



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Diogo Miguel Marques Fonseca

**CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA AVANÇADA
DE REVESTIMENTOS (DLC) PARA A INDÚSTRIA
AUTOMÓVEL, COM O OBJETIVO DE MELHORAR
A PERFORMANCE DOS MOTORES DE
COMBUSTÃO INTERNA**

VOLUME 1

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

Outubro de 2021

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.

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

Advanced tribological characterization of coatings (DLC) for the automotive industry, with the aim of improving the performance of internal combustion engines.

Autor

Diogo Miguel Marques Fonseca

Orientador[es]

Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho

Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira

Júri

Presidente Professor Doutor João Carlos Barbas de Oliveira
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

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

Vogais Doutor Ricardo Gil Henriques Serra
Investigador da Universidade de Coimbra

Coimbra, Outubro, 2021

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Em primeiro lugar, é necessário deixar um grande agradecimento ao Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho e ao Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira, por todo o conhecimento transmitido e no envolvimento neste trabalho, proporcionando toda ajuda necessária à realização desta complexa tarefa. É ainda importante evidenciar, toda a disponibilidade que ambos apresentaram para a resolução de alguns problemas que surgiram na realização deste trabalho, promovendo sempre o máximo interesse de estudo acerca desta área e dedicação da minha parte. Por isso, resta-me deixar um grande Obrigado por todo o acompanhamento.

Ao Alireza Vahidi devo também uma palavra de grande agradecimento, por todo o acompanhamento e colaboração na realização das diversas tarefas que foram propostas, assim como na colaboração para o desenvolvimento do artigo científico no âmbito do tema proposto para esta pesquisa.

Aos meus amigos e à Catarina, devo também uma palavra de grande agradecimento, amizade e carinho, por todo o apoio que foram proporcionando ao longo de todos estes anos, mantendo-me sempre focado nos meus objetivos e mostrando que desistir não fazia parte do meu dicionário, mesmo quando tudo parecia não fazer sentido.

Por fim, à minha família, um grande, grande OBRIGADO, não só por estes últimos anos, mas pelo apoio e dedicação em 26 anos. Proporcionando-me tudo o que precisava até hoje, mesmo quando os tempos poderiam parecer fáceis, mas na verdade não o eram. São eles os responsáveis pela pessoa que sou, por me mostrarem que sem trabalho, suor e dedicação não conseguimos conquistar os nossos objetivos.

A todos, na conquista de mais um objetivo, um Grande Obrigado.

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

Resumo

Ao longo dos anos, muitos foram os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento, com a premissa de melhorar a performance dos motores de combustão interna (*ICE*). Embora todo o esforço realizado até ao momento, as perdas por fricção continuam a ser o grande obstáculo para essa melhoria. Cerca de 17% das perdas de energia existentes no interior de um *ICE*, são geradas por fricção, onde $\frac{1}{4}$ dessas perdas estão associadas aos segmentos de pistão e ao seu movimento relativo face à camisa do cilindro. Este trabalho de pesquisa, tem a intenção de comparar revestimentos DLC (*Diamond like carbon*), com um outro revestimento já implantado no mercado, procurando verificar as vantagens do uso dos filmes de carbono amorfo (DLC) para a sua aplicação na indústria automóvel. Os filmes DLC foram depositados com o recurso a uma atmosfera de plasma mista de Árgon e Néon, através do processo de pulverização catódica por magnetron de alta potência (*HIPIMS*), usando uma pressão de deposição de $P=0,8$ Pa e uma polarização de substrato de $BIAS = -80$ V. Para efeitos de comparação, foram ainda depositados filmes CrN e um outro filme DLC, desta feita depositado apenas em atmosfera de plasma pura em Árgon. Os testes tribológicos foram realizados com uma configuração de *Block-on-ring* sob diferentes regimes de lubrificação, variando as temperaturas e velocidades de escorregamento dos ensaios. A análise dos resultados foi realizada através das curvas de Stribeck correspondentes a cada amostra depositada. Uma melhora do desempenho tribológico foi observada para os filmes DLC depositados em atmosfera mista de Árgon e Néon, reduzindo em cerca de 22,8% o coeficiente de atrito em condições de lubrificação limite, comparando com o filme de CrN. Por outro lado, para o filme DLC depositado em atmosfera pura de Árgon, foi observada também uma melhoria na redução do coeficiente de atrito em comparação com o filme CrN, mas desta feita em apenas 9,8%. Além disso, os filmes depositados com a inserção de Néon no gás de descarga, alcançaram valores ultrabaixos de atrito ($<0,001$) em regime de lubrificação hidrodinâmica. Por fim, foi observado ainda, que o aumento da percentagem de Néon no gás de descarga, até 50%, leva a um aumento da dureza dos filmes DLC de 19 para 24 GPa.

Palavras-chave: [Tribologia], [DLC], [HIPIMS], [Segmentos de Pistão], [Néon], [Curvas de Stribeck].

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

Abstract

Over the years, many research and development works have been carried out with the premise of improving the performance of internal combustion engines (*ICE*). Despite all the effort made so far, friction losses remain the biggest obstacle to such improvement. About 17% of the energy losses inside an ICE, are generated by friction, where $\frac{1}{4}$ of these losses are associated with the piston rings and their relative movement against the cylinder liner. This research work has the intention to compare DLC (Diamond like carbon) coatings, with another coating already implanted in the market, trying to verify the advantages of the use of amorphous carbon (DLC) films for its application in the automotive industry. The DLC films were deposited using a mixed Argon and Neon plasma atmosphere, through the high-power impulse magnetron sputtering process (*HIPIMS*), using a deposition pressure of $P=0.8$ Pa and a substrate polarisation of $BIAS = -80$ V. For comparison purposes, other films were also deposited, such as the widely used in the automotive industry, CrN and another DLC film, this time deposited only in Argon pure plasma atmosphere. Tribological tests were performed with a *Block-on-ring* configuration under different lubrication regimes, changing the temperatures and sliding speeds of the tests. The analysis of the results was performed through the Stribeck curves corresponding to each deposited sample. An improvement of the tribological performance was observed for the DLC films deposited in mixed atmosphere of Argon and Neon, reducing in about 22.8% the coefficient of friction in boundary lubrication conditions, compared to the CrN film. On the other hand, for the DLC film deposited in pure Argon atmosphere, an improvement was also observed in the reduction of the coefficient of friction compared to the CrN film, but this time by only 9.8%. Moreover, the films deposited with Neon insertion in the discharge gas, achieved ultra-low friction values (<0.001) in hydrodynamic lubrication regime. Finally, it was also observed, that increasing the percentage of Neon in the discharge gas, up to 50%, leads to an increase in the hardness of the DLC films from 19 to 24 GPa.

Keywords [Tribology], [DLC], [HIPIMS], [Piston Rings], [Neon], [Stribeck curves].

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Índice de Equações	xiii
Simbologia e Siglas	xv
Simbologia.....	xv
Siglas	xvi
1. Introdução.....	1
2. Estado da arte.....	5
2.1. Motor de combustão interna	5
2.2. Segmentos de pistão.....	5
2.2.1. Função dos segmentos de pistão.....	5
2.2.2. Revestimentos em segmentos de pistão	7
2.3. Revestimentos DLC	8
2.3.1. Carbono	8
2.3.2. Ligações entre átomos de Carbono.....	9
2.3.3. Filmes DLC	10
2.4. Processos de deposição	12
2.4.1. Pulverização catódica	12
2.4.2. Pulverização catódica de magnetron.....	13
2.4.3. HIPIMS.....	14
2.4.4. HIPIMS-DOMS.....	16
2.4.5. Processo de deposição	17
2.5. Tribologia.....	17
2.5.1. Camisa do cilindro.....	18
2.5.2. Texturização superficial em camisas de cilindro.....	20
2.5.3. Regime de Lubrificação.....	20
3. Procedimento Experimental	23
3.1. Deposição de DLC.....	23
3.1.1. Preparação de substratos a depositar	23
3.1.2. Equipamento de deposição	25
3.1.3. Processo de Deposição	26
3.1.1. Técnicas de caracterização dos filmes.....	29
3.2. Tribologia.....	31
3.2.1. Block-on-ring	32
3.2.2. Preparação do equipamento para ensaios tribológicos	32
3.2.3. Seleção do óleo de lubrificação	35
3.2.4. Ensaios tribológicos.....	35
3.1. Curva de viscosidade	39
4. Resultados e discussão	41
4.1. Caracterização do contra corpo.....	41

4.2.	Caracterização dos filmes DLC	42
4.2.1.	Micrografias SEM e EDS dos filmes depositados	42
4.2.2.	Ensaio de dureza	43
4.3.	Caracterização tribológica avançada	44
4.3.1.	Viscosidade do óleo lubrificante	44
4.3.2.	Curva de Stribeck	45
4.3.3.	Medição do ângulo de contacto.....	47
5.	Conclusões	49
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
	ANEXO A – Manutenção e aferição dos equipamentos usados para a deposição de filmes	57
	ANEXO B – Desenho técnico do veio e porta anel	59
	ANEXO C – Calibração das células de carga no configuração block-on-ring	61
	ANEXO D – Artigo científico desenvolvido no âmbito deste estudo	65
	Advanced Tribological Characterization of DLC Coatings Produced by Ne-HiPIMS for the Application on the Piston Rings of Internal Combustion Engines.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Ilustração gráfica das funções dos segmentos de pistão. Adaptada de [9].....	6
Figura 2.2. Ilustração gráfica da localização dos diferentes segmentos de pistão. Adaptada de [9].....	6
Figura 2.3. Ilustração gráfica das orbitais sp^3 sp^2 sp^1 . Adaptada de [15].....	10
Figura 2.4. Ilustração gráfica do diagrama ternário dos filmes DLC. Adaptada de [16]. ...	11
Figura 2.5. Esquema de pulverização catódica, a) DC díodo, b) DC magnetrão. Linhas de campo magnético, c) equilibrado, d) desequilibrado. Adaptada de [23].....	13
Figura 2.6. Rede LC entre a potência de carregamento, HIPIMS, e a carga de descarga. Retirado de [24].....	15
Figura 2.7. Variação temporal da, a) tensão no alvo, b) corrente de descarga, desde o início do pulso HIPIMS a diferentes pressões no gás de descarga. Retirado de [24].	15
Figura 2.8. Secção de corte transversal de um cilindro referente a um motor de combustão interna. Adaptada de [37].	19
Figura 2.9. Processo de <i>Honing</i> . Adaptada de [41].....	20
Figura 2.10. Curva de Stribeck. Variação do coeficiente de fricção em função do parâmetro de Hersey e regimes de lubrificação. Adaptada de [47].....	22
Figura 3.1. Amostras de aço AISI D2, a) antes de polir, b) polidas.....	25
Figura 3.2. Equipamento de marca <i>Hartec</i> , usado para as deposições dos filmes.	26
Figura 3.3. Imagem de uma gota de óleo PAO 8 sobre a superfície dos filmes, a) CrN, b) DLC 0% Ne, c) DLC 25% Ne, d) DLC 50% Ne.....	31
Figura 3.4. a) veio maquinado para fixação do anel e porta-anel ao torno elétrico, b) porta-anel com copo para introdução de temperatura, por radiação, ao sistema.	33
Figura 3.5. a) Simulação em modelação 3D, da montagem do sistema de adição de temperatura e das peças maquinadas (veio e porta-anel).	34
Figura 3.6. Esquema do circuito elétrico para o sistema de adição de temperatura.	34
Figura 3.7. Simulação em modelação 3D do reservatório para o óleo de lubrificação.	35
Figura 3.8. Representação gráfica da configuração <i>Block-on-ring</i> , usada para os ensaios tribológicos, incluindo a disposição das células de carga.	37
Figura 3.9. Fotografias do equipamento e montagem aplicado aos ensaios tribológicos. ..	40
Figura 4.1. Micrografias da superfície dos filmes depositados, obtidas por microscópio eletrónico de varrimento, SEM.	43
Figura 4.2. Valores de dureza, obtidos por nano indentação para os filmes depositados. ..	44
Figura 4.3. Curva de viscosidade em função da temperatura do óleo de lubrificação usado nos ensaios tribológicos, PAO 8.....	45

Figura 4.4. Curvas de Stribeck referentes aos ensaios lubrificadas.	47
Figura 4.5. Medição do ângulo de contacto entre o óleo de lubrificação, PAO 8, e a superfície dos filmes depositados.	48
Figura B.1. Desenho técnico do veio maquinado em aço de construção ligado, pré-tratado, FR3.	59
Figura B.2. Desenho técnico do porta-anel maquinado em aço de construção ligado, pré-tratado, FR3.	60
Figura C.1. Reta de calibração do sensor de carga normal.	62
Figura C.2. Reta de calibração do sensor de carga tangencial.	63
Figure 1. Schematic diagram of the block-on-ring sliding test tribometer.	70
Figure 2. Viscosity-temperature graph for PAO 8 oil.	73
Figure 3. Stribeck curves for the lubricated contacts in block-on-ring tests.	75
Figure 4. Drops of PAO 8 oil snapshots at 0.06 seconds on the surfaces: a) CrN; b) Ar-DLC; c) 25% Ne-DLC; d) 50% Ne-DLC.	76
Figure 5. Contact angles measurements with PAO 8 oil for the coating films.	77
Figure 6. The hardness values of the coating films by Nano-indentation.	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Parâmetros experimentais para a deposição dos filmes DLC a uma pressão de 0,8 Pa.	29
Tabela 3.2 – Representação das velocidades angulares e de escorregamento praticadas durante cada um dos ensaios realizados	39
Tabela 4.1 – Composição química do ferro fundido cinzento EN GJL-300	41
Tabela 4.2 – Tabela de dados EDS dos filmes depositados	42
Tabela 4.3 – Valores da viscosidade do óleo PAO 8 para cada temperatura de ensaio usada.	45
Tabela -C.1 - Tabela de correspondência entre a carga aplicada e a leitura do sensor de força normal.	61
Tabela C.2 – Tabela de correspondência entre a carga aplicada e a leitura do sensor de força de atrito (tangencial).	62
Tabel 1 – Deposition conditions for the DLC films.	70
Table 2 – Sliding speeds that were applied for the tests in the angular (rpm) and linear (m/s) speeds.	72
Table 3 – Composição química do ferro fundido cinzento EN GJL-300	73
Table 4 – Viscosity values for the different temperatures used for the tests lubricated with PAO 8.	74

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

(3.1) - Sistema de equações de contacto Hertziano	38
(3.2) - Equação da força de atrito	38
(4.1) - Equação para a determinação da viscosidade do óleo PAO 8.....	44
(4.2) - Equação do parâmetro de Hersey	46

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

Ar– Árgon

a-C – Carbono amorfo

C-C – Ligação covalente, Carbono-Carbono

a-C:H – Carbono amorfo hidrogenado

C – Carbono

CrN– Nitreto de Crómio

CO₂ – Dióxido de Carbono

F_a – Força de atrito

F_e – Ferro

F_i – Frequência

F_n – Força normal

g – Unidade de medida de peso, gramas

HV – Unidade de medida de dureza, Vickers

HZ – Unidade de medida de Frequência

I_p – Corrente de pico

N – Azoto

N₂ – Nitrogénio

Ne– Néon

O – Oxigénio

P – Pressão

P_a – Unidade de medida Pascal

P_p – Potência de pico

s – Unidade de medida temporal, segundo

SiC – Carboneto de Silício

T – Temperatura, °C

ta-C – Carbono amorfo tetraédrico

ta-C:H – Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado

V – Unidade de medida de potencial, Volt

V_p – Voltagem de pico

W – Unidade de medida de potência, Watt

A – Área de contacto Hertziana

b – Largura de contacto Hertziana

l – Comprimento de contacto Hertziano

π – Ligação pi

σ – Ligação sigma

SP – Configuração eletrónica linear

SP² – Configuração eletrónica triangular plana

SP³ – Configuração eletrónica tetraédrica

N – Velocidade de escorregamento

ν_1 – Coeficiente de Poisson do material do anel

ν_2 – Coeficiente de Poisson do material do substrato de aço

d_1 – Diâmetro do anel

E_1 – Módulo de elasticidade do material do anel

E_2 – Módulo de elasticidade do material do substrato de aço

η – Viscosidade

P_a – Carga média na área de contacto Hertziano

μ – Coeficiente de atrito

Siglas

DC – *Direct Current*

DCMS – *Direct Current Magnetron Sputtering*

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DLC – *Diamond like Carbon*

DOMS – *Deep Oscillation Magnetron Sputtering*

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

HIPIMS – *High Power Impulse Magnetron Sputtering*

ICE – *Internal Combustion Engine*

IPN – Instituto Pedro Nunes

IPVD – *Ionized Physical Vapour Deposition*

MPPMS – *Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering*

PAO 8 – *Polyalphaolefin 8, oil base*

PVD – *Physical Vapour Deposition*

PMI – Ponto Morto Inferior

PMS – Ponto Morto Superior

SEM – *Scanning electron microscope*

UC – Universidade de Coimbra

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

1. INTRODUÇÃO

Desde o início do Século XXI, a luta pelo ambiente tem-se intensificado. À medida que a humanidade se torna dependente do consumismo, as alterações climáticas têm se mostrado cada vez mais visíveis, resultando na redução da biodiversidade e até mesmo alterações irreversíveis no nosso planeta. Com o aumento da pressão legislativa no combate às alterações climáticas, nomeadamente na redução das emissões de CO₂ para a atmosfera, a par com o aumento do consumo de combustíveis em geral, a indústria tem investido no desenvolvimento de produtos que satisfaçam o consumidor, mas ao mesmo tempo se tornem cada vez mais sustentáveis e menos poluentes para o ambiente, procurando dar um futuro mais limpo às gerações seguintes. Na indústria automóvel, o caminho tem sido a diminuição do volume dos motores de combustão interna – *downsizing* [1]. Contudo esta diminuição, acarreta outros problemas para este setor, como, por exemplo, a continuação da potência que os motores anteriores ofereciam. Desta forma continuar a satisfazer o seu público-alvo e manter as expectativas de potência, sendo algo estritamente necessário para a sobrevivência deste setor. Assim, os fabricantes têm de desenvolver tecnologias com a capacidade de permitir a diminuição do volume dos motores, mas ao mesmo tempo manter a potência desejada. Uma das tecnologias aplicadas e ao mesmo tempo bastante antiga, é a sobrealimentação. Para que ocorra a combustão, é necessário que exista um comburente. Nos motores de combustão interna, o comburente mais usado é o Oxigénio, devido à sua abundância na atmosfera. Desta maneira, a sobrealimentação passa pela introdução de um outro componente, o turbo, responsável pela inserção de maior quantidade do fluxo de oxigénio no interior do motor, aumentando assim a percentagem de comburente no processo de combustão. Com este aumento, a combustão torna-se mais energética, aumentando a potência disponível no motor, mas por outro lado aumenta também a pressão no seu interior. Com o aumento da pressão de combustão, é lógico que a solitação dos componentes no interior do motor se faça sentir com maior amplitude. Uma vez ultrapassado o problema até então discriminado, surgiriam posteriormente outros. Outros que passavam pela viabilidade dos componentes usados. Desta forma, era necessário criar condições nesses componentes, por forma a promover a sua durabilidade e funcionalidade operacional. Sabendo que cerca de 17% das perdas totais por atrito são originadas no motor e que os segmentos de pistão são

responsáveis por cerca de um quarto dessas perdas [2][3], a investigação e desenvolvimento de novos materiais e revestimentos a aplicar nestes componentes tem tomado um grande interesse por parte dos investigadores. Esta pesquisa foi realizada com a premissa de reduzir os efeitos que os atritos acarretam no contacto entre os segmentos de pistão e a camisa do cilindro. Neste tipo de contactos, existem três corpos em contacto permanente, superfície do segmento, o óleo lubrificante e a superfície da camisa do cilindro. De forma a ultrapassar o problema que o contacto entre as superfícies provocava, a uma das opções seria a alteração das propriedades superficiais dos materiais usados. Para isso, atualmente são usados revestimentos com propriedades tribológicas melhoradas em relação ao material de base, conjugando o melhor que cada um dos materiais nos fornece [4][5]. Um dos revestimentos mais usados para esta aplicação, são os cerâmicos duros, como o Nitreto de Crómio (CrN) [6]. Contudo, este estudo pretende comparar o comportamento do atrito com a introdução de revestimentos à base de carbono, *Diamond like carbon* (DLC), face aos filmes anteriores. Apesar de já serem usados para estas finalidades, o seu desenvolvimento ainda não chegou para que superem o desempenho dos cerâmicos duros, como o CrN. Apesar disso, como já estudado, os revestimentos DLC, sobretudo os de carbono amorfo (ta-C) conferem propriedades tribológicas bastante vantajosas para este tipo de aplicações. Para este caso, vai ser estudado uma variante deste revestimento DLC, recentemente desenvolvido, com a intenção verificar as vantagens no uso destes filmes comparando com outros filmes já implantados no mercado (CrN neste caso). Para isso, este revestimento é depositado após uma intercamada constituída por Crómio e posteriormente por Nitreto de Crómio, melhorando a adesão do filme DLC ao substrato. A deposição dos revestimentos é efetuada por técnicas de deposição física a vapor (*PVD – Physical vapour deposition*), como é exemplo a pulverização catódica por magnetron, *HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering)* com a variante *DOMS (Deep Oscillation Magnetron Sputtering)*, abordadas no capítulo do estado da arte. Contudo nesta pesquisa, a diferenciação faz-se pela introdução de Néon ao gás de descarga da deposição dos filmes DLC, sendo este gás de descarga ionizado pelas técnicas referidas previamente, responsável pela pulverização das espécies a depositar. Normalmente é usado Árgon no gás de descarga, tendo sido parcialmente substituído por outro gás nobre, o Néon.

Para uma melhor compreensão do contacto promovido, estudado em condições próximas ao que acontece na realidade, a análise da evolução do coeficiente de atrito para contactos lubrificados é realizada através das curvas de Stribeck. Estas curvas dividem as propriedades do contacto em três regimes distintos, regime hidrodinâmico, misto e de limite ou fronteira, nos quais apenas no misto e limite existe contacto mecânico entre as superfícies. Desta forma, o estudo destes dois regimes é fundamental para o objetivo desta pesquisa, passando por analisar o desempenho tribológico de revestimentos DLC, quando comparados com outro filme já implantado na indústria automóvel, mais concretamente em segmentos de pistão. Para além disso, de forma a aproximar as condições dos ensaios à realidade, os testes tribológicos são efetuados em diferentes temperaturas, sendo a máxima bastante próxima à realidade na qual o óleo de lubrificação opera, 100 °C. Por fim, os resultados obtidos, promoveram o desenvolvimento de um artigo científico, no mesmo âmbito que esta pesquisa, podendo ser visto no anexo D.

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Motor de combustão interna

2.2. Segmentos de pistão

Ao longo do tempo, um problema específico e ao mesmo tempo comum em diversos tipos de maquinaria (bombas de água, motores de combustão interna, compressores de ar, etc.), solicitou um vasto esforço na pesquisa de uma solução, para colmatar o problema resultante da folga entre o cilindro e o pistão. No início, o grande problema remetia à conceção destes dois elementos, de forma a existir uma folga suficientemente ligeira entre eles, mas ao mesmo tempo garantindo a maior estanquicidade possível da câmara de combustão. No entanto este esforço, rapidamente mostrou-se insuficiente ou mesmo inútil, uma vez que acabariam por existir falhas consecutivas no isolamento da parede do cilindro com o pistão. Perante inúmeras tentativas falhadas, a solução passou por introduzir mais um componente, com a função específica de promover o isolamento pretendido, o Segmento de Pistão, [7].

2.2.1. Função dos segmentos de pistão

Os segmentos de pistão, são desde então, um componente imprescindível para o motor de combustão interna. Estes foram desenvolvidos tanto para redução das perdas de potência, como para a redução do consumo de óleo e combustível. Por forma a reduzir o atrito e o desgaste entre as superfícies do segmento e do cilindro, foi promovida também uma folga entre elas, aumentando a sua vida útil. Atualmente, são apresentadas três funções principais para o conjunto de segmentos de pistão. Estas funções (Figura 2.1) baseiam-se em garantir a estanquicidade da câmara de combustão (Figura 2.1a)), garantir a transferência do calor gerado aquando do processo de combustão, promovendo o arrefecimento do conjunto do pistão (Figura 2.1 b)) e ainda a regulação da película de óleo de lubrificação, garantindo que todo o contacto existente entre o segmento e o cilindro seja lubrificado (Figura 2.1 c)), [8].

