formadores de carbonetos (DLC-W e DLC-Si) a apresentarem os valores mais altos de dureza e de módulo de Young reduzido. O comportamento tribológico dos revestimentos foi caracterizado em ensaios pino-disco (PD) contra esferas de aço (sistema Aço-DLC) e de policarbonato (PC) (sistema PC-DLC) de 10 mm de diâmetro. Estes dois sistemas foram avaliados segundo duas condições de temperatura, temperatura ambiente e 100 °C. O desgaste das esferas de aço foi analisado por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), com auxílio de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), enquanto que o desgaste das esferas de PC foi analisado por microscopia ótica.

Para o sistema Aço-DLC, com o aumento da temperatura dos ensaios para 100 °C, todos os revestimentos e respectivas esferas de aço apresentaram um aumento das taxas de desgaste. Os coeficientes médios de atrito (COF) mais baixos foram observados para os revestimentos DLC-Si e DLC-SiO, tanto à temperatura ambiente como a 100 °C. Estes dois revestimentos também foram os que menos desgastaram as esferas de aço. A análise SEM-EDS a ambas as esferas de aço utilizadas contra os revestimentos DLC-Si e DLC-SiO sugere a presença de óxidos de Si, sendo estes considerados como os responsáveis pelo baixo atrito e baixo desgaste provocado nas esferas. O revestimento DLC-W apresentou muitas variações de atrito em todos os ensaios realizados, nomeadamente quando testado a 100 °C, denotando alguma inconstância no seu comportamento tribológico. A formação de óxidos de tungstênio (WO₃) poderá ter sido a razão para este comportamento irregular.

Para o sistema PC-DLC foi testada uma amostra de aço não revestida com o intuito de comparar os resultados tribológicos desta com os dos revestimentos. Após os ensaios PD, não foi observado qualquer desgaste nos revestimentos, pelo contrário, os revestimentos apresentaram transferência de material proveniente da esfera. Os revestimentos DLC e DLC-W apresentaram os valores mais baixos de coeficiente de atrito à temperatura ambiente e a 100 °C, com o DLC a registar as evoluções mais estáveis do atrito e os valores mais baixos de atrito em ambas as condições de temperatura e a provocar o menor desgaste nas esferas de PC a 100 °C. Por outro lado, o revestimento DLC-W quando testado a 100 °C foi o que maior desgaste provocou na esfera de PC, apresentando um aumento substancial em relação ao ensaio realizado à temperatura ambiente. Como tal, para o sistema PC-DLC, o revestimento DLC foi o que apresentou o melhor desempenho tribológico, tanto à temperatura ambiente como a 100 °C. Supõe-se que a razão para este comportamento singular do revestimento DLC em relação aos restantes se deve à sua inércia química, propriedade que está relacionada com as ligações sp₃ do revestimento. A introdução de elementos dopantes provoca uma redução destas ligações, aumentando assim a reatividade entre os revestimentos DLC dopados e a esfera de PC, aumentando o atrito e o desgaste das esferas. Concluiu-se que o revestimento que apresenta o maior potencial para o estudo em causa, é o revestimento DLC. No entanto, é recomendado um estudo mais aprofundado e sob condições mais próximas das utilizadas na injeção de polímeros.

Palavras-chave: DLC, dopado, atrito, desgaste, comportamento tribológico.

Abstract

The aim of this work is to study the mechanical and tribological behavior of Diamond-Like Carbon (DLC) coatings for application in polymer injection molds. The wear of the mold cavities surfaces is one of the main problems encountered in the processing of polymeric parts, which can affect the quality of the parts and/or lead to mold failure. DLC coatings are known for having excellent mechanical properties and self-lubricating characteristics, thus presenting as a promising solution to solve this problem. Therefore, this work evaluates the tribological behavior of DLC-type coatings doped with: tungsten (W), silver (Ag), silicon (Si) and silicon and oxygen (SiO). All coatings were deposited by direct current magnetron sputtering (DCMS), with concentrations of metallic elements between 10-15 at.%, in the case of the DLC-SiO coating the O content is approximately the double of the Si. Additionally, interlayers of chromium (Cr), with approximately 300 nm thick, were deposited in order to improve the adhesion of the coatings to the metallic substrates (M2 steel).

The coatings were characterized concerning their chemical composition, morphology, thickness, mechanical properties (hardness and reduced Young's modulus), surface roughness and tribological behavior. The addition of doping elements into the DLC matrix caused a general reduction of the mechanical properties, with the carbide forming elements (DLC-W and DLC-Si) presenting the highest hardness values and reduced Young's modulus. The tribological behavior of the coatings was characterized by pin-on-disk (PD) tests against steel balls (Steel-DLC system) and polycarbonate (PC) balls (PC-DLC system), both with a diameter of 10 mm. These two systems were evaluated under two conditions of temperature, room temperature and 100 °C. The wear of the steel balls was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) with the aid of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), while the wear of the PC balls was analyzed by optical microscopy.

For the Steel-DLC system, with the increase of the test temperature to 100°C, all coatings and steel balls showed an increase in wear rates. The lowest average coefficients of friction (COF) were observed for the DLC-Si and DLC-SiO coatings, both at room temperature and 100 °C. Those were also the ones that showed the lowest wear of the steel

balls. SEM-EDS analysis of both steel balls used against the DLC-Si and DLC-SiO coatings suggest the presence of Si oxides, which are considered responsible for the low friction and low wear caused on the steel balls. The DLC-W coating showed many friction fluctuations in all tests performed, particularly when tested at 100 °C, showing some variations in its friction and wear resistance. The formation of tungsten oxides (WO₃) could have been the reason for this irregular behavior.

For the PC-DLC system, an uncoated steel sample was used as reference in order to compare its tribological results with those of the coatings. After the PD tests, no wear on the coatings was observed, on the contrary, the coatings showed the presence of transferred material from the sphere. The DLC and DLC-W coatings presented the lowest coefficient of friction values at room temperature and 100°C, with the DLC coating showing the most stable evolutions of friction and the lowest friction values at both temperature conditions and causing the lowest wear on PC balls at 100°C. On the other hand, the DLC-W coating tested at 100 °C was the one that caused the greatest wear on the PC ball, showing a substantial increase compared to the test performed at room temperature. Thus, the DLC coating showed the best tribological performance, at both temperatures. It is believed that the reason for this unique behavior of the DLC coating in relation to the others is due to its chemical inertness, a property that is related to the sp₃ bonds of the coating. The introduction of doping elements causes a reduction of those bonds, thus increasing the reactivity between the doped DLC coatings and the PC ball, which in turn increases friction and wear of the balls. It was concluded that the coating that presents the greatest potential for this study is the DLC coating. However, a more in-depth research, under conditions closer to those used in polymer injection, is recommended.

Keywords DLC, doped, friction, wear, tribological behavior.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos	1
1.3. Estrutura da dissertação	1
2. ESTADO DA ARTE	3
2.1. Tribologia e Engenharia de Superfícies	3
2.1.1. Processos de tratamento de superfícies em moldes de injeção de polímeros ..	4
2.2. Revestimentos	8
2.2.1. Revestimentos auto-lubrificantes sólidos	10
2.2.2. Revestimentos do tipo Diamond-Like Carbon (DLC)	11
2.2.3. Dopagem de revestimentos DLC	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Substratos e materiais	17
3.2. Equipamentos e procedimentos	18
3.2.1. Câmara de deposição por PVD Teer Coatings	18
3.2.2. NanoTest	19
3.2.3. Microscópio de Força Atómica (AFM)	19
3.2.4. Pino-Disco	20
3.2.5. Microscópio Ótico	21
3.2.6. Perfilómetro	21
3.2.7. Microscópio eletrónico de varrimento/Espectroscopia por Energia Dispersiva (SEM/EDS)	22
3.2.8. Condições dos ensaios Pino-Disco	23
3.3. Tratamento de dados	24
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	26
4.1. Características dos revestimentos	26
4.1.1. Composição química, morfologia e espessura	26
4.1.2. Dureza e Módulo de Young	28
4.1.3. Rugosidade	29
4.2. Caracterização tribológica	30
4.2.1. Coeficiente de atrito e taxa de desgaste do sistema Aço-DLC	30
4.2.2. Coeficiente de atrito do sistema PC-DLC	36
4.3. Análise dos mecanismos de atrito	39
4.3.1. Sistema Aço-DLC	40
4.3.2. Sistema PC-DLC	50
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
5.1. Conclusões	52

5.2. Trabalhos futuros.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
ANEXO A – Visão geral dos Tratamentos superficiais habitualmente utilizados em moldes de injeção de polímeros.....	65
ANEXO B – Materiais sólidos com capacidades auto lubrificantes.....	67
ANEXO C – Características gerais dos vários tipos de revestimentos DLC	69
APÊNDICE A – Condições utilizadas nos vários ensaios PD.....	71
APÊNDICE B – Imagens óticas das zonas de desgaste nas esferas e revestimentos para o sistema Aço-DLC.....	73
APÊNDICE C – Imagens óticas das zonas de desgaste nas esferas e revestimentos para o sistema PC-DLC.....	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Classificação dos processos padrão de tratamento de superfície [11].	4
Figura 2.2. Algumas das variantes do processo PVD comumente utilizadas na deposição de revestimentos [23].	7
Figura 2.3. Relação entre o desgaste e a dureza superficial e a influência de diversos tratamentos de superfície nessa relação [11].	8
Figura 2.4. Diagrama de fases ternário de sp ² , sp ³ e H que apresenta as zonas em que são obtidos os diversos tipos de DLC [32].	12
Figura 3.1. Representação esquemática dos ensaios tribológicos, adaptado de [48].	20
Figura 3.2. Amostra devidamente posicionada de forma a medir o perfil da pista de desgaste.	22
Figura 4.1. Imagens SEM das morfologias da secção transversal: a) DLC, b) DLC-W, c) DLC-Ag, d) DLC-Si, e) DLC-SiO, e respectivas morfologias da superfície, f) DLC, g) DLC-W, h) DLC-Ag, i) DLC-Si, j) DLC-SiO.	27
Figura 4.2. Representações topográficas 3D obtidas através do Gwyddion: a) DLC, b) DLC-W, c) DLC-Ag, d) DLC-Si, e) DLC-SiO.	30
Figura 4.3. Evolução do COF dos ensaios realizados com esferas de aço à temperatura ambiente: a) COF obtido inicialmente para cada um dos revestimentos para uma duração de 20 000 ciclos, b) COF obtido para os novos ensaios realizados com os revestimentos DLC e DLC-W para uma duração de 100 000 ciclos.	31
Figura 4.4. Evolução do COF dos ensaios realizados com esferas de aço a 100 °C: a) COF obtido inicialmente para cada um dos revestimentos para uma duração de 10 000 ciclos, b) COF obtido para os diferentes ensaios realizados ao revestimento DLC-W com uma duração de 11 300 segundos.	32
Figura 4.5. COF médio e taxas de desgaste para os ensaios realizados com esferas de aço à temperatura ambiente e a 100°C: a) COF médio, b) Taxas de desgaste dos revestimentos, c) Taxas de desgaste das esferas (camada de transferência impossibilitou a determinação do desgaste no caso do revestimento DLC-Ag)...	33
Figura 4.6. Determinação da área do perfil de desgaste através do Origin 2016, perfil referente a um dos varrimentos efetuados através do perfilómetro ao revestimento DLC-SiO, para o ensaio realizado a 100 °C e com duração de 10 000 ciclos.....	34
Figura 4.7. Fotografia obtida por SEM, em que é visível a formação de uma camada de transferência bem aderente à esfera de aço durante o ensaio com o revestimento DLC-Ag a 100 °C.	35
Figura 4.8. COF médio e taxas de desgaste para os diferentes ensaios realizados ao revestimento DLC-W com esferas de aço a 100°C: a) COF médio, b) Taxas de desgaste do revestimento, c) Taxas de desgaste das esferas.	36

- Figura 4.9. Evolução do COF dos ensaios realizados aos revestimentos com esferas de policarbonato (PC): a) Ensaios realizados à temperatura ambiente para uma duração de 10 000 ciclos, b) Ensaios realizados a 100 °C para uma duração de 5 000 ciclos. 38
- Figura 4.10. Representação gráfica dos COFs médios e das taxas de desgaste referentes aos vários ensaios realizados com esferas de PC à temperatura ambiente e a 100 °C: a) COFs médios, b) Taxas de desgaste determinadas para as esferas de PC. 39
- Figura 4.11. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC à Tamb com 100 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS. 41
- Figura 4.12. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC a 100 °C com 10 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS. 41
- Figura 4.13. Imagens SEM das camadas de transferência formadas nas esferas de aço após os ensaios PD com os revestimentos DLC-W à Tamb. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS: a) Análise SEM-EDS (20 000 ciclos), b) Análise SEM-EDS (100 000 ciclos). 43
- Figura 4.14. Imagens SEM das camadas de transferência formadas nas esferas de aço após os ensaios PD com os revestimentos DLC-W a 100 °C, com duração de 11 300 segundos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1 e 2 foram analisadas por EDS: a) Análise SEM-EDS (re = 18 mm), b) Análise SEM-EDS (re = 16 mm). 44
- Figura 4.15. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-Ag à Tamb com 20 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS. 45
- Figura 4.16. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-Ag a 100 °C com 10 000 ciclos, em que as composições químicas das zonas definidas pelos números 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS. 46
- Figura 4.17. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-Si à Tamb com 20 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2, 3 e 4 foram analisadas por EDS. 47
- Figura 4.18. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-Si a 100 °C com 10 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS. 48
- Figura 4.19. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-SiO à Tamb com 20 000 ciclos. A área

retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1 e 2 foram analisadas por EDS.	49
Figura 4.20. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-SiO a 100 °C com 10 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1 e 2 foram analisadas por EDS.	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Condições de deposição para os diversos revestimentos utilizados.	18
Tabela 4.1. Composição química, espessura e taxa de deposição dos revestimentos.	26
Tabela 4.2. Dureza e módulo de Young reduzido dos revestimentos, obtidos por nanoidentação.	29
Tabela 4.3. Valores da rugosidade média (Ra) dos revestimentos.	29

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A moldagem por injeção é um dos processos tecnológicos de manufatura mais importantes para a produção em larga escala de peças de vários formatos e dimensões [1], sendo este o processo mais utilizado para a produção de peças poliméricas [2]. No sector industrial a prioridade é procurar reduzir os ciclos de produção com o intuito de maximizar os lucros. No entanto, o alto custo aliado aos demais problemas que podem colocar em risco a performance dos moldes podem limitar a competitividade económica do processo [3]. Um dos principais problemas encontrados no processamento de peças poliméricas é o desgaste das superfícies das cavidades dos moldes, afetando a qualidade das peças obtidas e podendo mesmo levar à falha e conseqüente paragem do processo de injeção.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como finalidade encontrar uma solução que possa melhorar os problemas anteriormente descritos, com o intuito de aumentar a produtividade e a duração dos moldes. Das várias possibilidades existentes, desde procurar substituir o material de construção do molde por outro com propriedades superiores a tratamentos de superfície que procurem melhorar as propriedades superficiais das cavidades do molde, os revestimentos duros com características auto-lubrificantes são uma das opções. Deste modo, dos vários tipos de revestimentos que existem, vamos estudar um conjunto de revestimentos do tipo DLC com excelentes propriedades mecânicas e com características auto-lubrificantes, para verificar o que se melhor adequa à aplicação em causa.

1.3. Estrutura da dissertação

O presente trabalho é constituído por cinco capítulos. No primeiro, e atual capítulo, é efetuada uma breve introdução em que é apresentada a motivação e os principais objetivos deste trabalho. No segundo capítulo é efetuada uma revisão do estado da arte, colocando em perspetiva o conhecimento atual dos principais problemas alvos de análise e

as soluções encontradas para os mesmos. No terceiro capítulo são apresentados e descritos os vários materiais e métodos utilizados durante o procedimento experimental. No quarto capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos, procurando relacioná-los, quando possível, com os encontrados na literatura. Por fim, no quinto capítulo, são enunciadas as principais conclusões retiradas deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Tribologia e Engenharia de Superfícies

A tribologia é definida como a ciência e tecnologia de superfícies que estuda os fenómenos que ocorrem nas superfícies em contacto com movimento relativo entre si. Tem por objetivo minimizar o atrito e desgaste gerado durante o deslizamento entre superfícies, o que contribui para uma redução das perdas de energia por atrito e desgaste, permitindo assim economizar recursos e aumentar a eficiência energética dos processos [4], [5].

As principais falhas em engenharia ocorrem principalmente na superfície dos materiais, sendo causadas pelo desgaste, corrosão e fadiga, resultando em grandes perdas económicas anuais na ordem dos biliões de euros. Adicionalmente, a procura e/ou necessidade por propriedades únicas (elétricas, magnéticas, biocompatibilidade, revestimentos protetores, revestimentos auto-lubrificantes, etc.) e outras características (materiais mais leves, opções mais económicas, revestimentos protetores, modificações da superfície, etc.), apresentaram novos desafios ao mundo da engenharia. Como resultado, a engenharia de superfícies desempenha um papel fundamental nos desenvolvimentos tecnológicos da atualidade [6].

A engenharia de superfícies é a área responsável por desenvolver e aplicar processos de tratamentos de superfícies, com o intuito de modificar determinadas propriedades da superfície de um componente independentemente das do material base [7]. Esta área foca-se em melhorar propriedades das superfícies dos materiais como: resistência ao desgaste, à corrosão e à oxidação, propriedades tribológicas, mecânicas e elétricas, condutividade térmica e características estéticas [8]. Como tal, é evidente que a área da engenharia de superfícies surge com o intuito de solucionar os problemas encontrados nas mais variadas aplicações tecnológicas dos materiais.

2.1.1. Processos de tratamento de superfícies em moldes de injeção de polímeros

No processo de moldagem de injeção de polímeros, existem três mecanismos principais de desgaste que afetam as superfícies das cavidades dos moldes: abrasão, erosão e adesão [9], [10]. O desgaste destas superfícies pode afetar drasticamente a qualidade das peças obtidas e a produtividade do processo, o que, aliado ao alto custo dos moldes (tipicamente >100.000 €), pode dar origem a grandes perdas económicas no sector [3]. Estes e outros problemas podem ser solucionados com recurso a processos de tratamento de superfície. Na Figura 2.1 encontram-se categorizados diversos tratamentos de superfície atualmente disponíveis, sendo que os mais relevantes na fabricação de moldes são os processos térmicos, termoquímicos, eletroquímicos e físicos [11].

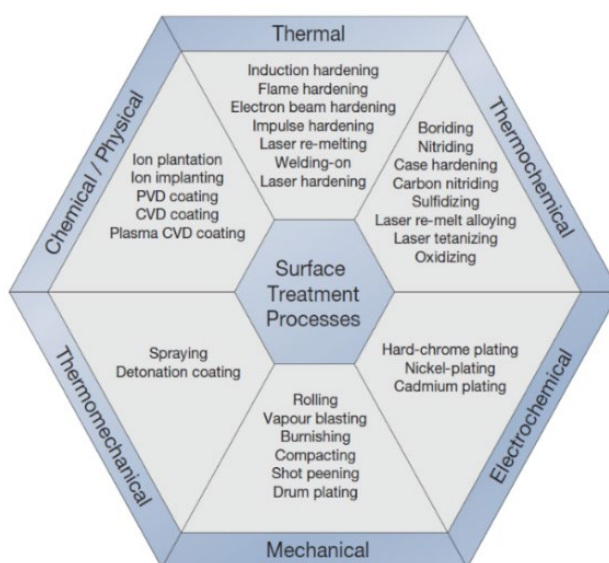


Figura 2.1. Classificação dos processos padrão de tratamento de superfície [11].

Estes processos levam a um aumento do custo de aquisição dos moldes, no entanto aumentam o tempo de vida e reduzem os custos associados à manutenção, especialmente em condições de trabalho mais severas. [12]. Uma visão geral de alguns dos tratamentos superficiais mais comuns pode ser consultada no Anexo A [11].

2.1.1.1. Processos térmicos

Os processos de endurecimento por tratamento térmico das superfícies geram camadas superficiais martensíticas através do aquecimento parcial da superfície até à fase austenítica, seguido de têmpera, sendo o teor de carbono do aço da zona que se pretende tratar do molde de pelo menos 0.25% p.p., de forma a impor a transformação metaestável de austenite dúctil para martensite dura [6], [11]. Estes processos apenas alteram a estrutura metalográfica da superfície tratada [13], sendo utilizados essencialmente para proteger as regiões do molde sujeitas a maior desgaste [11].

2.1.1.2. Processos termoquímicos

Os processos termoquímicos partilham algumas semelhanças com os processos térmicos, no sentido em que a dureza da superfície também é obtida pela austenização e têmpera, no entanto estes são caracterizados pela difusão adicional de carbono (*case hardening*), azoto (*nitriding*), azoto e carbono (*carbon nitriding*) e boro (*boriding*) [11]. Com estes processos é possível obter durezas aproximadamente dez vezes superiores aos processos térmicos [14] e, contrariamente a estes, provocam alterações na composição química nas superfícies tratadas [15].

2.1.1.3. Processos eletroquímicos

Os processos eletroquímicos, também comumente denominados por galvanoplastia, envolvem a deposição de revestimentos metálicos através de um processo de eletrólise [16]. A cromagem dura (*hard chrome plating*) tem sido um dos processos mais utilizados ao longo dos anos nos moldes com o intuito de melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão. A niquelagem com ausência de corrente elétrica (*chemical nickel plating* ou *electroless nickel plating*) também se apresenta como um processo extremamente útil, principalmente na proteção dos moldes contra a corrosão. Ambos os processos podem ser utilizados em simultâneo quando existe a necessidade de proteger os moldes tanto contra o desgaste como contra a corrosão. Nestas situações, é aplicado em primeiro lugar o processo de *chemical nickel plating*, seguido do processo de *hard chrome plating* [14]. Além do mais, apresentam a grande vantagem de não provocarem distorções ou alterações na estrutura

metalográfica dos moldes devido às baixas temperaturas utilizadas (cerca de 60° C ou 80° C) [11]. A utilização industrial em grande escala destes processos é muito limitada devido ao impacto ambiental que apresentam, havendo normas ambientais muito restritivas para o seu uso [17], [18].

2.1.1.4. Processos químicos e físicos

No que respeita aos processos químicos e físicos, os mais relevantes são os processos de deposição em fase de vapor, mais propriamente o de deposição química em fase de vapor, do inglês *chemical vapor deposition* (CVD), o de deposição física em fase de vapor, do inglês *physical vapor deposition* (PVD), e o de deposição química em fase de vapor assistida por plasma, do inglês *plasma assisted chemical vapor deposition* (PACVD). Estes processos têm vindo a ganhar cada vez mais popularidade devido aos constantes avanços que têm sofrido ao longo das últimas décadas, principalmente no que diz respeito à deposição de revestimentos duros [11]. São usualmente utilizados para depositar revestimentos finos e reproduzíveis (de alguns micrómetros ou menos) pois apresentam uma grande flexibilidade de materiais que se podem depositar e com excelente adesão. Têm também a capacidade de produzir revestimentos de alta pureza, com controlo preciso da microestrutura e com altas taxas de deposição [19]. Para além disso, estudos anteriores demonstraram que é possível obter moldes com elevadas resistências ao desgaste e peças moldadas com qualidade superficial superior devido à redução das forças entre peça-molde [20].

O CVD é um processo ativado por calor e baseia-se na reação de compostos químicos gasosos na superfície do substrato [6]. Os gases contendo o material a ser depositado são introduzidos numa câmara de reação onde condensam sob o substrato formando o revestimento [16]. Este processo é caracterizado por proporcionar revestimentos com alta resistência ao desgaste e com excelente adesão [11]. Contudo, este processo normalmente requer temperaturas de deposição na ordem dos 800 a 1200 °C [16], o que pode afetar as propriedades do material que se pretende revestir. Temperaturas desta ordem geralmente resultam em mudanças microestruturais indesejadas e, por exemplo, no caso dos aços, estes poderão provocar a transformação na fase austenítica em algumas zonas, levando à alteração

das propriedades mecânicas. Consequentemente, o processo de revestimento deve ser seguido por um tratamento térmico adequado de forma a otimizar as propriedades do substrato. Este facto estimulou o desenvolvimento do processo CVD com o objetivo de reduzir as temperaturas de deposição. O PAVCD foi um dos processos que surgiram desse desenvolvimento [7]. É um refinamento do processo CVD que permite utilizar temperaturas de deposição inferiores a 200 °C. Como resultado, o PACVD tem crescido em popularidade no revestimento de moldes de injeção de polímeros, uma vez que praticamente não há risco de distorção [11]. O uso de plasma na fase gasosa conduz à ionização e à dissociação do gás transportador dos elementos químicos, aumentando assim a reatividade química dos reagentes e simultaneamente fornecendo o calor necessário para a formação do revestimento, resultando numa operação a temperaturas mais baixas [6].

O PVD é um termo generalizado para descrever uma variedade de técnicas que permitem depositar revestimentos finos (filmes finos) [6] em que os átomos ou moléculas de um determinado material são vaporizados a partir de uma fonte sólida ou líquida, transportados na forma de um vapor condensando-se no substrato que se pretende revestir [21]. Este processo é extremamente versátil, pois permite depositar praticamente qualquer tipo de material (materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos) em substratos de praticamente qualquer material [22]. De uma forma genérica, o PVD pode ser dividido em dois processos principais dependendo da forma como as partículas são extraídas do alvo: pulverização catódica (*sputtering*) e evaporação (*evaporation*). Algumas das variantes de ambos são apresentadas na Figura 2.2 [23].

Sputtering		Evaporation	
Ions Beam		E-Beam	
Diode		Inductive	
Triode		Resistive	
Reactive Sputter Deposition		Arc	Stirred Random Cathodic Arc Deposition
Magnetron	RF- Radio Frequency DC- Direct Current MEP - Magnetically Enhanced Plasma UBMS - Unbalanced Magnetron Sputtering DMS – Dual Magnetron Sputtering HiPIMS/ HPPMS - High-Power Impulse/ Pulse Magnetron Sputtering		

Figura 2.2. Algumas das variantes do processo PVD comumente utilizadas na deposição de revestimentos [23].

Tanto o processo PACVD como o PVD apresentam-se como uma solução promissora para o revestimento de moldes de injeção de polímeros devido às temperaturas de processo relativamente baixas, que no máximo vão até aos 550 °C e ao grande número de materiais de revestimento disponíveis. Uma grande diversidade de moldes são atualmente tratados por estes processos de uma forma quase perfeita, sem alterações dimensionais relevantes e com formação de camada uniforme protetora. O que resultou em algumas melhorias decisivas, como uma melhor resistência ao desgaste do molde ao processar plásticos abrasivos e seus aditivos, melhor resistência à corrosão, melhor comportamento de desmoldagem e redução da manutenção e limpeza [11].

A Figura 2.3, não só evidencia a relação entre a severidade do desgaste e a dureza superficial, como também a importância que os revestimentos apresentam no aumento da resistência ao desgaste comparativamente a outros tratamentos de superfície, com especial destaque para os processos de deposição em fase de vapor [11].

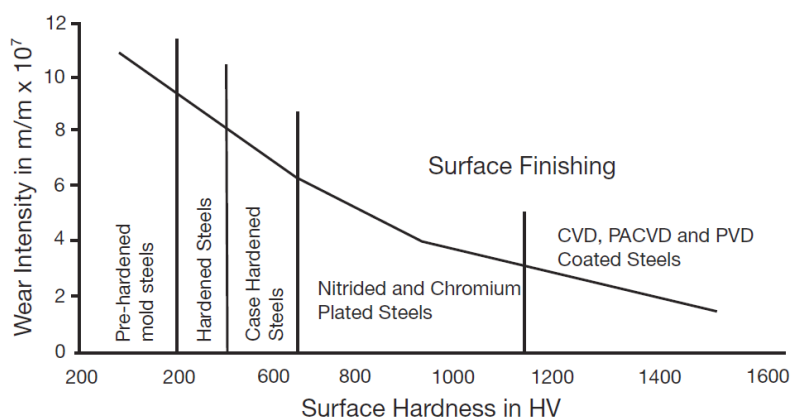


Figura 2.3. Relação entre o desgaste e a dureza superficial e a influência de diversos tratamentos de superfície nessa relação [11].

