TRIBOCAMADA FORMADA EM REVESTIMENTOS MULTIFUNCIONAIS: INFLUÊNCIA DO AMBIENTE

José Daniel Biasoli de Mello ¹ Roberto Binder ²

Resumo

Na maioria dos contatos tribológicos uma tribo camada se forma entre as superfícies em movimento relativo. O ambiente tem um papel crucial na cinética de formação desta tribocamada e, desta forma, afeta significativamente atrito e desgaste. O presente trabalho apresenta o efeito de alguns gases no comportamento tribológico de revestimentos multifuncionais. Os revestimentos foram ensaiados em um tribômetro alternativo operando em altas pressões de câmara. Foram avaliados o coeficiente de atrito, os mecanismos de desgaste e a taxa de desgaste do corpo e contra-corpo. Tanto o coeficiente de atrito quanto as taxas de desgaste do corpo (revestimento multifuncional SiDLC+NCr) e contra-corpo (aço 52100) são afetados pela atmosfera presente na câmara de ensaio (ar, CO₂ e R600a) . Espectros Raman das tribocamadas apresentam dois picos típicos de DLC (Bandas G e D) bem como bandas de baixa intensidade para baixas frequências características de óxidos à base de ferro produzidos pela reação do contra-corpo com o ambiente. A presença de uma intensa banda grafítica (G) aparentemente induz o melhor desempenho tribológico do sistema operando em ambiente R600a.

Palavras-chave: Revestimentos; Comportamento tribológico; Meio ambiente.

TRIBOLAYER FORMED ON MULTIFUNCTIONAL COATINGS: INFLUENCE OF THE ENVIRONMENT

Abstract

Friction and wear control can be achieved primarily by considering the nature of the counter faces, together with the environmental conditions. In most cases, a transfer film is found on the sliding surfaces. Environment plays a crucial role on the kinetics of formation and on the composition of the transfer film, and thus strongly influences friction levels and wear rates. In this paper, the effect of the actual environment (refrigerant) present in hermetic compressors on the tribological behaviour of a Si rich multifunctional DLC coating deposited on 1020 steel is analyzed. Unlubricated reciprocating pin-on- disk tests are performed using a High Pressure Tribometer under different atmospheres (Air, CO₂ and R600a). Samples tested in R600a environment present the lowest friction coefficient and the lowest wear rate for both body and counter-body.

Key words: Coatings; Tribological behaviour; Environment.

I INTRODUÇÃO

A indústria da refrigeração mudou, recentemente, dos refrigerantes clorofluorcarbonados (CFC), tais como as R12 e R22, para os refrigerantes hidrofluorcarbonados (HFC) R134A e R410A,⁽¹⁾ muito menos nocivos ao meio ambiente, em particular à camada de ozônio. Mais recentemente, em particular na Europa, tem havido uma transição para o isobutano (R600a) ainda menos nocivo ao meio ambiente. Na ultima década, observa-se um grande interesse no sentido de usar CO_2 em substituição aos ecologicamente mais perigosos CFC e HFC.⁽²⁻⁶⁾ Muito embora estudos recentes de Lee et al.⁽²⁾ e Demas e Polycarpou⁽⁷⁾ tenham avançado, o conhecimento da tribologia em ambientes de CO_2 ainda não é bem conhecido, sendo seu avanço vital para o progresso da indústria de refrigeração e mesmo para a conquista espacial (Marte). Neste contexto, tem-se intensificado a pesquisa buscando novas soluções, tanto tribológicas quanto de novos materiais.^(1,8,9)

¹Engenheiro Mecânico, M.Sc., Doutor em Metalurgia, Professor Titular Emérito, Laboratório de Tribologia e Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5k, Cep 38400-902, Uberlândia, MG, Brasil. E-mail: Itm-demello@ufu.br

²Engenheiro Mecânico, Mestre, Whirlpool do Brasil, Divisão Embraco, Rua Ruy Barbosa 1120,

