

Leonardo Chagas da Silva
Manoel Fernandes de Oliveira Filho

FILMES DE DLC-Si e TiN-MoS₂
PARA REDUÇÃO DO
DESGASTE
EM SISTEMA DE
INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL



Leonardo Chagas da Silva
Manoel Fernandes de Oliveira Filho

FILMES DE DLC-Si e TiN-MoS₂
PARA REDUÇÃO DO
DESGASTE
EM SISTEMA DE
INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL



Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Camila Alves de Cremo

Ellen Andressa Kubisty

Luiza Alves Batista

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2024 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2024 Os autores

Copyright da edição © 2024 Atena

Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo do texto e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Profª Drª Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora

Profª Drª Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Prof. Dr. Milson dos Santos Barbosa – Universidade Tiradentes

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Nilzo Ivo Ladwig – Universidade do Extremo Sul Catarinense

Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Profª Dr Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Filmes de DLC-Si e TiN-MoS₂ para redução do desgaste em sistema de injeção de combustível

Diagramação: Ellen Andressa Kubisty
Correção: Yaiddy Paola Martinez
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Autores: Leonardo Chagas da Silva
 Manoel Fernandes de Oliveira Filho

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586 Silva, Leonardo Chagas da
 Filmes de DLC-Si e TiN-MoS₂ para redução do desgaste em sistema de injeção de combustível / Leonardo Chagas da Silva, Manoel Fernandes de Oliveira Filho. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2024.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-2334-8

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.348240603>

1. Engenharia tribológica. I. Silva, Leonardo Chagas da. II. Filho, Manoel Fernandes de Oliveira. III. Título.

CDD 621.892

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao conteúdo publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que o texto publicado está completamente isento de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

A presente tese busca o desenvolvimento de um novo material para o revestimento de componentes do sistema de injeção utilizado nos motores do ciclo Diesel atualmente. Para isso, estudou-se a aplicação de filmes finos de bissulfeto de molibdênio (MoS_2) e nitreto de titânio (TiN), depositados em multicamadas através da técnica de *magnetron sputtering*, e a aplicação de filmes finos de carbono tipo diamante com silício incorporado (*Silicon-incorporated Diamond-like Carbon* - DLC-Si), depositados em multicamadas através da técnica PECVD utilizando silano + metano. As aplicações foram realizadas em superfícies de substratos de aço SAE 1045 nitretadas, também foi utilizando um terceiro conjunto - *Amostras Controle*, isto é, sem revestimentos. Para avaliar o desgaste sobre as amostras, desenvolveu-se um tribômetro, do tipo cilindro sobre disco (*Tribocame* - *Tribocam*), cujo funcionamento aproxima-se do que ocorre com alguns componentes da bomba de alta pressão do sistema de injeção *Common Rail* (C.R.I.S.). As amostras foram submetidas a um ensaio de contato deslizante sob carga cíclica, em meio a diesel S-10 B10, durante períodos predefinidos. A caracterização mecânica e tribológica dos filmes foi realizada por meio de avaliação dos aspectos microestruturais por microscopia eletrônica, análise química semiquantitativa, espectroscopia Raman, uniformidade, além de métodos como perda mássica, rugosidade e microdureza. Os resultados mostraram pela avaliação evolutiva das imagens de microscopia, que ambos os revestimentos responderam com maior eficiência em redução do desgaste frente às amostras não revestidas. Apesar de ter tido uma alta taxa de perda de massa nos primeiros ensaios, o filme de MoS_2 -TiN obteve os menores valores de rugosidade ao final do último ensaio, ratificando seu potencial tribológico em redução de atrito. Para as amostras de DLC-Si, foram registrados índices de rugosidades acima do padrão de retificação. A isso está relacionado à composição da deposição desses filmes. No entanto, tais amostras obtiveram menores taxas de perda mássica e apresentaram o melhor comportamento em meio à lubrificante utilizado.

Palavras-chave: Tribologia, Lubrificantes sólidos, Manutenção, MoS_2 -TiN, DLC-Si.

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 SISTEMA DE INJEÇÃO DIESEL	3
2.1.1 Dinâmica dos principais componentes internos da bomba de alta pressão	6
2.2 LUBRIFICAÇÃO	11
2.2.1 Lubrificantes sólidos	11
2.2.2 Bissulfeto de Molibdênio	12
2.2.3 DLC – <i>Diamond Like Carbon</i>	14
2.3 REVESTIMENTO POR TECNOLOGIA DE PLASMA	16
2.3.1 <i>Magnetron sputtering</i>	17
2.3.2 <i>PECVD</i>	19
2.4 CONSIDERAÇÕES TRIBOLÓGICAS	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 PROJETO E CONSTRUÇÃO DO TRIBÔMETRO	26
3.1.1 Configuração do funcionamento dispositivo para os ensaios.....	29
3.1.2 Metodologia dos Ensaio em Bancada	30
3.2 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	31
3.3 PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	32
3.3.1 Deposição do filme em multicamadas de MoS_2 e TiN	34
3.3.2 Deposição do filme em multicamadas de DLC e Si	36
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS	38
3.4.1 Dureza	38
3.4.2 Rugosidade.....	38
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	39

3.4.4 Análise química semiquantitativa por EDS	39
3.4.5 Desgaste por perda mássica.....	39
3.4.6 Uniformidade dos filmes	39
3.4.7 Espectroscopia Raman	40
3.5 ANÁLISE DO LUBRIFICANTE	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	42
4.2 AVALIAÇÃO DO DESGASTE SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS CONTROLE.....	47
4.3 ENSAIO TRIBOLÓGICO DAS AMOSTRAS MoS ₂ -TiN	50
4.4 ENSAIO TRIBOLÓGICO DAS AMOSTRAS DLC-Si	53
4.5 PERDA MÁSSICA.....	56
4.6 RUGOSIDADE.....	57
4.7 DUREZA VICKERS.....	59
CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS	64
SOBRE OS AUTORES	72

INTRODUÇÃO

O sistema de injeção de combustível *Common Rail Injection System* (C.R.I.S.) de motores do ciclo Diesel possui um grande conjunto de pares tribológicos, abrangendo uma ampla complexidade e variedade de componentes mecânicos em contatos, como por exemplo os componentes internos de eletroinjetores e bombas de alta pressão (MATSUMOTO et al., 2012). Atualmente, o sistema de injeção *Common Rail* é o principal sistema de injeção de combustível mais utilizado no mercado mundial. Sua forma operar em elevadas pressões de injeção, o torna altamente eficiente em relação a baixa emissão de poluentes e nível de ruído, além de possuir uma versatilidade em aplicação em motores de todos os portes (KROGERUS et al., 2018).

Todavia, o combustível tem como função gerar potência para o motor e lubrificar os componentes do sistema de injeção, sendo o enxofre o elemento químico responsável por isso. (HU et al., 2017). No entanto, devido à atual política global de controle de emissões, o teor de enxofre vem sendo reduzido nos combustíveis, e conseqüentemente, reduzindo a oferta dos níveis de lubrificação necessários para durabilidade e confiabilidade do sistema, pelo combustível (DJOUFACK et al., 2015; DE AZAMBUJA et al., 2017).

Diante dessas mudanças, tem-se observado o surgimento de falhas mecânicas em componentes desse sistema, e a área de engenharia de superfície mostra-se como uma potencial e praticável alternativa para a modificação das superfícies dos materiais, conferindo-lhes novas e melhores propriedades, permitindo atender a uma demanda crescente em aplicações com aspectos mais restritivos (STRAPASSON, 2010).

Por possuir excelentes propriedades para redução do atrito, o MoS_2 tem ganhado espaço em diversas aplicações, entre elas na indústria automotiva, encontra-se inseridos em fluídos e depositado como filme fino atuando como lubrificante sólido (SGROI et al., 2017; MOUSAVI et al., 2019). A aplicação de filme finos de MoS_2 -TiN em multicamadas por meio da técnica de *magnetron sputtering*, produz um filme que apresenta uma combinação de propriedades de baixo coeficiente de atrito e alta dureza, além de possuir boa aderência em matrizes metálicas (AHMED et al., 2017; LIBÓRIO et al., 2020). Entretanto, a aplicação de filmes finos de MoS_2 -TiN em meio fluido, combinado com combustíveis ainda precisa de novas pesquisas para corroborar a sua eficácia (STRAPASSON, 2010; BART et al., 2013). Outro revestimento que tem sido utilizado é o DLC. O interesse pela utilização de filmes de DLC está na sua alta dureza e baixo coeficiente de atrito contra metais, funcionando como um revestimento auto lubrificante (HOLMBERG e MATTHEWS, 2009). Suas propriedades mecânicas e tribológicas têm sido amplamente aplicadas no universo automotivo, em componentes de alto desempenho e de geometria complexa, como dos eletroinjetores e da bomba de alta pressão, visando mais durabilidade (MEEK et al., 2014; IORDACHE et al., 2020). Alguns estudos indicam que a aplicação do DLC junto ao Si por técnica PECVD promove a redução da tensão residual e uma melhor coesão entre o filme e o substrato sem prejuízos para a dureza (DAMASCENO et al., 2000; SANTOS e CAMARGO JR., 2018).

Dessa maneira, compreender a complexa interação entre as propriedades químicas e mecânicas de filmes finos lubrificantes e as superfícies envolvidas no contato, requer uma abordagem multidisciplinar. Nesta tese, serão apresentados detalhes da avaliação tribológica e estrutural dos filmes de MoS₂-TiN e DLC-Si, aplicados como lubrificante sólidos em multicamadas sobre substratos de aço SAE 1045 nitretados, utilizando as técnicas de *magnetron sputtering* e PECVD. Por fim, o desempenho dos mesmos será avaliado no contato entre cilindros rotativos inseridos no dispositivo tribológico em meio a um lubrificante líquido.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar revestimentos auto lubrificantes de MoS₂-TiN e DLC-Si sobre substratos metálicos como alternativa para redução de atrito e desgaste em componentes do sistema de injeção *Common Rail*.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a aplicação de revestimentos auto lubrificantes de MoS₂-TiN e DLC-Si sobre substratos metálicos, por meio das técnicas de *magnetron sputtering* e PECVD, respectivamente, e avaliar a continuidade de suas propriedades mecânicas.
- Desenvolver um tribômetro que simule o contato entre componentes internos de uma bomba de alta pressão do sistema de injeção *Common Rail*, utilizando-o na avaliação dos revestimentos, sob a relação “filme x número de ciclos”
- Avaliar o desempenho dos filmes e comparar a evolução do desgaste das amostras durante os ensaios tribológico em meio ao lubrificante, por meio de caracterizações da superfície, identificando um potencial uso para o MoS₂-TiN e DLC-Si.

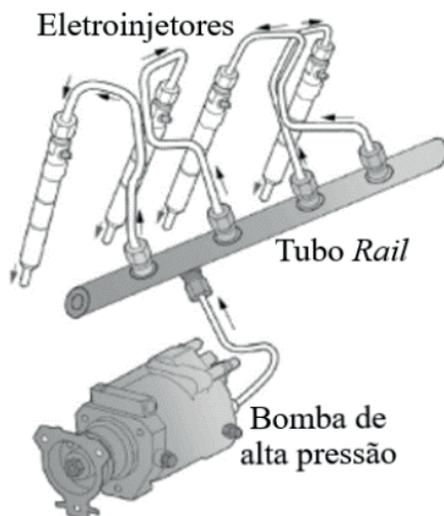
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SISTEMA DE INJEÇÃO DIESEL

O sistema de injeção *Common Rail* é um sistema já consolidado, aplicado em motores do ciclo Diesel, que possui particularidades que o tornam, na atualidade, o líder em aplicações em veículos leves, caminhonetes/vans e caminhões. O grande diferencial desse sistema em relação aos outros é a diferente forma de se trabalhar com a variação de pressão gerada pela bomba. Nesse sistema, deixa-se de existir a relação direta entre geração de pressão e momento de injeção/débito dos injetores, ou seja, a pressão e o volume de injeção podem ser determinados de modo independente para cada ponto de operação e de rotação do motor (CAIRRÃO, 2004; FENG et al., 2016).

A bomba de alta pressão fornece combustível pressurizado a um duto acumulador comum (então a nomenclatura *Common Rail*), em seguida, esse combustível é guiado, por meio de pequenos tubos, aos injetores. Estes ficarão responsáveis por reter o combustível e atomizá-lo à medida que a unidade de controle eletrônico (EDC - *Electronic Diesel Control*) envie o comando para a injeção. De forma sucinta e didática, o sistema de injeção *Common Rail* é mostrado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema simplificado dos componentes do sistema de injeção *Common Rail*

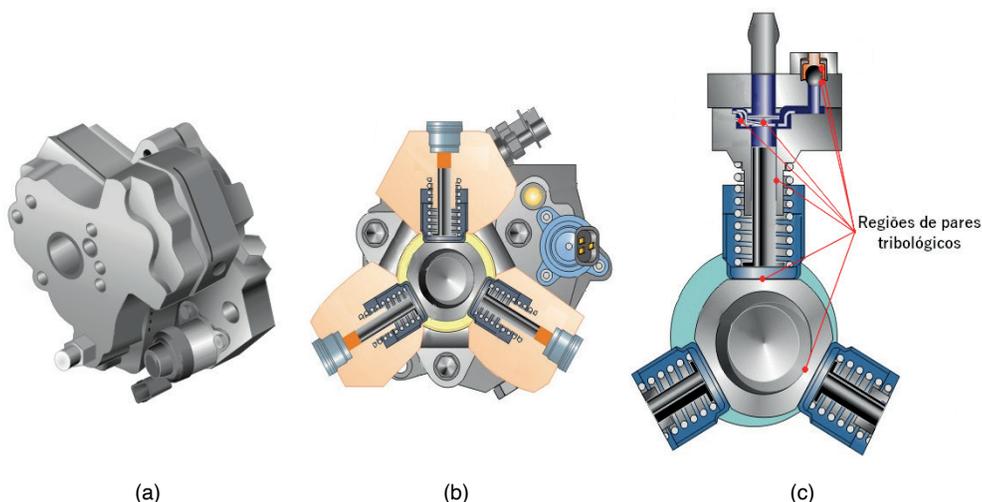


Fonte: Adaptado de JOSÉ e PIMENTA (2008)

A bomba de alta pressão faz a ligação entre os estágios de baixa e alta pressão do sistema de alimentação sendo, assim o componente do sistema que possui uma maior taxa de solicitações mecânicas e térmicas diante de todas as condições de serviço exigidas ao

motor, sendo, também, o componente com o maior número de tipo e pares tribológicos. A Figura 2 apresenta a vista de fora ao interior de uma bomba de alta pressão CP1H do fabricante Bosch®, utilizada como parâmetro para este trabalho, enfatizando as principais regiões de pares tribológicos.

Figura 2 – Vistas da bomba de alta pressão CP1H. (a) Vista externa da bomba (b) Vista em corte e componentes internos da bomba. (c) Regiões com pares de contato metálicos no interior da bomba de alta pressão CP1H



Fonte: Adaptado de VIANA (2016), Curso de reparação de bombas *Common Rail*

No sistema de injeção diesel o combustível entra em contato com a maior parte dos componentes, assumindo o papel de elemento transmissor de informação para os sensores, elemento refrigerante e lubrificante, sendo esta uma função tribo-química promovida pelo enxofre (AGARWAL et al., 2013).

A utilização do que hoje é conhecido por diesel com ultra-baixo teor de enxofre (ULDS) (inferior a 15 ppm) preenche os requisitos estabelecidos por padrões governamentais que regulamentam os índices de emissões, como a EURO e o PROCONVE. O combustível é avaliado por órgãos internacionais por meio de Normas estabelecidas pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM).

É importante salientar que a qualidade do combustível possui influência direta no processo de lubrificação dos componentes, estando condicionado, também, à ausência de materiais abrasivos, a contaminação por água, ao teor de enxofre e o baixo número de cetanos (NC). No entanto, as propriedades tribológicas de um combustível não são os únicos parâmetros para avaliação global da qualidade do combustível, assim, se o combustível possui um menor nível de lubrificidade, não é encorajador usá-lo em motores sem tratamento superficial (químico ou físico) adicional.

Além disso, com o aumento das solicitações mecânicas como pressão (até 2500bar) e temperatura (~300°C) (MUTHURAJA et al., 2019), exige-se dos fabricantes dos sistemas de injeção *Common Rail*, um desenvolvimento constante na área de superfícies de materiais, tornando os sistemas cada vez mais adaptados e com mais qualidade sobre os componentes, principalmente nas bombas de alta pressão e nos eletro injetores (REIF, 2014). Um revestimento amplamente utilizado para melhoria dos componentes desse sistema é o DLC. Sua aplicação por meio da tecnologia de plasma, possibilita excelentes propriedades mecânicas e tribológicas, fornecendo um excelente resultado na proteção contra o desgaste e redução do atrito entre os componentes, conseqüentemente, a redução de combustível e emissões de poluentes (BRAAK et al., 2018; MUTHURAJA et al., 2019).

Com a redução do potencial de lubrificação do combustível, devido a diminuição do teor de enxofre, o índice de falhas nos componentes desse sistema tem aumentado. Para redução desse índice, a aplicação do DLC tem sido unânime em sistemas *Common Rail* (TREUTLER, 2005a; MUTHURAJA et al., 2019;)

Em sua pesquisa, Cairrão (2004), afirmou que os pontos mais críticos para desenvolver um processo de avaria ou de falha devido a desgaste ou mesmo a gripagem, estão nas zonas de interação entres os componentes de uma bomba. O autor elaborou uma lista de pontos mais sensíveis a falhas do sistema de injeção *Common Rail*, abordados em uma bomba de alta pressão Bosch® CP1, listados na sequência a seguir, por ordem crescente, representados na Figura 3.

1º - Contato entre a base do elemento com a face do anel poligonal;

2º - Desgaste do elemento;

3º - Faces interatuantes do conjunto elemento/camisã;

4º - Mola que contribui para a expansão do elemento;

5º - Mola de ligação do elemento à base;

6º - Desgaste nos mancais de apoio do eixo;

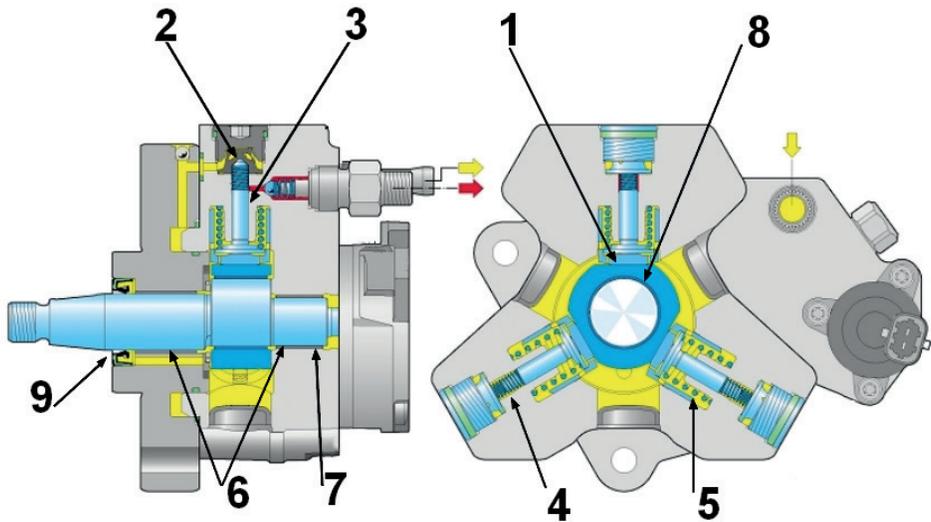
7º - Desgaste no casquilho de apoio do eixo;

8º - Desgaste no casquilho do anel poligonal;

9º - Desgaste do eixo em relação ao retentor.

O autor concluiu que para prolongar a vida útil dos componentes, é necessário que se execute um bom programa de manutenção do veículo, por meio de planos de revisão e manutenção adequada das avarias contínuas que surgem no decorrer do uso (CAIRRÃO, 2004)

Figura 3 – Pontos de maior intensidade tribológica em uma bomba CP1H



Fonte: Adaptado de Cairrão (2004)

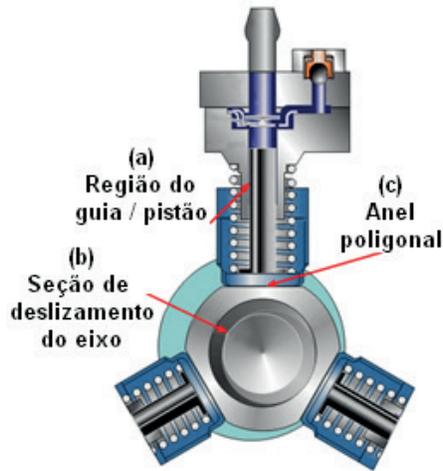
Os pares tribológicos contidos nestes subsistemas automotivos possuem particularidades, pontos fortes e fracos, tornando-se objeto de estudo em diversas subáreas da mecânica do contato, requerendo considerações a nível macro, micro e nano. Algumas dessas considerações são realizadas a seguir.

2.1.1 Dinâmica dos principais componentes internos da bomba de alta pressão

Para obter conclusões a respeito de falhas de componentes mecânicos oriundas durante sua vida útil, é fundamental compreender os mecanismos de funcionamento desses componentes e o meio em que eles estão inseridos. O contato mecânico durante o movimento existente em sistemas com componentes dinâmicos é há muito tempo objeto de estudo da tribologia. O atrito, desgaste e lubrificação já são estudados há muitos anos e têm uma história longa e fascinante (HUTCHINGS, 1992).

Nesta etapa, a tese concentra-se na descrição dos pares tribológicos do subsistema de injeção que são suscetíveis a mecanismos de desgaste e, que podem ser revestidos superficialmente via aplicação dos elementos em estudo, o MoS₂-TiN e DLC-Si contemplando melhorias triboquímicas. Assim, uma abordagem tribológica sob moldes científico-acadêmicos será feita em três pontos específicos no conjunto de componentes presentes dentro da bomba de alta pressão do sistema de injeção *Common Rail*, explicitando os mecanismos de falha e examinando outros fenômenos tão comumente encontrados no dia-dia das oficinas de reparação. Os pontos analisados estão identificados no desenho esquemático extraído de VIANA, (2016) na Figura 4.

Figura 4 – a) Região do guia / pistão b) Seção de deslizamento do eixo c) Anel poligonal



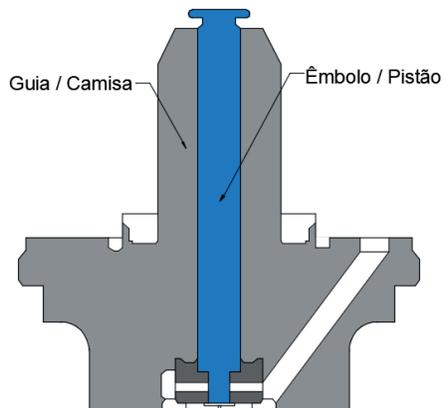
Fonte: Adaptado de VIANA, (2016), Curso de reparação de bombas *Common Rail*

A escolha desses pares tribológicos foi feita, haja vista que são regiões comuns entre bombas dos principais fabricantes de sistema de injeção *Common Rail* e, que são os pontos suscetíveis a falhas comumente encontradas no dia-dia das oficinas de reparação.

a) Guia do elemento

Um dos principais pares tribológicos contido no elemento da bomba de alta pressão são o guia, ou camisa do cilíndrico e o êmbolo, ou pistão, tendo o guia como principal função orientar a trajetória do êmbolo. Assim, esse par de componentes formam uma região de contato conforme em toda superfície do conjunto, podendo ser visto na Figura 5.