2.2. Revestimentos

Nas aplicações tribológicas, os revestimentos são essencialmente utilizados para controlar o atrito e o desgaste nas situações em que os materiais e lubrificantes convencionais não conseguem responder de forma eficaz às solicitações a que estão sujeitos. Estes podem ser

classificados como revestimentos duros (dureza superior a 10 GPa) ou macios (dureza inferior a 10 GPa). Os revestimentos duros são preferencialmente utilizados para prevenir o desgaste em aplicações tribológicas com cargas elevadas e/ou a altas temperaturas (até 1000 °C ou mais) [19]. Alguns dos materiais tipicamente utilizados para esse efeito são os nitretos, carbonetos, boretos, óxidos e cerâmicos duros. Relativamente aos revestimentos macios, estes distinguem-se por serem bons lubrificantes sólidos e exibirem baixos coeficientes de atrito. Alguns exemplos clássicos deste tipo de revestimentos são os polímeros (p.ex., poliamidas, elastómeros, politetrafluoretileno), metais macios (p.ex., prata, ouro, chumbo, níquel) e sólidos lamelares (p.ex., grafite, bissulfureto de molibdênio, nitreto de boro hexagonal) [24], [25]. Uma das grandes vantagens dos revestimentos é a possibilidade de melhorar, de forma económica, as propriedades de um material barato ao revesti-lo com um material não convencional de alto desempenho [22]. Isto ocorre especialmente no caso dos filmes finos devido ao contínuo desenvolvimento dos diversos processos de deposição, levando estes processos a apresentarem um grande interesse a nível industrial, apresentando-se como excelentes soluções para a redução do desgaste e atrito, mesmo a altas temperaturas [26]. Além disso, apresentam a grande vantagem de não alterarem as dimensões de um determinado componente uma vez que as espessuras dos revestimentos são geralmente muito reduzidas (na ordem de poucos micrómetros) e inferiores às tolerâncias dimensionais desse componente [27].

Os revestimentos duros típicos são amplamente utilizados a nível industrial para prevenir o desgaste de diversos componentes, principalmente ferramentas de corte e de conformação. No entanto, apresentam uma baixa capacidade na redução do atrito, o que pode levar a um rápido desgaste da superfície oposta devido a efeitos abrasivos. Para além disso, podem apresentar problemas de adesão o que implica o desenvolvimento de intercamadas para melhorar a adesão aos substratos. No caso das ferramentas de corte, o facto dos revestimentos não possuírem baixos valores de atrito não é tão crítico, no entanto elevados valores de atrito em determinadas aplicações, nomeadamente em motores e maquinaria geral onde haja contacto de superfícies em deslizamento pode originar a ocorrência de falhas catastróficas do equipamento. Uma solução encontrada para este tipo de situações são os revestimentos duros

com características auto-lubrificantes que, não só apresentam durezas elevadas, mas também coeficientes de atrito muito reduzidos [28].

2.2.1. Revestimentos auto-lubrificantes sólidos

Existem diversos materiais sólidos que apresentam características auto-lubrificantes, desde metais macios como a prata (Ag) e o ouro (Au) aos sólidos lamelares como a grafite e o bissulfureto de molibdênio (MoS_2). Os lubrificantes sólidos mais comuns podem ser consultados na tabela do Anexo B. Estes materiais apresentam propriedades lubrificantes muito superiores aos revestimentos de materiais duros. No entanto, como pode constatar no Anexo B, os diversos materiais apresentam uma larga gama de valores de coeficiente de atrito. Isto deve-se ao facto de não existir nenhum lubrificante que consiga proporcionar baixos coeficientes de atrito para uma ampla gama de condições de ensaio, como, temperaturas e atmosfera, velocidade de deslizamento e carga. Um exemplo desta situação são os sólidos lamelares cujas propriedades de baixo atrito são dependentes das condições tribológicas de ensaio e ambientais. No caso do MoS_2 , o coeficiente de atrito é afetado adversamente pela humidade, enquanto que no caso da grafite verifica-se o oposto, isto é, na presença de humidade na atmosfera ocorre uma melhoria da lubrificação destes materiais. Além disso, ambos tendem a oxidar quando utilizados a temperaturas acima dos 400°C . Por outro lado, o MoS_2 está entre os materiais de menor atrito conhecidos quando utilizados em ambientes secos ou em vácuo. [29].

Os sólidos lubrificantes eram tipicamente utilizados sob a forma de pós ou de aglomerantes para conferir lubricidade, sendo muitas das vezes usados como aditivos em óleos ou massas lubrificantes. Porém, com os desenvolvimentos dos processos de deposição de revestimentos, atualmente estes são preferencialmente utilizados sob a forma de filmes finos, apresentando melhor resistência ao desgaste sem uma redução significativa das propriedades de lubrificação para a maioria das aplicações modernas. Esta preferência advém da capacidade dos processos de deposição avançados, como PVD e PACVD, em produzir filmes com boa adesão ao substrato, microestruturas densas, espessuras uniformes e grande durabilidade [29],

[30]. Foi através destes processos que, por volta dos anos 80, se tornaram disponíveis no mercado os revestimentos sólidos auto-lubrificantes de baixo atrito de carbono amorfo, designados por diamond-like carbon (DLC) e também de revestimentos de baixo atrito tendo nos seus constituintes MoS_2 . Desde então que há um especial interesse no desenvolvimento de revestimentos do tipo DLC devido às propriedades tribológicas excepcionais que estes apresentam, consoante as técnicas de deposição e o sistema tribológico em que se pretende aplicar [31].

2.2.2. Revestimentos do tipo Diamond-Like Carbon (DLC)

DLC é um termo genericamente utilizado para descrever uma classe de revestimentos de carbono amorfo. O carbono como material sólido pode existir com diferentes arranjos atómicos e ligações (alótropos). Na estrutura do diamante, os átomos de carbono estão ligados por ligações covalentes sp^3 num arranjo tridimensional tetraédrico, enquanto que na grafite, os átomos de carbono estão ligados por ligações covalentes sp^2 num arranjo lamelar hexagonal com ligações fracas do tipo Van der Waals entre lamelas. Estas são as duas formas alotrópicas naturais e mais comuns do carbono. DLC é uma família de materiais de carbono amorfo metaestável que consiste em uma rede de átomos de carbono com uma mistura de ligações sp^3 e sp^2 , conciliando desta forma a alta dureza do diamante (100% sp^3) e o baixo atrito da grafite (100% sp^2) [27]. Os vários tipos de DLC estão representados esquematicamente através de um diagrama de fases ternário, como exibido na Figura 2.4. Este diagrama permite identificar de forma conveniente as zonas em que são obtidos os diversos tipos de DLC, juntamente com as respetivas percentagens de sp^2 , sp^3 e hidrogénio (H) [32].

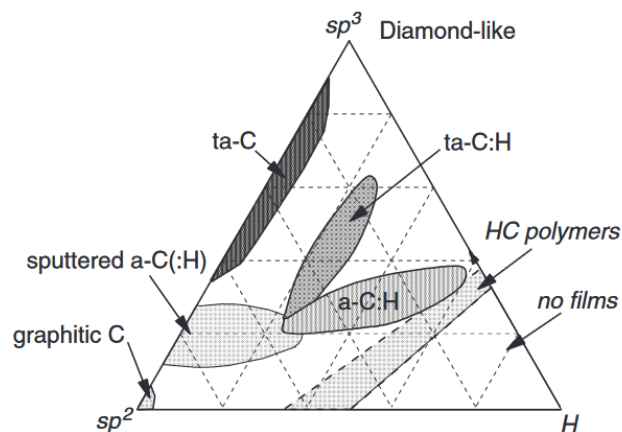


Figura 2.4. Diagrama de fases ternário de sp^2 , sp^3 e H que apresenta as zonas em que são obtidos os diversos tipos de DLC [32].

O diagrama contém três regiões de particular interesse no que toca aos revestimentos DLC. A região ao longo do eixo da esquerda, com percentagem de H negligível, é maioritariamente composta por carbono amorfo (a-C) quando as ligações são predominantemente sp^2 e por carbono amorfo tetraédrico (ta-C) para grandes percentagens de sp^3 . Temos ainda uma outra forma de a-C com ligações sp^2 na ordem dos 100%, tipicamente denominada de carbono vítreo (ou amorfo), não sendo considerado DLC, mas sim frequentemente conhecido por GLC (*Graphitic Like Carbon*). Na parte inferior direita temos uma outra região, onde o conteúdo de H é tão grande que o material não é capaz de formar uma rede totalmente ligada, formando apenas moléculas de gás. Por fim, entre as duas regiões já mencionadas e para uma quantidade significativa de H, temos os denominados DLC hidrogenados, o carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e o carbono amorfo tetraédrico hidrogenado (ta-C:H) [27], [32]. Os revestimentos de a-C e ta-C são tipicamente obtidos por deposição catódica, enquanto que os hidrogenados são tipicamente obtidos por PACVD [32]. De uma forma geral, as propriedades dos revestimentos DLC são determinadas pelo teor em hidrogénio, pelo rácio de ligações sp^3/sp^2 e pelo elemento dopante, se incorporado [27]. No Anexo C encontra-se uma visão geral das características dos revestimentos DLC (hidrogenados e não hidrogenados) [33].

Os primeiros revestimentos duros de carbono amorfo foram depositados em 1953 por Schmellenmeier, sendo o termo DLC introduzido por Aisenberg e Chabot em 1974. Desde então que os revestimentos DLC foram alvo de diversos desenvolvimentos [27].

As características únicas que os revestimentos do tipo DLC apresentam simultaneamente como elevada dureza, baixo atrito, elevada estabilidade química faz com que estes sejam os mais apropriados para uma grande variedade de aplicações tribológicas, desde lâminas de barbear a componentes aeroespaciais, mas também para diversas outras aplicações como sistemas óticos, elétricos e biomédicos [27], [34]. Os revestimentos DLC apresentam excelentes propriedades tribológicas com baixo coeficiente de atrito ($<0,2$) e baixas taxas de desgaste ($<10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$) [35].

Apesar das excelentes propriedades e características assinaláveis dos revestimentos do tipo DLC, estes também apresentam algumas características que limitam a sua aplicação, nomeadamente a sua fraca adesão aos substratos e a baixa estabilidade térmica [27]. Como tal, têm sido realizados diversos estudos ao longo das últimas décadas que procuram explorar novas formas de melhorar a adesão, alargar as condições em que os revestimentos apresentam um bom desempenho tribológico, em particular a altas temperaturas, aumentando assim a vida útil dos revestimentos. No que respeita à adesão dos filmes, esta é essencial para a maioria das aplicações tribológicas, caso contrário os filmes podem delaminar prematuramente da superfície devido às altas forças normais e/ou de corte a que estão sujeitos durante o contacto em deslizamento [36]. A capacidade destes filmes em estabelecer uma forte adesão depende da força das ligações adesivas entre o revestimento e o substrato. Um dos métodos encontrados para superar este problema, sendo atualmente um dos mais utilizados, consiste na utilização de uma camada de interface (intercamada) entre o substrato e o filme DLC. Verificou-se que a deposição prévia de uma intercamada fina (tipicamente 50-500 nm) sobre o substrato, de elementos formadores de carbonetos como o Si, Ti, W e Cr, permite melhorar a adesão [25], [27]. Relativamente à estabilidade térmica dos filmes DLC, quando expostos a condições de alta temperatura ($>200 \text{ }^\circ\text{C}$), estes sofrem oxidação, grafitação, desidrogenação e, em casos extremos, pode ocorrer delaminação espontânea ao perderem a sua capacidade de lubrificação [37]. No entanto, diversos estudos referem que a adição de outros elementos aos revestimentos

do tipo DLC (dopagem) permite melhorar várias propriedades do DLC, nomeadamente a estabilidade térmica dos filmes. [35], [38].

2.2.3. Dopagem de revestimentos DLC

A dopagem dos revestimentos DLC tem como principal objetivo adaptar ou controlar as várias propriedades desejáveis, tipicamente para um fim específico, e, assim, melhorar as características dos revestimentos como: estabilidade térmica, diminuição das tensões residuais, adesão ao substrato, tenacidade à fratura, propriedades elétricas e desempenho tribológico [27], [34]. Desta forma, é possível superar diversas das desvantagens presentes nos revestimentos do tipo DLC, tornando-os competitivos em relação a outras opções existentes, para uma maior gama de aplicações. De entre os inúmeros dopantes não metálicos já testados, os mais estudados são os elementos como Si, F, N, B e O. Relativamente à dopagem com elementos metálicos, uma grande variedade deles são alvo de estudo, incluindo Ti, Ta, Cr, W, Fe, Cu, Nb, Zr, Mo, Co, Ni, Ru, Al, Au e Ag. A adição de elementos metálicos deve ser limitada a concentrações entre 30 a 40 % at., isto porque concentrações superiores resultam num aumento de carbonetos duros e de fases metálicas que provocam maior desgaste abrasivo e adesivo e maiores coeficientes de atrito devido à diminuição significativa do carbono responsável pelos baixos valores de atrito e desgaste [25].

Os revestimentos DLC dopados com elementos metálicos são geralmente depositados por técnicas PVD, maioritariamente por pulverização catódica magnetrão (*magnetron sputtering*) [39], possibilitando que estes apresentem uma vasta gama de composições e estruturas. A otimização da combinação da composição e estrutura dos revestimentos apresenta alguns desafios dado implicar a variação dos parâmetros de deposição, mas, uma vez alcançada, os revestimentos DLC podem apresentar propriedades tribológicas promissoras [40]. A dopagem com Ag apresenta resultados encorajadores para aplicações biomédicas devido ao seu efeito antibacteriano e anticorrosivo [41], [42]. Além disso, a presença de Ag também permite melhorar a adesão dos filmes aos substratos e apresenta um bom desempenho tribológico para percentagens de Ag até, aproximadamente, 3 %at.. Para

teores de Ag superiores a 3 %at. há um aumento do desgaste e do coeficiente de atrito, tal facto deve-se a uma diminuição gradual da dureza dos filmes com o aumento do teor em Ag [43]. Um outro elemento interessante, e dos mais utilizados na dopagem dos revestimentos do tipo DLC, é o Si. A sua introdução na estrutura do revestimento influencia o comportamento tribológico, nomeadamente quando se pretende melhorar o desempenho a altas temperaturas, e altera também uma grande parte das propriedades dos filmes. Ong et al. apuraram que a introdução, e aumento da concentração de Si, nos filmes a-C provocava uma redução significativa das tensões residuais. Adicionalmente, verificaram que ocorreu uma redução da dureza e do módulo de elasticidade para concentrações de Si até 15 %at.. No entanto, para concentrações superiores ocorreu um aumento dureza e módulo de elasticidade, atingindo valores superiores aos iniciais (DLC puro) para a concentrações superiores a 32 %at. de Si [44]. Os filmes DLC-Si também promovem a redução do coeficiente de atrito ($< 0,1$) e do desgaste ($< 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) em ambientes húmidos e, normalmente, para tensões de contacto inferiores a 1 GPa. Para tensões superiores, os filmes DLC convencionais (a-C e a-C:H) apresentam comportamento tribológico superior [40]. Jantschner et al. investigaram o comportamento tribológico dos filmes a-C(Si) a altas temperaturas e observaram, para baixas concentrações de Si (< 5 %at.) e para temperaturas entre 240-450 °C, uma redução substancial do coeficiente de atrito (de 0,3 para $< 0,02$). Os autores destacaram o oxigénio como principal responsável por esta redução devido à oxidação das ligações Si-C na zona desgastada [45]. De entre os vários elementos dopantes metálicos o W é um dos mais estudados, principalmente pela sua capacidade em melhorar o comportamento tribológico dos revestimentos DLC a temperaturas elevadas [35]. Abou Gharam et al. estudaram o comportamento tribológico de revestimentos DLC-W contra esferas de Al em diferentes condições de temperatura (temperatura ambiente até 500 °C). Neste estudo obtiveram-se coeficientes de atrito de 0,2 à temperatura ambiente, seguido de um aumento considerável entre os 100 °C e os 300 °C, apresentando um valor médio na ordem dos 0,6 para esta gama de temperaturas. No entanto, com o aumento da temperatura para 400 °C e 500 °C o coeficiente de atrito diminuiu substancialmente, apresentando valores de 0,18 e 0,12, respetivamente. Este excelente comportamento tribológico deve-se à formação de camadas de óxido de tungsténio na

superfície do revestimento e à transferência destas camadas para o contra corpo de Al [46]. Banerji et al. também efetuaram uma análise do comportamento tribológico dos revestimentos DLC-W para um intervalo de temperaturas igual (25-500 °C), neste caso utilizando um contra corpo de Ti-6Al-4V. Os resultados tribológicos obtidos estão de acordo com os relatados anteriormente em [46], no sentido em que o coeficiente de atrito apresentou uma tendência semelhante. Neste caso foram obtidos coeficientes de atrito de 0,11-0,12 à temperatura ambiente, de 0,06 a 100 °C, de 0,46-0,54 entre 200 °C e 300 °C, de 0,07 e 0,08 às temperaturas de 400 °C e 500 °C, respectivamente [47].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são referidos e descritos os diversos materiais e equipamentos utilizados durante todo o processo experimental. Além disso, também são apresentadas as condições utilizadas nos ensaios tribológicos e os métodos utilizados para os caracterizar.

3.1. Substratos e materiais

Neste trabalho foram analisados um conjunto de cinco revestimentos diferentes, com base de carbono amorfo, depositados por PVD, mais propriamente por *direct current magnetron sputtering* (DCMS), sobre substratos de aço M2. Os revestimentos são o DLC não dopado, o DLC dopado com W (DLC-W), o DLC dopado com Si (DLC-Si), o DLC dopado com Si e O (DLC-SiO) e o DLC dopado com Ag (DLC-Ag). Antes das amostras de aço serem colocadas na câmara de deposição, estas são devidamente polidas. Para se obter o acabamento tipo espelho, as amostras metálicas são polidas com lixas de carboneto de silício com granulometrias decrescentes até se obter uma superfície com uma aparência fosca. Para se obter o acabamento final são usados panos de polimento com soluções impregnadas com partículas de diamante de 6 e 3 μm de tamanho, começando o processo com as partículas de maior granulometria. Todo o processo de polimento é efetuado numa polidora com um prato com 320mm de diâmetro com duas velocidades de rotação (150 e 300 RPM). Além das amostras de aço, amostras de Si mono-cristalino foram usadas para a caracterização dos revestimentos.

Para avaliar o comportamento tribológico dos revestimentos, foram utilizados dois materiais de contra corpo, esferas de aço 100Cr6 (AISI 52100) e esferas de policarbonato (PC), ambas com 10mm de diâmetro. Note-se que, apesar da aplicação pretendida ser direcionada ao contacto dos revestimentos com polímeros, o estudo do comportamento tribológico contra esferas de aço também apresenta alguma relevância para este trabalho, pois só assim é possível inferir a resistência ao desgaste dos revestimentos. Além disso, permite também averiguar a influência dos elementos dopantes no comportamento tribológico dos revestimentos sob condições semelhantes às dos polímeros.

3.2. Equipamentos e procedimentos

3.2.1. Câmara de deposição por PVD Teer Coatings

As deposições dos revestimentos foram efetuadas numa câmara de deposição por pulverização catódica do tipo magnetrão não balanceada de quatro cátodos da Teer Coatings, de acordo com as condições apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Condições de deposição para os diversos revestimentos utilizados.

Revestimento	Potência alvo de carbono (W)	Potência alvo de metal (W)	Polarização do substrato	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de O ₂ (sccm)	Tempo de deposição (min)
DLC	2x1750	-	-110V	46		470
DLC-W	2x1750	1000	-110V	46		80
DLC-Ag	2x1750	400	-110V	46		160
DLC-Si	2x1750	300	-50	35		180
DLC-SiO	2x1750	420	-50	35	16.5	150

Imediatamente antes das amostras serem colocadas dentro da câmara de deposição, estas são limpas sendo colocadas num banho em ultrassons de acetona e posteriormente de álcool etílico durante 15 minutos. Depois de colocadas as amostras na câmara de deposição esta é evacuada até se obter uma pressão inferior a 5×10^{-4} Pa.

O processo de deposição inicia-se com a limpeza em simultâneo dos alvos e substratos. Para tal é estabelecido um plasma numa atmosfera de argón a uma pressão de 5×10^{-1} Pa. Desta forma, inicia-se a limpeza dos alvos de carbono aplicando uma potência de 1500W em cada um dos alvos e nos substratos aplica-se uma tensão de polarização de -650V. Durante este processo o *shutter* está posicionado à frente dos alvos, para evitar a deposição de material vindo dos alvos nos substratos. Seguidamente procede-se à limpeza do alvo de Cr e do alvo com o elemento com que se vai dopar o revestimento. Para estes, no alvo de Cr aplica-se uma potência de 2000W e uma potência igual ou superior à utilizada na deposição, o *shutter* encontra-se posicionado em frente dos alvos, e a tensão de polarização

é também de -650V. A duração da limpeza dos alvos e substratos é de 40 minutos, 20 para cada conjunto de alvos.

Logo após o processo de limpeza por plasma, inicia-se a posição da intercamada de Cr, para tal aplica-se uma potência de 2000W no alvo de Cr e uma tensão de polarização dos substratos de acordo com os valores da Tabela 3.1, sendo a duração deste processo de 10 minutos. Sem que haja interrupção do plasma, durante 10 minutos, há um aumento gradual das potências dos alvos até se atingirem os valores listados na tabela, a potência no alvo de Cr é reduzida gradualmente até 0W durante este período. A duração total de deposição (intercamada e revestimento) de cada um dos revestimentos é a que consta na Tabela 3.1.

3.2.2. NanoTest

As propriedades mecânicas dos revestimentos, dureza e módulo de Young reduzido, foram avaliadas por nanoindentação (NanoTest, da MicroMaterials) usando um indentador piramidal de Berkovich. Para esse efeito, foi utilizada uma carga de 10 mN com o intuito de atingir profundidades de indentação inferiores a 10% da espessura dos filmes, de forma a minimizar a influência do substrato nos resultados obtidos. As indentações foram realizadas em amostras de Si mono-cristalino revestidas, sendo realizados para cada uma das amostras 2 conjuntos de 16 indentações, por forma a ter-se uma fiabilidade estatística do processo de medição.

3.2.3. Microscópio de Força Atómica (AFM)

A morfologia da superfície dos revestimentos foi analisada por Microscopia de Força Atómica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) (Bruker Innova) com uma ponta de SiN com raio nominal de 6 nm usada em modo *tapping*. Neste modo, o sistema de controlo mantém uma amplitude constante de oscilação durante o varrimento, sendo a topografia o resultado da variação da amplitude. Assim, foram efetuados dois varrimentos 10x10 µm da superfície de cada um dos revestimentos de forma a garantir a representação topográfica. A partir dos dados gerados através dos varrimentos de AFM, usando o software Gwyddion (versão 2.58) corrigiu-se o nivelamento da superfície e, seguidamente, as funções de correlação altura-altura, $H(r)$, nas direções X e Y e a função de autocorrelação 2D foram

calculadas. Por fim, através deste software, foram geradas várias representações topográficas da topografia das amostras em 3D e retirados os valores da rugosidade média (R_a).

3.2.4. Pino-Disco

Os ensaios tribológicos foram realizados através de um equipamento de pino-disco (PD) desenvolvido no laboratório. O princípio de funcionamento é idêntico ao que se encontra ilustrado na Figura 3.1, em que o comportamento tribológico dos revestimentos é avaliado através do deslizamento de um contra-corpo (esfera) sobre uma amostra em movimento rotatório durante um determinado tempo.

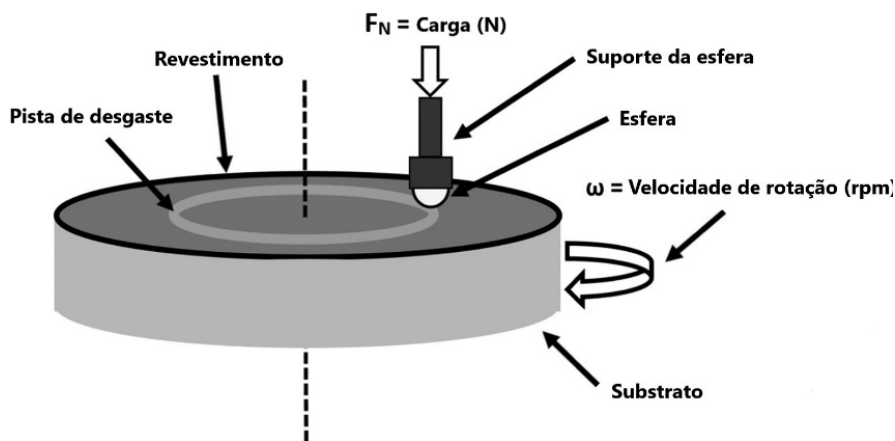


Figura 3.1. Representação esquemática dos ensaios tribológicos, adaptado de [48].

Antes de iniciar o ensaio, a amostra é fixada num suporte, que é provido de movimento rotatório por intermédio de um motor, e nivelada com auxílio de um comparador de nivelar na horizontal a amostra, evitando que hajam oscilações no braço que segura a esfera, que podem afetar os resultados. A velocidade angular, ω (em rpm), é manualmente ajustada por intermédio de um controlador de velocidade. O raio da pista de desgaste é ajustado, manualmente deslocando o braço que suporta o pino, o raio do ensaio (r_e) é medido numa escala que se encontra fixa na mesa do equipamento. A esfera, por sua vez, é fixada num suporte vertical, que se encontra na extremidade do braço, e colocada sobre a superfície da amostra. Sobre o eixo de contacto entre a esfera e a amostra é colocado um peso (carga) responsável por garantir uma força normal (F_N) constante ao longo do ensaio. O coeficiente de atrito, que daqui em diante será designado por COF (do inglês *coefficient of friction*), é determinado com o auxílio de uma célula de carga que fornece a força tangencial, ou força de atrito, (F_a) causada durante o deslizamento. Para efetuar ensaios a alta temperatura são

utilizadas duas pistolas de ar quente, sendo a temperatura controlada por um termopar próximo da superfície do revestimento e do contra corpo sem tocar nestes. Por fim, para iniciar o ensaio e registar o coeficiente de atrito é utilizado o software de aquisição de dados desenvolvido em Labview 8 (National Instruments). Antes de se inicializar o ensaio, os parâmetros F_N , ω , e duração do ensaio (t) em segundos, são inseridos no software. Desta forma, ao longo do ensaio, o software regista os valores de F_a fornecidos pela célula de carga e, a partir da F_N , determina os valores do CoF instantâneo, associando-os a um determinado tempo, em segundos, ou a um número de rotações (ciclos) num ficheiro de texto.

3.2.5. Microscópio Ótico

O desgaste provocado nos ensaios PD, tanto na amostra como na esfera, são, normalmente, de pequenas dimensões. Como tal, para observar as zonas afetadas recorreu-se a um microscópio ótico (Leica DM4000M). Tando as pistas de desgaste como a zona de contacto das esferas foram fotografadas com escala para posteriormente, serem analisadas a partir do software ImageJ. Este software foi utilizado na determinação do volume de desgaste observado nas esferas e para a determinação da largura das pistas de desgaste das amostras.

3.2.6. Perfilómetro

Os perfis das pistas de desgaste das amostras foram obtidos através de um perfilómetro Mitutoyo SurfTest SJ-500. Este equipamento possui um braço extensível com uma agulha na sua extremidade que permite medir a rugosidade superficial com elevada precisão. A posição vertical desta agulha é controlada de forma manual, pelo que esta pode ser aproximada ou afastada das amostras conforme necessário. O perfilómetro encontra-se ligado a um computador onde são definidas as condições de medição por intermédio do software FORMTRACEPACK. Através deste software é possível acompanhar em tempo real os dados gerados pelo equipamento, segundo um gráfico bidimensional, do perfil medido. Além disso, o software permite que o utilizador guarde estes dados num ficheiro para, posteriormente, ser tratado em vários programas de leitura de dados, nomeadamente o Excel.

O processo de medição dos perfis de desgaste, está exemplificado através da Figura 3.2, as amostras foram colocadas sobre a plataforma do perfilómetro e devidamente

posicionadas de forma a garantir que a agulha entra em contacto com a superfície das mesmas imediatamente antes da pista de desgaste. Por fim, a partir do software, foram definidos os parâmetros mais relevantes como a velocidade de varrimento (0.1 mm/s), o comprimento de varrimento (2,5 mm) e o passo (1 μm) da agulha. Para cada amostra, foram efetuados três varrimentos, procurando sempre analisar três zonas distintas da pista de desgaste.

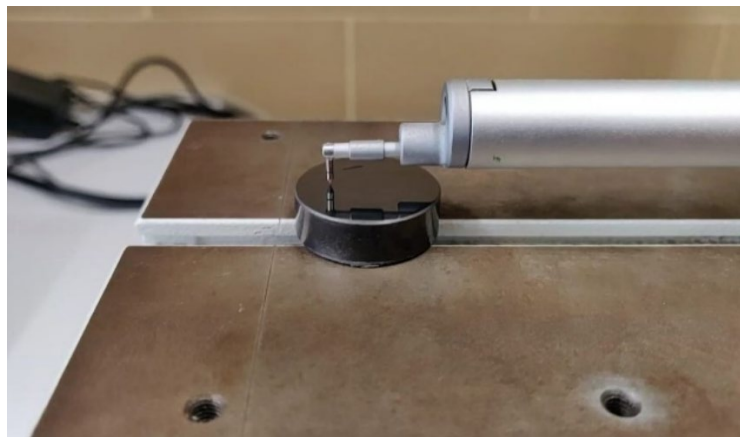


Figura 3.2. Amostra devidamente posicionada de forma a medir o perfil da pista de desgaste.