Cep 89219-100, Joinville, SC, Brasil. E-mail: roberto_binder@embraco.com.br

Adicionalmente, as interfaces em contato têm que ser capazes de suportar as condições operacionais severas impostas pela tendência crescente de utilizarem-se menores tolerâncias e maiores velocidades de forma a obter maiores eficiências.⁽¹⁰⁾ Além disto, não se conhece exatamente o regime de lubrificação operante nos compressores, mas acredita-se que a maioria dos contatos opere nos regimes de lubrificação elasto-hidrodinâmica e limite.⁽¹¹⁾ Soma-se a isto tudo o fato de que existe um forte interesse no desenvolvimento de compressores *sem óleo*, uma vez que a presença do óleo reduz a eficiência térmica do ciclo, pela redução do fluxo de refrigerante que sua presença causa.⁽¹⁰⁾

Em particular, a lubrificação sólida total ou parcial e os lubrificantes sólidos têm despertado grande interesse da comunidade científica e industrial como forma de controle de atrito e desgaste nos compressores herméticos. Nesta categoria enquadram-se vários materiais como os dicalcogênios, grafite, metais moles, polímeros e, mais recentemente, os DLCs (*diamond like carbon*), fulerenos etc.⁽¹²⁻¹⁴⁾ Esses materiais podem ser dispersos nas superfícies funcionais por uma grande variedade de métodos. Mais modernamente tem se usado, preferencialmente, compósitos e filmes de lubrificantes sólidos.

O coeficiente de atrito a seco e a resistência ao desgaste dos DLCs estão entre as melhores já obtidas pelo homem.⁽¹⁵⁻²⁰⁾ DLCs dopados com silício possuem excelentes propriedades tribológicas, tais como baixo atrito e alta durabilidade, além de alta estabilidade quanto a umidade e temperatura. Adicionalmente, a adição de silício melhora a topografia de superfície e a energia de adesão,⁽²¹⁾ tornando esses materiais fortes candidatos para a indústria de refrigeração.

Como toda propriedade tribológica, tanto a durabilidade quanto o coeficiente de atrito são fortemente dependentes do sistema tribológico, em particular, do ambiente. Sendo assim, tem-se preconizado o uso de superfícies multifuncionais combinando camadas com objetivo específico, promovendo alta durabilidade com baixo atrito.^(22,23)

Assim, o controle do atrito e desgaste pode ser conseguido pela análise, entre outros, da natureza do substrato, filme DLC, filmes para o suporte mecânico da carga, e, evidentemente, o ambiente.^(20-22,24-34)

Na grande maioria das vezes, uma camada triboquímica é formada na superfície de deslizamento sendo, aparentemente, o fator controlador da tribologia do contato. A natureza da contraface pode influenciar significativamente a espessura e a natureza da tribocamada.^(24,35-38)

A literatura mostra, claramente, que o ambiente exerce uma importância fundamental na cinética de formação e na composição da camada triboativa influenciando, portanto, fortemente no atrito e níveis de desgaste. Reações triboquímicas entre o filme transferido e o contra-corpo podem gerar a formação de estruturas complexas.^(24,33) A estrutura da camada de transferência pode, ainda, ser modificada pelo processo tribológico como frequentemente observado nos mecanismos de grafitização induzidos por atrito/desgaste.^(32,39)

O presente trabalho apresenta o efeito de alguns gases no comportamento tribológico de revestimentos multifuncionais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Discos de aço ABNT 1020 finamente retificados (S_q = 0,23 μ m ± 0,025 μ m) foram revestidos, industrialmente, por *magnetron* diodo, com um revestimento multifuncional CrN+Si-DLC.

Os ensaios tribológicos foram realizados em um tribômetro especializado operando em alta pressão de câmara (TAP). A atmosfera é controlada e permite o uso de ar, refrigerante, misturas refrigerante-lubrificante nas pressões de até 1,8 MPa. Uma descrição detalhada do tribômetro em alta pressão, que induz um contato linear, pode ser encontrada em Yoon, Sheiretov e Cusano.⁽⁴⁰⁾

Todos os experimentos, com duração de 30 minutos, foram realizados com uma força normal de 445 N e frequência de oscilação constante (4,5 Hz).