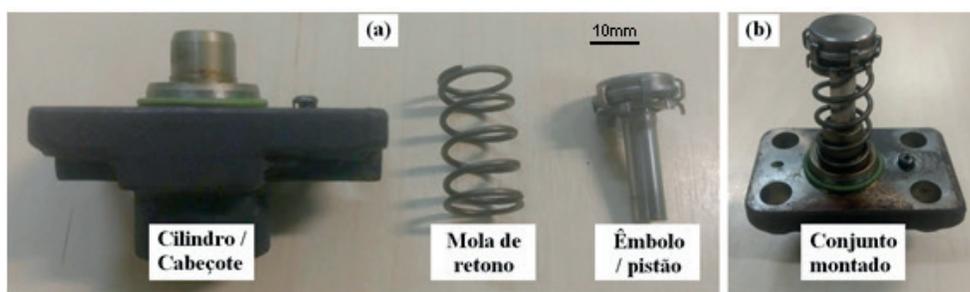
Figura 5 – Seção longitudinal de um elemento da bomba CP1H Bosch



Fonte: Elaborada pelo autor

O conjunto é acionado pelo eixo excêntrico que é movido por uma polia ligada à parte de força do motor. O combustível é orientado por meio de dutos sendo restringido/ liberado por ação de válvulas mecânicas e elétricas até que se chegue nesse elemento, onde o êmbolo fará com que sua pressão se eleve (BOSCH, 2016). Mesmo se tratando de uma construção complicada, não há nenhuma característica geométrica complexa sobre a superfície do êmbolo, entretanto, por se tratar de um componente hidráulico, a superfície cilíndrica possui critérios no tocante dos desvios dimensionais (tolerâncias e ajustes), de forma geométrica (cilindricidade) e de posição (concentricidade), para a garantia de uma folga onde o combustível preencha o espaço, funcionando como lubrificante (HILSBOS et al., 1992), como demonstrado na Figura 6.

Figura 6 – Fotografia de componentes que compõem o elemento da bomba CP1H Bosch



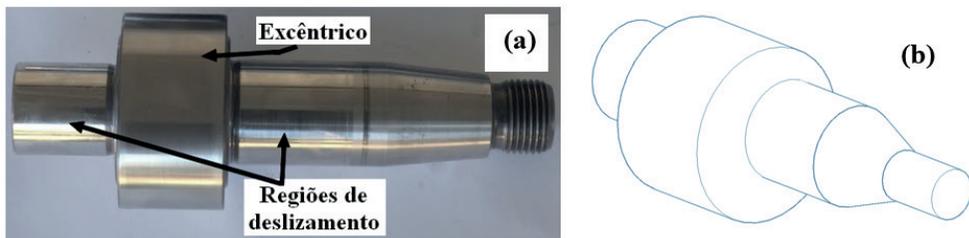
Fonte: Elaborada pelo autor

Nesse conjunto mecânico, em especial o êmbolo, trabalha sob o movimento de deslizamento, subindo e descendo (*reciprocating*), fazendo com que o combustível seja pressurizado e flua para o tubo *rail*, suprimindo a necessidade de entrada de combustível. O controle de entrada e saída do líquido é feito por intermédio de válvulas contidas na bomba de alta pressão (HILSBOS et al., 1992). De acordo com Osipowicz et al. (2018), o primeiro e principal sinal de defeito da bomba de alta pressão é com a geração da pressão nessa parte do sistema, ocorrendo uma queda no rendimento do motor durante as solicitações nesse intervalo, devido a bomba não ser capaz de pressurizar a quantidade necessária de combustível para o tubo *rail*.

b) Seções de deslizamento do eixo excêntrico

O eixo excêntrico (Figura 7), acoplado à polia que é movida pela rotação motor, possui duas regiões (seções) que se instalam nos mancais da bomba, responsáveis por suportar os esforços oriundos durante a elevação da pressão do combustível, realizada pelos elementos da bomba (BOSCH, 2005).

Figura 7 – (a) Fotografia do eixo excêntrico de uma bomba Bosch CP1H (b) Desenho em perspectiva do eixo excêntrico



Fonte: Elaborada pelo autor

Apesar de um baixo coeficiente de atrito e uma alta resistência ao desgaste, as regiões de deslizamento sofrem um processo de desgaste severo consequente do alto número de ciclos e deficiência na lubrificação, decorrente de uma má qualidade do próprio combustível (TREUTLER, 2005), Figura 8.

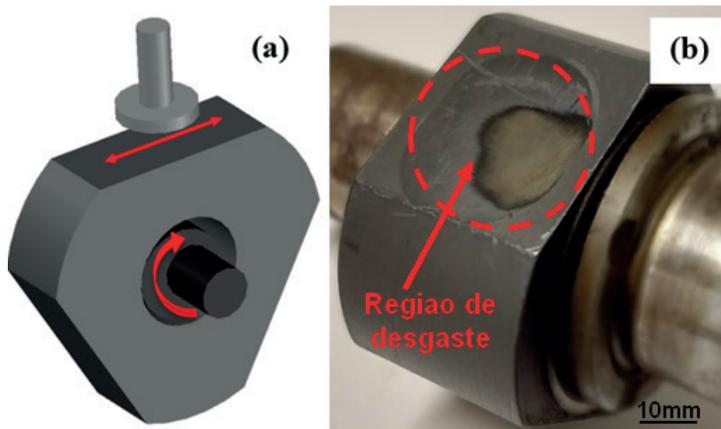
Figura 8 – (a) Região de mancal em um eixo excêntrico da bomba de alta pressão CP1H Bosch desgastada (b) Região de retentor em um eixo excêntrico da bomba de alta pressão CP1H Bosch desgastada



Fonte: Elaborada pelo autor

O anel poligonal é uma peça de baixa complexidade e de geometria incomum denominada cilindro triglobular, funcionando como uma extensão do eixo excêntrico. O anel tem três achatamentos dispostos 120° um do outro, permitindo acionar os três elementos (item “a”) contidos na bomba de alta pressão (OZAWA, 2017). Na Figura 9 é retratado o tipo de deslizamento entre as superfícies.

Figura 9 – (a) Desenho esquemático do anel poligonal com indicação de funcionamento. (b) Desgaste abrasivo na superfície de contato de um anel poligonal da bomba CP1H



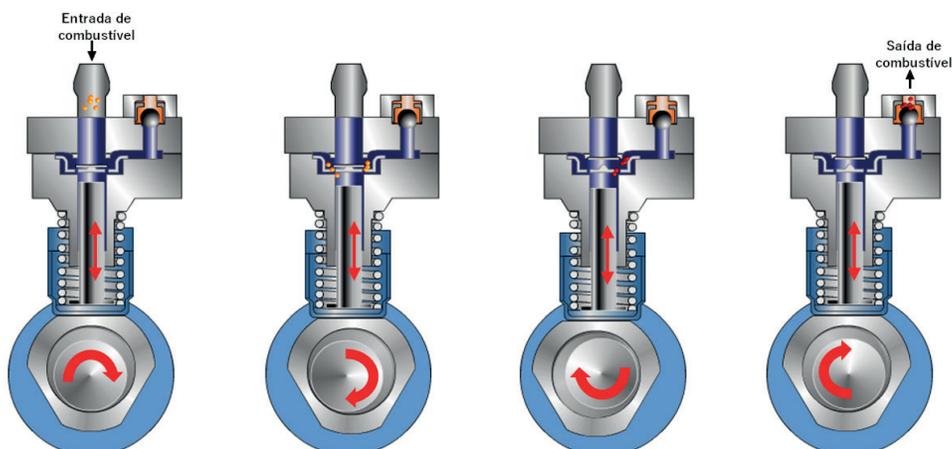
Fonte: Elaborada pelo autor

As superfícies polígono nas regiões de contato com as cabeças dos pistões são projetadas para ter baixo coeficiente de atrito, elevada dureza e baixas tolerâncias dimensionais. Em similaridade ao componente anterior, a lubrificação dos pares tribológicos é feita pelo próprio combustível (BUETTNER et al., 2002).

Adotando manutenções regulares, é possível prolongar a vida útil e garantir o desempenho no acionamento dos elementos e o baixo atrito no contato entre os pares tribológicos.

A sequência apresentada na Figura 10 representa em quatro etapas o resumo do fluxo de elevação de pressão do combustível e do movimento dos componentes internos que fazem parte do elemento da bomba de alta pressão CP1H.

Figura 10 – Sequência de compressão do combustível em um elemento da bomba CP1H Bosch



Fonte: Adaptado de VIANA, (2016), Curso de reparação de bombas *Common Rail*

Os principais parâmetros de trabalho da bomba de alta pressão resumem-se na garantia em eficiência da elevada pressão e na manutenção da lubrificação dos componentes internos. As condições técnicas e geométricas superficiais dos elementos influenciam diretamente na magnitude desses parâmetros.

2.2 LUBRIFICAÇÃO

2.2.1 Lubrificantes sólidos

Um lubrificante sólido é um material usado na forma de pó ou filme fino para reduzir o atrito e o desgaste das superfícies em contato e em movimento relativo. O atrito de lubrificante sólido difere dos modelos de atrito para lubrificantes líquidos, tendo em vista os efeitos da forma, tamanho, mobilidade e características cristalográficas das partículas de terceiro corpo, presentes ou geradas. O objetivo de quem produz esses lubrificantes sólidos é construir um filme macio ou duro aderente contínuo nas superfícies de atrito. Esses filmes podem ser aplicados por processos mecânicos, (eletro) químicos ou físicos (BART et al., 2013).

Os lubrificantes sólidos possuem excelente desempenho tribológico e oferece alta resistência ao desgaste. Eles são comumente utilizados para resolver problemas tribológicos e, especialmente, o problema de lubrificação em aplicações em que lubrificantes fluidos são ineficazes e indesejáveis. As formulações de lubrificantes sólidos são tipicamente compostas de um sólido, um aglutinante e aditivos, como inibidores de corrosão ou solventes. Produtos contendo lubrificantes sólidos estão na forma de

1. Pós;
2. Dispersões e suspensões;
3. Massas lubrificantes e graxas;
4. Pastas;
5. Películas ou filmes finos.

Os três lubrificantes sólidos mais utilizados em aplicações industriais são MoS_2 , o grafite e o PTFE, destes, o MoS_2 é o que possui a maior capacidade de carga compressiva e de deslizamento, contando com um baixo coeficiente de atrito. Durante a lubrificação, devido às propriedades anisotrópicas e forças fracas que ligam as lamelas no cristal lamelar, eles são facilmente delaminados formando um filme lubrificante que ocupa ranhuras e irregularidades das superfícies, normalmente metálicas, minimizando o atrito e o desgaste prematuro (YE et al., 2009; WYPYCH, 2014).

Lubrificantes sólidos baseados especialmente em MoS_2 são importantes quando óleos e graxas são impossíveis de serem utilizados devido principalmente às condições drásticas de uso ou quando contaminações são indesejáveis, como no caso de

temperaturas extremas, altas ou baixas, que levam à perda de propriedades dos materiais tradicionais líquidos e pastosos, como por exemplo em aplicações aeroespaciais devido as necessidades de suportar altos vácuos e pressões e em uso geral, quando vapores precisam ser evitados devido a contaminações (WYPYCH, 2014).

Lubrificantes sólidos estão geralmente disponíveis como pó embutidos em uma resina ou filme de cera ou como dispersões em óleo ou água. Lubrificantes sólidos na forma do pó devem ter propriedades apropriadas para criar um filme (propriedades coesivas) que tenha alta adesão (propriedades adesivas). Esses requisitos podem ser atendidos por lubrificantes secos auto lubrificantes, como o MoS_2 , grafite e PTFE (BART et al., 2013b; HU et al., 2015).

As propriedades importantes dos materiais para lubrificantes sólidos incluem estrutura cristalina, estabilidade térmica e química, volatilidade, reatividade química, ponto de fusão e dureza. A estabilidade térmica (em estreita relação com a estabilidade química) é necessária para evitar a decomposição térmica do lubrificante sólido (BART et al., 2013).

2.2.2 Bissulfeto de Molibdênio

O bissulfeto de molibdênio, MoS_2 é encontrado mais comumente na natureza, na forma do mineral molibdenita. Todas as variedades polimórficas do bissulfeto de molibdênio têm estruturas lamelares que se caracterizam pelas propriedades anisotrópicas. O MoS_2 , por ser inerte química e termicamente, pode ser utilizado na forma de pó ou ainda disperso em óleos e graxas lubrificantes, melhorando as suas propriedades (WYPYCH, 2014). O autor ainda afirma que as aplicações do MoS_2 têm áreas específicas para aplicações na engenharia, no entanto, mais recentemente a aplicação em lubrificante sólido vem se destacando, devido ao seu alto potencial de redução de atrito devido principalmente a sua estrutura na forma de nanotubos e nanoesferas e uma grande variedade de diferentes nanoestruturas (WYPYCH, 2014).

A propriedade de lubrificação do MoS_2 resulta da fraca força de Van Der Waals entre os planos S-Mo-S e as fortes ligações covalentes no mesmo plano, permitindo o cisalhamento entre os planos S-Mo-S. Enquanto seu coeficiente de atrito testado em condições de ultra alto vácuo foi relatado como sendo inferior a 0,001, a aplicação de MoS_2 é muito limitada à atmosfera que apresenta umidade, por exemplo, meios que contenham as moléculas de O_2 ou H_2O . O resultado do seu contato com tais moléculas formam basicamente o MoO_3 , perdendo assim sua funcionalidade de lubrificante, devido ao aumento do atrito, com o aumento da umidade. A causa principal da falha do MoS_2 em ambientes úmidos está associada à sua estrutura fácil de ser rompida, a alta atividade química ao oxigênio e a propriedade de higroscopicidade do composto. Essas desvantagens restringem a aplicação do filme MoS_2 em diversos meios (LI, et al., 2019; WANG, et al., 2019; LI, et al., 2019).

Nas últimas duas décadas, chama atenção para o considerável aumento no número de artigos relatando o uso desse composto na técnica de tratamento de superfície por meio do plasma. As aplicações do MoS₂ apresentam-se sempre para o cunho da redução de atrito em pares tribológicos com as mais diversas aplicações, seja ela em vácuo, aditivada ao lubrificante líquido ou sólido e, inserida na matriz metálica do substrato.

O fato é que o uso MoS₂ na forma de filme fino em componentes metálicos que trabalham imersos em lubrificantes líquidos, sob regime de lubrificação limítrofe, devido à ajustes e folgas, carecem de novas pesquisas.

Em sua pesquisa Cohen (1998) analisou as propriedades tribológicas de MoS₂, texturizados sob filmes finos em uma camada de baixa espessura, utilizando o quartzo como substrato. O autor mensurou coeficientes de atrito da ordem de 0,04 (e menores) e baixo índice de desgaste medidos em áreas planas dos filmes, utilizando AFM. Por fim, considerou o MoS₂ um componente promissor para revestimentos tribológicos, onde a lubrificação isenta de óleo é necessária (COHEN et al., 1998).

Niakan (2014) avaliou a estabilidade térmica do revestimento composto de DLC-MoS₂ sintetizados, utilizando a técnica de *sputtering* com alvo de MoS₂. Os resultados demonstraram que os filmes de DLC-MoS₂ possuem grande potencial para serem usados como revestimento protetor para aplicações industriais nas quais os revestimentos podem ser expostos a temperaturas elevadas, da ordem de 400° C em ar e 500° C em baixa pressão, para ser consideravelmente estável, mantendo-se o baixo coeficiente de atrito (NIAKAN et al., 2014).

No trabalho de Ye et al., (2009), estudou-se a capacidade de carga e os mecanismos de desgaste em condições de desgaste por atrito oscilante por meio de carga sob uma esfera e baixa frequência. Foi aplicado uma película sólida de dissulfeto de molibdênio ligado a um material aglutinante com base em Sb₂O₃, utilizando discos em aço SAE 1045 como substrato para realização dos ensaios. Os resultados mostraram excelentes desempenhos de baixo atrito (inferior a 0,05) e resistentes ao desgaste dentro de uma ampla faixa de carga (entre 20 N e 800 N) e de uma ampla faixa de frequência oscilatória entre (5 Hz e 30 Hz) (YE et al., 2009).

Li (2018) ensaiou filmes finos em multicamadas nanométricas de Li-Pb/MoS₂ em substrato de aço inox 304 pela técnica de *magnetron sputtering*, variando o período/tempo de deposição das camadas e a orientação. Avaliou também as propriedades tribológicas dos filmes em aplicações em sistemas sob vácuo. O autor concluiu que é possível controlar a deposição em multicamadas, por meio do controle do tempo de deposição de MoS₂ e, obter uma camada uniforme quando se utiliza um tempo inferior a 20s (LI et al., 2018).

2.2.3 DLC – *Diamond Like Carbon*

Os filmes de *Diamond Like Carbon* (DLC) é uma classe de materiais compostos por carbono e hidrogênio, que atraem cada vez mais o interesse para aplicação em vários ambientes de lubrificação devido ao seu baixo coeficiente de atrito e alta inércia química. Estas excelentes propriedades tornam o revestimento por DLC adequado para uso abrangente no campo de redução de desgaste e de atrito (SUI et al., 2018).

Os filmes de DLC podem ser classificados como dopados ou não dopados. O DLC dopado pode ser dividido em duas subclasses como metal dopado (Ti, W, Mo, Cr etc.) e não metal dopado (Si, F, N, B etc.). Revestimentos de DLC não dopados podem ser classificados de acordo com a presença de hidrogênio. Quando dopados com hidrogênio, recebem a nomenclatura a-C:H, quando não há dopagem permanecem em a-C ou ta-C, no entanto, ambos os tipos podem receber modificações através do acréscimo de elementos não metálicos (a-C:H:X-X) ou metálicos (a-C:H:Me) (BEWILOGUA et al., 2009; CICEK et al., 2018).

Os filmes de DLC que contém até 50% de hidrogênio são classificados como filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e abaixo de 1% de hidrogênio são apenas filmes de DLC amorfo (a-C). O DLC hidrogenado possui a aplicação mais ampla desses filmes, voltado principalmente para situações que exploram os coeficientes de baixo atrito e alta resistência ao desgaste dos materiais tratado. É natural, portanto, que muitos esforços tenham sido investidos na caracterização das propriedades tribológicas desta configuração de DLC (GRILL, 1999).

Esses revestimentos são obtidos por meio de métodos de deposição via plasma. Os filmes de DLC podem ser depositados através da técnica PAPVD - *Plasma Assisted Physical Vapor Deposition* (Deposição de Vapor Físico Assistido por Plasma) ou PACVD - *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* (Deposição de Vapor Químico Assistida por Plasma), onde ambos obtêm características de baixo coeficiente de atrito, baixa reatividade química e alta resistência ao desgaste (ROBERTSON, 2002).

No estudo de Pagnoux (2015), foi analisada a influência da degradação inicial da superfície em corpos de prova revestidos por DLC hidrogenado (a-C:H) com diferentes estados de asperezas superficiais, em meio a lubrificação líquida. O autor afirma que embora as asperezas iniciais das amostras revestidas possam ser vistas como danosas e que podem levar à fragmentação local, elas provavelmente quebrarão os picos de rugosidade mais proeminentes do contra corpo e, como resultado, protegem toda a superfície revestida da pressão de contato excessiva, aumentando a vida útil geral do revestimento (PAGNOUX et al., 2015).

O filme de DLC hidrogenado tem sido o mais aplicado na indústria de componentes automotivos (PODGORNIK, Bojan e VIŽINTIN, 2005), no trabalho de Shi et al. (2017), eles consideraram pertinente a investigação da relação das propriedades tribológicas dos

filmes de aC:H de baixo coeficiente de atrito (0,01 no vácuo), em peças mecânicas em condições de trabalho em ambientes na presença da humidade (vapor de água). O autor observou em seus experimentos que o mecanismo sinérgico da força sólido-sólido em meio líquido destruiu a camada de filme e estabilizou o coeficiente de atrito em 0,15, retratando um caráter de relação direta entre as propriedades tribológicas do filme com a taxa de desgaste e coeficiente de atrito (SHI et al., 2017).

Na prática, os revestimentos DLC são comumente utilizados em sistemas onde muitas vezes o segundo componente do par tribológico não é revestido pelo mesmo filme. Aliado a esta condição, o uso de aditivos lubrificantes, redutores de atrito e antioxidantes, podem formar uma interação sinérgica entre a triboquímica do sistema. Diante desse contexto, no estudo de Sugimoto et al. (2013), buscou investigar a interação entre os revestimentos a base de DLC-H com aditivos MoDTC (molibdênio ditio-carbonato). Apesar do aditivo ter reduzido o atrito, a análise no óleo lubrificante após um ensaio tribológico constatou a presença de debris contendo compostos de molibdênio duro, incluindo MoS_2 e óxidos de molibdênio, atribuindo que o desgaste de DLC sob a lubrificação de MoDTC seja resultado de grafitação, ou seja, saindo do aço onde o DLC foi depositado para a formação de nódulos de grafite (SUGIMOTO et al., 2013).

Os trabalhos anteriores confirmam a necessidade de estudos entre a interação de revestimentos de DLC em contato com diferentes superfícies, outros compostos químicos adicionados e/ou aderidos em superfícies metálicas na presença de lubrificante ou outros aditivos que visam o aumento da vida útil do par tribológico. Para isso, faz-se necessário uma análise abrangente em todos os compostos envolvidos no tribossistema.

O trabalho desenvolvido por Hershberger (2004), buscou comparar os revestimentos de DLC comercialmente disponíveis à uma variação do filme, conhecida por a NFC (*Near-Frictionless Carbon*), objetivando a redução no atrito e aumento na confiabilidade e vida útil de injetores e dos componentes metálicos de bombas de veículos de injeção direta, do ciclo Otto, que estavam apresentando falhas por desgaste. O autor utilizou a proporção do fluxo de metano/hidrogênio depende do tipo de filme sendo depositado sendo 50% H_2 para NFC_2 e 75% H_2 para NFC_6 . Em seguida caracterizou o desgaste por ensaios de esfera-disco em meio seco e lubrificado e no próprio injetor. Os resultados mostraram que as formas variadas das deposições tiveram um comportamento tribológico melhor no seco para o NFC_2 , e no meio lubrificado com o NFC_6 , obtendo menores desgastes e otimização em suas propriedades para estas aplicações (HERSHBERGER et al., 2004).

No estudo de Podgornik et al. (2008), avaliou-se por meio do contato esfera-plano, o desempenho tribológico e a compatibilidade dos revestimentos de DLC amorfo (aC:H) e DLC dopado com W (Me-C:H), com lubrificantes comercialmente disponíveis, além de diesel e gasolina, em condições de lubrificação de contorno. O comportamento tribológico do aC:H apresentou melhores resultados quando ensaiados em lubrificantes de base PAO, bem como o DLC dopado com W obteve menor taxa de desgaste em composições contendo

enxofre, podendo ser justificado pela formação do tribofilme do tipo WS na superfície de aço. Ao usar combustíveis (diesel) como lubrificantes, o revestimento DLC não dopado apresentou a melhor proteção de superfície e menor coeficiente de atrito (PODGORNIK et al., 2008).