3.2.7. Microscópio eletrónico de varrimento/Espectroscopia por Energia Dispersiva (SEM/EDS)

Os revestimentos e as superfícies de desgaste foram também analisados por microscopia eletrónica de varrimento com emissão de eletrões por efeito de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FESEM), Zeiss Merlin, do Instituto Pedro Nunes (IPN). Neste microscópio, a superfície de uma amostra é bombardeada por um feixe de eletrões que provocam a ocorrência de vários fenómenos de interação do feixe de eletrões com a superfície das amostras. Estes sinais são detetados e usados para criar vários tipos de imagens. São habitualmente utilizados os eletrões secundários para gerar a imagem de uma superfície onde é possível obter um contraste com a diferença de massa dos elementos na amostra, e os eletrões retrodifundidos são utilizados para gerar imagens topográficas de alta qualidade. Através de SEM, foi possível determinar a espessura dos revestimentos, a morfologia da superfície e da secção transversal. Este microscópio também se encontra equipado com um espectrómetro de raios X de energia dispersiva, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS), que deteta a energia dos raios-X emitidos após a interação

do feixe de elétrons com a superfície das amostras, fornecendo informação sobre os elementos químicos presentes numa determinada região da amostra e as suas quantidades. Desta forma, foi possível analisar a composição química dos revestimentos, das superfícies de desgaste e camadas de transferência que se formaram nas esferas utilizadas como contra-corpo. De notar que no caso da análise das superfícies de desgaste, os resultados provenientes das interações do feixe com o revestimento podem atingir profundidades de penetração próximas de 1 μm , o que se deve ter em consideração quando se está a analisar os resultados.

3.2.8. Condições dos ensaios Pino-Disco

Os revestimentos selecionados para este estudo foram caracterizados tribologicamente contra esferas de 10mm de diâmetro (esferas de aço AISI 52100 e de PC) em ensaios de deslizamento unidirecional (ensaios de pino-disco) à temperatura ambiente e a alta temperatura (100 °C). Deste modo, os ensaios foram realizados com quatro conjuntos de condições de ensaio distintas, mediante a ordem que se segue:

- 1º) Ensaios realizados com esferas de aço à temperatura ambiente ($T = T_{\text{amb}}$), com uma humidade relativa (RH) entre 31 a 36 %, uma carga normal $F_N = 5 \text{ N}$, uma velocidade linear (v) de 0,1 m/s, um raio de ensaio $r_e = 6 \text{ mm}$ e uma duração em número de ciclos (N_c) de 20 000 ciclos. Adicionalmente, nos casos em que o desgaste foi muito reduzido, sendo impossível de medir o perfil das pistas de desgaste, foram realizados ensaios com um $N_c = 100\ 000$ ciclos de modo a obter-se pistas com desgaste mensurável com o perfilómetro disponível.
- 2º) Ensaios realizados com esferas de PC à T_{amb} , com uma humidade relativa $32 \leq \text{RH} \leq 42 \%$, uma $F_N = 1 \text{ N}$, uma $v = 0,05 \text{ m/s}$, um $r_e = 6 \text{ mm}$ e uma duração de $N_c = 10\ 000$ ciclos.
- 3º) Ensaios realizados com esferas de aço a $T = 100 \text{ °C}$, uma $F_N = 5 \text{ N}$, uma $v = 0,1 \text{ m/s}$, um $r_e = 18 \text{ mm}$ e uma duração de $N_c = 10\ 000$ ciclos. Para o revestimento DLC-W, foram realizados dois novos ensaios sob a mesma amostra com diferentes raios de ensaio ($r_e = 16 \text{ mm}$ e $r_e = 20 \text{ mm}$) com o intuito de observar a evolução do coeficiente de atrito durante o ensaio dado que no primeiro ensaio observou-se um comportamento algo irregular.

4º) Ensaios realizados com esferas de PC a $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma $F_N = 1\text{ N}$, uma $v = 0,05\text{ m/s}$, um $r_e = 6\text{ mm}$ e uma duração de $N_c = 5\text{ 000}$ ciclos.

Para uma consulta mais pormenorizada das condições de ensaio de pino disco para cada um dos revestimentos, com a mesma ordem com que foram anteriormente descritos, remete-se para o Apêndice A.

3.3. Tratamento de dados

Neste subcapítulo, seguidamente encontra-se descrito o procedimento utilizado para o tratamento dos resultados obtidos durante a análise do comportamento tribológico dos revestimentos, como a determinação das taxas de desgaste dos revestimentos e das esferas.

Nos ensaios PD, são gerados dados gerados em Labview referentes ao COF, sendo estes exportados para Excel de forma a facilitar a sua leitura e tratamento. Desta forma, a partir das várias ferramentas disponíveis em Excel, foram gerados os gráficos do COF (eixo das ordenadas) em função do número de ciclos (eixo das abcissas) e foram calculados os valores do COF médio e os respetivos desvios padrão (segundo o método n-1) [49] para cada ensaio.

Para avaliar o desgaste das esferas, as imagens obtidas por microscopia ótica foram analisadas através do software ImageJ devido à sua facilidade em associar uma medida em pixéis a uma outra medida de comprimento definida pelo utilizador, neste caso em μm de forma a corresponder à escala micrométrica presente nas imagens óticas. Após definir a escala, foram delimitadas as áreas circulares (ou ovais em alguns casos) correspondentes às zonas de desgaste e retirados os valores das áreas e respetivos diâmetros (d). Seguidamente, de acordo com a norma ASTM G99-17 [50], foram determinados os volumes de material removido (V) com base na expressão:

$$V = \left(\frac{\pi h}{6}\right) \left[\frac{3d^2}{4 + h^2}\right] \quad (3.1)$$

com

$$h = R - \sqrt{R^2 - \left(\frac{d^2}{4}\right)} \quad (3.2)$$

em que h é a altura de material removido e R é o raio da esfera. Por fim, a taxa de desgaste (K) das esferas foi calculada através da expressão [51]:

$$K = \frac{V}{F_N d_l} \quad (3.3)$$

em que d_l é a distância linear de deslizamento e F_N a força normal aplicada.

Para avaliar o desgaste nos revestimentos, os dados gerados pelo perfilómetro na forma de perfis da secção transversal das pistas de desgaste foram exportados para o Excel. Desta forma, para cada uma das amostras foram criados três gráficos correspondentes a cada um dos varrimentos efetuados, com a profundidade (eixo das ordenadas) em função do comprimento do varrimento (eixo das abcissas). Contudo, devido à dificuldade em nivelar de forma perfeita a plataforma do perfilómetro, aliada ao facto de que as superfícies das amostras não se encontrarem perfeitamente paralelas, as curvas dos gráficos gerados apresentavam todas uma certa inclinação. Como tal, estas inclinações foram corrigidas ajustando os dados à equação de uma reta nas zonas onde não existe desgaste. Seguidamente, foram identificadas as zonas dos gráficos correspondentes aos perfis das pistas de desgaste e, de forma a facilitar a visualização e análise dos mesmos, foram criados novos gráficos recorrendo ao software Origin 2016, utilizando apenas os dados referentes a essas zonas. No entanto, as curvas apresentavam uma grande distorção no sinal pelo que foi utilizado o método de Savitzky-Golay [52] para reduzir essa distorção e suavizar o sinal. Em seguida, recorrendo à ferramenta de integração numérica (regra dos trapézios) do Origin 2016, foram determinadas as áreas dos perfis das pistas de desgaste. Recorrendo novamente ao Excel, calculou-se a área média A_m e, a partir desta, calculou-se o volume aproximado da pista de desgaste através de:

$$V = A_m P \quad (3.4)$$

com

$$P = 2r_e \pi \quad (3.5)$$

em que P é o perímetro da pista de desgaste. Por fim, a taxa de desgaste (K) das amostras foi calculada através da expressão (3.3).

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. Características dos revestimentos

4.1.1. Composição química, morfologia e espessura

A composição química, espessura e taxa de deposição dos revestimentos obtidas por SEM-EDS estão descritas na Tabela 4.1. Os teores dos elementos dopantes encontram-se todos dentro da gama de valores inicialmente pretendidos para os revestimentos, 10-15 %at. para os elementos metálicos e ~24 %at. para o oxigénio que corresponde aproximadamente ao dobro do teor em Si, sendo o restante maioritariamente carbono. A incorporação de árgon (Ar) nos revestimentos, com teores entre os 1,3 e 3,2 %at., está associada ao método de deposição [53]. Além disso, a presença de oxigénio como elemento não dopante é resultante da presença de oxigénio na atmosfera residual da camara de deposição e da contaminação superficial das amostras quando estão em contacto com o ar.

Tabela 4.1. Composição química, espessura e taxa de deposição dos revestimentos.

Revestimento	C (% at.)	O (% at.)	Ar (% at.)	Metal (W, Ag, Si)	Espessura (μm)	Taxa de deposição (nm/min)
DLC	95,4	1,4	3,2	-	2,2	4,0
DLC-W	82,2	0,8	2,7	14,3	1,4	17,4
DLC-Ag	82,9	1,8	3,0	12,3	1,2	6,1
DLC-Si	82,1	0,8	3,0	14,1	1,4	6,2
DLC-SiO	62,8	24,7	1,3	11,2	1,4	8,1

As morfologias da secção transversal e da superfície dos revestimentos, obtidas por SEM, são apresentadas na Figura 4.1. No que se refere à morfologia da secção transversal (a) a e)), todos os revestimentos apresentam estruturas colunares compactas, onde se pode observar de uma forma bem visível a intercamada de Cr.

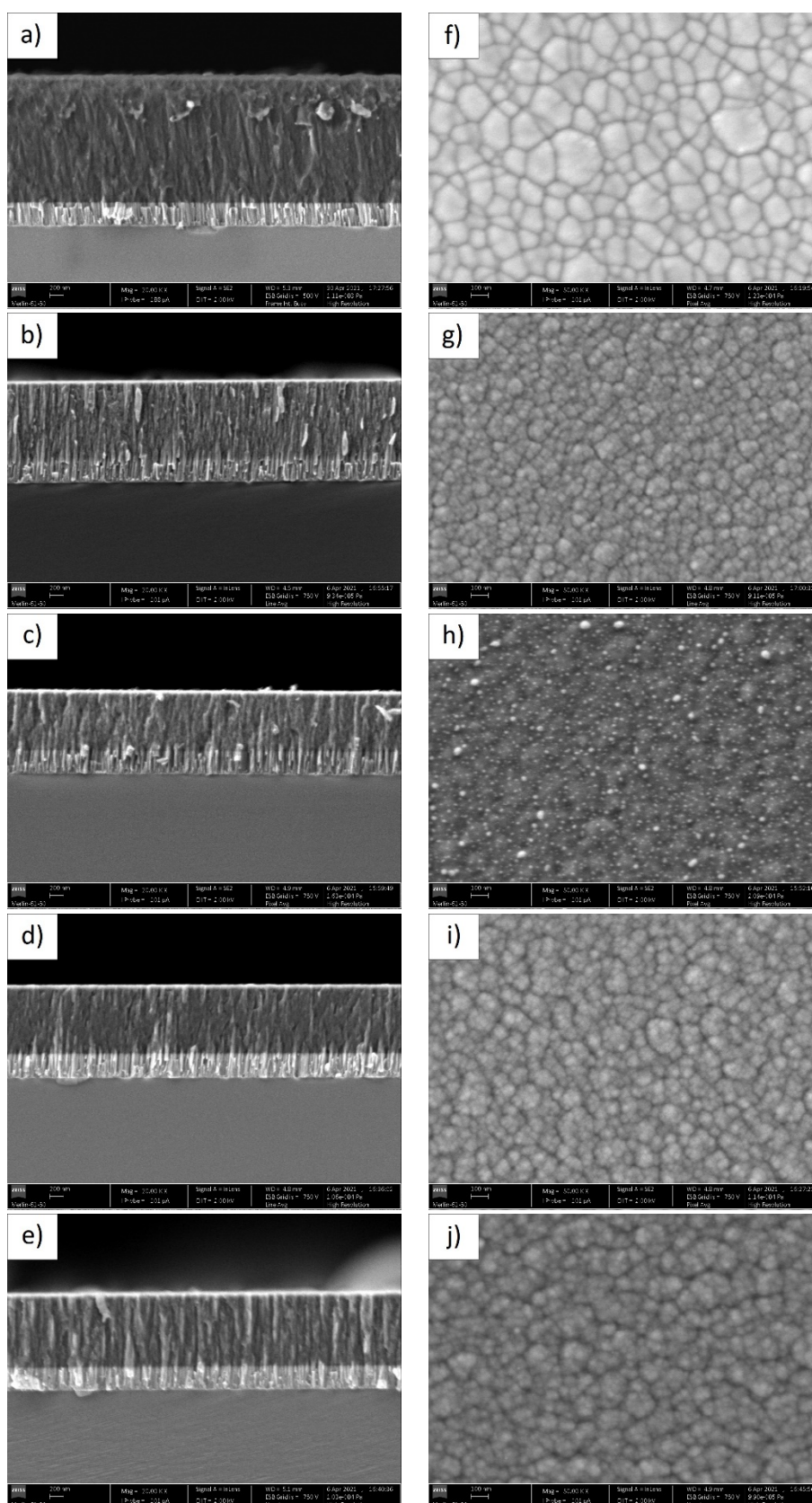


Figura 4.1. Imagens SEM das morfologias da secção transversal: a) DLC, b) DLC-W, c) DLC-Ag, d) DLC-Si, e) DLC-SiO, e respetivas morfologias da superfície, f) DLC, g) DLC-W, h) DLC-Ag, i) DLC-Si, j) DLC-SiO.

A adição dos elementos dopantes provocou algumas alterações na morfologia da superfície dos revestimentos. O revestimento DLC não dopado apresenta uma morfologia distinta dos outros revestimentos, a superfície apresenta-se bem definida com a forma de poliedros irregulares (Figura 4.1 f)), enquanto que os revestimentos dopados com W, Si e SiO apresentam uma morfologia de superfície típica de couve-flor (Figura 4.1 g), i) e j)). Por outro lado, o revestimento DLC-Ag apresenta uma morfologia do tipo couve-flor com pontos brilhantes na superfície resultantes da segregação de Ag na superfície do revestimento, semelhante ao ocorrido em alguns trabalhos científicos [54].

4.1.2. Dureza e Módulo de Young

Os valores obtidos por nanoindentação para a dureza e módulo de Young reduzido dos revestimentos são apresentadas na Tabela 4.2. Os maiores valores para ambas as propriedades foram obtidos para o revestimento DLC. Uma característica importante dos revestimentos DLC é que estes podem apresentar uma ampla gama de propriedades dependendo das condições utilizadas na deposição. Por exemplo, os revestimentos depositados por PVD podem apresentar variações significativas de dureza e módulo de Young ao alterar a voltagem de polarização de flutuante para -100 V, resultando em variações da dureza de 8 para 22 GPa e do módulo de elasticidade de 110 para 220 GPa [53]. Como anteriormente referido em 2.2.2., o rácio de ligações sp^3/sp^2 e a introdução de elementos dopantes são fatores importantes na modificação das propriedades dos revestimentos. De entre os revestimentos dopados, os dopados com elementos formadores de carbonetos, Si e W, apresentam os valores mais altos de dureza e de módulo de Young reduzido. Por fim, os menores valores foram obtidos para os revestimentos dopados com Ag e SiO. De facto, a dopagem com Si e W [55], com Ag [56] e com SiO [57] origina uma redução de ambas as propriedades, constatando-se uma redução da razão das ligações sp^3/sp^2 no revestimento e uma possibilidade da redução das tensões residuais internas.

Tabela 4.2. Dureza e módulo de Young reduzido dos revestimentos, obtidos por nanoindentação.

Revestimento	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
DLC	23,3 ±1,9	219,0 ±9,1
DLC-W	16,1 ±1,3	190,0 ±8,3
DLC-Ag	11,5 ±0,8	121,2 ±3,2
DLC-Si	17,7 ±1,0	190,3 ±4,7
DLC-SiO	11,2 ±0,6	128,8 ±3,6

4.1.3. Rugosidade

As representações topográficas em 3D e os respectivos valores obtidos para a rugosidade média (R_a) da superfície dos revestimentos encontram-se na Figura 4.2. e na Tabela 4.3, respetivamente.

Como se pode constatar na Tabela 4.3, o revestimento DLC apresenta uma rugosidade média de 13 nm, valor muito superior ao dos revestimentos dopados. Dos revestimentos dopados, o DLC-SiO é o que apresenta maior rugosidade média, apesar de ser aproximadamente metade da do DLC (7 nm), seguido do DLC-W e DLC-Ag com valores muito próximos entre si, de 6 e 5 nm, respetivamente. Por fim, temos o DLC-Si com o menor valor de rugosidade média do conjunto de revestimentos, de apenas 4 nm.

Tabela 4.3. Valores da rugosidade média (R_a) dos revestimentos.

Revestimento	R_a (nm)
DLC	13
DLC-W	6
DLC-Ag	5
DLC-Si	4
DLC-SiO	7

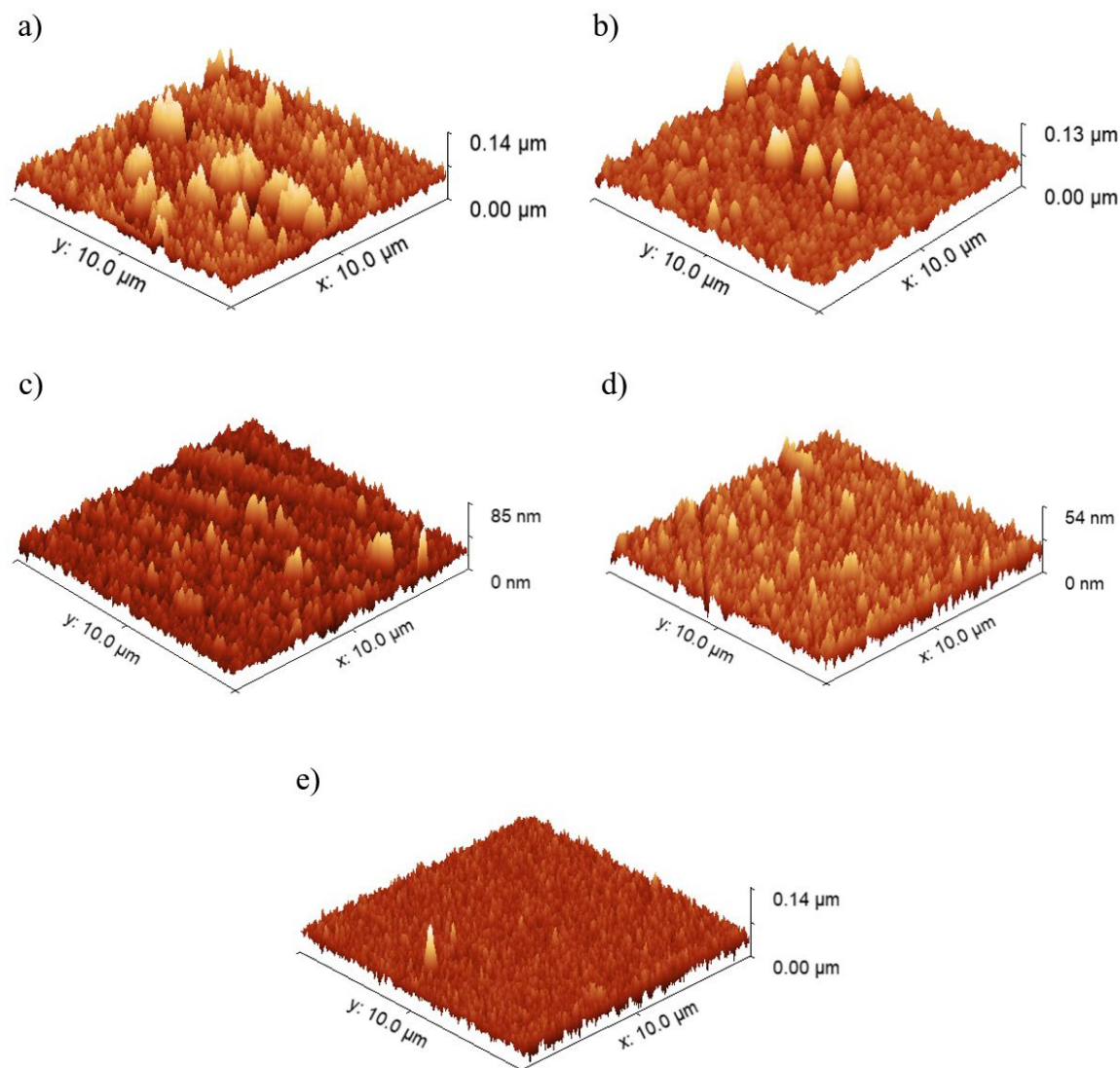


Figura 4.2. Representações topográficas 3D obtidas através do Gwyddion: a) DLC, b) DLC-W, c) DLC-Ag, d) DLC-Si, e) DLC-SiO.

4.2. Caracterização tribológica

4.2.1. Coeficiente de atrito e taxa de desgaste do sistema Aço-DLC

Na Figura 4.3 são apresentados os gráficos da evolução dos COFs em função do número de ciclos para os ensaios realizados com esferas de aço à temperatura ambiente, para os ensaios iniciais com duração de 20 000 ciclos (Figura 4.3 a)) e para as repetições efetuadas para os revestimentos DLC e DLC-W com duração de 100 000 ciclos (Figura 4.3 b)). A repetição dos ensaios para um maior número de ciclos está relacionada com o baixo desgaste

que estes apresentam, sendo necessária uma maior duração para poder-se obter pistas de desgaste mensuráveis com o perfilómetro disponível. Para os 20 000 ciclos, o revestimento DLC-W apresentou um período inicial de adaptação, em que o COF aumentou de forma gradual até aos 6000 ciclos, momento a partir do qual estabilizou. No entanto, este revestimento teve um comportamento muito distinto quando testado novamente para uma duração de 100 000 ciclos, apresentando uma evolução estável do COF durante toda a duração do ensaio. Por sua vez, o revestimento DLC apresentou uma evolução muito estável do COF, quer a 20 000 como a 100 000 ciclos. Dos restantes ensaios efetuados para 20 000 ciclos, o revestimento DLC-Ag exibiu algumas flutuações na evolução do COF até estabilizar por volta dos 11 000 ciclos e, por fim, os revestimentos DLC-Si e DLC-SiO apresentaram ambos comportamentos muito semelhantes, com evoluções do COF extremamente estáveis.

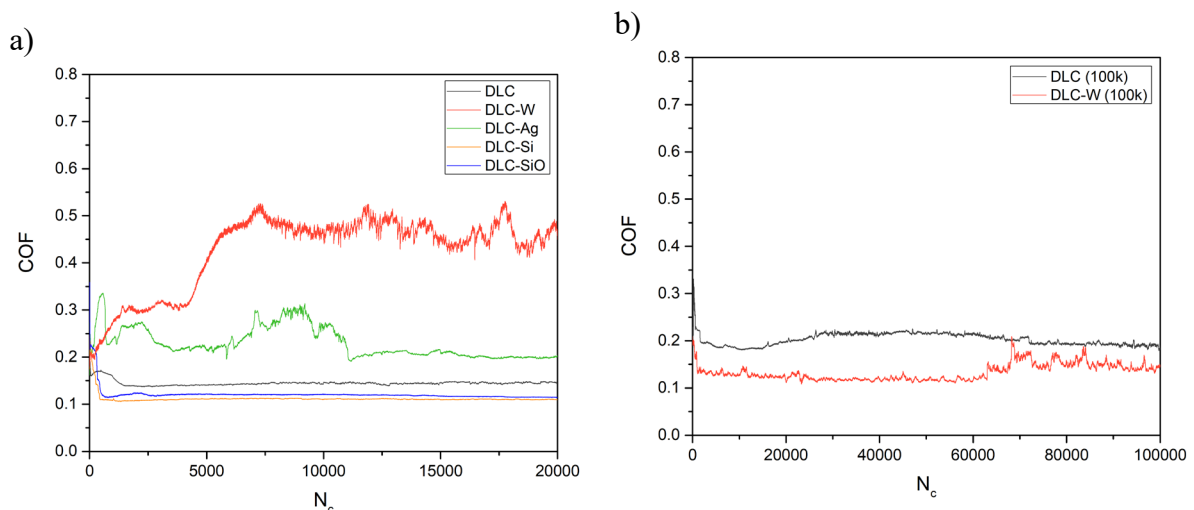


Figura 4.3. Evolução do COF dos ensaios realizados com esferas de aço à temperatura ambiente: a) COF obtido inicialmente para cada um dos revestimentos para uma duração de 20 000 ciclos, b) COF obtido para os novos ensaios realizados com os revestimentos DLC e DLC-W para uma duração de 100 000 ciclos.

Para os ensaios realizados com esferas de aço à temperatura de 100°C, as evoluções dos COFs são mostradas na Figura 4.4. Como pode ser observado pela Figura 4.4 a), o revestimento DLC-W exibiu um comportamento algo irregular, com um período inicial de elevado COF, atingindo um valor de 1,4 próximo dos 3000 ciclos, seguido de uma descida brusca até aos 0,5, a partir do qual volta a subir ligeiramente e estabiliza. Evaristo et al. [35] também reportaram uma evolução muito semelhante do COF para um revestimento DLC-W depositado por DCMS e testado contra esfera de aço a uma temperatura de 150 °C. No entanto, este resultado foi algo inesperado e muito distinto dos restantes revestimentos pelo

que se realizaram dois novos ensaios sob a mesma amostra, mas com diferentes raios de ensaio e com a mesma duração em segundos de forma a poder comparar os resultados. As evoluções dos COFs obtidas para os diferentes ensaios realizados sob esta amostra encontram-se na Figura 4.4 b). As curvas obtidas para as duas repetições ($r_e = 16$ mm e $r_e = 20$ mm) apresentaram uma tendência muito distinta da curva original ($r_e = 18$ mm). Ambas apresentaram valores inferiores de COF, com o ensaio realizado com um $r_e = 20$ mm a permanecer estável durante todo o ensaio e com o ensaio realizado com um $r_e = 16$ mm também a apresentar um comportamento muito estável até aos 7000 segundos, momento a partir do qual exibe um crescimento do COF e uma tendência em continuar este crescimento. O revestimento DLC também apresentou um pior comportamento na evolução do COF quando comparado aos ensaios à temperatura ambiente (Figura 4.3 a) e b)), demonstrando alguma perda de estabilidade ao longo do ensaio. Por outro lado, os revestimentos DLC-Ag, DLC-Si e DLC-SiO apresentaram melhores resultados quando testados a 100 °C, com curvas muito estáveis durante os 10 000 ciclos.

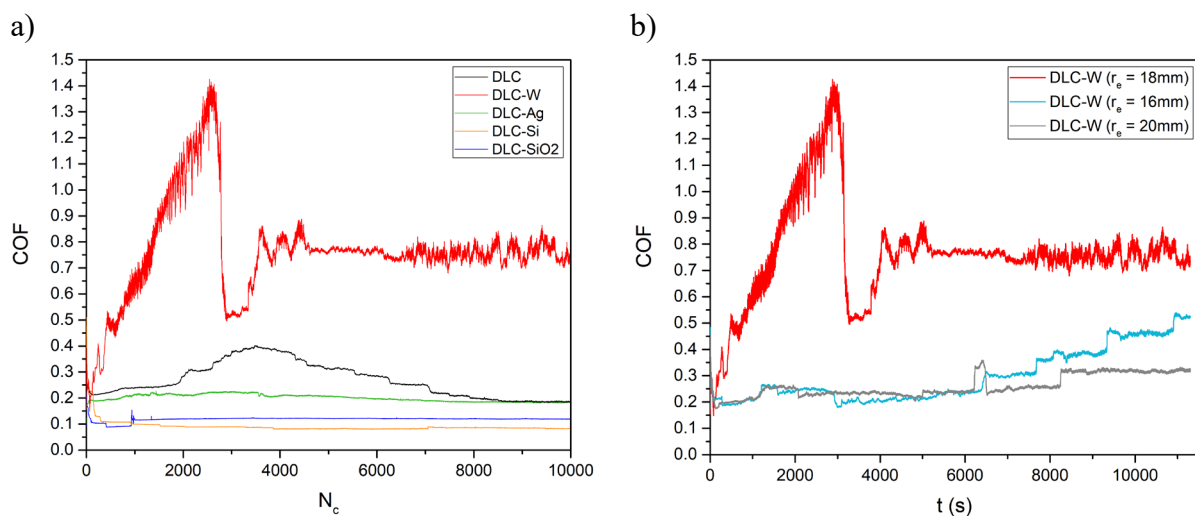


Figura 4.4. Evolução do COF dos ensaios realizados com esferas de aço a 100 °C: a) COF obtido inicialmente para cada um dos revestimentos para uma duração de 10 000 ciclos, b) COF obtido para os diferentes ensaios realizados ao revestimento DLC-W com uma duração de 11 300 segundos.