Para avaliar o efeito da atmosfera (refrigerante) existentes em compressores herméticos foram realizados testes não lubrificados em atmosferas de CO_2 e R600a (isobutano) na pressão de 0,1 MPa. Como referência, também foram ensaiadas amostras ao ar (45% umidade relativa, 20°C). Os resultados apresentados são a média de, no mínimo, cinco testes por condição estudada.

As taxas de desgaste das amostras foram determinadas por topografia de superfície com a ajuda de rotinas computacionais dedicadas.⁽⁴¹⁾ Os dados topográficos foram obtidos por interferometria laser. O desgaste do contra--corpo (aço 52100) foi calculado utilizando o valor da corda da marca de desgaste que foi obtida por um sistema de análise de imagem. Os mecanismos de desgaste e as tribocamadas foram analisadas por MEV-EDS, interferometria laser e microespectroscopia Raman.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As superfícies dos revestimentos multifuncionais apresentaram excelente qualidade. A espessura das camadas de CrN e DLC mostrou-se homogênea e constante (9,0 \pm 0,1 μ m e 1,5 \pm 0,1 μ m respectivamente).

Análises por espectroscopia Raman mostram que as camadas de DLC apresentam uma relação $I_D/I_G = 0.87 \pm 0.03$ e 11.9 $\pm 5.0\%$ de Hidrogênio. A nano dureza varia de 19 a 12 GPa de acordo com a profundidade de penetração (38 – 130 nm).

A evolução do coeficiente de atrito durante o ensaio bem como a forte influência da atmosfera do ensaio são mostradas na Figura I.



Figura I. Efeito da atmosfera da câmara na evolução do coeficiente de atrito.



Figura 2. Coeficiente de atrito médio em função do ambiente.

Existe um forte transiente inicial após o qual o regime permanente é atingido.

Os valores do coeficiente de atrito de cada ensaio foram determinados pela média no regime permanente. Estes valores são sumarizados na Figura 2.

Os ensaios realizados com R600a apresentam os menores valores para o coeficiente de atrito enquanto que os ensaios conduzidos ao ar induzem os maiores valores (234% maiores). A taxa de desgaste (expressa em $m^3s^{-1}N^{-1}$ por mm de marca de desgaste) das amostras testadas em R600a também apresenta o menor valor (Figura 3). A taxa de desgaste aumenta quando os testes são conduzidos em CO₂ e ar (33% e 52%, respectivamente).

A Figura 4 ilustra o aspecto geral das marcas de desgaste produzidas nos discos. Uma analise rápida e



Figura 3. Influência do ambiente na taxa de desgaste.



Figura 4. Aspecto geral das marcas de desgaste geradas nos discos. Linha superior: Microscopia Ótica. Linha inferior: Microscopia Eletrônica de Varredura, imagens obtidas por elétrons retro-espalhados.

Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 9, n. 2, p. 81-88, abr.-jun. 2012



Figura 5. Microanálises típicas das marcas de desgaste formadas nos discos: a) espectro EDX, R600a; b) espectro microRaman.

visual parece mostrar que as marcas de desgaste são mais rugosas que as superfícies virgens, indicando ainda que ambas seriam bastante regulares e homogêneas. No entanto, esta impressão não é real. A rugosidade superficial das marcas de desgaste é, de fato, menor, como explicado mais adiante, utilizando resultados quantitativos obtidos por interferometria laser também sintetizados na figura. Observadas em maiores aumentos, as morfologias das marcas de desgaste dos discos são equivalentes.

Procurando aprofundar a compreensão da influência do ambiente na tribocamada, e como consequência, no comportamento tribológico os discos foram analisados por MEV-EDX e microespectroscopia Raman. A Figura 5 sintetiza estes resultados.

Observa-se que não existe nenhuma diferença significativa entre os espectros obtidos por EDX. Todos apresentam picos de alta intensidade correspondente ao Carbono (filme DLC) e Cr (filme CrN), assim como picos de menor intensidade correspondendo ao silício (filme DLC).

Da mesma forma, as diferenças entre os espectros Raman são insignificantes. Eles apresentam dois picos típicos de DLC (pico G (sp²) a aproximadamente 1.580 ± 3 cm⁻¹ e pico D (sp³) a cerca de 1.337 ± 1 cm⁻¹). A relação entre as intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) é aproximadamente constante (0,85 ± 0,02), assim como as intensidades e posição dos picos.

Como já reportado, uma primeira análise das marcas de desgaste deixa a impressão de que as mesmas são mais rugosas do que as superfícies virgens. A análise quantitativa dos resultados obtidos por interferometria laser, no entanto, mostra que as rugosidades quadráticas médias (S_q) das superfícies originais são maiores do que as apresentadas pelas respectivas marcas de desgaste, Figura 6.

A rugosidade das marcas de desgaste decresce significativamente quando os ensaios são realizados em CO_2 e ar. Comparando-se os resultados relativos à taxa de desgaste e à rugosidade conclui-se que os mesmos são inversamente correspondentes, ou seja, maiores valores de taxa de desgaste correspondem a menores rugosidades.

Constata-se, ainda, que a rugosidade quadrática média das amostras ensaiadas em R600a é muito próxima daquelas apresentadas pelas superfícies virgens. É razoável supor que o processo de desgaste atua preferencialmente nos picos das irregularidades como é claramente indicado pelos valores da altura reduzida dos picos (R_{pk}), parâmetro deduzido a partir da curva de Abbot e Firestone da superfície (Figura 6).

Efetivamente, maiores desgastes levam a superfícies cada vez mais negativamente assimétricas e menos achatadas do que uma distribuição gaussiana, como indicado pelo espaço morfológico⁽⁴²⁾ definido pela assimetria (S_{sk}) e achatamento (S_{ku}) da distribuição estatística característica da superfície (Figura 7).

Mesmo apresentando larguras significativamente diferentes, a aparência geral das marcas de desgaste presentes nos pinos é bastante similar sendo que taxa de desgaste apresenta um comportamento similar ao já reportado para os discos (Figura 8).

Os pinos ensaiados em R600a apresentam as menores taxas de desgaste (expressa em $m^3s^{-1}N^{-1}$). Adicionalmente, a taxa de desgaste aumenta significativamente para os ensaios realizados em CO₂ e ar (175% e 266%, respectivamente).

A Figura 9 mostra uma imagem típica das marcas de desgaste presentes nos pinos. Existe uma clara presença de desgaste abrasivo severo como evidenciado pela presença de múltiplos sulcos/riscos paralelos (setas). A intensidade e número dos sulcos/riscos variaram de acordo com o ambiente.

A superfície testada em R600a apresentou os sulcos/riscos mais rasos, finos e em menor número. A intensidade desses parâmetros aumenta para as amostras testadas em ar e CO_2 . Nota-se, ainda, que existe uma boa correlação entre a largura dos sulcos/riscos e o tamanho médio das partículas de desgaste.



Figura 6. Efeito do ambiente na topografia de superfície dos discos.



Figura 7. Espaço morfológico.

A espectroscopia Raman das partículas de desgaste mostra que elas são formadas, principalmente, de partículas de DLC. Elas apresentam dois picos típicos de DLC (Picos G – 1.581 ± 4 cm⁻¹ e D –1.345 ± 4 cm⁻¹). As partículas de desgaste produzidas ao ar apresentam, ainda, picos de pequena intensidade nas baixas frequências indicando, como discutido posteriormente, um certo grau de oxidação dessas partículas.

Nota-se ainda, na Figura 9, que a borda da marca de desgaste apresenta um acúmulo de material que pode ser proveniente de fluxo plástico e/ou transferência de material do disco. Análises por EDX mostram um alto grau de oxidação assim como uma provável transferência de DLC do disco. A marca de desgaste apresenta duas regiões características: uma região clara, ligeiramente oxidada (FI) e uma região escura (F2) rica em carbono /oxigênio. Estas regiões têm sua composição química estudada em detalhes utilizando espectroscopia microRaman. A Figura 10 mostra espectros Raman característicos destas regiões.

Nenhuma diferença óbvia aparece quando se comparam os espectros relativos a regiões individuais afeitas a tribocamadas ($F_1 e F_2$). Elas mostram dois picos típicos de DLC (a banda G – 1.583-1.600 cm⁻¹ e a banda D – 1.313-1.337 cm⁻¹). Observa-se, ainda, a presença de picos menos intensos em baixas frequências. A presença destes picos pode ser atribuída à formação de óxidos de

Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 9, n. 2, p. 81-88, abr.-jun. 2012



Figura 8. Taxa de desgaste dos contra-corpos.



Figura 9. Aspecto típico da marca de desgaste presentes nos pinos. MEV. Ensaio com CO₂.



Figura 10. Espectros Raman das diferentes regiões presentes na marca de desgaste de pino testado.

ferro gerados por reações triboquímicas do pino de aço com a atmosfera. A posição dos picos na faixa de 225 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹ corresponde muito bem àquela apresentada pelos óxidos de ferro.⁽⁴³⁾ Os picos a 290 cm⁻¹, 408 cm⁻¹, 497 cm⁻¹ e 607 cm⁻¹ indicam a presença de hematita α -Fe₂O₃, enquanto que o pico a 667 cm⁻¹ corresponde à magnetita Fe₃O₄.⁽⁴³⁻⁴⁶⁾ Ainda que as posições dos picos relativos ao acúmulo de matéria na borda da marca de desgaste, identificado como G na Figura 10, sejam aproximadamente as mesmas, suas intensidades são significativamente maiores e próximas daquelas apresentadas pelo revestimento DLC original aplicado aos discos.

A distribuição dos elementos químicos presentes na borda da marca de desgaste de pinos testados em ar e CO₂ mostra uma evidente transferência de material entre o corpo e o contra-corpo. Carbono, o principal constituinte do filme de DLC depositado nos discos é encontrado fartamente nas marcas de desgaste dos pinos. O intenso acúmulo de matéria é, provavelmente, uma indicação de fluxo de material que sofreu intensa deformação associada a oxidação.

A Figura 11, por sua vez, compara os espectros obtidos nas diferentes atmosferas de ensaio: Ar, CO_2 e R600a.

Estes espectros apresentam em comum a presença de picos pouco intensos em baixas frequências que, como já discutido, correspondem à presença de óxidos de ferro formados por reações triboquímicas com o ambiente. O espectro relativo aos ensaios realizados em R600a apresentam os dois picos característicos do DLC também já



Figura 11. Influência do ambiente nos espectros Raman.

descritos. Os espectros relativos aos ensaios conduzidos ao ar ou em CO₂, no entanto, apresentam um único pico a cerca de 1.300 cm⁻¹. No entanto este pico não pode ser atribuído de maneira conclusiva uma vez que ainda que vários autores tenham atribuído este pico à hematita,^(45,47) outros autores caracterizam a presença de um único pico a 1.332 cm⁻¹ no espectro Raman como assinatura típica da hibridação sp³ do carbono (diamante). Para os ensaios realizados em CO₂ e ar associa-se este pico a uma drástica redução ou mesmo ausência do pico G. A presença de uma intensa banda G, grafítica, nos espectros relativos aos ensaios com R600a é a responsável pelo comportamento tribológico superior deste tribo-sistema.

4 CONCLUSÕES

- Os ensaios realizados com R600a apresentam os menores valores para o coeficiente de atrito, enquanto que os ensaios conduzidos ao ar induziram os maiores valores (234% maiores);
- As taxas de desgaste, tanto das amostras quanto dos contra-corpos testados em R600a, também apresentam os menores valores. As taxas de desgaste aumentam quando os testes são conduzidos em CO₂ e ar;
- Não existe nenhuma diferença significativa entre os espectros obtidos por EDX e microespectroscopia Raman para as marcas de desgaste presentes nos discos;
- Espectros Raman característicos de diferentes regiões presentes nas marcas de desgaste dos pinos mostram dois picos típicos de DLC (a banda G – 1.583-1.600 cm⁻¹ e a banda D – 1.313-1.337 cm⁻¹). Observa-se, ainda, a presença de picos menos intensos em baixas frequências. A presença destes picos pode ser atribuída à formação de óxidos de ferro gerados por reações triboquímicas do pino de aço com a atmosfera;
- O espectro relativo aos ensaios realizados em R600a apresentam os dois picos característicos do DLC enquanto que os espectros relativos aos ensaios conduzidos ao ar ou em CO₂ apresentam um único pico a cerca de 1.300 cm⁻¹. Este pico não pode ser atribuído de maneira conclusiva;
- Para os ensaios realizados em CO₂ e ar associa-se este pico a uma drástica redução ou mesmo ausência do pico G. A presença de uma intensa banda G, grafítica, nos espectros relativos aos ensaios com R600a, foi considerada como sendo a responsável pelo comportamento tribológico superior deste tribo-sistema.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Gisele Hannes, da Universidade Federal de Santa Catarina, pela ajuda na realização das análises microRaman.

Esta pesquisa foi financiada pela Comissão Fulbright, FINEP, FAPEMIG e Capes. As análises utilizando MEV-EDX foram conduzidas no *Centre for Microanalysis of Materials*, Universidade de Illinois, mantido pelo U.S. Department of Energy, suportado pelo projeto DEFG02-96-ER45439.

REFERÊNCIAS

- I CANNADAY, M. L.; POLYCARPOU, A. A. Tribology of unfilled and filled polymeric surfaces in refrigerant environment for compressor application. *Tribology Letters*, v. 19, n. 4, p. 249-62, Aug. 2005.. http://dx.doi. org/10.1007/s11249-005-7441-9
- 2 LEE, K. M. et al. Surface and sub-micron sub-surface evolution of Al390-T6 undergoing tribological testing under submerged lubrication conditions in the presence of CO2 refrigerant. *Tribology Letters*, v. 18, n. 1, p. 1-12, Jan. 2005. http://dx.doi.org/10.1007/s11249-004-1698-2
- 3 DEMAS, N. G.; POLYCARPOU, A. A.; CONRY, T. F. Tribological studies on scuffing due to the influence of carbon dioxide used as a refrigerant in compressors. *Tribology Transactions*, v. 48, n. 3, p. 336-42, 2005. http://dx.doi.org/10.1080/05698190590970525
- 4 SE, D. O. et al. Tribological characteristics of coated vane surfaces under mixed environments of various oils and CO2 as a refrigerant. In: WORD TRIBOLOGY CONGRESS, 3., 2005, Washington, DC, USA . Washington, USA, ASME/STLE, 2005. Paper WTC2005-63412.
- 5 LORENTZEN, G. The use of natural refrigerants: a complete solution to the CFC/HCFC predicament. *International Journal of Refrigeration*, v. 18, n. 3, p. 190-7, Mar. 1995. http://dx.doi.org/10.1016/0140-7007(94)00001-E
- 6 HAGITA, T. et al. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Technical Review, 39, n. 1, 2002.
- 7 DEMAS, N. G.; POLYCARPOU, A. A. Ultra high pressure tribometer for testing CO2 refrigerant at chamber pressures up to 2000 psi to simulate compressor conditions. *Tribology Transactions*, v. 49, n. 3, p. 291-6, 2006. http:// dx.doi.org/10.1080/05698190600550003
- 8 SUNG, H. C. Tribological characteristics of various surface coatings for rotary compressor vane. Wear, v. 221, n. 2, p. 77-85, Oct. 1998. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00244-0
- 9 LEE, Y. Z.; OH, S. D. Friction and wear of the rotary compressor vane-roller surfaces for several sliding conditions. Wear, v. 255, n. 7, p. 1168-73, Aug. 2003. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00278-3
- 10 SOLZAK, T. A.; POLYCARPOU, A. A. Tribology of WC/C coatings for use in oil-less piston-type compressors. Surface and Coatings Technology, v. 201, n. 7, p. 4260-5, Dec. 2006 http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.087
- 11 PERGANDE, S. R.; POLYCARPOU, A. A.; CONRY T. F. Nanomechanical properties of aluminum 390-T6 rough surfaces undergoing tribological testing. *Journal of Tribology*, v. 126, n. 3, p. 573-82, 2004. http://dx.doi. org/10.1115/1.1698949
- 12 LANCASTER, J. K. Solid lubricants. In: BOOSER, E. R. (Ed.). Theory and design. Boca Raton: CRC, 1984. p. 269-90. (CRC Handbook of Lubrication: theory and practice of tribology, 2).
- 13 SLINEY, H. E. Solid lubricant materials for high temperatures: a review. *Tribology International*, v. 15, p. 303-14, 1982. http://dx.doi.org/10.1016/0301-679X(82)90089-5
- 14 LANSDOWN, A. R. Molybdenum disulphide lubrication. Amsterdam: Elsevier, 1999. (Tribology Series, 35).
- 15 BROOKES, C. A.; BROOKES, E. J. Diamond on perspective. A review of mechanical properties of natural diamond. Diamond and Related Materials, v. 1, n. 1, p. 13-7, Aug. 1991. http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635(91)90006-V
- 16 FENG, Z.; FIELD, J. E. Friction of diamond and chemical vapor deposited diamond coatings. Surface and Coatings Technology, v. 47, n. 1-3, p. 631-45, Aug. 1991. http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(91)90335-T
- 17 FIELD, J. E. The properties of natural and synthetic diamond. London: Academic Press, 1992.
- 18 MIYOSHI, K. Structures and mechanical properties of natural and synthetic diamonds, *Diamond Films Technology*, v. 8, p. 153-72, 1995.
- 19 ERDEMIR, A.; ERYILMAZ, O. L.; FENSKE, G. Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 18, n. 4, p. 1987-92, July 2000. http://dx.doi. org/10.1116/1.582459
- 20 ERDEMIR, A. et al. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamondlike carbon films. *Diamond and Related Materials*, v. 9, n. 3-6, p. 632-7,