Dorner-Reisel et al. (2014) observaram a necessidade de depositar revestimentos de DLC, para aumentar a resistência ao desgaste em peças de motor, que operam sobre alta pressão e/com temperatura. O autor avaliou filmes com DLC tetraédrico (ta:C) e DLC hidrogenado (a-C:H), realizando ensaios de esfera sobre disco em meio seco e em molhado utilizando o diesel com 10% de biodiesel como lubrificante. A análise de espectroscopia Raman, demonstrou que a temperatura de contato interferiu, na microestrutura do DLC, indicado pelo aumento de ligações sp^2 C-C (DORNER-REISEL et al., 2014).

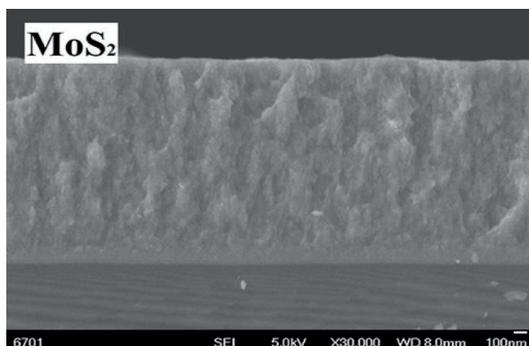
2.3 REVESTIMENTO POR TECNOLOGIA DE PLASMA

A deposição de filmes finos é uma alternativa que possibilita a melhoria de propriedades das superfícies de materiais, aplicados em vários campos, como, engenharia, ciências biomédicas, até mesmo para fins decorativos. No entanto, é na engenharia que esta se destaca, devido às inúmeras possibilidades de aplicações (CARVALHO, 2016).

Na indústria metal mecânica, a técnica de filmes finos vem sendo cada vez mais utilizada, devido ao seu potencial em melhorar as propriedades superficiais como aumento de dureza, da resistência à abrasão, da resistência ao desgaste, da resistência à corrosão, e da sua vida útil (ELISA et al., 2018).

Por definição, filmes finos são revestimentos com espessuras que variam numa escala de nanômetros até alguns micrômetros, tais filmes são depositados sobre uma superfície denominada substrato. Na Figura 11 é mostrado uma micrografia obtida por MEV de uma seção transversal da aplicação de um filme fino de MoS_2 sobre substrato de liga de Pb-Ti (BLANDO, 2005; STRAPASSON, 2010).

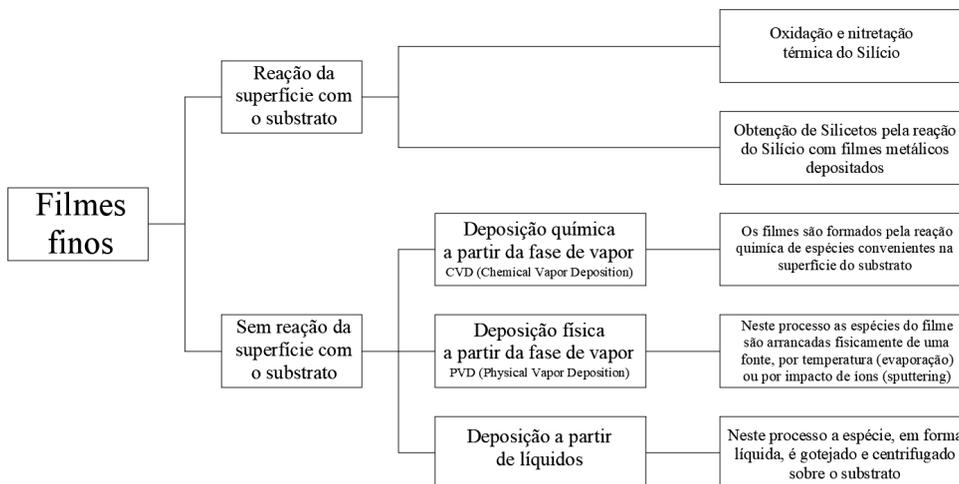
Figura 11 – Micrografia da vista lateral de uma deposição com MoS_2



Fonte: Li et al., (2018)

De acordo com Tatsch (2000), as técnicas de deposição de filmes finos por plasma, podem ser classificadas de acordo com as características de cada processo de aplicação e, são colocadas em grupos em função das semelhanças entre os métodos. Assim, pode-se dividir em dois grupos fundamentais: a) crescimento do filme dado pela reação das substâncias envolvidas no processo com a superfície do substrato (ex.: nitretação de elementos químicos como o silício, titânio, etc.); b) crescimento do filme sem reação dos seus compostos sobre a superfície do substrato, entre os processos estão: CVD, PECVD, PVD, etc. O organograma exposto na Figura 12 retrata a subdivisão (TATSCH, 2000).

Figura 12 – Divisão dos métodos de deposição dos filmes finos



Fonte: adaptado de TATSCH, (2000)

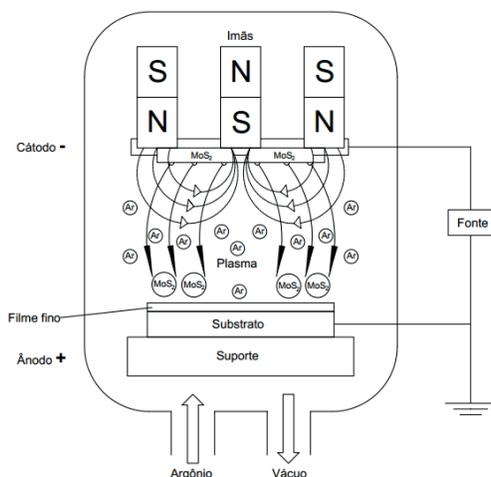
O estudo para desenvolvimento dessa tese, direcionou-se à utilização de dois filmes multicamadas, sendo um crescido por PVD e outro por PECVD. A deposição física de vapor (PVD), consiste em depositar filmes finos em um estado gasoso para um estado sólido, e a técnica de *magnetron sputtering*, consistindo basicamente na deposição de partículas sólidas, removidas de uma fonte sólida (alvo) por meio de corrente elétrica, sobre um elemento (substrato), dentro de uma câmara de baixa pressão, com gases reativos.

2.3.1 Magnetron sputtering

Diante dos vários processos de obtenção de superfícies com deposição de filmes finos, a técnica por *sputtering* (pulverização) possui algumas vantagens como: maior adsorção, mais dispersão, grãos menores, alta adesão, maior uniformidade, deposição por camadas de filmes compostos, possibilidade de controle de parâmetros de crescimento do filme, entre outras (MOURA, 2010).

Durante o processo de deposição por filmes finos utilizando a técnica de *sputtering*, faz-se necessário a aplicação de uma tensão que seja suficiente para arrancar os átomos, formando assim uma diferença de potencial entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo), ocorrendo em ambiente a baixa pressão sob o fluxo de um gás não reativo (CARVALHO, 2016; TATSCH, 2000). Nessa atmosfera, um campo elétrico surge entre o ânodo e o cátodo, devido à diferença de potencial e a presença do gás inerte, ocorre entre eles uma descarga elétrica luminosa, eletricamente neutra e composta por íons do gás de trabalho (Ar) e elétrons denominada plasma. As moléculas do gás ionizado são aceleradas pelo campo elétrico e se chocam contra a superfície do alvo metálico levando à ejeção do material desejado (Figura 13) (LUZA, 2016).

Figura 13 – Esquema de um reator de plasma para utilização da técnica de *magnetron sputtering*



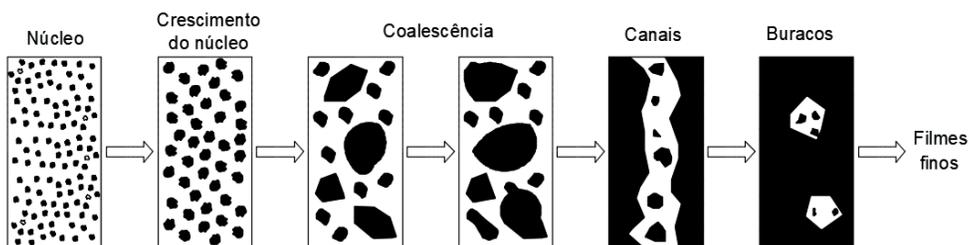
Fonte: Adaptado de LUZA, 2016; MOURA, 2010; NASCIMENTO, 2017

No *magnetron sputtering*, uma partícula carregada sob a ação do produto vetorial entre a velocidade e o campo magnético produz uma força magnética ($\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$) fazendo com que os elétrons desprendidos do alvo não alcancem o ânodo, ficando confinados na região de ionização, por meio do campo magnético, aumentando a eficiência da ionização dos átomos. Nesta região, o acúmulo de elétrons vai dar origem a um aumento significativo na probabilidade de ocorrência de uma colisão entre os elétrons e os átomos do gás, ou seja, a ionização é máxima e o plasma confinado cria a figura de um anel circular, caracterizando-se um plasma mais denso, sendo o centro deste anel, a região de maior remoção de material, tornando assim, o *sputtering* mais direcional (LUZA, 2016; MOURA, 2010; NASCIMENTO, 2017; TATSCH, 2000).

Neste processo, a deposição de filmes finos sobre um substrato por PVD, envolve processos específicos, conhecidos por nucleação e crescimento. A nucleação inicia-se à

medida que os átomos são removidos da fonte sólida (alvo), perdem energia e atingem o substrato, iniciando-se a aglomeração de material em pequenos núcleos, dispostos aleatoriamente sobre a superfície. Esses pequenos aglomerados de átomos são denominados *clusters*. À medida que os *clusters* crescem sobre a superfície do substrato, ocorrem novas aglomerações por meio da adsorção química, surgindo núcleos, também conhecidos por ilhas. O processo de crescimento dessas ilhas continua aumentando, dando origem a canais e lacunas, que, pela continuidade do processo, são coalescidas até que o material depositado esteja revestindo completamente a superfície (AGUZZOLI, 2008), resumidos na Figura 14.

Figura 14 – Processo de formação de filmes finos



Fonte: adaptado de STRAPASSON (2010)

2.3.2 PECVD

O processo de deposição CVD por vapor químico assistido por plasma (PECVD - *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*), caracteriza-se por um método versátil de produção de filmes finos, com boa taxa de crescimento, devido ao uso do plasma para decomposição química dos precursores, utilizados como fontes ativas no processo de deposição sobre uma superfície dentro de um reator (PRASAD et al., 2005). A possibilidade de deposição sob baixas temperaturas (em torno de 300 °C) e baixíssima pressão, além da facilidade de deposição em amostras com diferentes tamanhos e formas, torna o processo ainda mais vantajoso e atraente sob o ponto de vista econômico (WU et al., 2008).

O processo de uma deposição em um reator convencional DC, consistem em polarizar negativamente a base do porta amostra, em relação à parede da câmara, que encontra-se aterrada, embora a mesma seja o ânodo no circuito elétrico (RAMOS, 2016). Essa polarização é conseguida por meio de uma fonte e eletrodos, que produzem elétrons livres através de descargas elétricas, dando uma característica luminescente, típica do plasma. (JANSEN, 1998).

Dessa forma, no PECVD os gases orgânicos precursores, ganham energia e são dissociados e ionizados em temperatura próxima à temperatura ambiente por meio de uma descarga elétrica aplicada entre o ânodo e cátodo, podendo combinar-se no próprio plasma,

ou no substrato, dentro da câmara de vácuo, durante o processo de deposição (CURCIO, 2015). Os parâmetros envolvidos no processo interferem diretamente na qualidade dos filmes. Para uma boa aplicação da técnica de PECVD, é preciso obter um controle sobre os parâmetros dos processos como: geometria e pressão da câmara, posição dos eletrodos e do porta amostra, potência e fluxo da descarga, assim como, os tipos de fonte de excitação. (D'AGOSTINO, 1990; SHOHET, 1991).

A diferença de potencial elétrico provoca a dissociação das moléculas do precursor, tornando-as reativas e atraídas para a deposição de forma aleatória (íons negativos atraídos ao cátodo), nas superfícies do substrato. Tal deposição aleatória produz um filme amorfo homogêneo, uniforme e aderente sobre diversas superfícies, no entanto, a variação de parâmetros como: temperatura de deposição, vazão do gás, composição do gás, fonte de alimentação, ciclo de trabalho, interface, determinam a qualidade e aderência do filme depositado. Estes parâmetros influenciam nas propriedades mecânicas do filme, além de propriedades como rugosidade, coeficiente de atrito e espessura do revestimento (GHADAI et al., 2018).

2.4 CONSIDERAÇÕES TRIBOLÓGICAS

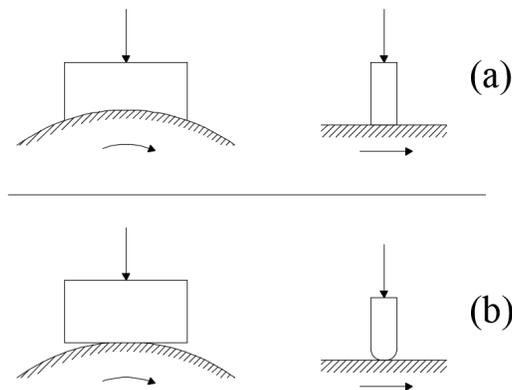
Por reunir aspectos das ciências física, química, materiais e mecânica, a tribologia pode ser considerada como um dos ramos mais complexos do âmbito da engenharia mecânica. Grandes nomes da tribologia como Zum Gahr (1987), Hutchings (1992) e Dowson (1998), Jost (1966), Bhushan (2001), a definem, resumidamente, como a ciência que estuda a interação entre superfícies em movimento relativo, relacionando-a aos estudos inerentes de atrito, lubrificação e desgaste. O principal objetivo da tribologia é entender e procurar soluções para problemas cotidianos, trazendo como resultado aumento da eficiência e da vida útil, juntamente com a redução de custos com interrupções e manutenção dos sistemas mecânicos (BHUSHAN, 2005).

O atrito e o desgaste não são propriedades intrínsecas dos materiais, no entanto, os fenômenos tribológicos são sistêmicos. Os mesmos possuem características que dependem dos mecanismos do tribossistema que está atuando. O surgimento desses fenômenos está ligado aos elementos do sistema, como à geometria do contato, tipo do movimento, pressão de contato, velocidade, temperatura, condições do ambiente além das propriedades mecânicas dos materiais (VIEIRA, 2017).

A classificação simplificada do tipo de contato entre dois corpos foi estabelecida por Hertz em 1882, sendo ela dividida em contato conforme e não-conforme, podendo ainda considerar o limiar entre eles. É classificado como contato conforme aquele entre duas superfícies, que mesmo por ausência de uma força externa, ocorre-se em uma área diferente de zero, ajustando-se perfeitamente em termos macroscópicos, sendo facilmente observado e bem caracterizado em situações de contato entre superfícies de perfis semelhantes, como paralelas e planas (JOHNSON, 1987).

Por outro lado, quando duas superfícies se tocam em uma linha ou um ponto, ocorre o contato não-conforme. Nessa interação, a área de contato possui dimensões muito menores que as dimensões dos corpos em contato. Esta forma pode ser encontrada em situações em que pelo menos uma superfície possua uma curvatura, como no caso do contato entre esferas (JOHNSON, 1987). Na Figura 15 é possível encontrar as duas situações definidas por Johnson, sob a visão de Hutchings (1992).

Figura 15 – Exemplos de contato (a) conforme e (b) não-conforme



Fonte: Adaptado de HUTCHINGS (1992)

Nesse trabalho, utilizou-se o mesmo raciocínio desenvolvido por Hertz, baseando-se na deformação elástica das superfícies e na formação de uma área de contato com forma aproximadas de um retângulo. O equacionamento proposto por ele para esse tipo de contato, permite estimar a largura da área, chamada de “2a” e a distribuição da pressão no contato (BUDYNAS e KEITH NISBETT, 2011).

Metade da largura da região de contato, representado por a é obtida pela equação 1:

$$a = \sqrt{\frac{2 m_1 + m_2 F}{\pi B L}} \quad (1)$$

Onde,

m_1 e m_2 – constantes de materiais;

F é – força de contato;

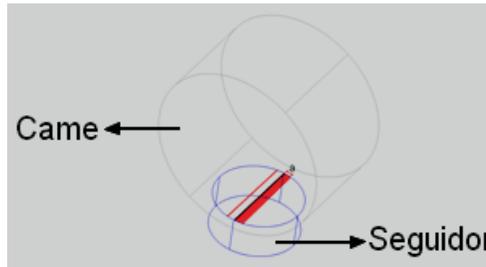
B – constante geométrica do contato;

L – comprimento do contato ao longo do eixo.

Área de contato é definida pela equação 2:

A Figura 16 ilustra o contato simplificado entre as superfícies de um sistema came-seguidor, que foi utilizado na elaboração desta tese.

Figura 16 – Região de contato entre superfícies de um sistema came-seguidor



Fonte: Elaborada pelo autor

Para este ensaio, a relação utilizada para calcular a pressão de contato máxima ($P_{máx}$) é exibida na equação 3:

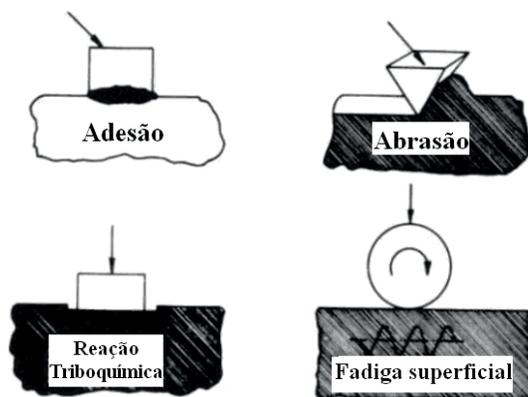
$$P_{máx} = \frac{2F}{\pi aL} \quad (3)$$

Em muitos sistemas mecânicos são aplicados lubrificantes como redutores de força de atrito entre superfícies, conseguindo com isso reduzir a taxa de desgaste por deslizamento. O princípio básico de funcionamento de um lubrificante é estar separando as superfícies que estão em deslizamento, causando uma resistência ao cisalhamento abaixo do valor das superfícies. A intensidade do desgaste e do atrito em um par tribológico está ligado ao regime de lubrificação atuante, pois os mecanismos de interação das superfícies se alteram com os fenômenos do contato e com os regimes de lubrificação.

De acordo com Norton (2013) é possível, atribuir três formas segundo as quais uma peça ou sistema pode “falhar”, sendo elas a obsolescência, quebra ou desgaste acentuado. Dentre estas, a mais comumente estudada na Tribologia é a área relacionada ao desgaste, que é considerado uma falha lenta e gradual, às vezes imperceptível. O autor ainda afirma que o desgaste é o único modo de falha ao qual nada escapa.

O desgaste pode ser especificado de várias formas, e segundo Bhushan (2013) é possível classificar a sua intensidade em severa ou moderada, em função da dimensão e geometria de *debris* liberados por parte de uma superfície macia, quando esta entra em contato relativo com uma outra. Ainda pode ser classificado pelo tipo de movimentação do par tribológico, como deslizamento, rolamento ou ambos combinados. Os mecanismos de desgaste foram listados por Zum Gahr (1987), compondo a lista os mecanismos de adesão, abrasão, corrosão, erosão e fadiga de superfície conforme a Figura 17.

Figura 17 – Representação dos principais mecanismos de desgaste



Fonte: Adaptado de Zum Gahr (1987)

Beasley e Ting (1974) apud Maru (2003), afirmam que a espessura mínima de filme lubrificante é da ordem de $1 \mu\text{m}$ (para um lubrificante líquido) para início da ocorrência de contato metal-metal, logo, ocorrendo o desgaste, no caso específico do par came-seguidor. A medida que essa espessura diminui, diferentes mecanismos de desgaste são potencialmente introduzidos. A ação entre as superfícies em contato do par no sistema came-seguidor é complexa e envolve muitas variáveis na relação. Entre os parâmetros que devem ser observados estão a rugosidade da superfície, ondulação e tensões; histórico prévio de usinagem; módulos de elasticidade; atrito (rolamento e deslizante); materiais; lubrificação; corrosão; e cargas (ROTHBART, 2004). Basicamente, os quatro tipos de desgaste envolvidos no mecanismo came-seguidor são: adesivo, abrasivo, corrosivo e por fadiga. Além disso, há outros tipos de falhas de superfícies menos significativas, como desgaste erosivo, desgaste por cavitação e *fretting*.

Segundo Norton (2013) o desgaste adesivo, geralmente chamado *galling*, *scuffing*, ou *scoring*, ocorre entre duas superfícies sólidas deslizantes. Dá-se pela interação entre os átomos da superfície dos materiais em contato, ocorrendo a transferência de material de uma superfície para a outra e, eventualmente, pela formação de fragmentos soltos. A alta pressão local combinada com o movimento de deslizamento relativo ao longo dos planos cristalográficos, causa o desgaste na interface de contato. Quando um par de regiões altas (picos) são forçadas a se separarem, ocorre normalmente a ruptura onde a seção for mais fraca. Nesse caso, se no processo de separação a difusão for rápida o suficiente, ocasionará a soldagem/transferência de material do pico desprendido de um elemento no elemento oposto, caso contrário, a partícula deixará as superfícies e passará a ser tratada como partícula livre, de terceiro corpo, podendo, então, causar riscos e cavar sulcos em ambas as peças, tal dano é denominado *scuffing*, ou *scoring* (NEALE, (1995); ROTHBART, (2004)).

O desgaste abrasivo ocorre quando duas superfícies estão em contato e uma é consideravelmente mais dura do que a outra. Esse desgaste é caracterizado principalmente pela remoção de material entre as superfícies afetadas, ocorrendo a perda mássica. Esse mecanismo é comumente encontrado em componentes do sistema came-seguidor. De acordo com Hutchings e Shipway, (2017) o processo pode ser observado de duas formas: entre dois corpos ou três corpos. A abrasão entre dois corpos se refere a um material duro e rugoso deslizando sobre um material mole, ocorrendo a introdução da superfície mais dura na superfície mais mole, conseqüentemente a remoção de material. No outro caso, em abrasão por três corpos, partículas livres e duras se introduzem entre as superfícies deslizantes, provocando a remoção de material das superfícies mais macias ou em ambas.

O processo de corrosão ocorre sob condições normais em praticamente todos os materiais, sendo a oxidação forma mais comum encontrada. Na grande maioria, os metais reagem com o oxigênio presente na atmosfera e na água, formando os óxidos. A ação da oxidação sobre as superfícies do came-seguidor, ocorre devido ao contato deslizante ou rolante dos dois corpos em meio líquido (ROTHBART, 2004). Os óxidos formados possuem baixa aderência à superfície, tornando-os facilmente removíveis pelo contato deslizante ou por rolamento entre dois corpos. Assim, por meio desse contato, essas partículas duras e frágeis se desprendem e ficam livres, contribuindo para a ação do desgaste abrasivo por terceiro corpo. O lubrificante pode ser utilizado para minimizar o processo de desgaste, assim como, de corrosão, agindo de forma favorável às superfícies (NORTON, 2013).

O mecanismo de falha por fadiga superficial é proveniente de corpos rolantes em contato por rolamento puro ou principalmente pela combinação com uma pequena porção de deslizamento. A ocorrência da fadiga possui variáveis, como velocidade, carga, material, temperatura, geometria das superfícies, lubrificante e quantidade de deslizamento, podendo ocorrer de forma superficial ou subsuperficial (HUTCHINGS e SHIPWAY, 2017). Os cames, rolamentos e engrenagens são elementos de máquinas com dinâmicas de componentes semelhantes. É considerável o número de falhas devido à fadiga da superfície, no entanto, a grande maioria dos dados estatísticos de desgaste foram desenvolvidos para rolamentos e engrenagens, mas não para sistemas de cames seguidores (ROTHBART, 2004).