Os valores médios do COF e as taxas de desgaste dos revestimentos e respetivos contra-corpos são mostrados segundo gráficos de colunas na Figura 4.5. Note-se que, nos ensaios à temperatura ambiente, os COFs médios (Figura 4.5 a)) e as taxas de desgaste (Figura 4.5 b) e c)) dos revestimentos DLC e DLC-W são referentes aos ensaios realizados com uma duração de 100 000 ciclos (Figura 4.3 b)). Na Figura 4.6 é apresentado um gráfico

referente a um dos varrimentos efetuados através do perfilômetro ao revestimento DLC-SiO (ensaio a 100 °C para 10 000 ciclos), que exemplifica como foram obtidas as várias áreas das secções transversais das pistas de desgaste que, posteriormente, permitiram determinar os volumes e respetivas taxas de desgaste.

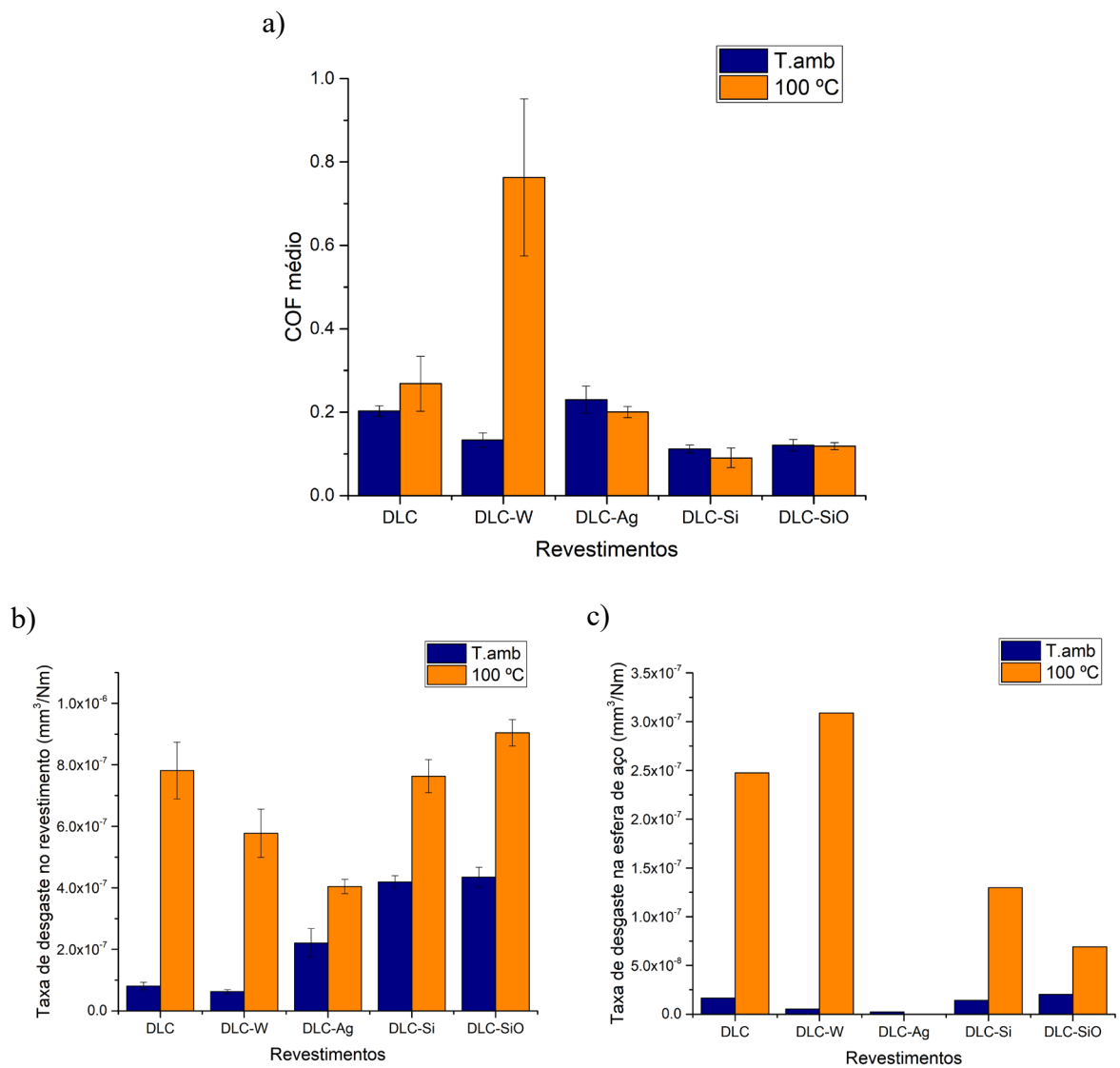


Figura 4.5. COF médio e taxas de desgaste para os ensaios realizados com esferas de aço à temperatura ambiente e a 100°C: a) COF médio, b) Taxas de desgaste dos revestimentos, c) Taxas de desgaste das esferas (camada de transferência impossibilitou a determinação do desgaste no caso do revestimento DLC-Ag).

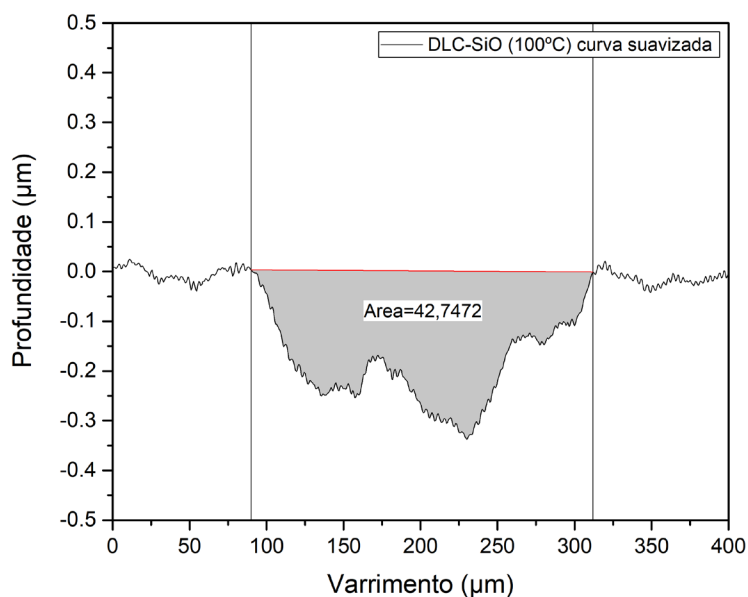


Figura 4.6. Determinação da área do perfil de desgaste através do Origin 2016, perfil referente a um dos varrimentos efetuados através do perfilômetro ao revestimento DLC-SiO, para o ensaio realizado a 100 °C e com duração de 10 000 ciclos.

Como é possível observar na Figura 4.5, os revestimentos que apresentaram menor atrito médio à temperatura ambiente foram os DLC-Si e DLC-SiO, com COFs médios de 0,11 e 0,12, respectivamente. No entanto, foram os que apresentaram as maiores taxas de desgaste para os revestimentos, com valores semelhantes a rondar os $4,2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Por outro lado, o maior COF médio foi observado para o revestimento DLC-W quando testado durante os 20 000 ciclos, com um valor de 0,43 (não representado na Figura 4.5). Porém, quando testado com 100 000 ciclos o COF médio reduziu consideravelmente, 0,43 para 0,13. Ainda à temperatura ambiente, os revestimentos que apresentaram as menores taxas de desgaste foram o DLC e o DLC-W, quando testados com 100 000 ciclos, com taxas de desgaste de $8,07 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ e $6,24 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, respectivamente. Note-se que estes valores são uma ordem de grandeza inferior às taxas de desgaste verificadas nos restantes revestimentos. Com o aumento da temperatura dos ensaios para 100°C, observaram-se dois comportamentos distintos para a evolução do COF médio dos vários revestimentos. No caso do DLC e DLC-W ocorreu um aumento do COF médio com o aumento da temperatura para 100°C, sendo este aumento mais significativo para o DLC-W (0,76), enquanto que para os demais revestimentos (DLC-Ag, DLC-Si e DLC-SiO) observou-se uma ligeira diminuição do COF médio. O revestimento DLC-Si apresentou novamente o menor atrito médio, com um valor de 0,09.

Quanto ao desgaste (Figura 4.5 b, c)), o aumento da temperatura para 100 °C resultou num aumento das taxas de desgaste dos vários revestimentos e esferas em relação aos ensaios realizados à temperatura ambiente. Apesar do revestimento DLC-SiO apresentar a maior taxa de desgaste ($9,04 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$), o aumento foi muito mais acentuado para os revestimentos DLC e DLC-W, aumentando de $8,07 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ e $6,24 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para $7,81 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ e $5,78 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, respetivamente. O agravamento do comportamento tribológico dos revestimentos DLC e DLC-W quando testados a temperaturas elevadas pode estar relacionado com a influência da humidade da atmosfera. É conhecido da literatura que a remoção da humidade adsorvida das superfícies deslizantes para revestimentos DLC não hidrogenados reduz os efeitos lubrificantes do carbono, resultando em um aumento do atrito e do desgaste [58], e que, no caso dos revestimentos DLC dopados com W, esta remoção da humidade pode impedir a formação de camadas de transferência que são responsáveis pelo baixo atrito e desgaste [59]. A menor taxa de desgaste foi observada para o revestimento DLC-Ag, resultado este que pode estar relacionado com a formação de uma camada de transferência bem aderente na zona de contacto da esfera de aço que impossibilitou a visualização do desgaste que possa ter ocorrido na mesma, como pode ser observado pela Figura 4.7.

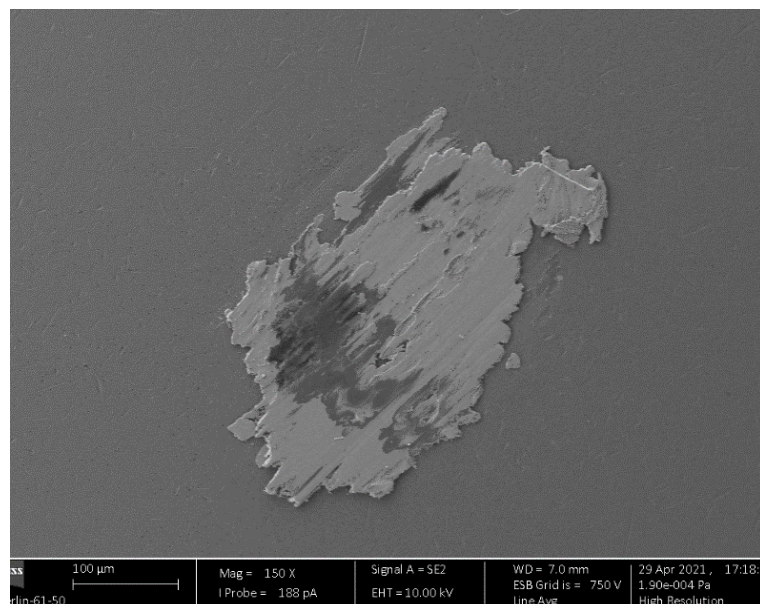


Figura 4.7. Fotografia obtida por SEM, em que é visível a formação de uma camada de transferência bem aderente à esfera de aço durante o ensaio com o revestimento DLC-Ag a 100 °C.

Os COFs médios e as taxas de desgaste para os três ensaios realizados a 100 °C na mesma amostra revestida com DLC-W a 100 °C são apresentados na Figura 4.8. Ambas as repetições efetuadas a este revestimento, com $r_e = 16$ mm e com $r_e = 20$ mm, apresentaram reduções significativas no COF médio, de 0,76 para 0,3 e 0,26, respetivamente. Além disso, tanto o revestimento como a esfera de aço utilizada nestas repetições apresentaram uma redução do desgaste que está, em parte, associada à redução do atrito.

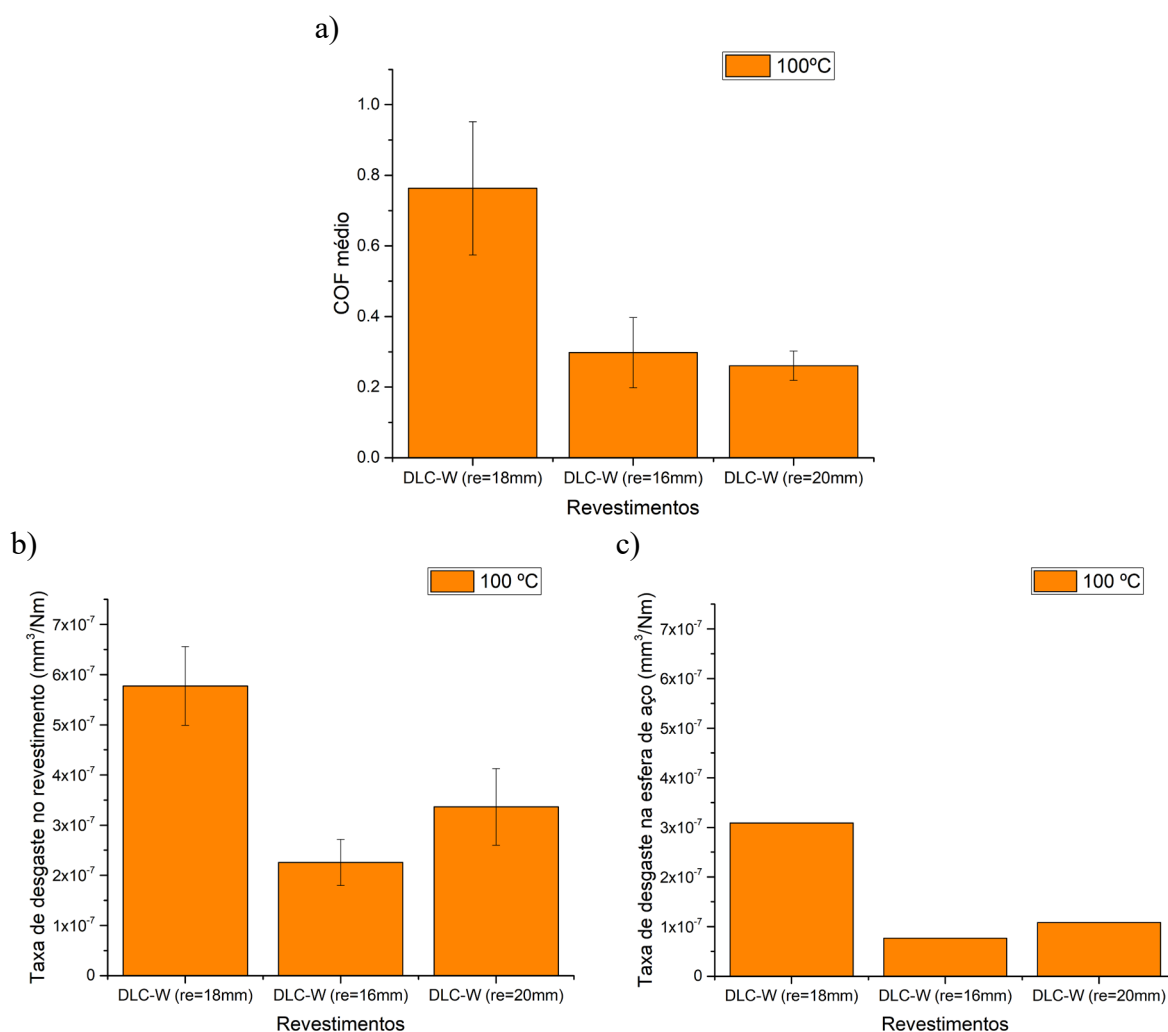


Figura 4.8. COF médio e taxas de desgaste para os diferentes ensaios realizados ao revestimento DLC-W com esferas de aço a 100°C: a) COF médio, b) Taxas de desgaste do revestimento, c) Taxas de desgaste das esferas.

4.2.2. Coeficiente de atrito do sistema PC-DLC

Para o conjunto de ensaios realizados para o sistema PC-DLC à temperatura ambiente e a 100 °C, também foi utilizada uma amostra de aço com o intuito de se poder comparar o comportamento tribológico dos revestimentos com uma amostra não revestida.

Na Figura 4.9 são apresentados os gráficos com as evoluções dos COFs em função do número de ciclos para os ensaios realizados com esferas de policarbonato à temperatura ambiente (Figura 4.9 a)) e a 100 °C (Figura 4.9 b)). À temperatura ambiente (Figura 4.9 a)), o aço exibiu uma evolução um comportamento instável do atrito, iniciando com um COF superior a 0,6 e apresentando várias subidas e descidas até aos 6000 ciclos, momento a partir do qual a curva começou a estabilizar e a mostrar uma tendência em reduzir o atrito, terminando com um COF próximo de 0,5. Os revestimentos DLC-W, DLC-Ag e DLC-Si exibiram uma evolução do atrito muito semelhante, apresentando valores iniciais a rondar os 0,6 que aumentaram gradualmente até ao fim do ensaio até valores de cerca de 0,7. O revestimento DLC-SiO foi o que apresentou a evolução mais estável de todos os ensaios à temperatura ambiente, não apresentando quaisquer picos na curva de evolução do COF, porém foi dos revestimentos que apresentou maiores valores de COF ao longo do ensaio. O revestimento DLC também exibiu uma das evoluções mais estáveis apesar de nos primeiros 1000 ciclos ter apresentado um aumento acentuado do COF desde 0,25 até cerca de 0,6, momento a partir do qual estabilizou. Quanto aos ensaios realizados a 100 °C (Figura 4.9 b)), o aço exibiu uma evolução do COF mais estável do que à temperatura ambiente, contudo o COF demonstrou uma ligeira tendência em subir ao longo do ensaio, contrariamente ao que tinha sucedido para o ensaio à temperatura ambiente. Os revestimentos DLC-Ag e, em particular o DLC-SiO, exibiram um comportamento distinto dos respetivos ensaios à temperatura ambiente, apresentando uma evolução muito instável do COF e com tendência a subir ao longo de todo o ensaio. O revestimento DLC-Si exibiu uma evolução relativamente estável do COF, muito como se sucedeu para a temperatura ambiente, com valores semelhantes até aos ~3500 ciclos, mas apresentando uma tendência em diminuir durante o resto do ensaio. Por sua vez, o revestimento DLC-W exibiu um comportamento muito semelhante ao do ensaio à temperatura ambiente, com uma evolução estável do COF e com tendência em subir ao longo do ensaio. Por fim, o revestimento DLC foi o que apresentou a evolução mais estável quando testado a 100 °C, com o COF a apresentar um decréscimo gradual a partir dos ~200 ciclos.

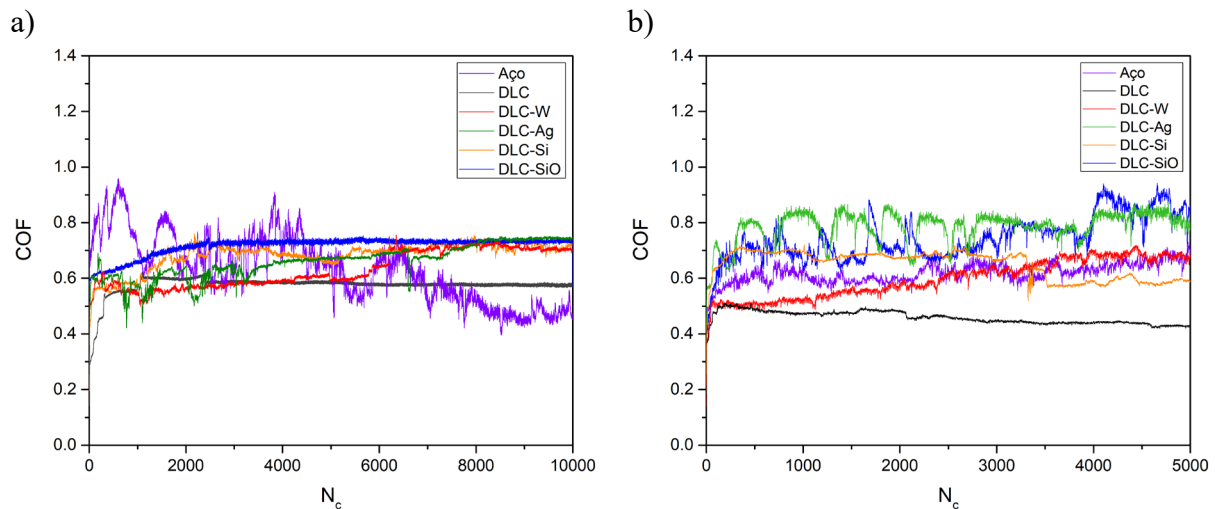


Figura 4.9. Evolução do COF dos ensaios realizados aos revestimentos com esferas de policarbonato (PC): a) Ensaios realizados à temperatura ambiente para uma duração de 10 000 ciclos, b) Ensaios realizados a 100 °C para uma duração de 5 000 ciclos.

Os COFs médios referentes às evoluções do atrito anteriormente descritas e as taxas de desgaste das esferas de PC são apresentadas na Figura 4.10. Note-se que nos ensaios realizados com esferas de PC à temperatura ambiente e a 100 °C não se verificou qualquer desgaste nos revestimentos, resultado expectável devido à baixa dureza do PC. Através da Figura 4.10 a), pode-se constatar que, comparativamente ao aço, apenas os revestimentos DLC e DLC-W apresentaram valores médios de atrito comparáveis aos do aço a ambas as temperaturas, mas com o DLC claramente a apresentar os melhores resultados com COFs médios de 0,58 e 0,46 à temperatura ambiente e a 100 °C, respetivamente. Por outro lado, os restantes revestimentos apresentaram pior comportamento comparativamente ao aço, apresentando COFs médios superiores aos do aço em ambas as temperaturas e com os revestimentos DLC-SiO e DLC-Ag a apresentarem os piores resultados. Quanto ao desgaste determinado para as esferas de PC (Figura 4.10 b)), para a temperatura ambiente, o aço e os revestimentos DLC e DLC-SiO foram os que menos desgaste provocaram nas esferas de PC, com taxas de desgaste de $2,79 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, $2,94 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ e $2,15 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, respetivamente. As esferas de PC testadas contra os revestimentos DLC-W e DLC-Si apresentaram taxas de desgaste intermédias, enquanto que o revestimento DLC-Ag foi o que maior desgaste provocou sobre a esfera de PC, com uma taxa de desgaste de $9,30 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Com o aumento da temperatura, verificou-se uma tendência no agravamento do desgaste das esferas de PC, com as únicas exceções a pertencerem às esferas de PC utilizadas nos ensaios realizados com os revestimentos DLC e DLC-Ag. As esferas

de PC utilizadas contra o aço e contra os revestimentos DLC-W e DLC-SiO foram as que apresentaram um aumento mais acentuado do desgaste, com o revestimento DLC-W a provocar o maior desgaste ($1,38 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). Por fim, o revestimento DLC destacou-se dos demais ao provocar o menor desgaste sobre a esfera de PC quando testado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentando uma taxa de desgaste de $2,41 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, que é aproximadamente 2,4 vezes inferior ao segundo valor mais baixo (DLC-Si) e aproximadamente 5,7 vezes inferior ao valor mais alto (DLC-W).

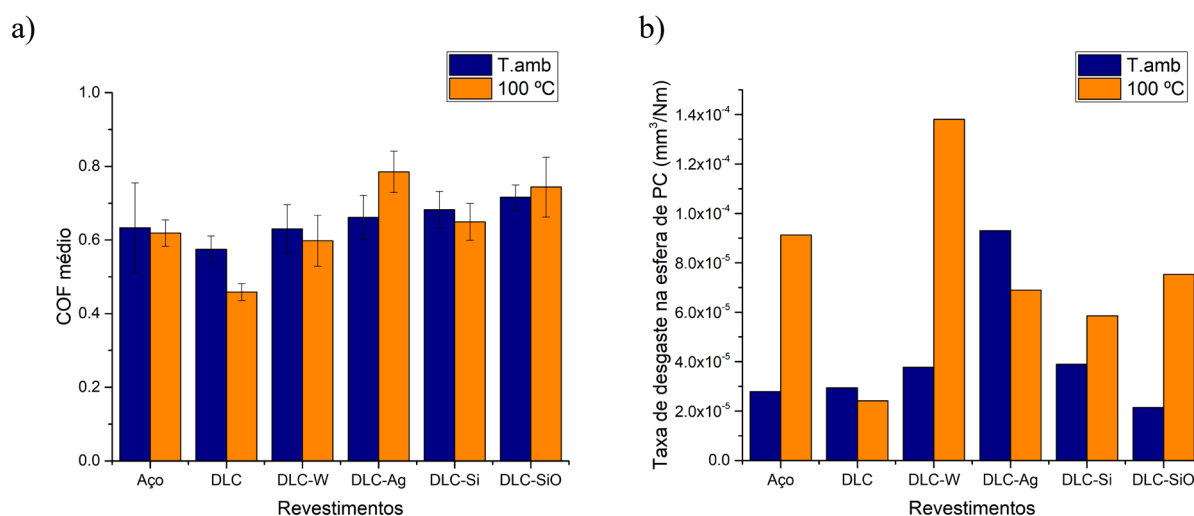


Figura 4.10. Representação gráfica dos COFs médios e das taxas de desgaste referentes aos vários ensaios realizados com esferas de PC à temperatura ambiente e a $100 \text{ }^\circ\text{C}$: a) COFs médios, b) Taxas de desgaste determinadas para as esferas de PC.

4.3. Análise dos mecanismos de atrito

Nesta secção serão avaliados os mecanismos que podem estar relacionados com os resultados tribológicos apresentados anteriormente para os sistemas Aço-DLC (4.2.1) e PC-DLC (4.2.2). Numa primeira fase será analisada a interação entre a superfície dos revestimentos e das esferas de aço, recorrendo às imagens e composições químicas da zona de contacto das esferas, obtidas por SEM-EDS, e recorrendo a alguns artigos científicos que permitem complementar esta análise. Por fim, para o sistema PC-DLC, devido à impossibilidade de analisar as esferas de PC por SEM-EDS e devido à escassez de estudos tribológicos de sistemas semelhantes, a análise será efetuada recorrendo às imagens óticas das esferas e pistas de desgaste e recorrendo às diversas características e propriedades dos materiais envolvidos. Além do mais, devido à grande quantidade de imagens obtidas por microscopia ótica para ambos os sistemas e por uma questão de conveniência, as imagens

óticas do sistema Aço-DLC e do sistema PC-DLC podem ser consultadas através do Apêndice B e Apêndice C, respectivamente.

4.3.1. Sistema Aço-DLC

Para auxiliar no estudo dos mecanismos tribológicos do sistema Aço-DLC, a composição química de uma das esferas de aço foi analisada por EDS numa zona não sujeita a desgaste, obtendo-se a seguinte composição: 26 %at. de C, 4,22 %at. de O, 3,40 %at. de Cr e 66,27 %at. de Fe.

Para o ensaio do revestimento DLC à temperatura ambiente e com uma duração de 100 000 ciclos, está representada na Figura 4.11 a imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço em conjunto com a composição química obtida por EDS em três zonas distintas. As composições químicas obtidas nas zonas 1, 2 e 3 da esfera (Figura 4.11) revelaram a presença de C, O, Cr e Fe, indicando possibilidade da presença de óxidos metálicos misturados com óxidos de carbono e a presença de carbono não oxidado na camada de transferência. A zona 2 apresenta uma composição muito semelhante à da esfera, sugerindo que a camada de transferência possui uma espessura reduzida. Segundo a literatura, as camadas de transferência compostas por óxidos metálicos e óxidos de carbono apresentam características lubrificantes [60]. Além disso, o atrito gerado entre o deslizamento de superfícies provoca a grafitação da superfície dos revestimentos DLC não hidrogenados (transformação das ligações sp^3 em sp^2), promovendo assim o aparecimento de carbono livre com propriedades gráficas nas camadas de transferência. Estas camadas de transferência são ricas em ligações sp^2 sendo responsáveis pelo baixo atrito e desgaste em ambientes húmidos [61]. Como tal, tudo indica que estes são os fenómenos responsáveis pelo baixo atrito e desgaste observado para o revestimento DLC quando testado à temperatura ambiente.