Apr.-May 2000. http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00361-1

- 21 OGURI, K.; ARAI, T. Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical deposition. Surface and Coatings Technology, v. 47, n. 1-3, p. 710-21, Aug. 1991. http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(91)90344-V
- 22 DONNET, C.; ERDEMIR, A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. Surface and Coatings Technology, v. 180/181, p. 76-84, Mar. 2004. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.022
- 23 DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. *Tribology International*, v. 39, n. 8, p. 769-73, Aug. 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j. triboint.2005.07.015

- 24 ERDEMIR, A. Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids. In: BHUSHAN, B. (Ed.). Modern tribology handbook, CRC Press, 2001. p. 787-825.
- 25 VOEVODIN, A. A.; O'NEILL, J. P.; ZABINSKI, J. S. Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications. Surface and Coatings Technology, v. 116-9, p. 36-45, Sep. 1999. http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00228-5
- 26 FRANKS, J.; ENKE, K.; RICHARDT, A. Diamond-like carbon: properties and applications. *Metals and Materials*, v. 6, n. 11, p. 695-700, Nov. 1990.
- 27 DONNET, C.; GRILL, A. Friction control of diamond-like carbon coatings. Surface and Coatings Technology, v. 94/95, p. 456-62, Oct. 1997. http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00275-2
- 28 OHANA, T. et al. Tribological properties and characterization of DLC films deposited by pulsed bias CVD. *Diamond and Related Materials*, v. 13, n. 4-8, p. 1500-4, Apr.-Aug. 2004.
- 29 OHANA, T. et al. Tribological properties of DLC films deposited on steel substrate with various surface roughness. *Diamond and Related Materials*, v. 13, n.11-2, p. 2211-5, Nov.-Dec. 2004.
- 30 VERCAMMEN, K. et al. Tribological behaviour of DLC coatings in combination with biodegradable lubricants. *Tribology International*, v. 37, n. 11-2, p. 983-9, Nov.-Dec. 2004.
- 31 CHO, C. W.; HONG, B.; LEE, Y. Z. Wear life evaluation of diamond-like carbon films deposited by microwave plasma-enhanced Cvd and Rf plasma-enhanced CVD method. Wear, v. 259, n. 1-6, p. 789-94, July-Aug. 2005.
- 32 ZABINSKI, J. S.; VOEVODIN, A. A. Laser surface processing of "chameleon" coatings for aerospace tribology. In: WORD TRIBOLOGY CONGRESS, 3., 2005, Washington, DC, USA. Washington, USA, ASME/STLE, 2005. Paper WTC2005-63489.
- 33 ERDEMIR, A. Superlubricity and near-wearless sliding in carbon films. In: WORD TRIBOLOGY CONGRESS, 3., 2005, Washington, DC, USA Washington, USA, ASME/STLE, 2005. Paper WTC2005-63980
- 34 MARTIN, J. M. et al. Towards superlubricity under boundary lubrication. In: WORD TRIBOLOGY CONGRESS, 3., 2005, Washington, DC, USA. Washington, USA, ASME/STLE, 2005. Paper WTC2005-63953.
- 35 ERDEMIR, A., et al. A tribological investigation of the graphite-to diamond-like behaviour of amorphous carbon films ion beam deposited on ceramic substrates. *Surface and Coatings Technology*, v. 50, n. 1, p. 17-23, 1991. http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(91)90187-2
- 36 ERDEMIR, A. et al. Friction and wear performance of ion beam- deposited diamond like carbon films on steel substrates. *Diamond and Related Materials*, 3 (1993) 119-124. http://dx.doi.org/10.1016/0925-9635(94)90042-6
- 37 ERDEMIR, A. et al. Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond like carbon in dry nitrogen. *Surface and Coatings Technology*, v. 76/77, part 2, p. 559-63, Dec. 1995.
- 38 ERDEMIR, A.; FENSKE, G. R. Tribological performance of diamond and diamond like carbon films at elevated temperatures. *Tribology Transactions*, v. 39, n. 4, p. 787-94, 1996. http://dx.doi.org/10.1080/10402009608983596
- 39 LIU, Y.; ERDEMIR, A.; MELETIS, E. I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. Surface and Coatings Technology, v. 82, n. 1-2p. 48-56, July 1996. http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(95)02623-1
- 40 YOON, H.; T. SHEIRETOV, T.; CUSANO, C. Tribological evaluation of some aluminum-based materials in lubricant/ refrigerant mixtures. Wear, v. 218, n. 1, p. 54-65, June 1998. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(98)00195-1
- 41 JACOMINE, L. et al. Quantificação da perda de volume em desgaste via interferometria laser e análise de imagem. In: CONGRESSO DA ABM - INTERNACIONAL, 55., São Paulo, 2004. São Paulo: ABM, 2004. p. 4375-83.
- 42 DE MELLO, J. D. B. Structure metallurgique et caracterization de l'abrasion des fontes blanches au chrome. Thesis Docteur Ingenieur – Institut National Polytechique de Grenoble, France, 1983. 106 p
- 43 OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, Hyperfine Interactions, v. 112, No 1-4, P: 59-65.
- 44 CROCKETT, R.M. et al. Wear and electrical resistance on diesel lubricated surfaces undergoing reciprocating sliding. *Tribology Letters*, v. 16, n., 3, 187-194, Apr. 2004.
- 45 OUYANG, M.; HIRAOKA, H. Structure and magnetic properties of iron oxide films deposited by Excimer laser ablation of a metal-containing polymer. Materials Research Bulletin, v. 32, n. 8, p. 1099-1107, Agosto 1997. http:// dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00079-2
- 46 OUYANG, M.; HIRAOKA, H. Preparation and characterization of iron-oxide films by the Excimer-laser ablation of poly (ferric methacrylate). *Materials Science and Engineering B*, v. 34, n. 2, p. 188-91, Nov. 1995. http://dx.doi. org/10.1016/0921-5107(95)01246-X
- 47 GRIMSDITCH, M. H.; RAMDAS, A. K. Brillouin scattering in diamond. *Physycal Review B*, v. 11, n. 8, p. 3139-48, 1975. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.11.3139

Recebido em: 01/09/2010 Aceito em: 05/09/2011