Durante a ação do rolamento, o acúmulo de deslocamentos após um elevado número de ciclos atuará como um gerador de tensões, concentrando-se em uma pequena área de contato local. Essas tensões resultantes nas superfícies desses elementos, são denominadas tensões de Hertz ou tensões de contato (NORTON, 2013). O resultado do acúmulo dessas tensões é o início de uma trinca, que logo tornar-se-á em uma falha por formação de crateras (*pitting* - arrancamento de pequenos pedaços do material da superfície). Ao continuar o movimento, logo culminará numa rede de rachaduras, evoluindo posteriormente em uma falha por lascamento (*spalling* - perda de pedaços maiores da superfície), culminando na falha do componente por fadiga superficial (NEALE, (1995); HUTCHINGS e SHIPWAY, (2017)).

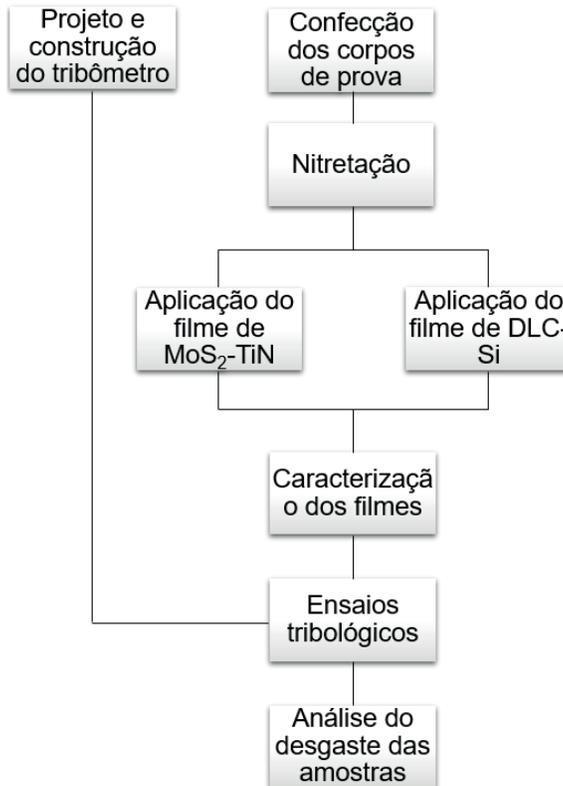
A fadiga de contato superficial de elementos rolantes pode ser iniciada por inclusões duras no material; corrosão; elevadores de tensão de superfície, como amassados, imperfeições de retificação ou concentrações de tensão geométrica; micro lascamentos; e interações superficiais dependentes da rugosidade e espessura do filme lubrificante (ROTHBART, 2004). Rothbart, (2004) acrescenta sobre a possibilidade de camadas finas endurecidas, indentações para medidas de dureza, altas velocidades de deslizamento, temperatura excessiva, tipo de lubrificante ou contaminação podem acelerar o processo de fadiga.

Dessa forma, o estudo dos mecanismos de desgaste em uma máquina específica, possibilita o entendimento e o aprimoramento de seus projetos. Dentre os principais métodos para quantificar desgaste adotados pela literatura são por meio da perda mássica, análises de partículas ou evolução da rugosidade durante o processo e, ainda, por análises microscópicas da topografia da superfície dos elementos e, a principal forma de obtê-los é por meio de tribômetros.

MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento desta tese foi realizado de acordo com as etapas representadas na Figura 18, visando atender os objetivos propostos. Os procedimentos experimentais serão descritos seguindo a sequência apresentada neste esquema.

Figura 18 – Fluxograma do desenvolvimento dos trabalhos desta tese



Fonte: Elaborada pelo autor

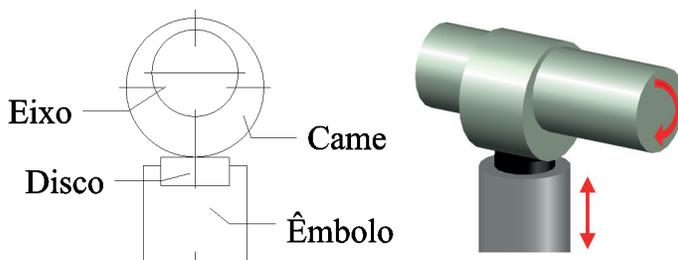
3.1 PROJETO E CONSTRUÇÃO DO TRIBÔMETRO

Para a realização desta etapa, foi projetado e confeccionado um tribômetro do tipo cilindro sobre um bloco em forma de disco, simulando a região de interesse do conjunto da bomba de alta pressão do sistema de injeção *Common Rail*. A bancada tribológica foi projetada de forma a permitir a obtenção do desgaste, para avaliar a resistência dos filmes produzidos e estudados nesse trabalho.

O objetivo da máquina desenvolvida é promover desgaste por atrito deslizante, através de um par tribológico do tipo came-seguidor, onde o came, de perfil cilíndrico, mantém-se em contato contínuo contra um disco metálico alojado em um êmbolo/pistão,

sendo este forçado contra o cilindro sob força proporcionada por uma mola. A Figura 19 apresenta a disposição dos componentes ensaiados, em vista lateral e em perspectiva.

Figura 19 – Disposição entre o came e o disco e os seus movimento



Fonte: Elaborada pelo autor

Para dar suporte aos êmbolos, foi necessário o uso de blocos cilíndricos, confeccionados aço SAE 1020 e, por haver movimento alternado entre os pares, optou-se pelo encamisamento dos blocos utilizando uma camisa de bronze, com objetivo de reduzir o atrito entre esses pares, visualizado na região central o componente exibido na Figura 20 (a).

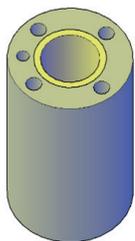
Os êmbolos foram confeccionados em aço SAE 1045, torneados e em seguida retificados para garantia de deslizamento sobre uma camisa de bronze com o mínimo atrito (Figura 20 (b)). Sua principal função é a de suporte dos discos (corpos de prova), sendo este alojado dentro do bloco cilíndrico realizando do movimento alternado de subida e descida (*reciprocating*), transferindo a força da mola para os discos.

O eixo de cames cilíndricos foi confeccionado em aço SAE 1045, com a particularidade de ter sido usinado em duas partes. A primeira parte tratou de usinar o eixo sem os cames nas medias nominais de projeto, respeitando as interferências do rolamento e dos cames. Em seguida, os cames foram usinados, posicionados (defasados em 120°) e soldados no eixo, obedecendo as distancias nominais do projeto. O eixo foi submetido a ensaios de microdureza, constatando-se a não interferência do processo de soldagem na dureza da superfície do came (Figura 20 (c)).

A estrutura do tribômetro (Figura 20 (d)) foi confeccionada em placas de aço SAE 1020 com espessura de 12,70mm. Na Figura 20 (e), temos a vista em perspectiva dos componentes do tribômetro.

Figura 20 – Vistas dos componentes do dispositivo

Vistas em 3D do cilindro



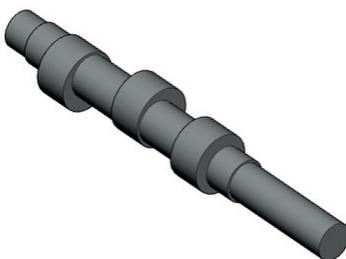
(a)

Vistas em 3D do êmbolo



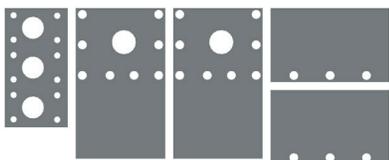
(b)

Eixo de cames utilizado no tribômetro



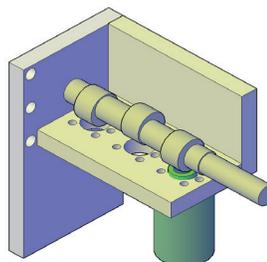
(c)

Componentes da estrutura do tribômetro em 2D



(d)

Vista em perspectiva da montagem do tribômetro



(e)

Fonte: Elaborada pelo autor

O desenvolvimento do dispositivo em questão, elaborado para esta tese possibilitou a criação de uma Patente de Invenção (PI) de número BR 10 2019 026447 0, sob depósito no INPI, via UFRN em parceria com o IFRN.

3.1.1 Configuração do funcionamento dispositivo para os ensaios

O tribômetro cilindro sobre disco ou *Tribocame*¹ (*Tribocam*) foi acoplado a um motor elétrico DC de 1cv utilizado para rotacionar o eixo. Utilizou-se um volume de 35ml de lubrificante e um jogo de molas com coeficiente de expansão $k = 100,3\text{N/m}$, rotação 480rpm, velocidade tangencial desenvolvida é de $V = 60,31\text{e-}2\text{m/s}$. Por meio de programação de um inversor de frequência, foi possível registrar a quantidade de horas ensaiadas com o motor em funcionamento, além de estabelecer o controle de rotação e incrementar o tipo de partida e desligamento de forma suave (tipo rampa) do motor, reduzindo, assim, impactos e trancos nesses dois momentos. Uma visão em perspectiva do dispositivo é mostrada na Figura 21:

Figura 21 – Tribômetro cilindro sobre disco



Fonte: Elaborada pelo autor

A caracterização dos contatos mecânicos foi baseada em equações obtidas no capítulo 7 do livro de Norton (2013), (equações: 7.8_{a-d}¹, 7.9_{a-d}¹, 7.10, 7.11_{a-d}¹ e 7.12). Os valores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de pressões e tensões de contato aplicadas no *Tribocame*

Grandeza de contato	Valor (Mpa)
Pressão máxima de contato ($P_{m\acute{a}x}$)	41,1Mpa
Tensões normais ($\sigma_{x_{m\acute{a}x}} = \sigma_{y_{m\acute{a}x}}$)	-32,706MPa
Tensões de cisalhamento (t_{xy})	5,75MPa

Fonte: Elaborada pelo autor

¹ Nomenclaturas elaborada pelo autor para tipificar o tribômetro confeccionado.

Convencionou-se que o came 1 é o mais próximo ao motor, seguido pelo came 2 ao meio e o came 3 sendo o mais distante.

3.1.2 Metodologia dos Ensaio em Bancada

A duração do ensaio baseou-se na contagem de ciclos de revolução do eixo de cames sobre as amostras, onde, previamente foram estabelecidos três pontos de parada significativos para a caracterização do par tribológico.

De forma continuada, as paradas ocorreram em 10.000 (10k), 100.000 (100k) e 1.000.000 (1M) ciclos, nos quais a duração de tempo de cada ensaio, obtida a partir da razão entre número de ciclos programados e o número de rotações por minuto do motor convertido em horas.

A Tabela 2 apresenta os valores de ciclos estabelecidos para o ensaio, convertidos em tempo de ensaio (horas e minutos) e distância percorrida.

Tabela 2 – Número de ciclos e tempo de ensaio no tribômetro e distância percorrida

Nº de ciclos	Tempo de ensaio (hh: mm)	Dist. percorrida (m)
10.000(10k)	00:21	754
100.000(100k)	03:29	7.540
1.000.000(1M)	34:44	75.400

Fonte: Elaborada pelo autor

Na conclusão de cada etapa foram feitas paradas, nas quais as partes móveis da bancada eram removidas, fotografadas e limpas. Em seguida, os três corpos de prova foram submetidos a um banho ultrassônico, imersos em álcool isopropílico e depois em acetona P.A., e encaminhadas para as análises superficiais e estruturais. Após às análises, os corpos de prova foram inseridos novamente ao equipamento, sempre na mesma posição e no mesmo êmbolo, tomando como referência as indicações feitas nos êmbolos e nos corpos de prova, assim como um novo fluido lubrificante era inserido na cuba, dando início a um novo ciclo.

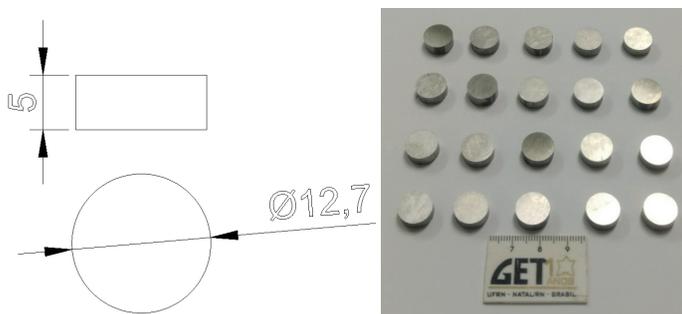
Ao término do ensaio de 1.000.000 (1M) ciclos as superfícies dos cames eram retificadas. Este procedimento era feito com o eixo no próprio local de funcionamento utilizando uma sequência de lixas de SiC de maior para menor granulometria, #180 > #400 > #600 > #1200 > #2000.

Após o lixamento, os cames, juntamente com a cuba, foram limpos utilizando álcool isopropílico e acetona P.A. e em seguida foram secos utilizando soprador térmico.

3.2 CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a confecção dos 20 corpos de prova (discos) foi utilizada uma barra de aço SAE 1045, de 12,70mm de diâmetro obtidos através do corte refrigerado em uma cortadora elétrica policorte metalográfica, deixando-os com sobremetal de 0,127mm (OBERG et al., 1963). No processo de retificação, removeu-se os 0,127mm de material sobressalente utilizando um rebolo abrasivo de óxido de alumínio branco, grão #60, de 150mm de diâmetro, realizando 4 passos de 0,03mm a 3500rpm e avanço de 10mm/min, dressado para o acabamento, obtendo-se ao fim um valor nominal de ~5,00mm de altura dos corpos de prova como é mostrado esquematicamente na Figura 22.

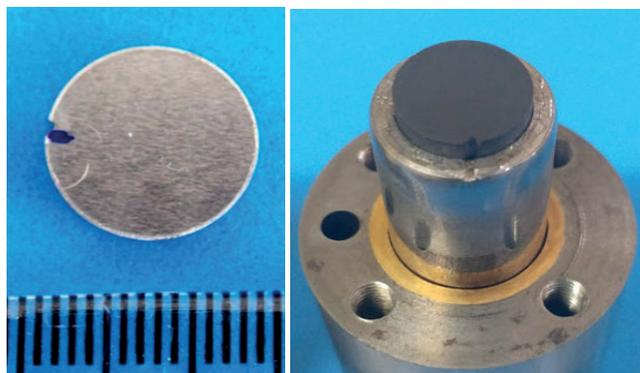
Figura 22 – (a) Desenho esquemático com as dimensões dos corpos de prova e (b) fotografia dos corpos de prova confeccionados para utilização nesse trabalho.



Fonte: Elaborada pelo autor

Após o processo de retificação, com auxílio de uma micro retífica manual, os corpos de prova foram identificados e referenciados em suas laterais, objetivando fazer coincidir a mesma posição de montagem em todos os ciclos durante o decorrer dos ensaios. A Figura 23, mostra a referência e a montagem de um corpo de prova na sede do êmbolo.

Figura 23 – (a) Corpo de prova referenciado e (b) Montagem na sede do êmbolo

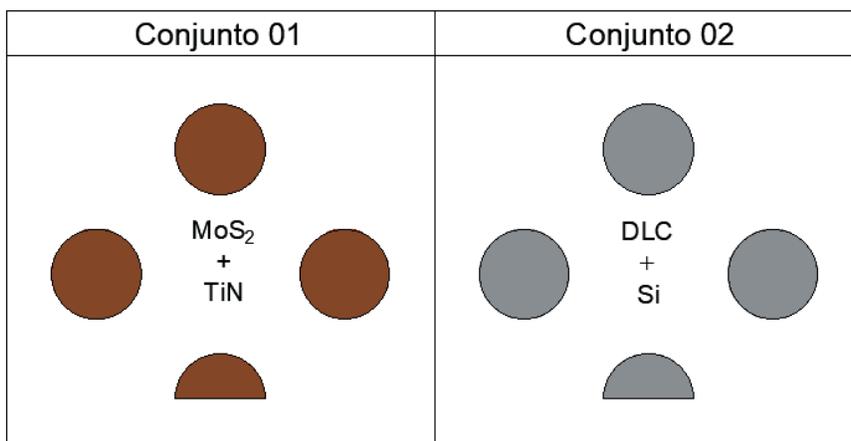


Fonte: Elaborada pelo autor

3.3 PREPARAÇÃO E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Foram realizadas deposições em um total de oito discos, onde dois previamente cortados ao meio para utilização no ensaio de uniformidade, sendo estes divididos em dois conjuntos, obedecendo o critério de composições distintas dos filmes, como exibe a Figura 24.

Figura 24 – Esquema de divisão dos conjuntos de corpos de prova para a deposição dos filmes



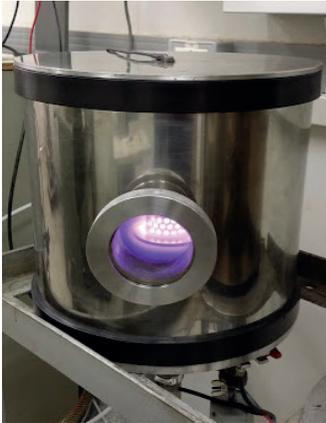
Fonte: Elaborada pelo autor

Antes dos procedimentos de deposição, as amostras² foram submetidas a 20 min de banho ultrassônico em álcool isopropílico e posteriormente acetona. Essa limpeza foi realizada para a remoção da gordura, poeiras e óxidos presentes na superfície que podem reduzir a aderência do filme.

Antes da realização da deposição dos filmes finos, os corpos de prova passaram pelo processo de nitretação por meio de gaiola catódica (tratamento duplex) confeccionada em titânio, desenvolvida por Alves, et al. (2007) e utilizada no reator de nitretação produzido no Laboratório de Plasma (LabPlasma) da UFRN. Neste processo foi inserida uma camada de nitreto de titânio na superfície, possibilitando obter uma melhor aderência dos filmes de MoS₂-TiN e DLC-Si, através do processo por *magnetron sputtering* e PECVD. Esta etapa confere um aumento da dureza superficial dos corpos de prova, assim como a promove a redução das tensões residuais formadas na interfase entre substrato/filme, tendo como objetivo minimizar falhas na adesão entre esses pares (JASINSKI et al., 2018). As amostras foram posicionadas na parte interna da gaiola sobre o porta amostra, estando em potencial catódico. Tal configuração promove a ocorrência do “efeito de borda”, permitindo que as bordas e pontas das amostras sejam submetidas ao maior bombardeio de íons (Figura 25).

² A partir do momento que os *corpos de prova* iniciaram o tratamento, foi adotada a nomenclatura *amostra*.

Figura 25 – Fotografia do reator utilizado no processo de nitretação por gaiola catódica (a) Reator de nitretação; (b) Gaiola de titânio com amostras na região interior



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores dos parâmetros de nitretação por gaiola catódica (tratamento duplex) foram os mesmos para todas as amostras para que não houvesse alterações na qualidade da aderência entre os filmes e o substrato. A nitretação foi realizada em cooperação com Libório (2019), seguindo valores estabelecidos nos trabalhos de Gontijo et al. (2006), Sousa et al. (2012) e Praxedes et al. (2016), listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros e valores utilizados na nitretação das amostras

<i>Parâmetro</i>	<i>Valores</i>
Fluxo	80% N ₂ + 20% H ₂
Tempo (h)	4
Temperatura (°C)	430
Tensão (V)	520
Corrente (A)	0,4
Pressão (mBar)	2
Potência (W)	208

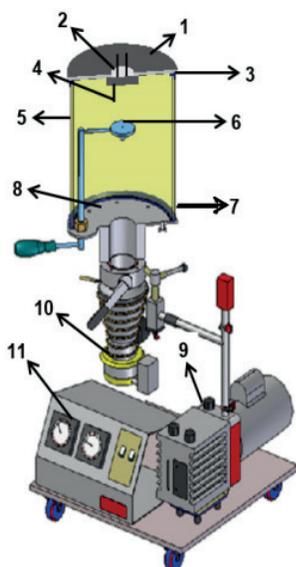
Fonte: Elaborada pelo autor

Após esse processo, aguardou-se o resfriamento natural do reator, ainda em vácuo, até a temperatura ambiente para evitar a oxidação das amostras.

3.3.1 Deposição do filme em multicamadas de MoS₂ e TiN

A deposição dos filmes de MoS₂ e TiN, foi realizada utilizando o sistema de Pulverização Catódica, do Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma (LabPlasma) da UFRN, descrito por Nascimento (2011). A confecção e preparação dos alvos de Ti e MoS₂ seguiram os mesmos procedimentos adotados no trabalho de Libório (2019). Os filmes finos foram depositados utilizando a da técnica *magnetron sputtering*, em um reator de câmara cilíndrica como o desenho esquemático está exibido na Figura 26 e descrito no Quadro 1.

Figura 26 – Reator de magnetron sputtering utilizado para deposição de filmes



Quadro 1 – Descrição dos itens do reator de magnetron sputtering

Item	Descrição
1	Flange superior em aço inoxidável
2	Janela de comunicação
3	Borracha de vedação superior
4	<i>Magnetron sputtering</i>
5	Vidro de borossilicato (300 x 40) mm
6	Porta amostra
7	Borracha de vedação interior
8	Flange inferior em aço inoxidável
9	Bomba mecânica - Edwards® - Modelo E2M8, vazão volumétrica de 6 m ³ /h
10	Bomba difusora - Edwards® - Modelo Difstak, vazão volumétrica de 60 m ³ /h
11	Visores de indicadores de pressão

Fonte: NASCIMENTO, (2011)

O reator é composto por uma câmara cilíndrica de borossilicato com dimensões de 300mm de diâmetro e 40mm de altura. A parte inferior da câmara é conectada ao sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica de palhetas rotativas da Edwards ® (modelo E2M8, série 5083 86) com: velocidade volumétrica de 6m³/h em série com uma bomba difusora (modelo Difstak) com velocidade volumétrica de 60m³/h da mesma marca. A pressão mínima atingida pelo sistema durante este trabalho foi de 8x10⁻⁴Pa. Um termopar foi acoplado no centro do porta-amostra tocando na face inferior do substrato. Os valores de temperatura foram obtidos com auxílio de um multímetro digital.

Com o objetivo de melhorar a integridade estrutural do filme de MoS₂, a deposição do foi intercalada com o filme de TiN logo após cada camada depositada, protegendo-o

contra corrosão e humidade do meio externo ao reator (Mikhailov et al. (2007), Wang et al. (2008) e Sangiovanni (2013)). Foram realizadas deposições em quatro corpos de prova, sendo este quarto corpo utilizado para caracterizações adicionais ou para substituir alguma amostra se necessário.

Anteriormente ao tratamento, os alvos foram submetidos a um *pré-sputtering* de 5 min, para remover as impurezas contidas na superfície deles. Os alvos utilizados permaneceram a uma distância fixa de 7cm do porta amostra, no mesmo eixo (imaginário) do feixe de deposição do plasma.

Após o processo de *pré-sputtering*, iniciou-se a deposição com o alvo de bissulfeto de molibdênio, por um período de 60min. Em seguida, foi utilizado o alvo de titânio, por um tempo de 90min. O processo foi repetido mais uma vez e finalizado. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados no processo de deposição dos filmes de MoS₂ e TiN pela técnica de *magnetron sputtering*.

Tabela 4 – Parâmetros de deposição de filmes de MoS₂ e TiN, por *magnetron sputtering*.

Parâmetros de deposição		
Camada	MoS ₂	TiN
Fluxo de gás	Ar (10sccm)	Ar (10sccm) + N ₂ (2sccm)
Corrente (A)	0,12	0,15
Tensão (V)	800	800
Potência (W)	96	120
Pressão de trabalho (Pa)	4x10 ⁻³	4x10 ⁻³
Tempo (min)	60	90
Temperatura do CP (°C)	85	130

Fonte: Elaborada pelo autor

O filme obtido está representado esquematicamente na sequência exemplificada da Figura 27.

Figura 27 – Representação esquemática da sequência de deposição para a obtenção do filme de MoS₂ e TiN



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 28 exibe a imagem fotográfica das amostras ao final das deposições.

Figura 28 – Fotografia das amostras revestidos pelo filme de MoS₂ e TiN



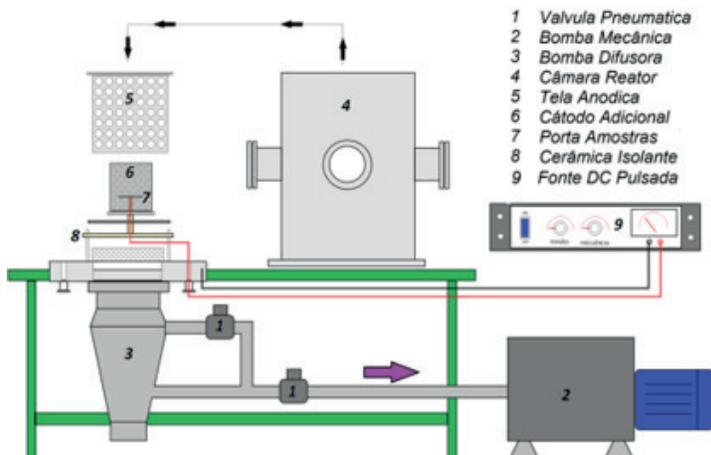
Fonte: Elaborada pelo autor

Apesar da aplicação do enxofre contido no composto químico MoS₂ nos objetos de estudo deste trabalho, é de inteira ciência do autor, todas as implicações do seu uso quanto a óptica do aspecto ambiental e de políticas de redução do teor de enxofre dos lubrificantes. Entretanto, o estudo visa que a deposição desses filmes finos não venha a desprender das superfícies.

3.3.2 Deposição do filme em multicamadas de DLC e Si

Um conjunto de amostras nitretadas foi levado ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS/INPE) para a deposição dos filmes multicamadas de DLC-Si. Foram feitas deposições em quatro corpos de prova e um deles foi separado para a verificação da uniformidade do filme. Os filmes foram depositados utilizando a técnica PECVD-DC pulsado com cátodo adicional em um reator composto por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável com volume interno de 120L, conforme mostrado na Figura 29.

Figura 29 – Diagrama esquemático do sistema de deposição PECVD-DC utilizando as bombas de vácuo e o cátodo adicional.



Fonte: LUGO GONZÁLEZ, (2017)

O sistema de vácuo da câmara é composto por uma bomba mecânica de paletas rotativas, modelo Edwards E2M80, a qual realiza um vácuo primário desde a pressão atmosférica até 3×10^{-2} Torr, e uma bomba difusora Diffstak 250/2000M que realiza alto vácuo até alcançar 10^{-5} Torr. O fluxo dos gases inseridos foi regulado por controladores eletrônicos de fluxo devidamente calibrados para cada tipo de gás (LUGO GONZÁLEZ, 2017).

As amostras foram colocadas dentro do reator, sobre o cátodo e foi realizada uma limpeza com plasma de argônio seguida pela deposição das camadas de silício e DLC, respectivamente, conforme os parâmetros da Tabela 5.

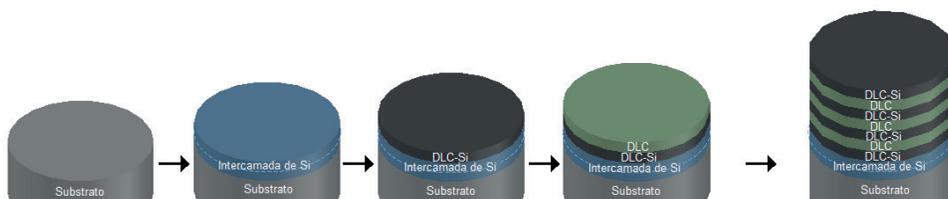
Tabela 5 – Parâmetros de deposição dos filmes em multicamadas DLC-Si, por PECVD

Processos	Etapas	Gás	Fluxo (sccm)	Tensão (V)	Tempo (min)
<i>Limpeza</i>	----	Ar	2	-600	40
<i>Intercamada</i>	1 ^a	Ar	2	-1200	1
	2 ^a	SiH ₄	4	-800	15
<i>Gradiente</i>	3 ^a ,5 ^a ,7 ^a ,9 ^a	Ar	2	-800	5
		SiH ₄	4		
		C ₂ H ₂	30		
<i>Filme de DLC</i>	4 ^a ,6 ^a ,8 ^a	C ₂ H ₂	30	-800	40

Fonte: Elaborada pelo autor

A sequência de etapas da deposição pode ser observada de forma esquemática na Figura 30.

Figura 30 – Representação esquemática da sequência de deposição para a obtenção do filme de DLC e Si



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 31 exibe a imagem fotográfica das amostras ao final das deposições.

Figura 31 – Fotografia das amostras revestidos pelo filme de DLC e Si.



Fonte: Elaborada pelo autor

A deposição do filme de DLC combinado em multicamadas com o Si, possibilita a diminuição da tensão residual, tornando-os mais coesos sobre a superfície do substrato. A deposição dos filmes de DLC-Si e os ensaios realizados no tribômetro, foram necessários para observar os mecanismos de desgaste e o modo de comportamento do filme frente ao tipo de contato entre came e seguidor, além disso, sua aplicação foi também utilizada como parâmetro para a comparação ao filme de MoS_2 , produzido por técnica de deposição e com composição diferente.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS

Nesse tópico serão descritos os métodos para avaliação das modificações inerentes à morfologia superfície e a microestrutura dos filmes utilizados nas amostras antes e após os ensaios tribológicos.

3.4.1 Dureza

Para as amostras de MoS_2 -TiN, foram feitos ensaios de microdureza Vickers realizados seguindo a norma ASTM D 6079-04, no microdurômetro Shimadzu HMV-G 20ST, utilizando uma carga de 0,5kgf (HV_{0,5}) por 10s, sendo suficiente para ocorrer deformações elásticas e plásticas sobre as amostras, possibilitando a medição das diagonais formadas. Para as amostras de DLC-Si, foram realizados ensaios de nanodureza, com indentador do tipo Berkovich, utilizando uma carga de 100mN durante 10s. Foram realizadas cinco indentações, extraindo o valor da média aritmética de cada amostra e o valor apresentado foi a média entre as três amostras.

3.4.2 Rugosidade

A avaliação do perfil da rugosidade foi realizada nas superfícies das nove amostras no início e no final de cada ensaio, utilizando um rugosímetro portátil Surtronic 25 da Taylor Hobson seguindo a norma ISO 4287 (R), estabelecendo que o comprimento da varredura fosse equivalente a cinco vezes o valor do *cut-off* selecionado, em função do valor de R_a

obtido. Foram realizadas cinco medições em pontos distintos na área de contato do par tribológico, no sentido transversal aos riscos do contato do came com o disco, utilizando um *cut-off* de 0,8mm e um Ln 4,0mm operando com filtro gaussiano definido sobre a média ponderada do perfil.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise dos aspectos microestruturais superficiais das amostras foi obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), no início e no final de cada ensaio, seguindo ampliações predefinidas para observar as falhas. Utilizou-se o equipamento da TESCAN modelo Vega 3 - LMU.

3.4.4 Análise química semiquantitativa por EDS

A caracterização química semiquantitativa das amostras foi obtida por EDS, seguindo os mesmos procedimentos adotados no MEV. As análises foram realizadas em um detector X act (*Oxford Microanalyses Group*) acoplado ao MEV e, para interpretação de dados acerca da composição química obtida por EDS, foi usado o *software* INCA, com comprimentos de imagens variando de 39,5 μ m a 60.2 μ m, em pontos de até 2 μ m de diâmetro, a 20,0kV.

3.4.5 Desgaste por perda mássica

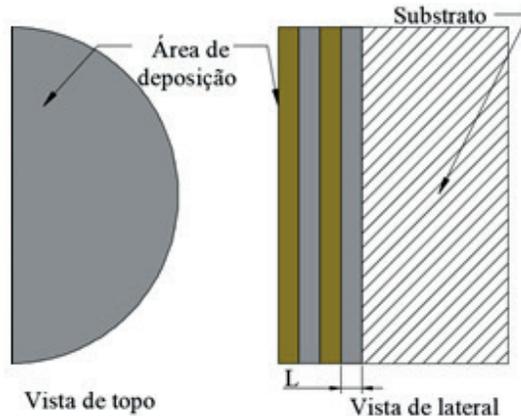
Com o auxílio de uma balança analítica com resolução de décimo de miligrama, da marca Shimadzu AUW Series, a perda mássica foi mensurada no início e no final de cada ensaio, onde os valores foram registrados em sua forma absoluta na unidade do grama. Antes da medida, as amostras foram submetidas à uma limpeza por banho ultrassônico usando Acetona P.A. por 30min, para remoção de elementos menos aderentes em sua superfície.

3.4.6 Uniformidade dos filmes

Para verificação da espessura das camadas formadas e do comportamento físico do filme, as análises de uniformidade foram obtidas através de MEV realizadas na seção transversal das amostras com filmes depositados. A

Figura 32 exibe o esquema da região utilizada para análise.

Figura 32 – Vista esquemática do perfil de deposição nos corpos de prova



Fonte: Elaborada pelo autor

3.4.7 Espectroscopia Raman

A composição e a qualidade estrutural dos filmes foram analisadas por espectroscopia Raman realizada com o sistema LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific) com laser de 16mW e 633nm para os filmes de MoS₂ e 514nm para os de DLC-Si. Todos os espectros foram obtidos com tempo de aquisição de 5s, acumulação de 10 medidas com intervalo espectral de 200 – 1800cm⁻¹, observando as bandas referentes aos modos de vibração transversal acústico (TA), longitudinal acústico (LA) e transversal óptico (TO) decorrentes das vibrações Raman de primeira ordem. Também foi levado em consideração as variáveis que indicam alterações nos espectros como o percentual de hidrogênio (%H); a razão entre ID/IG, onde ID é a intensidade do pico D (Desordem) e IG é a intensidade do pico G (Grafite); a posição do pico G (pós-G) e a largura à meia altura da curva G (FWHM). (SCHARF e SINGER, 2003).

3.5 ANÁLISE DO LUBRIFICANTE

O lubrificante utilizado nos ensaios de desgaste foi o diesel S10 (B10) como lubrificante, sendo este adquirido através de compra em um posto comercial da cidade de Natal/RN.

As análises físico-químicas foram realizadas nos Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes do departamento de Química (LCL) e no Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás II (NUPEG II), todos situados na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil.

Foram avaliados os principais aspectos que se relacionam com o comportamento tribológico, que estão apresentados na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6 – Resultados dos aspectos físico-químicos do diesel S10 (B10)

Análise	Resultado	Método	Equipamento	Resolução
Teor de enxofre	6,3 mg/kg	ASTM D7220	Espectrômetro por Fluorescência de Ultravioleta (FUV) - TS 3000, Thermo Scientific	ANP n° 46/2012
Índice de acidez	0,5 mg KOH/g	ASTM D664	Método Analítico	ANP N° 3/2014
Estabilidade oxidativa	32,6 h	EN 15751	Rancimat 843, Metrohm	ANP n° 798/2019

Fonte: Elaborada pelo autor

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram divididos em duas partes, cuja primeira está voltada aos que atende a caracterização e avaliação dos aspectos morfológicos, químico e estrutural, como também, dos métodos de deposição dos filmes no estado inicial dos ensaios.

A segunda parte dos resultados está voltada à apresentação e discussão em relação ao comportamento mecânico dos filmes durante o decorrer dos ensaios tribológicos, sendo apresentada a evolução do desgaste e a permanência deles nas superfícies das amostras, por meio de imagens da morfologia do desgaste em função do número de ciclos ensaiados durante os ensaios tribológicos.

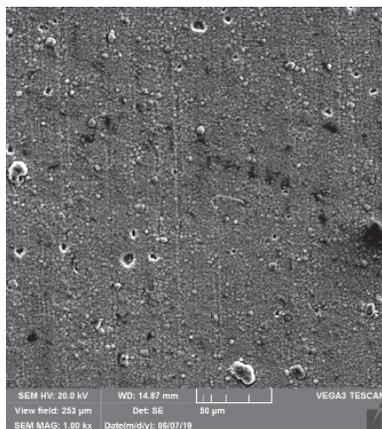
Alguns resultados foram compilados e simplificados para facilitar a análise comparativa.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A morfologia superficial das amostras de MoS₂-TiN antes do ensaio apresentou um aspecto granular em toda superfície da amostra. Essa textura é devido ao processo de deposição pela razão entre gás reativo e o gás de trabalho (N₂/Ar). O tamanho médio de grãos foi da ordem de 2μm, segundo Chuang et al., (2018) o tamanho de grãos está relacionado ao tempo e temperatura do processo de deposição.

É possível observar ainda, que o material depositado apresentou uma camada tão fina que foi incapaz de sobrepor os riscos de acompanhamento do rebolo, ou seja, as ranhuras iniciais da retificação, dando a este perfil de deposição uma característica de filme fino, corroborado com uma quantidade de ferro observada na análise química. Esses riscos associam-se a regiões de concentração de tensão, acelerando o início de abertura de lacunas na estrutura do filme. Outro defeito observado foi a presença de algumas microcrateras, atribuídas ao desprendimento de esferas de TiN, por crescerem em tamanhos e orientações diferentes, reduzindo a densidade de elementos do filme na superfície. A ocorrência de corpos esbranquiçados está relacionada às partículas de impurezas aderidas devido ao manuseio e a não limpeza pelo processo de ultrassom a fim de resguardar a integridade do filme (Figura 33).

Figura 33 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra recoberta com filme de MoS₂-TiN

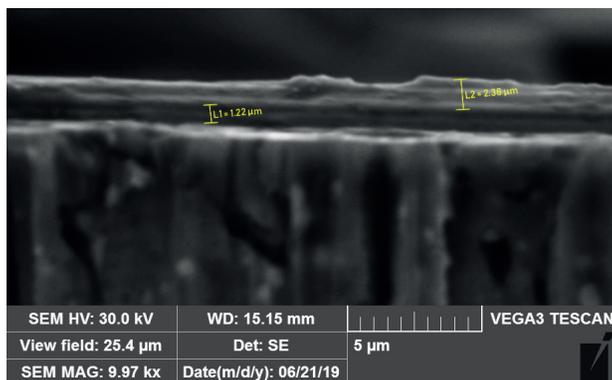


Fonte: Elaborada pelo autor

Devido ao alto índice de micro crateras, o filme não obteve uma uniformidade e organização dos elementos na deposição, onde, não foi possível observar os contornos de grão, vê-se grãos separados indicando interligações fracas entre si, possivelmente por uma alta taxa de deposição da última camada de TiN ou baixa vazão de nitrogênio.

Para a análise da espessura e uniformidade do filme, foi utilizada a amostra seccionada contendo duas camadas do filme. Na Figura 34, pode-se ver uma deposição em multicamadas entre o filme de MoS₂ e TiN, com uma adesão inicial pouco satisfatória, no entanto, sem indícios de deslocamento entre as interfaces.

Figura 34 – Imagem obtida por MEV da seção transversal de uma amostra com deposição de filme de MoS₂ e TiN

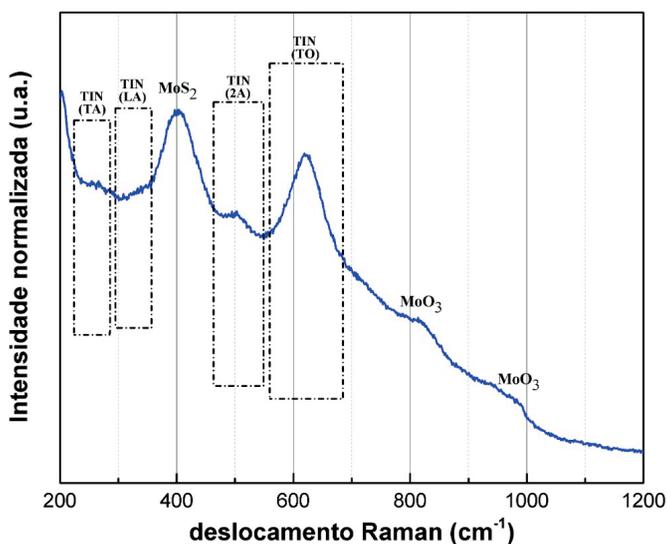


Fonte: Elaborada pelo autor

A espessura média da camada de MoS₂ obteve valores de 1,22 ± 0,2μm, e 2,38 ± 0,2μm para a camada de TiN. A camada de TiN apresentou maior espessura devido ao maior tempo de exposição, condizendo com a aproximação de valores de deposição obtidos seguindo os mesmos parâmetros do estudo de Libório (2019).

A Figura 35 mostra os espectros Raman realizados com laser de 633nm nos filmes de MoS₂-TiN depositados sobre amostras nitretadas de aço SAE 1045. No intervalo espectral de 460 - 550cm⁻¹ também foi observado o modo de vibração de segunda ordem 2A. A banda de vibração observada no intervalo de 360 - 450cm⁻¹ trata-se da convolução dos picos de MoS₂ de primeira ordem E_{2g}¹ (383cm⁻¹) e A_{1g} (408cm⁻¹), além das contribuições das bandas de TiN adjacentes a essas posições. Todas as bandas de primeira ordem são resultantes de modos vibracionais dentro da camada S-Mo-S. A alta potência e energia do laser usado nas análises induziram a formação de óxidos de molibdênio (MoO₃) com picos próximos à 820cm⁻¹ e 985cm⁻¹ (WINDOM et al., 2011). Para evitar esse efeito a análise deveria ser feita com baixa potência, contudo, foi necessário utilizar esta configuração para extrair informações vibracionais da camada de TiN (mais externa) e do lubrificante logo abaixo.

Figura 35 – Espectro Raman para os filmes de MoS₂-TiN

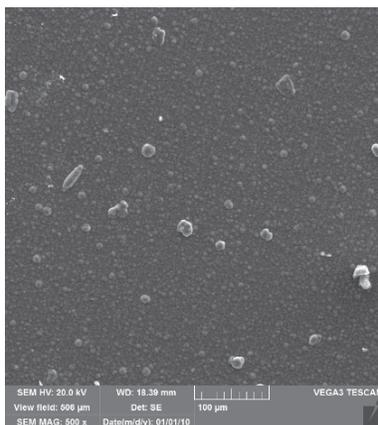


Fonte: Elaborada pelo autor

Nas amostras recobertas com filme de DLC-Si foi possível identificar a presença de ranhuras subsuperficiais que não foram totalmente sobrepostas pelo filme; possuindo sentido unidirecional com mesma intensidade, remetendo ao processo de retificação e, caracterizando assim, o filme como filme fino. Observa-se grãos de tamanho médio 6μm, uma textura uniforme, coesa, sem crateras e sem orientações definidas, caracterizando

o aspecto amorfo do filme de DLC-Si. O processo CVD não utiliza alvos, dessa forma, os materiais empregados e o equipamento utilizado possibilitaram uma excelente dispersão homogênea dos filmes sobre o material do substrato, resultando numa deposição de satisfatória. A presença de microesferas foi identificada sobre a superfície do filme, sem aspecto de desprendimento do mesmo e, teve sua composição atribuída a grãos de carbono, identificados pela análise de EDS (Figura 36).

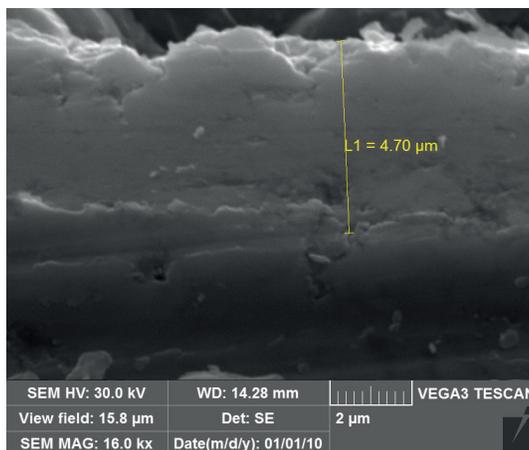
Figura 36 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra recoberta com filme de DLC-Si



Fonte: Elaborada pelo autor

A análise microestrutural do filme DLC-Si foi realizada na seção transversal da amostra. Na Figura 37, pode-se constatar uma boa adesão com interfase única, sem diferenças visuais entre as camadas e indícios de deslocamento.

Figura 37 – Seção transversal de uma amostra com deposição de filme de DLC-Si



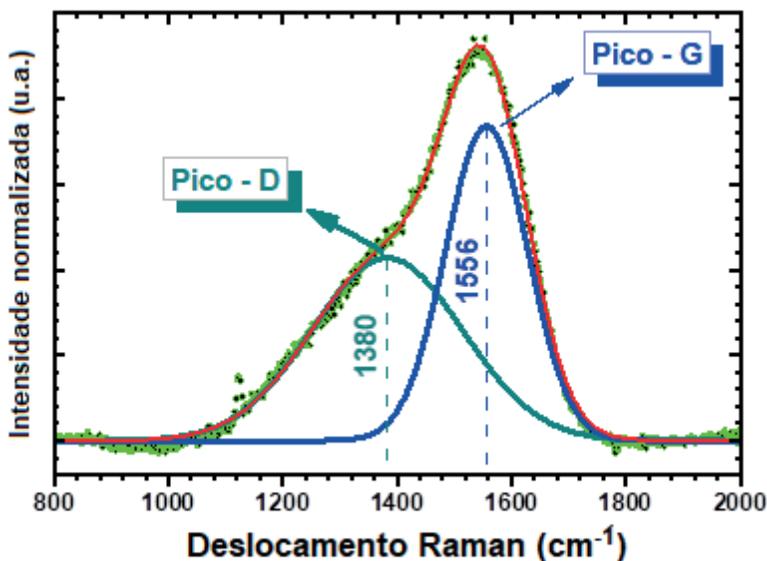
Fonte: Elaborada pelo autor

Percebe-se na imagem, uma região de interface bem definida, com a diferença entre o gradiente de cor das superfícies. As faixas de deposições acima do substrato obtiveram média de valores em $4,70 \pm 0,4\mu\text{m}$, levando em conta todas as camadas.

O espectro obtido pode ser visualizado na Figura 38. Figura 1 – Esquema simplificado dos componentes do sistema de injeção Common Rail dentro da faixa característica de $800 - 1800\text{cm}^{-1}$ e é característico de filmes de DLC apresentando as bandas D e G (ZENG et al., 2013). Para uma análise mais detalhada sobre a posição e intensidade das bandas D e G foi realizada a deconvolução do espectro Raman utilizando a função gaussiana. Pode ser observado na Figura 38 que a banda G é a mais intensa e está centrada em 1556cm^{-1} . A banda G está relacionada com os domínios gráficos presentes no filme e, também à primeira ordem de simetria E_{2g} .

O pico menos intenso é referente à banda D de desordem e defeitos estruturais do material e para o filme obtido está centrada em 1380cm^{-1} . O alongamento das ligações se traduz na banda G enquanto a banda D decorre dos modos de estiramento dos átomos sp^2 nos anéis aromáticos, configurando carbono amorfo puro (CASIRAGHI, 2011).

Figura 38 – Espectro Raman para os filmes de DLC-Si



Fonte: Elaborada pelo autor

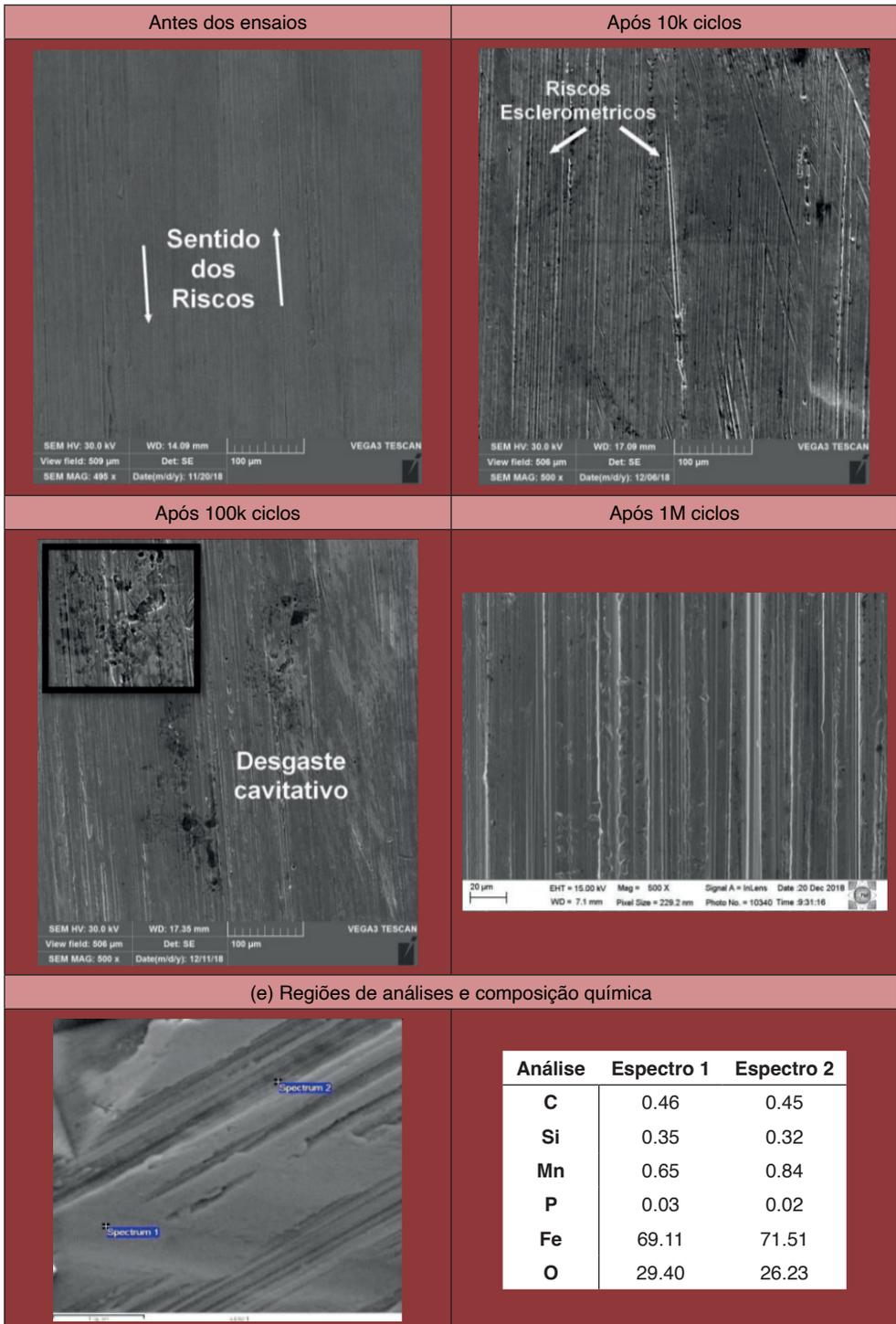
Os parâmetros do espectro Raman, como posições, larguras e intensidades do pico D e G estão intimamente relacionados com a densidade, tamanho e estrutura dos aglomerados sp^2 .

O teor relativo das ligações sp^3 e sp^2 é um dos parâmetros mais importantes que determinam as estruturas e propriedades dos filmes DLC. Assim, a medição do teor de sp^3 tem sido um aspecto importante de muitas investigações de DLC (CUI et al., 2010). Dados de diversos trabalhos possibilitaram a construção de uma relação não linear entre FWHM (G) do espectro Raman ($\lambda = 514\text{nm}$) e o conteúdo de sp^3 de filmes de DLC livre de H (FERRARI e ROBERTSON, 2001). Um modelo quadrático ajustado aos dados foi utilizado para obter um conteúdo de 0.30 ± 0.08 de sp^3 para o pico G com FWHM de 169.13cm^{-1} . De acordo com (CASIRAGHI et al., 2005), o FWHM (G) mede o comprimento da ligação e a desordem do ângulo de ligação em aglomerados sp^2 , que têm relação com a tensão sentida pelos aglomerados. O baixo valor de conteúdo de sp^3 indica maior ligação do tipo sp^2 e menor distorção na ligação. O perfil do espectro Raman obtido corresponde a um filme de DLC com hidrogenação abaixo de 20% (BONETTI, 2008).

4.2 AVALIAÇÃO DO DESGASTE SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS CONTROLE

As imagens foram agrupadas na Figura 39. Para a avaliação do desgaste utilizou-se as imagens da superfície das amostras ao final de cada ciclo. As imagens foram utilizadas como registro das condições superficiais, revelando a ocorrência de desgaste e permitindo avaliar os mecanismos de desgaste cada etapa do ensaio. As imagens foram realizadas no centro dos corpos de prova, uma vez que esta é a região de contato tribológico. As análises de EDS foram realizadas antes do ensaio tribológico e após o último ensaio de cada conjunto revestido.

Figura 39 – Imagens obtidas por MEV da superfícies das amostras Controle



Fonte: Elaborada pelo autor

Após o processo de retificação, as superfícies dos CP's apresentaram a mesma densidade de ranhuras, oriundas do processo, seguindo as mesmas direções e, uma regularidade no perfil de rugosidade das amostras.

O ensaio de 10k ciclos funcionou como *running-in* do mecanismo came-seguidor, que é quando toda superfície da amostra (incluindo picos e vales) entra em contato com o outro par tribológico, dessa forma, foi possível observar uma alta densidade de deformações plásticas pontuais em forma de entalhes, como também a presença de riscos esclerométricos aleatórios ocasionados por partículas duras, desprendidas das asperezas das superfícies, oriundas do processo de retificação. Há também indícios de desgaste adesivo, devido a formação dessas partículas, ocasionando o dano por escorreamento ou *scuffing* (MICHALCZEWSKI et al., 2018). Esse dano está associado à lubrificação limítrofe, em conjunto com a dinâmica de movimento do mecanismo, onde encontram-se agrupados rolamento e deslizamento, semelhante ao encontrado em dentes de engrenagens (NORTON, 2013).

A imagem após o ensaio de 100k ciclos mostra regiões onde o came deixa o contato com os discos. Os riscos estão dispostos de forma direcionada e homogênea, de média intensidade, em função de terem sido provocados por partículas metálicas duras. É possível visualizar pontos de micro crateras espalhadas sobre as superfícies. A esta formação pode-se atribuir que o regime de lubrificação característico do mecanismo came-seguidor descrito por Bayer (2004) e Julien (2007). Segundo os autores o pico de pressão do fluido ocorre próximo à região de saída, de forma que a pressão cairá rapidamente quando da separação das superfícies (came-seguidor), ocorrendo o fenômeno do desgaste cavitativo, com a presença de *pitting*, nesse caso, conhecido por cavitação de fronteira livre (BAYER, 2004; JULIEN, 2007).

Após o ensaio de 1M de ciclos foi possível observar uma padronização do efeito de desgaste abrasivo nas superfícies das amostras, a partir da constância dos riscos esclerométricos, agora com a particularidade da presença de proas, formadas pela quebra dos picos das asperezas de maior amplitude.

Dentro das condições limite do material, com baixa carga e rotação, juntamente com o tempo de ensaio, as tensões de contato foram consideradas baixas para a não ocorrência de formação de *spalling*, *false brinelling* e *pitting* por fadiga de contato, mecanismos de falhas, característicos do sistema came-seguidor.

A partir da análise química semiquantitativa dos elementos de liga do aço SAE 1045 foi possível observar uma quantidade considerável do elemento Fe, o que já era esperado, devido contaminação com impurezas do processo de retificação. A porcentagem em massa encontra-se de acordo com as especificações do fabricante do aço SAE 1045 (SAE J403, 2014).

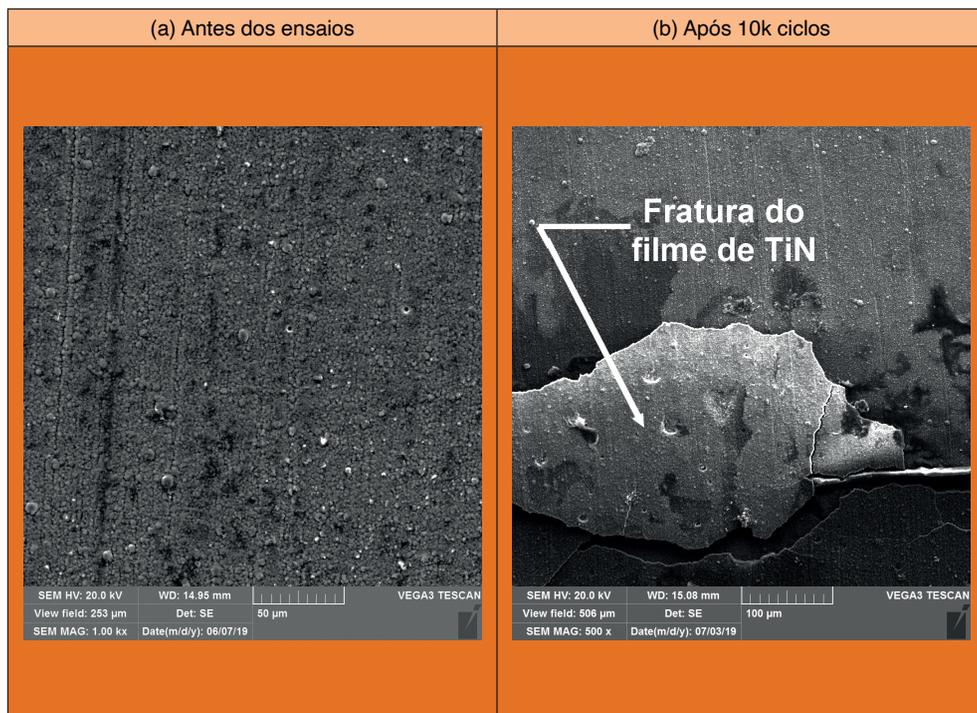
A quantidade de oxigênio detectados no EDS está associada a uma possível oxidação das amostras em contato com o diesel durante os ensaios. Foi demonstrado por Habibullah et al. (2015) a natureza química do lubrificante em conjunto com o aumento da quantidade de ciclos, pode acelerar o processo de corrosão oxidativa. Lu et al. (2005) observaram que a presença de ácidos graxos livres e oxigênio no biodiesel conduz à formação de óxidos inorgânicos com o aumento da temperatura; esses óxidos podem promover a formação de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 na superfície.

4.3 ENSAIO TRIBOLÓGICO DAS AMOSTRAS MoS_2 -TiN

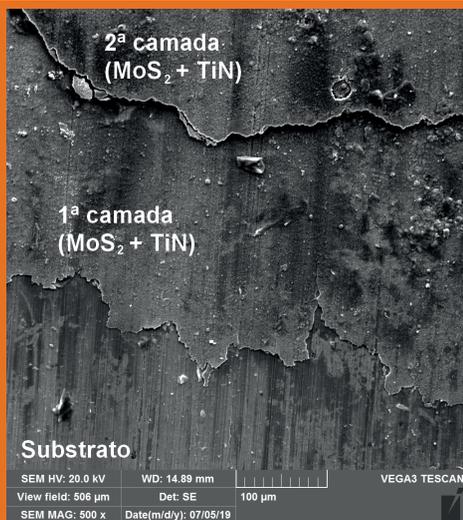
A Figura 40, mostra a superfície das amostras recobertas com filme de MoS_2 -TiN antes e após os ensaios tribológicos. As imagens foram realizadas na região central, no início e fim do contato entre o came e as amostras.

A inspeção visual das imagens da superfície das amostras permitiu verificar que o filme obtido apresentou uniformidade satisfatória. A observação dos elementos químicos característicos do filme depositado (Ti, Mo e S) por meio do EDS e da espectroscopia Raman demonstrou que o foi obtido o filme de MoS_2 -TiN e dessa forma prosseguiu-se com os ensaios tribológicos.

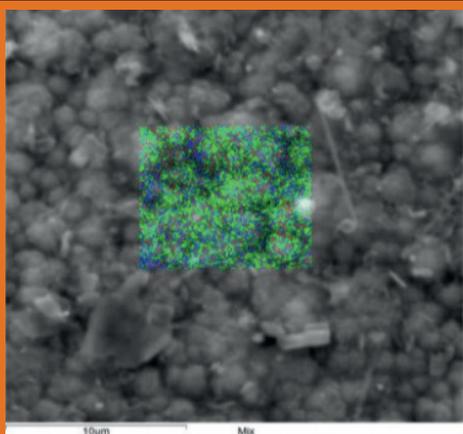
Figura 40 – Imagens obtidas por MEV da superfícies das amostras MoS_2 -TiN



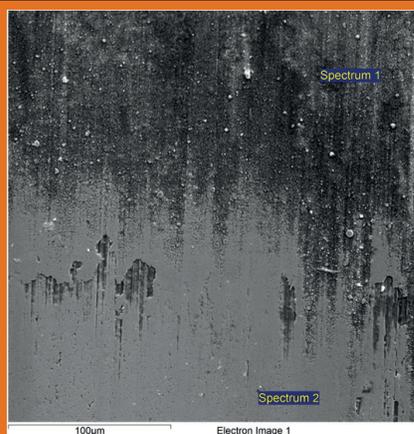
(c) Após 100k ciclos



(d) Após 1M ciclos

(e) Região de análise e composição química da amostra MoS₂-TiN após a deposição

Análise	Faixa
S	5.22
Ti	35.15
Fe	1.71
N	4.01
Mo	14.1
O	39.81

(f) Região de análise e composição química da amostra MoS₂-TiN em 1M ciclos

Análise	Espectro 1	Espectro 2
S	5.73	2.62
Ti	25.54	4.46
Fe	6.58	59.41
N	3.96	4.37
Mo	19.23	1.82
O	38.96	21.53

Fonte: Elaborada pelo autor

No ensaio de 10k ciclos, é possível inferir que na região central e de interface, onde o came manteve contato, houve vários indícios de desprendimento dos filmes de TiN e MoS₂, estimando-se que tenha sido removida toda a primeira camada do filme (TiN + MoS₂) e, partes pontuais da segunda camada do filme. A presença de trincas percorridas ao redor dos grãos, com caminhos multifacetados, está associada à fragilidade nas ligações entre os grãos das camadas superiores, favorecendo o desprendimento em blocos de TiN da camada mais externa, resultando numa falha por falta de coesão do filme ensaiado.

As tensões de cisalhamento (compressivas, cíclicas e estáticas) provocadas pelo contato do came com a amostra, proporcionaram o surgimento do mecanismo de desgaste abrasivo a dois corpos, onde, embora o material do came possuísse uma dureza inferior à superfície da amostra revestida com TiN, houve a ocorrência de deformação plástica e delaminação (escorregamento) do filme de MoS₂, por ações termomecânicas sobre a estrutura lamelar do MoS₂.

A presença de um fluido de baixa viscosidade (diesel) no ambiente em que o par tribológico está inserido, corrobora positivamente para a ocorrência desse tipo de desgaste. Esse tipo da falha pode ser justificada pela reação do O₂ com o Mo formando o MoO₃, fazendo com que resulte no aumento do atrito causando, principalmente, o cisalhamento interplanar das estruturas em camadas unidas por forças fracas de Van der Waals (HE et al., 2016; LI, Qiang et al., 2019).

Outra possibilidade da análise da falha é sob a perspectiva do filme de TiN, caracterizado por ser um filme duro, que tende a fraturar em blocos, sem dobras, devido seu comportamento mecânico tipo frágil e, dependendo das condições de deposição, as tensões de cisalhamento produzidas na interface interna do filme, podem ser maiores que 5x10⁸N/m² (CAMPBELL, 1970). Ainda que a tensão máxima de cisalhamento do filme seja superior a da exercida pelo came, o acúmulo de tensões compressivas e cisalhantes nas falhas do filme, além de danos da subsuperfície, defeitos preexistentes, como poros, descontinuidades na microestrutura oriundas do processo de deposição (FONTANA, 1997), não se pode descartar a hipótese da ocorrência de falha por fadiga de baixo ciclo, mesmo que abaixo da tensão de cisalhamento do filme de TiN, com isso, é possível a ocorrência da falha sob a hipótese de um comportamento frágil do filme e falha por um comportamento dúctil do filme.

Após o ensaio de 100k, nessas condições ainda é possível encontrar vestígios de uma camada estirada e esgarçada (deformada plasticamente) de MoS₂, devido a boa adesão ao substrato e pela sua ação lubrificante. Nas partes inferiores das amostras, também há presença de regiões com aspecto de remoção parcial/total dos filmes, exibindo parte do substrato.

Na Figura 40 (c), pode-se visualizar na região de interface, onde o came deixa a amostra, a presença de três camadas: aço, MoS₂ + TiN, MoS₂ + TiN, onde o filme de MoS₂ mantém preso o filme de TiN da camada superior. Também é possível enxergar as trincas

transgranulares, devido a fratura frágil do TiN, ou devido à delaminação do filme de MoS₂, seguindo as hipóteses levantadas anteriormente.

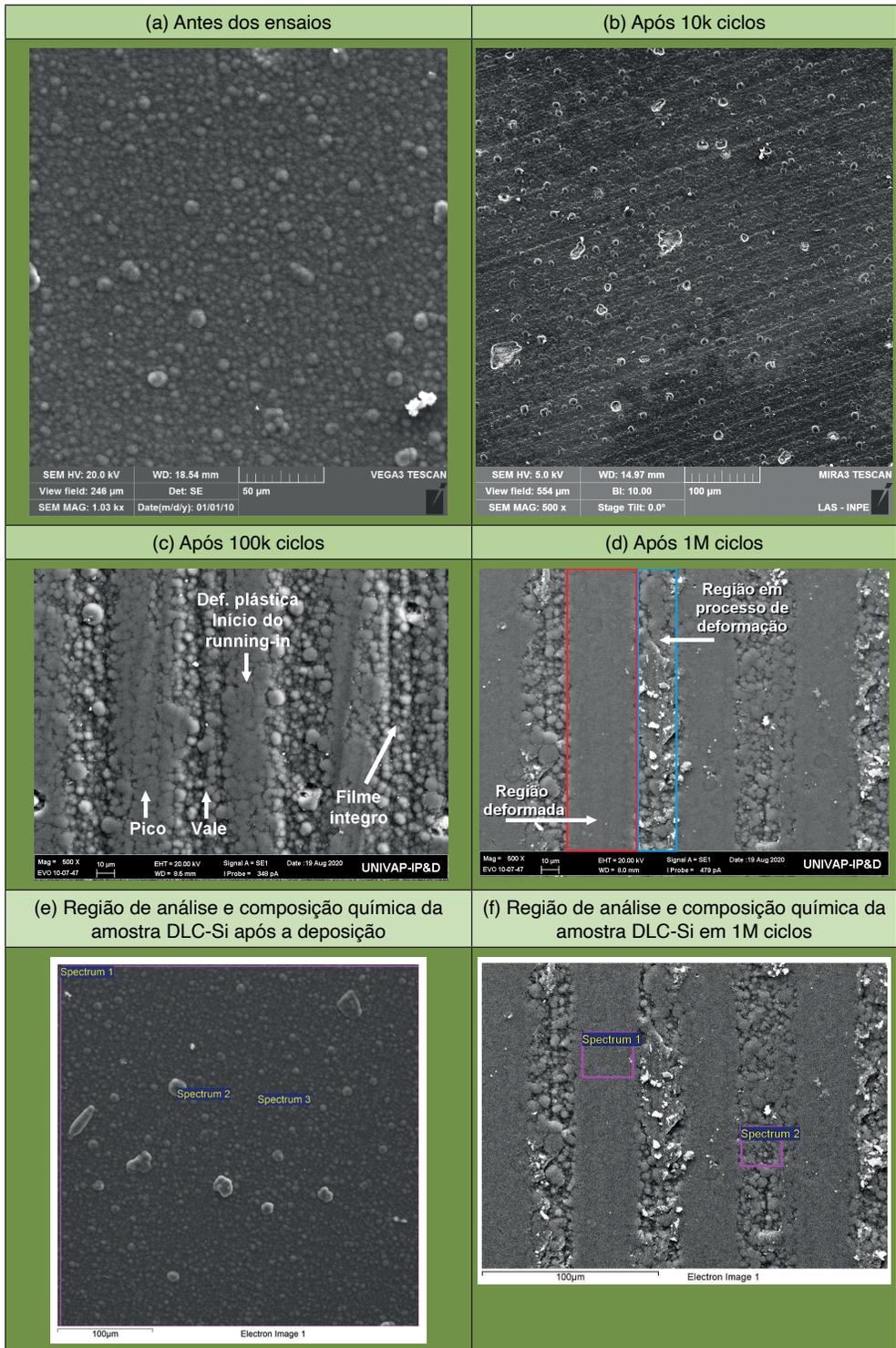
Um número maior de pequenos grânulos esbranquiçados preenche a superfície onde há o TiN. Tal fato pode ser atribuído a grãos de Ti internos que não formaram filme de TiN e foram cobertos por uma camada de deposição superior.

As imagens da Figura 40 (d) exibe o aspecto da região em 1M ciclos, onde ocorreu o contato com os cames. Visualmente, percebe-se uma menor presença do filme de molibdênio e enxofre, embora, na análise por energia dispersiva tenha sido detectado por picos Mo e S. Essa evidência, pode ser ratificada pelos baixos valores de rugosidade e de perda mássica, atribuindo-se ao princípio de deformação plástica e adesão do filme macio de MoS₂ ao substrato. Pode-se observar a quantificação do elemento nitrogênio, indicando que pode ter atingido a camada nitretada ao fim do último ensaio. Na região onde não houve contato, verifica-se a presença dos filmes, constatado por picos consideráveis de Ti, N, Mo e S, corroborando com a permanência do filme nesta área.

4.4 ENSAIO TRIBOLÓGICO DAS AMOSTRAS DLC-SI

O resultado dos ensaios realizados nas amostras DLC-Si, estão exibidos na sequência da Figura 41, tomando como referência a região central dos corpos de prova. A Figura 41 (a) exibe a superfície do filme no momento inicial dos ensaios e podem ser observada a estrutura com aspecto de bolinhas característico de filmes de DLC. Não foram observados os riscos característicos da retificação indicando que a espessura do filme foi o suficiente para cobrir as imperfeições das superfícies.

Figura 41 – Imagens obtidas por MEV da superfícies das amostras DLC-Si



Análise	Espectro 1	Espectro 2	Espectro 3	Análise	Espectro 1	Espectro 2
C	26.70	26.61	26.79	C	86.55	93.13
Si	0.97	1.11	0.82	Si	7.70	5.35
Fe	0.08	0.09	0.07	Fe	1.19	0.94
O	72.25	72.19	72.32	O	4.55	0.58

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 41 (b), após 10k ciclos, vê-se nas superfícies da amostra, poucas alterações do perfil inicial de deposição do DLC-Si. Manteve-se a morfologia granular e a presença dos riscos provenientes do processo de retificação, podendo inferir que não houve tempo suficiente para configurar o processo de *running-in* das amostras. Observou-se, ainda, a diminuição do número de esferas de maiores diâmetros e um aumento considerável na densidade de micro furos no filme, atribuindo-se ao desprendimento das mesmas pelo contato relativo, proveniente do deslizamento entre os pares.

Somente após o ensaio de 100k ciclos, as amostras apresentaram sinais do processo de *running-in*. O fenômeno pode ser evidenciado pela deformação plástica nos picos formados devido à etapa de retificação. Tal processo é confirmado quando se observa o decaimento da curva de rugosidade Ra. Nas regiões de vales, o filme permanece com o mesmo aspecto inicial, ratificando sua consistência.

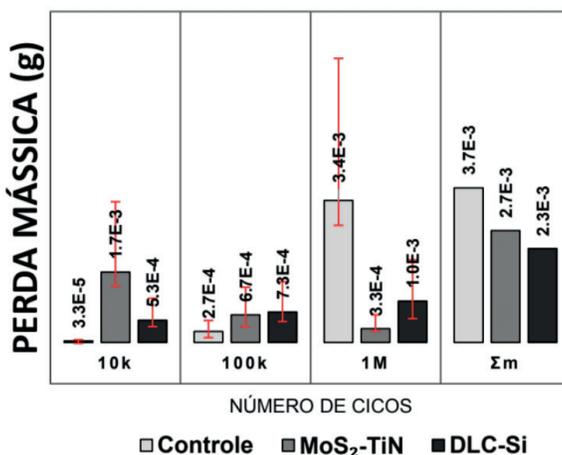
Ao final do ensaio estabelecido por este trabalho (Figura 41 (d) 1M ciclos), as amostras se aproximaram do estágio pleno de *running-in*. Observa-se uma deformação plástica mais acentuada dos picos e sem a presença de deslocamentos ou microtrincas, e ainda, pode-se considerar algumas áreas de maior deformação plástica (realçadas em na Figura 41 (d) em vermelho) do que uma ainda intacta (realçadas em na Figura 41 (d) em azul). Devido sua excelente inercia química, o filme continua íntegro e com bom aspecto visual na região de vale, sem a presença de ataque corrosivo ou oxidativo, mesmo em meio molhado (ERDEMIR e DONNET, 2006). A rugosidade Ra obteve o menor dos valores mensurado.

O filme de DLC-Si apresentou uma morfologia com bons indícios de coesão, considerando o número de ciclos e o carregamento aplicado no sistema sob o meio ao qual as amostras foram submetidas. Não houve ocorrência de deslocamentos, assim como microtrincas superficiais. A análise química identificou uma alta quantidade de carbono, o que indica a permanência do filme sobre a superfície. Percebe-se que com o aumento da deformação plástica, a porcentagem de silício tem um leve acréscimo em relação à região que não houve contato com outro par tribológico, ratificando a deposição em multicamadas, atingindo camadas inferiores com o aumento do número de ciclos.

4.5 PERDA MÁSSICA

O gráfico da Figura 42 compara as variações da perda evolutiva de perda mássica das amostras com os diferentes filmes depositados, sob as mesmas condições de ensaio. Os valores representados são referentes a razão entre a massa do ciclo posterior e a massa do ciclo anterior em cada conjunto de amostras.

Figura 42 – Evolução da perda mássica das amostras



Fonte: Elaborada pelo autor

Os baixos valores obtidos nas diferenças de massas, podem ser justificados inicialmente devido à baixa pressão de contato entre os elementos e pelo regime de lubrificação promovida pelo lubrificante.

Percebe-se um incremento positivo simultâneo na evolução da perda mássica das amostras do grupo Controle, em função do aumento de número de ciclos, configurando um desgaste do tipo abrasivo.

O maior índice de variação está no intervalo entre 100k e 1M (Δm (%) de -0,08%), a isto, pode ser atribuído a maior duração no tempo de ensaio, juntamente com a perda do potencial de lubricidade, devido à sua oxidação e, ao material micro particulado desprendidos dos pares tribológicos, que potencialmente funcionaram como partículas abrasivas, terceiro corpo. As imagens de microscopia eletrônica revelam o alto índice de riscos de desgaste, juntamente com o aumento abrupto da rugosidade registrada nos gráficos da Figura 43, com valores de Ra 5 vezes maior que os valores iniciais, quando os corpos retificados.

As amostras revestidas com MoS₂ e TiN apresentaram comportamento oposto as de Controle, isto porque nos primeiros ciclos de ensaios, grande parte dos dois filmes finos que estiveram em contato com o came foram removidos, resultando num maior Δm .

Essa evidência pode ser visualizada nas imagens de MEV da Figura 40, que mostra o desprendimento de placas de MoS₂ e TiN.

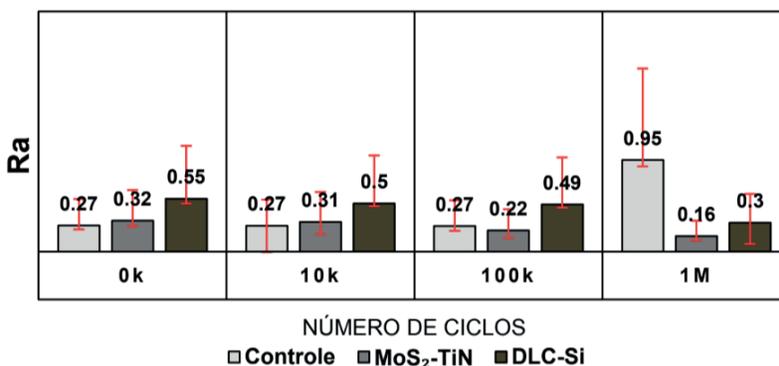
A elevada perda de massa nos primeiros momentos de ciclos, valida a teoria de baixa adesão do MoS₂ em meio fluido, onde pode-se atribuir que esta perda entre os ensaios dos ciclos 0k e 10k é oriunda da remoção de maior parte do filme de MoS₂ e TiN dos corpos de prova por meio de tensões de cisalhamento características do tipo de contato. A camada de filme de MoS₂ mais próxima ao substrato, se deformou plasticamente e se manteve aderida à superfície do substrato, proporcionando a redução do atrito e do desgaste. Essa ocorrência levou à redução do valor da perda mássica a quase zero no último intervalo.

A perda mássica das amostras DLC-Si apresentou um aumento em mesma ordem de grandeza em relação as outras amostras, no entanto, com uma menor perda no decorrer dos ensaios. O baixo índice de desgaste inicial pode ser atribuído a qualidade do procedimento de deposição, levando-se em conta a boa homogeneidade e uma boa coesão do filme. Outro fator que pode estar associado é a estabilidade química do filme frente ao contato com o lubrificante. É possível que o número elevado de camadas tenha interferido no que tange à resistência ao cisalhamento, ainda que dureza do filme tenha sido superior à do came.

4.6 RUGOSIDADE

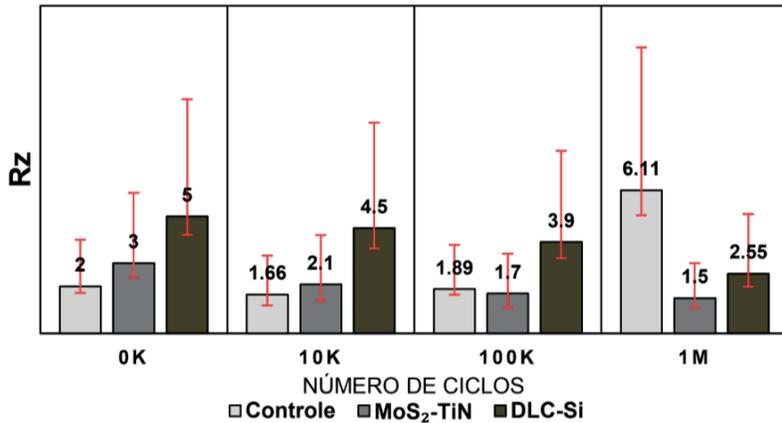
A obtenção dos parâmetros estatísticos mais comuns, R_a, R_z e R_q fornecem informações suficientes para inferir sobre as propriedades das superfícies onde ocorram os desgastes. A rugosidade foi analisada e comparada de forma conjunta por cada grupo de amostras. Abaixo, nas Figura 43 a 45, seguem a evolução dos valores das médias dos parâmetros obtidos pelo rugosímetro durante os ensaios nas amostras Controle, MoS₂-TiN e DLC-Si, respectivamente.

Figura 43 – Valores de Ra para os três grupos de amostras, em 0k, 10k, 100k e 1M



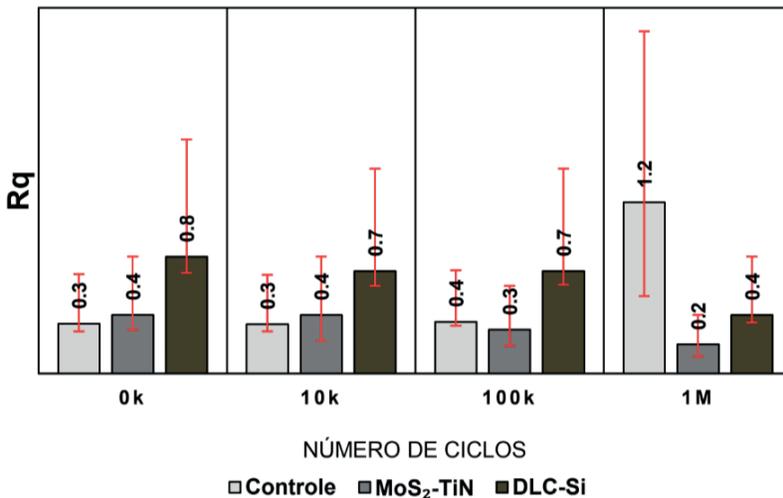
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 44 – Valores de Rz para os três grupos de amostras, em 0k, 10k, 100k e 1M



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 45 – Valores de Rq para os três grupos de amostras, em 0k, 10k, 100k e 1M



Fonte: Elaborada pelo autor

As superfícies das amostras utilizadas nos ensaios Controle, apresentaram um comportamento semelhante, sem discrepâncias, enquadrando-se em um mesmo perfil de rugosidade. O grau de rugosidade inicial das amostras Controle seguiu o padrão de componentes retificados taxando em $R_a = 0,27\mu m$ – classe N4 (ABNT NBR 8404, 1984). Este grau de rugosidade tem influência na intensidade de desgaste que a peça estará sujeita (BUDYNAS e KEITH NISBETT, 2011).

As imagens de MEV corroboram com os valores de R_a e R_q , em que os picos e vales das asperezas das superfícies do par tribológico vão sofrendo um processo de desgaste,

confirmando a existência do período de *running-in*. Um crescimento maior que o normal foi observado no ensaio de 1M de ciclos, em consequência do aumento do tempo de contato entre o came e o seguidor, ocasionado pela degradação oxidativa do fluido lubrificante e da sua contaminação por possíveis partículas de terceiro corpo, oriundas do desgaste dos componentes do sistema.

Observou-se nas amostras revestidas pelo filme fino de MoS₂-TiN, um comportamento oposto ao ocorrido nos corpos de prova Controle. No momento inicial, após a deposição, em 0k ciclo, percebe-se valores mais elevados dos três parâmetros analisados, comparados com os pós-retificados Controle. A dispersão inicial do R_z definiu bem o perfil, mostrando uma periodicidade na textura resultante do processo de deposição por *magnetron sputtering*.

Na fase do *running-in* observou-se uma redução sequencial dos valores dos parâmetros rugosidade, evidenciados pelas imagens de MEV onde mostram o desprendimento de camadas do filme duro (TiN) e a deformação plástica do filme macio (MoS₂), tornando a superfície com menores asperezas apontados pelos baixos valores de parâmetro R_q no decorrer dos ensaios.

Observou-se no decorrer dos ensaios, a ocorrência de um perfil de decaimento dos valores, com uma regularidade, justificado em partes pelo parágrafo anterior. Pode-se, também, atribuir a essa diferença, fatores como o comportamento dinâmico da bancada em relação a cada par came-seguidor, o regime e a forma de lubrificação oferecida pela disposição do fluido.

Os valores de rugosidade obtidos pelas análises das amostras de DLC-Si sofreram um decaimento à medida que o filme é posto à prova durante os ensaios. Inicialmente o valor mais elevado está associado à morfologia inicial do substrato e ao processo de deposição, onde o filme cresce mais rápido sobre as superfícies dos picos do que as superfícies dos vales das ranhuras (KOGOVSĚK et al., 2013; ZHONG et al., 2008).

Durante a evolução dos ensaios, houve um decaimento dos valores dos três parâmetros avaliados, no entanto, esses valores ainda permanecem próximos ao valor inicial. A redução do valor no ensaio com maior número de ciclos está associada ao processo de *running-in* discutido previamente nas imagens de MEV, podendo inferir que a superfície manteve um discreto padrão de riscos oriundos do processo de retificação.

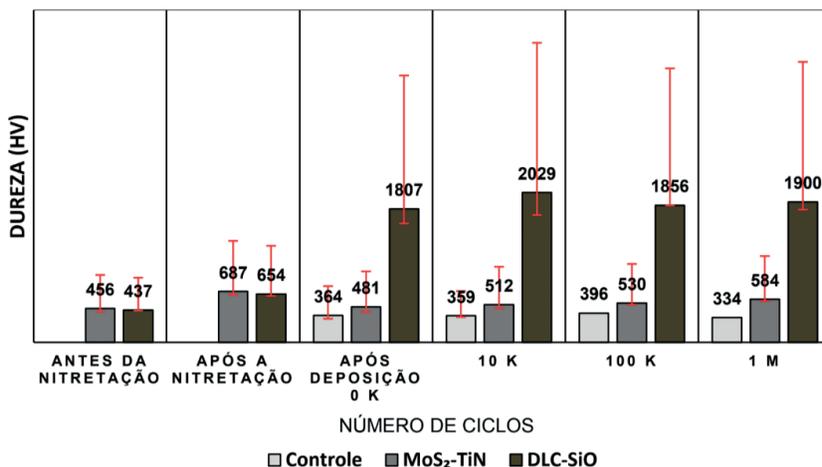
4.7 DUREZA VICKERS

As amostras foram submetidas ao processo de retificação, que induz a deformação plástica na superfície, ocasionando o encruamento, consequentemente, elevando uma leve fração de dureza superficial da peça. Essa dureza foi ainda mais aumentada devido ao processo de nitretação em gaiola catódica (tratamento duplex) realizado previamente à deposição dos filmes. A faixa de valores encontrados nas durezas após a nitretação, estão compatíveis com a literatura de referência para o aço SAE 1045 nitretado.

Diante da evolução do número de ciclos, de maneira macro, os valores para cada conjunto de amostras mantiveram-se dentro de uma faixa, sem grandes alterações. Entretanto, os processos de deposições dos filmes tiveram as particularidades distintas, discutidas posteriormente.

Os valores de dureza Vickers para os três grupos de amostras estão sintetizados na Figura 46.

Figura 46 – Valores de microdureza Vickers para os três grupos de amostras, em 0k, 10k, 100k e 1M



Fonte: Elaborado pelo autor

A ausência de dados nos dois primeiros blocos de avaliação, ocorreu devido as amostras Controle não terem sido nitretadas, O acompanhamento da microdureza das amostras que passaram pelos processos de nitretação e deposição, requereu mais etapas de medição, seguindo o mesmo padrão de medida dos ensaios.

Em 0k ciclo, obteve-se um valor dentro da faixa de dureza para o aço SAE 1045 sem tratamento para as amostras Controle. As amostras de MoS₂-TiN tiveram valores de dureza menores que após a nitretação. Segundo Goller et al., (1999), essa diminuição está associada a difusão entre as camadas dos filmes depositados, reduzindo inclusive a dureza da superfície onde ocorreu o tratamento duplex. O filme de DLC-Si proporcionou uma dureza 3,5 vezes a mais que a média do filme de MoS₂-TiN. Esse alto valor está, possivelmente, está relacionado à hibridização sp³ do carbono, que apresenta 4 ligações covalentes, que são responsáveis pelas características mecânicas dos materiais. O filme a-C:H obteve dureza entre 10 – 20GPa (1020 – 2040 HV), para valores nessa faixa, o filme deve ser considerado duro (ROBERTSON, 2002).

A partir de 10k ciclos, as durezas das amostras Controle sofreram um sensível aumento, indicando um possível mecanismo de endurecimento por deformação plástica.

Na faixa dos 100k ciclos as durezas estabilizaram e começaram a diminuir seus valores, tal fenômeno foi atribuído à degradação do lubrificante, ocasionando uma maior formação de desgaste do par tribológico.

Observou-se com o aumento do número de ciclos, o início de uma recuperação sequencial nos valores de dureza das amostras de MoS₂-TiN, com isto, valida-se a hipótese de remoção do filme fino macio da superfície, aproximando-se cada vez mais do valor da dureza após a nitretação (LIBÓRIO, 2020). As imagens de MEV da Figura 40 mostram a evolução da perda do filme.

O valor das durezas das amostras recobertas com o filme DLC-Si manteve uma baixa variação em função do aumento do número de ciclos. Este valor está relacionado às forças de ligação atômica e a concentração de hidrogênio no filme, o que o torna mais resistente ao desgaste (HOFMANN et al., 2013) conseqüentemente, e menos suscetível à baixa deformação plástica (BAO et al., 2005). Também infere-se que não houve a destruição do filme.

CONCLUSÕES

Através das técnicas de deposição por *magnetron sputtering* foi possível obter de filmes finos de MoS₂-TiN em multicamadas, assim como, por meio da técnica PECVD obteve-se um filme fino de DLC-Si sobre os substratos de aço SAE 1045 previamente nitretadas. Ambas as deposições apresentaram uma camada fina ao ponto de não sobrepor as ranhuras da retificação. O filme de MoS₂-TiN apresentou um aspecto morfológico com características granulares com um alto índice de crateras sem continuidade, indicando interligações fracas entre si. O filme fino de DLC-Si obteve-se aspecto morfológico considerado satisfatório, sem a presença de trincas, indicando que a aplicação do Si dopado contribuiu positivamente para a redução delas.

O dispositivo tribológico desenvolvido nesta tese atendeu satisfatoriamente às necessidades para o qual foi desenvolvido. O mesmo possibilitou a geração de desgaste abrasivo sobre os corpos de prova que fora utilizado neste trabalho, além de ter funcionado adequadamente com o lubrificante. Como sugestão de aprimoramento, pode-se ainda inserir pequenas melhorias nas quais foram observadas no decorrer do trabalho, como a opção de travamento do corpo de prova na parte superior do êmbolo e, inserir um guia lateral para que não ocorra rotação entre o bloco cilíndrico e o êmbolo.

As imagens de MEV revelam que o filme MoS₂-TiN permaneceu aderido de forma escassa e dispersa até o final dos 1M ciclos, na região de contato, evidenciando sinais de deformação plástica (esmagamento) e remoção por tensões de cisalhamento nessa região. Nas áreas onde não houve contato, o filme permaneceu aderido, no entanto com várias evidências de trincas e início de deslocamento. A análise final do percentual químico dos elementos na região de contato detectou baixos índices de Mo e S. A ocorrência leva a inferir que devido a permanência de resquícios do filme macio preencha as microfissuras, tornando picos e vales mais próximo a linha média das medidas feitas na região de contato, reduzindo a rugosidade e do desgaste por deslizamento.

Os resultados de dureza mantiveram um padrão no perfil mensurado, assim como a avaliação morfológica feita por imagens das amostras de DLC-Si, isto sugere a continuidade e a integridade do desempenho mecânico no decorrer dos ensaios, ratificando a aplicação deste filme em condições de meio molhado.

A sequência de análises e de registros obtidas nos ensaios com as amostras de MoS₂-TiN em meio molhado, comprova o que foi registrado em estudos anteriores, onde filmes finos de MoS₂ ensaiados em meio molhado apresentam baixa capacidade de permanência adesiva ao substrato. Desta forma, devido ao deslocamento prematuro de camadas sobre a superfície de aço SAE 1045, o filme fino mostrou-se incapaz de resistir a possíveis aplicações em situações como os sistemas de injeção *Common Rail*, simuladas nesse trabalho, necessitando de mais estudos.

Com o aumento do número de ciclos durante os ensaios, os picos das superfícies revestidas foram gradualmente desgastados através da abrasão do contato. O mecanismo produziu uma deformação plástica, sem a presença de riscos por partículas duras e sem a formação de proas. Apenas ao final do último ensaio, pôde-se atribuir, pelo estado das superfícies, a ocorrência do fenômeno do *running-in*. A aplicação do filme de DLC-Si obteve resultado satisfatório em relação à uso em meio molhado sem a presença de fissuras e riscos esclerométricos em sua extensão. O DLC-Si pode atender satisfatoriamente às muitas necessidades multifuncionais de sistemas mecânicos atualizados, principalmente em meio molhado, como no sistema de injeção *Common Rail*.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 8404. **Indicação do estado de superfícies em desenhos técnicos - Procedimento**. . [S.l.]: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. , 1984

AGARWAL, Shilpi e CHHIBBER, Vijay K e BHATNAGAR, Ajay K. **Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives**. Fuel, v. 106, p. 21–29, 2013.

AGUZZOLI, Cesar. **Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma**. 2008. Universidade de caxias do sul, 2008.

AHMED, Omer Rashid e SORIN CIOC, Carmen Cioc e AHALAPTIYA, H. Jayatissa. **Tribological Properties of Multilayer TiN and MoS₂ Thin Films**. Science, v. 2, n. 4, p. 137–142, 2017.

BAO, T. e MORRISON, P. W. e WOYCZYNSKI, W. A. **Parametric optimization of microhardness of diamond-like carbon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition**. Thin Solid Films, v. 485, n. 1–2, p. 27–41, 2005.

BART, Jan C J e GUCCIARDI, Emanuele e CAVALLARO, Stefano. 12 - Biolubricant product groups and technological applications. BART, J. C. J.; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. B. T.-B. (Org.). . Woodhead Publishing Series in Energy. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2013a. p. 565–711.

BART, Jan C J e GUCCIARDI, Emanuele e CAVALLARO, Stefano. 3 - Lubricants: properties and characteristics. BART, J. C. J.; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. B. T.-B. (Org.). . Woodhead Publishing Series in Energy. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2013b. p. 24–73.

BAYER, Raymond J. **Mechanical Wear Fundamentals and Testing, revised and expanded**. Second Edi ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

BEASLEY, C A e TING, Irwin P. **Effects of Plant Growth Substances on in Vitro Fiber Development from Unfertilized Cotton Ovules**. American Journal of Botany, v. 61, n. 2, p. 188–194, 1974.

BEWILOGUA, K. et al.. **Surface technology for automotive engineering**. CIRP Annals, v. 58, n. 2, p. 608–627, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0007850609001681>>.

BHUSHAN, B. **Principles and Applications of Tribology**. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2013. (Tribology Series).

BHUSHAN, Bharat. **Modern tribology handbook**. Volume one ed. Columbus, Ohio: Department of Mechanical Engineering, Ohio State University, 2001.

BHUSHAN, Bharat (Org.). **Nanotribology and Nanomechanics**. XXVIII ed. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/3-540-28248-3>>.

BLANDO, Eduardo. **Estudo, Desenvolvimento E Caracterização De Revestimentos Do Tipo Super-Rede De Dureza**. Programa De Pós – Graduação Em Engenharia De Minas, Metalúrgica E De Materiais Da Ufrgs, p. 1–136, 2005.

BONETTI, L. F. **Otimização das propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de DLC crescidos sobre substratos metálicos objetivando aplicações espaciais e industriais**. 2008. Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, 2008.

BOSCH. **Manual de tecnologia automotiva**. [S.l.]: Blucher, 2005.

BOSCH. **Sistemas de injeção eletrônica diesel**. . [S.l: s.n.], 2016

BRAAK, R. et al.. **Accelerated thermal degradation of DLC-coatings via growth defects**. Surface and Coatings Technology, v. 349, p. 272–278, Set 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897218305486>>.

BUDYNAS, R G e KEITH NISBETT, J. **Elementos de máquinas de Shigley**. 8. ed. [S.l.]: AMGH, 2011.

BUETTNER, Ulrich e FUESSER, Hans-Juergen e LAGEMANN, Volker. **Surfaces of the polygon or piston base stroke disc of injection pumps and processes for their manufacture**. . [S.l: s.n.], 2002

CAIRRÃO, António Manuel Quaresma. **Desgaste e gripagem na bomba de injeção, de um sistema "Common Rail" em motores diesel**. 2004. 162 f. Universidade do Porto, 2004.

CAMPBELL, David S. **Mechanical properties of thin films DS - Handbook of thin film technology**. New York: [s.n.], 1970.

CARVALHO, Renata Gomes. **Deposição e caracterização de filmes finos de NbAlN por magnetron sputtering reativo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe. Depto de Engenharia de Materiais. São Cristóvão. SE. Brasil, p. 77, 2016.

CASIRAGHI, C. **Effect of hydrogen on the UV Raman intensities of diamond-like carbon**. Diamond and Related Materials, v. 20, n. 2, p. 120–122, Fev 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925963510003079>>.

CASIRAGHI, C. e FERRARI, A. C. e ROBERTSON, J. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons**. Physical Review B, v. 72, n. 8, p. 085401, 1 Ago 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.085401>>.

CHUANG, Kai Ling e TSAI, Ming Ting e LU, Fu Hsing. **Morphology control of conductive TiN films produced by air-based magnetron sputtering**. Surface and Coatings Technology, v. 350, n. December 2017, p. 1091–1097, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.020>>.

CICEK, Hikmet et al.. **Adhesion and multipass scratch characterization of Ti-Ta-DLC composite coatings**. Diamond and Related Materials, v. 83, n. February, p. 80–86, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.02.002>>.

CLODOMIRO ALVES JR, Francisco Odolberto De e ARAÚJO, ROBERTO SILVA DE SOUZA, Rômulo Ribeiro Magalhães de Souza e RIBEIRO, Kleber José Barros. **Nitretação a plasma em gaiola ionizante**. . Brasil: PI 0603213-3. , 2007

COHEN, S.R et al.. **The tribological behavior of type II textured MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se) films**. Thin Solid Films, v. 324, n. 1–2, p. 190–197, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609097012182>>.

CUI, W.G. et al.. **Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy**. Surface and Coatings Technology, v. 205, n. 7, p. 1995–1999, Dez 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897210007425>>.

CURCIO, MONIQUE SEUFITELLIS. **FOTOCATALISADORES DE TiO₂ SOL-GEL SUPORTADOS EM POLIPROPILENO COM FILME DE ORGANOSSILICONE DEPOSITADO POR PLASMA: FOTOESTABILIDADE E REMEDIAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM FASE GASOSA.** 2015. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO, 2015.

D'AGOSTINO, Riccardo. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers.** [S.l.: s.n.], 1990.

DAMASCENO, J. C. et al.. **Deposition of Si-DLC films with high hardness, low stress and high deposition rates.** Surface and Coatings Technology, v. 133–134, p. 247–252, 2000.

DE AZAMBUJA, Aline Oliboni et al.. **Microbial community composition in Brazilian stored diesel fuel of varying sulfur content, using high-throughput sequencing.** Fuel, v. 189, p. 340–349, 2017.

DJOUFACK, Martin H et al.. **Wear behaviour of hydrogenated DLC in a pin-on-disc model test under lubrication with different diesel fuel types.** Tribology International, v. 92, p. 12–20, 2015.

DORNER-REISEL, Annett et al.. **Wear behaviour of hydrogen free diamond-like carbon thin films in diesel fuel at different temperatures.** Diamond and Related Materials, v. 44, p. 78–87, 2014.

DOWSON, D. **History of Tribology.** [S.l.]: Wiley, 1998.

ELISA, Ana et al.. **Caracterização físico-química de filmes finos de nitreto de zircônio depositados por magnetron sputtering reativo Physical-chemical characterization of zirconium nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering.** n. Cvd, 2018.

ERDEMIR, Ali e DONNET, Christophe. **Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 39, n. 18, p. R311–R327, 21 Set 2006. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/39/18/R01>>.

FENG, Zehao et al.. **Experimental investigation on spray and atomization characteristics of diesel/gasoline/ethanol blends in high pressure common rail injection system.** Energy, v. 112, p. 549–561, Out 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544216309057>>.

FERRARI, A. C. e ROBERTSON, J. **Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon.** Physical Review B, v. 64, n. 7, p. 075414, 26 Jul 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.075414>>.

FONTANA, Luis Cesar. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering.** 1997. 134 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 1997.

GHADAI, Ranjan Kumar et al.. **PECVD process parameter optimization: towards increased hardness of diamond-like carbon thin films.** Materials and Manufacturing Processes, v. 33, n. 16, p. 1905–1913, 10 Dez 2018. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10426914.2018.1512114>>.

GOLLER, R. et al.. **The deposition of low-friction TiN–MoS_x hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process.** Surface and Coatings Technology, v. 120–121, p. 453–457, Nov 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897299004661>>.

GONTIJO, L C et al.. **Study of the S phase formed on plasma-nitrided AISI 316L stainless steel.** v. 431, p. 315–321, 2006.

GRILL, Alfred. **Diamond-like carbon: state of the art.** Diamond and Related Materials, v. 8, n. 2, p. 428–434, 1999.

HABIBULLAH, M. et al.. **Friction and wear characteristics of Calophyllum inophyllum biodiesel.** Industrial Crops and Products, v. 76, p. 188–197, Dez 2015.

HE, Y. et al.. **Self-lubricating Ni-P-MoS₂ composite coatings.** Surface and Coatings Technology, v. 307, p. 926–934, Dez 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789721630963X>>.

HERSHBERGER, J et al.. **Evaluation of DLC coatings for spark-ignited, direct-injected fuel systems.** Surface and Coatings Technology, v. 179, n. 2, p. 237–244, 2004.

HILSBOS, Richard L. et al.. **Common rail fuel injection system.** . [S.l.: s.n.] , 1992

HOFMANN, D. et al.. **From DLC to Si-DLC based layer systems with optimized properties for tribological applications.** Surface and Coatings Technology, v. 215, p. 357–363, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.094>>.

HOLMBERG, Kenneth ; e MATTHEWS, Allan. **Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering.** [S.l.]: Elsevier, 2009.

HU, Z et al.. 20 - Tribological properties of polymer-based composites with nanoscaled fillers. DONG, Y.; UMER, R.; LAU, A. K.-T. B. T.-F. AND R. FOR A. N. (Org.). . Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2015. p. 493–521.

HU, Zhen e ZHANG, Li e LI, Yubao. **Investigation of tall oil fatty acid as antiwear agent to improve the lubricity of ultra-low sulfur diesels.** Tribology International, v. 114, p. 57–64, 2017.

HUTCHINGS, I M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials.** [S.l.]: Edward Arnold, 1992. (Friction and Wear of Engineering Materials).

HUTCHINGS, Ian; e SHIPWAY, Philip. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials.** Second edi ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2017.

IODACHE, R. C. e PETREA, N. D. e BUJOREANU, C. **Wear's issues on high-pressure common rail pumps.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 724, n. 1, 2020.

JANSEN, Frank. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. Handbook of Vacuum Science and Technology. [S.l.]: Elsevier, 1998. p. 711–730. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123520654500754>>.

JASINSKI, J J et al.. **Investigation of nitrogen transport in active screen plasma nitriding processes – Uphill diffusion effect.** Journal of Molecular Structure, v. 1164, p. 37–44, 2018.

JOHNSON, K L. **Contact Mechanics.** [S.l.]: Cambridge University Press, 1987.

JOSÉ, Daniel e PIMENTA, Teixeira. **Estudo da Influência do Biodiesel no n Funcionamento de um Motor Diesel.** 2008.

JOST, H. Peter. **Lubrication (tribology) : education and research; a report on the present position and industry's needs.** viii ed. London: H.M.S.O., 1966.

- JULIEN, Claret-Tournier. **Tribological analysis of injection cams lubrication in order to reduce friction & wear**. 2007. 72 f. Halmstad University, School of Business and Engineering (SET), Halmstad, 2007.
- KOŠOVŠEK, J. e REMŠKAR, M. e KALIN, M. **Lubrication of DLC-coated surfaces with MoS₂ nanotubes in all lubrication regimes: Surface roughness and running-in effects**. *Wear*, v. 303, n. 1–2, p. 361–370, 2013.
- KROGERUS, Tomi e HYVÖNEN, Mika e HUHTALA, Kalevi. **Analysis of common rail pressure signal of dual-fuel large industrial engine for identification of injection duration of pilot diesel injectors**. *Fuel*, v. 216, p. 1–9, Mar 2018.
- LI, Hao et al.. **Structure and tribological behavior of Pb-Ti/MoS₂ nanoscaled multilayer films deposited by magnetron sputtering method**. *Applied Surface Science*, v. 435, p. 48–54, 2018.
- LI, Qiang et al.. **Revealing the failure mechanism and designing protection approach for MoS₂ in humid environment by first-principles investigation**. *Applied Surface Science*, v. 487, p. 1121–1130, Set 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433219315235>>.
- LI, Yuting et al.. **The effect of atmosphere on the tribological behavior of magnetron sputtered MoS₂ coatings**. *Surface and Coatings Technology*, v. 378, p. 125081, Nov 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897219310722>>.
- LIBÓRIO, Maxwell Santana. **ANÁLISE MECÂNICA E ESTRUTURAL DE FILMES SÓLIDOS LUBRIFICANTES OBTIDOS POR PROCESSAMENTO A PLASMA**. 2019. 94 f. UFRN, 2019.
- LIBÓRIO, Maxwell Santana. **Desenvolvimento de ferramentas de corte auto-lubrificantes utilizando deposição de filmes finos de MoS₂/TiN em multicamadas por magnetron sputtering**. 2020. 101 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2020.
- LUGO GONZÁLEZ, Dubrazkha Carolina. **ESTUDO DA ADERÊNCIA E DO COEFICIENTE DE ATRITO DE FILMES DE DLC EM Ti-6Al-4V COM DEPOSIÇÃO DE INTERFACE DE SILÍCIO PARA APLICAÇÃO ESPACIAL**. 2017. 126p f. INPE, 2017.
- LUZA, Leandro. **Mecanismo e Cinética de Hidrogenação de Dienos Conjugados Catalisada por Nanopartículas de Paládio Suportadas Obtidas por Magnetron Sputtering**. 2016. 127 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- MARU, Marcia Marie. **Estudo do desgaste e atrito de um par metálico sob deslizamento lubrificado**. 2003. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- MATSUMOTO, Shuichi e YAMADA, Koichi e DATE, Kenji. **Concepts and Evolution of Injector for Common Rail System**. 10 Set 2012, [S.l.]: SAE Technical Papers, 10 Set 2012. p. 14. Disponível em: <<https://www.sae.org/content/2012-01-1753/>>.
- MEEK, George A. et al.. **F2E - Ultra High Pressure Distributed Pump Common Rail System**. 1 Abr 2014, [S.l.: s.n.], 1 Abr 2014. p. 8. Disponível em: <<https://www.sae.org/content/2014-01-1440/>>.
- MICHALCZEWSKI, Remigiusz et al.. **The Effect of a Gear Oil on Abrasion, Scuffing, and Pitting of the DLC-Coated 18CrNiMo7-6 Steel**. *Coatings*, v. 9, n. 1, p. 2, 20 Dez 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-6412/9/1/2>>.

- MIKHAILOV, S et al.. **Morphology and tribological properties of metal (oxide)– MoS nanostructured multilayer coatings**. v. 105, n. 1998, p. 175–183, 2007.
- MOURA, José Américo De. **Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier**. 2010. 147 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- MOUSAVI, Seyed Borhan e ZEINALI HERIS, S. e HOSSEINI, Mir Ghasem. **Experimental investigation of MoS₂/diesel oil nanofluid thermophysical and rheological properties**. International Communications in Heat and Mass Transfer, v. 108, n. August, p. 104298, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.104298>>.
- MUTHURAJA, A. et al.. **Experimental investigation on chromium-diamond like carbon (Cr-DLC) coating through plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) on the nozzle needle surface**. Diamond and Related Materials, v. 100, n. September, p. 107588, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107588>>.
- NASCIMENTO, Igor Oliveira. **Caracterização do efeito da corrente e temperatura na estequiometria dos filmes finos de TiN depositados por Gaiola catódica e Magnetron sputtering**. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.
- NEALE, Michael J. **Tribology Handbook**. [S.l.]: Elsevier, 1995.
- NIAKAN, H et al.. **Thermal stability of diamond-like carbon–MoS₂ thin films in different environments**. Thin Solid Films, v. 562, p. 244–249, 2014.
- NORTON, Robert L. **Projeto de máquinas - Uma abordagem integrada**. 4. ed. [S.l.: s.n.], 2013.
- BERG, Erik e JONES, Franklin e HORTON, Holbrook. **Manual universal do engenheiro**. 6. ed. [S.l.]: Hemus Livraria, 1963.
- OSIPOWICZ, T. et al.. **The analysis of technical condition common rail fuel system components**. 11th International Science and Technical Conference Automotive Safety, AUTOMOTIVE SAFETY 2018, p. 1–8, 2018.
- OZAWA, Hisashi. **Method for controlling internal combustion engine, internal combustion engine, and vehicle equipped with same**. . U.S.: 9,732,693 B2. , 2017
- PAGNOUX, G. et al.. **Influence of scratches on the wear behavior of DLC coatings**. Wear, v. 330–331, p. 380–389, 2014.
- PODGORNIK, B e SEDLAČEK, M e VIŽINTIN, J. **Compatibility of DLC coatings with formulated oils**. Tribology International, v. 41, n. 6, p. 564–570, 2008.
- PODGORNIK, Bojan e VIŽINTIN, J. **Tribological reactions between oil additives and DLC coatings for automotive applications**. Surface and Coatings Technology, v. 200, n. 5–6, p. 1982–1989, 2005.
- PRASAD, G. Ram et al.. **PECVD of biocompatible coatings on 316L stainless steel**. Surface and Coatings Technology, v. 200, n. 1–4, p. 1031–1035, Out 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897205001945>>.

- PRAXEDES, G. B. et al.. **Influência da Nitretação Previa em Aço M2 com Revestimento de TiN**. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, 6 Nov 2016. , p. 1562–1571.
- RAMOS, Marco Antonio Ramirez. **Propriedades e parâmetros de escala de filmes de dlc depositados sobre aço, usando o sistema pecvd modificado com código adicional**. 2016. 143 f. Universidade Federal de São Paulo, 2016.
- REIF, Konrad (Org.). **Diesel Engine Management**. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-658-03981-3>>.
- ROBERTSON, J. **Diamond-like amorphous carbon**. Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 37, n. 4, p. 129–281, 2002.
- ROTHBART, Harold A. **Cam design handbook**. Nova York: McGraw-Hill, 2004.
- SAE INTERNATIONAL. **Chemical Compositions of SAE Carbon Steels**. . [S.l.]: SAE International J403_201406. , 2014
- SANGIOVANNI, Davide G. **Transition metal nitrides: Alloy design and surface transport properties using Ab-initio and classical computational methods**. 2013. Linköping University, 2013.
- SANTOS, Ricardo Assunção e CAMARGO JR., Sérgio Souza. **Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon and DLC:Si coatings deposited on stainless steel/WC-Co substrates**. International Journal of Surface Science and Engineering, v. 12, n. 4, 2018.
- SCHARF, T.W. e SINGER, I.L. **Thickness of diamond-like carbon coatings quantified with Raman spectroscopy**. Thin Solid Films, v. 440, n. 1–2, p. 138–144, Set 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060900300703X>>.
- SGROI, M. F. et al.. **Engine bench and road testing of an engine oil containing MoS2 particles as nano-additive for friction reduction**. Tribology International, v. 105, n. October 2016, p. 317–325, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.013>>.
- SHI, Jing et al.. **Friction and wear of hydrogenated and hydrogen-free diamond-like carbon films: Relative humidity dependent character**. Applied Surface Science, v. 422, p. 147–154, 2017.
- SHOHET, J.L. **Plasma-aided manufacturing**. IEEE Transactions on Plasma Science, v. 19, n. 5, p. 725–733, 1991. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/108405/>>.
- SOUSA, R R M De et al.. **Cathodic cage plasma nitriding (CCPN) of austenitic stainless steel (AISI 316): In fl uence of the different ratios of the (N 2 / H 2) on the nitrided layers properties**. v. 86, p. 2048–2053, 2012.
- STRAPASSON, Gilmara. **Estudo da influência do lubrificante sólido MoS 2 nas propriedades de revestimentos protetores de TiN Estudo**. 2010a. 66 f. Universidade de Caxias do Sul, 2010.
- STRAPASSON, GILMARA. **Estudo da influência do lubrificante sólido MoS2 nas propriedades de revestimentos protetores de TiN**. 2010b.

SUGIMOTO, Itto e HONDA, Fumiaki e INOUE, Kenichi. **Analysis of wear behavior and graphitization of hydrogenated DLC under boundary lubricant with MoDTC**. *Wear*, v. 305, n. 1–2, p. 124–128, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.04.030>>.

SUI, Xudong et al.. **Microstructure, mechanical and tribological characterization of CrN/DLC/Cr-DLC multilayer coating with improved adhesive wear resistance**. *Applied Surface Science*, v. 439, p. 24–32, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.266>>.

TATSCH, Pj. **Deposição de filmes finos**. Jacobus W. Swart. Oficina de, p. 203–208, 2000.

TREUTLER, Christoph P.O. **Industrial use of plasma-deposited coatings for components of automotive fuel injection systems**. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 5–6, p. 1969–1975, 2005a.

TREUTLER, Christoph P. O. **Industrial use of plasma-deposited coatings for components of automotive fuel injection systems**. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 5, p. 1969–1975, 2005b.

VIANA, Hailton. Curso de reparação de bombas Common Rail. Notas de aula - Tecnomotor. [S.l.: s.n.], 2016. p. 52.

VIEIRA, L. Belichi. **Análise do comportamento tribológico em ensaios de microabrasão da superliga de cobalto Co-30cr-19fe nitretata a plasma**. 2017. 117 f. Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.

WANG, Langping et al.. **MoS 2 / Ti multilayer deposited on 2Cr13 substrate by PIID**. v. 266, p. 730–733, 2008.

WINDOM, Bret C. e SAWYER, W. G. e HAHN, David W. **A Raman Spectroscopic Study of MoS2 and MoO3: Applications to Tribological Systems**. *Tribology Letters*, v. 42, n. 3, p. 301–310, 22 Jun 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11249-011-9774-x>>.

WU, Jin-Bao et al.. **Microstructure and physical properties of DLC films deposited by laser induced high current pulsed arc deposition**. *Thin Solid Films*, v. 517, n. 3, p. 1141–1145, Dez 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609008009899>>.

WYPYCH, Fernando. **Molybdenum disulfide, a multifunctional and remarkable material: twelve years on**. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1220–1226, 2014.

YE, Yinping e CHEN, Jianmin e ZHOU, Huidi. **An investigation of friction and wear performances of bonded molybdenum disulfide solid film lubricants in fretting conditions**. *Wear*, v. 266, n. 7–8, p. 859–864, 2009.

ZENG, Qunfeng e YU, Fei e DONG, Guangneng. **Superlubricity behaviors of Si 3 N 4 /DLC Films under PAO oil with nano boron nitride additive lubrication**. *Surface and Interface Analysis*, v. 45, n. 8, p. 1283–1290, Ago 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/sia.5269>>.

ZHONG, Min e ZHANG, Chenhui e LUO, Jianbin. **Effect of substrate morphology on the roughness evolution of ultra thin DLC films**. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 21, p. 6742–6748, Ago 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433208008969>>.

ZUM GAHR, Karl-Heinz. **Microstructure and wear of materials**. [S.l.]: Elsevier, 1987.

LEONARDO CHAGAS DA SILVA: Formado como Técnico em Mecânica Industrial pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), em 2010, com ênfase em Desenho técnico mecânico; Motores de combustão interna; Usinagem mecânica convencional. Engenheiro Mecânico formado pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), em 2012, com destaque na avaliação de manutenção e consumo de combustível em frotas de transporte coletivo. Possui o título de Mestre em Engenharia Mecânica pela UFRN (2015), com ênfase em Tribologia de motores de combustão interna e suas emissões. Concluiu o Doutorado em Engenharia Mecânica pela UFRN (2020), com expertise em ciências tribológicas, na relação entre alguns materiais que compõe o subsistema de injeção de combustível do tipo Common Rail - combustíveis - tratamento de superfície para melhoramento por meio de plasma. Atualmente técnico de laboratório do IFRN. Área de atuação em MCI, combustíveis e emissões, tratamento de superfície por meio de plasma, projetos mecânicos.

MANOEL FERNANDES DE OLIVEIRA FILHO - Professor Titular do IFRN. Possui graduação em engenharia mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN (1983) e especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela UFRN (1987). É mestre (2011) e doutor (2016) em Engenharia Mecânica pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFRN. Atualmente desenvolve pesquisa na área de Motores de Combustão Interna, Tribologia e Uso de Biodiesel.

FILMES DE DLC-Si e TiN-MoS₂
PARA REDUÇÃO DO
DESGASTE
EM SISTEMA DE
INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL

-  www.arenaeditora.com.br
-  contato@arenaeditora.com.br
-  [@arenaeditora](https://www.instagram.com/arenaeditora)
-  www.facebook.com/arenaeditora.com.br

FILMES DE DLC-Si e TiN-MoS₂
PARA REDUÇÃO DO
DESGASTE
EM SISTEMA DE
INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL

-  www.atenaeditora.com.br
-  contato@atenaeditora.com.br
-  [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
-  www.facebook.com/atenaeditora.com.br