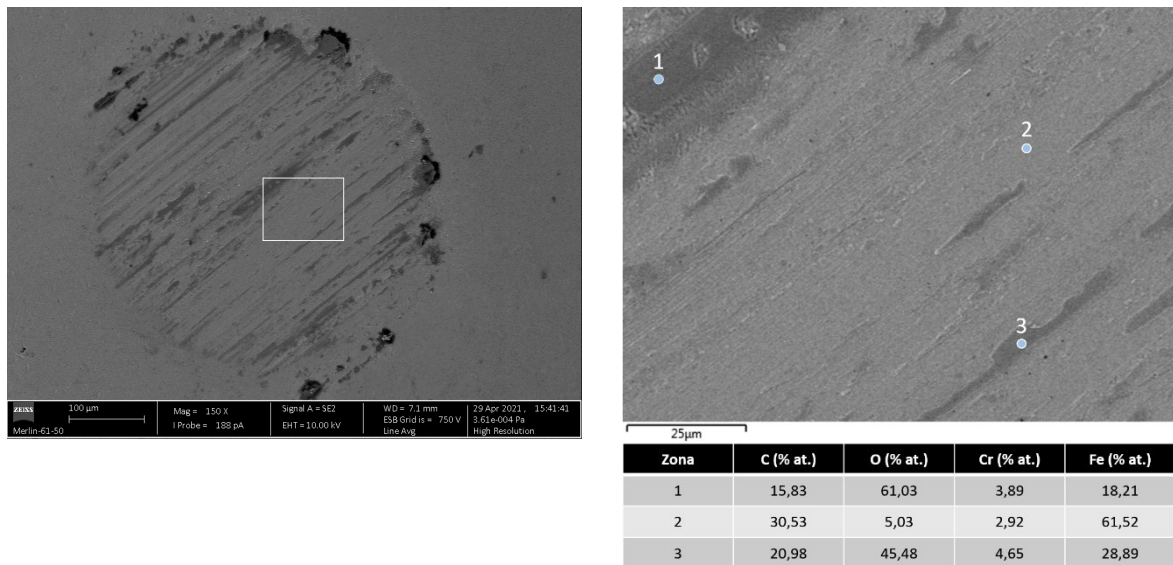


Figura 4.11. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC à T_{amb} com 100 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS.

Na análise SEM-EDS da camada de transferência gerada no ensaio do revestimento DLC a 100 °C (Figura 4.12), observou-se o aparecimento de uma camada de transferência composta por óxidos metálicos misturados com óxidos de C e com C livre que, como referido anteriormente, atuam como lubrificantes. No entanto, como referido em 4.2.1, a remoção da humidade reduz o efeito lubrificante do C livre nos revestimentos DLC não hidrogenados, promovendo um aumento do atrito e do desgaste. Como a 100 °C a humidade é completamente removida da interface, conclui-se que este terá sido o principal fator responsável pelo agravamento do comportamento tribológico do revestimento.

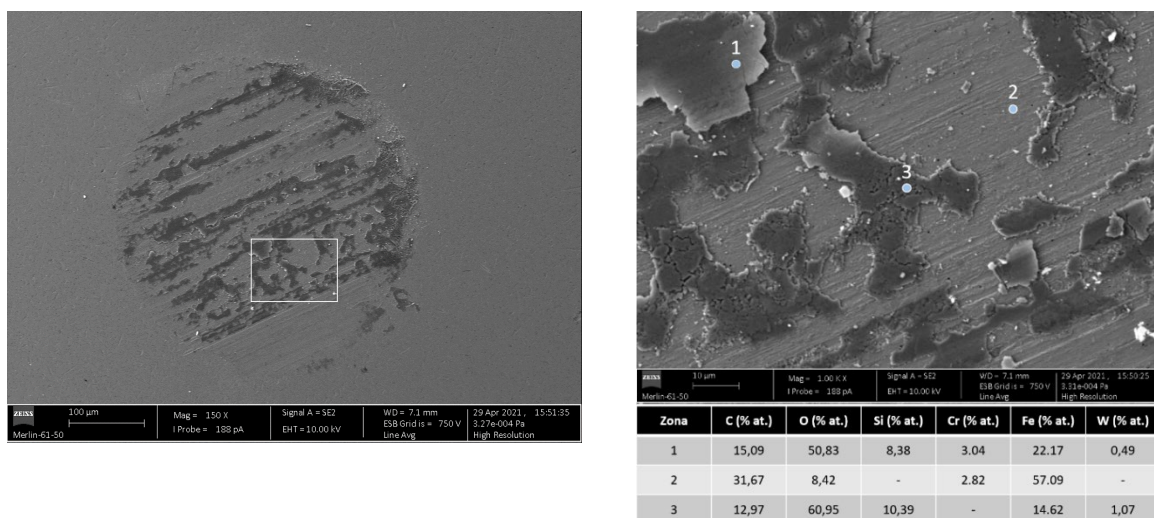


Figura 4.12. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC a 100 °C com 10 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS.

O revestimento DLC-W exibiu uma diminuição acentuada do COF quando testado à temperatura ambiente com 100 000 ciclos em relação ao ensaio realizado inicialmente com 20 000 ciclos. A análise SEM-EDS efetuada às esferas de ambos os ensaios é apresentada na Figura 4.13. As duas esferas revelaram a presença de uma camada de transferência composta maioritariamente por C, O, Fe e W, o que sugere a presença de óxidos metálicos (W-O e Fe-O) misturados com óxidos de C e com C livre. Porém, enquanto que a esfera utilizada com 20 000 ciclos apresentou uma camada muito fina em quase toda a área de contacto, como verificado pelo elevado teor de Fe e pelo teor reduzido de W observado na zona 1 (Figura 4.13 a)), a esfera utilizada com 100 000 ciclos apresentou uma camada espessa em quase toda a área de contacto, como verificado pelo teor reduzido de Fe e pelo grande teor de W observado nas zonas 1 e 3 (Figura 4.13 b)). Este fator, aliado às propriedades lubrificantes já conhecidas dos óxidos metálicos e do carbono livre em ambientes húmidos, poderá ter contribuído para a melhoria verificada para o ensaio com o revestimento DLC-W quando testado a 100 000 ciclos. Contudo, é importante ter em atenção que existem sempre alguns fatores de carácter aleatório que ocorrem ao longo dos ensaios tribológicos e que podem afetar os resultados, como pequenas variações de humidade e de temperatura e a criação e remoção de pequenos detritos e/ou de material aderente entre as superfícies em contacto. Estes fatores são impossíveis de monitorizar, dificultando assim a interpretação dos resultados.

a)

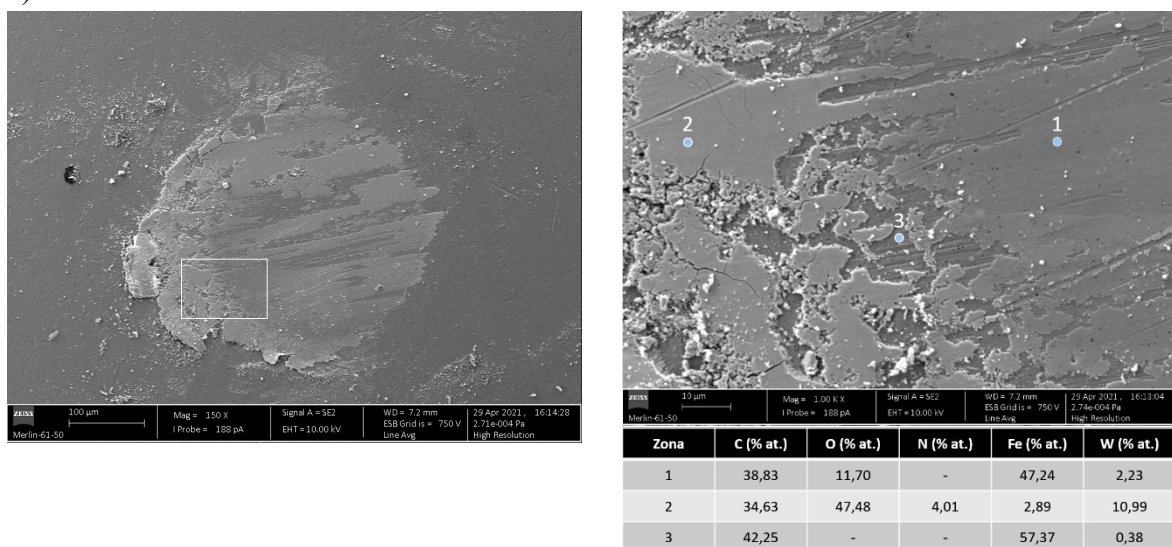


Figura 4.13. Cont.

b)

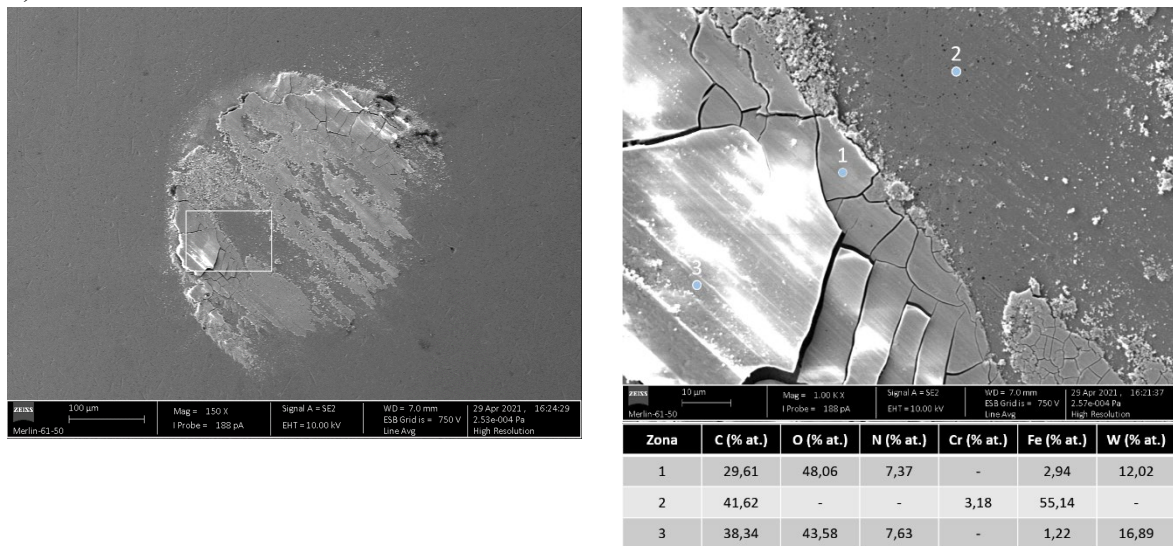
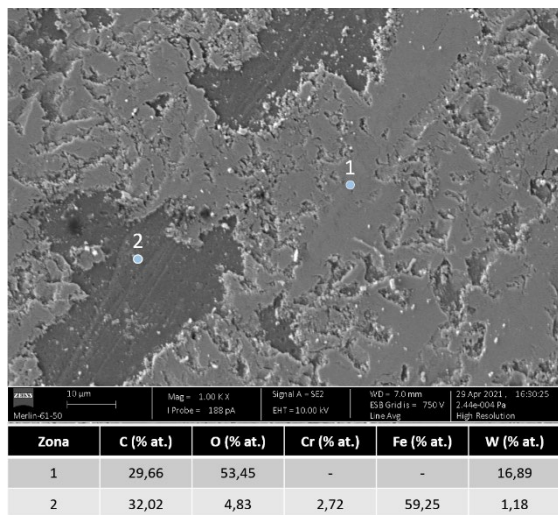
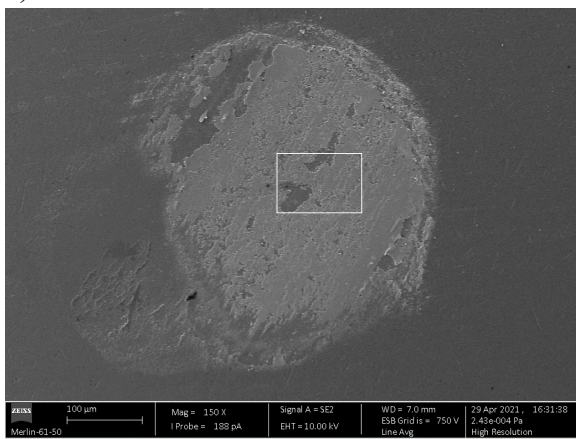


Figura 4.13. Imagens SEM das camadas de transferência formadas nas esferas de aço após os ensaios PD com os revestimentos DLC-W à T_{amb} . A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS: a) Análise SEM-EDS (20 000 ciclos), b) Análise SEM-EDS (100 000 ciclos).

De forma a averiguar quais os mecanismos que poderão estar relacionados com o comportamento tribológico do revestimento DLC-W a 100 °C, nomeadamente os melhores resultados obtidos para as repetições efetuadas a este revestimento, foram analisadas por SEM-EDS (Figura 4.14) as esferas de aço correspondentes aos ensaios realizados com um $r_e = 18$ mm (ensaio original) e com um $r_e = 16$ mm (repetição). Em ambos os casos observou-se a formação de uma camada de transferência que cobre quase toda a área de contacto, compostas maioritariamente por C, O, Fe e W, tal como se sucedeu à temperatura ambiente, sugerindo a presença de óxidos metálicos misturados com óxidos de C e com C livre. Contrariamente ao verificado para a esfera do ensaio repetido ((Figura 4.14 b))), no ensaio original (Figura 4.14 a)) verificou-se a presença de um teor de O aproximadamente três vezes superior ao teor de W na zona 1, sugerindo a formação de WO_3 (óxido de tungsténio), como reportado por outros autores que estudaram o comportamento tribológico do revestimento DLC-W a altas temperaturas [35]. Além disso, as composições obtidas na zona 1 de ambas as esferas (Figura 4.14 a) e b)) permitem constatar que a camada observada no primeiro ensaio ($r_e = 18$ mm) é mais espessa, pois a esfera apresenta o dobro do teor em W e nenhum Fe comparativamente à esfera da repetição ($r_e = 16$ mm). Por outro lado, o primeiro ensaio apresenta teores de C muito inferiores. Como tal, os elevados valores de atrito e desgaste verificados no primeiro ensaio em comparação às repetições podem estar

relacionados com o elevado teor de O e de W que promovem a formação de WO_3 , cujas propriedades lubrificantes podem depender da temperatura. Esta ideia é reforçada pelo facto de, tal como estabelecido previamente para o revestimento DLC, aos 100 °C, o C livre que adere à esfera de aço durante o ensaio deixar de contribuir para a redução do atrito. Estes fatores também terão contribuído para o aumento do COF e das taxas de desgaste observados com o aumento da temperatura de ensaio para o revestimento DLC-W. Adicionalmente, o aumento da temperatura pode modificar as características mecânicas do revestimento, facilitando a remoção do material e aumentando-se assim o desgaste.

a)



b)

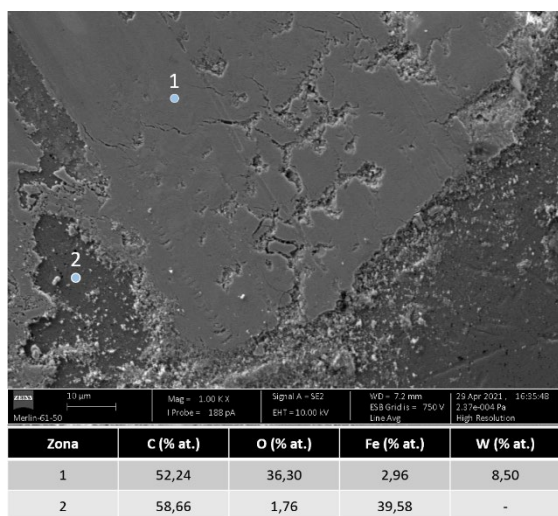


Figura 4.14. Imagens SEM das camadas de transferência formadas nas esferas de aço após os ensaios PD com os revestimentos DLC-W a 100 °C, com duração de 11 300 segundos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1 e 2 foram analisadas por EDS: a) Análise SEM-EDS ($r_e = 18$ mm), b) Análise SEM-EDS ($r_e = 16$ mm).

Para o revestimento DLC-Ag testado à temperatura ambiente, a análise SEM-EDS está representada na Figura 4.15. Neste caso verificou-se uma camada de transferência muito fina sobre a zona de contacto composta maioritariamente por C, Ag e O. Algumas zonas da camada, de cor mais clara, apresentam uma elevada concentração de Ag, denotando uma maior espessura (zona 1, Figura 4.15). A composição química das zonas analisadas sugere a presença de óxidos metálicos (contudo é pouco provável a presença de óxidos de Ag pois esta não tende a oxidar) misturados com óxidos de C e com C livre, que proporcionam características auto-lubrificantes. No entanto, comparativamente ao DLC, este revestimento apresentou um aumento do COF e da taxa de desgaste. Jing et al. [43] relataram que, para o revestimento DLC com um teor de 10 %at. de Ag, a redução verificada na dureza contribuiu para o aumento do COF. Note-se que para este estudo o DLC apresentava uma dureza de ~15,5 GPa e o DLC-Ag (10 %at.) apresentava uma dureza de ~12,5 GPa, ou seja, uma diferença de apenas 3 GPa. Segundo os resultados obtidos para as durezas dos revestimentos aqui estudados (Tabela 4.2), observa-se que a diferença de durezas entre o DLC e o DLC-Ag é de ~12 GPa, apresentando uma redução de 23,3 GPa para 11,5 GPa. Desta forma, é evidente que esta grande diferença na dureza terá sido um fator decisivo, não só para o aumento do COF, como também para o aumento do desgaste comparativamente ao DLC.

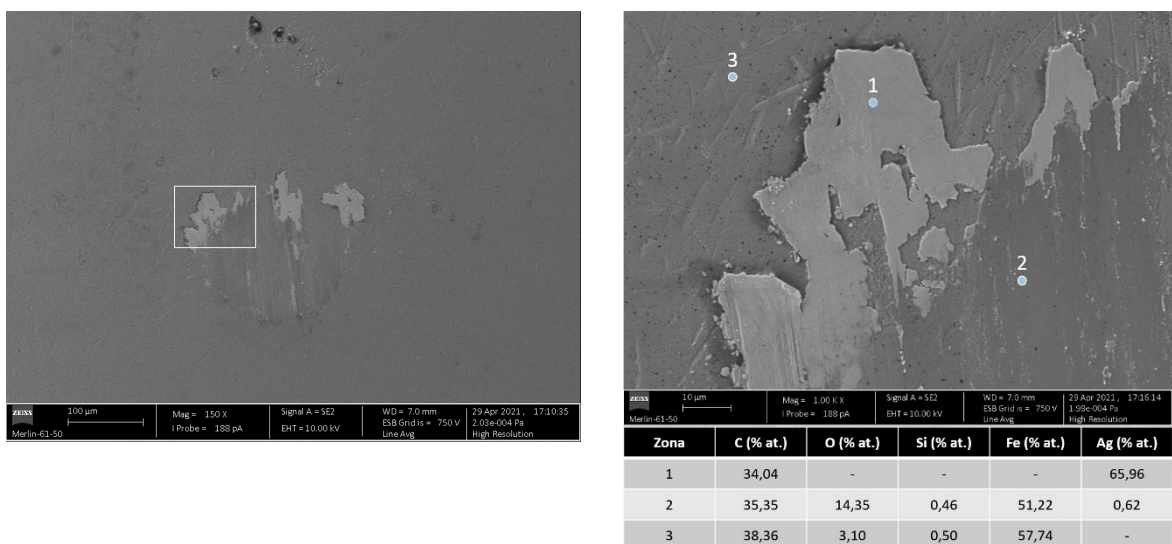


Figura 4.15. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-Ag à T_{amb} com 20 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS.

Como se pode observar na Figura 4.16, o revestimento DLC-Ag testado a 100 °C apresentou uma camada de transferência muito espessa, dado só se detetar por EDS a presença de Fe na zona 2, com um teor extremamente baixo. Além disso, esta camada cobriu por completo a zona de contacto, fator que impediu a determinação do desgaste na esfera. As zonas 1 e 3 são compostas maioritariamente por Ag, com algum C e O, sugerindo uma oxidação parcial do C, sendo menos provável no caso da Ag. Segundo a literatura, a introdução de Ag em revestimentos promove a formação de aglomerados de prata, dado esta não formar carbonetos, que aumentam em tamanho e quantidade na superfície do revestimento com o aumento da temperatura [62]. Além disso, este aumento de temperatura também pode promover a formação de camadas adesivas ricas em Ag na esfera devido ao aumento da sua difusividade [63]. Ambos estes fatores contribuem para a redução do COF e do desgaste do revestimento DLC-Ag quanto testado a altas temperaturas, o que explica a redução do COF comparativamente ao ensaio à temperatura ambiente e o facto de este ter sido o revestimento a apresentar o menor desgaste quando testado a 100 °C.

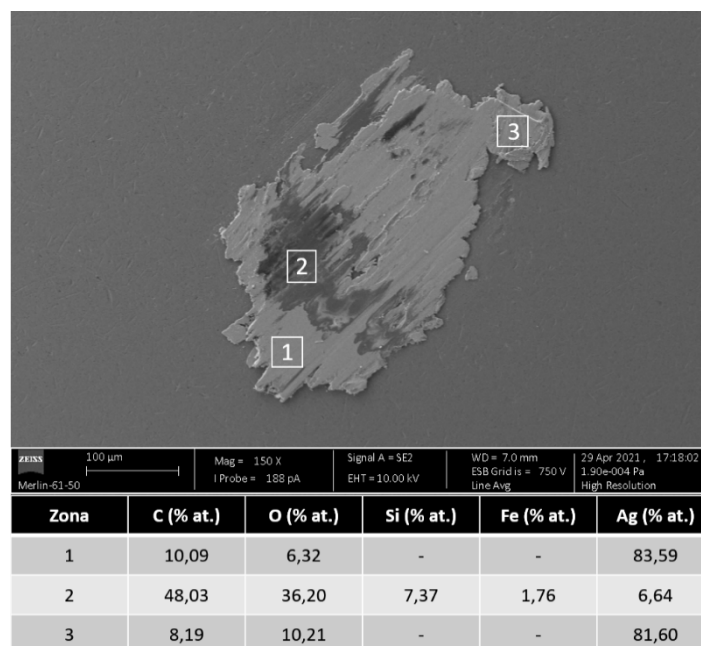


Figura 4.16. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-Ag a 100 °C com 10 000 ciclos, em que as composições químicas das zonas definidas pelos números 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS.

O revestimento DLC-Si apresentou os COFs mais baixos de todos os revestimentos estudados à temperatura ambiente e a 100 °C. Estes resultados estão de acordo com os observados na literatura para revestimentos DLC dopados com concentrações de Si

na gama dos 10-25 %, originando valores de COF da ordem dos 0,1 quando testados à temperatura ambiente [64]. Quando testado a temperaturas elevadas este revestimento permite reduzir ainda mais o atrito, tendo sido reportados COFs inferiores a 0,05 para temperaturas entre os 250-450 °C (contra esfera de alumina) [65]. O oxigénio foi identificado como o principal responsável pelo baixo COF devido à formação de camadas protetoras de óxido de Si nas superfícies do contra-corpo, quer à temperatura ambiente quer a elevada temperatura, como evidenciado em [64], [66], [67] e em [65], [68], respetivamente. Na análise SEM-EDS, as esferas de aço utilizadas no ensaio à temperatura ambiente (Figura 4.17) e a 100 °C (Figura 4.18) evidenciam a presença de camadas de transferência compostas por C, O, Si e Fe, sugerindo a formação de óxidos de Fe, de C e de Si misturados com C livre. A presença de elevadas concentrações de O e de Si nas zonas 1 e 2 da Figura 4.17 e nas zonas 1 e 3 da Figura 4.18 apontam para uma grande presença de óxidos de Si, o que vai de encontro às noções previamente referidas e que explicam o excelente comportamento ao atrito deste revestimento no presente estudo. Além disso, nas zonas de análise mencionados anteriormente, observou-se uma grande redução na presença de Fe com o aumento da temperatura, o que sugere uma camada de transferência mais espessa. Facto que pode estar relacionado com a ligeira redução verificada no atrito deste revestimento quando testado a 100 °C.

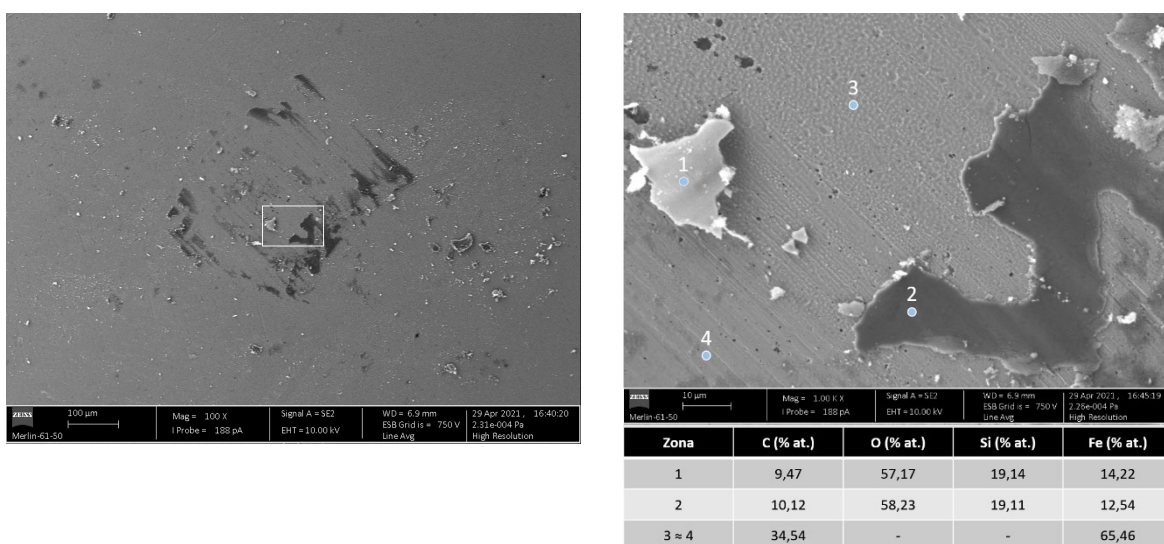


Figura 4.17. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-Si à T_{amb} com 20 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2, 3 e 4 foram analisadas por EDS.

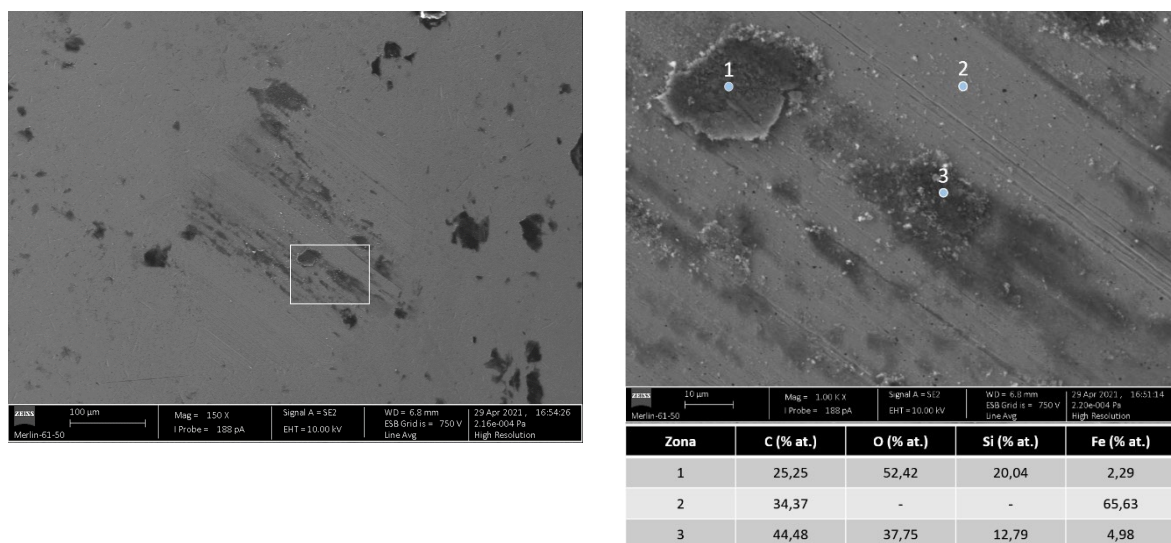


Figura 4.18. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-Si a 100 °C com 10 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1, 2 e 3 foram analisadas por EDS.