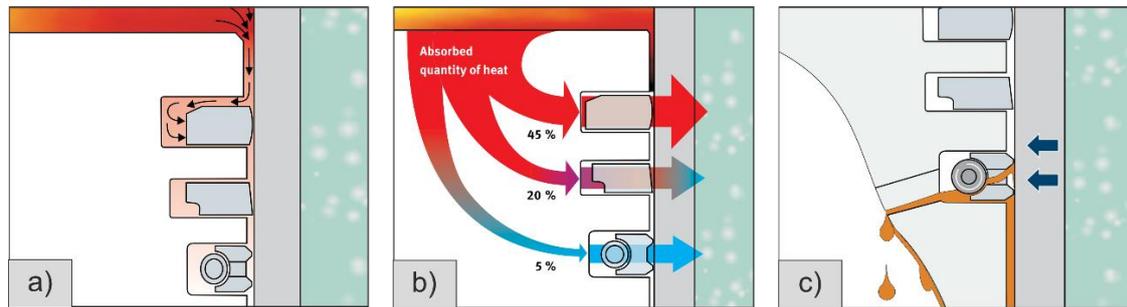


Figura 2.1. Ilustração gráfica das funções dos segmentos de pistão. Adaptada de [9].

A Figura 2.2 ilustra o resultado da evolução histórica, com as conclusões retiradas ao longo de anos de investigação e desenvolvimento a este nível. Combinando então, numa solução de geralmente três segmentos distintos, tanto na sua geometria como na sua função específica, [10]:

- Segmento de compressão, normalmente instalado no topo do cilindro, selando a câmara de combustão e ajudando na dissipação de calor;
- Segmento intermédio/raspador, instalado depois do segmento de compressão, raspando o óleo lubrificante da parede do cilindro;
- Segmento de controlo de óleo, instalado na base do pistão, controlando a película de óleo na parede do cilindro, garantindo a lubrificação e eficiência económica.

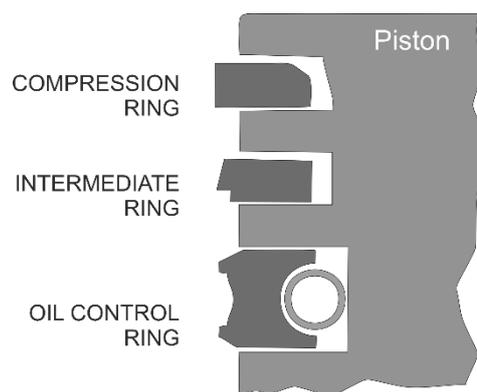


Figura 2.2. Ilustração gráfica da localização dos diferentes segmentos de pistão. Adaptada de [9].

Apesar da existência de lubrificação no movimento relativo entre as duas superfícies (segmento e cilindro), uma parte da energia perdida gerada pelo atrito, faz-se sentir nesse movimento. Cerca de 24% das perdas por atrito, estão diretamente associadas

aos segmentos de pistão, [2]. Sendo assim, uma grande quantidade de combustível estará a ser desperdiçada, com a função de apenas suportar as perdas existentes nesse local, tornando os segmentos de pistão responsáveis por cerca de 4 a 15% do consumo de combustível, [3].

Outro aspeto com elevada importância nos segmentos, é o estudo do movimento do pistão. Durante o curso efetuado pelo pistão, existem dois pontos fundamentais. Sendo estes o ponto morto superior (PMS) e o ponto morto inferior (PMI). Tal como o nome indica, o PMS encontra-se no topo do movimento efetuado pelo pistão, enquanto o PMI, fica na base. Estes dois pontos, são extremamente importantes, porque quando o pistão se aproxima deles, é desacelerado e consecutivamente acelerado, aumentando tanto o atrito como o desgaste dos componentes, já que as velocidades praticadas são demasiado baixas alterando o regime de lubrificação. O ponto que requer maior atenção, será sempre o PMS. Neste momento, além dos fatores mencionados anteriormente, o pistão é forçado a inverter o sentido do movimento por via do processo de combustão, sujeitando-o a uma carga maior, que em termos de atrito, se faz sentir em valores superiores, [11].

2.2.2. Revestimentos em segmentos de pistão

A escolha do material adequado para a produção de segmentos, é ditada pelas condições de trabalho em que estes operam. Resistência à corrosão, elasticidade, e a condutividade térmica, são algumas das propriedades necessárias para a escolha do material, [8]. Atualmente, com a premissa de reduzir as perdas por atrito, e melhorar a performance dos motores de combustão interna, além de novos materiais, são estudados novos lubrificantes, aditivos modificadores de atrito, novas texturas superficiais e ainda novos revestimentos, [4][5]. Relativamente aos segmentos de pistão, a escolha de revestimentos, tem recaído sobre os cerâmicos duros, nomeadamente sobre o nitreto de cromo, CrN. Este material é determinante para a aplicação em larga escala na indústria, já que combina as suas propriedades tribológicas, como a resistência ao desgaste e corrosão a altas temperaturas, dureza elevada, comparando com o material de base geralmente usado nos segmentos, com o baixo custo de produção [6].

Com o aumento das preocupações ambientais sobre a emissão de gases, CO₂, para a atmosfera, aliando com a necessidade de melhorar ano após ano a performance dos motores de combustão interna, o setor da indústria automóvel, tem estado sob enorme pressão, a fim de arranjar soluções que permitisse tal avanço, mantendo ao mesmo tempo os

mesmos níveis de potência. Por isso a tão falada diminuição das cilindradas dos motores (para diminuir o consumo) e a adição de vários componentes (turbos, intercooler, etc) para continuar a manter os mesmos níveis de potência. Estas mudanças também acarretam maiores esforços mecânicos e maiores temperaturas. É esta a razão que justifica também a procura de novos revestimentos, que por um lado possa reduzir o atrito e o desgaste, mas ao mesmo tempo lide bem com condições mais adversas. Desta forma, novos revestimentos têm suscitado atenções para o seu desenvolvimento. Nomeadamente revestimentos tipo *Diamond-like Carbon* (DLC).

2.3. Revestimentos DLC

Desde os anos 90, os filmes DLC, têm despoletado grande interesse, muito devido às suas potencialidades para a aplicação na indústria. Rapidamente as pesquisas mostraram um grande benefício no uso destes revestimentos, combinando propriedades tribológicas de excelência, permitindo uma redução significativa do atrito gerado e do desgaste dos componentes, [12]. Em resumo, este tipo de revestimento, constituído por átomos de carbono, baseia-se na compilação das propriedades tribológicas do diamante, como a dureza elevada, com as da grafite, proporcionando valores de atrito inferiores comparando com revestimentos cerâmicos duros. Antes demais, será então necessário compreender um pouco a base dos DLC.

2.3.1. Carbono

O carbono, é o elemento químico base na microestrutura dos DLC. Este elemento, pertence ao grupo 14 da tabela periódica, apresentando um número atómico igual a 6, ou seja, 6 eletrões, (contendo ainda 6 neutrões e 6 protões), distribuídos pela configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Segundo a regra da configuração eletrónica, a última camada presente no átomo de carbono (camada de valência), permite-lhe a ligação a mais 4 átomos distintos. Este facto, aliado ao raio atómico reduzido que apresenta, possibilita a formação de cadeias de carbono longas.

Apresentando estabilidade no estado sólido a condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, o carbono contém diversos alótropos (substâncias distintas com origem em apenas um elemento químico). De entre estas substâncias distintas, as formadas

naturalmente, são o diamante e a grafite. Embora formadas com base no mesmo elemento químico, apresentam propriedades bastante diferentes. Por um lado, o diamante, apresentando uma aparência translúcida, serve de referência para a escala de dureza dos materiais, sendo conhecido como uma das substâncias com maior dureza. Por outro lado, a grafite, toma as propriedades inversas, com aparência opaca e durezas bastante baixas.

Apesar de este elemento ser o 15º na tabela dos com maior abundância na crosta terrestre e estar presente em praticamente todas as formas de vida, tornando-se imprescindível a esse ponto, o carbono é um dos elementos com maior responsabilidade no aumento da poluição, já que é o que apresenta maior número de compostos químicos, ascendendo a quase dez milhões de compostos, entre eles os tão famosos plásticos e derivados do petróleo, [13].

2.3.2. Ligações entre átomos de Carbono

Como enunciado anteriormente, o carbono apresenta 4 átomos na sua camada de valência ($2s^2 2p^2$). Segundo a regra da configuração eletrônica, a segunda orbital ($2s 2p^1$), para ficar preenchida são necessários 8 elétrons, permitindo ao elemento carbono a ligação com mais 4 átomos distintos. De forma a ser perceptível o entendimento das ligações do carbono, é necessário estudar previamente a sua hibridização. Este conceito implica a fusão de duas orbitais. No caso do carbono, esta fusão dar-se-á entre a orbital s e p , originando as 4 ligações. O carbono, apresentando um número de elétrons igual a 6 na sua forma base, sofre então o processo de hibridização, reorganizando a sua configuração para a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Esta nova configuração, permite assim ao carbono, formar estruturas cristalinas distintas baseadas nas hibridizações possíveis a este elemento, $sp^3 sp^2 sp$ (Figura 2.3).

A primeira hibridização a ser formada, é a configuração sp^3 . Esta ligação, é caracterizada pelas ligações covalentes simples (ligações sigma, σ). Nesta configuração, cada um dos 4 elétrons de valência é destacado para uma orbital hibridizada, dando origem a uma ligação com geometria tetraédrica. As ligações sigma, são bastante fortes, estando presentes na estrutura do diamante, conferindo grande dureza e consistência ao material. Quanto à ligação hibridizada, sp^2 , em vez das 4 ligações sigma, apenas 3 se formam, gerando uma estrutura triangular. No que toca ao último elétron de valência, este permanece na orbital p , verticalmente ao plano onde se insere a estrutura triangular anterior. Esta orbital p , permite

então a criação de uma nova ligação, pi (π), sendo consideradas desta maneira por ligações primárias (ligações mais fracas que as anteriores). Por último, a ligação hibridizada sp^1 , contém 2 elétrons de valência com ligações σ e outros dois com ligações π , gerando uma nova estrutura cristalina, com as ligações sigma dispostas sob uma direção, ‘‘X’’, e as ligações pi, perpendiculares às últimas, sob a direção ‘‘Y’’ e ‘‘Z’’, [14].

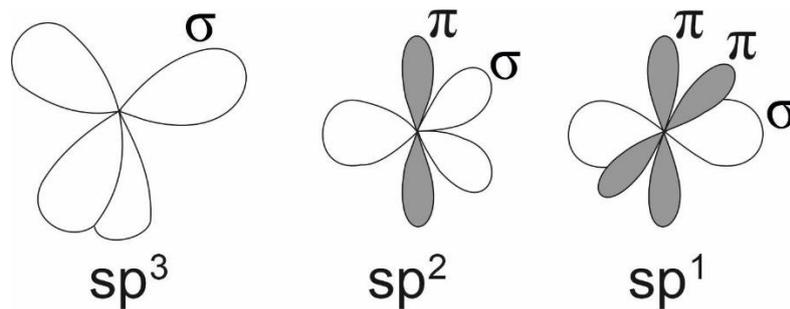


Figura 2.3. Ilustração gráfica das orbitais sp^3 sp^2 sp^1 . Adaptada de [15].

2.3.3. Filmes DLC

Os filmes DLC, são revestimentos que ao longo dos anos têm chamado a atenção dos investigadores, muito por atingirem valores de atrito inferiores a outros revestimentos já implantados na indústria automóvel, assim como por apresentarem boa resistência ao desgaste. Desta forma, observou-se um aumento do seu uso na indústria automóvel, por forma a reduzir as perdas de energia, [16]. Estes filmes, são uma variante dos filmes de carbono amorfo, onde as ligações σ e π , devidas às orbitais sp^3 e sp^2 , reúnem propriedades do diamante e grafite. Aisenberg e Chabot, conduziram uma série de experiências com o intuito de produzir filmes de diamante através de um feixe de iões de carbono, confirmando a formação de filmes de carbono amorfo tipo diamante, o que demarcou o início do estudo sobre estes filmes, [17].

Segundo a norma internacional ISO 2053:2017, os filmes de carbono amorfo, podem ser distinguidos segundo três aspetos, sendo estes, as ligações presentes nos filmes, a percentagem de hidrogénio presente e a adição de outros elementos de liga metálicos (Me) e não metálicos (X). Quanto ao hidrogénio, estes são considerados hidrogenados, quando a percentagem deste elemento ascende a valores superiores a 3%. Abaixo desse valor, são considerados livres de hidrogénio. De entre estes dois últimos grupos, podemos encontrar dois tipos de filmes, baseados nas ligações de carbono existentes. Carbono amorfo, contendo

maioritariamente ligações sp^2 (a-C) ou o carbono amorfo tetraédrico, onde as ligações sp^3 se fazem sentir na sua maioria (ta-C) aproximando-se mais ao diamante, [18].

Considerando todos estes aspetos, foi proposto por Robertson e outros um diagrama ternário, contendo todas as possibilidades de filmes DLC, assim como carbono grafítico e o diamante, (Figura 2.4). Este diagrama, apresenta a distribuição das ligações presentes em cada filme, onde no pico superior, é apresentado o diamante, constituído por ligações sp^3 , e no pico inferior esquerdo, a grafite com ligações sp^2 . No grupo dos DLC, como mostra a figura anterior, é possível observar os filmes hidrogenados (a-C:H e ta-C:H) e ainda os filmes livres de hidrogénio (a-C e ta-C). No pico inferior direito (pico de hidrogénio), é apresentada uma zona onde não é possível a formação de filmes, já que para que ocorressem, era necessário a quebra de ligações C-C, causando a perda de coesão do mesmo, [19].

Segundo B. Schultrich e outros, a densidade dos filmes DLC, está diretamente ligada à quantidade de orbitais sp^3 presentes. Acima dos $2,6 \text{ g/cm}^3$ a presença destas orbitais, ascende acima dos 50%, mas apesar de esta correlação ocorrer para todos os filmes DLC, quer hidrogenados ou livres de hidrogénio, estas percentagens podem não ser vantajosas, dependendo sempre do tipo de aplicação pretendida. Ou seja, se é necessário um filme mais grafítico ou não, [20]. Por fim, para a produção de todos estes filmes derivados do carbono, é realizada através de diversos métodos distintos, onde irão ser apresentadas as tecnologias utilizadas na obtenção dos filmes DLC para este projeto.

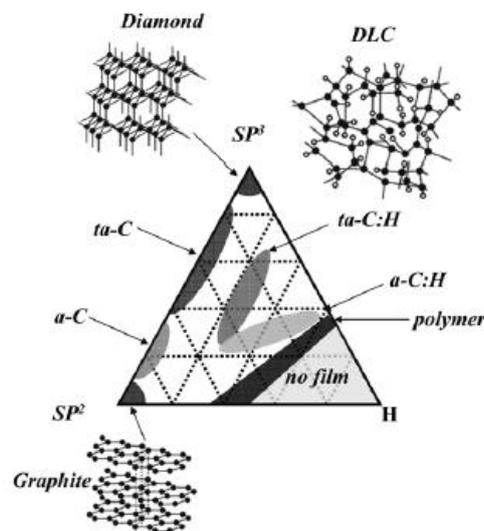


Figura 2.4. Ilustração gráfica do diagrama ternário dos filmes DLC. Adaptada de [16].

2.4. Processos de deposição

2.4.1. Pulverização catódica

As primeiras referências a este processo surgem em meados do século XVIII, quando alguns investigadores verificaram, que ao estabelecer uma descarga elétrica entre dois elétrodos, no interior de uma câmara com atmosfera rarefeita, uma camada fina de material proveniente do cátodo, era depositado lentamente sobre o ânodo e nas paredes da câmara, onde ocorrera o fenómeno. Contrariamente ao esperado, os primeiros estudos realizados, destinavam-se a evitar a ejeção de átomos e a sua deposição na forma de revestimentos. Com isto, apenas em 1877, foram realizadas as primeiras aplicações desta técnica, com o intuito de produzir superfícies espelhadas. Sendo apenas introduzida para aplicações industriais, já no século XX, no fabrico de papéis decorativos revestidos a ouro e prata e posteriormente introduzida na produção de revestimento de moldes para a indústria fonográfica, [21]. Em suma, esta técnica de deposição física a vapor (*PVD-Physical Vapour Deposition*) consiste na ejeção de átomos através do bombardeamento de iões de um gás de descarga (normalmente Árgon). Estes átomos são então transportados no seio de um plasma, condensando na superfície a revestir. Esse arrancamento de átomos do alvo (material para revestir), é devido à colisão de iões produzidos, que com a carga elétrica que possuem, são atraídos até ao alvo. De seguida, os átomos removidos do alvo, com movimento contrário aos iões (produzidos pelo gás), vão ser depositados no substrato (material a revestir). A ejeção de átomos do alvo, só é possível, quando os iões do plasma têm energia e massa suficientes para que ocorra troca de quantidade de movimento. Quanto ao plasma, este necessita de estabilidade, com a intenção de manter o fluxo de ejeção de átomos constante. Isto, só será possível através da manutenção da formação de iões do gás de descarga e da sua energia. Para o fornecimento de energia aos mesmos, são normalmente usadas fontes de energia DC (*Direct Current*). O objetivo deste processo passa então por formar uma película de revestimento fina e homogénea. Por fim, o grande problema, que os investigadores deram conta, passa pela taxa de deposição relativamente baixa, [21][22].

2.4.2. Pulverização catódica de magnetrão

O processo de deposição catódica de magnetrão, também designado por DCMS (*Direct Current Magnetron Sputtering*) e parte integrante do processo de deposição física a vapor (*PVD*), surge com o intuito de resolver os problemas que os processos anteriormente enunciados acarretavam. Além de taxas de deposição baixas a pulverização catódica dídodo apresenta um bombardeamento consecutivo do substrato, por eletrões, originando sobreaquecimento e danos estruturais na câmara de deposição, [23]. Sendo assim, foram introduzidos ímanes atrás do cátodo (alvos). Os ímanes colocados por trás dos alvos, formam um campo magnético semi-toroidal, ionizando de forma eficiente o gás, confinando a descarga numa zona próxima ao alvo (Figura 2.5 b)). A elevada densidade de plasma junto do alvo, promove um decréscimo do potencial de descarga, aumentando então a taxa de deposição exponencialmente, atingindo valores superiores a alguns μm por minuto. Devido ao confinamento eficiente da descarga magnetrão (Figura 2.5 c)), é possível a deposição, por exemplo, de substratos termicamente sensíveis, colocando-o numa zona de baixa densidade de plasma. Contudo, já que a maioria das espécies que chegam ao substrato são neutras, torna-se impossível melhorar as propriedades tribológicas dos filmes durante o processo de deposição, aproveitando o bombardeamento iónico. A forma de atenuar este problema, permitindo o transporte de maior quantidade de iões para o substrato, passou por colocar na parte de trás dos alvos, ímanes com a capacidade de criar campos magnéticos mais fortes, desequilibrando desta forma o sistema de ímanes (Figura 2.5 d)). Neste último caso, como se pode observar, algumas linhas do campo magnético, não são fechadas, permitindo assim, o transporte de iões do gás de descarga, para a zona do substrato e podendo ser captados para bombardear o filme em crescimento aplicando um potencial negativo no substrato denominado por *Bias*, [22][23].

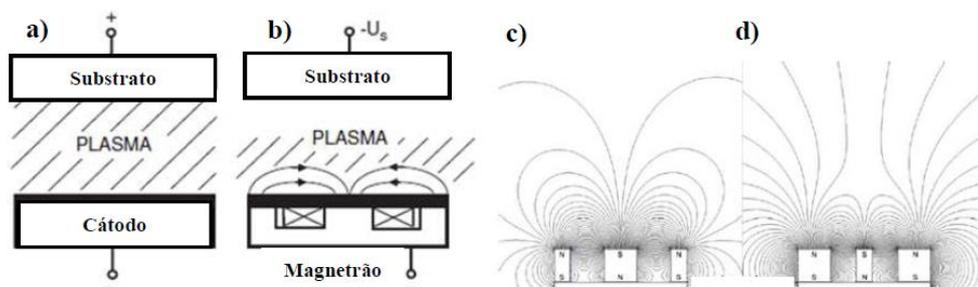


Figura 2.5. Esquema de pulverização catódica, a) DC dídodo, b) DC magnetrão. Linhas de campo magnético, c) equilibrado, d) desequilibrado. Adaptada de [23].

2.4.3. HIPIMS

Nos dias que correm, os processos de deposição de filmes finos, através da técnica de *PVD* são consistentemente utilizados ao nível industrial. Contudo, a procura por filmes com propriedades cada vez mais otimizadas e com melhor performance parece não abrandar. Desta forma, o desenvolvimento de técnicas que permitam controlar diretamente o fluxo de material pulverizado tem vindo a ganhar terreno na investigação. Esta técnica denominada por *IPVD* (*Ionized Physical Vapour Deposition*), baseia-se na ionização do fluxo de material pulverizado, onde maior parte do fluxo de material pulverizado se encontra sob a forma de iões, [24]. Este controlo do fluxo de material pulverizado, permite a sua aplicação numa vasta gama de produtos, como por exemplo, no revestimento de espessura uniforme, de componentes para a indústria microeletrónica.

No caso da técnica DCMS, a energia usada para a ionização, é limitada pelo ponto de fusão do alvo e pela forma como é refrigerado. De forma a solucionar este problema, recentemente foi desenvolvida uma variante do grupo *IPVD*. Esta variante, denominada por *HIPIMS* (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*), baseia-se na aplicação de impulsos curtos, mas com uma densidade de potência na ordem dos KW/cm^2 . Assim, o sobreaquecimento é evitado, mantendo a potência média do cátodo semelhante ao processo convencional ($1\text{-}10 \text{ W}/\text{cm}^2$). Geralmente os pulsos aplicados, são curtos, variando entre 50 e 200 μs , enquanto o período sem pulso é longo, cerca de 0,02s, implicando frequências baixas (500 Hz) e ciclos de serviço próximos de 1%. Todos estes parâmetros, podem variar consoante a fonte usada, o material do alvo, o campo magnético aplicado, da pressão no interior da câmara de deposição e do gás utilizado para este fim, [25].

As fontes de alimentação para esta técnica de impulsos de alta potência (*HIPIMS*), são geralmente baseados numa rede de formação de pulso artificial, operando de modo repetitivo. O gerador de pulso, consiste em um condensador de descarga, conectado e carregado a partir de um circuito de carga através de um interruptor. Este circuito de carga, baseia-se na utilização de uma fonte de alimentação, geralmente DC, juntamente com um elemento de carga. O condensador, C_s (1-50 μF), é então descarregado sobre os elétrodos do dispositivo de pulverização catódica (cátodo), através da indutância L (20-50 μH). Por fim a bobine de indutância, é conectada em série com a descarga do magnetron, reduzindo a taxa de aumento da corrente, a fim de proteger os componentes da fonte de energia (Figura 2.6).

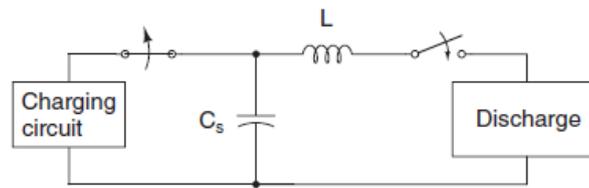


Figura 2.6. Rede LC entre a potência de carregamento, HIPIMS, e a carga de descarga. Retirado de [24].

Quanto à variação temporal da tensão de saída (Figura 2.7), esta sobe rapidamente, no momento da descarga do condensador através do indutor. De seguida, volta a diminuir para valores determinados pela impedância da alimentação elétrica, pelas ligações de descarga e pelas propriedades de descarga de gás, variando a tensão de carga, V_0 em centenas de milhares de Volts, [24].

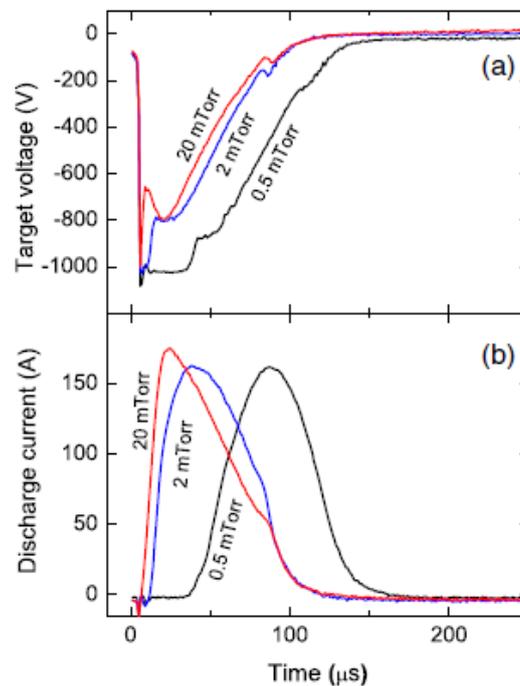


Figura 2.7. Variação temporal da, a) tensão no alvo, b) corrente de descarga, desde o início do pulso HIPIMS a diferentes pressões no gás de descarga. Retirado de [24].

A grande desvantagem no uso desta técnica (HIPIMS), comparando com o uso da anterior (DCMS), consiste na redução significativa da taxa de deposição. Estima-se que a taxa de deposição de materiais metálicos em HIPIMS varia entre 30 e 80% da taxa obtida por DCMS, considerando as mesmas condições de deposição. Esta redução é devida à ionização dos átomos pulverizados junto do alvo. Neste momento, quando ainda sob o efeito do potencial negativo do mesmo, e não tendo energia cinética suficiente para escapar, são

atraídos de volta para o alvo. Neste movimento de regresso ao alvo, se for acumulada energia suficiente, estes átomos têm a capacidade de remover outros átomos do alvo, embora com menor eficiência que o gás de descarga, já que os seus coeficientes de pulverização são distintos. Sendo então, este fenómeno, denominado por ‘‘Self Sputtering’’. Além da ionização dos átomos pulverizados, o facto de em HIPIMS as tensões aplicadas serem bastante mais elevadas que em DCMS, contribui também para uma menor taxa de deposição comparando as duas técnicas, [26][27].

2.4.4. HIPIMS-DOMS

Deep Oscillation Magnetron Sputtering (DOMS), é uma variante do HIPIMS e desenvolvida a partir do MPPMS (*Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering*), utilizada para a produção de revestimentos com alta percentagem em ligações sp^3 , [28]. Desenvolvida nos Estados Unidos, MPPMS, baseia-se na introdução de impulsos com maior duração, 3 ms, dividido em dois segmentos. Um com potência média baixa e o outro com a potência média mais elevada, tal como em HIPIMS. Dentro de cada segmento, é possível então controlar a potência média através de micro pulsos com períodos a variar entre 2 e 16 μ s, conseguindo potências médias até 20 KW e desta forma ser possível variar a taxa de deposição. Contudo, esta técnica traz alguns efeitos negativos, como o aumento da quantidade de arcos formados durante o processo de deposição, que por sua vez podem criar alterações irreversíveis e indesejadas nas propriedades dos filmes pretendidos, [29].

De modo a reduzir as desvantagens da utilização do HIPIMS e do MPPMS, na criação de arcos elétricos, foi desenvolvida uma outra variante, onde os impulsos de tensão são desenhados de forma a reduzir os arcos elétricos evitando as variações bruscas de tensão. Assim, com o uso desta técnica, DOMS, as oscilações de tensão dos impulsos depois de aumentarem até a um valor máximo, regressam a valores próximos de zero de uma forma suave e contínua, [30].

Por outro lado, o uso de DOMS, melhora as propriedades dos filmes DLC, através do aumento da percentagem de ionização do fluxo pulverizado (<85%), aumentando desta maneira a sua densidade e a sua dureza (até 35 GPa), como reportado por Li et al., [31].

2.4.5. Processo de deposição

Com o surgimento do HIPIMS, foi possível proporcionar um aumento na densidade do plasma de deposição, comparando com o DCMS, [32], promovendo então um aumento das propriedades dos revestimentos obtidos. Esta técnica tem sido implementada com sucesso em vários elementos metálicos com energias de ionização entre 6 e 8 eV, [24][26]. Contudo mostrou-se algo ineficaz para elementos com uma energia de ionização maior, como é o caso do carbono (11,6 eV), [33]. Em 2012, foi proposta uma nova estratégia, consistindo no aumento da temperatura dos elétrons, aumentando com isso, a densidade dos filmes até 2,8 g/cm³. Estratégia que implicava a introdução de um novo gás, Néon, na atmosfera de deposição, que até então apenas continha Árgon. Considerando o facto de que a energia de ionização do Néon é superior à do Árgon, 21,56 eV e 15,5 eV, respetivamente, o aumento da temperatura dos elétrons e consequentemente o aumento da fração de ionização das espécies de carbono pulverizado, passaria a ser possível, [34]. Demonstrado por Fábio Ferreira e outros, além dos factos referidos anteriormente, a introdução deste novo gás na descarga (até 50%) induz uma estrutura cada vez mais amorfa e densa nos filmes depositados. Com esta densificação, a dureza dos filmes, sobe de 14 GPa para cerca de 21 GPa (maior percentagem em orbitais *sp*³), implicando aos filmes DLC depositados por DOMS, uma dureza ainda maior. Por outro lado, o aumento da quantidade de Néon no gás de descarga, conduziu a uma diminuição da taxa de deposição de 12,5 nm/min. para 10,5 nm/min.. Quanto às propriedades tribológicas dos filmes DLC obtidos em atmosfera de mistura Ar + Ne, a taxa de desgaste diminuiu para metade comparando com filmes depositados em atmosfera pura de Árgon, [35].

2.5. Tribologia

A Tribologia é um conceito que consiste na análise operacional a problemas de grande relevância económica, como o desgaste, manutenção, fricção, entre outros, a equipamentos técnicos. Em tribologia, apenas o nome é relativamente recente, porque o interesse pelas partes constituintes é bastante mais antigo. Desde o surgimento da roda, até ao mecanismo que era usado para criar o fogo, no Paleolítico, estes componentes já eram pensados e desenvolvidos consoante as necessidades da altura. Resumidamente, a interação entre superfícies, em tribologia, é muito mais complexa do que se imagina. Este conceito, requer o conhecimento prévio em algumas disciplinas, como física, química, mecânica dos

sólidos, mecânica dos fluidos, transferência de calor, ciência dos materiais, lubrificação, conceção de máquinas, design, desempenho, entre outras.

De acordo com algumas estimativas, em 1966, foi estimado que as perdas resultantes pela não realização de estudos tribológicos, atingiu cerca de 4% do PIB nos Estados Unidos. Desde o século XIX, o estudo tribológico tem sido importante em diversas indústrias, onde o próprio conceito implica o movimento relativo entre superfícies, como é o caso da indústria automóvel, da ferrovia, da aviação, etc., com o propósito de minimizar as perdas resultantes da fricção e desgaste, levando a um aumento na eficiência, desempenho e fiabilidade dos componentes, [36].

No caso da indústria automóvel, a minimização do atrito e do desgaste gerados por fricção, é um grande aliado para o futuro dos motores de combustão interna. Com o aumento da pressão por questões ambientais, nomeadamente na redução das emissões de CO₂ para a atmosfera, em par com a necessidade de aumentar a eficiência económica, tornam o estudo tribológico cada vez mais importante e intenso neste setor. Um dos pontos com maior relevância a este nível, é o estudo do movimento relativo entre os segmentos de pistão e a camisa do cilindro, sendo um dos responsáveis por grande parte das perdas por fricção durante o funcionamento de um motor de combustão interna, como enunciado anteriormente no capítulo 2.1.1.

Neste movimento relativo, são considerados então três corpos em contacto permanente, sendo eles, a camisa do cilindro, a superfície do revestimento aplicado nos segmentos de pistão (estudados no capítulo 2.1) e ainda a película de óleo de lubrificação entre os outros dois corpos.

2.5.1. Camisa do cilindro

A camisa do cilindro, é um dos componentes com maior importância do motor de combustão interna. No seu interior, estão contidos, tanto os segmentos de pistão, como o próprio pistão (Figura 2.8).

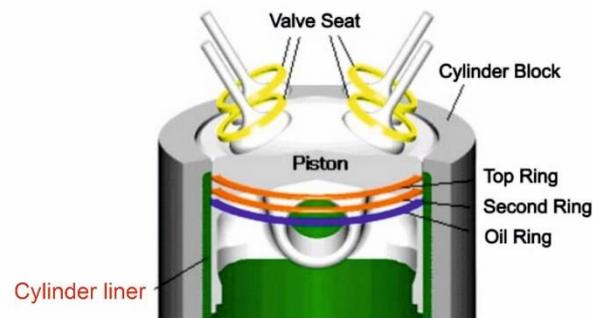


Figura 2.8. Seção de corte transversal de um cilindro referente a um motor de combustão interna. Adaptada de [37].

Este componente, além de permitir a existência de uma película de óleo de lubrificação ao longo do movimento do pistão, conjuga duas outras funções. Devido às condições de trabalho de um motor de combustão interna, temperatura e pressão elevada, a camisa do cilindro é responsável, tal como os segmentos de pistão, pela transferência de parte do calor gerado na combustão para o líquido refrigerante e ainda pelo isolamento da câmara de combustão, evitando fugas dos gases de escape para outro compartimento do motor, [37].

As propriedades tribológicas, são na verdade a grande referência para a escolha do material adequado para o fabrico destes componentes. Segundo J. R. Davis, a maioria das camisas do cilindro são produzidas em ferro fundido cinzento, [38]. Conhecido pelas suas propriedades tribológicas, particularmente na resistência ao desgaste e na redução de atrito, este material apresenta na sua microestrutura, incidências de ferrite e flocos de grafite numa matriz de perlite. A presença de grafite na sua microestrutura, confere ainda a este material propriedades lubrificantes, sendo considerado um lubrificante seco, tornando-o extremamente apetecível para estas aplicações, [39]. Apesar das propriedades tribológicas de excelência, o ferro fundido cinzento, apresenta valores de resistência mecânica um pouco baixa, comparando com os materiais usados nos restantes componentes. Desta forma, a introdução de outros elementos de liga a este material, como o níquel, crómio, cobre ou molibdénio, são necessários, [38]. Além disso, este material conjuga ainda boa condutividade térmica e capacidade de absorção de vibrações com baixo custo de produção, [40].

2.5.2. Texturização superficial em camisas de cilindro

Como identificado anteriormente, tanto os segmentos de pistão, como a camisa do cilindro, são componentes que contribuem diretamente para as perdas mecânicas de um motor. Desta forma, a topografia da superfície da camisa do cilindro, é identificada como um dos fatores significativos que influenciam o desempenho de um motor no que diz respeito ao atrito, desgaste e consumo de óleo, tornando então a texturização da superfície deste componente, alvo de grandes estudos, [41]. Atualmente na indústria, é usado um processo de texturização na superfície interna da camisa do cilindro, denominado por *honing*. Este processo (Figura 2.9), consiste em criar pequenos sulcos na parede interna da camisa do cilindro, através de uma ferramenta de abrasão (diamante ou carboneto de silício, SiC). Por sua vez, estes sulcos, gerados num equipamento giratório, tomam a forma geométrica de um losango, cuja função passa pela retenção de óleo de lubrificação ao longo da parede. E assim, o movimento do pistão no interior do cilindro, é realizado contendo sempre uma película de lubrificação. Para a formação do *honing*, é necessário a introdução de diversos parâmetros, como o diâmetro do cilindro, o seu comprimento, a profundidade dos sulcos pretendidos e também o ângulo com que são formados. Quanto ao ângulo de *honing*, este deve ser sempre superior a 20° , sendo que geralmente são usados ângulos entre 40° a 50° , [42].

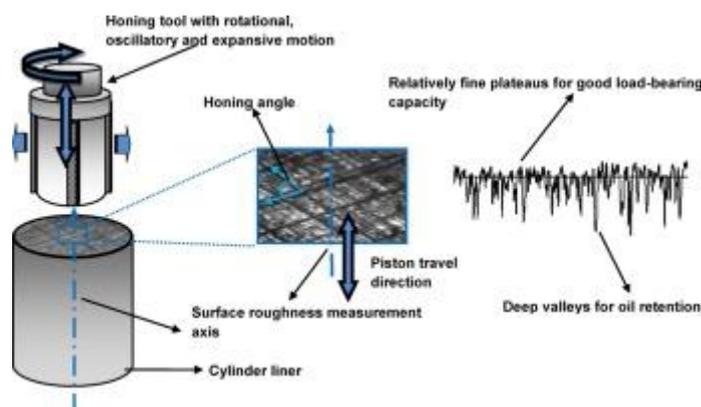


Figura 2.9. Processo de *Honing*. Adaptada de [41].

2.5.3. Regime de Lubrificação

A lubrificação de mecanismos é usada há centenas de séculos, tornando-se fundamental à sobrevivência da humanidade. Lubrificantes naturais, como a saliva ou o líquido sinovial, são exemplos de lubrificantes que nos auxiliam na nossa alimentação e

locomoção, facilitando a mastigação e reduzindo o desgaste das nossas articulações, respetivamente. No antigo Egipto, a lubrificação era usada no deslocamento dos blocos de pedra para a construção das grandes pirâmides, enquanto os Romanos lubrificavam os eixos das suas carruagens. Antigamente, os óleos lubrificantes eram produzidos com origem animal ou vegetal, mas com a revolução industrial, a dependência da máquina levou ao crescimento exponencial de lubrificantes derivados do petróleo. Geralmente, são constituídos por cerca de 70 a 90% de óleo de base, sendo o restante aditivos, introduzidos desde os anos 20. Desde então, com a procura crescente, enormes investimentos têm ocorrido para o seu desenvolvimento, melhorando as suas propriedades de forma a satisfazer o presente e o futuro em questões ambientais, assim como do próprio consumidor. Quanto aos óleos de base, estes conferem as propriedades primárias ao lubrificante, como a viscosidade, estabilidade térmica, volatilidade, entre outros. Por outro lado, os aditivos conferem o reforço das propriedades primárias, consoante a aplicação desejada, como o caso dos aditivos modificadores de atrito. A principal função do uso de lubrificante passa pela redução do atrito, promovendo a facilidade de movimento e a durabilidade dos componentes, uma vez que o desgaste também diminui. Além dessa função, a limpeza e o arrefecimento são também funções adotadas pelos lubrificantes. Dependendo da aplicação podem assumir formas distintas. Podem ser usados lubrificantes sólidos (exemplo da grafite), semi-sólidos (exemplo da massa consistente) e líquidos (exemplo do óleo de lubrificação automóvel), [43].

Nos óleos de lubrificação, a propriedade que garante a redução de atrito, é denominada por viscosidade (unidades em mPa.s). Esta propriedade é influenciada pelas condições de trabalho, isto é, com o aumento da temperatura, a energia disponível no lubrificante torna-se superior, diminuindo a sua densidade e conseqüentemente também a sua viscosidade, [44].

De maneira a uma melhor escolha na seleção dos lubrificantes e dos materiais, para contactos onde a lubrificação seja essencial, era necessário um estudo aprofundado da interação do óleo com a superfície dos materiais. Em 1902, Stribeck R. introduziu um método de análise da variação do atrito com a lubrificação. Mais tarde, em 1914, Ludwig Gumbel, sintetizou os resultados obtidos por Stribeck, numa única curva em função de parâmetros adimensionais (curva de Stribeck, Figura 2.10), tornando-a numa visão geral da variação de fricção em toda a gama de regimes de lubrificação, incluindo o regime

hidrodinâmico, misto e de fronteira, [45]. Mais tarde, Mayo Hersey, mostrou que o atrito devido ao cisalhamento viscoso era função única do produto da viscosidade (η), pela velocidade de escorregamento (M), dividido pela carga média na área de contacto (P), denominada desde então por parâmetro de *Hersey*, [46].

Usada para explicar os fenómenos de fricção em contactos lubrificados, na curva de Stribeck (Figura 2.10), para valores de *Hersey* elevados, o coeficiente de atrito é linearmente ascendente, devido à lubrificação por película fluida. Este aumento do coeficiente de atrito, está diretamente relacionado com as forças de arrastamento viscoso (regime de lubrificação hidrodinâmico). Quando a carga aumenta, ou a viscosidade do óleo (efeito da temperatura) e/ou a velocidade diminui, o valor de *Hersey* também ele diminuirá. Com esta diminuição, a película de lubrificação torna-se mais fina, levando a um decréscimo do atrito até valores mínimos (regime misto). Para valores cada vez menores, é ainda mais reduzida, ocorrendo um aumento do coeficiente de atrito. Este aumento é caracterizado pela diminuição da viscosidade e/ou da velocidade do sistema. Uma redução mais acentuada do valor de *Hersey*, leva ao regime de lubrificação de limite ou fronteira. Este regime, é caracterizado pela diminuição mais acentuada da viscosidade e/ou da velocidade, diminuindo a espessura da película de lubrificação. Com a película cada vez mais fina, neste regime, surge o contacto mecânico entre os dois corpos, resultando em valores de atrito bastante elevados, comparando com os regimes descritos anteriormente, como descrito por Ludema (1996), [48].

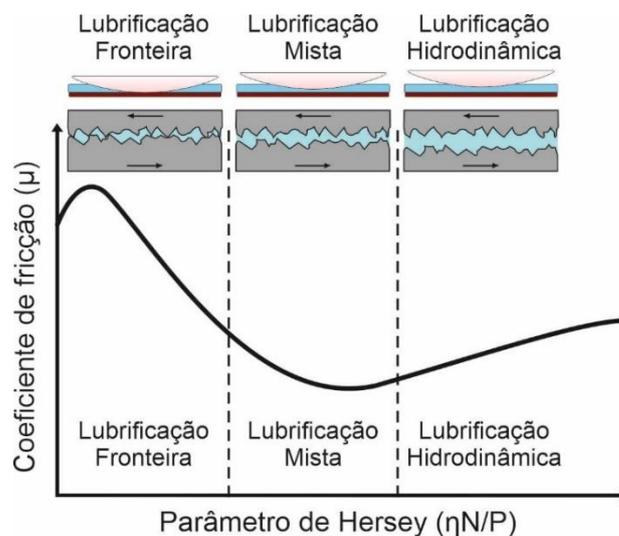


Figura 2.10. Curva de Stribeck. Variação do coeficiente de fricção em função do parâmetro de Hersey e regimes de lubrificação. Adaptada de [47].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todo o processo experimental desenvolvido para a caracterização tribológica avançada de revestimentos DLC, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna, será apresentada nesta secção de forma cronológica. De referir que o desenvolvimento deste tema, teve por base a o estudo efetuado no ano anterior, por Ferreira F. (2020), nomeadamente nos processos de deposição, como no tratamento superficial (*Honing*) dos anéis usados nos testes tribológicos (*Block-On-Ring*), [18]. Realçando ainda, a parceria entre instituições, nomeadamente, o Departamento de Engenharia Mecânica, (DEM), da Universidade de Coimbra, (UC), e o Instituto Pedro Nunes, (IPN), disponibilizando este último o, equipamento “*Scanning electron microscope*”, (SEM) possibilitando a realização e desenvolvimento do tema em discussão. Em suma, no estudo científico no desenvolvimento do tema em questão, foram realizadas duas etapas distintas. A primeira etapa referente à deposição dos filmes DLC, contemplando todos os processos e técnicas usadas para a sua realização. Por último, e não menos importante, a segunda etapa referente aos testes tribológicos efetuados para as deposições realizadas na etapa anterior, simulando então os segmentos de pistão de um motor de combustão interna, (ICE).

3.1. Deposição de DLC

3.1.1. Preparação de substratos a depositar

A preparação dos substratos é de extrema importância para a adesão do revestimento, tentando evitar ao máximo posteriormente a sua desagregação.

Em primeiro lugar foi necessário polir todas as amostras a ser revestidas (substratos em aço AISI D2 com as dimensões de 2,5 cm de diâmetro e altura de 0,8 cm), de forma a ser obtida uma superfície completamente espelhada e isenta de riscos. Para isso, as amostras sofrem um processo de polimento através do uso de um equipamento, com um prato circular e movimento rotacional, onde é possível colocar nele uma folha de lixa de água ou de pano. Este equipamento permite-nos controlar a velocidade de rotação do prato assim como da irrigação do mesmo através de uma torneira de caudal regulável.

Inicialmente para as amostras, ainda em bruto e após corte, é usada uma lixa de granulação 240, fazendo passar a amostra por um ponto fixo no prato. Após todos os riscos presentes na amostra se encontrarem orientados apenas sob a direção pela qual se está a lixar, pode-se passar para a seguinte lixa, sendo neste caso a 320 de granulação, mudando também perpendicularmente a direção de lixagem, por forma a uma melhor visualização da alteração da orientação dos riscos na superfície.

Este processo é repetido por mais 3 vezes, usando gradualmente as lixas de água com granulação 600, 800 e 1200. Terminado este processo com lixa de água e verificando - se uma superfície totalmente riscada (Figura 3.1 a)), segue-se para o próximo passo no polimento de modo a obter uma superfície espelhada.

Para a obtenção de uma superfície espelhada é necessário, o recurso a uma solução de cristais de diamante e um pano de polimento. Em primeiro lugar, para polir, começou-se com uma solução de cristais de diamante com diâmetro igual a 6 μm . Neste passo, faz-se passar a amostra pelo prato criando movimentos circulares contrários ao movimento do prato. Este processo é realizado até se obtida uma superfície isenta de riscos, embora um pouco baça, mas já algo espelhada. Por fim, no último passo, foi usada uma solução, também de cristais de diamante, desta vez de 3 μm . O mesmo procedimento, descrito anteriormente, foi efetuado originando uma superfície lisa e completamente espelhada (Figura 3.1 b)).

Após terminar o processo de polimento, é necessário fazer uma limpeza das amostras, por forma a remover quaisquer impurezas presentes nas suas superfícies. Este processo é realizado com pouca antecedência ao processo de deposição de revestimento, uma vez que o armazenamento das amostras aumenta a possibilidade de contaminação na sua superfície. Em seguida, após o processo de limpeza, qualquer manuseamento de amostras, terá de ser realizado com recurso ao uso de uma pinça, de modo a não ciar danos e/ou contaminação das superfícies.

Para a limpeza das amostras, foi usada uma máquina de ultrassons, na qual se colocaram as amostras dentro de um copo de precipitação, numa primeira fase com acetona, durante 15 minutos. De seguida com etanol e terminando com água destilada, durante o mesmo período de tempo. Daqui as amostras são coladas no porta-substratos, através de cola

de prata (99,9%), garantindo assim a condução elétrica entre o porta-substratos e as amostras.

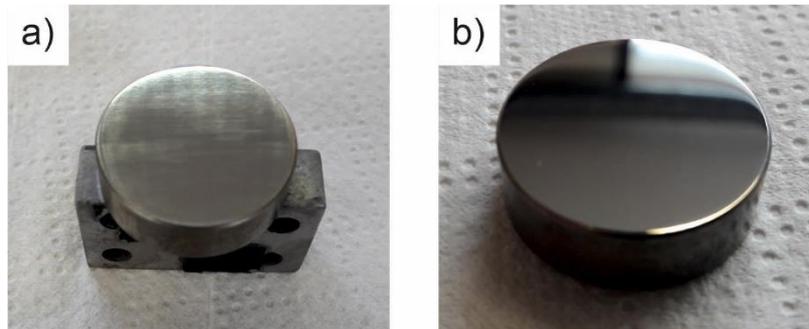


Figura 3.1. Amostras de aço AISI D2, a) antes de polir, b) polidas.

3.1.2. Equipamento de deposição

Para o processo de deposição, foi usada uma câmara de deposição de forma cúbica, de construção em aço inoxidável de alta resistência e com 400 mm de aresta, de marca *Hartec* (Figura 3.2). Este equipamento, contém numa das faces, uma porta de forma a aceder com facilidade ao seu interior, onde conta com o suporte para o porta-substratos, previamente preparado com as amostras a revestir, promovendo o seu movimento de rotação e assim uma deposição com maior uniformidade. Este equipamento contém ainda, dois cátodos, sendo um deles removível e outro fixo, onde foram colocados os alvos de grafite e de crómio, respetivamente. Ambos os cátodos são refrigerados a água, através de tubos ligados na face exterior da câmara de deposição, correspondente a cada um. Por fim, conta ainda com uma janela na porta de acesso ao interior da câmara de deposição, por forma a visualizar o estado do plasma aquando da deposição, com uma bomba primária de vácuo para iniciar o processo de limpeza, um sistema de conduta de vácuo com recurso a uma turbina de maneira a aumentar a grandeza do vácuo inicial e ainda por uma *shutter* metálico cuja função é a de tapar um dos alvos durante o processo de limpeza e deposição referente ao outro alvo.

Acoplado ao equipamento de deposição, está ainda um sistema de vácuo. Este é constituído por uma bomba mecânica rotativa Pfeiffer DUO 20M, realizando o vácuo primário, e por uma bomba turbo molecular Pfeiffer TMU 521, responsável pela realização do alto vácuo. Para a leitura da pressão no interior da câmara de deposição, foi usada uma sonda Pfeiffer Single Gauge. Existe ainda uma válvula de fuga servo-assistida, permitindo

introduzir e controlar o gás de descarga, Ar (99,99%), através de um sistema de manipulação de gases.

No Anexo A, podem ser vistas as tarefas de limpeza, manutenção e aferição tanto do equipamento usado para a deposição, como também de todos os outros equipamentos que complementam a formação dos filmes, como o sistema de vácuo, refrigeração, o equipamento de introdução de gases no interior da câmara de deposição e ainda todas as fontes de alimentação usadas.



Figura 3.2. Equipamento de marca *Hartec*, usado para as deposições dos filmes.

3.1.3. Processo de Deposição

Para o estudo aqui retratado, foram efetuados quatro filmes distintos, sendo eles três DLC e um outro para efeitos de comparação em Nitreto de Crómio, CrN. Para o efeito, foi colocado no interior da câmara de deposição, dois alvos (dimensões de 15x15 cm) de materiais distintos. Um deles, associado ao cátodo fixo, constituído por carbono com uma pureza de 99,95%, sendo aplicado para os filmes DLC. O outro alvo estando associado ao cátodo removível, é constituído por Crómio com uma pureza de 99,99%. Este último alvo foi então utilizado para a formação de uma intercamada nos filmes DLC, de forma a aumentar a adesão dos filmes e ainda para a formação do filme de CrN para comparação, como referido anteriormente. Depois de realizadas as tarefas de preparação limpeza e montagem, o porta-substratos é colocado no interior da câmara de deposição, mantendo-o a uma distância de 80 mm dos alvos e posteriormente colocado a girar com uma velocidade

de rotação de cerca de 23,5 rpm. Terminados estes processos, a porta do equipamento é fechada e o processo de deposição propriamente dito é iniciado.

3.1.3.1. Vácuo

O processo de vácuo, é efetivamente o primeiro passo para a realização das deposições de filmes. Para isso é necessário selar o interior da câmara de deposição, do exterior, através de 3 parafusos colocados na porta de abertura. Este processo de vácuo é realizado com o auxílio de dois sistemas distintos, já referidos anteriormente, onde em primeiro lugar, é utilizada uma bomba primária, até uma pressão de baixo vácuo. Quando a pressão atingir valores próximos de $5,0 \times 10^{-1}$ mbar, é fechada a válvula que conduz a esta primeira bomba, e aberta uma outra, correspondente ao alto vácuo. Este último, consiste em fazer passar o fluxo por uma turbina, e assim aumentar a pressão para valores de $6,5 \times 10^{-6}$ mbar.

3.1.3.2. Processo de Limpeza

Este processo tem como objetivo a eliminação de impurezas que possam restar, tanto na superfície dos substratos como nos alvos. Uma vez que existem dois alvos no interior da câmara de deposição, é necessário recorrer à limpeza de ambos, contudo, o processo de limpeza dos alvos de Crómio e de Carbono, embora um pouco semelhantes, acabam por se distinguir em alguns passos intermédios, pelo que este processo não será efetuado em simultâneo para ambos os alvos. Em suma, a limpeza dos alvos, consiste basicamente em colocar o shutter à frente do alvo pretendido para limpeza e ligar a fonte correspondente a esse mesmo alvo.

Para o alvo de Carbono, nas deposições DLC, é usada a fonte DOMS, a uma pressão de 0,8 Pa, durante 5 minutos. Enquanto, para o alvo de Crómio, é usada uma fonte DC à potência de 250W, pressão de 0,3 Pa e duração, de 60 minutos. Para a limpeza dos substratos, é usada uma fonte pulsada a uma pressão de 0,3 Pa, produzindo um pulso de frequência, 120 KHz e 1616 ns de intervalo. A limpeza dos substratos, ocorre em simultâneo com a limpeza do alvo de Crómio, devido à sua duração temporal e os parâmetros de limpeza serem os mesmos. Depois de terminado, o processo aqui descrito, todas as fontes são desligadas e é conectado o cabo correspondente à BIAS (polarização do substrato), no equipamento de deposição.

3.1.3.3. Deposição do filme de intercamada e DLC

Depois de todos os processos de preparação, testagem de equipamentos e limpeza das superfícies, tanto dos substratos como dos alvos, entramos na fase de deposição dos filmes pretendidos. Nesta fase, admitindo que todos os processos anteriores foram efetuados com o máximo rigor, qualquer erro de *timing* ou mesmo qualquer parâmetro mal introduzido, provocará alterações na composição do filme, assim como a falha do mesmo, posteriormente. A primeira fase dentro do processo de deposição, é a realização de uma intercamada, com o objetivo de promover o aumento da adesão do filme DLC, a efetuar de seguida, ao substrato, prevenindo assim falhas de desagregação dos filmes, durante os testes a realizar. Esta intercamada, é constituída por duas camadas distintas, a primeira, referente a apenas a Crómio para adesão, enquanto, que a segundo se refere a CrN, com o objetivo de suporte ao filme de DLC. Ambas a camadas, possuem uma espessura aproximadamente de 400 nm e são depositadas com o recurso ao uso da fonte DCMS (*Huttlinger PFG 7500 DC*), em atmosfera de plasma de Árgon puro (camada de adesão) e mistura de Ar + N₂, (camada de suporte), com uma pressão de 0,3 Pa e 1200W no alvo de Crómio.

Na realização dos filmes DLC, foi usada a fonte DOMS, com $t_{on}=6 \mu s$, $T=130 \mu s$ e $D=1800 \mu s$. Foi usada uma potência média de $P_a=1300 W$ e um BIAS de $-80 V$. Foram então realizados três filmes DLC distintos, variando a percentagem de Néon na mistura com o Árgon, pertencente à atmosfera de deposição, em simultâneo com a redução da percentagem de Ar, de modo a manter a pressão estável, em 0,8 Pa. Posto isto, foram obtidos filmes DLC com 0%, 25% e por fim 50% Ne na atmosfera de plasma.

Para efeitos de comparação posterior, em testes, foi efetuado também, um filme de Nitreto de Crómio, CrN, pela fonte DCMS, desta feita, recorrendo a uma mistura de Ar + N₂ em atmosfera de plasma, com um caudal gasoso de 68 sccm, a uma pressão de 0,3 Pa e uma potência de 1200 W no alvo de crómio, tendo sido obtidos revestimentos, tanto DLC como de CrN com cerca de 900 nm de espessura.

Na Tabela 3.1, é possível observar os valores dos parâmetros, retirados durante a deposição dos filmes DLC, verificando a sua inserção nos padrões estabelecidos para o efeito. Na tabela encontram-se diversos parâmetros, onde, V_p corresponde ao valor de voltagem de pico, I_p a corrente de pico, P_p a potência de pico e por fim F_1 a frequência. Estes valores forma retirados com um intervalo de tempo com menor grandeza no início do

processo, progredindo para intervalos maiores até ao fim do mesmo. Além disso, a formação de arcos elétricos, é outro ponto com grande relevância. Estes fenómenos provocam alterações irreversíveis aos revestimentos que se pretendem, quando ocorrem ao longo de grandes períodos de tempo. Desta forma, a sua monitorização deve ser sistemática, com a possibilidade de contornar este problema reduzindo a potência da fonte ou variando a quantidade de Árgon no interior da câmara de deposição. Estas variações devem ser efetuadas dentro de limites que não impliquem modificações significativas nos filmes. Ao ser verificado a paragem destes fenómenos, a normalização dos parâmetros deve ser imediata. Desta maneira o processo de deposição dar-se-á por concluído.

Tabela 3.1 – Parâmetros experimentais para a deposição dos filmes DLC a uma pressão de 0,8 Pa.

Ne (%)	Vp (V)	Ip (A)	Pp (Kw)	Fi (Hz)
0	1384	76,1	105	247
25	1365	90	123	261
50	1349	96	130	266

3.1.1. Técnicas de caracterização dos filmes

Nesta secção, serão abordadas as técnicas de análise de caracterização dos filmes depositados, sendo eles, três DLC e um de CrN. Destas análises, as propriedades retiradas, são as mais importantes para o estudo aqui elaborado, retirando conclusões em função dos resultados obtidos posteriormente. Para este efeito, as análises foram executadas em amostras de silício depositadas com os filmes pretendidos, simultaneamente às amostras efetuadas para os testes tribológicos, com a exceção da medição do ângulo de contacto. Este último teste de caracterização, foi executado com as amostras de aço (AISI D2) revestidas. Quanto aos restantes testes, como dito anteriormente, foram usadas amostras de silício devido à sua fragilidade, ajudando na preparação de cada amostra para os testes necessários, devido à facilidade com que este material fratura.

Quanto à análise dos resultados obtidos para os testes de caracterização, estes serão efetuados na secção dos resultados, discutindo todos os aspetos em detalhe.

3.1.1.1. Micrografias SEM (*Scanning Electron Microscope*)

O microscópio eletrónico de varrimento, SEM, é um microscópio com a capacidade de ampliar objetos menores que 1 nm. Este equipamento permite obter micrografias bastante detalhadas, tanto de materiais biológicos como não biológicos. O seu funcionamento consiste na emissão de um feixe de eletrões, que posteriormente interagem com os átomos da superfície, a diversas profundidades, emitindo sinais elétricos. Simultaneamente à emissão dos sinais elétricos emitidos, o computador interpreta-os e forma uma micrografia da superfície em teste.

3.1.1.2. EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

O equipamento anterior (SEM), além de permitir visualizar as micrografias das superfícies de objetos relativamente pequenos, permite também calcular a percentagem atómica de cada elemento presente na amostra.

3.1.1.3. Teste de dureza (nano indentação)

Para a realização dos testes de dureza foi utilizado o equipamento de medição MicroMaterials NanoTest, com um indentador de diamante Berkovich (módulo de Young de 1040 GPa e um coeficiente de Poisson de 0,07). Este teste consiste em aplicar uma carga, de neste caso de 10 mN ao indentador, fazendo-o penetrar na superfície da amostra de silício, garantindo uma profundidade de indentação inferior a 10% da espessura do filme. Esta tarefa é efetuada 16 vezes para cada amostra, retirando posteriormente a valor da dureza do material, considerando o tamanho da indentação criada pelo indentador na superfície da amostra em teste.

3.1.1.4. Medição do ângulo de contacto

Os estudos das propriedades tribológicas na interação sólido-líquido são fundamentais para entender o comportamento tribológico em regimes de lubrificação mistos e/ou hidrodinâmicos. Uma das abordagens mais comuns para avaliar essas propriedades na interface sólido-líquido, é a medição do ângulo de contacto.

Esta análise consiste em verificar o comportamento de um líquido em interação com uma superfície. Desta forma, é possível determinar o ângulo de contacto entre os dois corpos. Neste caso, esta análise serviu de comparação entre os filmes depositados, deixando

cair uma gota do óleo de lubrificação usado nos testes tribológicos (PAO 8), sobre a amostra de aço revestida (Figura 3.3). Assim, foi calculado o ângulo de contacto líquido-superfície cerca de 0,06 segundos após o contacto entre os dois corpos. A comparação destas interações permite distinguir a forma como o óleo usado molha cada superfície.

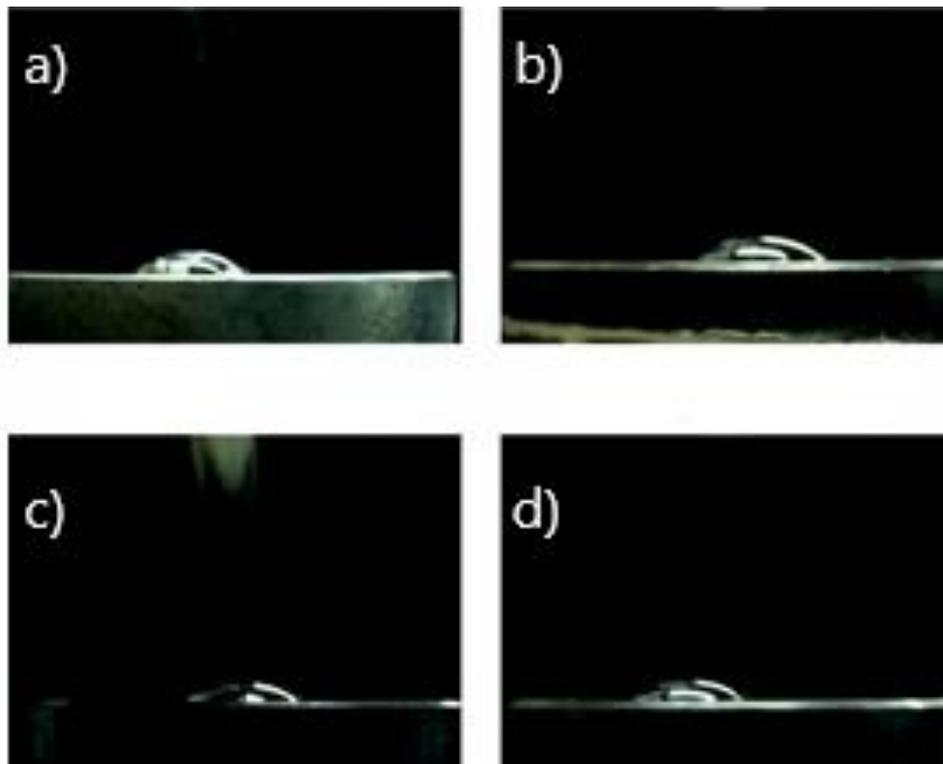


Figura 3.3. Imagem de uma gota de óleo PAO 8 sobre a superfície dos filmes, a) CrN, b) DLC 0% Ne, c) DLC 25% Ne, d) DLC 50% Ne.

3.2. Tribologia

Estudando os mecanismos de atrito entre superfícies, a Tribologia é uma ciência aplicada em grande escala na indústria. Procurando as melhores propriedades tribológicas dos materiais, o seu principal objetivo passa pela redução do atrito, promovendo desta forma a diminuição do desgaste dos componentes e consequentemente o aumento da sua vida útil. Um dos exemplos da sua aplicação é o estudo dos segmentos de pistão. Neste caso, o objetivo está ligado ao aumento do desempenho do motor com a redução do atrito entre estes componentes e a parede interna do cilindro, onde grande parte das perdas se fazem sentir.

3.2.1. Block-on-ring

A fim de melhor entendimento do mecanismo de atrito, através de testes tribológicos, nos segmentos de pistão, o estudo do PMS (Ponto Morto Superior) torna-se completamente insubstituível. Neste ponto situado no topo do movimento efetuado pelo pistão, as forças aplicadas ao pistão aquando da combustão, forçam-no a inverter o sentido do seu movimento, desacelerando e acelerando. Estes fenómenos, proporcionam então um aumento das forças de atrito, já que as velocidades praticadas pelo pistão nas proximidades a este ponto são extremamente baixas, contribuindo para o aumento do atrito e do desgaste dos componentes.

Para a realização dos testes tribológicos, simulando ao máximo as condições de trabalho do segmento de pistão no ponto referido, PMS, foi usada uma montagem de *Block-on-ring*. Estes testes consistem em simular o contacto existente entre um segmento de pistão e a parede interna do cilindro. No caso da montagem usada, o bloco (*block*) simula o segmento de pistão através do uso das amostras depositadas. Quanto ao anel (*ring*), este replica a parede interna do cilindro através de um anel cortado de um motor de combustão interna. Nesta configuração, torna-se ainda possível o estudo dos mecanismos de atrito em diferentes regimes de lubrificação, com a variação da velocidade relativa entre os dois corpos, assim como com a introdução de temperatura durante os testes tribológicos.

3.2.2. Preparação do equipamento para ensaios tribológicos

Uma vez que o interesse de estudo deste projeto, passava pela análise do comportamento dos diversos filmes depositados em condições de lubrificação distintas, variando tanto a velocidade de rotação como a temperatura aplicada ao sistema, foi necessário fazer algumas aplicações ao equipamento usado para a montagem *Block-on-ring*. Este equipamento, consiste num torno elétrico, onde o anel é fixado ao seu cabeçote de rotação. Uma vez necessária a introdução de temperatura ao sistema, as restrições de espaço não permitiam a fixação direta do anel ao equipamento. De forma a colmatar estas restrições de espaço, foram desenhadas duas peças através do software de modelação 3D Inventor, um veio e um porta-anel (Figura 3.4), que posteriormente foram maquinadas em aço de construção ligado (cromo-níquel-molibdénio) pré-tratado FR3, conferindo maior resistência à fadiga e ao desgaste. Na fixação do veio ao porta-anel, foi selecionada uma porca de eixo

(M15x1) através do catálogo do fabricante SKF. Para melhor visualização das peças maquinadas, os desenhos técnicos referentes podem ser encontrados no Anexo B.

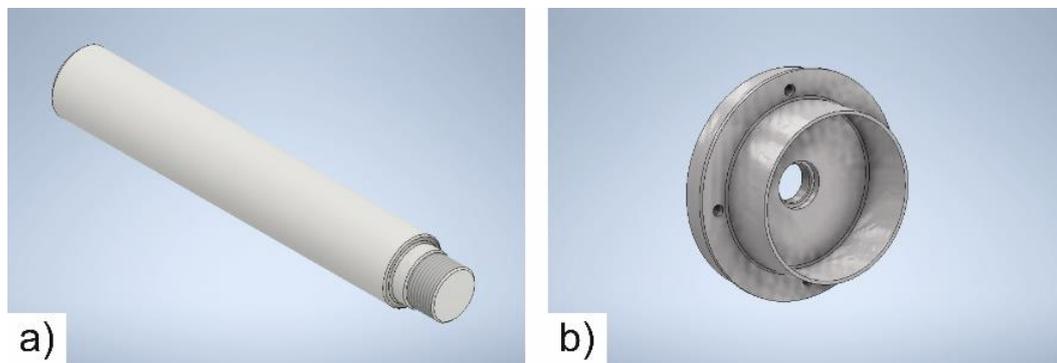


Figura 3.4. a) veio maquinado para fixação do anel e porta-anel ao torno elétrico, b) porta-anel com copo para introdução de temperatura, por radiação, ao sistema.

Preparado o sistema de fixação do anel no equipamento, era possível então preparar uma outra montagem. Desta feita, o sistema de adição de temperatura. Este sistema baseou-se na adição de temperatura ao anel, através de radiação emitida por três lâmpadas de halogéneo de 12V, ligadas em paralelo. Como mostra a Figura 3.5. a) Simulação em modelação 3D, da montagem do sistema de adição de temperatura e das peças maquinadas (veio e porta-anel)., o sistema de temperatura foi preparado através de uma panela de alumínio por forma a facilitar a sua preparação para a montagem, uma vez que este material exhibe alguma ductilidade, permitindo a furação para fixação das lâmpadas com alguma facilidade. Este sistema foi então fixo à estrutura do torno, tendo sido imobilizado desta forma, garantindo toda uma operação segura na realização dos testes tribológicos.

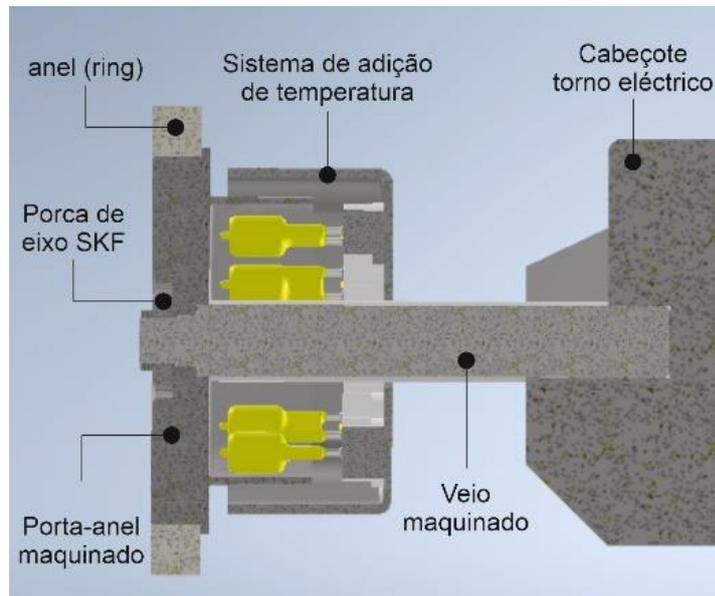


Figura 3.5. a) Simulação em modelação 3D, da montagem do sistema de adição de temperatura e das peças maquinadas (veio e porta-anel).

Por forma a criar um controlo de temperatura no sistema, foi realizada uma instalação elétrica com controlo de luminosidade através de um *dimmer*. Para o efeito, foi então necessário também o uso de um transformador que permitisse a redução do potencial (230/12V). O circuito elétrico correspondente é apresentado na Figura 3.6. Quanto à leitura da temperatura, esta foi realizada através do uso de um leitor digital, com a fixação de um termopar fabricado em bronze e em contacto direto com o anel.

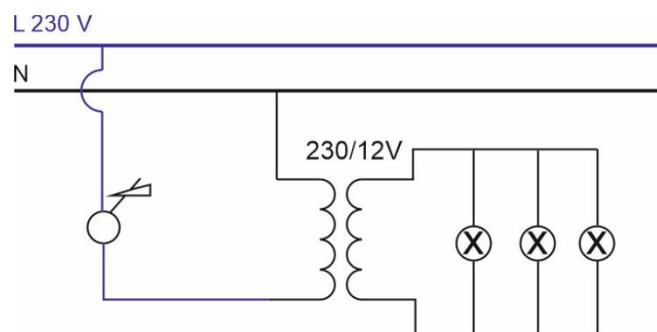


Figura 3.6. Esquema do circuito elétrico para o sistema de adição de temperatura.

Finalizando a preparação do equipamento para a realização dos testes tribológicos, devido às restrições de espaço que ainda eram bastante visíveis, tornando-se num obstáculo difícil de ultrapassar, a criação de um reservatório de óleo que permitisse a realização dos testes tribológicos com lubrificação e que, ao mesmo tempo permitisse uma

montagem o mais compacta possível, tornava-se fundamental. Desta forma, tendo em conta todas as restrições espaciais existentes, foi produzido um reservatório para o óleo de lubrificação em vidro acrílico, permitindo com facilidade o trabalho de aperfeiçoamento do mesmo (Figura 3.7).

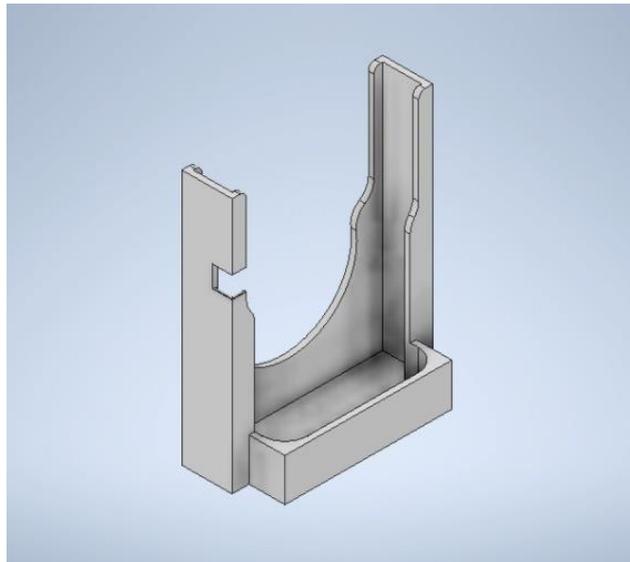


Figura 3.7. Simulação em modelação 3D do reservatório para o óleo de lubrificação.

3.2.3. Seleção do óleo de lubrificação

Previamente ao início dos ensaios tribológicos, era necessário definir o lubrificante a usar. Baseado nos objetivos deste trabalho, o lubrificante teria de permitir que os resultados não fossem, de certa forma, adulterados por si. Isto é, o uso de lubrificantes comerciais pode influenciar os resultados, muito devido à presença na sua constituição de aditivos, como o caso dos modificadores de atrito, que formam uma película lubrificante entre os corpos, reduzindo o atrito e por consequência disso, o desgaste dos componentes. Deste modo, a seleção de óleo lubrificante de base, permitiria uma análise mais concreta acerca do desempenho de cada filme durante os ensaios. Assim, a escolha acabaria por recair sobre as polyalphaolefinas, PAO, uma vez que constitui a base para a grande maioria dos óleos comerciais, mais concretamente sobre o PAO 8, [49].

3.2.4. Ensaios tribológicos

Os ensaios tribológicos, permitem avaliar as forças de atrito entre superfícies em contacto mecânico, apresentando propriedades tribológicas distintas. Para este trabalho, o

grande objetivo passava pela análise e comparação do desempenho que os filmes depositados (DLC e CrN) ofereciam aquando do seu contacto com o anel de cilindro, verificando qual a vantagem que a introdução de Néon na deposição de DLC's implicava para o uso destes revestimentos em segmentos de pistão.

Para a realização dos ensaios, foi adotada uma configuração *Block-on-ring*, como já referido. Esta configuração, (Figura 3.8), apresenta um anel (*ring*), cortado a partir do cilindro de um motor de combustão interna, um bloco (*Block*), revestido com os diversos filmes depositados e simulando os segmentos de pistão. Existe ainda um reservatório de óleo para a realização de ensaios lubrificados e duas células de carga, normal e tangencial. A célula de carga normal, servindo como input do sistema, permite inserir a carga normal (força de contacto entre o bloco e o anel), através de um parafuso colocado perpendicularmente ao plano de contacto. Quanto à célula de carga tangencial, esta faz a leitura da força de atrito a que o sistema está sujeito, consoante os materiais em ensaio. Previamente ao início dos ensaios, é estritamente necessário realizar a calibração das células de carga de forma a promover a credibilidade dos valores registados para o atrito. Desta forma, todo o processo de calibração para estas células pode ser encontrado no anexo C.

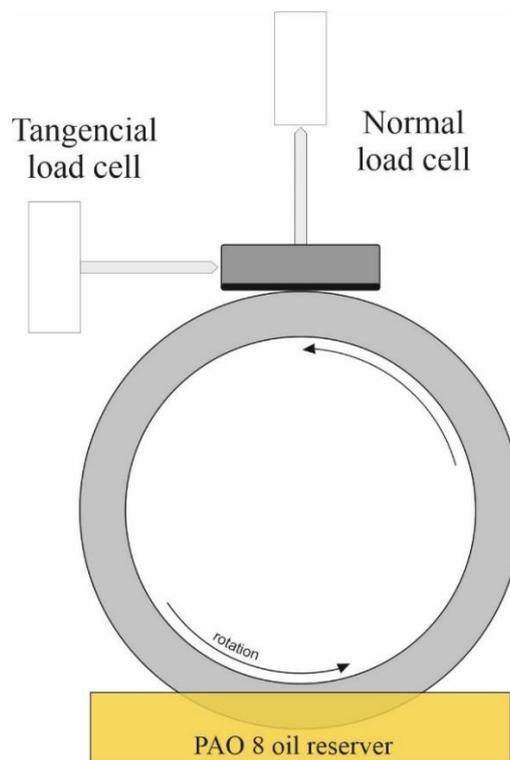


Figura 3.8. Representação gráfica da configuração *Block-on-ring*, usada para os ensaios tribológicos, incluindo a disposição das células de carga.

Depois de calibradas as células de carga, era necessário determinar o valor da força normal a aplicar. Uma vez que este estudo pretende analisar o atrito entre as superfícies do anel de cilindro e as amostras revestidas retratando ao máximo as condições de funcionamento de um motor de combustão interna, foi considerada a pressão de pico de um motor *Heavy Duty Diesel Engine* (HDDE), onde a pressão no pistão chega a atingir 17 MPa, [50]. Pegando nesse valor e estando perante uma situação de contacto entre dois objetos, sendo um deles cilíndrico e outro plano, era necessário recorrer ao cálculo Hertziano de contacto (*Hertzian contact stress*), [51], para calcular o valor da força normal a aplicar no sistema. Desta forma, através de um sistema de equações definido em (3.1) foi possível determinar o valor da força normal, considerando uma pressão média ($P_{média}$) de contacto entre as superfícies de 17 MPa. Valor este, que representa a pressão máximo que o motor diesel referido anteriormente confere ao pistão.

$$\left\{ \begin{array}{l} F = \frac{P}{A} = \frac{P_{\text{médio}}}{2b * l} \\ b = \sqrt{\frac{2F \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2}}{\pi l \frac{1}{d_1}}} \end{array} \right. \quad (3.1)$$

Para o cálculo da força F (força normal), é necessário o valor da pressão média ($P_{\text{médio}}$) e definir a área de contacto, A . Neste caso, a área de contacto, como se observa em (3.1), depende da largura de contacto, b , e do comprimento da linha de contacto, l . Para o valor do comprimento de contacto, foi assumido o valor igual ao da largura do anel de cilindro, 12 mm. Quanto à determinação do valor de largura de contacto, b , é necessário ter em conta as propriedades dos materiais envolvidos nesta análise tribológica. Estas são o coeficiente de Poisson, ν , e o módulo de elasticidade, E , referente a cada material. Sendo o material 1, o ferro fundido e o material 2, o aço, pertencentes ao anel de cilindro e à amostra revestida, respetivamente. Para o cálculo do valor de b , é ainda considerado o diâmetro do anel, d_1 com o valor de 116 mm.

Resolvendo a questão do valor da força normal a aplicar, a força de atrito, F_a , gerada durante os ensaios, é determinada através da célula de carga tangencial. Estes valores são apresentados a cada segundo, pelo programa usado para o controlo do equipamento dos ensaios tribológicos (LabVIEW). Este programa, permite não só a visualização da evolução do coeficiente de atrito em função do tempo, como permite a introdução da duração temporal de cada teste e a gravação de todos os dados gerados desde o início de cada ensaio até ao seu fim. Com a gravação de todos os dados por cada ensaio, a determinação do coeficiente de atrito, μ , é possível através da expressão definida em (3.2). Com os dados obtidos, possível, fica ainda o desenho e análise das curvas de Stribeck, responsáveis pela discussão dos resultados gerados, facilitando a verificação da evolução do atrito com a diminuição da velocidade e aumento da temperatura durante os ensaios.

$$F_a = \mu * F_n \quad (3.2)$$

Uma vez que o propósito deste trabalho, referido por diversas vezes, passa pela avaliação do comportamento do atrito em cada filme distinto variando tanto a velocidade, durante os ensaios, como a temperatura de ensaio para ensaio, foram depositadas previamente quatro amostras de cada filme. Cada amostra, do mesmo filme, foi usada para o ensaio tribológico variando a temperatura entre cada uma. Desta forma, para cada filme foram efetuados quatro ensaios com temperaturas distintas. Temperaturas essas que foram, à temperatura da sala ($\approx 25\text{ }^\circ\text{C}$), a 60, 80 e 100 $^\circ\text{C}$. A seleção das temperaturas a usar foram baseadas na temperatura de funcionamento do óleo de lubrificação no interior de um motor de combustão interna, variando entre os 60 $^\circ\text{C}$ e os 104 $^\circ\text{C}$, [52], aproximando os resultados obtidos da realidade. De forma a ser desenhada uma curva de Stribeck, para cada filme depositado, com maior credibilidade e maior facilidade em ser observada a evolução do atrito, foram estabelecidas diversas velocidades de ensaio. Foi variada a temperatura entre cada ensaio, e para cada ensaio foi variada a velocidade angular (Tabela 3.2). Por fim, procurando alcançar o regime estável de fricção, foi estabelecido uma duração para cada velocidade praticada de no mínimo 250 rotações.

Tabela 3.2 – Representação das velocidades angulares e de escorregamento praticadas durante cada um dos ensaios realizados

RPM	4.6	5.4	7.7	12	17	30	45	70	100	130
m/s	0.028	0.033	0.047	0.073	0.103	0.182	0.273	0.425	0.607	0.779

3.1. Curva de viscosidade

Uma vez que foram efetuados ensaios com temperaturas distintas, avaliação da viscosidade do óleo com a temperatura, torna-se algo de imprescindível para a avaliação de resultados, já que a viscosidade diminui com a temperatura. De maneira a fazer esta avaliação, um recipiente contendo uma amostra do óleo de lubrificação utilizado nos ensaios, PAO 8, foi colocado num forno (JP-SELECTA, DIGITHEAT model). Esta amostra foi então aquecida a uma temperatura de 100 $^\circ\text{C}$, sendo colocada posteriormente num viscosímetro (A&D SV-10), desta feita, para a medição da viscosidade do óleo, onde foi desenhada a curva de viscosidade em função do arrefecimento gradual do óleo de lubrificação.

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

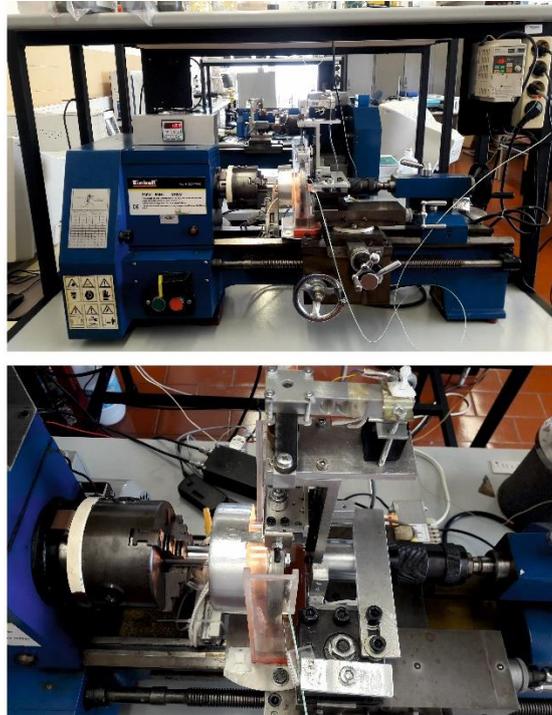


Figura 3.9. Fotografias do equipamento e montagem aplicado aos ensaios tribológicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do contra corpo

A caracterização do contra corpo é de extrema importância para uma compreensão mais profunda acerca das suas propriedades tribológicas. O conhecimento sobre o material usado em ambos os corpos, cilindro e segmento de pistão, assim como o seu desempenho, toma as proporções necessárias a este estudo. O ferro fundido cinzento, conhecido pelas suas propriedades tribológicas, principalmente na resistência ao desgaste e nos baixos valores de atrito proporcionados, toma em grande parte a escolha dos fabricantes para o material a usar em camisas de cilindro. Neste caso, o ferro fundido cinzento EN GJL-300, apresenta na sua microestrutura uma matriz de perlite com incidências de ferrite e flocos de grafite. A presença de grafite na microestrutura do ferro fundido cinzento, além de lhe conferir uma tonalidade acinzentada, confere também propriedades lubrificantes, [38][39]. Atuando como lubrificante seco, a grafite, devido às ligações π , mais fracas entre camadas, que permitem a sua desagregação formando um terceiro corpo, entre os dois componentes em movimento relativo, sendo responsável em grande parte pela diminuição do atrito, [53]. Apesar de todas estas propriedades, o ferro fundido cinzento, apresenta durezas a rondar os 250 HV (2.45 GPa), [39].

A composição química do ferro fundido cinzento EN GJL-300, é apresentada na Tabela 4.1, onde se pode observar a presença de elementos como o Magnésio e o Enxofre, provenientes de inclusões de Sulfato de Magnésio formados aquando da maquinagem do ferro fundido. Essas inclusões presentes na matriz atuam também como lubrificantes sólidos, tal como a grafite, ajudando a melhorar ainda mais as propriedades tribológicas do material durante o seu serviço, [54] [55].

Tabela 4.1 – Composição química do ferro fundido cinzento EN GJL-300

Elem.	C	Si	Mn	S	P	Fe	Outros
%	2.3-3.5	2.1-2.9	0.6-0.8	0.0-0.1	0.1-0.2	Balanço	Residual

4.2. Caracterização dos filmes DLC

4.2.1. Micrografias SEM e EDS dos filmes depositados

Nesta secção, serão apresentados os resultados obtidos para a análise das micrografias SEM e EDS, através do uso do microscópio eletrónico de varrimento. Na Tabela 4.2, são apresentados os valores EDS obtidos para as percentagens atómicas de cada elemento presente na superfície dos filmes depositados. Em relação ao filme de CrN, a presença do elemento carbono, encontrada nestes filmes, é devida à contaminação da superfície no interior da câmara de deposição. Já em relação à presença do árgon nos filmes deve-se ao facto deste elemento ficar aprisionado nos filmes durante o crescimento destes aquando da sua atração com recurso à polarização do substrato para assim se poder obter filmes mais densos. Por outro lado, nos filmes DLC, a percentagem atómica de Ar, diminui com o aumento da presença de Ne. Este fenómeno acontece, fruto da inserção deste último gás ao gás de descarga, que para manter a pressão de deposição estável, o aumento de um dos gases, implica a diminuição do outro. Com o aumento da presença de Ne na descarga, aumenta também a quantidade deste elemento aprisionado nos filmes de DLC.

Na Figura 4.1, são apresentadas as micrografias referentes à superfície dos filmes depositados. A superfície do filme de CrN, é constituída por estruturas tetraédricas, enquanto para os distintos filmes DLC, as superfícies apresentam uma disposição em couve-flor. No entanto, para o filme DLC 50% Ne, existe ainda uma passagem para uma microestrutura maioritariamente globular. A substituição gradual de Árgon por Néon, no gás de descarga, resulta ainda num aumento da densificação do filme, melhorando as suas propriedades tribológicas.

Tabela 4.2 – Tabela de dados EDS dos filmes depositados

Filmes Depositados	C	N	Ne	Ar	Cr	Total
<i>CrN</i>	4	45.8		0.2	50	100
<i>DLC 0% Ne</i>	98			2		100
<i>DLC 25% Ne</i>	97.9		0.2	1.9		100
<i>DLC 50% Ne</i>	97.9		0.6	1.5		100

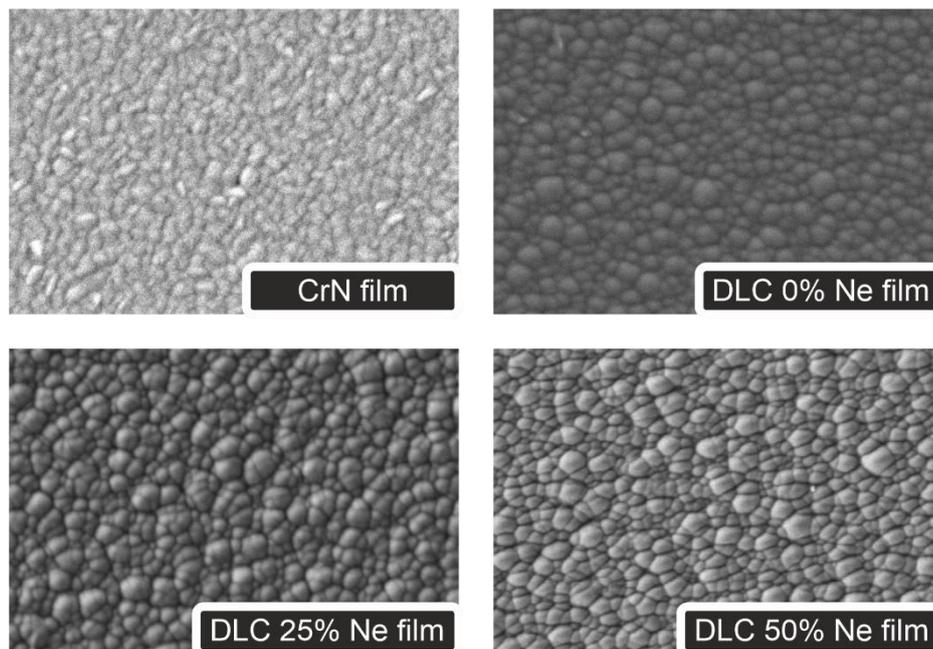


Figura 4.1. Micrografias da superfície dos filmes depositados, obtidas por microscópio eletrônico de varrimento, SEM.

4.2.2. Ensaios de dureza

Efetuada os ensaios de dureza descritos no capítulo dos métodos experimentais, os resultados obtidos podem ser encontrados na Figura 4.2. Segundo esta figura, o filme de CrN atinge valores de dureza na ordem dos 20 GPa, valor este que torna este filme bastante mais duro quando comparado ao ferro fundido cinzento (2 GPa). Comparando ainda com o filme DLC 0% Ne, o raciocínio é bastante semelhante, já que este filme apresenta valores de dureza a rondar os 19 GPa. Com a introdução de Néon no gás de descarga, não só é observada uma densificação do filme, como visto anteriormente, mas também um aumento da dureza dos filmes, superando os valores de referência do filme de CrN (20 GPa). Observando ainda a Figura 4.2, verificamos o aumento da percentagem de Néon, no gás de descarga, induz um aumento da dureza do filme DLC para 21 GPa e 24 GPa, correspondentes aos filmes com 25 e 50 % Ne, respetivamente. Desta forma, a introdução de um outro gás (Néon neste caso) ao gás de descarga nas deposições de revestimentos, está diretamente relacionada com o aumento da dureza dos filmes.

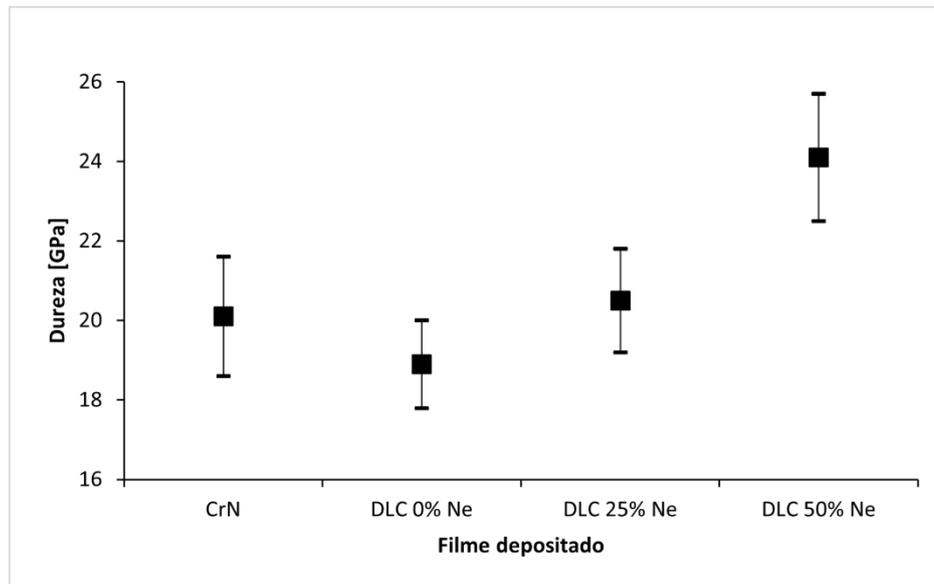


Figura 4.2. Valores de dureza, obtidos por nano indentação para os filmes depositados.

4.3. Caracterização tribológica avançada

4.3.1. Viscosidade do óleo lubrificante

A viscosidade do lubrificante, é um dos parâmetros mais importantes em contactos lubrificadas, podendo determinar as suas propriedades tribológicas. Neste estudo, a viscosidade é um parâmetro variável, durante os ensaios tribológicos, uma vez que foram aplicadas temperaturas distintas. Com a realização dos ensaios tribológicos em quatro temperaturas distintas, é essencial a determinação da viscosidade do óleo lubrificante para cada uma delas. Para isso, foi determinada a curva da variação da viscosidade com a temperatura (Figura 4.3), e através da expressão (4.1) foi possível determinar a viscosidade do óleo (Tabela 4.3), onde T representa a temperatura usada no ensaio.

$$Viscosidade = \exp\left(\frac{T - 136.05}{-27.58}\right) \quad (4.1)$$

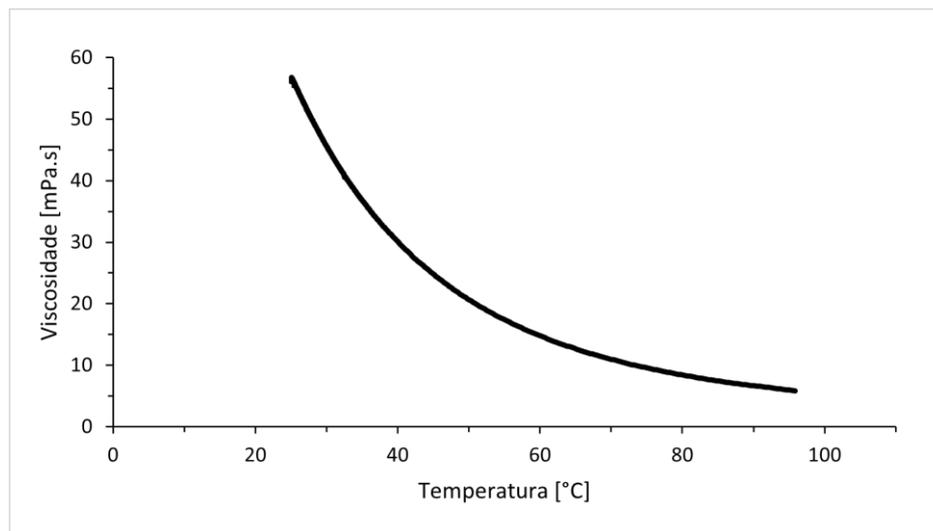


Figura 4.3. Curva de viscosidade em função da temperatura do óleo de lubrificação usado nos ensaios tribológicos, PAO 8.

Tabela 4.3 – Valores da viscosidade do óleo PAO 8 para cada temperatura de ensaio usada.

Temperatura	[°C]	25	60	80	100
Viscosidade	[mPa.s]	56,1	15,8	7,6	3,7

4.3.2. Curva de Stribeck

Usada para explicar os fenômenos de fricção em contactos lubrificados, a curva de Stribeck constitui um dos mecanismos de análise mais comuns. Esta curva permite avaliar a evolução do coeficiente de atrito gerado no sistema em análise em função de um parâmetro adimensional (Parâmetro de *Hersey*). Este parâmetro, definido pela expressão em (4.2) é calculado pela viscosidade do óleo lubrificante (η), considerando as diversas temperaturas usadas, multiplicando pela velocidade de escorregamento (M) aplicada em cada ensaio, dividida pela força normal (F_n) aplicada ao sistema, sendo esta última a única constante durante todos os ensaios tribológicos. Apesar de ser afirmado que a força normal é sempre constante, tal afirmação não será 100% correta, já que ocorrem sempre variações no valor desta força derivados de algum desalinhamento residual na superfície do anel de cilindro. Contudo, o desalinhamento referido era de tal forma insignificante, que a força aplicada acabou por ser considerada constante ao longo dos ensaios.

$$\text{Parâmetro de Hersey} = \frac{\eta * N}{F_n} \quad (4.2)$$

A Figura 4.4, mostra as curvas de Stribeck obtidas pela evolução do coeficiente de fricção em função do parâmetro de *Hersey*, fazendo variar a velocidade de escorregamento e a temperatura dos ensaios, para cada filme depositado. Uma vez que os valores do desvio padrão do coeficiente de fricção foram relativamente baixos para todos os pontos e tendem a diminuir com o aumento da velocidade, apenas a média do conjunto de dados foi demonstrada nas curvas de Stribeck. Através da análise das curvas de Stribeck, podem ser obtidos três regimes de lubrificação, sendo eles, o regime de lubrificação de fronteira, misto e hidrodinâmica. A lubrificação hidrodinâmica, ocorre para valores de *Hersey* superiores, caracterizado por velocidades maiores e viscosidades do óleo superiores. À medida que a temperatura dos ensaios sobe, diminuindo a viscosidade do óleo, aliada à diminuição da velocidade de escorregamento, o regime de lubrificação muda, entrando em lubrificação mista. Este regime é caracterizado pelo aumento do coeficiente de atrito, comparando com o regime anterior, devido à intensificação do contacto mecânico com a diminuição da espessura da película de lubrificação. Por fim, com a continuação do aumento da temperatura e da diminuição da velocidade, entramos no regime de lubrificação limite ou de fronteira. Este regime ocorre para velocidades ainda mais baixas, assim como para viscosidades também elas ainda mais baixas, resultando numa maior intensificação do contacto mecânico com incapacidade da espessura da película de lubrificação em superar a rugosidade das superfícies aumentando significativamente o atrito.

Comparando as curvas de Stribeck (Figura 4.4), é possível verificar uma melhoria do coeficiente de atrito (COF), dos filmes DLC em relação ao filme de CrN para o regime de lubrificação limite. Esta melhoria, é explicada pelas superfícies mais lisas obtidas para os filmes DLC. Contudo, para o filme DLC 0% Ne a redução do COF, face ao CrN, foi de apenas 9,5% enquanto, para os filmes depositados com Ne (DLC 25% Ne e DLC 50% Ne), esta redução ascendeu aos 22,8% (COF <0,1). À medida que se aumenta o valor de *Hersey*, aproximamo-nos dos regimes de lubrificação misto e hidrodinâmico. Para estes regimes, os valores de COF para os filmes de CrN e DLC 0% Ne, aproximam-se. Para os filmes depositados com Néon, a redução do coeficiente de atrito é mantida tal como no

regime anterior, atingindo valores ultrabaixos de atrito no regime hidrodinâmico, ($\text{COF} < 0,001$). Estes resultados apresentam uma grande melhoria da eficiência no contacto entre os segmentos de pistão e a camisa do cilindro. Significando ainda que a introdução de Néon ao gás de descarga, não só resultou em filmes DLC com menores valores de coeficiente de atrito no regime de lubrificação limite, como também melhorou o desempenho tribológico em regimes de lubrificação misto e hidrodinâmico, onde o atrito é determinado principalmente pelo lubrificante, estando ligado às propriedades tribológicas na interação sólido-líquido que são essenciais em contactos lubrificados e que irão ser estudadas em detalhe, de seguida.

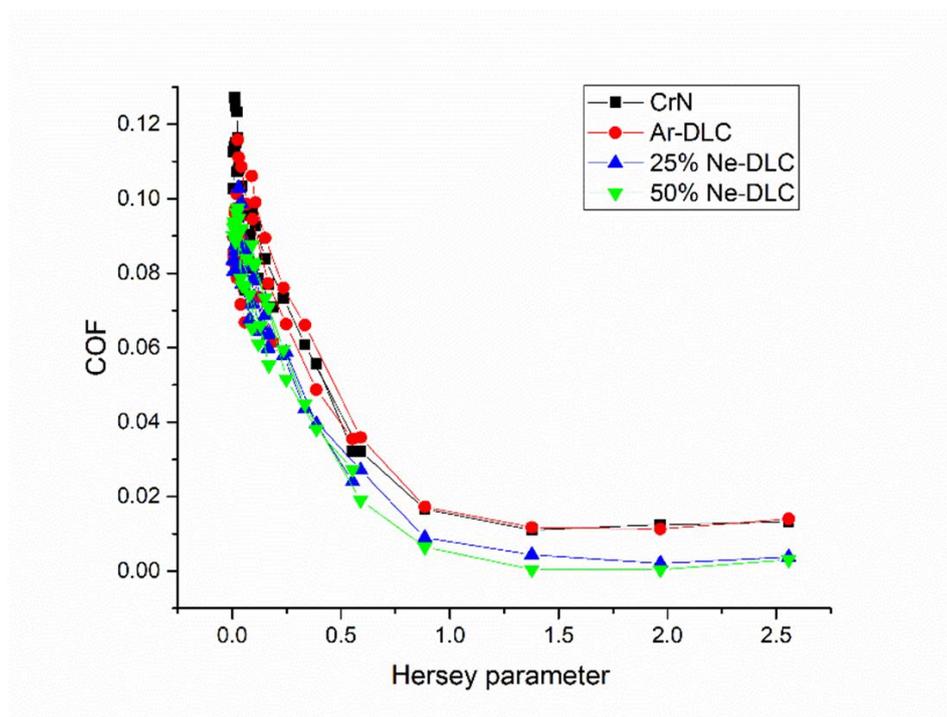


Figura 4.4. Curvas de Stribeck referentes aos ensaios lubrificados.

4.3.3. Medição do ângulo de contacto

Importante na compreensão das propriedades tribológicas dos materiais na interação de superfícies sólido-líquido, a medição do ângulo de contacto, revela que valores mais baixos para o ângulo formado entre as superfícies líquida e sólida, significam que o lubrificante (para este caso) tende a espalhar-se e a aderir à superfície sólida com maior facilidade. Para valores superiores, a superfície sólida tende a repelir o lubrificante, resultando num aumento do atrito gerado para o caso de interação sólido-líquido-sólido. Observando o gráfico na Figura 4.5, verifica-se que os ângulos de contacto entre o

lubrificante e os filmes DLC, depositados com Néon no gás de descarga, apresentam valores inferiores aos restantes (CrN e DLC 0% Ne). Estes resultados mostram a vantagem que o Néon traz aos filmes, aumentando a aderência do lubrificante às suas superfícies e consequente melhoria no atrito, como será visto posteriormente na análise dos resultados obtidos para o atrito durante os testes tribológicos. Comparando ainda os filmes DLC Ne, é observada uma diferença no ângulo de contacto entre os dois filmes existentes. Esta diferença, representada por valores inferiores para o DLC 25% Ne traduz-se numa melhoria desta propriedade para este filme quando comparado com o DLC 50% Ne. Levando, por fim, a crer que o primeiro filme, se situa numa zona de otimização das propriedades tribológicas, concluindo que demasiada percentagem de Néon no gás de descarga em nada resulta na otimização das propriedades tribológicas.

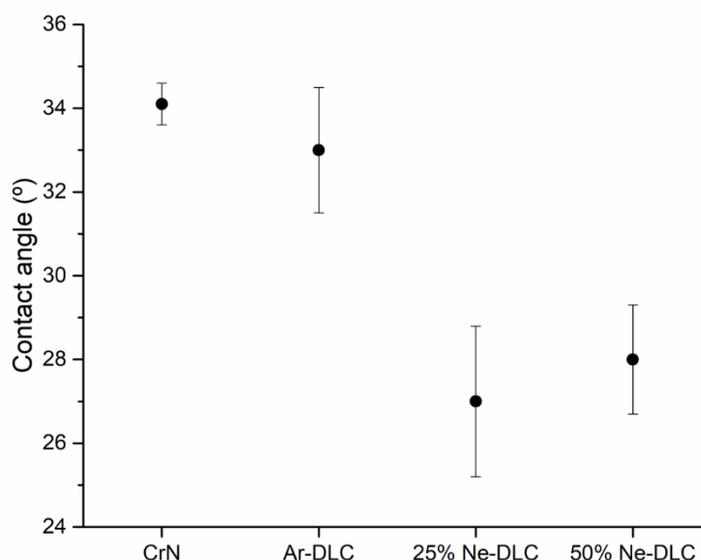


Figura 4.5. Medição do ângulo de contacto entre o óleo de lubrificação, PAO 8, e a superfície dos filmes depositados.

5. CONCLUSÕES

Avaliando os resultados obtidos para o desempenho tribológico dos filmes DLC depositados, como era espectável, provou-se que estes teriam propriedades interessantes para aplicação na indústria automóvel. Os resultados mostraram que os filmes DLC apresentam coeficientes de atrito inferiores aos filmes de CrN em condições de lubrificação limite, devido às superfícies mais lisas que os caracterizam. Para o filme DLC depositado em atmosfera pura de Árgon (DLC 0% Ne), foi observada uma redução no coeficiente de atrito a rondar os 9,5%, enquanto para os filmes depositados em atmosfera mista de Árgon-Néon (DLC 25% Ne e DLC 50% Ne), observou-se uma redução significativamente superior, ascendendo aos 22,8%. Para além disso, observou-se ainda que os filmes DLC depositados em atmosfera mista Árgon-Néon, apresentam uma aderência superior aos restantes por parte do óleo lubrificante, resultando num ângulo de contacto entre superfícies sólido-líquido inferior. Esta conclusão observada, resulta então num desempenho tribológico melhorado em condições de lubrificação mista e hidrodinâmica, região onde o lubrificante caracteriza o coeficiente de atrito, capacitando a obtenção de valores para o atrito inferiores a 0,001 para o regime hidrodinâmico. Quanto à dureza dos filmes depositados, observou-se que a substituição de Árgon por Néon no gás de descarga até um limite de 50%, aumentou a dureza dos filmes de 19 GPa para 24 GPa.

Desta forma, neste estudo, foi demonstrado que os filmes DLC depositados em atmosfera mista de Árgon-Néon, oferecem uma alternativa viável aos filmes CrN na aplicação à indústria automóvel, reforçando os resultados de trabalhos anteriores.

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gheorghiu, V. (2011). Ultra-downsizing of internal combustion engines. SAE Technical Papers. <https://doi.org/10.4271/2011-28-0049>
- [2] Tung, S. C., & Tseregounis, S. I. (2000). An investigation of tribological characteristics of energy-conserving engine oils using a reciprocating bench test. SAE Technical Papers, 8–10. <https://doi.org/10.4271/2000-01-1781>.
- [3] Smedley, G. (2004). Piston ring design for reduced friction in modern internal combustion engines (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- [4] J. J. Moore, W. D. Sproul, B. Mishra, Z. Wu and J. Wang J. Lin, "The Structure and Properties of Chromium Nitride Coatings Deposited Using dc, Pulsed dc and Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering," Surface and Coating Technology, vol. 204, pp. 2230-2239, 2010.
- [5] A. Morina and A. Neville T. Haque, "Influence of friction modifier and antiwear additives on the tribological performance of a non-hydrogenated DLC coating," Surface and coating technologies, vol. 204, pp. 4001-4011, 2010.
- [6] Ferreira, R., Carvalho, Ó., Sobral, L., Carvalho, S., & Silva, F. (2020). Influence of morphology and microstructure on the tribological behavior of arc deposited CrN coatings for the automotive industry. Surface and Coatings Technology, 397, 126047.
- [7] Skytte af Sättra. (2005). Historical Background To Piston Rings and Hägglunds [KTH, School of Industrial Engineering and Management (ITM), Machine Design (Dept.), Machine Design (Div.)]. <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A11786&dswid=-4239>.
- [8] Andersson, P., Tamminen, J., & Sandström, C. E. (2002). Piston ring tribology: A literature survey. VTT Tiedotteita - Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, 2178, 3–105.
- [9] ‘‘Piston Rings – MOTORSERVICE RHEINMETALL AUTOMOTIVE’’ https://fokus.ms-motorservice.com/MSI_Content/EN/PIF_Kolbenringe/index.html (acedido em 15 de Agosto de 2021).
- [10] Guliyev, A. (2019). Influence of voltage oscillation pulse-off time in a doms on the properties of hard hydrogen-free dlc coatings for the automotive industry (Vol. 1).

- [11] N. W. Bolander, B. D. Steenwyk, F. Sadeghi, and G. R. Gerber, “Lubrication regime transitions at the piston ring-cylinder liner interface,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 219, no. 1, pp. 19–31, 2005, doi: 10.1243/135065005X9664.
- [12] Fontaine, J., Donnet, C., & Erdemir, A. (2008). Fundamentals of the tribology of DLC coatings. In *Tribology of diamond-like carbon films* (pp. 139-154). Springer, Boston, MA.
- [13] “Carbono – Wikipédia, a enciclopédia livre.” <https://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono>. (acedido em 16 de Agosto de 2021).
- [14] G. Peschel, “Carbon - Carbon bonds: Hybridization,” vol. 2, pp. 1–6, 2011.
- [15] Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4–6), 129–281. [https://doi.org/10.1016/s0927-796x\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/s0927-796x(02)00005-0).
- [16] Ito, H., & Yamamoto, K. (2017). Mechanical and tribological properties of DLC films for sliding parts. *R and D: Research and Development Kobe Steel Engineering Reports*, 66(2), 58–62.
- [17] Grill, A. (1999). Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and related materials*, 8(2-5), 428-434.
- [18] Cardoso, F. (2020). Desempenho de revestimentos de carbono tipo-diamante (produzidos pela tecnologia inovadora ne-hipims) sob diferentes regimes de lubrificação. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- [19] Ohtake, N. (n.d.). *Diamond-Like Carbon Films*.
- [20] B. Schultrich, “Amorphous carbon films,” *Springer Ser. Mater. Sci.*, vol. 263, pp. 105–110, 2018, doi: 10.1007/978-3-662-55927-7_4.
- [21] A. Cavaleiro and M. Teresa Vieira, “PVD,” *Engenharia de superfícies e degradação e proteção de superfícies*. pp. 6–34, 1995.
- [22] Martinho, R. P. C. da S. (2009). Revestimentos PVD mono e multicamada para moldes utilizados na injeção de plásticos reforçados. 175.
- [23] F. Cardoso, “Pulverização catódica de Magnetrão,” 2020, em *Desempenho de revestimentos de carbono tipo-diamante (produzidos pela tecnologia inovadora ne-hipims) sob diferentes regimes de lubrificação*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

-
- [24] Ulf Helmersson, Martina Lattemann, Johan Bohlmark, Arutiun P. Ehiasarian, Jon Tomas Gudmundsson, "Ionized physical vapor deposition (IPVD) A review of technology and applications", *Thin Solid Films* 513 (2006) 1–24.
- [25] F. Ferreira, "HiPIMS," 2013, em *Pulverização catódica magnetron com impulsos de alta potência (HiPIMS) em modo DOMS*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- [26] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. Tomas Gudmundsson, and U. Helmersson, "On the film density using high power impulse magnetron sputtering," in *Surface & Coatings Technology* 205, 2010, pp. 591–596.
- [27] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis, "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art," in *Surface & Coatings Technology* 204, 2010, pp. 1661–1684.
- [28] Abraham, B. Chistyakov R., "HIPIMS Arc-Free Reactive Sputtering of Non-Conductive Films Using the Endura 200 mm Cluster Tool," 2012.
- [29] F. Ferreira, "Modulated Pulse Power Magnetron sputtering", 2017, em *Process-properties relations in deep oscillation magnetron sputtering* (Issue September). Universidade de Coimbra.
- [30] F. Cardoso, "HIPIMS-DOMS," 2020, em *Desempenho de revestimentos de carbono tipo-diamante (produzidos pela tecnologia inovadora ne-hipims) sob diferentes regimes de lubrificação*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- [31] William D. Sproul, Ronghua Wei a, Roman Chistyakov c Jianliang Lin, "Diamond like carbon films deposited by HiPIMS using oscillatory," 2014.
- [32] Santiago, J. A., Fernández-Martínez, I., Kozák, T., Capek, J., Wennberg, A., Molina Aldareguia, J. M., Bellido-González, V., González-Arrabal, R., & Monclús, M. A. (2019). The influence of positive pulses on HIPIMS deposition of hard DLC coatings. *Surface and Coatings Technology*, 358(August 2018), 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.001>.
- [33] K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mráz, J. Schneider, H. Zoubos, P. Patsalas, Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films, *Surface and Coatings Technology* 206(10) (2012) 2706-2710.
- [34] A. Aijaz, K. Sarakinos, D. Lundin, N. Brenning, U. Helmersson, A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges, *Diamond and related materials* 23 (2012) 1-4.

- [35] F. Ferreira, R. Serra, A. Cavaleiro, and J. Oliveira, “Diamond-like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering in Ar-Ne discharges,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 98, no. June, p. 107521, 2019, doi:10.1016/j.diamond.2019.107521.
- [36] Norris, J. A., Stabile, K. J., & Jinnah, R. H. (2008). An introduction to tribology. In *Journal of surgical orthopaedic advances* (Vol. 17, Issue 1).
- [37] Kiran, D., Reddy, S., & Phanindra, P. (2015). Design and Analysis of Dry Cylinder Liners Used in Diesel Engines. *International Journal of Research and Innovative Technology*, 3(9), 518–526.
- [38] Davis J.R., Davis. Friction and Wear of Internal combustion Engine Parts. *ASM Handbook, Friction & Lubrication & Wear Technology*, ASM International. 1992. 18; 553-562.
- [39] Bahari, A., Lewis, R. and Slatter, T. orcid.org/0000-0002-0485-4615 (2018) Hardness characterisation of grey cast iron and its tribological performance in a contact lubricated with soybean oil. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 232(1). pp. 190-203. ISSN 0954-4062 <https://doi.org/10.1177/0954406216675895>.
- [40] “What is Grey Cast Iron? – WILLMAN INDUSTRIES INC” <https://willmanind.com/what-is-grey-cast-iron/> (acedido em 10 de Setembro de 2021)
- [41] Lawrence, K. D., & Ramamoorthy, B. (2016). Multi-surface topography targeted plateau honing for the processing of cylinder liner surfaces of automotive engines. *Applied Surface Science*, 365, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.245>.
- [42] “CYLINDER LINER HONING (PURPOSE, HONING TEXTURE, ANGLE & PROCEDURE) - HFO POWER PLANT.” <https://hfoplant.blogspot.com/2014/12/cylinder-liner-honing-purpose-honing.html> (acedido em 15 de Setembro de 2021).
- [43] Ivanova, N., Gugleva, V., Dobрева, M., Pehlivanov, I., Stefanov, S., & Andonova, V. (2016). *Lubricant and Lubricant Additives*. Intech, i(tourism), 13.
- [44] O. Alomair, M. Jumaa, A. Alkorieh, and M. Hamed, “Heavy oil viscosity and density prediction at normal and elevated temperatures,” *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 253–263, 2016, doi: 10.1007/s13202-015-0184-8.
- [45] Yansong Wang, Q. Jane Wang, Chih Lin & Fanghui Shi (2006) Development of a Set of Stribeck Curves for Conformal Contacts of Rough Surfaces, *Tribology Transactions*, 49:4, 526-535, DOI: 10.1080/10402000600846110.

-
- [46] M. D. Hersey (1914). The laws of lubrication of horizontal journal bearings. *Journal of the Washington Academy of Sciences*, 4(19), 542-552.
- [47] Pondicherry, K. S., Rummel, F., & Laeuger, J. (2018). Extended stribeck curves for food samples. *Biosurface and Biotribology*, 4(1), 34–37. <https://doi.org/10.1049/bsbt.2018.0003>.
- [48] Maru, M. M., & Tanaka, D. K. (2007). Consideration of Stribeck diagram parameters in the investigation on wear and friction behavior in lubricated sliding. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 29(1), 55–62. <https://doi.org/10.1590/S1678-58782007000100009>.
- [49] Rb products – Polyalphaolefin 8 (PAO 8). (n.d.). <https://www.rbproductsinc.com/pao-8> (acedido a 19 de Agosto de 2021).
- [50] Pusterhofer, M., Summer, F., Wuketich, D., & Grün, F. (2019). Development of a model test system for a piston ring/cylinder liner-contact with focus on near-to-application seizure behaviour. *Lubricants*, 7(12), 104.
- [51] Hertzian Contact Stress Calculator, (n.d.). <https://amesweb.info/HertzianContact/HertzianContact.aspx> (acedido a 19 de Agosto de 2021).
- [52] Arai, K., Yamada, M., Asano, S., Yoshizawa, S., Ohira, H., Hoshino, K., & Akiyama, K. (1995). Lubricant technology to enhance the durability of low friction performance of gasoline engine oils. *SAE transactions*, 1964-1972.
- [53] Ghasemi, R., & Elmquist, L. (2014). Cast iron and the self-lubricating behaviour of graphite under abrasive wear conditions.
- [54] Evans, R. (2012). Selection and testing of metalworking fluids. In *Metalworking Fluids (MWFs) for Cutting and Grinding* (pp. 23-78). Woodhead Publishing.
- [55] Gundlach, R., Meyer, M., & Winardi, L. (2015). Influence of Mn and S on the properties of cast iron part III—testing and analysis. *International Journal of Metalcasting*, 9(2), 69-82.

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

ANEXO A – MANUTENÇÃO E AFERIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS USADOS PARA A DEPOSIÇÃO DE FILMES

Limpeza e manutenção do Equipamento de deposição

Uma vez que, ao realizar o processo de deposição, este ocorre dentro de uma câmara fechada, todo o seu interior acabará por ser revestido com o material usado. Desta forma, quando é pretendido alterar o material de revestimento, trocando de alvos, será necessário proceder a operações de limpeza e manutenção de toda a câmara de deposição, de forma a evitar que o material depositado no interior do equipamento, seja depositado nas amostras em estudo. Assim, este processo é simplificado, já que o interior da câmara é constituído por chapas metálicas modulares, pertencentes ao ânodo. Para a remoção do material depositado, é utilizado o processo de granalhagem, que através do uso de escoamento de alta pressão com granalhas de aço, permite remover o revestimento dessas mesmas chapas metálicas modulares.

Testes de verificação do equipamento

Após limpeza e manutenção do equipamento a usar para a deposição de revestimentos nos substratos, é necessário realizar alguns testes de verificação nos componentes utilizados. Para o efeito e de modo a minimizar a probabilidade de falha durante o processo em questão, esta etapa torna-se imprescindível de realizar, uma vez que qualquer tipo de falha no equipamento aquando da deposição, cria alterações irreversíveis nos filmes pretendidos, obrigando a realização de todas as etapas de preparação até aqui descritas, novamente.

Desta forma minimizando o risco de falha durante o processo de deposição, é necessário a realização de testes de verificação nos seguintes equipamentos:

- **Sistema de arrefecimento dos cátodos**

Uma vez que, o processo de deposição de filmes, se realiza a altas temperaturas, é necessário verificar, tanto o abastecimento de água como as conexões tubos/mangueiras.

- **Sistema de bombas de vácuo**

Tendo em conta que, a deposição de filmes é um processo realizado a vácuo, é necessário verificar a pressão efetuada pela bomba de vácuo primário e posteriormente abrindo a conduta, de modo a fazer passar o vácuo por uma turbina, aumentando em cerca de 3 casas de grandeza a pressão exercida, (alto vácuo ou turbo vácuo).

- **Equipamentos de fornecimento de Ar, Ne e N₂**

Sabendo que as deposições de filmes DLC são realizadas com uma atmosfera mista entre Ar e Ne, e que para a realização de filmes de CrN, é usada uma atmosfera de N₂, a averiguação e testagem destes equipamentos é imprescindível, por forma a verificar se estes equipamentos injetam o gás correspondente no interior da câmara de deposições.

- **Fontes de alimentação usadas**

Quanto às fontes de alimentação, estas também necessitam de testes de verificação, nomeadamente, quanto ao potencial fornecido ao sistema.

1. Fonte de potência pulsada, (limpeza dos alvos e substratos)
2. Fonte Zpulser Vesta, (polarizar os substratos)
3. Fonte DC, Huttinger PFG 7500 DC, (deposição de filme de CrN)
4. Fonte DOMS, HiPIMS Cyprium TM Plasma Generator, (deposição de filmes

DLC)

ANEXO B – DESENHO TÉCNICO DO VEIO E PORTA ANEL

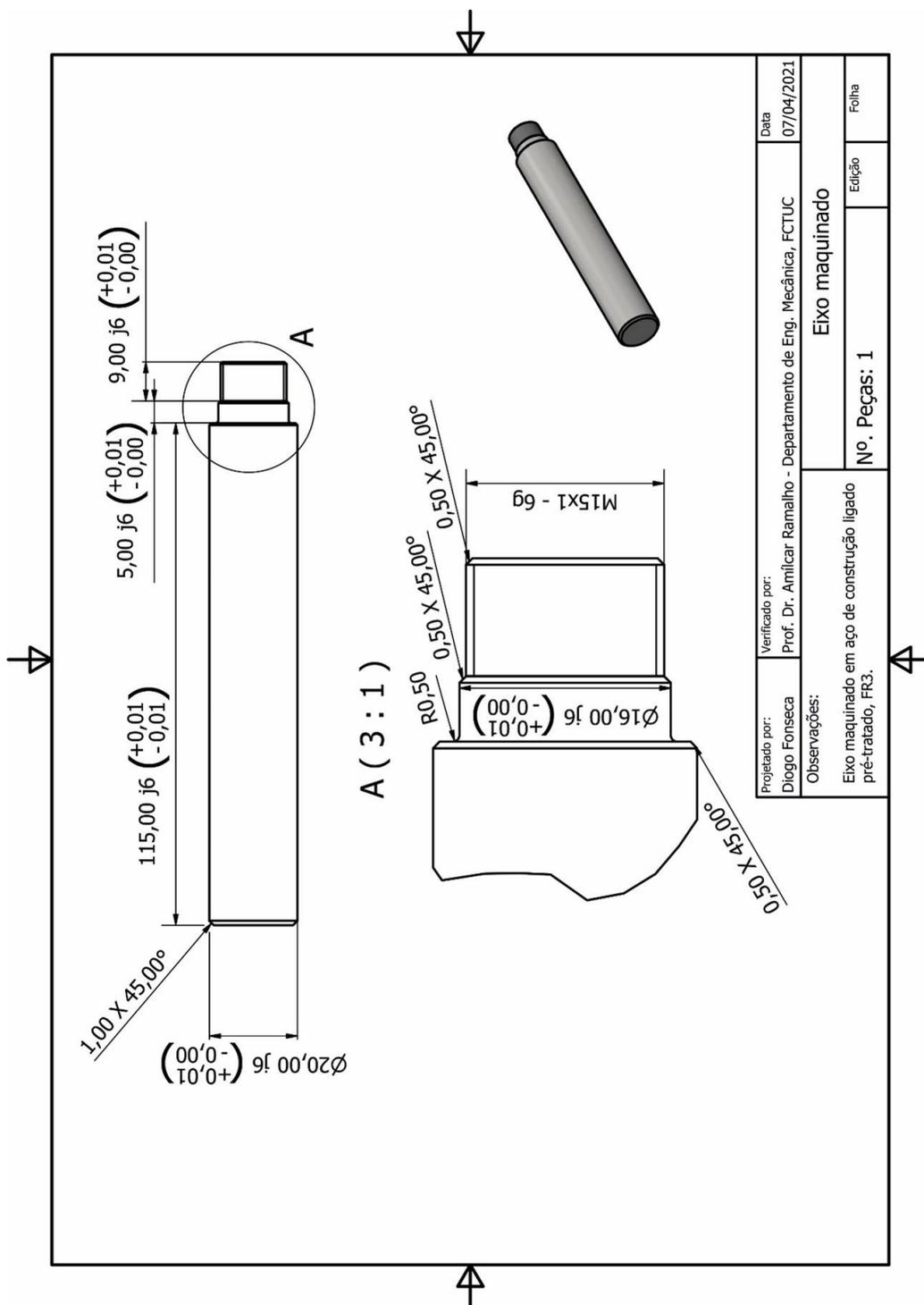


Figura B.1. Desenho técnico do veio maquinado em aço de construção ligado, pré-tratado, FR3.

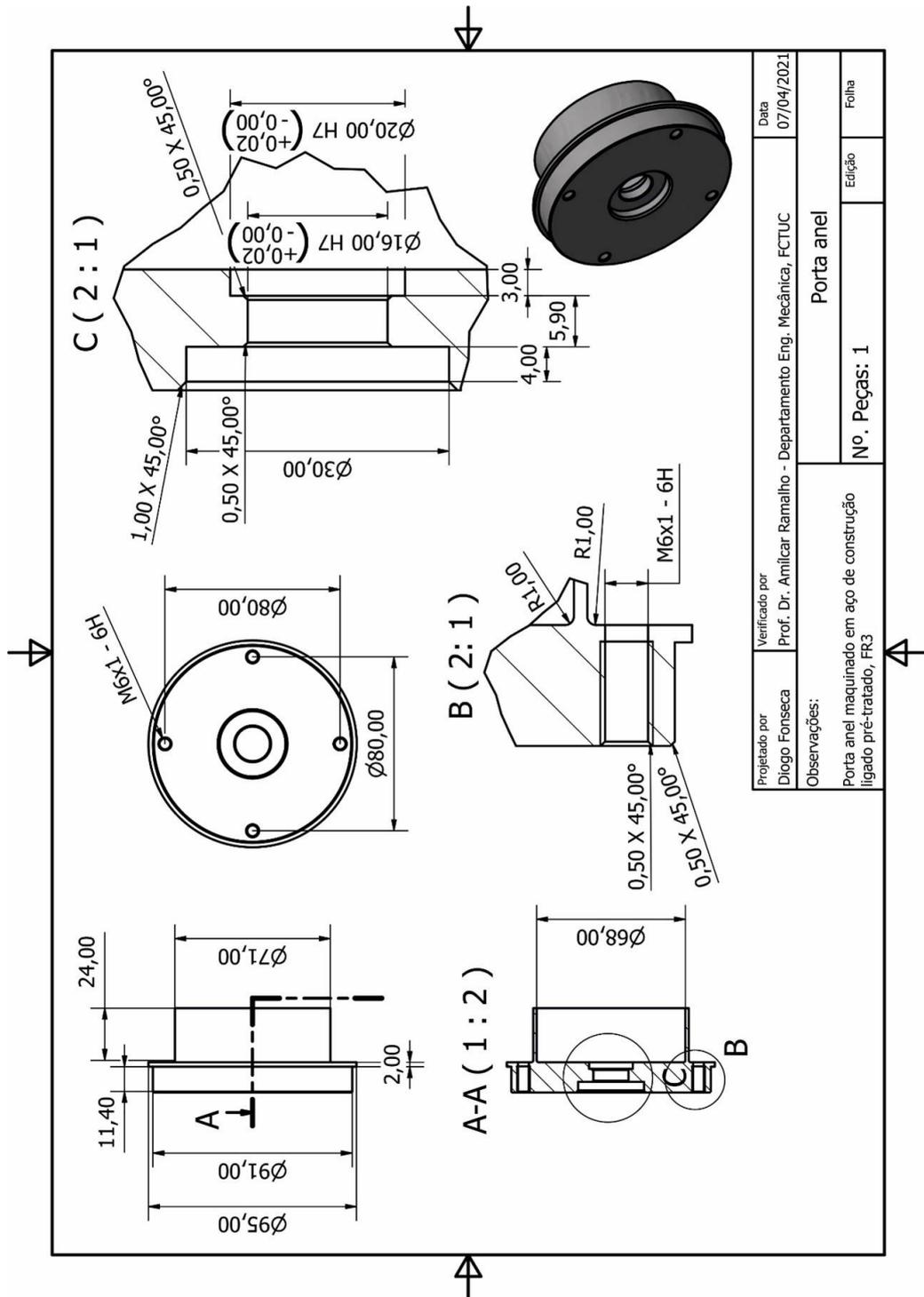


Figura B.2. Desenho técnico do porta-anel maquinado em aço de construção ligado, pré-tratado, FR3.

ANEXO C – CALIBRAÇÃO DAS CÉLULAS DE CARGA NO CONFIGURAÇÃO BLOCK-ON-RING

A calibração de sistemas é indispensável para a credibilidade dos seus valores registados. Para o efeito, é necessário proceder a esta operação para que a leitura dos sensores de força (normal e de atrito) estejam a ser feitos corretamente. Para efetuar a operação de calibração, são usados pesos em metal, representando as cargas aplicadas aos sensores, permitindo assim definir o valor de força medida em cada sensor. Estes sensores, medem a força através da deformação ocorrida no material do sensor, gerando uma diferença de potencial, medida e transmitida ao software usado para o controlo dos testes tribológicos (*LabVIEW*). Desta maneira, é possível associar a cada variação de potencial, uma carga aplicada. Para a calibração do sensor de força normal, foi efetuado um aumento de carga no sensor, desde zero até um máximo de 350 gramas. A tabela seguinte (Tabela -C.1), mostra os valores da carga aplicada ao sensor de força normal, assim como a sua resposta em potencial.

Tabela -C.1 - Tabela de correspondência entre a carga aplicada e a leitura do sensor de força normal.

Carga	Sinal	Carga	Sinal	Carga	Sinal
(g)	(mV)	(g)	(mV)	(g)	(mV)
0	2	70	40	150	87
10	4	80	45	170	99
20	10	100	59	200	121
30	15	110	63	250	148
50	29	120	69	300	180
60	34	130	76	350	206

A partir dos valores obtidos na leitura do sensor para o potencial, é traçado um gráfico, onde esta variável é introduzida no eixo das abcissas, enquanto o valor da carga aplicada em Newton ficará nas ordenadas. Ao ser gerado o gráfico correspondente aos pontos da tabela acima, através de uma regressão linear, poderá ser observada uma reta perfeita com uma correlação muito próxima de 1, já que os incrementos de carga aplicada

não foram constantes ao longo da medição. Sendo assim, a Figura C.1, mostra a reta obtida para a calibração do sensor de força normal, apresentando uma constante de 16,3 N/V a inserir no software de controlo LabVIEW. Quanto ao sensor de força tangencial ou força de atrito, a carga aplicada para a calibração foi um pouco distinta da anterior, tendo o seu máximo em 3000 gramas, com um incremento de 500 em 500 gramas. A tabela seguinte (Tabela C.2) mostra os valores da carga aplicada ao sensor, assim como os sinais lidos pelo mesmo, tal como efetuado na calibração anterior. Assim, efetuando a mesma metodologia que a calibração anterior, segundo a Figura C.2, a constante aplicada foi de 28 N/V.

Tabela C.2 – Tabela de correspondência entre a carga aplicada e a leitura do sensor de força de atrito (tangencial).

CARGA

(g)	0	500	1000	1500	2000	2500	3000
------------	---	-----	------	------	------	------	------

SINAL

(mV)	2	168	346	524	697	870	1045
-------------	---	-----	-----	-----	-----	-----	------

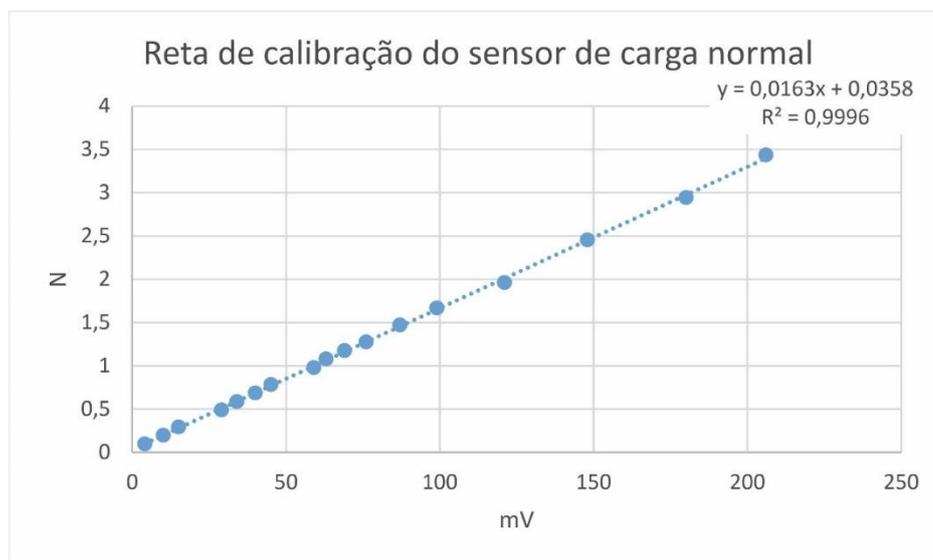


Figura C.1. Reta de calibração do sensor de carga normal.

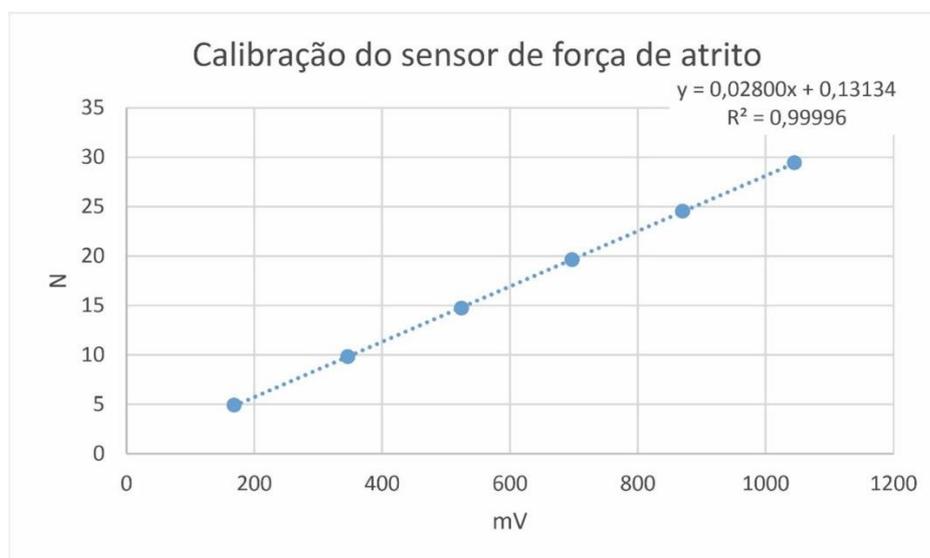


Figura C.2. Reta de calibração do sensor de carga tangencial.

[Caracterização tribológica avançada de revestimentos (DLC) para a indústria automóvel, com o objetivo de melhorar a performance dos motores de combustão interna.]

ANEXO D – ARTIGO CIÊNTEFICO DESENVOLVIDO NO ÂMBITO DESTE ESTUDO

Advanced Tribological Characterization of DLC Coatings Produced by Ne-HiPIMS for the Application on the Piston Rings of Internal Combustion Engines

Alireza Vahidi¹, Diogo Fonseca¹, João Oliveira¹, Albano Cavaleiro^{1,2}, Amílcar
Ramalho¹, and Fábio Ferreira^{1*}

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

²LED&Mat-IPN, Instituto Pedro Nunes, Laboratório de Ensaio Desgaste e
Materiais, Rua Pedro Nunes, 3030-199 Coimbra, Portugal

*Correspondence: fabio.ferreira@dem.uc.pt

Abstract

Piston ring (PR) is known for almost a quarter of the friction losses in internal combustion engines. This research work aims to improve the tribological performance of PR by a recently developed variant of Diamond-like Carbon (DLC) coatings deposited in a mixture of Ar and Ne plasma atmosphere (Ne-DLC) by high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS). For the benchmark, the widely used Chromium Nitride (CrN) and DLCs deposited in pure Ar plasma atmosphere (Ar-DLC) were used. The tribological tests were performed on a block-on-ring configuration under different lubrication regimes, by varying temperatures and sliding speed. The analysis of the results was performed by Stribeck curves corresponding to each sample. An improvement of the tribological performance was observed for Ne-DLC films by up to 22.8 % reduction in COF compared to CrN in the boundary lubrication regime, whereas, for Ar-DLC film, this reduction was only 9.5%. Moreover, Ne-DLC films achieved ultralow friction of less than 0.001 during the transition to hydrodynamic lubrication regime due to better surface wettability that was evaluated by contact angle measurements. Increasing Ne up to 50% in the discharge gas also leads to an increase of hardness of DLC films from 19 to 24 GPa.

Keywords: Piston Rings; Tribology; DLC; HiPIMS; Neon; High Temperature; Stribeck Curves; Hardness; Contact Angles

Introduction

The efficiency of an internal combustion engine (ICE) is an increasingly important concept nowadays, largely due to climate change and the need to reduce CO₂ emissions into the atmosphere, trying at all costs to minimize the irreversible losses on our planet. Moreover, the efficiency of an ICE is also extremely important for the automotive industry because the customers are looking for cars with less fuel consumption.

It is estimated that piston ring (PR) is responsible for about 24% of friction losses in an ICE [1]. In other words, half of the friction losses from power cylinders are generated by PRs [2]. In this way, inevitably, the performance of an ICE is directly linked to the coefficient of friction generated in the contact of the PR with the cylinder liner [3]. To reduce

friction losses in PRs, studies have focused on the development of new materials, such as lubricants, surface texture or coatings to be applied to PRs, with the ability to reduce the coefficient of friction and improve the desired performance [3,4].

As for coatings, developments have led to the frequent use of hard ceramic coatings deposited by Physical Vapour Deposited (PVD), such as CrN as it combines satisfactory tribological properties with high hardness, and corrosion resistance at high temperatures, with low production cost, which is a determinant for a large-scale application [5].

Recently, improvements in tribological properties have been achieved with the development of new coatings, Diamond-like Carbon (DLC). It has been considered as one of the best coating materials for the application in the automotive industry, as it contains smoother surfaces, higher hardness, and, at the same time, presents improvements in tribological properties, namely regarding the coefficient of friction, with significantly lower values than CrN [6].

However, the main challenge in applying DLC coatings in the engines is to assess their reaction to recent developments, such as turbocharging and downsizing. These developments have led to the need for the use of increasingly higher operating temperatures [7]. Therefore, DLC coatings that are more stable at high temperatures, such as hydro-gen-free tetrahedral amorphous carbon (ta-C) are demanding. One of the techniques used for the deposition of ta-C coatings is cathodic arc deposition, which is a highly ionized PVD technique. The drawback of this technique is macroparticles that are ejected during the deposition from the target that is applied for this technique. The way to get around this problem is by filtering the generated plasma, however, its high cost, together with the lower deposition ratio, make this filtering process the way not to follow. Moreover, the major limitation in the deposition of the ta-C coatings has been the maximum thickness limits due to the development of internal stresses during their depositions [8].

Another technique of deposition of DLC by PVD is direct current magnetron sputtering (DCMS). This technique can be used to obtain DLC films with smooth surfaces, controlling their roughness through the atomic deposition. Although it is possible to control the surface roughness of the film, the main disadvantage compared to the previous technique (cathodic arc deposition) is the production of films with lower hardness as well as lower density (1.8 - 2.3 g/cm³). [9].

With the development and research about new technologies for the deposition of DLC films, promoting the best possible tribological and mechanical properties, high power impulse magnetron sputtering (HiPMS) has emerged. This new technique quickly attracted the attention of researchers for its use in hard DLC films, as it provides an increase in the density of the deposition plasma compared to the previously used technique (DCMS) [10]. This technique has been successfully implemented for elements with ionization energies between 6 and 8 eV [11], such as Al, Ti, Cr, Ag, etc. [12]. However, standard HiPMS does not provide enough effectiveness for elements with higher ionization energies, such as carbon (11.6 eV), and lower ionization cross-section, [13]. In 2012, Aijaz et.al proposed a strategy to use in the HiPMS process to increase the electron temperature, then increasing the mass density of the films, (up to 2.8 g/cm³). This strategy involves adding Ne to the atmosphere used for the depositions, which until then only contained Ar. Since Ne has higher ionization energy than Ar, 21,56eV and 15,5eV respectively [14], by the introduction of Ne in the deposition plasma, it is possible to increase the temperature of the electrons and the ionization fraction of the ionized carbon species. Several researchers have reported that the mixture of gases in the plasma atmosphere, Ar + Ne, or even the total replacement of Ar by Ne, resulted in significant improvements in the mechanical and tribological properties of DLC coatings, [15,16].

In previous work, the authors showed that adding Ne to the discharge gas of the recently developed variant of HiPMS, called deep oscillation magnetron sputtering (DOMS), leads to deposition of DLC films with better tribological performance in boundary lubrication regime at the room temperature [17].

The present research work has as an objective to characterize the tribological performance of DLC coatings produced by Ne-HiPMS, which are called Ne-DLC in this work, under different lubrication regimes at room and high temperatures. The elaborated counter body for tribological tests is grey cast iron (typical material for cylinder liners), was intended to compare the effectiveness in reducing the coefficient of friction between Ne-DLC films produced in a mixture of exhaust gases (Ar + Ne), with DLC films produced in pure Ar (Ar-DLC) in the discharge gas, and CrN coating film.

Material and methods

For this research work, steel substrates (AISI D2) with the dimensions of 25 mm in diameter and thickness of 8 mm were used to deposit the films. Before the depositions, the substrates were mirror-polished cleaned by Ethanol and Acetone in an ultrasonic bath lasting 15 minutes each. Once the preparation of substrates was finished, they were fixed to a rotating (23.5 revs/min) substrate holder. The substrate-to-target distance was kept at 80 mm. A base pressure lower than 3×10^{-4} Pa was achieved before all depositions. Before all depositions, an etching treatment using an ion gun was done to clean the substrate surface and to increase the film adhesion. The ion gun voltage and current were kept at 36 V and 20 A, respectively, while a bias of -150 V was applied to the substrate holder for 40 min. Furthermore, a Cr adhesion layer (~ 400 nm) and a CrN supporting layer (~ 400 nm) were deposited before the DLC film's deposition. Both were deposited by DCMS (Huttinger PFG 7500 DC) in pure Ar and a mixture of Ar+N₂ with the total gas flow rate of 68 SCCM (Ar: N₂ flow ratio was maintained at 1:3) at 0.3 Pa and $P = 800$ W, using a pure chromium target (99.99 %) with dimensions of 150x150 and 10 mm.

The DLC films were deposited from a graphite (99.95 %) target (150x150 mm and 10 mm thick) in Ar and Ar+Ne plasmas at 0.8 Pa by DOMS (HIPIMS, Zpulsar Inc.), with the following parameters, $t_{on} = 6 \mu s$, $T = 130 \mu s$, $D = 1690 \mu s$, average power (Pa) equal to

In this work, three distinct DLC coatings were produced. One DLC film was deposit-ed using pure Ar plasma. For the other two DLC films, Ne was added to the discharge gas before plasma ignition while the Ar flux was reduced to keep the deposition pressure at 0.8 Pa. Ne contents of 25 and 50 % in the gas mixture were used. In table 1, the respective deposition conditions for the DLC coatings are presented. A CrN coating was deposited for comparison purposes by using DCMS (Huttinger PFG 7500 DC) in a mixture of Ar + N₂ with a total gas flow rate of 68 SCCM (Ar: N₂ flow ratio was maintained at 1:3) at 0.3 Pa and $P = 1200$ W.

Tabel 1 – Deposition conditions for the DLC films.

Pressão	Ne	Vp	Ip	Pp	Fi
(Pa)	(%)	(V)	(A)	(Kw)	(Hz)
0,8	0	1384	76,1	105	247
	25	1365	90	123	261
	50	1349	96	130	266

For tribological testing, the block on ring assembly was used (figure 1), more details are presented at [19]. The principle of this test consists in placing a sample (coated substrate) in contact (90° in relation to the geometric center of the ring) with the outer surface of the ring. In this assembly, there are two load cells, one working as input (normal force cell, FN) and another as output, where the friction force (Ff) is measured (tangential force cell), which by dividing Ff by FN, coefficient of friction (μ) is obtained.

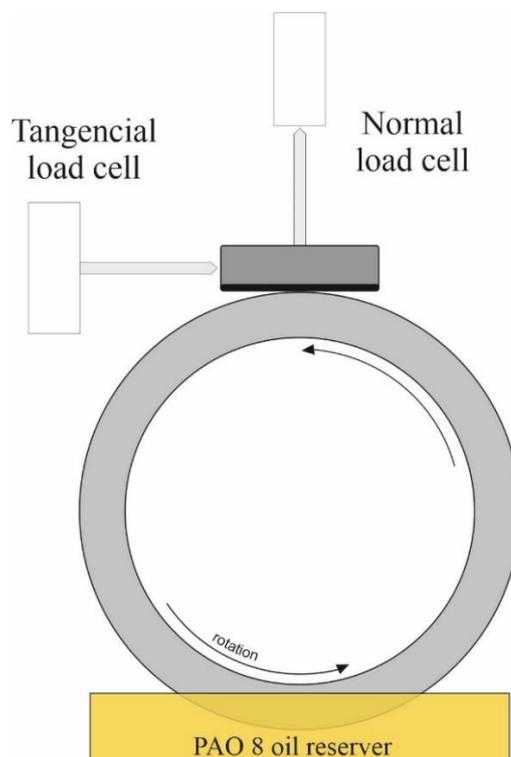


Figure 1. Schematic diagram of the block-on-ring sliding test tribometer.

In this assembly, there is a lubricant reservoir for keeping the contact lubricated with the lubricating oil. The counter body is Grey cast iron EN GJL-300 ring (typical

material used in cylinder liners) with the dimensions of $\text{Ø}116 \times 12$ mm. To approximate as closely as possible, the working conditions existing in ICE, the ring was honed on the outer surface to ensure lubricated contact with PR [20]. To perform the honing, the surface was scratched in two different directions using 320 granulometry sandpaper, creating geometric shapes identical to the diamond. After the previous procedure was completed, the surface was polished with 600 and 1000 granulometry sandpaper, and the roughness was determined using a profilometer. To finish the honing, it was necessary to remove the peaks created when passing sandpaper, leaving the valleys, to ensure that the ring always contains lubricating oil in its rotational movement. In this way, it was necessary to pass again sandpaper 1000 granulometry (standard parameters used in CEMMPRE laboratory). The polishing of the surface is necessary to carefully observe its microstructure. For that it is observed its cross-section (cutting a small section of the ring, wetting it in acrylic resin, and drying it so that the surfaces are parallel and flat), polishing it with diamond paste ($3 \mu\text{m}$). All this process is done under an optic microscope (1000X magnification), after revealing the structure using 2% Nital etchant.

Since the objective of this work was to study the tribological properties of the coatings, it was necessary to use a base lubricating oil, free of additives such as friction modifiers for a better understanding of the real role of the coatings. In addition, although the contact between the piston ring and cylinder liner is mostly governed by hydrodynamic and mixed lubrication regimes in the internal combustion engines [23], when the piston ring hits the top dead center of the stroke, the contact is in the boundary lubrication regime where the role of the coatings matters [24]. Therefore, Polyalphaolefin (PAO) 8 base oil was chosen as the lubricating oil for this study because it is used as the base oil for some of the commercial engine oils [25].

The tests were performed using different speeds (table 2) at 250 revolutions of the ring, which was enough to reach the stationary friction regime. For temperature control during the tests, a radiation heating system was used to heat the ring. In this way, it was possible to carry out the tests at different high temperatures in the oil as well, which are 60, 80, and 100 °C in this study based on the fact that oil temperature in operating condition in an engine varies from less than 60 °C to maximum 104 °C [26]. The viscosity-temperature curve was determined by using the A&D SV-10 viscometer. To do that, the oil was heated

up to 100 °C by the oven (JP-SELECTA, DIGITHEAT model) before starting to measure the viscosity when the oil was cooling down naturally to room temperature.

The surface wettability of the films was assessed by measuring the contact angle of a drop of lubricating oil (PAO 8) on the dried and cleaned surface of the films at room temperature (25 °C). The hardness of the films was measured by Nano-indentation (Micro-Materials Nano Tester) using a Berkovich diamond indenter. 16 hardness measurements were performed for each specimen at different points. A 10 mN load was used to ensure an indentation depth lower than 10% of the coating's thickness.

Table 2 – Sliding speeds that were applied for the tests in the angular (rpm) and linear (m/s) speeds.

rpm	4.6	5.4	7.7	12	17	30	45	70	100	130
m/s	0.028	0.033	0.047	0.073	0.103	0.182	0.273	0.425	0.607	0.779

Results and discussion

Counter-body characterization

The characterization of the counter-body material is extremely important for a deeper understanding of the tribological properties. The knowledge of the material used in both bodies, as well as their performance, takes the necessary proportions to this study. Grey cast iron is known for its good tribological characteristics, particularly in the wear resistance and the low friction values generated, which has been the choice of manufacturers for the material to be used in cylinder liners. The microstructure of this material has some ferrite regions and a graphite flake structure within a pearlite matrix. The grey cast iron's maximum hardness can reach 250 HV (2.45GPa) [27], which is much lower in comparison with the hardness of coatings presented in this work. However, the presence of graphite in the microstructure of this material works as a solid lubricant. Thus, it forms a layer of graphite on the surface of both bodies, removed from the microstructure of grey cast iron, acting as a lubricant at the time of contact. The chemical composition of the counter-body is presented in table 3 [17]. Noting that in the chemical composition, there are elements of Magnesium and Sulphur, which are from Magnesium Sulphate inclusions that were formed while machining grey cast iron. These inclusions present on the matrix also actuate as solid

lubricants help to improve the tribological properties of the material during service even more [28,29].

Table 3 – Composição química do ferro fundido cinzento EN GJL-300

Element	C	Si	Mn	S	P	Others	Fe
Typical	2.95-3.45	2.1-2.9	0.55-0.75	0.04-0.07	0.1-0.2	Residual	Balance

Lubricant viscosity

The viscosity is one of the most important parameters in lubricated contacts as it can determine the tribological properties of the lubricants [30]. Viscosity is a variable parameter in this study since different temperatures were applied for the tests. Figure 2 shows the variation of the viscosity of PAO 8 oil with the temperature. Comparing the viscosity of this oil with the commercial engine oil (SAE 10W-40) used in the previous work [17], it is observed that PAO 8 oil has much lower viscosity in all temperatures. This proves PAO 8 oil is more suitable for this study to ensure contact in the boundary lubrication regime at higher temperatures.

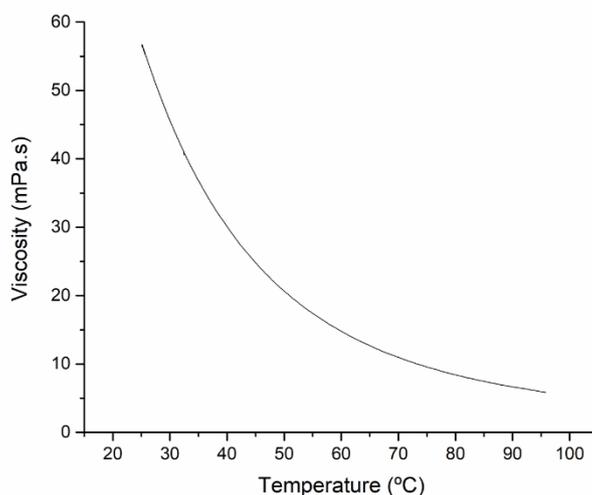


Figure 2. Viscosity-temperature graph for PAO 8 oil.

As the tests were performed at four distinct temperatures, it is essential to calculate the viscosity at these temperatures. The equation that was obtained from the viscosity-temperature curve in figure 2 can be expressed as equation 1:

$$\eta = \exp [(T-136.05)/-27.58] \quad (1)$$

Where T is the temperature, and η is the dynamic viscosity of the lubricant at the specified temperature.

Table 4 shows the calculated values using equation 1 for the viscosity at the temperatures that tests were performed.

Table 4 – Viscosity values for the different temperatures used for the tests lubricated with PAO 8.

Temp.	[°C]	25	60	80	100
Viscosity	[mPa.s]	56,063	15,759	7,632	3,695

Stribeck curves

The Hersey parameter is calculated by the viscosity of the lubricating oil at different temperatures (table 4), times the applied sliding speed during the tests, divided by the normal force that is the only constant parameter in this study. This is not completely right, as there was always some variation in the normal load during the tests due to residual misalignment of the external surface of the ring. This residual misalignment was so insignificant that the normal load was considered constant.

Figure 3 shows the Stribeck curves that are obtained by the values of the coefficient of friction from the different tests performed at distinct speeds and temperatures for different coating films. The standard deviation values were very small for all points and tends to decrease with increasing the sliding speed, hence only the average of the data set was demonstrated. By analysing these curves, three lubrication regimes can be obtained, which are the boundary, mixed, and hydrodynamic lubrication. The hydrodynamic lubrication occurs at a higher sliding speed and viscosity of the lubricant at lower temperatures. As the temperature of the tests increases, and the sliding speed decreases, the lubrication regime shifts to mixed lubrication, where the coefficient of friction is starting to increase due to the mechanical contact of higher asperities caused by the lower thickness of the lubricant film. Finally, it reached the boundary lubrication regime, which occurs at lower sliding speeds and the viscosity of the lubricant at higher temperatures. In this regime mechanical contact of asperities is promoted, and the thickness of the lubricant cannot

overcome the roughness of the contact surfaces, hence the coefficient of friction significantly increases.

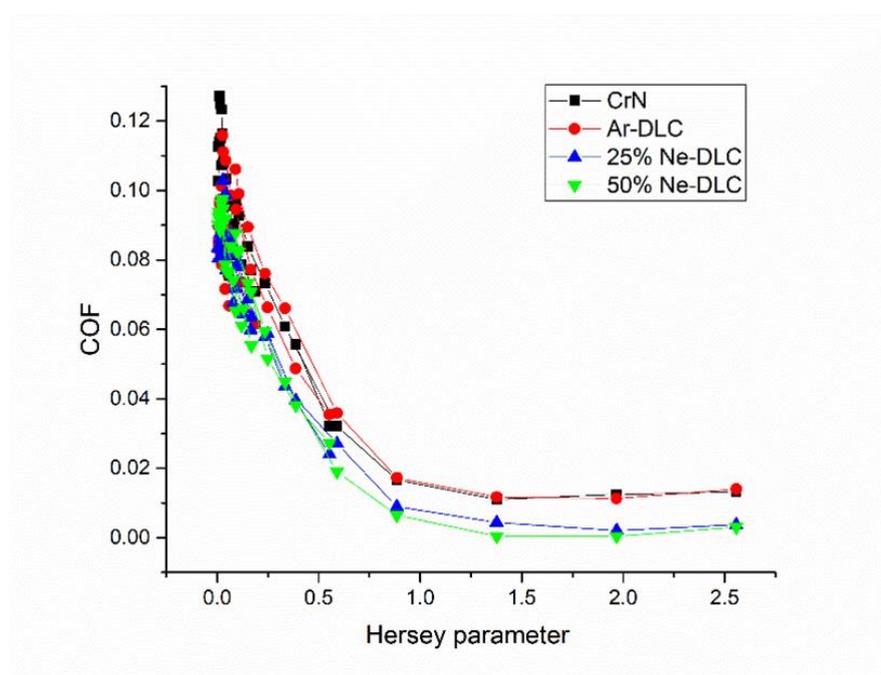


Figure 3. Stribeck curves for the lubricated contacts in block-on-ring tests.

Comparing the Stribeck curves for different films show that DLC films have a lower COF compared to CrN in the boundary lubrication regime due to their smoother surface. However, the reduction of COF compared to CrN is 9.5% for Ar-DLC film, whereas, for Ne-DLC films, this reduction reached 22.8% (COF < 0.1) compared to CrN. By increasing the Hersey parameter and approaching mixed and hydrodynamic lubrication regimes the value of COF for Ar-DLC and CrN is getting close to each other, but for Ne-DLC films still the value of COF is much lower in these regimes, achieving ultralow friction of less than 0.001, which can be a major efficiency improvement in contact between PR and cylinder liner. This means adding Ne to the plasma, not only caused the deposition of DLC films with lower COF in the boundary lubrication regime but also caused to have better tribological behaviour in mixed and hydrodynamic lubrication regimes, where the amount of friction is determined mostly by the lubricant. Therefore, this is related to solid-liquid interfacial properties, which are vital for the lubricated contacts, and they will be discussed in detail in the next section.

Contact angles

As it was discussed in the previous section, the study of solid-liquid interfacial properties is re-quired to understand the tribological behaviour in mixed and hydrodynamic lubrication regimes. One of the most common approaches for evaluating these interface properties is contact angle measurement. Since in this study the lubricant that was used for the tests was PAO 8 oil, the contact angles measurements were carried out by using this oil as well. In short, the tests were performed by freely dropping an oil drop on the surface of the coatings and checking how it spreads over a certain period of time, which in this study is 0.06 seconds. Figure 4 shows the images taken at 0.06 seconds after the oil drop has come into contact with the surfaces of the coating films.

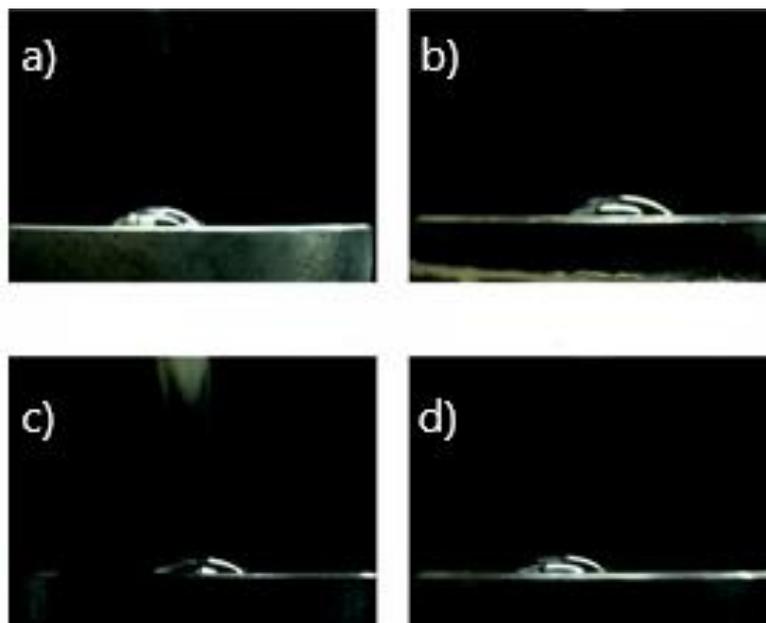


Figure 4. Drops of PAO 8 oil snapshots at 0.06 seconds on the surfaces: a) CrN; b) Ar-DLC; c) 25% Ne-DLC; d) 50% Ne-DLC.

A graph is presented with the measured contact angles values in Figure 5. Lower contact angles values mean the lubricant tends to spread and adhere to the surface (better surface wettability), whereas higher contact angles values show the surface's tendency to repel the lubricant. Observing figure 5, it can be seen that the contact angles are much lower for Ne-DLC films comparing to Ar-DLC and CrN films. These results are in correlation with the Stribeck curves of the films since they also showed values of COF for Ne-DLC films in mixed and hydrodynamic lubrication regimes are much lower than Ar-DLC and CrN, which

means the lubricant had better spreading and adhesion to their surfaces that caused to have better performance in these regimes.

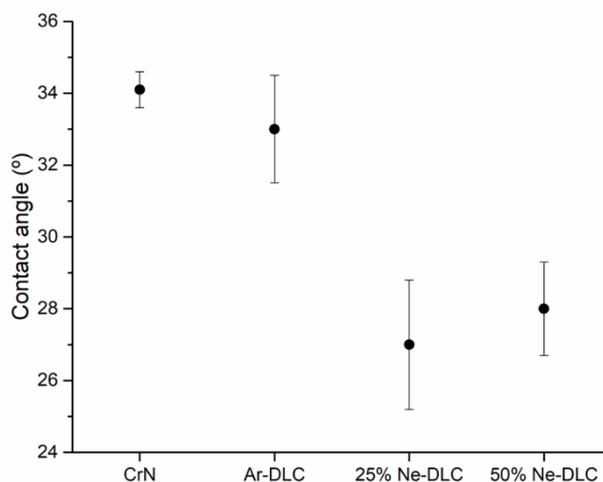


Figure 5. Contact angles measurements with PAO 8 oil for the coating films.

Hardness

The hardness is a mechanical property that is closely related to the wear resistance of the films. Figure 6 shows the hardness of the films obtained by Nano-indentation tests. The results of the hardness for DLC films were increased from almost 19 to 24 GPa by increasing the Ne percentage to 50% in the discharge gas, which is due to the deposition of a higher amount of sp³ carbon when Ar is partially replaced by Ne in the discharge gas [14]. This shows that 50% Ne-DLC film not only has the lowest COF in the Stribeck curves, but it has also the highest hardness, hence it is expected this film also has a better wear resistance in comparison with the other films. On the other hand, the hardness of CrN is also high (20 GPa), but it has much less wear resistance in comparison with DLC films as was reported in the previous work [17]. This can be due to the high COF of CrN film that results in higher wear rates in comparison to DLC films despite having a similar hardness value [18].

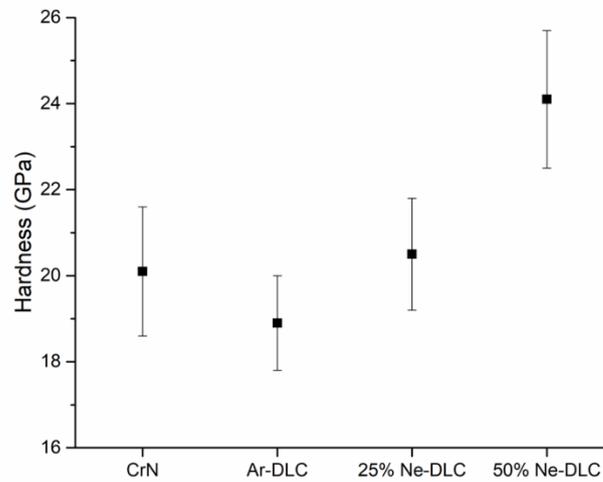


Figure 6. The hardness values of the coating films by Nano-indentation.

Conclusions

The tribological performance of DLC and CrN films in the lubricated contact was evaluated. The results showed that DLC films have lower COF in comparison with CrN film in boundary lubrication regime due to their smoother surface. For Ar-DLC coating a reduction of 9.5%, and Ne-DLC films a significantly higher reduction of 22.8% were observed in COF compared to CrN. Moreover, Ne-DLC films have much better wettability on the surface, which leads to much better tribological behaviour in mixed and hydrodynamic lubrication regimes and achieving a COF value of less than 0.001. In addition, substituting Ar by Ne UP TO 50% in the discharge gas increased the hardness of the films from 19 to 24 GPa. by the deposition of DLC films with more sp³ carbon.

Finally, this research showed that applying Ne-HiPIMS technology leads to the deposition of DLC films with much better tribological and mechanical properties in comparison with conventional DLC films. Therefore, if they are applied for PR coating as a re-placement for CrN which is widely used in the automotive industry, there will be a major efficiency improvement in ICEs.

Author Contributions: Conceptualization, F.F.; methodology, F.F. and A.R.; validation, F.F. and A.R.; formal analysis, A.V. and D.F.; investigation, A.V. and D.F.; resources, A.C. and J.O.; data curation, A.V. and D.F.; writing—original draft preparation, A.V. and D.F.; writing—review and editing, F.F. and A.R.; supervision, F.F. and A.R.; project administration, J.O.; funding acquisition, A.C. and J.O. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research is sponsored by national funds through FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, under the projects UIDB/00285/2020 and HardRings (AAC n.º02/SAICT/2017, projeto n.º29122).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Tung, Simon C., and Spyros I. Tseregounis. An investigation of tribological characteristics of energy-conserving engine oils using a reciprocating bench test. No. 2000-01-1781. SAE Technical Paper, 2000; DOI:10.4271/2000-01-1781.
2. Smedley, G. Piston ring design for reduced friction in modern internal combustion engines. dissertation, 2004.
3. Haque, T.; Morina, A.; Neville, A. Influence of friction modifier and antiwear additives on the tribological performance of a non-hydrogenated DLC coating. *Surface and Coatings Technology* 2010, 204, 4001-4011; DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.05.017.
4. Lin, J.; Moore, J. J.; Sproul, W. D.; Mishra, B.; Wu, Z.; Wang, J. The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 2010, 204, 2230–2239; DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.12.013.
5. Ferreira, R.; Carvalho, Ó.; Sobral, L.; Carvalho, S.; Silva, F. Influence of morphology and microstructure on the tribological behavior of arc deposited CrN coatings for the automotive industry. *Surface and Coatings Technology* 2020, 397, 126047; DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126047.
6. Fontaine, J.; Donnet, C.; Erdemir, A. Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films* 2008, 139–154; DOI: 10.1007/978-0-387-49891-1_5.
7. Holmberg, K.; Andersson, P.; Erdemir, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International* 2012, 47, 221–234; DOI: 10.1016/j.triboint.2011.11.022.
8. Ferrari, A. C.; Kleinsorge, B.; Morrison, N. A.; Hart, A.; Stolojan, V.; Robertson, J. Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon. *Journal of Applied Physics* 1999, 85, 7191–7197; DOI: 10.1063/1.370531.
9. Grill, A. Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials* 1999, 8, 428–434. DOI: 10.1016/s0925-9635(98)00262-3

10.J.a. Santiago-I. Fernández-Martínez-T. Kozák-J. Capek-A. Wennberg-J.m. Molina-Aldareguia-V. Bellido-González-R. González-Arrabal-M.a. Monclús - Surface and Coatings Technology – 2019; DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.11.001.

11.Helmersson, U.; Lattemann, M.; Bohlmark, J.; Ehiasarian, A. P.; Gudmundsson, J. T. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films* 2006, 513, 1–24; DOI: 10.1016/j.tsf.2006.03.033.

12.Samuelsson, M.; Lundin, D.; Jensen, J.; Raadu, M. A.; Gudmundsson, J. T.; Helmersson, U. On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 2010, 205, 591–596; DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.041.

13.Sarakinos, K.; Braun, A.; Zilkens, C.; Mráz, S.; Schneider, J.; Zoubos, H.; Patsalas, P. Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology* 2012, 206, 2706–2710; DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.032.

14.Aijaz, A.; Sarakinos, K.; Lundin, D.; Brenning, N.; Helmersson, U. A strategy for increased carbon ionization in magnetron sputtering discharges. *Diamond and Related Materials* 2012, 23, 1–4.; DOI: 10.1016/j.diamond.2011.12.043.

15.Aijaz, A.; Ferreira, F.; Oliveira, J.; Kubart, T. Mechanical Properties of Hydrogen Free Diamond-Like Carbon Thin Films Deposited by High Power Impulse Magnetron Sputtering with Ne. *Coatings* 2018, 8, 385; DOI: 10.3390/coatings8110385.

16.Bobzin, K.; Brögelmann, T.; Kalscheuer, C.; Engels, M. Synthesis of a-C coatings by HPPMS using Ar, Ne and He as process gases. *Surface and Coatings Technology* 2016, 308, 80–89; DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.099.

17.Cardoso, F.; Ferreira, F.; Cavaleiro, A.; Ramalho, A. Performance of diamond-like carbon coatings (produced by the innovative Ne-HiPIMS technology) under different lubrication regimes. *Wear* 2021, 477, 203775; DOI: 10.1016/j.wear.2021.203775.

18.Ferreira, F.; Serra, R.; Cavaleiro, A.; Oliveira, J. Diamond-like carbon coatings deposited by deep oscillation magnetron sputtering in Ar-Ne discharges. *Diamond and Related Materials* 2019, 98, 107521; DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107521.

19.Vilhena, L. M.; Ramalho, A.; Cavaleiro, A. Grooved surface texturing by electrical discharge machining (EDM) under different lubrication regimes. *Lubrication Science* 2017, 29, 493–501; DOI:10.1002/ls.1383

20.Mansori, M. E.; Goedel, B.; Sabri, L. Performance impact of honing dynamics on surface finish of precoated cylinder bores. *Surface and Coatings Technology* 2013, 215, 334–339; DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.09.062.

21.Pusterhofer, M.; Summer, F.; Wuketich, D.; Grün, F. Development of a Model Test System for a Piston Ring/Cylinder Lin-er-Contact with Focus on Near-to-Application Seizure Behaviour. *Lubricants* 2019, 7, 104; DOI: 10.3390/lubricants7120104.

22.HERTZIAN CONTACT STRESS CALCULATOR. Available online: <https://amesweb.info/HertzianContact/HertzianContact.aspx> (accessed Sep 1, 2021).

23.Chong, W. W. F.; Cruz, M. D. L. Elastoplastic contact of rough surfaces: a line contact model for boundary regime of lubrication. *Meccanica* 2014, 49, 1177–1191; DOI: 10.1007/s11012-013-9861-1.

24.Bolander, N. W.; Steenwyk, B. D.; Sadeghi, F.; Gerber, G. R. Lubrication regime transitions at the piston ring-cylinder liner interface. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* 2005, 219, 19–31; DOI: 10.1243/135065005x9664.

25.RB Products, I. RB Products, Inc. Available online: <https://www.rbproductsinc.com/pao-8> (accessed Sep 1, 2021).

26.Arai, K.; Yamada, M.; Asano, S.; Yoshizawa, S.; Ohira, H.; Hoshino, K.; Ueda, F.; Akiyama, K. Lubricant Technology to Enhance the Durability of Low Friction Performance of Gasoline Engine Oils. *SAE Technical Paper Series* 1995; DOI: 10.4271/952533.

27.Bahari, A.; Lewis, R.; Slatter, T. Hardness characterisation of grey cast iron and its tribological performance in a contact lubricated with soybean oil. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* 2016, 232, 190–203; DOI: 10.1177/0954406216675895.

28.Evans, R. Selection and testing of metalworking fluids. *Metalworking Fluids (MWFs) for Cutting and Grinding* 2012, 23–78.; DOI: 10.1533/9780857095305.23.

29.Gundlach, R.; Meyer, M.; Winardi, L. Influence of Mn and S on the Properties of Cast Iron Part III—Testing and Analysis. *International Journal of Metalcasting* 2015, 9, 69–82; DOI: 10.1007/bf03355617.

30. Mu, L.; Wu, J.; Matsakas, L.; Chen, M.; Vahidi, A.; Grahn, M.; Rova, U.; Christakopoulos, P.; Zhu, J.; Shi, Y. Lignin from Hardwood and Softwood Biomass as a Lubricating Additive to Ethylene Glycol. *Molecules* 2018, 23, 537; DOI: 10.3390/molecules23030537.