O revestimento DLC-SiO exibiu um comportamento tribológico semelhante ao revestimento DLC-Si em ambas as condições de temperaturas, no entanto com resultados de atrito e de desgaste ligeiramente superiores. Relativamente ao desgaste, o revestimento DLC-SiO foi o que apresentou o maior desgaste em ambas as condições de temperatura, mas, por outro lado, a esfera de aço utilizada para o ensaio deste revestimento a 100°C foi a que apresentou o menor desgaste (excluindo o ensaio com o revestimento DLC-Ag, que não foi possível determinar o desgaste da esfera). A análise SEM-EDS efetuada às esferas referentes aos ensaios efetuados ao revestimento DLC-SiO à temperatura ambiente e a 100 °C estão representados na Figura 4.19 e na Figura 4.20, respetivamente. Em ambos os casos observou-se a presença de C, O, Si e Fe, sugerindo a presença de C livre e de óxidos de Si, de Fe e de C na camada de transferência, tal como havia sucedido para o revestimento DLC-Si. Como tal, o pior atrito verificado para o revestimento DLC-SiO em relação ao revestimento DLC-Si, tanto à temperatura ambiente como a 100 °C, poderá dever-se a uma menor presença de óxidos de Si na camada de transferência. Além disso, para os ensaios a 100°C, a maior concentração de C observada para o revestimento DLC-SiO foi de 73,51 %at. (zona 2 da Figura 4.20), enquanto que no revestimento DLC-Si a maior concentração de C observada foi de 44,48 %at. (zona 3 da Figura 4.18), o que sugere uma maior presença de C livre no revestimento SiO que, devido à remoção da humidade nestas condições de temperatura, também poderá ter contribuído para o agravamento do atrito verificado nos

respetivos ensaios a 100 °C. Por outro lado, o revestimento DLC-SiO evidenciou uma ligeira diminuição do atrito com o aumento da temperatura. Contudo, devido à já referida elevada percentagem de C que se verificou anteriormente para o ensaio a 100 °C, encontrada nas zonas de material aderente mais escurecidas (Figura 4.20), seria expectável um aumento do COF deste revestimento, comparativamente ao ensaio à temperatura ambiente. A razão para este comportamento pode dever-se à maior presença de óxidos de Si na zona de contacto do revestimento, provocando assim uma redução do COF, no entanto seria necessário efetuar uma análise mais aprofundada às pistas de desgaste. Este facto, em conjunto com a formação dos já referidos óxidos de Si, também explicariam o baixo desgaste verificado na respetiva esfera de aço. Quanto ao elevado desgaste observado no revestimento, este deve-se, em grande parte, ao facto de este revestimento apresentar das propriedades mecânicas mais reduzidas de entre os vários revestimentos (Tabela 4.2) e pelo facto de, para o ensaio a 100 °C, o aumento da temperatura poder ter provocado uma degradação das propriedades mecânicas do revestimento, como sugerido pela grande percentagem de C livre presente no material de transferência (zonas escuras presentes na imagem SEM, Figura 4.20).

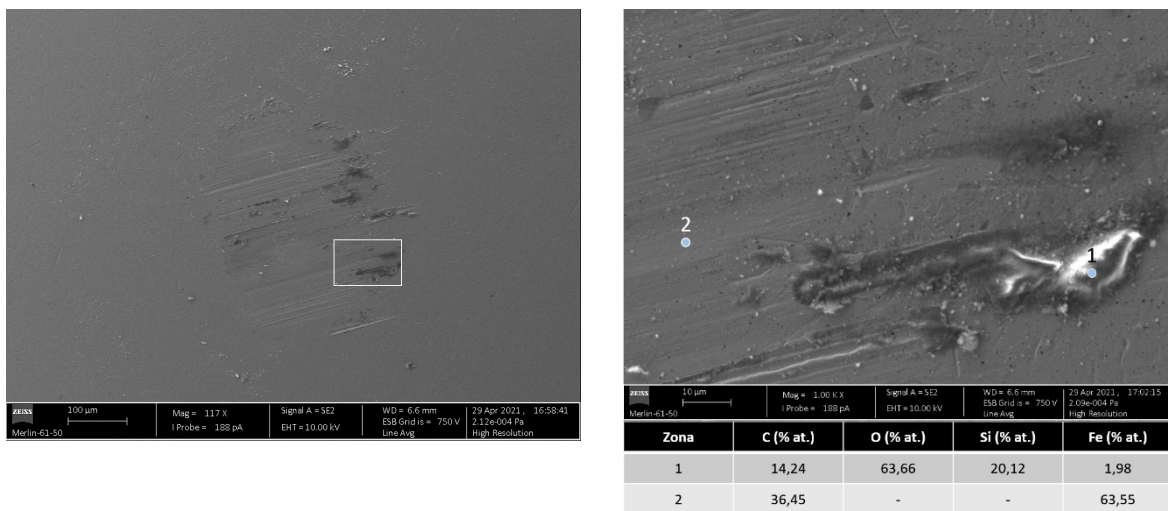


Figura 4.19. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-SiO à T_{amb} com 20 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1 e 2 foram analisadas por EDS.

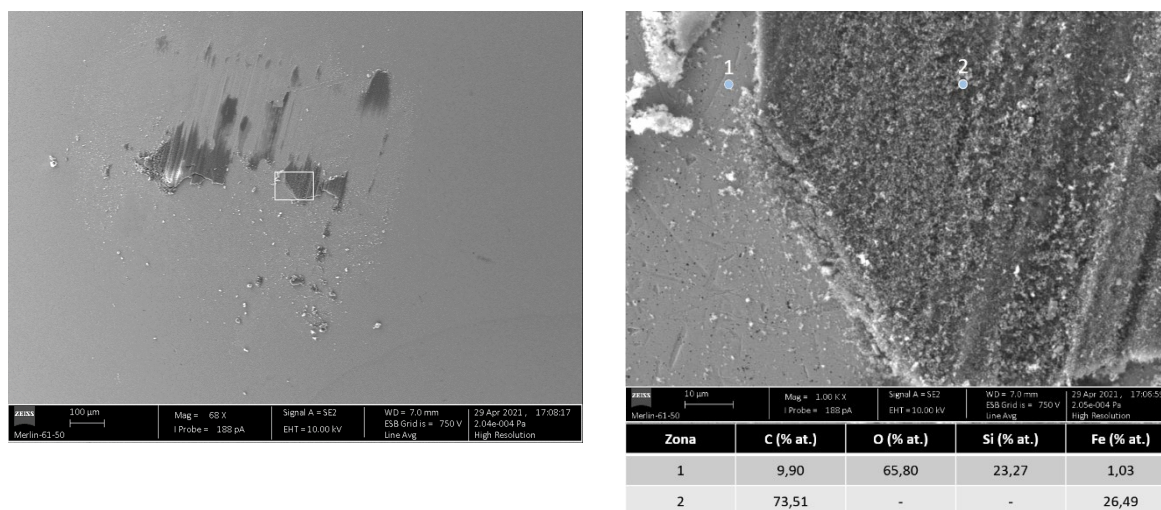


Figura 4.20. Imagem SEM da camada de transferência formada na esfera de aço após o ensaio PD com o revestimento DLC-SiO a 100 °C com 10 000 ciclos. A área retangular correspondente ao retângulo branco foi ampliada e as composições químicas das zonas 1 e 2 foram analisadas por EDS.

4.3.2. Sistema PC-DLC

Devido às diferenças observadas nas rugosidades médias e nas propriedades mecânicas dos vários revestimentos e considerando que o PC é um material com propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) muito inferiores, seria expectável que a rugosidade e a dureza dos revestimentos fossem dos principais fatores a influenciar os resultados tribológicos. No entanto, apesar de o revestimento DLC ter apresentado a maior rugosidade média (13 nm), este revestimento exibiu os menores valores de COF e foi dos que menor desgaste provocou nas esferas de PC à temperatura ambiente e a 100 °C. Por outro lado, o revestimento DLC-Ag, que apresentou um dos valores mais baixos de rugosidade (5 nm), está entre os revestimentos que exibiram os maiores valores de COF em ambas as condições de temperatura e, inclusive, foi o que mais desgaste provocou na esfera de PC à temperatura ambiente (cerca de 3 vezes superior ao verificado no revestimento DLC). Como tal, presume-se que a rugosidade não terá tido uma grande influência nos resultados tribológicos. Verificou-se também uma tendência semelhante no que toca à dureza dos revestimentos, pelo que este também não terá sido um dos principais fatores a influenciar os resultados tribológicos. Além disso, tal como aconteceu para o sistema Aço-DLC, não se verificou uma correlação direta entre o COF e o desgaste, no sentido em que os revestimentos que apresentaram maior (ou menor) COF não são propriamente os que provocaram maior (ou menor) desgaste nas esferas. Os revestimentos não apresentaram qualquer desgaste após

os ensaios tribológicos à temperatura ambiente e a 100 °C, mas, por outro lado, observou-se a transferência de material das esferas de PC para os revestimentos, sendo esta transferência de material mais pronunciada em alguns revestimentos que outros (Apêndice C). Contudo, também não se verificou uma correlação entre a maior ou menor presença de material aderente ao revestimento e o comportamento tribológico.

Uma das características que pode estar na origem do comportamento observado para os revestimentos estudados é a reatividade química das superfícies dos revestimentos. As ligações sp_3 do DLC, para além de conferirem a elevada dureza características do diamante, também conferem inércia química [69]. Assim, tendo em conta os resultados obtidos podemos admitir que o comportamento observado se deve ao aumento da reatividade quando os revestimentos são dopados. No estudo do comportamento tribológico dos revestimentos do tipo DLC, em muitos casos, para melhorar a interação destes com os lubrificantes uma das soluções utilizadas é a dopagem dos revestimentos com elementos metálicos, obtendo-se assim uma melhor interação dos óleos com os revestimentos [70]. No caso em estudo o que se pretende é precisamente o contrário, isto é, que haja uma menor interação entre o revestimento e polímero. Assim podemos assumir que ao dopar os revestimentos estamos a promover o aumento das interações entre o revestimento e o polímero, aumentando assim o atrito e o desgaste das esferas, contrariamente ao pretendido.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

No presente trabalho, vários revestimentos do tipo DLC, designadamente o DLC puro e DLC dopados com W (14,3 %at.), Ag (12,3 %at.), Si (14,1 %at.) e SiO (11,2 %at. de Si e 24,7 %at. de O), depositados por DCMS, foram caracterizados quanto ao comportamento mecânico e tribológico com o objetivo de averiguar qual apresenta o maior potencial para ser utilizado em moldes de injeção de polímeros.

Os revestimentos DLC dopados apresentaram uma redução da dureza e módulo de Young reduzido comparativamente ao revestimento DLC puro. A razão para esta diminuição deveu-se maioritariamente à redução das tensões internas e da razão das ligações sp^3/sp^2 , sendo estas reduções mais significativas nos revestimentos não formadores de carbonetos.

Nos ensaios tribológicos realizados por PD à T_{amb} e a 100 °C para o sistema Aço-DLC, as principais observações retiradas foram as seguintes:

- Com o aumento da temperatura para 100 °C verificou-se um aumento das taxas de desgaste dos vários revestimentos e respetivas esferas em relação aos ensaios realizados à T_{amb} ;
- O revestimento DLC-Si foi o que melhor comportamento apresentou no que se refere ao atrito à T_{amb} e a 100 °C, com um COF médio de 0,11 e 0,09, respetivamente. Além disso, foi dos que menor desgaste provocou nas esferas de aço utilizadas em ambos os ensaios ($1,42 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ à T_{amb} e $1,3 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ a 100 °C). A análise SEM-EDS efetuada às esferas sugeriu a presença de óxidos de Si, pelo que terá sido este o fator determinante para o baixo atrito e para o baixo desgaste observado nas esferas de aço;
- O revestimento DLC-SiO exibiu um comportamento tribológico muito semelhante ao DLC-Si em ambas as condições de temperatura,

apresentando COFs médios de 0,12 à T_{amb} e a 100 °C. No entanto, quando testado a 100 °C, este revestimento foi o que menos desgaste provocou nas esferas ($6,90 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). A presença de óxidos de Si terá sido novamente o principal fator para o bom comportamento tribológico verificado para este revestimento. Por outro lado, este revestimento apresentou os maiores valores de desgaste, tanto à temperatura ambiente ($4,35 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) como a 100 °C ($9,04 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). Este desgaste acentuado do revestimento deve-se principalmente ao facto deste revestimento apresentar das propriedades mecânicas mais reduzidas de entre os vários revestimentos;

- O revestimento DLC exibiu um bom comportamento tribológico à T_{amb} , apresentando, a par do DLC-W, um dos menores desgastes observados dos revestimentos para esta temperatura ($8,07 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). Contudo, com o aumento da temperatura para 100 °C, este revestimento apresentou um aumento do COF (de 0,2 para 0,27) e observou-se um agravamento acentuado do desgaste, quer no revestimento (de $8,07 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para $7,81 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) quer na esfera de aço (de $1,65 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para $2,47 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$). É conhecido da literatura que a presença de humidade é um dos principais fatores para o baixo atrito dos revestimentos DLC não hidrogenados. A 100 °C a humidade é removida da zona de contacto, resultando assim num aumento do atrito e do desgaste.
- O revestimento DLC-Ag apresentou um COF médio de 0,23 à T_{amb} , sendo este um dos valores mais elevados registados para esta temperatura. No entanto, quando testado a 100 °C, exibiu uma redução do COF médio para 0,2 e apresentou o menor desgaste ($4,04 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) de entre todos os revestimentos. Além disso, para o ensaio a 100 °C, não foi possível determinar o desgaste provocado na esfera devido à formação de uma camada de transferência espessa que cobria toda a zona de contacto, pelo que se supõe que o desgaste da esfera terá sido, também este, relativamente reduzido. Esta camada de

transferência terá sido assim o principal fator para a redução do COF e para o baixo desgaste observado no revestimento.

- O pior comportamento tribológico verificado correspondeu ao revestimento DLC-W. Este revestimento exibiu uma grande irregularidade nas evoluções do atrito, principalmente quando testado a 100 °C ao apresentar um COF médio de 0,76 num primeiro ensaio ($r_e = 18$ mm), valor muito superior a qualquer um dos outros revestimentos. Além disso, este foi o revestimento que maior desgaste provocou na esfera de aço ($3,1 \times 10^{-7}$ mm³/N.m). Ao repetir o ensaio ($r_e = 16$ mm), verificou-se uma diminuição do COF médio para 0,3 e do desgaste para $7,69 \times 10^{-8}$ mm³/N.m. Apesar da razão desta diferença de comportamentos a alta temperatura não ser de fácil justificação, a análise SEM-EDS efetuada ao primeiro ensaio revelou a presença de um teor de O aproximadamente três vezes superior ao teor de W em determinadas zonas da camada de transferência, sugerindo a formação de óxidos de tungsténio (WO₃), algo que não se verificou para a repetição. Como tal, assume-se que este terá sido o principal fator responsável pelo agravamento do comportamento tribológico;

Mediante os resultados obtidos para o sistema Aço-DLC, pode-se concluir que os revestimentos DLC-Si e DLC-SiO apresentam ambos os melhores comportamentos tribológicos à T_{amb} e a 100 °C, com evoluções do COF extremamente estáveis e com os valores mais baixos de todos os ensaios. Além disso, dos casos passíveis de determinação, foram os que menos desgaste provocaram sobre as esferas de aço nos ensaios realizados a 100 °C. Contudo, ambos os revestimentos apresentam as maiores taxas de desgaste em relação aos restantes, nomeadamente a alta temperatura. Um outro revestimento que apresentou resultados interessantes foi o DLC-Ag que, apesar de ter apresentado valores de COF superiores aos dois revestimentos mencionados anteriormente, foi o revestimento que apresentou o menor desgaste quando testado a 100 °C. Adicionalmente, observou-se uma camada de transferência espessa e muito distinta das observadas para os restantes revestimentos, cobrindo por completo a zona de contacto.

Relativamente aos ensaios tribológicos realizados por PD à T_{amb} e a 100 °C para o sistema PC-DLC, as principais observações retiradas foram as seguintes:

- Nenhum dos revestimentos apresentou desgaste quando testados em ambas as condições de temperatura, sendo este um resultado expectável devido à baixa dureza do PC;
- A amostra de aço não revestida, quando testada à T_{amb} apresentou um COF médio de 0,63, sendo observado um desgaste na esfera de PC de $2,79 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Quando testada a 100 °C, esta amostra apresentou uma ligeira diminuição do COF para 0,62 e observou-se um aumento significativo do desgaste provocado na esfera de PC para $9,13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$;
- Apenas os revestimentos DLC e DLC-W apresentaram valores médios de COF inferiores aos do aço a ambas as temperaturas, com o revestimento DLC a apresentar um COF médio de 0,58 à T_{amb} e de 0,46 a 100 °C e com o revestimento DLC-W a apresentar um COF médio de 0,63 à T_{amb} e de 0,6 a 100 °C;
- Os revestimentos DLC-Ag, DLC-Si e DLC-SiO apresentaram valores médios do COF superiores ao aço à T_{amb} e a 100 °C, com os revestimentos DLC-Ag e DLC-SiO a serem os únicos a exibir um aumento do COF médio com o aumento da temperatura;
- Apesar do bom comportamento, no que toca ao atrito, verificado para o revestimento DLC-W, este revestimento quando testado a 100 °C provocou um aumento substancial do desgaste da esfera de PC, verificando um aumento de $3,78 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ à T_{amb} para $1,38 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ a 100 °C;
- O maior desgaste verificado nas esferas de PC nos ensaios realizados à T_{amb} correspondeu ao revestimento DLC-Ag, com um valor de $9,30 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Contudo, com o aumento da temperatura para 100 °C, a esfera de PC utilizada contra este revestimento apresentou uma ligeira diminuição do desgaste para $6,90 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$;
- O revestimento DLC-SiO foi o que menos desgaste provocou na esfera de PC à T_{amb} , apresentado um valor de $2,15 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, mas

com o aumento da temperatura verificou-se um aumento significativo do desgaste da esfera para $7,53 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, o que constitui um dos maiores aumentos observados;

- O revestimento DLC-Si provocou um dos maiores desgastes observados nas esferas de PC à T_{amb} ($3,89 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$), porém quando testado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a situação inverteu-se, com a esfera de PC a apresentar o segundo menor desgaste observado ($5,86 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$);
- O menor desgaste observado nas esferas de PC para os ensaios realizados a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pertenceu à esfera utilizada contra o revestimento DLC, que a par da esfera utilizada contra o revestimento DLC-Ag, foi das únicas a apresentar uma diminuição do desgaste com o aumento da temperatura, reduzindo de $2,94 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ à T_{amb} para $2,41 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para o sistema PC-DLC, a análise dos mecanismos de atrito revelou ser uma tarefa complexa devido à falta de estudos realizados com este sistema e ao facto de não ser possível analisar as esferas de PC por SEM-EDS. Como tal, efetuou-se uma análise tendo em conta os resultados existentes para o sistema, procurando correlacionar as características dos revestimentos, como a dureza e a rugosidade com o comportamento tribológico observado e, além disso, procurando também correlacionar o material de transferência observado sobre os revestimentos com o comportamento tribológico. No entanto, não foi possível chegar a nenhuma conclusão, pois observaram-se muitos aspetos contraditórios. Assim sendo, a única explicação encontrada para o facto do revestimento DLC ter apresentado o melhor comportamento tribológico de todos os revestimentos, principalmente quando testado a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, deve-se à sua inércia química, conferida pelas ligações sp_3 . A introdução de elementos dopantes provoca uma redução das ligações sp_3 , pelo que se assume que ao dopar o revestimento DLC estamos a promover um aumento da reatividade entre o revestimento e a esfera de PC, agravando assim o atrito e o desgaste provocado sobre as esferas.

Concluindo, o revestimento que apresenta o maior potencial para a aplicação em moldes de injeção de polímeros, com o intuito de procurar reduzir o atrito e o desgaste das superfícies internas dos moldes, é o revestimento DLC. Este revestimento demonstrou um

excelente comportamento tribológico tanto à temperatura ambiente como a 100 °C quando testado contra esferas de PC, sendo que nenhum dos revestimentos DLC dopados obteve um comportamento com melhor desempenho nos ensaios realizados para o sistema PC-DLC à T_{amb} e a 100 °C. Contudo, como referido ao longo deste trabalho, é preciso ter em atenção que o revestimento DLC perde a sua estabilidade térmica quando exposto a temperaturas acima dos 200 °C, pelo que o comportamento tribológico do mesmo tenderia a ser substancialmente afetado quando utilizado na gama de temperaturas que normalmente são utilizadas na injeção de polímeros.

5.2. Trabalhos futuros

Para trabalhos futuros neste tema, recomenda-se o seguinte:

- Estudo do comportamento tribológico dos revestimentos do tipo DLC em condições mais próximas das condições utilizadas na injeção de polímeros, principalmente a temperaturas mais elevadas;
- Avaliar as pistas de desgaste por SEM-EDS e por X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) de forma a obter uma informação mais detalhada sobre as pistas de desgaste e respetivos mecanismos responsáveis pelos resultados tribológicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. Saha, W. Q. Toh, E. Liu, S. B. Tor, D. E. Hardt, and J. Lee, “A review on the importance of surface coating of micro/nano-mold in micro/nano-molding processes,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 26, no. 1, pp. 1–40, Nov. 2015, doi: 10.1088/0960-1317/26/1/013002.
- [2] A. R. Rodrigues and A. Pontes, “Evaluation of coefficient of friction in similar conditions to ejection of molding parts,” *undefined*, pp. 243–247, 2014, Accessed: Oct. 20, 2021. [Online]. Available: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/34805/1/CI112.pdf>
- [3] B. Zabala *et al.*, “Mechanism-based wear models for plastic injection moulds,” *Wear*, vol. 440–441, p. 203105, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.WEAR.2019.203105.
- [4] B. Bhushan, “Introduction,” in *Principles and Applications to Tribology, Second Edition*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013, pp. 1–8. doi: 10.1002/9781118403020.CH1.
- [5] S. Yazawa, I. Minami, and B. Prakash, “Reducing Friction and Wear of Tribological Systems through Hybrid Tribofilm Consisting of Coating and Lubricants,” *Lubricants 2014, Vol. 2, Pages 90-112*, vol. 2, no. 2, pp. 90–112, Jun. 2014, doi: 10.3390/LUBRICANTS2020090.
- [6] J. Menghani, R. Thombare, and S. Ramesh, “Surface Engineering: Coatings and Surface Diagnostics,” in *Tribology and Surface Engineering for Industrial Applications*, C. I. Pruncu, A. Aherwar, and S. Gorb, Eds. CRC Press, 2021, pp. 169–192.
- [7] I. Hutchings and P. Shipway, “Surface engineering,” *Tribology*, pp. 237–281, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-08-100910-9.00007-6.
- [8] J. R. Davis, “Introduction to Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance,” in *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, J. R. Davis, Ed. ASM International, 2001, pp. 1–10. Accessed: Sep. 21, 2021. [Online]. Available: www.asminternational.org
- [9] P. Engelmann, K. Hayden, P. Guichelaar, R. Dealey, and M. Monfore, “Injection Mold Wear Mechanisms and Mold Design,” *Plastics Engineering*, vol. 57, pp. 40–46, 2001, Accessed: Sep. 26, 2021. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/259592921_Injection_mold_wear_mechanisms_and_mold_design
- [10] P. Nunthavarawong, C. Chungchoo, and P. Niranatlumpong, “Slurry jet erosion wear of particulate polymer composites and metal coating,” in *Tribology of Polymer Composites*, Elsevier, 2021, pp. 163–188. doi: 10.1016/B978-0-12-819767-7.00009-8.
- [11] G. Mennig and K. Stoeckert, “Manufacturing and Machining Methods,” *Mold-Making Handbook*, pp. 471–606, Jan. 2013, doi: 10.3139/9781569905500.004.
- [12] D. O. Kazmer, “Mold Layout Design,” *Injection Mold Design Engineering*, pp. 79–107, Jan. 2016, doi: 10.3139/9781569905715.004.

- [13] J. R. Davis, “Surface Engineering to Change the Surface Metallurgy,” in *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, J. R. Davis, Ed. ASM International, 2001, pp. 87–94. doi: 10.31399/asm.tb.secwr.t68350087.
- [14] H. Pruner and W. Nesch, “Mold Surface Treatment,” in *Understanding Injection Molds*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2020, pp. 121–131. doi: 10.3139/9781569908440.007.
- [15] J. R. Davis, “Surface Engineering to Change the Surface Chemistry,” in *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, J. R. Davis, Ed. ASM International, 2001, pp. 97–124. doi: 10.31399/asm.tb.secwr.t68350095.
- [16] K. Holmberg and A. Matthews, “Deposition processes and coating structures,” in *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier, 2009, pp. 7–40.
- [17] W. Giurlani *et al.*, “Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development,” *Coatings 2018, Vol. 8, Page 260*, vol. 8, no. 8, p. 260, Jul. 2018, doi: 10.3390/COATINGS8080260.
- [18] B. Navinšek, P. Panjan, and I. Milošev, “PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 116–119, pp. 476–487, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00145-0.
- [19] B. Bhushan, “Bulk Materials, Coatings, and Surface Treatments for Tribology,” in *Principles and Applications of Tribology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013, pp. 805–897.
- [20] C. A. Griffiths, S. S. Dimov, E. B. Brousseau, C. Chouquet, J. Gavillet, and S. Bigot, “Micro-Injection moulding: surface treatment effects on part demoulding,” 2008.
- [21] D. M. Mattox, “Physical vapor deposition (PVD) processes,” *Metal Finishing*, vol. 99, pp. 409–423, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0026-0576(01)85301-0.
- [22] G. W. Stachowiak and A. W. Batchelor, “Solid Lubrication and Surface Treatments,” in *Engineering Tribology*, Butterworth-Heinemann, 2006, pp. 419–459. doi: 10.1016/B978-075067836-0/50010-9.
- [23] A. Baptista, F. J. G. Silva, J. Porteiro, J. L. Míguez, G. Pinto, and L. Fernandes, “On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications,” *Procedia Manufacturing*, vol. 17, pp. 746–757, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.PROMFG.2018.10.125.
- [24] J. Fontaine, C. Donnet, and A. Erdemir, “Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings,” in *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, Boston, MA, 2008, pp. 139–154. doi: 10.1007/978-0-387-49891-1_5.
- [25] K. Holmberg and A. Matthews, “Tribological properties of coatings,” in *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier, 2009, pp. 185–317.
- [26] M. Awang, A. A. Khalili, and S. R. Pedapati, “A Review: Thin Protective Coating for Wear Protection in High-Temperature Application,” *Metals 2020, Vol. 10, Page 42*, vol. 10, no. 1, p. 42, Dec. 2019, doi: 10.3390/MET10010042.
- [27] K. C. Ludema and O. O. Ajayi, “Surface Engineering and Processes,” in *Friction, Wear, Lubrication*, CRC Press, 2018, pp. 241–256. doi:

- 10.1201/9780429444715-14/SURFACE-ENGINEERING-PROCESSES-KENNETH-LUDEMA-OYELAYO-AJAYI.
- [28] N. M. Renevier, J. Hampshire, V. C. Fox, J. Witts, T. Allen, and D. G. Teer, “Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS₂-based coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 142–144, pp. 67–77, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01108-2.
- [29] A. Erdemir, “Solid Lubricants and Self-Lubricating Films*,” in *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*, B. Bhushan, Ed. CRC Press, 2000, pp. 817–856. doi: 10.1201/9780849377877-32.
- [30] C. Donnet and A. Erdemir, “Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 180–181, pp. 76–84, Mar. 2004, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2003.10.022.
- [31] R. Hauert, “An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications,” *Tribology International*, vol. 37, no. 11–12, pp. 991–1003, Nov. 2004, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2004.07.017.
- [32] J. Robertson, “Classification of Diamond-like Carbons,” in *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, Boston, MA, 2008, pp. 13–24. doi: 10.1007/978-0-387-49891-1_1.
- [33] N. Ohtake *et al.*, “Properties and Classification of Diamond-Like Carbon Films,” *Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 1–26, Jan. 2021, doi: 10.3390/MA14020315.
- [34] J. Vetter, “60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 257, pp. 213–240, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2014.08.017.
- [35] M. Evaristo, F. Fernandes, and A. Cavaleiro, “Room and High Temperature Tribological Behaviour of W-DLC Coatings Produced by DCMS and Hybrid DCMS-HiPIMS Configuration,” *Coatings 2020, Vol. 10, Page 319*, vol. 10, no. 4, p. 319, Mar. 2020, doi: 10.3390/COATINGS10040319.
- [36] A. Erdemir and C. Donnet, “Tribology of diamond-like carbon films: Recent progress and future prospects,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 18, Sep. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/18/R01.
- [37] Q. Zeng and Z. Ning, “High-temperature tribological properties of diamond-like carbon films: A review,” *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, vol. 60, no. 1, pp. 276–292, Jan. 2021, doi: 10.1515/RAMS-2021-0028.
- [38] C. Jongwannasiri, X. Li, and S. Watanabe, “Improvement of Thermal Stability and Tribological Performance of Diamond-Like Carbon Composite Thin Films,” *Materials Sciences and Applications*, vol. 4, no. 10, pp. 720–726, Oct. 2013, doi: 10.4236/MSA.2013.410077.
- [39] J. C. Sánchez-López and A. Fernández, “Doping and Alloying Effects on DLC Coatings,” in *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, Boston, MA, 2008, pp. 311–338. doi: 10.1007/978-0-387-49891-1_12.
- [40] C. Donnet, “Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 100–101, no. 1–3, pp. 180–186, Mar. 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00611-7.
- [41] F. R. Marciano, L. F. Bonetti, L. v. Santos, N. S. Da-Silva, E. J. Corat, and V. J. Trava-Airoldi, “Antibacterial activity of DLC and Ag–DLC films produced by

- PECVD technique,” *Diamond and Related Materials*, vol. 18, no. 5–8, pp. 1010–1014, May 2009, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2009.02.014.
- [42] A. Mazare, A. Anghel, C. Surdu-Bob, G. Totea, I. Demetrescu, and D. Ionita, “Silver doped diamond-like carbon antibacterial and corrosion resistance coatings on titanium,” *Thin Solid Films*, vol. 657, pp. 16–23, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.TSF.2018.04.036.
- [43] P. P. Jing *et al.*, “Influence of Ag doping on the microstructure, mechanical properties, and adhesion stability of diamond-like carbon films,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 405, p. 126542, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2020.126542.
- [44] S. E. Ong, S. Zhang, H. Du, and D. Sun, “Relationship between bonding structure and mechanical properties of amorphous carbon containing silicon,” *Diamond and Related Materials*, vol. 16, no. 8, pp. 1628–1635, Aug. 2007, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2007.02.009.
- [45] O. Jantschner *et al.*, “Origin of temperature-induced low friction of sputtered Si-containing amorphous carbon coatings,” *Acta Materialia*, vol. 82, pp. 437–446, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2014.09.030.
- [46] A. A. Gharam, M. J. Lukitsch, M. P. Balogh, N. Irish, and A. T. Alpas, “High temperature tribological behavior of W-DLC against aluminum,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 7, pp. 1905–1912, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2011.08.002.
- [47] A. Banerji, S. Bhowmick, and A. T. Alpas, “High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 241, pp. 93–104, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2013.10.075.
- [48] C. Magnus, T. Kwamman, and W. M. Rainforth, “Dry sliding friction and wear behaviour of TiC-based ceramics and consequent effect of the evolution of grain buckling on wear mechanism,” *Wear*, vol. 422–423, pp. 54–67, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.WEAR.2019.01.026.
- [49] “Revisão sobre desvio-padrão da amostra e da população (artigo) | Khan Academy.” <https://pt-pt.khanacademy.org/math/mac-11-ano/xab679065dfe43c0e:modelos-de-probabilidade/xab679065dfe43c0e:valor-medio-e-variancia/a/population-and-sample-standard-deviation-review> (accessed Oct. 22, 2021).
- [50] ASTM G99-17, “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus,” 2017 doi: 10.1520/G0099-17.
- [51] K. Holmberg and A. Matthews, “Tribology of coatings,” in *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier, 2009, pp. 41–184.
- [52] Abraham. Savitzky and M. J. E. Golay, “Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures.,” *Analytical Chemistry*, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639, Jul. 2002, doi: 10.1021/AC60214A047.
- [53] F. Ferreira, R. Serra, A. Cavaleiro, and J. Oliveira, “Diamond-like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering in Ar-Ne discharges,” *Diamond and Related Materials*, vol. 98, p. 107521, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2019.107521.

- [54] N. K. Manninen, F. Ribeiro, A. Escudeiro, T. Polcar, S. Carvalho, and A. Cavaleiro, "Influence of Ag content on mechanical and tribological behavior of DLC coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 232, pp. 440–446, Oct. 2013, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2013.05.048.
- [55] M. Bai, L. Yang, J. Li, L. Luo, S. Sun, and B. Inkson, "Mechanical and tribological properties of Si and W doped diamond like carbon (DLC) under dry reciprocating sliding conditions," *Wear*, vol. 484–485, p. 204046, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.WEAR.2021.204046.
- [56] K. Jastrzębski and A. Jastrzębska, "A REVIEW OF MECHANICAL PROPERTIES OF DIAMOND-LIKE CARBON COATINGS WITH VARIOUS DOPANTS AS CANDIDATES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS," *Acta Innovations*, no. 22, pp. 40–57, 2017.
- [57] M. Evaristo, R. Azevedo, C. Palacio, and A. Cavaleiro, "Influence of the silicon and oxygen content on the properties of non-hydrogenated amorphous carbon coatings," *Diamond and Related Materials*, vol. 70, pp. 201–210, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2016.10.024.
- [58] E. Konca, Y. T. Cheng, A. M. Weiner, J. M. Dasch, and A. T. Alpas, "Elevated temperature tribological behavior of non-hydrogenated diamond-like carbon coatings against 319 aluminum alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 12–13, pp. 3996–4005, Mar. 2006, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2005.02.202.
- [59] A. A. Gharam, M. J. Lukitsch, M. P. Balogh, N. Irish, and A. T. Alpas, "High temperature tribological behavior of W-DLC against aluminum," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 7, pp. 1905–1912, Dec. 2011, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2011.08.002.
- [60] G. Fiaschi, A. Rota, A. Ballestrazzi, D. Marchetto, E. Vezzalini, and S. Valeri, "A Chemical, Mechanical, and Tribological Analysis of DLC Coatings Deposited by Magnetron Sputtering," *Lubricants 2019, Vol. 7, Page 38*, vol. 7, no. 4, p. 38, Apr. 2019, doi: 10.3390/LUBRICANTS7040038.
- [61] A. A. Voevodin, A. W. Phelps, J. S. Zabinski, and M. S. Donley, "Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon," *Diamond and Related Materials*, vol. 5, no. 11, pp. 1264–1269, Nov. 1996, doi: 10.1016/0925-9635(96)00538-9.
- [62] S. M. Aouadi, H. Gao, A. Martini, T. W. Scharf, and C. Muratore, "Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review," *Surface and Coatings Technology*, vol. 257, pp. 266–277, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2014.05.064.
- [63] C. Muratore, A. A. Voevodin, J. J. Hu, and J. S. Zabinski, "Tribology of adaptive nanocomposite yttria-stabilized zirconia coatings containing silver and molybdenum from 25 to 700 °C," *Wear*, vol. 261, no. 7–8, pp. 797–805, Oct. 2006, doi: 10.1016/J.WEAR.2006.01.029.
- [64] M. G. Kim, K. R. Lee, and K. Y. Eun, "Tribological behavior of silicon-incorporated diamond-like carbon films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 112, no. 1–3, pp. 204–209, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(98)00770-1.
- [65] O. Jantschner *et al.*, "Sputtered Si-containing low-friction carbon coatings for elevated temperatures," *Tribology International*, vol. 77, pp. 15–23, Sep. 2014, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2014.04.006.

- [66] J. Wang, J. Pu, G. Zhang, and L. Wang, “Tailoring the structure and property of silicon-doped diamond-like carbon films by controlling the silicon content,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 235, pp. 326–332, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2013.07.061.
- [67] M. Evaristo, R. Azevedo, C. Palacio, and A. Cavaleiro, “Influence of the silicon and oxygen content on the properties of non-hydrogenated amorphous carbon coatings,” *Diamond and Related Materials*, vol. 70, pp. 201–210, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2016.10.024.
- [68] O. Jantschner *et al.*, “Origin of temperature-induced low friction of sputtered Si-containing amorphous carbon coatings,” *Acta Materialia*, vol. 82, pp. 437–446, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2014.09.030.
- [69] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, May 2002, doi: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [70] K. K. Mistry, A. Morina, and A. Neville, “A tribochemical evaluation of a WC–DLC coating in EP lubrication conditions,” *Wear*, vol. 271, no. 9–10, pp. 1739–1744, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.WEAR.2011.01.071.

ANEXO A – VISÃO GERAL DOS TRATAMENTOS SUPERFICIAIS HABITUALMENTE UTILIZADOS EM MOLDES DE INJEÇÃO DE POLÍMEROS

Process	Hardness range			Common process temperature in °C	Common layer thickness (µm)	Reproducibility	Dimensional accuracy	Preferred steel concept
	1000	2000	3000					
Flame hardening	~800			*	up to 5000	+	+	Tempered steel
Laser hardening	~800			*	up to 2000	+	+	Tempered steel
Case hardening	~800			920°C	up to 2000	+	+	Case hardening steel
Chemical nickel	~800			80	up to 20	+	+	Pre- and through hardened steels
Hard chrome plating	~800			60	8 - 50	+	+	Pre- and through hardened steels
Gas nitriding	~800			500 - 550	up to 50	+	+	Pre- and through hardened steels**
Plasma nitriding	~800			300 - 550	up to 30	+	+	Pre- and through hardened steels**
Boriding		~1500		850 - 1000	up to 60	+	+	Pre- and through hardened steels
CVD/TiC			~2500	950	up to 10	+	+	Through hardened steels**
PACVD/DLC		~2000		200	up to 3	+	+	Through hardened steels**
PVD/CrN		~1500		220 - 450	up to 10	+	+	Pre- and through hardened steels**
PVD/TiN		~2000		220 - 450	3	+	+	Through hardened steels**
PVD/TiCN			~2500	450	3	+	+	Through hardened steels**
PVD/TiAlN			~2500	450	up to 10	+	+	Pre- and through hardened steels**

* austenitization of the steel material; ** note the tempering resistance in comparison to the process temperature

ANEXO B – MATERIAIS SÓLIDOS COM CAPACIDADES AUTO LUBRIFICANTES

Classification	Key Examples	Typical Range of Friction Coefficient ^a
Lamellar solids	MoS ₂	0.002–0.25
	WS ₂	0.01–0.2
	HBN	0.150–0.7
	Graphite	0.07–0.5
	Graphite fluoride	0.05–0.15
	H ₃ BO ₃	0.02–0.2
	GaSe, GaS, SnSe	0.15–0.25
Soft metals	Ag	0.2–0.35
	Pb	0.15–0.2
	Au	0.2–0.3
	In	0.15–0.25
	Sn	0.2
Mixed oxides	CuO–Re ₂ O ₇	0.3–0.1
	CuO–MoO ₃	0.35–0.2
	PbO–B ₂ O ₃	0.2–0.1
	CoO–MoO ₃	0.47–0.2
	Cs ₂ O–MoO ₃	0.18
	NiO–MoO ₃	0.3–0.2
	Cs ₂ O–SiO ₂	0.1
Single oxides	B ₂ O ₃	0.15–0.6
	Re ₂ O ₇	0.2
	MoO ₃	0.2
	TiO ₂ (sub-stoichiometric)	0.1
	ZnO	0.1–0.6
Halides and sulfates of alkaline earth metals	CaF ₂ , BaF ₂ , SrF ₂	0.2–0.4
	CaSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄	0.15–0.2
Carbon-based solids	Diamond	0.02–1
	Diamond-like carbon	0.003–0.5
	Glassy carbon	0.15
	Hollow carbon nanotubes	—
	Fullerenes	0.15
	Carbon-carbon and carbon-graphite-based composites	0.05–0.3
Organic materials/polymers	Zinc stearite	0.1–0.2
	Waxes	0.2–0.4
	Soaps	0.15–0.25
	PTFE	0.04–0.15
Bulk or thick-film (>50 μm) composites	Metal-, polymer-, and ceramic-matrix composites consisting of graphite, WS ₂ , MoS ₂ , Ag, CaF ₂ , BaF ₂ , etc.	0.05–0.4
Thin-film (<50 μm) composites	Electroplated Ni and Cr films consisting of PTFE, graphite, diamond, B ₄ C, etc., particles as lubricants	0.1–0.5
	Nanocomposite or multilayer coatings consisting of MoS ₂ , Ti, DLC, etc.	0.05–0.15

^a Friction values given in this table represent friction measurements made on each solid lubricant over a wide range of test conditions, environments, and temperatures. The objective here is to show how friction varies depending on test conditions, as well as from one solid to another.

ANEXO C – CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS VÁRIOS TIPOS DE REVESTIMENTOS DLC

Classification	DLC	DLC	DLC	DLC
Short name	ta-C	ta-C:H	a-C	a-C:H
Designation	Tetrahedral hydrogen-free amorphous carbon film	Tetrahedral hydrogenated amorphous carbon film	Hydrogen-free amorphous carbon film	Hydrogenated amorphous carbon film
$sp^3/(sp^3 + sp^2)$ (%)	50–90	50–90	10–50	10–50
H (at%)	<5	5–50	<5	5–50
Deposition method	PVD	PVD, CVD, PVD + CVD	PVD	CVD, PVD + CVD
Deposition temperature (°C)	RT-300	RT-500	RT-200	RT-500
True density ρ (g/cm ³) (as reference)	$3.5 > \rho > 2.6$	$2.6 > \rho > 2.0$	$1.7 > \rho > 1.4$	$2.0 > \rho > 1.4$
Coefficient of friction vs. steel (dry cond.) (as reference)	0.1–0.2	0.08–0.2	0.1–0.2	0.08–0.2
Wear resistance vs. steel (dry cond.)	A	B–A	C	B–A
Nano-indentation hardness (H_{IT} ; GPa)	25–90	9–35	9–25	9–25
Young's modulus (GPa)	200–900	120–300	100–400	100–220
Corrosion resistance	B–A	C–B	×–C	B
Water contact angle (°) (as reference)	70–80	80–100	70–100	70–90
Refractive index n ($\lambda = 550$ nm)	2.5–3.0	2.0–2.5	1.8–2.5	1.7–2.4
Extinction coefficient k ($\lambda = 550$ nm)	0.04–0.5	0.05–0.6	0.1–0.6	0.05–0.6
Color (500 nm in thick)	Transparent (Interference color)	Brown	Black	Light brown
Optical band gap (eV)	0.2–1.7	1.0–2.5	1.0–1.7	0.5–2.0

: Excellent; B: Good; C: Somewhat poor; ×: Poor; NA: Unknown.

APÊNDICE A – CONDIÇÕES UTILIZADAS NOS VÁRIOS ENSAIOS PD

➤ Ensaios com esferas de aço à T_{amb} (20-21 °C):

Condições	DLC	DLC (100k)	DLC-W	DLC-W (100k)	DLC-Ag	DLC-Si	DLC-SiO
F_N (N)	5	5	5	5	5	5	5
HR (%)	36	31	36	35	36	33	36
r_e (mm)	6	6	6	6	6	6	6
v (m/s)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ω (rad/s)	160	160	160	160	160	160	160
N_c (ciclos)	20 000	100 000	20 000	100 000	20 000	20 000	20 000
t (s)	7500	37 500	7500	37 500	7500	7500	7500
d_l (m)	750	3750	750	3750	750	750	750

➤ Ensaios com esferas de PC à T_{amb} (20-21 °C):

Condições	Aço 100Cr6	DLC	DLC-W	DLC-Ag	DLC-Si	DLC-SiO
F_N (N)	1	1	1	1	1	1
HR (%)	42	33	35	34	32	33
r_e (mm)	6	6	6	6	6	6
v (m/s)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
ω (rad/s)	80	80	80	80	80	80
N_c (ciclos)	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000
t (s)	7500	7500	7500	7500	7500	7500
d_l (m)	375	375	375	375	375	375

➤ **Ensaio com esferas de aço a 100 °C:**

Condições	DLC	DLC-W	DLC-W (16 mm)	DLC-W (20 mm)	DLC-Ag	DLC-Si	DLC-SiO
F_N (N)	5	5	5	5	5	5	5
r_e (mm)	18	18	16	20	18	18	18
v (m/s)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ω (rad/s)	53,1	53,1	60	47,8	53,1	53,1	53,1
N_c (ciclos)	10 000	10 000	11 300	9 000	10 000	10 000	10 000
t (s)	11 300	11 300	11 300	11 300	11 300	11 300	11 300
d_l (m)	1 130	1 130	1 130	1 130	1 130	1 130	1 130

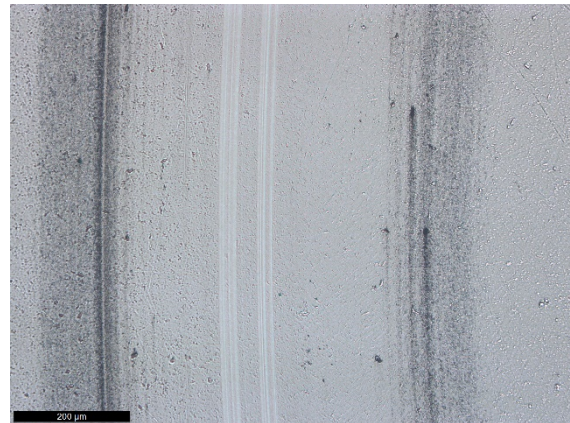
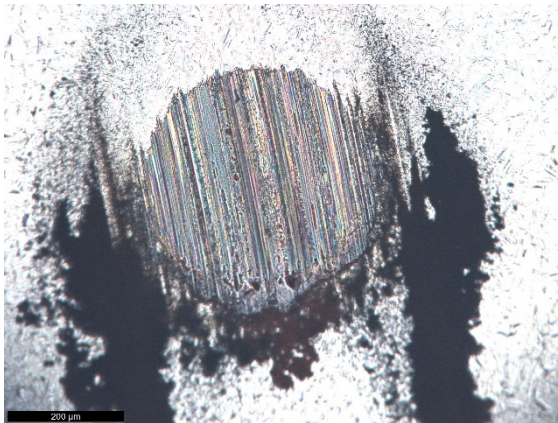
➤ **Ensaio com esferas de PC a 100 °C:**

Condições	Aço (100Cr6)	DLC	DLC-W	DLC-Ag	DLC-Si	DLC-SiO
F_N (N)	1	1	1	1	1	1
r_e (mm)	6	6	6	6	6	6
v (m/s)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
ω (rad/s)	80	80	80	80	80	80
N_c (ciclos)	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000
t (s)	3 750	3 750	3 750	3 750	3 750	3 750
d_l (m)	187,5	187,5	187,5	187,5	187,5	187,5

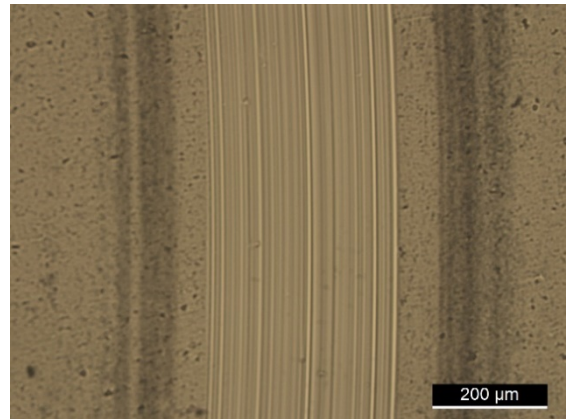
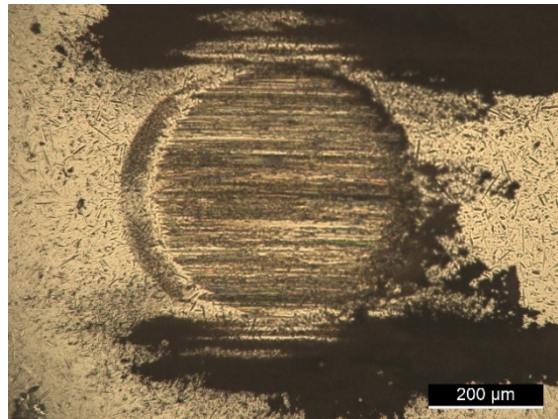
APÊNDICE B – IMAGENS ÓTICAS DAS ZONAS DE DESGASTE NAS ESFERAS E REVESTIMENTOS PARA O SISTEMA AÇO-DLC

➤ Ensaio com esferas de aço à T_{amb} , duração de 20 000 ciclos:

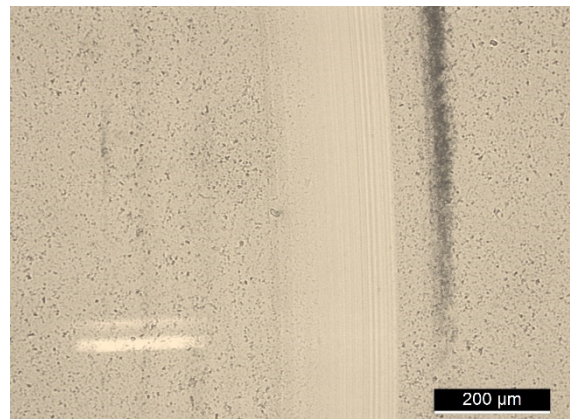
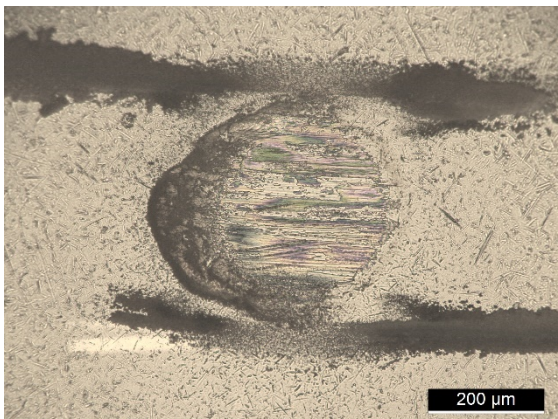
- DLC:



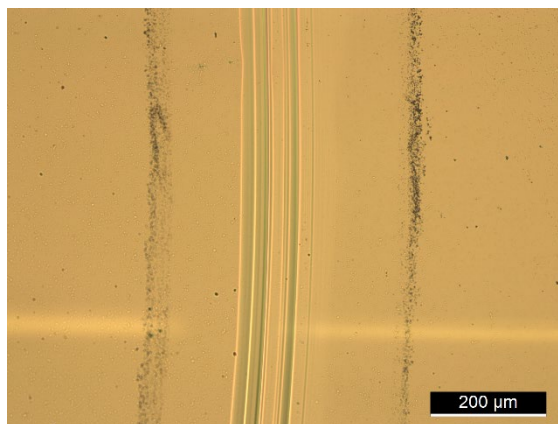
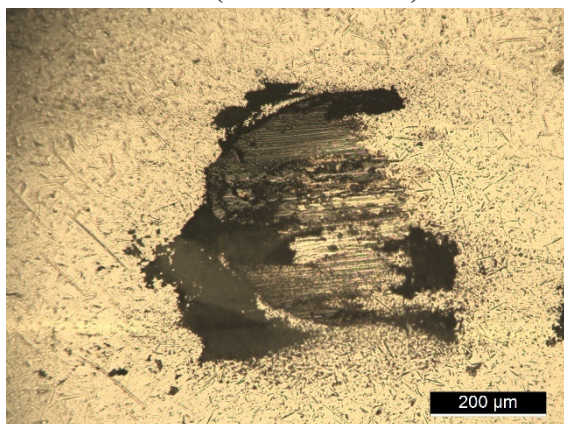
- DLC (100 000 ciclos):



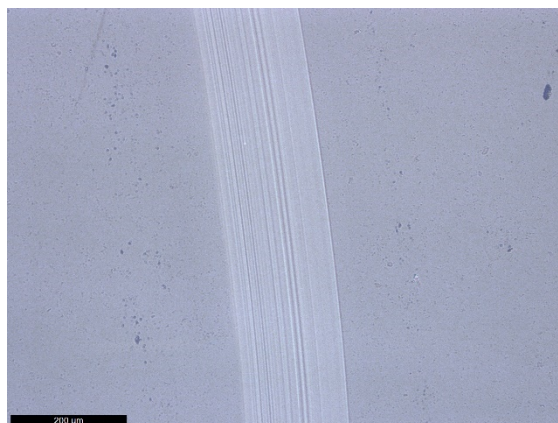
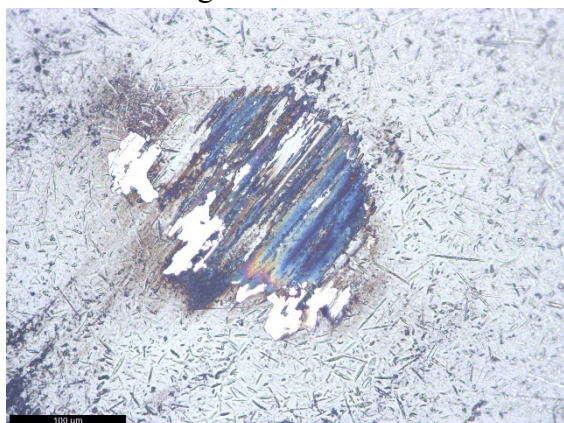
- DLC-W:



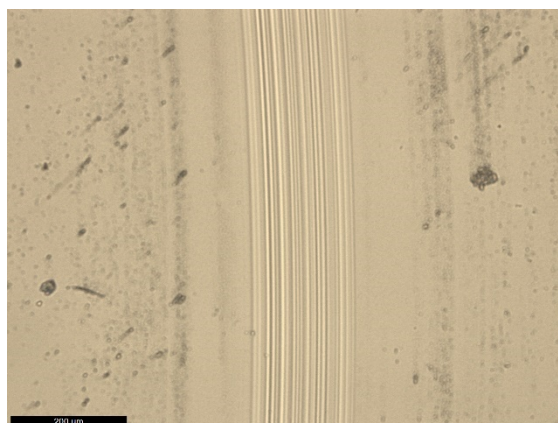
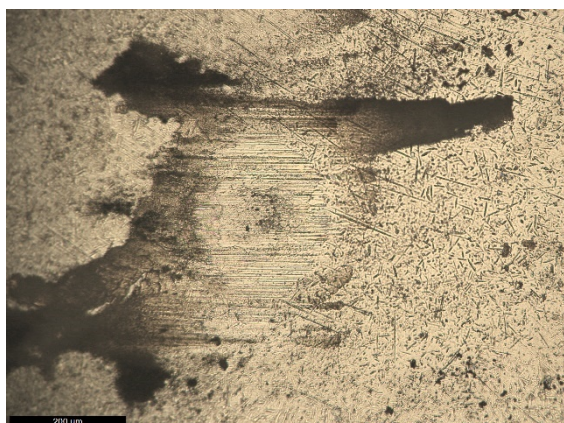
- DLC-W (100 000 ciclos):



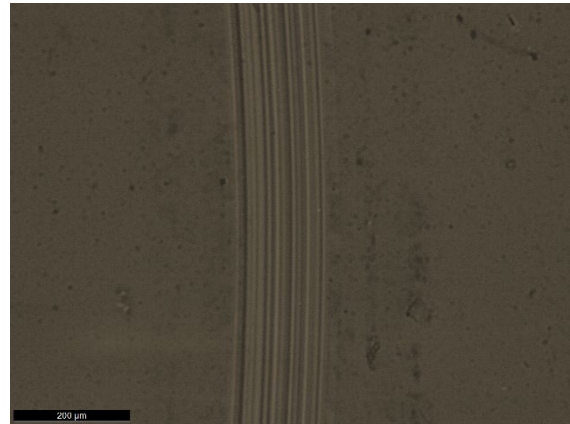
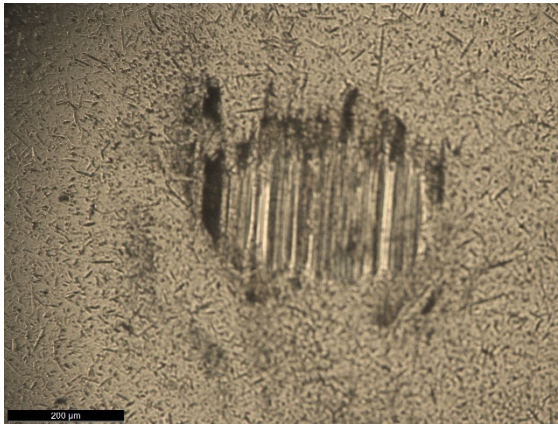
- DLC-Ag:



- DLC-Si:

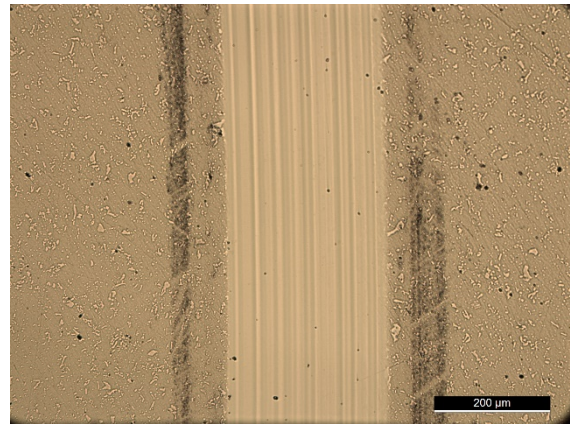
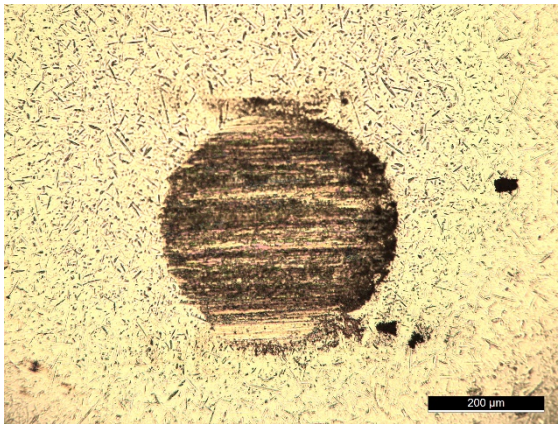


- DLC-SiO:

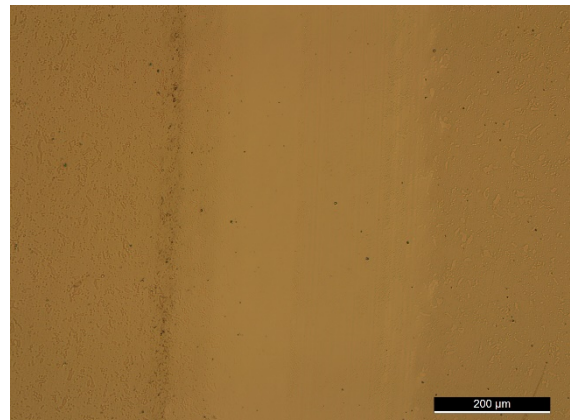
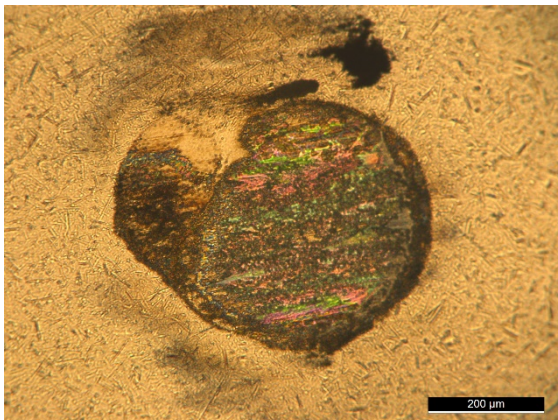


➤ **Ensaios com esferas de aço a 100 °C, duração de 10 000 ciclos:**

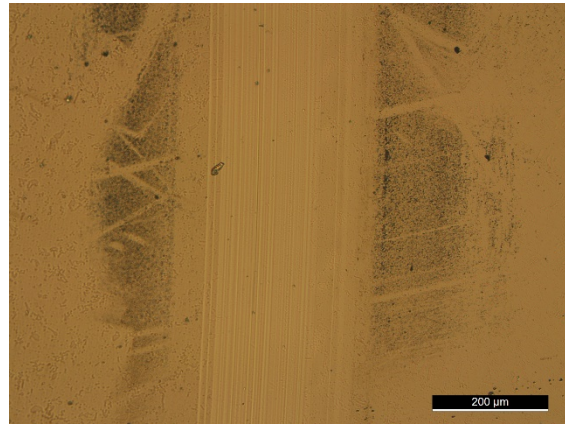
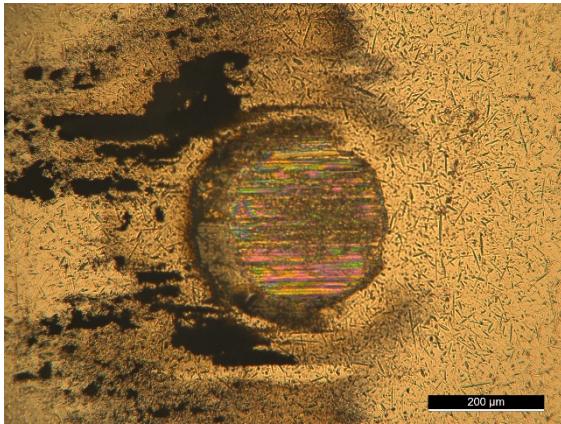
- DLC:



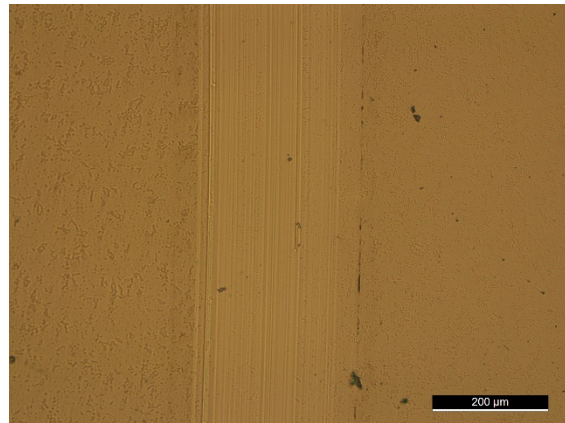
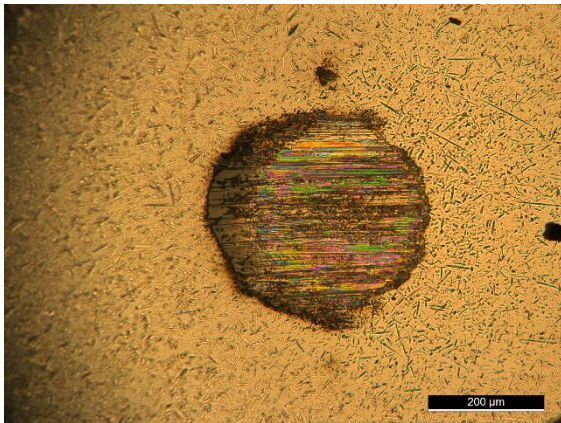
- DLC-W ($r_e = 18$ mm):



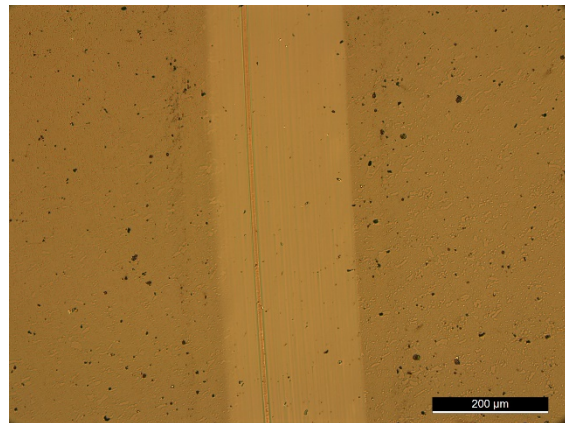
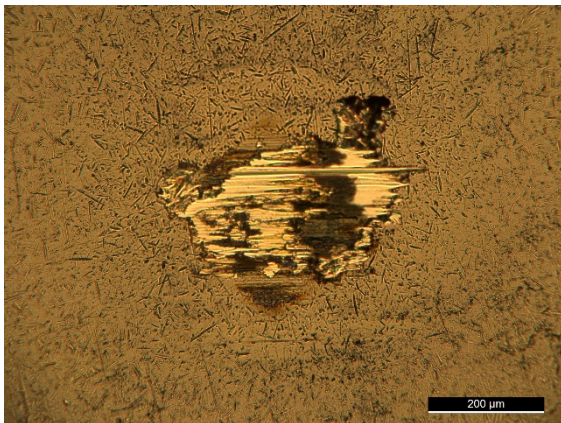
- DLC-W ($r_e = 16$ mm):



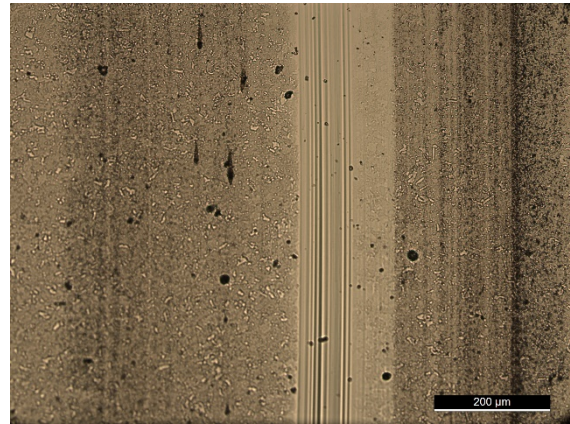
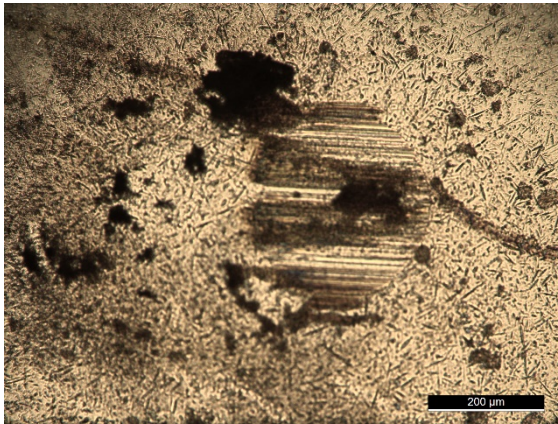
- DLC-W ($r_e = 20$ mm):



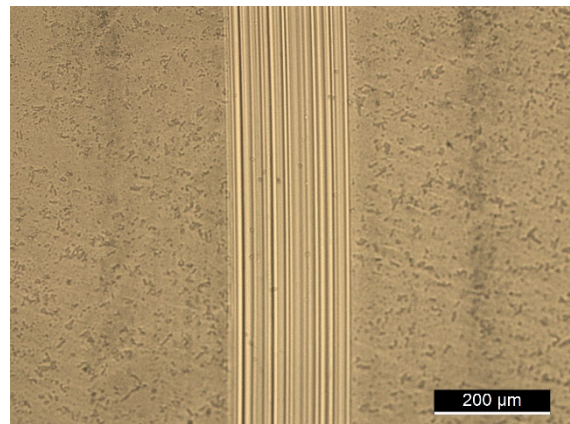
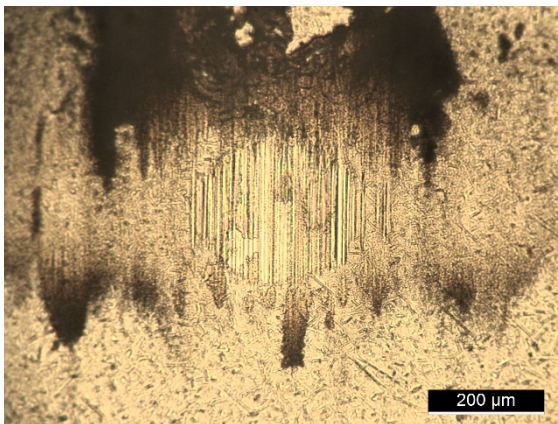
- DLC-Ag:



- DLC-Si:



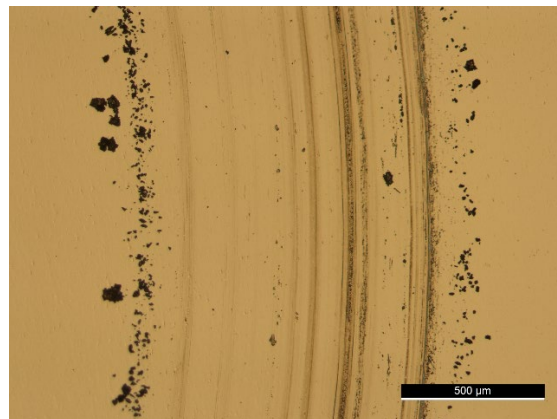
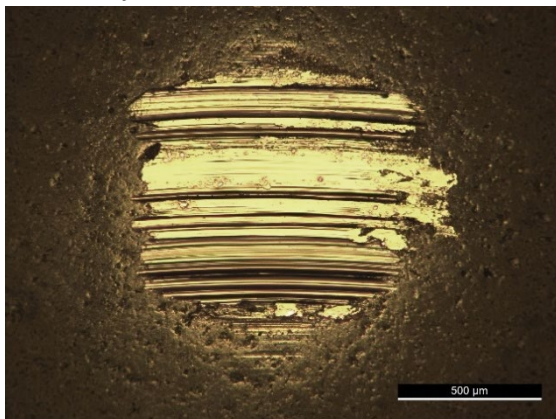
- DLC-SiO:



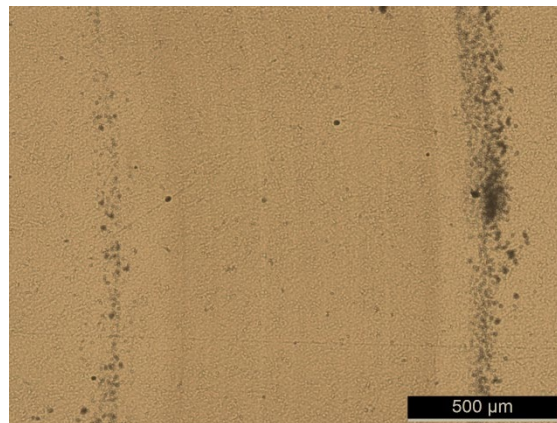
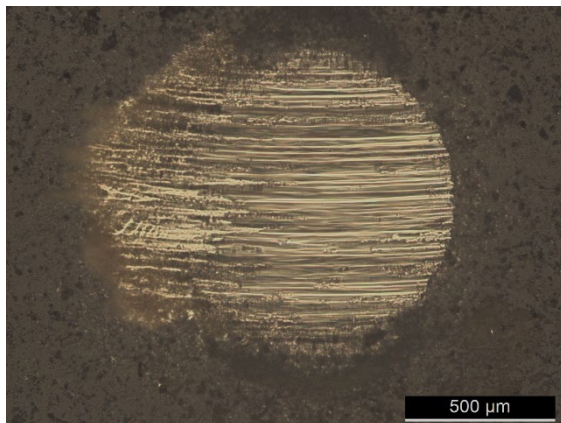
APÊNDICE C – IMAGENS ÓTICAS DAS ZONAS DE DESGASTE NAS ESFERAS E REVESTIMENTOS PARA O SISTEMA PC-DLC

➤ Ensaio com esferas de PC à T_{amb} , duração de 10 000 ciclos:

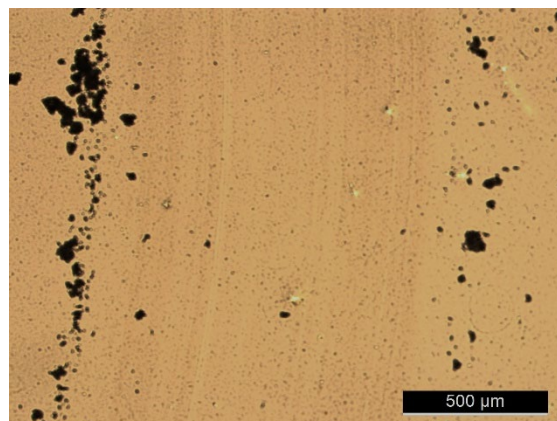
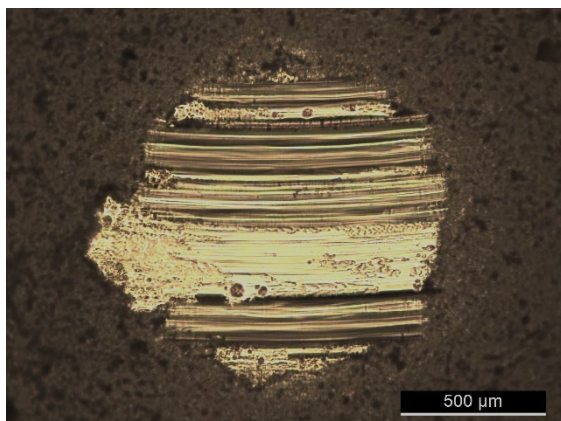
- Aço:



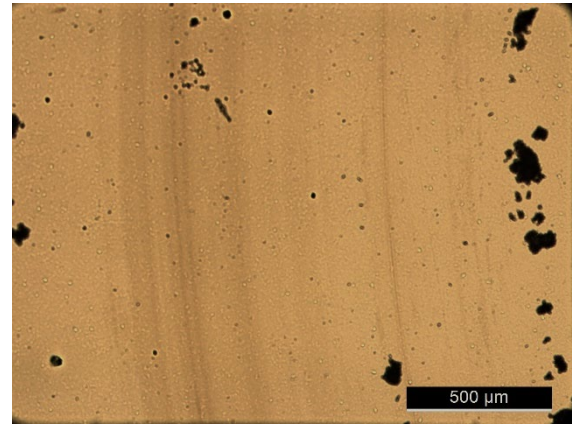
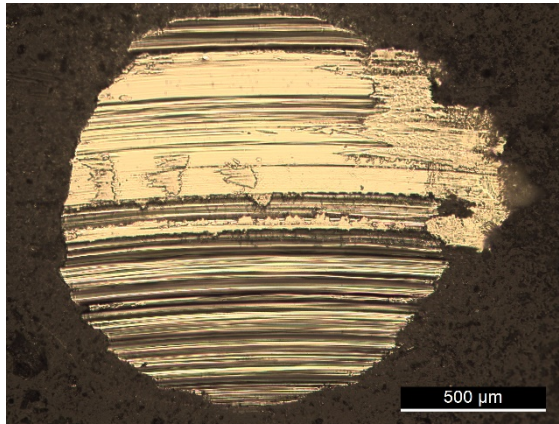
- DLC:



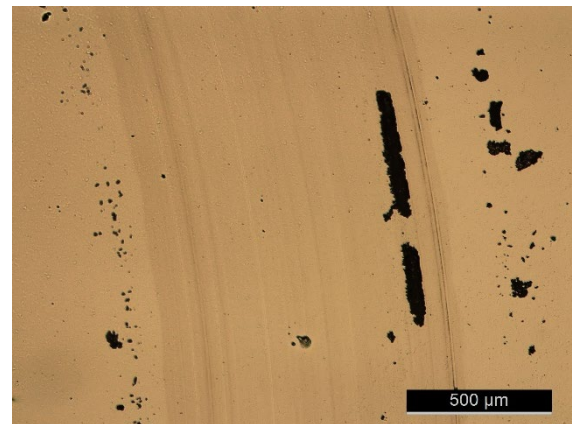
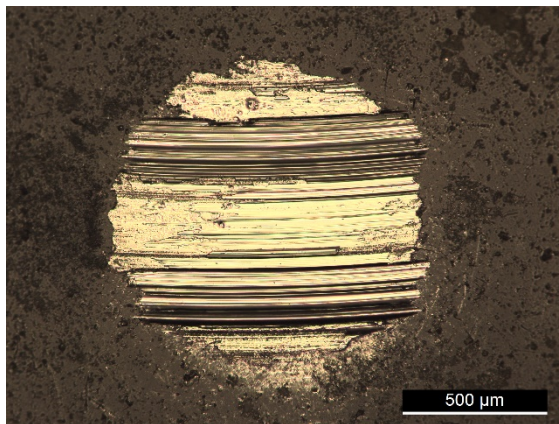
- DLC-W:



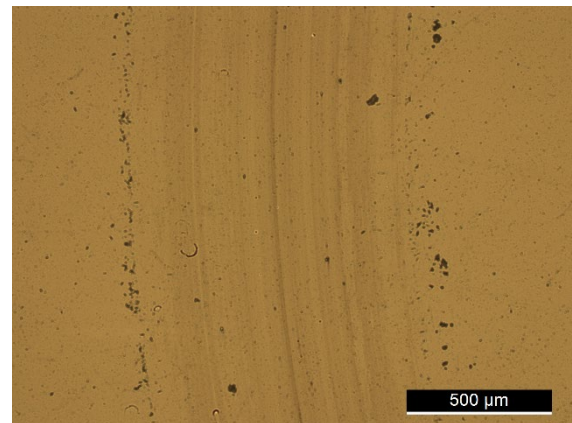
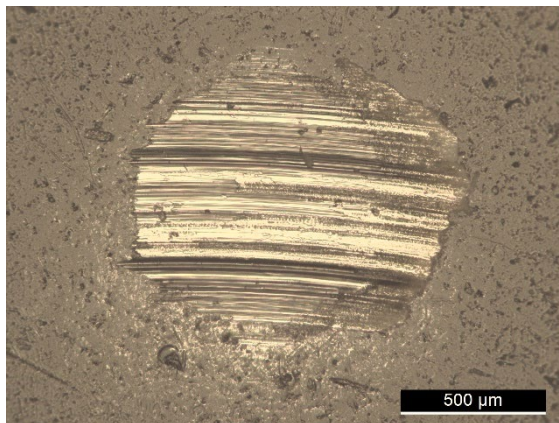
- DLC-Ag:



- DLC-Si:

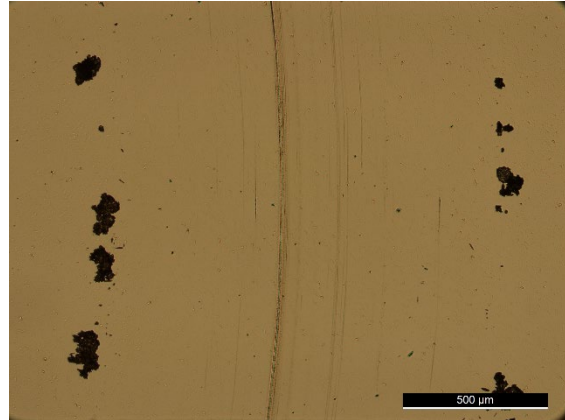
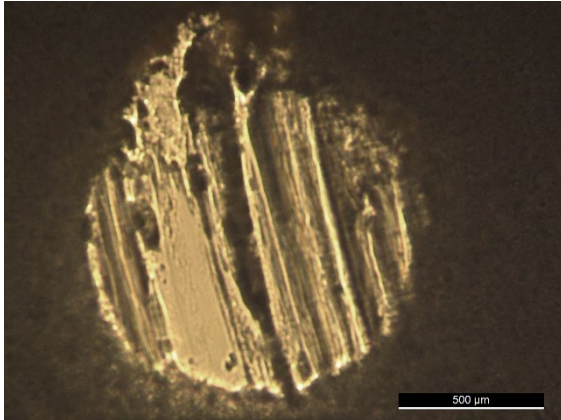


- DLC-SiO:

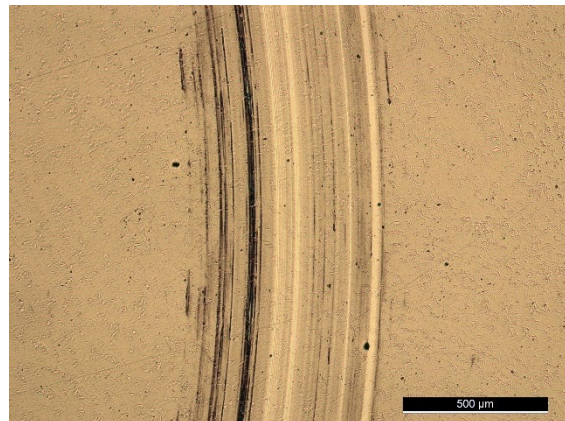
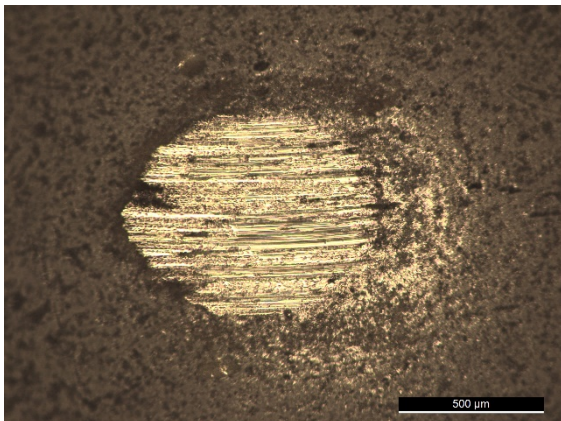


➤ **Ensaio com esferas de PC a 100 °C, duração de 5 000 ciclos:**

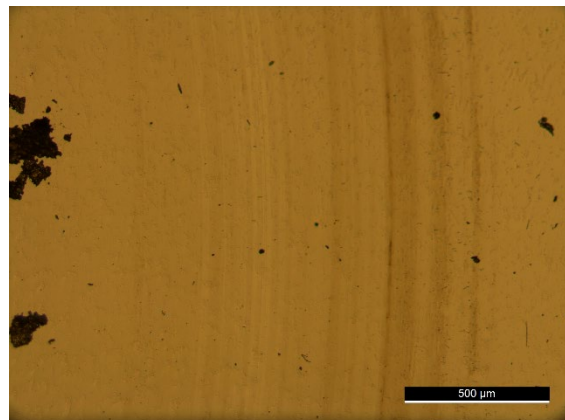
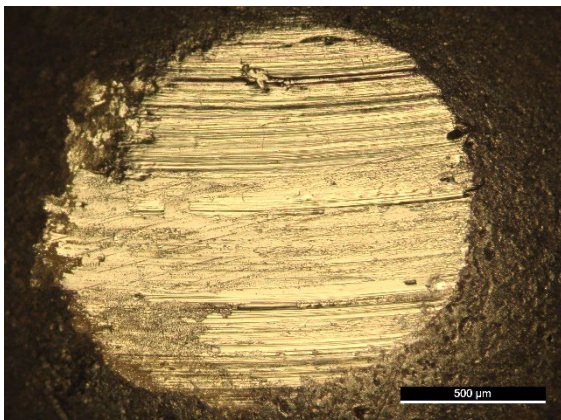
- Aço:



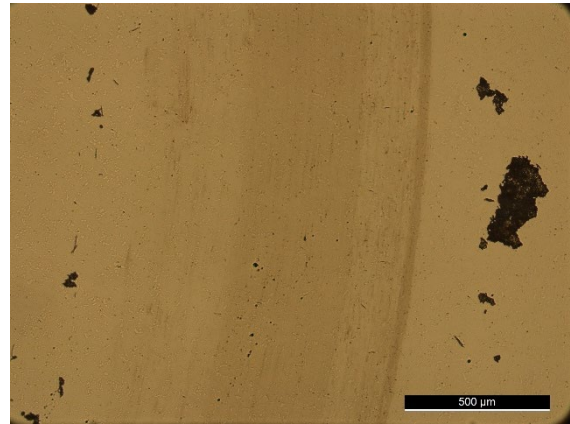
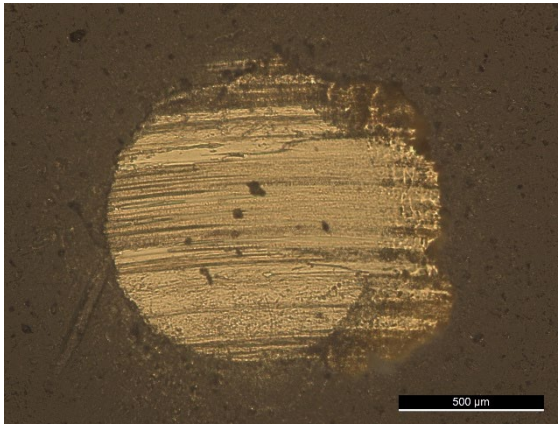
- DLC:



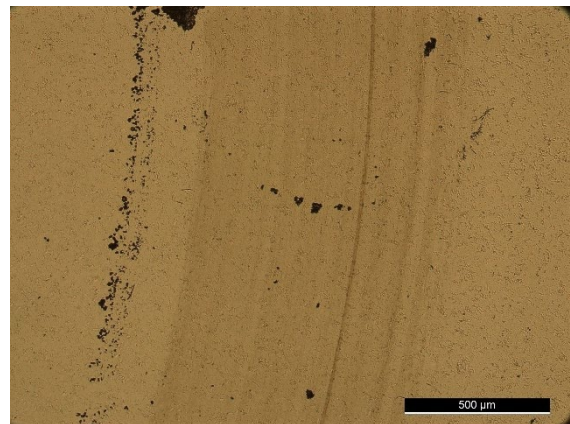
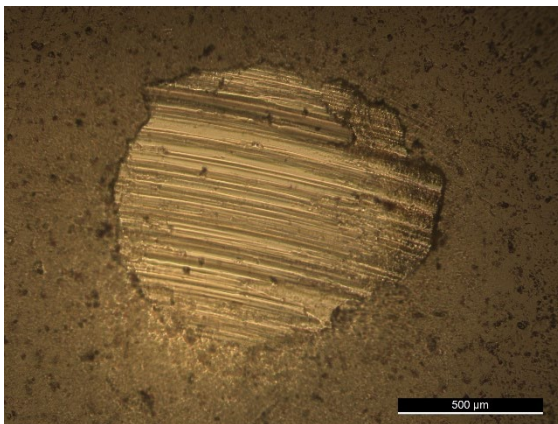
- DLC-W:



- DLC-Ag:



- DLC-Si:



- DLC-SiO:

