

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

TAINAN DANIEL ANDRIONI

**AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO
CRESCIDOS DIRETAMENTE NA SUPERFÍCIE DE AÇO AISI 1005 VIA PECVD**

FLORIANÓPOLIS

2021

TAINAN DANIEL ANDRIONI

**AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO
CRESCIDOS DIRETAMENTE NA SUPERFÍCIE DE AÇO AISI 1005 VIA PECVD**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Tatiana Bendo

Coorientador: Dr. Thiago de Souza Lamim

FLORIANÓPOLIS

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Andrioni, Tainan Daniel

Avaliação tribológica de filmes de nanotubos de carbono crescidos diretamente na superfície de aço AISI 1005 via PECVD / Tainan Daniel Andrioni ; orientador, Tatiana Bendo, coorientador, Thiago de Souza Lamim, 2021.
70 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Nanotubos. 3. PECVD. 4. Tribologia. 5. Óleo lubrificante. I. Bendo, Tatiana . II. Lamim, Thiago de Souza. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

TAINAN DANIEL ANDRIONI

**AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO
CRESCIDOS DIRETAMENTE NA SUPERFÍCIE DE AÇO AISI 1005 VIA PECVD**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pela Comissão Examinadora e pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 6 de agosto de 2021.

Prof. Celso Peres Fernandes, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Tatiana Bendo, Dra.
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Guilherme Oliveira Neves, Dr.
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Diego Berti Salvaro, Dr.
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

À minha família, Clóvis, Dirlei e Nathan, cujo apoio foi fundamental para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Curso de Engenharia de Materiais pelos conhecimentos proporcionados, os quais foram fundamentais em meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Laboratório de Materiais (LABMAT), ao Prof. Dr. Cristiano Binder e a Dra. Tatiana Bendo pela oportunidade de realizar o Trabalho de Conclusão de Curso em um ambiente organizado e referência na área de Ciência e Engenharia dos Materiais.

À minha orientadora, Dra. Tatiana Bendo, pela confiança, paciência, auxílio, disponibilidade e parceria desenvolvida ao longo de todo o trabalho.

Ao meu coorientador, Dr. Thiago de Souza Lamim, pela confiança e parceria desenvolvida desde o início como aluno de iniciação científica até o final da conclusão deste trabalho.

À turma de graduação de 2015.2 de Engenharia de Materiais, pela amizade e por se tornar a minha família em diversos momentos. Em especial aos meus amigos, Eduardo Máximo, Guilherme Paquelin, Marcos Faria, Matheus Cordeiro, Matheus Simas, Patrick Scheidt, Rafael Meurer, Thiago José, Victor Custódio e Victor Luz.

Ao meu Pai, Clóvis Daniel Andrioni, pela retidão de caráter ensinado desde cedo. Muito obrigado por ensinar que o caminho da integridade vale, sim, ser seguido, por mais árduo que ele possa ser.

À minha Mãe, Dirlei Albiero Andrioni, pelo amor, carinho e apoio durante toda a minha vida. Muito obrigado pela paciência e parceria em todos os momentos que levaram ao meu crescimento pessoal e desenvolvimento como ser humano.

Ao meu irmão, Nathan Filipe Andrioni, pela amizade e companheirismo nos nossos anos de convivência.

Aos demais amigos e companheiros que posso ter esquecido de mencionar nestes agradecimentos.

“Conhecimento não é aquilo que você sabe, mas o que você faz com aquilo que você sabe.” (Aldous Huxley)

RESUMO

Controlar os gastos gerados em contatos tribológicos é, cada vez mais, fundamental para o aumento de eficiência energética global. O desenvolvimento de superfícies, materiais e tecnologias de lubrificação pode reduzir significativamente as perdas por atrito e desgaste nos próximos anos. Por esse motivo, os materiais carbonáceos nanoestruturados, como os nanotubos de carbono têm atraído especial atenção no campo da tribologia na última década. Estes materiais podem ser utilizados como lubrificantes sólidos na forma de filmes, aditivos em materiais metálicos e compósitos e dispersão em lubrificantes. No entanto, o comportamento tribológico de um filme de nanotubos com adição de óleo é pouco explorado. Dentro deste contexto, esse trabalho se propõe a investigar o potencial de filmes de nanotubos de carbono para aplicações tribológicas com adição de óleo lubrificante. Para tal, foram sintetizadas duas diferentes morfologias de filmes de nanotubos de carbono (comprimento e diâmetros diferentes) via deposição química de vapor assistida por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* - PECVD) em superfícies de aço baixo carbono AISI 1005. Os aspectos morfológicos e estruturais dos filmes de nanotubos foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman (ER). O desempenho tribológico dos filmes de nanotubos foi avaliado através de ensaios de deslizamento alternado com carga normal constante e carga variável crescente, visando a avaliação do comportamento do coeficiente de atrito, da resistência ao desgaste e a durabilidade do regime de lubrificação dos tribossistemas. O filme de nanotubos formado foi capaz de reduzir o coeficiente de atrito do sistema para 0,10. Com a adição de óleo, o coeficiente de atrito também foi reduzido, em ambas as morfologias, para 0,10. A durabilidade do regime de lubrificação do sistema tribológico com óleo apresentou bons resultados, atingindo valores de 33157 N.m e conservando o coeficiente de atrito em 0,10 durante todo o teste.

Palavras-chave: Nanotubos. Filme. PECVD. Tribologia. Lubrificação. Óleo lubrificante.

ABSTRACT

Controlling the expenses generated in tribological contacts is increasingly essential for increasing global energy efficiency. The development of lubrication surfaces, materials and technologies can significantly reduce friction and wear losses for years to come. For this reason, nanostructured carbonaceous materials, such as carbon nanotubes, have attracted special attention in the field of tribology in the last decade. These materials can be used as solid lubricants in the form of films, additives in metallic and composite materials and dispersion in lubricants. However, the tribological behavior of an oil-added nanotube film is poorly explored. Within this context, this work proposes to investigate the potential of carbon nanotube films for tribological applications with the addition of lubricating oil. For that purpose, two different morphologies of carbon nanotube films (different length and diameters) were synthesized via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) on AISI 1005 low carbon steel surfaces. Structural characteristics of nanotube films were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy (RE) techniques. The tribological performance of nanotube films was evaluated through alternating slip tests with constant normal load and increasing variable load, aiming to evaluate the behavior of the friction coefficient, wear resistance and the durability of the tribosystems' lubricity regime. The formed nanotube film was able to reduce the system's coefficient of friction to 0.10. With the addition of oil, the friction coefficient was also reduced, in both morphologies, to 0.10. The durability of the tribological system's lubricity with oil showed good results, reaching values of 33157 N.m and keeping the friction coefficient at 0.10 throughout the test.

Keywords: Nanotubes. Film. PECVD. Tribology. Lubricity. Oil Lubricant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de estruturas de alótropos de carbono: (a) Grafite, (b) Diamante, (c) Fullerenos, (d) Nanotubos de carbono de parede simples (NCPS), (e) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) e (f) Grafeno.	18
Figura 2: Imagem de nanotubos de carbono: (a) parede simples, (b) e (c) paredes múltiplas, obtida via microscopia eletrônica de transmissão (MET).	19
Figura 3: Exemplo de espectro Raman comumente obtidos para filmes de nanotubos de carbono e suas respectivas bandas de interação.	20
Figura 4: Regimes de descargas elétricas em função da voltagem e corrente aplicadas.	23
Figura 5: Mecanismo de <i>metal dusting</i>	25
Figura 6: Esquema de crescimento dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM).	25
Figura 7: Reator e componentes utilizados para geração de plasma no processo de obtenção dos filmes de nanotubos de carbono via DC-PECVD.	32
Figura 8: Esquema de montagem para realização dos ciclos de deposição química a vapor assistida por plasma.	33
Figura 9: Perfil de rugosidade obtido no perfilômetro e tratado no <i>MountaisMap</i>	37
Figura 10: (a) Esquema representativo do volume de uma calota esférica, com suas devidas relações, e (b) medições do diâmetro da marca de desgaste de um contra-corpo via microscopia óptica.	38
Figura 11: Imagens de MEV dos nanotubos de carbono, da morfologia 1 em aumentos de ...	40
Figura 12: Imagens de MEV dos nanotubos de carbono da morfologia 2 em aumentos de ...	42
Figura 13: Camada de cementita das morfologias 1 (a) e morfologia 2 (b).	44
Figura 14: Espectro Raman referente a morfologia 1.	45
Figura 15: Espectro Raman referente a morfologia 2.	46
Figura 16: Curva típica do coeficiente de atrito, no regime estacionário, sem adição de óleo.	49
Figura 17: Imagem de MEV, com aumento de 250 x e resultados de EDS, da pista de desgaste da morfologia 1 em ensaio de carga constante à seco.	50
Figura 18: Imagem de MEV, com resultados de EDS, da pista do ensaio de carga constante à seco na morfologia 2, aumento de 250x.	51
Figura 19: Curva típica do coeficiente de atrito, em regime estacionário, com adição de óleo.	52

Figura 20: Imagem de MEV, com aumento de 100 x e resultados de EDS, da pista de desgaste da morfologia 1 em ensaio de carga constante com óleo.	53
Figura 21: Imagem de MEV, com resultados de EDS, da pista do ensaio de carga constante com óleo na morfologia 2, aumento de 250 x.	54
Figura 22: Coeficiente de atrito médio, com desvio padrão, por condição no regime estacionário.	55
Figura 23: Taxa de desgaste do corpo em regime estacionário.	56
Figura 24: Imagens de microscopia óptica do desgaste do contra-corpo da morfologia 1, sendo (a) sem óleo e (b) com óleo.	56
Figura 25: Imagens de microscopia óptica do desgaste do contra-corpo da morfologia 2, sendo (a) sem óleo e (b) com óleo.	57
Figura 26: Taxa de desgaste do contra-corpo em regime estacionário.	58
Figura 27: Curva típica de coeficiente de atrito (COF), de ambas as morfologias, com incremento de carga de 7N a cada 10 minutos e adição de óleo.	60
Figura 28: Imagem de MEV, com resultados de EDS, da pista do ensaio de durabilidade com óleo na morfologia 1, aumento de 250 x.	61
Figura 29: Imagem de MEV, com resultados de EDS, da pista do ensaio de durabilidade com óleo na morfologia 2, aumento de 200 x.	62
Figura 30: Durabilidade, em N.m, das condições com filme e sem filme, ambas com a presença de óleo.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coeficiente de atrito de nanomateriais carbonáceos em aplicações em filmes, aditivos em compósitos e óleo.	29
Tabela 2: Composição química do aço carbono AISI 1005.	31
Tabela 3: Parâmetros de processo, aquecimento e patamar, para obtenção das duas morfologias distintas, nomeadas de 1 e 2.	34
Tabela 4: Diâmetro e comprimento médio dos nanotubos de carbono das duas morfologias.	43
Tabela 5: Intensidades das bandas de deslocamento Raman.	47
Tabela 6: Relações entre as intensidades das bandas de deslocamento Raman AD/AG, I2D/ID, I2D/IG, juntamente da largura a meia altura (<i>full width at half maximum</i> – FWHM) das bandas G e 2D.	47
Tabela 7: Taxa de desgaste do tribossistema, corpo somado ao contra-corpo.	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institut
COF	Coeficiente de Atrito
CVD	Chemical Vapor Deposition
DC	Direct Current
DDP	Diferença de Potencial
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X
ER	Espectroscopia Raman
FWHM	Full Width at Half Maximum
LED	Light Emission Diode
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NC	Nanotubos de Carbono
NCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NCPS	Nanotubos de Carbono de Parede Simples
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
RBM	Radial Breathing Mode

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	CARBONO E SUAS NANOESTRUTURAS.....	17
3.1.1	Nanotubos de carbono.....	18
3.1.2	Caracterização via Raman de filmes de nanotubos de carbono.....	19
3.2	SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS CARBONÁCEAS VIA PLASMA	21
3.2.1	Obtenção de filmes de carbono via PECVD.....	24
3.3	ESTUDOS TRIBOLÓGICOS DE NANOESTRUTURAS CARBONÁCEAS ...	26
3.3.1	Nanoestruturas de carbono na tribologia.....	27
3.3.2	Nanoestruturas de carbono na tribologia com adição de óleo.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	PRODUÇÃO DAS MORFOLOGIAS	31
4.1.1	Preparação da superfície.....	31
4.1.2	Síntese do filme de nanotubos de carbono via PECVD.....	31
4.2	CARACTERIZAÇÃO	34
4.2.1	Caracterização estrutural e morfológica	34
4.2.2	Avaliação de desempenho tribológico.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	ANÁLISE MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL	39
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	39
5.1.2	Espectroscopia Raman	44
5.2	DESEMPENHO TRIBOLÓGICO	47
5.2.1	Resistência ao desgaste	48
5.2.2	Durabilidade.....	59

6	CONCLUSÃO.....	64
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o aumento da preocupação relacionada ao meio ambiente, as pesquisas buscando formas mais amigáveis, do ponto de vista ambiental, de lubrificação tem aumentado em volume e importância econômica. Dados apontam que os custos relacionados a gastos com atrito e desgaste giram em torno de 973 milhões de euros (HOLMBERG et al., 2017). O desenvolvimento de superfícies, materiais e tecnologias de lubrificação pode reduzir em até 40% as perdas por atrito e desgaste nos próximos 15 anos (HOLMBERG et al., 2017).

Desde a descoberta dos fulerenos na década de 1980, nanoestruturas de materiais carbonáceos tem demonstrando boas propriedades de lubrificação e, portanto, atraído atenção em aplicações tribológicas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013) (BINDER et al., 2017). Por esse motivo, os materiais carbonáceos nanoestruturados, como os nanotubos de carbono, têm atraído especial atenção no campo da tribologia na última década.

Dentro deste contexto, o Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina possui linhas de pesquisas na área de materiais lubrificantes, visando desenvolver novas tecnologias de produção e aplicação de lubrificantes sólidos conhecidos, como grafite, carbono turbostrático e nanotubos de carbono, por exemplo.

O doutorado de Thiago de Souza Lamim, intitulado “Desenvolvimento de superfícies multifuncionais para aplicações tribológicas, formadas por camadas cementadas e filmes de nanotubos de carbono, através de tratamentos de cementação a plasma e o fenômeno de metal dusting do aço AISI 1005”, explorou os diferentes aspectos de plasma que influenciam o crescimento dos nanotubos de carbono. Recentemente, nanotubos de carbono tem se tornado um objeto de pesquisa muito promissor. As propriedades de condutividade elétrica e térmica, juntamente com boas propriedades mecânicas são muito atrativas para diversas áreas como informática, medicina, entre outros.

Diversos métodos são empregados na síntese de nanoestruturas de carbono atualmente. O método utilizado neste trabalho é a deposição química à vapor assistido por plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* – PECVD), técnica muito utilizada no Laboratório de Materiais (Labmat - UFSC) e com amplo potencial de aplicação industrial.

As propriedades tribológicas das nanoestruturas de carbono tem atraído interesse nos últimos anos, como demonstram os estudos de (ZHAI et al., 2017) (RUI, 2014). O mecanismo de lubrificação promovidos por estas nanoestruturas é uma mistura de fenômenos como

rolamento, deslizamento e uma lubrificação baseada no sistema grafitico, onde este último é promovido pela deformação e a delaminação dos nanotubos ao longo do contato tribológico.

A adição de óleos em sistemas tribológicos que possuem filmes carbonáceos depositados em uma superfície metálica é pouco explorada até então. Grande parte da literatura, (RUI, 2014) (CORNELIO et al., 2016) (LIU et al., 2011) (YE et al., 2019), é focada na dispersão de partículas em emulsões, ou em aplicações de lubrificação sólida. O comportamento tribológico de uma alta concentração de nanotubos de múltiplas paredes verticalmente alinhados e aderidos a superfície, quando na presença de óleo lubrificante, é desconhecido. Dentro deste contexto, justifica-se a relevância da atual proposta de estudo, de investigar o desempenho tribológico, à seco e com adição de um óleo lubrificante, de filmes de nanotubos crescidos diretamente em superfícies catalíticas de aço AISI 1005 via PECVD.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar e comparar o desempenho tribológico de duas morfologias distintas de nanotubos de carbono obtidas via PECVD na superfície de aço AISI 1005, em ensaios tribológicos com e sem a presença de óleo Lubrizol RL5H.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar e comparar o comportamento do coeficiente de atrito e da resistência ao desgaste dos filmes carbonáceos a seco e com a adição de óleo lubrificante.
- Avaliar a durabilidade do filme carbonáceo com a adição de óleo lubrificante durante o regime de lubricidade.
- Correlacionar as propriedades tribológicas dos filmes de nanotubos de carbonos com seus aspectos morfológicos e estruturais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

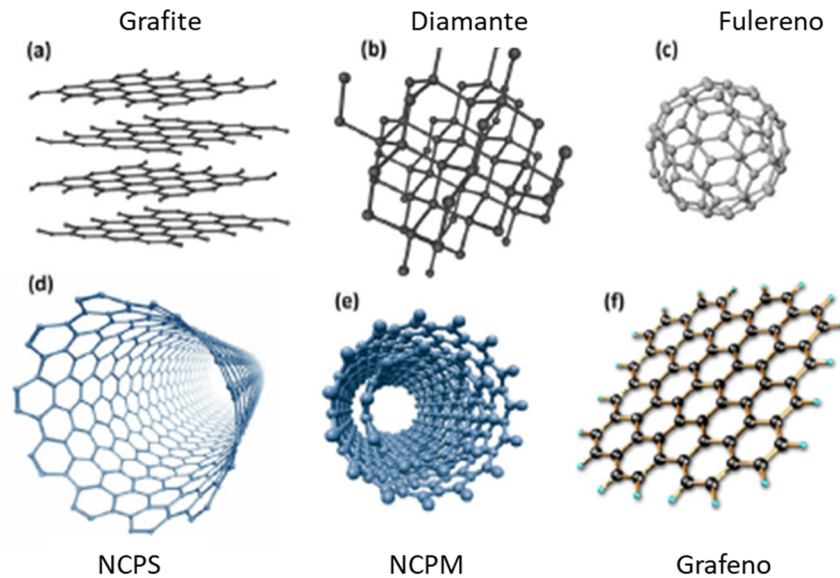
3.1 CARBONO E SUAS NANOESTRUTURAS

O carbono é um elemento químico, de símbolo C, com 6 elétrons e 6 prótons e massa atômica de 12u, pertencente ao grupo dos não metais e é tetravalente, portanto, é capaz de fazer 4 ligações químicas. Por ser o 4º elemento mais abundante do universo, o carbono é muito presente em diversas estruturas na natureza, corpo humano, gases como o dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), estruturas poliméricas, aços entre outros (FOGAÇA, 2021).

A capacidade de realizar 4 ligações é proveniente do fenômeno de hibridização deste elemento. O fenômeno de hibridização trata-se da capacidade de união de orbitais atômicos incompletos, possibilitando ligações do tipo sp, sp² e sp³ (DIAS, 2021). No carbono esse fenômeno é observado após uma excitação de um dos elétrons presentes no subnível s para o subnível p que está vazio, resultando em uma hibridização sp³ (DIAS, 2021). O fenômeno de hibridização permite com que átomos de carbono se organizem em diferentes estruturas carbonáceas, sendo o grafite um exemplo clássico de estrutura carbonácea, composto por inúmeras folhas de átomos de carbono com hibridização sp². Em cada folha, sendo a estrutura de uma única folha chamada de grafeno, um átomo de carbono está ligado a outros três, formando um arranjo planar com configuração conhecida como favo de mel (*honeycomb*), pela semelhança com a estrutura construída pelas abelhas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Por outro lado, o diamante é um sólido cristalino formado por ligações com hibridização sp³ em que cada átomo é ligado a quatro vizinhos, formando estruturas cristalinas tetraédricas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Quando um material específico, composto de um mesmo elemento químico apresenta mais que uma estrutura cristalina é dito que este possui a propriedade de alotropia. Na natureza são encontrados dois alótropos de carbono, diamante e grafite e, até meados da década de 1980, o diamante e o grafite eram os únicos alótropos conhecidos (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). A partir da descoberta e sintetização do Fulereno, deu-se o início de uma série de descobertas de alótropos sintéticos do carbono como o grafeno e nanotubos de carbono por exemplo, tornando o carbono o elemento químico com o maior número de alótropos conhecidos. A Figura 1 apresenta algumas das principais formas alotrópicas do carbono.

Figura 1: Exemplos de estruturas de alótropos de carbono: (a) Grafite, (b) Diamante, (c) Fullerenos, (d) Nanotubos de carbono de parede simples (NCPS), (e) Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) e (f) Grafeno.



Fonte: Adaptado de (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

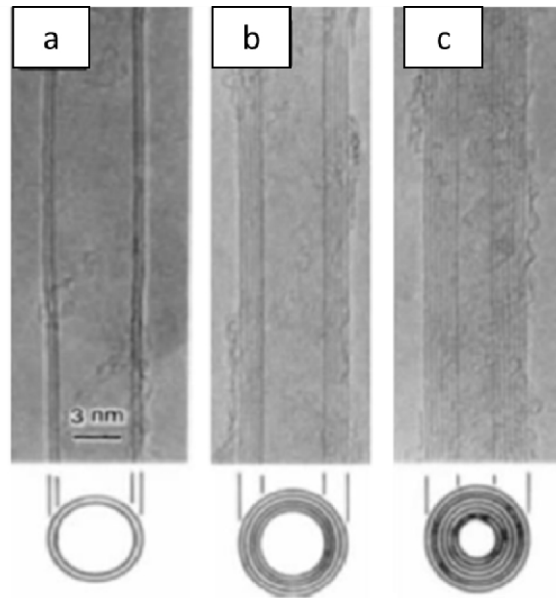
3.1.1 Nanotubos de carbono

Em 1991 a publicação de (IJIMA, 1991) descreveu pela primeira vez o alótropo que viria a ser conhecido como nanotubo de carbono. A estrutura pode ser descrita como um alótropo de carbono com nanoestrutura cilíndrica (tubular), com comprimento muito superior ao seu diâmetro podendo variar de micrometros até centímetros. Similar as folhas de grafeno, os nanotubos possuem ligações Csp^2-Csp^2 em arranjos planares com formato de hexágonos, lembrando o aspecto de favo de mel, portanto, pode-se dizer que nanotubos de carbono são folhas de grafeno enroladas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Estas nanoestruturas possuem propriedades muito atrativas no campo da nanotecnologia, eletrônica e outros campos de pesquisa da ciência dos materiais. As ligações de carbono sp^2 , as mais fortes encontradas na natureza, conferem propriedades mecânicas singulares, alta resistência mecânica associada a uma boa flexibilidade, alta condutividade térmica e elétrica, sendo superior ao diamante nesse aspecto (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). De maneira geral, nanotubos de carbono podem ser separados em dois grupos: nanotubos de carbono de parede simples (NCPS) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM). Os

NCPS são formados por uma folha de grafeno enrolada, enquanto que os NCPM possuem diversas folhas concêntricas de grafeno enroladas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013) (IIJIMA, 1991). Na Figura 2 pode-se perceber a diferença entre os NCPS e NCPM observada em microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Figura 2: Imagem de nanotubos de carbono: (a) parede simples, (b) e (c) paredes múltiplas, obtida via microscopia eletrônica de transmissão (MET).



Fonte: Adaptado de (IIJIMA, 1991).

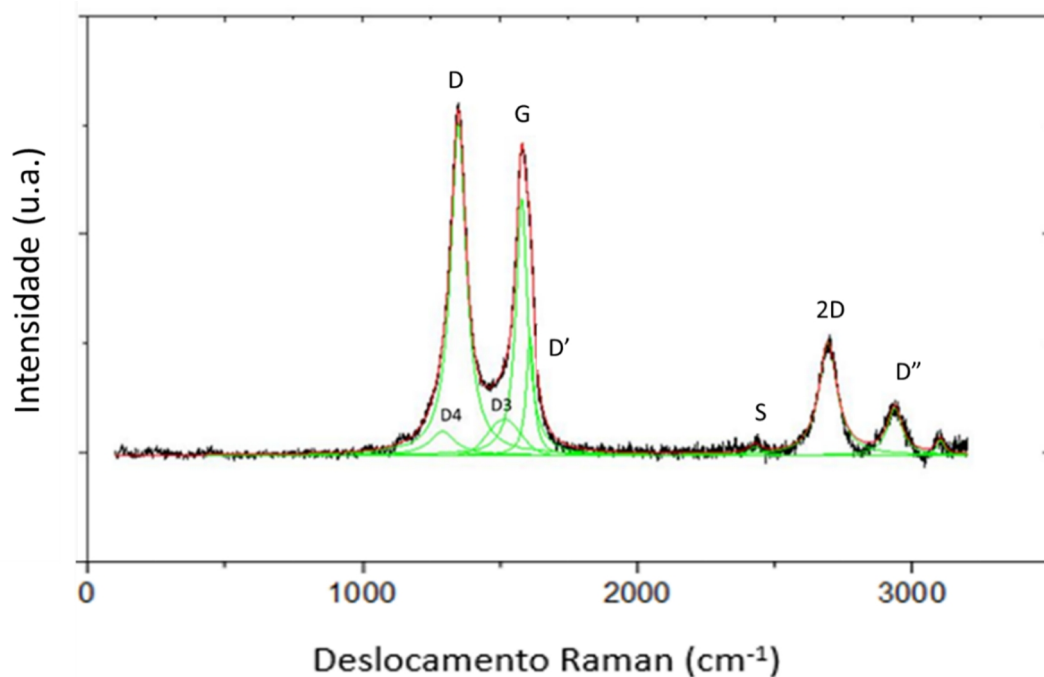
3.1.2 Caracterização via Raman de filmes de nanotubos de carbono

Com o amplo crescimento de pesquisas desenvolvendo alótropos de carbono sintéticos, surge a necessidade da caracterização e diferenciação estrutural destes. Nesse aspecto a técnica de caracterização por espectroscopia Raman destaca-se pela capacidade de diferenciar ligações químicas através de seu modo de vibração natural. Nos materiais, as moléculas e redes cristalinas apresentam constante movimento vibracional e rotacional decorrentes das ligações de íons ou átomos (HODKIEWICZ; SCIENTIFIC, 2010). A massa dos elementos que os constituem e o tipo de ligação química promovem oscilações em frequências bem determinadas: cada movimento vibracional e rotacional de uma molécula corresponde a um determinado valor de energia molecular (ROUZAUD, 2005). A mudança na

polarizabilidade de uma molécula é o que provocará o surgimento das bandas Raman (HODKIEWICZ; SCIENTIFIC, 2010) (CONSONI, 2014).

Portanto, as diferentes alotropias de carbono apresentam diferentes sinais conforme suas diferentes ligações atômicas. A Figura 3 apresenta um exemplo de filme de nanotubos de carbono analisado em espectroscopia Raman e tratado matematicamente.

Figura 3: Exemplo de espectro Raman comumente obtidos para filmes de nanotubos de carbono e suas respectivas bandas de interação.



Fonte: Autor.

Estas bandas estão diretamente ligadas aos modos de vibração das ligações do carbono, e estão detalhadas a seguir segundo definições encontradas na literatura (ANTUNES et al., 2007) (ROUZAUD, 2005) (CONSONI, 2014) (BEYSSAC et al., 2003):

- G (1580 cm^{-1}): banda característica de materiais carbonáceos com ligações sp^2 , como o grafite, de onde vem seu nome G. É um indício da presença de cristalinidade;
- D (1360 cm^{-1}): está relacionada a desordem cristalina, carbono amorfo, e principalmente ao modo vibracional de defeitos entre cadeias de grafenos e diferentes planos de alinhamento de carbono;
- D3 (1500 cm^{-1}): presente apenas como uma banda muito larga em filmes pouco cristalizados e com defeitos fora do plano de camadas aromáticas como carbonos tetraédricos;
- D4 (1300 cm^{-1}): relacionada a impurezas iônicas nos filmes de carbono;

- D' (1620 cm^{-1}): também relacionada a desordem, faz um ombro na banda G;
- S (2450 cm^{-1}): sobretom de uma banda em 1220 cm^{-1} ;
- 2D e/ou G' (2700 cm^{-1}): banda de segunda ordem relacionada com a banda D. Sua largura a meia altura está associada ao nível de grafitação do material. Literaturas mais recentes indicam que a maior intensidade de 2D está diretamente interligada com a presença de nanotubos de carbono na superfície. Também pode ser relacionado ao diâmetro e ao comprimento médio dos nanotubos (ANTUNES et al., 2007);

- D'' e/ou D+G (2960 cm^{-1}): uma combinação dos efeitos de D e G;

Na caracterização de nanotubos de carbono outras formas de vibração também são consideradas. No caso de NCPS, o modo de vibração RBM (*radial breathing mode*) é correlacionado com o diâmetro destes. Essas vibrações apresentam-se entre 100 cm^{-1} – 300 cm^{-1} e são observadas somente em NCPS, ou em NCPM com poucas paredes de grafeno (COSTA et al., 2008). Para ANTUNES et al. (2007), a intensidade das bandas G, D e 2D também pode ser relacionada com a variação de diâmetro dos nanotubos de m, portanto, entender as relações de intensidades entre estes torna-se vital para diferenciação de morfologias.

Os autores também afirmam que a maior intensidade de D é encontrada em nanotubos de carbono verticalmente alinhados, e demonstra que a largura à meia altura (*full width at half maximum* – FWHM) de G e 2D é sensível ao diâmetro dos nanotubos. A relação entre as áreas das bandas D e G também é correlacionada com os defeitos estruturais. O cálculo da relação AD/AG leva em consideração a área da banda D e D4, dividido pela área da banda G somada a área da banda D3 (RIBEIRO-SOARES et al., 2015).

3.2 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS CARBONÁCEAS VIA PLASMA

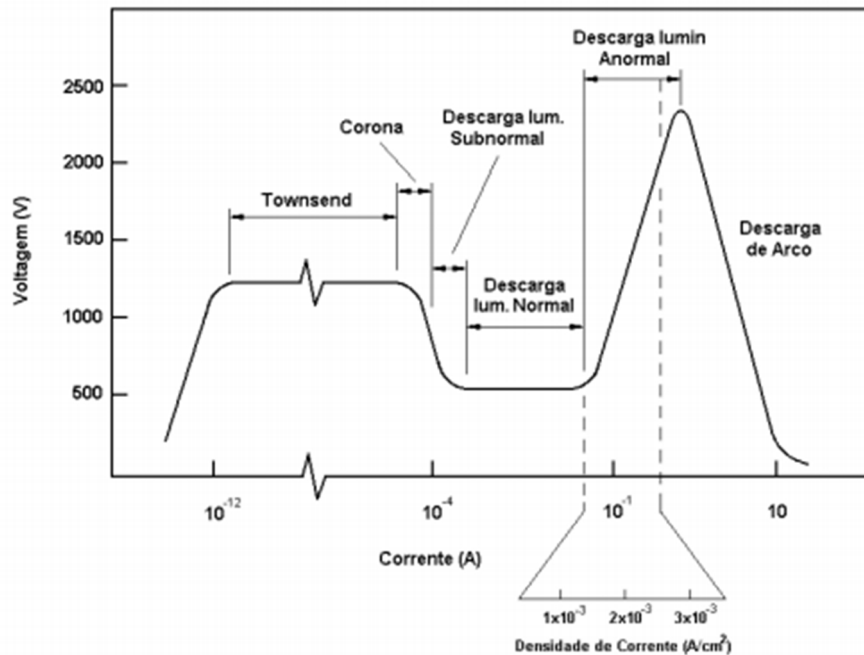
O plasma, em química e física, é considerado o quarto estado físico da matéria. Trata-se de um gás ionizado, onde as partículas de gás se dissociam em seus átomos constituintes, que sofrem forte influência de um campo eletromagnético, sendo isto a característica que o diferencia dos estados sólido, líquido e gasoso. É também o estado físico mais comum em qual encontramos matéria no universo, estando presente principalmente em estrelas e no plasma intergaláctico (STURROCK, 1994). Na terra podemos encontrar diversas manifestações desse estado, como os raios e fogos fátuos por exemplo, e no nosso dia a dia, temos plasma presente nos televisores e lâmpadas de LED (*Light Emission Diode*) (STURROCK, 1994).

Na indústria, o plasma é utilizado em soldagens com arco voltaico, onde a fusão e união metalúrgica é gerada com a utilização de uma DDP (diferença de potencial). Existem também processos de usinagem a plasma, que de forma parecida utiliza um arco voltaico, mas destinado a remoção de material com jatos de plasma (STURROCK, 1994). Na década de 50 surgiu o primeiro conceito de confinamento magnético, o reator experimental de fusão nuclear russo, Tokamak (acrônimo de *toroidal'naya kamas magnitnymi katushkami* – câmara toroidal magnética) (HERMAN, 1990). A partir deste momento começaram os estudos e testes de tratamentos de superfície, dentre eles a nitretação e cementação, e outros com deposição, como a deposição de nitreto de titânio mais recentemente, utilizando de um mesmo processo para criar materiais novos combinando propriedades.

Com o crescimento de pesquisas relacionadas ao uso de plasma, a aplicação desta tecnologia em relação ao desenvolvimento de alótropos e estruturas de carbono progrediu. O CVD (*Chemical Vapor Deposition*), técnica muito utilizada na produção de nanoestruturas de carbono, propicia um controle de processo muito maior no que diz respeito ao controle da forma e crescimento do filme de nanotubos carbono, assim como viabiliza a produção em diferentes substratos (WU; YU; SHEN, 2010). A adição de plasma ao processo CVD promove vantagens como: a diminuição da temperatura de processo; o controle de crescimento alinhado dos nanotubos; estabilidade de processo; redução de contaminantes (WU; YU; SHEN, 2010).

O PECVD surge então como alternativa viável para produção de nanotubos de carbono verticalmente alinhados, visto que essa característica de alinhamento é proveniente da presença de campo elétrico na descarga, direcionando o crescimento das nanoestruturas (BANERJEE et al., 2011). O plasma pode ser obtido de três maneiras: utilização de uma fonte de micro-ondas, radio frequência ou de um sistema de corrente direta. O plasma de corrente direta (DC-PECVD) é obtido gerando um campo elétrico em uma atmosfera de baixa pressão composta com um gás relativo à composição do recobrimento final, geralmente um precursor de carbono como o gás metano (CH_4). A diferença de potencial inicia um processo de descargas elétricas e de ionização das partículas de gás, com a colisão destas ocorre a dissociação e o plasma surge, garantindo proteção química e reatividade no cátodo do reator, onde as amostras estão posicionadas (BANERJEE et al., 2011). Estas descargas elétricas comportam-se de maneira distinta em função dos parâmetros utilizados, como pode-se observar na Figura 4.

Figura 4: Regimes de descargas elétricas em função da voltagem e corrente aplicadas.



Fonte: Retirado de (PAVANATI, 2009).

- Descargas Townsend, Corona e Subnormal: correntes muito baixas, geralmente, não são aplicadas para processamento de materiais (PAVANATI, 2009);
- Descarga Luminescente Normal: aumento de corrente sem variação de tensão. Não envolve totalmente o cátodo, porém conforme aumenta a corrente aumenta também a área recoberta. Pela não uniformidade, dificulta o processamento de materiais nesse regime (PAVANATI, 2009);
- Descarga Luminescente Anormal: é a mais indicada para processamento de materiais, pois, neste regime, a tensão e a corrente crescem seguindo certo grau de proporcionalidade, possibilitando o controle da descarga. Além disso, o cátodo é completamente envolvido pelo plasma fazendo com que o processamento seja mais uniforme (PAVANATI, 2009). É neste regime que são realizados os tratamentos a plasma apresentados neste trabalho;
- Descarga de Arco: com baixa tensão e elevada corrente, produz muito calor. A relativa instabilidade desta descarga, torna-a pouco interessante para os processamentos descritos neste trabalho. São principalmente utilizadas no processamento de materiais que necessitam produzir fusão, como por exemplo: fundição (forno a arco voltaico) e soldagem. (PAVANATI, 2009).

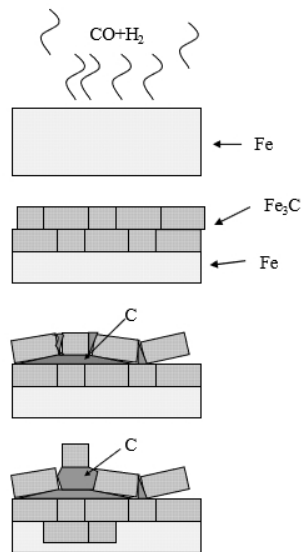
3.2.1 Obtenção de filmes de carbono via PECVD

A técnica de deposição química de vapor assistida por plasma é cada vez mais aplicada no desenvolvimento de novos tratamentos termoquímicos, com amplo campo de possibilidades. Como dito anteriormente, a presença de plasma promove a obtenção de NCPM e NCPS verticalmente alinhados, pois a presença do campo elétrico gerado para obtenção do plasma induz o alinhamento das partículas de material carbonáceo e por consequência cria uma direção preferencial de crescimento das nanoestruturas. A alta energia cinética e reatividade das espécies é o que possibilita a obtenção de resultados em temperaturas menores que as utilizadas em processos CVD (TERASAWA; SAIKI, 2012).

Com a alta energia envolvida ocorre a dissociação do precursor de carbono, no caso do metano esse dissocia-se em diversas espécies, como carbono livre e gás hidrogênio por exemplo. Artigos e publicações sobre a formação de filmes carbonáceos destacam o *metal dusting*, fenômeno de corrosão, comum em tratamentos com a presença de carbono reativo com um substrato catalítico, como ativamente presente na síntese de nanotubos de carbono (ZENG et al., 2001). A reação de degradação dos carbonetos resulta em uma fase metálica e uma fase carbonácea. Como demonstrado em (ZENG et al., 2001), o *metal dusting* ocorre entre temperaturas de 400 °C a 900 °C com uma atmosfera de carbono ativo em substratos catalíticos como ferro, cobalto e níquel por exemplo.

Segundo Z. ZENG et al. (2001), quando um átomo de carbono chega à superfície, dois caminhos podem ser observados: o átomo pode se acumular na superfície do substrato catalítico, gerando pequenas partículas de carbono e conseqüentemente um carbono menos cristalizado; ou o carbono pode se difundir-se, formando cementita caso o substrato seja de ferro ou aço, sendo assim os próximos átomos de carbono se difundiriam através da cementita formando um material carbonáceo mais cristalizado ao redor das camadas de cementita. Na Figura 5, observa-se o segundo mecanismo, onde o carbono difunde-se formando uma camada de cementita e depois se deposita entre estas partículas de Fe_3C (cementita).

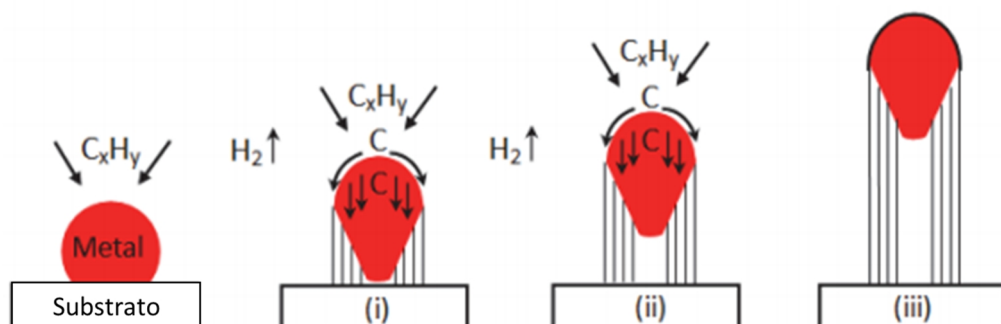
Figura 5: Mecanismo de *metal dusting*.



Fonte: Retirado de (ZENG et al., 2001).

Por sobre essa camada de cementita, os NC crescem utilizando as partículas catalíticas (cementita, molibdênio, ferro, entre outras) (GONZÁLEZ; JESUS; CAÑIZALES, 2011) (KUMAR, 2010). A formação dos NCPM pode se iniciar com esta partícula catalítica, nesse caso as partículas de cementita geradas pelo *metal dusting*, sendo envolvida por uma folha de grafeno na superfície do substrato.

Figura 6: Esquema de crescimento dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM).



Fonte: Adaptado de (KUMAR, 2010).

Conforme mais folhas de grafeno envolvem a partícula, mais pressão é gerada, até o ponto em que a partícula é empurrada, dando início a um novo processo de envolvimento de

folhas de grafeno na partícula, como podemos observar na Figura 6, etapas (i), (ii) e (iii) (KUMAR, 2010) (GONZÁLEZ; JESUS; CAÑIZALES, 2011).

3.3 ESTUDOS TRIBOLÓGICOS DE NANOESTRUTURAS CARBONÁCEAS

Tribologia foi definida por H.P. JOST em 1966 como “a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo e assuntos e práticas relacionados.” Ela abrange o estudo do desgaste e abrasão para prever comportamentos físicos e químicos entre superfícies. Recentemente, o controle de propriedades como coeficiente de atrito e desgaste é visto como uma alternativa para o aumento de eficiência energética mundial. Dentro deste contexto, entender os fenômenos de desgaste e abrasão torna-se essencial.

Desgaste é a perda progressiva de material devido ao contato e movimento relativo entre superfícies. É considerado uma forma de falha mecânica, e é muito recorrente em sistemas mecânicos que envolvem transmissão de movimento (DUARTE JÚNIOR, 2005). Dentre os principais tipos de mecanismo de desgaste, destacam-se:

- Desgaste por fadiga: tipo de desgaste atribuído a carregamentos cíclicos, podendo ocorrer de dois modos, fadiga de contato, quando ocorre a formação de uma trinca ou descamação causada pelo repetido carregamento e descarregamento. O segundo modo é a fadiga térmica, relacionado a mudanças bruscas e cíclicas de temperatura (NASCIMENTO; BAPTISTA, 2009) (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).
- Desgaste por fricção: desgaste relacionado diretamente ao atrito, causado pelas saliências e vales que compõem a rugosidade de uma superfície (NASCIMENTO; BAPTISTA, 2009) (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).
- Desgaste por erosão: caracterizado pela remoção de material causado pelo contato com partículas sólidas em um fluido. Comumente encontrado em pás de ventiladores e exaustores industriais (DUARTE JÚNIOR, 2005) (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).
- Desgaste por adesão: o desgaste adesivo é causado pela adesão e transferência de partículas sólidas entre superfícies. Pela presença da rugosidade, a área de contato real entre superfícies é muito inferior à área aparente, sendo assim, a pressão no contato pode ser extremamente alta, o que pode ocasionar deformação plástica e provocar adesão entre estas superfícies (NASCIMENTO; BAPTISTA, 2009) (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).
- Desgaste abrasivo: o desgaste abrasivo é o desgaste ocasionado pela presença de partículas e protuberâncias presentes nas superfícies dos materiais, que são forçadas umas

contra as outras. A perda de material ocorre então, pela abrasão e quebra destas protuberâncias e partículas (NASCIMENTO; BAPTISTA, 2009) (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Uma alternativa para redução de desgaste é a lubrificação dos contatos. Lubrificação é o processo ou técnica utilizado na aplicação de um lubrificante com a finalidade de reduzir atrito, e conseqüentemente o desgaste, entre duas superfícies em contato e movimento relativo (BHUSHAN; GUPTA, 1991). A lubrificação pode ser dividida em 3 regimes:

- Lubrificação hidrodinâmica: ocorre quando duas superfícies em movimento relativo são separadas por um filme de um fluido lubrificante. Para tal, a distância entre as superfícies, ou seja, a espessura do filme deve ser três vezes maior que a rugosidade combinada de ambas as superfícies. Isso faz com que o mecanismo de desgaste e atrito seja do filme com a superfície, evitando um contato mais agressivo (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

- Lubrificação marginal: ocorre quando a espessura do filme é menor que a rugosidade combinada das superfícies. Neste caso, existe contato intermetálico e a carga é sustentada pelas asperezas lubrificadas e não pela pressão hidrodinâmica no fluido (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

- Lubrificação mista: é um caso intermediário à lubrificação hidrodinâmica e marginal, com algumas regiões em contato intermetálico das asperezas e outras sob pressão hidrodinâmica (BHUSHAN; GUPTA, 1991).

Vale ressaltar que o comportamento de um par tribológico, duas superfícies em contato e movimento relativo, tem caráter fortemente sistêmico, ou seja, está diretamente atrelado as condições específicas de cada superfície, como a rugosidade, forma e ondulação da superfície, dureza e resistência mecânica do material, condições de temperatura e pressão, força de contato, viscosidade do lubrificante, frequência de fricção, entre outros diversos aspectos que influenciam o desempenho dos materiais e tornam a avaliação de comportamento tribológico um estudo complexo.

3.3.1 Nanoestruturas de carbono na tribologia

Cotidianamente o fenômeno de atrito é observado, tanto em atividades diárias como em produções industriais. Cerca de 1/3 a 1/2 da energia mundial é consumida por diferentes fenômenos relacionados ao atrito (LIU et al., 2019). Sendo assim, o desenvolvimento de superfícies, materiais e tecnologias de lubrificação torna-se muito atrativo, visto que, segundo

HOLMBERG et al, (2017), novos avanços podem reduzir em até 40% as perdas por atrito e desgaste nos próximos 15 anos.

O comportamento tribológico de nanoestruturas de carbono atraiu muito interesse nos últimos 20 anos, sendo que, entre 2006 e 2016, o número de publicações relacionadas a nanoestruturas de carbono em aplicações tribológicas aumentou exponencialmente (ZHAI et al., 2017). Estudos indicam que nanoestruturas carbonáceas possuem propriedades atrativas no que diz respeito a redução de coeficiente de atrito e desgaste associado em aplicações tribológicas. Essas nanoestruturas aparecem principalmente como lubrificantes sólidos, tanto como filmes finos ou como inclusões na matriz do componente (ZHAI et al., 2017).

As estruturas bem organizadas dos nanomateriais de carbono, em escala atômica e mesoscópica, asseguram a boa condutividade e desempenho tribológico. O desempenho tribológico das nanoestruturas está associado com diferentes aspectos característicos de cada sistema tribológico como por exemplo a condição de trabalho, a força de contato, o corpo e contra-corpo do sistema tribológico, o tamanho e distribuição das nanopartículas, a morfologia e a hibridização das ligações de carbono (sp , sp^2 e sp^3) (ZHAI et al., 2017). A Tabela 1, apresenta o coeficiente de atrito de tribossistemas contendo diferentes morfologias de nanoestruturas de carbono, quando estas são utilizadas como filmes em diferentes superfícies, como cargas aditivas em matrizes de metálicas, poliméricas e cerâmicas e partículas dispersas em óleo. A Tabela tem como objetivo demonstrar, de maneira geral, o desempenho tribológico variável destes nanomateriais.

Tabela 1: Coeficiente de atrito de nanomateriais carbonáceos em aplicações em filmes, aditivos em compósitos e óleo.

Aplicação	Nanomaterial carbonáceo	Condição de trabalho	COF
Filme	Fulereo	1-3 N	0,10-0,24
	Nanotubos	1-50 N	0,20-0,75
	Grafeno	0,8-150 N	0,06-0,20
	Nanodiamantes	0,2-45 N	0,05-0,11
Aditivos em compósitos	Nanotubos	0,1-200 N	0,10-0,25
	Grafeno	2-40 N	0,17-0,70
	Nanodiamantes	1-10 N	0,38-0,60
Óleo	Fulereo	100-1200 N	0,004-0,015
	Nanotubos	10-1000 N	0,04-0,13
	Grafeno	40-300 N	0,03-0,043
	Nanodiamantes	100-400 N	0,004-,014

Fonte: Adaptado de (ZHAI et al., 2017).

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que, quando nanopartículas carbonáceas são utilizadas em dispersão em lubrificantes, o coeficiente de atrito, em geral, diminui significativamente quando comparado a outras aplicações. No entanto, o efeito da adição de óleo em filmes carbonáceos não é encontrado na literatura. Vale ressaltar, que os dados apresentados na Tabela 1 não evidenciam o sistema tribológico em que as nanopartículas estão inseridas, portanto, os resultados apresentados devem ser analisados apenas como um contexto geral de aplicação.

Os mecanismos de lubrificação destes materiais são complexos, devido principalmente ao caráter sistêmico da tribologia e pela presença de defeitos e contaminações nestes materiais (ZHAI et al., 2017). Entretanto, diversos estudos têm sido desenvolvidos com objetivo de elucidar a atuação destas nanoestruturas na redução de atrito e desgaste dos tribossistemas, e os mecanismos envolvidos. LIU et al. (2019) descreve que o mecanismo de lubrificação pode ser relacionado a formação de um tribofilme lubrificante entre os corpos, a um mecanismo de autocura da superfície desgastada e até um mecanismo de rolamento das partículas entre os corpos em contato e movimento relativo. Em sistemas com nanotubos de carbono, ocorre a esfoliação das folhas que formam as paredes dos nanotubos, assim como a quebra e deformação dos NC, resultando em um filme de carbono com lubricidade que reduz o desgaste e o atrito das superfícies.

3.3.2 Nanoestruturas de carbono na tribologia com adição de óleo

O uso de óleos como lubrificantes entre contatos físicos é muito comum na indústria. Como consequência direta, pesquisas voltadas para aplicações industriais que realizam ensaios com adição de óleo são muito comuns na literatura. O objetivo de utilizar lubrificantes e emulsões vai além de reduzir o atrito e o desgaste, é também importante na conservação de energia e proteção das superfícies em contato em altas temperaturas e pressões (DUARTE JÚNIOR, 2005).

Sobre condições severas de trabalho, aditivos como sulfatos, cloretos e fosfatos são tipicamente adicionados de forma a prevenir perdas por desgaste severo e falhas. Nanotubos de carbono adicionados em óleos lubrificantes tem surgido como uma boa alternativa para redução de atrito como demonstram diversos estudos (RUI, 2014), (KAHUSHNY et al., 2020), (CORNELIO et al., 2016) (YE et al., 2019). No entanto, em baixas concentrações, a presença de nanotubos de carbono adicionados em óleo reduz o coeficiente de atrito de maneira mais eficiente que em maiores concentrações, variando de 0,063 até 0,076, como demonstrado por (CORNELIO et al., 2016), (YE et al., 2019). Em baixas concentrações, a presença de nanotubos de carbono adicionados em óleo reduz o coeficiente de atrito de maneira mais eficiente que em maiores concentrações, variando de 0,063 até 0,076 (CORNELIO et al., 2016).

YE et al. (2019) explorou a influência do comprimento e diâmetro dos nanotubos na performance tribológica em misturas com óleo. Os resultados indicam que NCPM de menores comprimentos apresentam melhor comportamento tribológico em dispersão, e entre estes, os nanotubos de diâmetro médio, entre 10 e 20 nm, apresentaram o menor desgaste abrasivo. Os autores atribuem esse resultado a capacidade dos menores nanotubos de deslizar e rolar entre as paredes em fricção, preenchendo a rugosidade e cavidades entre as superfícies, consequentemente reduzindo o atrito.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos foram separados em duas categorias, etapa de produção das morfologias, que compreende a preparação da superfície e síntese do filme, e a etapa de caracterização, estrutural e morfológica, e realização dos ensaios e cálculos necessários para avaliação do desempenho tribológico dos filmes com e sem óleo, assim como testes sem o filme de nanotubos de carbono.

4.1 PRODUÇÃO DAS MORFOLOGIAS

Para execução deste trabalho, foram produzidas 12 amostras com duas morfologias distintas de superfícies com nanotubos de carbono. O substrato escolhido foi de aço AISI 1005, cuja composição química é apresentada na Tabela 2, pela alta presença de ferro em sua matriz, o que permite a difusão de carbono e a catalização de nanoestruturas de carbono pelo mecanismo de *metal dusting*. As amostras foram cortadas com tamanho médio de 25 x 20 x 6 mm com auxílio de uma cortadora por abrasão do tipo Cut-off.

Tabela 2: Composição química do aço carbono AISI 1005.

Elementos	Porcentagem em massa (% wt)
Ferro (Fe)	Balanço
Manganês (Mn)	0,17
Carbono (C)	0,036
Enxofre (S)	0,014
Fósforo (P)	0,036
Silício (Si)	< 0,01

Fonte: Adaptado de (DAMIN et al., 2016).

4.1.1 Preparação da superfície

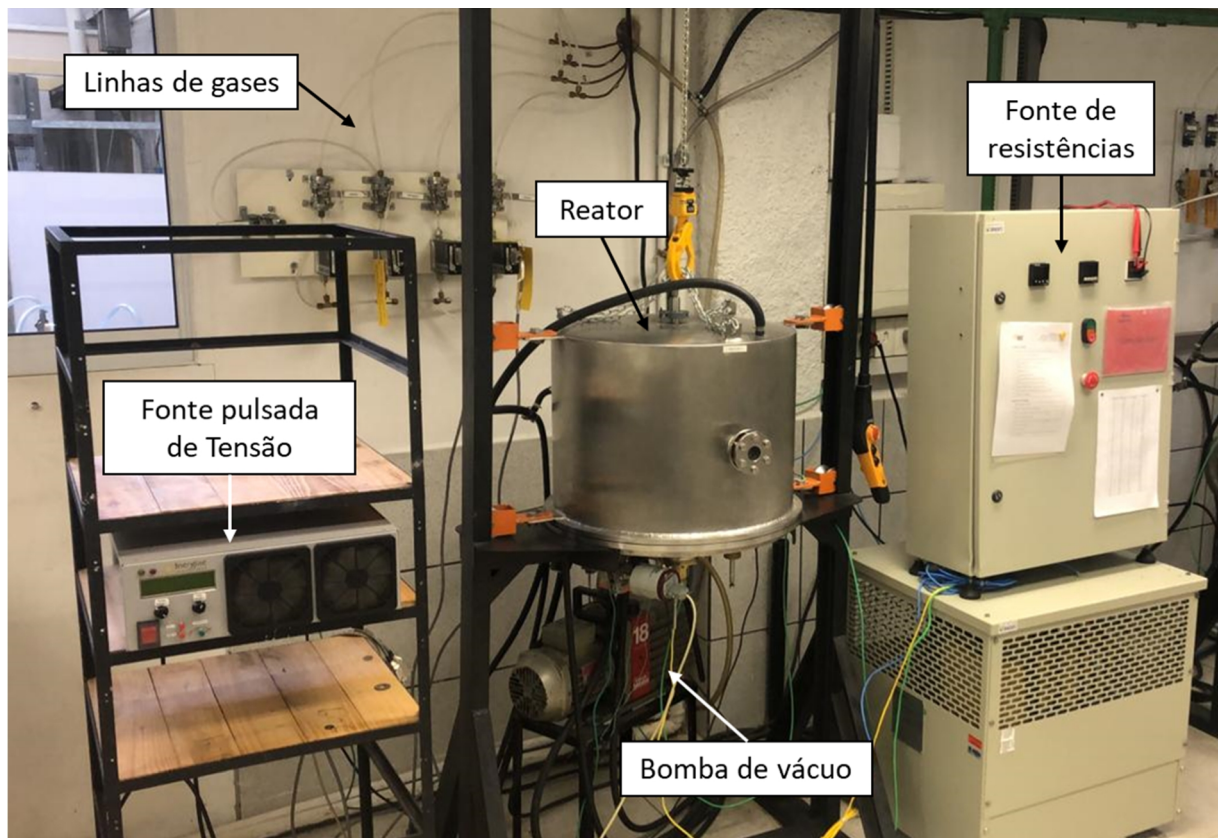
Para que a homogeneidade dos filmes seja a maior possível, é necessário controlar o acabamento superficial, sobretudo após o corte realizado em cortadora de abrasão que resulta em uma superfície bem irregular. O processo de preparação da superfície envolve lixamento e polimento. O lixamento foi realizado com a ajuda de uma lixadeira com rotação automática, com lixas de 80 a 1200 mesh. Já o polimento foi realizado com partículas de alumina com tamanho de partícula de 1 μm , buscando uniformizar a superfície das amostras.

4.1.2 Síntese do filme de nanotubos de carbono via PECVD

Para síntese do filme de nanotubos de carbono foi utilizado um reator de plasma, conforme Figura 7. O equipamento possui, uma bomba de vácuo mecânica de dois estágios, fonte de resistências elétricas para o aquecimento, fonte pulsada de tensão da empresa Inergiae

em separado e alimentação de gases com controle do fluxo individual. Pressão e temperatura são programadas em um sistema de controle automatizado conectado a fonte de resistências. O controle de temperatura é realizado através da inserção de um termopar em uma amostra de referência e o monitoramento da pressão interna do reator é realizado por meio de um barômetro conectado em uma saída do reator.

Figura 7: Reator e componentes utilizados para geração de plasma no processo de obtenção dos filmes de nanotubos de carbono via DC-PECVD.

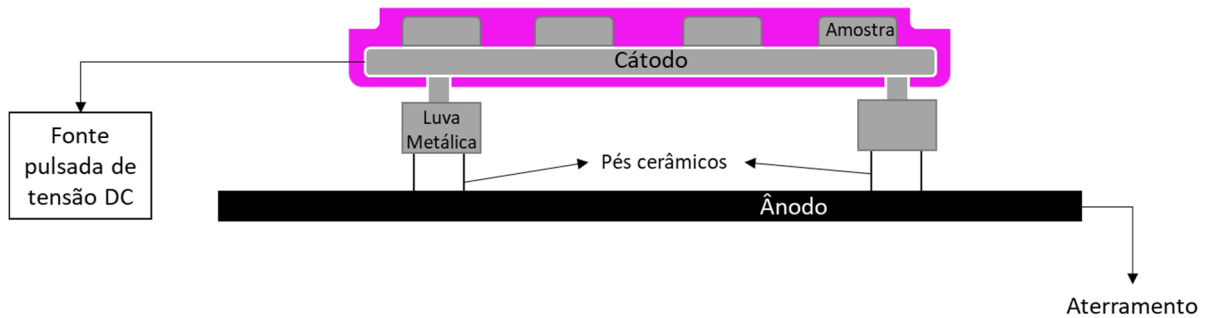


Fonte: Autor.

O reator é montado de forma que as amostras estejam em contato com o suporte carregado negativamente (cátodo), atraindo assim, as espécies positivas de hidrogênio e carbono presentes no plasma. A Figura 8 apresenta o esquema de montagem para obtenção do filme de nanotubos de carbono. O suporte tem o contato metálico interrompido com a carcaça (ânodo) através do uso de pés cerâmicos, posicionados abaixo do suporte. Para evitar o acúmulo de cargas e a metalização das cerâmicas são utilizadas luvas metálicas, que envolvem as cerâmicas diminuindo efeitos de metalização. O suporte, as luvas metálicas, pés cerâmicos e a

amostra de termopar são jateados e limpos com água e sabão ao final de cada ciclo, de maneira a diminuir contaminações.

Figura 8: Esquema de montagem para realização dos ciclos de deposição química a vapor assistida por plasma.



Fonte: Autor.

Na etapa de aquecimento, a atmosfera é composta apenas de hidrogênio, permitindo a remoção de quaisquer substâncias orgânicas presentes devido ao manuseio das amostras e componentes do reator, ou resquícios remanescentes da limpeza. Subsequentemente é realizado o patamar de síntese, variável para cada morfologia, onde o metano é inserido na atmosfera do reator. O resfriamento é realizado sem plasma, apenas com um fluxo constante de argônio. Os parâmetros para obtenção das morfologias de nanotubos de carbono foram estudados com maior clareza no trabalho de doutorado de Thiago de Souza Lamim (LAMIM, 2021). Os parâmetros (Etapa (aquecimento ou patamar), tempo, temperatura, diferença de potencial, pressão, frequência, atmosfera, tempo de plasma ligado e fluxo) das morfologias selecionadas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de processo, aquecimento e patamar, para obtenção das duas morfologias distintas, nomeadas de 1 e 2.

	Etapa	T (min)	T (°C)	DDP (V)	P (Torr)	F (Hz)	Atm.	Tempo de plasma ligado (%)	Fluxo (sccm)
Morf. 1	Aquec.	65	0-700	400	2,5	10	100% H ₂	40%	200
Morf. 1	Patamar	180	700	650	2,5	7	60%H ₂ 40%CH ₄	75%	200
Morf. 2	Aquec.	65	0-600	600	2,5	10	100% H ₂	40%	200
Morf. 2	Patamar	180	600	650	5	7	60%H ₂ 40%CH ₄	25%	400

Fonte: Adaptado de (LAMIM, 2021).

A partir destes parâmetros, 2 ciclos de deposição foram realizados, um para cada morfologia, com 6 amostras em cada. Ambos os ciclos foram acompanhados e não apresentaram problemas ou inconformidades.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

A fim de caracterizar a estrutura e morfologia dos filmes de nanotubos, foram utilizadas técnicas de análise complementares: Espectroscopia Raman (ER) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O desempenho tribológico foi avaliado através do monitoramento do coeficiente de atrito em ensaios de carga normal constante no tribômetro, taxa de desgaste calculada através de perfis de área desgastadas das pistas obtidos no perfilômetro, durabilidade do regime de lubricidade através de ensaios com carga variável crescente e avaliação das pistas de desgaste com auxílio do MEV e EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X).

4.2.1 Caracterização estrutural e morfológica

A análise por espectroscopia Raman é utilizada em diversos artigos e teses para caracterização de filmes carbonáceos. A análise consiste na incidência de um laser monocromático na amostra, neste trabalho o laser utilizado foi de argônio ($\lambda = 514 \text{ nm}$). O feixe incidido interage com as ligações e é espalhado, o sinal que retorna ao detector é quantificado

em intensidade e resulta em um espectro para a deconvolução matemática auxiliada pelo software *OriginLab*.

O software permite que uma curva base obtida diretamente do equipamento de detecção, seja trabalhada matematicamente, e que, desta curva base sejam extraídas as bandas características de materiais carbonáceos. O procedimento envolve operações matemáticas gaussianas e de Lorentz. De acordo com a literatura, as bandas D, G, D4, D', S, 2D e D+G devem ser tratadas com operações Lorentzianas e apenas a banda D3 é tratada por uma função Gaussiana. Neste trabalho, a análise Raman é utilizada na caracterização dos nanotubos de carbono das duas morfologias obtidas.

A microscopia eletrônica de varredura foi fundamental para avaliação dos nanotubos, possibilitando a medição dos diâmetros, comprimentos dos nanotubos, avaliação da homogeneidade e composição química das superfícies, sendo esta última realizada com o auxílio de um detector EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X) acoplado ao equipamento, o qual permite a investigação de contaminações ao longo do processo.

Para obter boas imagens dos nanotubos de carbono e conseguir realizar medidas ao longo de seu comprimento e diâmetro, as amostras foram levemente riscadas com uma pinça. A região riscada encontra-se fora das pistas de desgaste e distante de regiões afetadas pelo efeito de borda. O traço realizado é bem leve, tendo como objetivo apenas destacar e movimentar os nanotubos da camada de cementita para que estes possam ser observados lateralmente e, então, analisados e medidos. Foram realizadas 15 medidas de diâmetro e comprimento nos nanotubos de cada condição.

A análise de MEV foi utilizada também na observação da camada cementada formada. Para observar essa camada, foi necessário cortar a amostra na transversal, embutir para lixar e polir a superfície e realizar ataque químico para que a camada de cementita fosse revelada. Com a preparação metalográfica realizada, a amostra foi levada ao MEV e a camada cementada foi mensurada. O equipamento utilizado foi o TESCAN VEGA3 LMU.

4.2.2 Avaliação de desempenho tribológico

O Tribômetro é um equipamento versátil utilizado para medição de coeficiente de atrito e desgaste de um par tribológico sob influência de velocidades e cargas controladas. O equipamento utilizado foi o Tribômetro CETR UMT-2, encontrado no laboratório de materiais (Labmat - UFSC). O tipo de ensaio escolhido foi o deslizamento alternado na configuração

esfera-plano, onde a amostra fica fixa em uma mesa móvel, que pode ser programada em diferentes tamanhos de pista, neste caso de 10 mm, e com um suporte superior para a esfera, contra-corpo, ser fixada. Neste ensaio, a mesa movimenta-se no plano XY enquanto o suporte da esfera movimenta-se no eixo Z. Em todos os ensaios a esfera utilizada é de aço 52100 com 5 mm de diâmetro, frequência de movimento de 2 Hz e em condições ambientais de temperatura e umidade, ~ 23 °C e 50% respectivamente.

A avaliação da resistência ao desgaste e do comportamento do coeficiente de atrito, foi realizada através de um ensaio de carga normal constante (7 N) e 30 minutos de duração.

A durabilidade dos regimes de lubricidade foi caracterizada através de ensaios de carga variável crescente, seguindo a metodologia proposta por DE MELLO e BINDER, (2006). Nesse método, a carga tem um incremento de 7 N a cada 10 minutos, sendo o tempo limite de ensaio determinado pela durabilidade e capacidade de carregamento da célula de carga. A durabilidade está relacionada ao intervalo de deslocamento, dado pela velocidade (do pistão em relação a amostra) multiplicada pelo tempo de ensaio, em que o filme consegue permanecer com coeficiente de atrito menor que 0,2, valor esse que representa o fim do efeito de lubricidade da superfície. A partir do momento em que o teste atinge COF acima deste valor de coeficiente, termina-se o ensaio e calcula-se a durabilidade até o dado momento.

Os ensaios à seco foram realizados antes de qualquer adição de óleo. Dessa forma garante-se que não exista contaminação nas pistas subsequentes. O óleo lubrizol RL5H, utilizado nos ensaios com óleo, é um polioléster sem aditivos com baixa viscosidade e cadeias longas, composto basicamente por um núcleo de penteritritol (cadeias CH_x) esterificado por vários ácidos carboxílicos (R-COOH ou $\text{R-CO}_2\text{H}$, onde R é um radical orgânico alquila, alquenila, arila ou hidrogênio) (BOBBO; FEDELE; STRYJEK, 2006), que é muito utilizado em compressores herméticos. Após a realização de testes preliminares para determinar a quantidade de óleo a ser utilizado na realização dos ensaios, foi determinada a quantidade de 5 μl , que se mostrou suficiente para manter a pista alimentada durante todo o ensaio. A aplicação do óleo na amostra foi realizada com auxílio de uma micropipeta. Para colocar o óleo, o contra-corpo é aproximado da amostra e o óleo é depositado entre corpo e contra-corpo na região onde será realizada a pista de desgaste.

Como é típico, o filme de nanotubos de carbono cresce sobre uma camada de cementita. Para avaliar a influência desta camada no desempenho tribológico com óleo, duas amostras de cada condição tiveram seus filmes removidos. A remoção do filme foi realizada com um breve polimento, com pouco tempo e pressão envolvidos na retirada do filme, a fim de

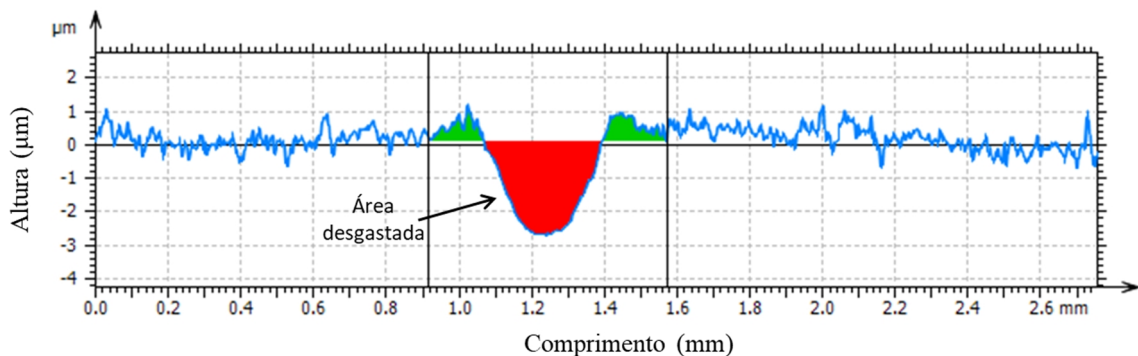
evitar a quebra da camada. Posteriormente ao polimento, as amostras foram avaliadas no MEV para identificação de contaminações e identificação de cementita presente ainda na superfície. O polimento não deixou contaminações, e a camada de cementita estava presente em ambas as morfologias. Sendo assim, foram realizados dois ensaios com carga constante e dois de durabilidade, um em cada condição de morfologia, com os mesmos parâmetros dos ensaios com filme.

Após a realização dos ensaios tribológicos, a análise das pistas de desgaste também foi realizada no MEV, o que permite avaliar o desgaste de uma maneira mais visual, assim como a composição química, com auxílio do EDS, das tribocamadas formadas durante os ensaios e as zonas afetadas ao redor da pista.

Com os ensaios realizados e as pistas analisadas, a taxa de desgaste foi avaliada. Para calcular a taxa de desgaste do sistema tribológico, é necessário identificar o volume desgastado no substrato. Para tal, a perfilometria de contato é uma técnica de caracterização de superfícies capaz de mapear a forma, ondulação e rugosidade de um material. Utilizando-se de um apalpador, o equipamento movimenta-se em perfis na horizontal (em X ou em Y). A ponta desse apalpador percorre a rugosidade da amostra e registra em forma de sinal elétrico os picos e vales da superfície. Nesse sentido, é viável utilizar o equipamento para realizar medidas de volume desgastado, pois o dispositivo é sensível as alterações de altura em uma superfície. O equipamento utilizado foi o *Taylor Surf – Series 1* da empresa TAYLOR HOBSON.

O perfil obtido no perfilômetro é tratado com auxílio do software *MountainsMap*®, da empresa *Digital Surf*. Nesse software é retirada a forma da superfície, nesse caso a inclinação da amostra, descrita como um polinômio de grau 2. Como resultado tem-se um perfil com a área desgastada, em vermelho na Figura 9.

Figura 9: Perfil de rugosidade obtido no perfilômetro e tratado no *MountainsMap*.



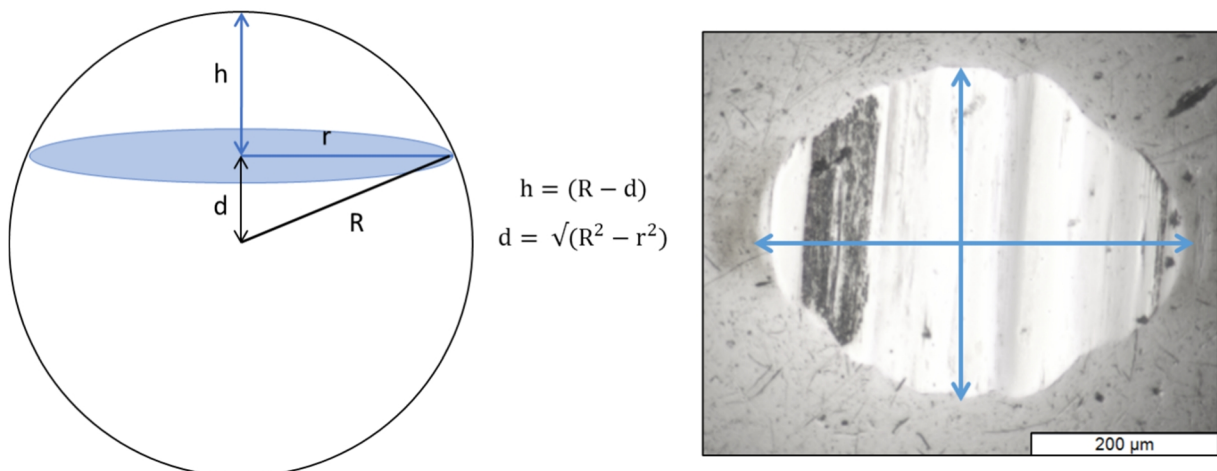
Fonte: Autor.

Na Figura 9, é perceptível a variação de alturas e a região da pista de desgaste. O software ainda apresenta ferramentas de parametrização e medição entre picos, o que viabiliza a medição da área desgastada na pista. No entanto, apenas um perfil é pouco representativo no cálculo de volume desgastado. Para aumentar a representatividade foram realizados 10 perfis por pista de desgaste. A média das áreas desgastadas é então multiplicada pelo tamanho da pista para conhecer o volume total desgastado durante os ensaios tribológicos.

Com o volume desgastado pode-se obter a taxa de desgaste do corpo. A taxa de desgaste nada mais é do que o volume desgastado a cada Newton de força e a cada metro percorrido pela esfera sobre o substrato. A velocidade do tribômetro é diretamente dependente da frequência de ensaio e do tamanho da pista, nesse caso, para uma frequência de 2 Hz e tamanho de pista de 10 mm, a velocidade é de 0,04 m/s. Multiplicando a velocidade pelo tempo de ensaio, 30 minutos, tem-se a distância percorrida. Com a distância calculada, basta multiplicar a força aplicada e obter a durabilidade. Dividindo o volume desgastado, em mm^3 , pela durabilidade obtém-se a taxa de desgaste em $(\text{mm}^3/\text{N.m})$.

No caso da taxa de desgaste do contra-corpo, algumas considerações devem ser estabelecidas. A equação utilizada para o cálculo de volume desgastado refere-se a um formato de desgaste mais esférico, no entanto, o desgaste observado no contra-corpo, apresenta um formato mais próximo de uma elipse. Portanto, a taxa de desgaste obtida é uma aproximação.

Figura 10: (a) Esquema representativo do volume de uma calota esférica, com suas devidas relações, e (b) medições do diâmetro da marca de desgaste de um contra-corpo via microscopia óptica.



Fonte: Autor.

Um microscópio óptico foi utilizado para realizar imagens das marcas de desgaste no contra-corpo logo após o ensaio. Utilizando de relações geométricas de volume de uma esfera, Figura 10 (a), e das medidas de diâmetro da marca de desgaste, Figura 10 (b), pode se calcular o volume desgastado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para melhor compreensão dos resultados, estes foram divididos em análise morfológica e estrutural, incluindo as análises de MEV dos nanotubos, camada cementada e Raman da estrutura do filme, e desempenho tribológico, que compreende a avaliação da resistência ao desgaste e da durabilidade do regime de lubricidade, incluindo análise de MEV e EDS do centro das pistas.

5.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

A avaliação do resultado da produção dos nanotubos via PECVD quanto a morfologia e estrutura, diferenciando ambas as condições, foi realizada com o microscópio eletrônico de varredura e a espectroscopia Raman respectivamente.

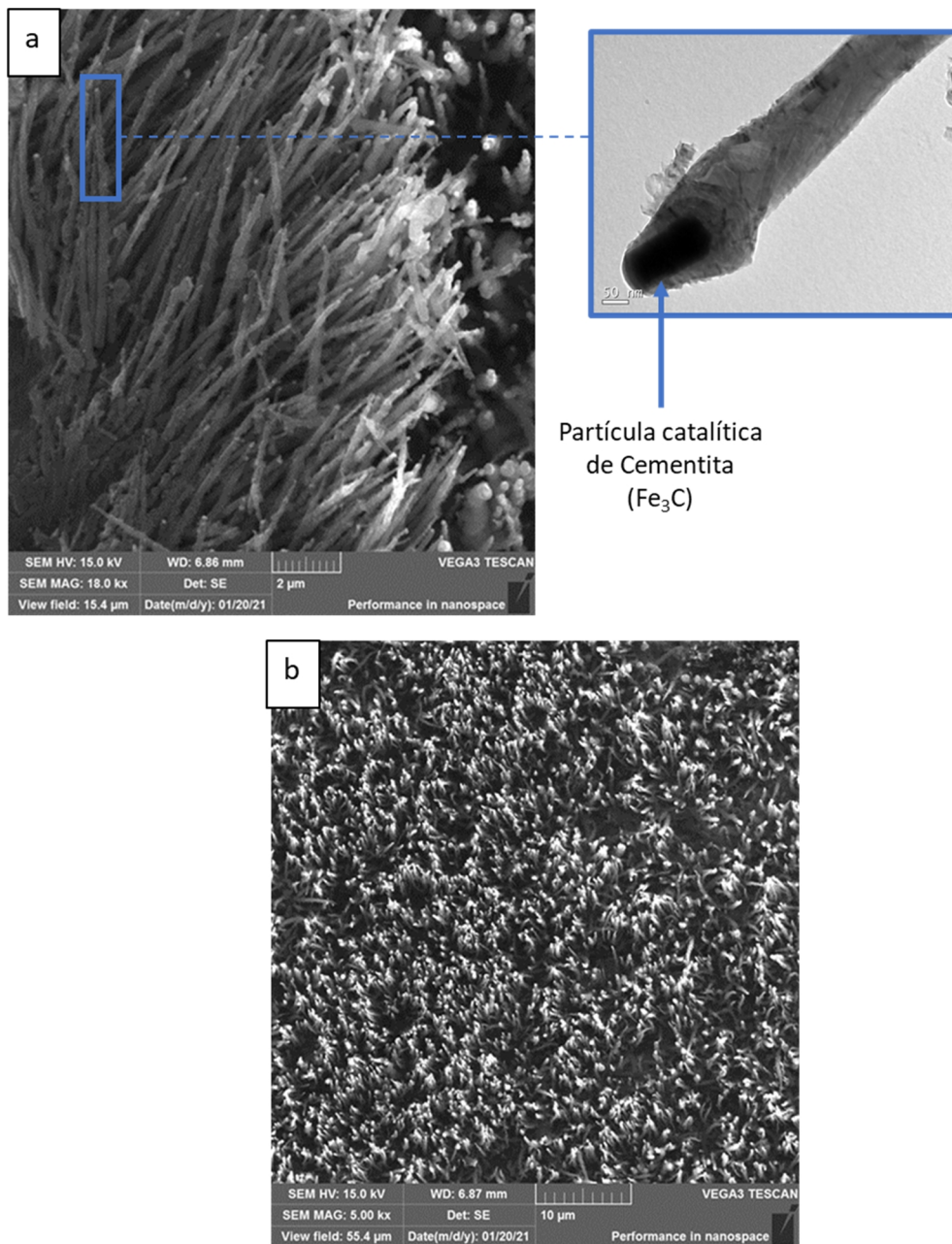
5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados da análise de MEV para a morfologia 1 estão apresentados na Figura 11, divididos em (a) e (b) pela ampliação da imagem, respectivamente 18 kx e 5 kx, com um destaque e aumento na ponta dos nanotubos, imagem de MET (Microscopia eletrônica de transmissão) cedida por Thiago de Souza Lamim, (LAMIM, 2021), das partículas catalíticas de cementita.

Pode-se observar a elevada quantidade de nanotubos na superfície da amostra. Na Figura 11 (a), de maior ampliação, destacam-se as partículas catalíticas nas pontas dos nanotubos, como observado pelo aumento realizado no quadrado azul e imagem de MET, responsáveis pelo crescimento dos mesmos. Estas partículas são compostas majoritariamente de cementita, advindas da camada cementada formada no início do processo de tratamento via plasma.

Ao decorrer do patamar, as folhas de grafeno envolvem as partículas de cementita e, segundo (GONZÁLEZ; JESUS; CAÑIZALES, 2011) (KUMAR, 2010) geram tensões que levam a partícula a saltar e ser novamente envolvida por folhas de grafeno, dando origem ao NCPM. A Figura 11 (b), com menor aumento, destaca a homogeneidade e grande quantidade de nanotubos de carbono crescidos ao longo de toda superfície.

Figura 11: Imagens de MEV dos nanotubos de carbono, da morfologia 1 em aumentos de (a) 18 kx, (b) 5kx no centro da amostra.

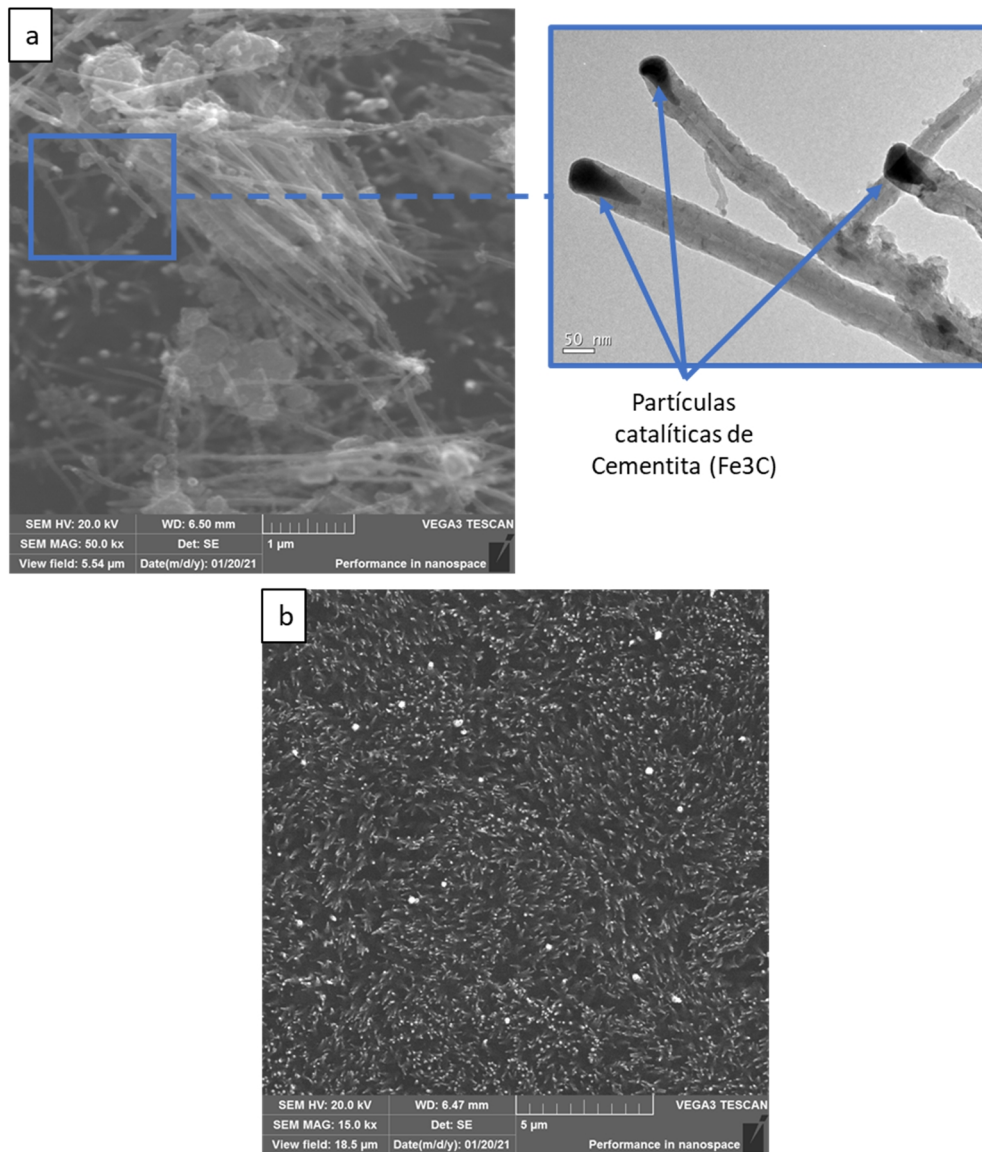


Fonte: Autor.

Seguindo o procedimento para uma observação lateral, a Figura 12 apresenta duas imagens de MEV dos nanotubos de carbono obtidos pelos parâmetros de processo da morfologia 2, a Figura 12 (a) com ampliação de 50 kx e Figura 12 (b) com ampliação de 15 kx. Também são destacadas as partículas catalíticas na ponta dos nanotubos, através de análise de MET (LAMIM, 2021).

Na Figura 12 (a), observa-se a grande quantidade de nanotubos de carbono. Em alguns destes nanotubos percebe-se as partículas catalíticas nas pontas, melhor visualizadas na imagem em destaque de MET, assim como uma variedade nos comprimentos destas nanoestruturas carbonáceas. Em comparação com morfologia 1, Figura 11, os nanotubos da morfologia 2 aparentam ter comprimento e diâmetro inferiores. Na Figura 12 (b), nota-se a homogeneidade de crescimento de nanotubos de carbono na morfologia 2, também observada na Figura 11 (b) para a morfologia 1.

Figura 12: Imagens de MEV dos nanotubos de carbono da morfologia 2 em aumentos de (a) 50 kx, (b) 15 kx.



Fonte: Autor.

A Tabela 4 apresenta o diâmetro e o comprimento médio dos nanotubos, em μm , mensurados nas Figuras 11 e 12. A média é proveniente das 15 medidas de comprimento e 15 medidas de diâmetro realizadas em cada condição. Como observado nas imagens de MEV, a morfologia 2 apresenta um tamanho médio de nanotubos significativamente menor, com valores de comprimento e diâmetro aproximadamente 3 vezes inferiores aos nanotubos obtidos na morfologia 1. Essa diferença pode estar relacionada a temperatura de processo, que é $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ superior na morfologia 1. A maior temperatura facilita processos difusivos e o crescimento das partículas de cementita. Com maiores partículas de cementita o crescimento, elucidado por

(GONZÁLEZ; JESUS; CAÑIZALES, 2011) e (KUMAR, 2010), gera folhas de grafeno maiores envolvendo as partículas catalíticas e, por consequência, diâmetros maiores.

O fenômeno que afeta o crescimento do comprimento do nanotubo é diferente. Nesse caso, quanto maior o tamanho das partículas, menor é a taxa de crescimento, devido ao maior caminho de difusão do carbono nestas partículas. O comprimento significativamente maior da morfologia 1, é relativo ao maior tempo de plasma ligado, relacionado ao parâmetro de ciclo de trabalho (*duty cycle*), que é de 75% do tempo de ciclo com plasma ligado na morfologia 1. Esse maior tempo de plasma ligado, aumenta significativamente a oferta de carbono na superfície e, por consequência, favorece o crescimento do comprimento destes nanotubos. Vale ressaltar que, mesmo com plasma desligado os nanotubos continuam crescendo, mas a oferta de carbono é significativamente menor.

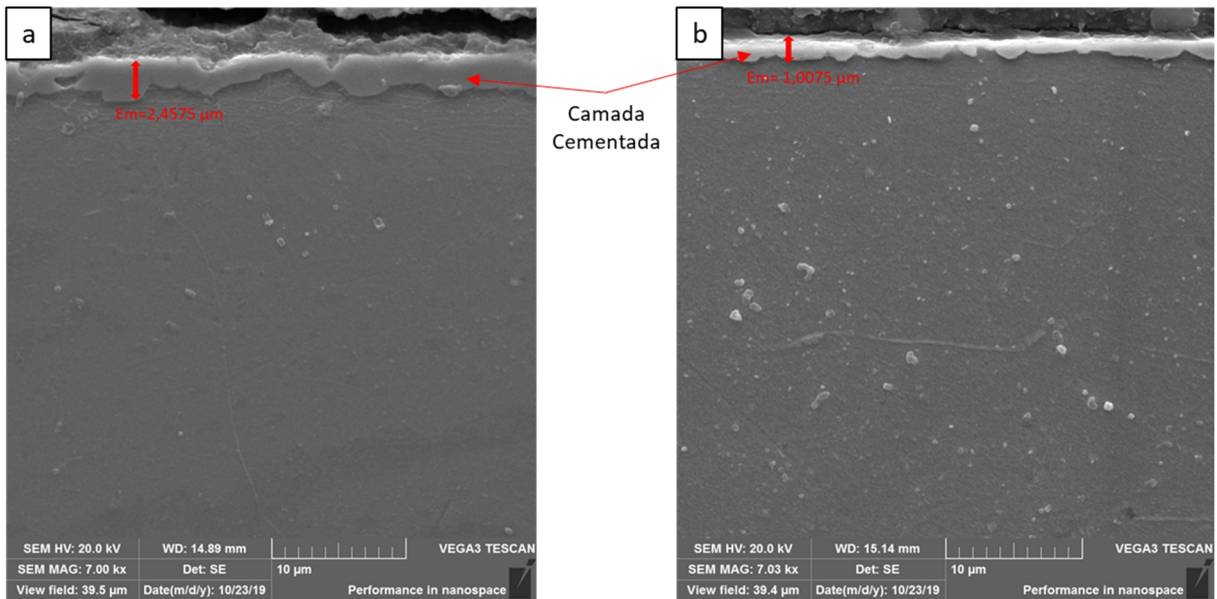
Tabela 4: Diâmetro e comprimento médio dos nanotubos de carbono das duas morfologias.

Morfologia 1		Morfologia 2	
Diâmetro (μm)	Comprimento (μm)	Diâmetro (μm)	Comprimento (μm)
$0,17 \pm 0,03$	$6,92 \pm 1,34$	$0,06 \pm 0,01$	$2,08 \pm 0,46$

Fonte: Autor.

A Figura 13 apresenta uma imagem de MEV da camada cementada formada pelo mecanismo de *metal dusting* na morfologia 1 e 2. Na Figura 13 (a), imagem na transversal de uma amostra na condição da morfologia 1, observa-se uma camada de cementita com cerca de $2,45 \mu\text{m}$ de espessura, em média. A Figura 13 (b), apresenta a imagem na transversal de uma amostra na condição da morfologia 2 com a presença de uma camada cementada menor que a obtida na morfologia 1, com cerca de $1,00 \mu\text{m}$ em média.

Figura 13: Camada de cementita das morfologias 1 (a) e morfologia 2 (b).



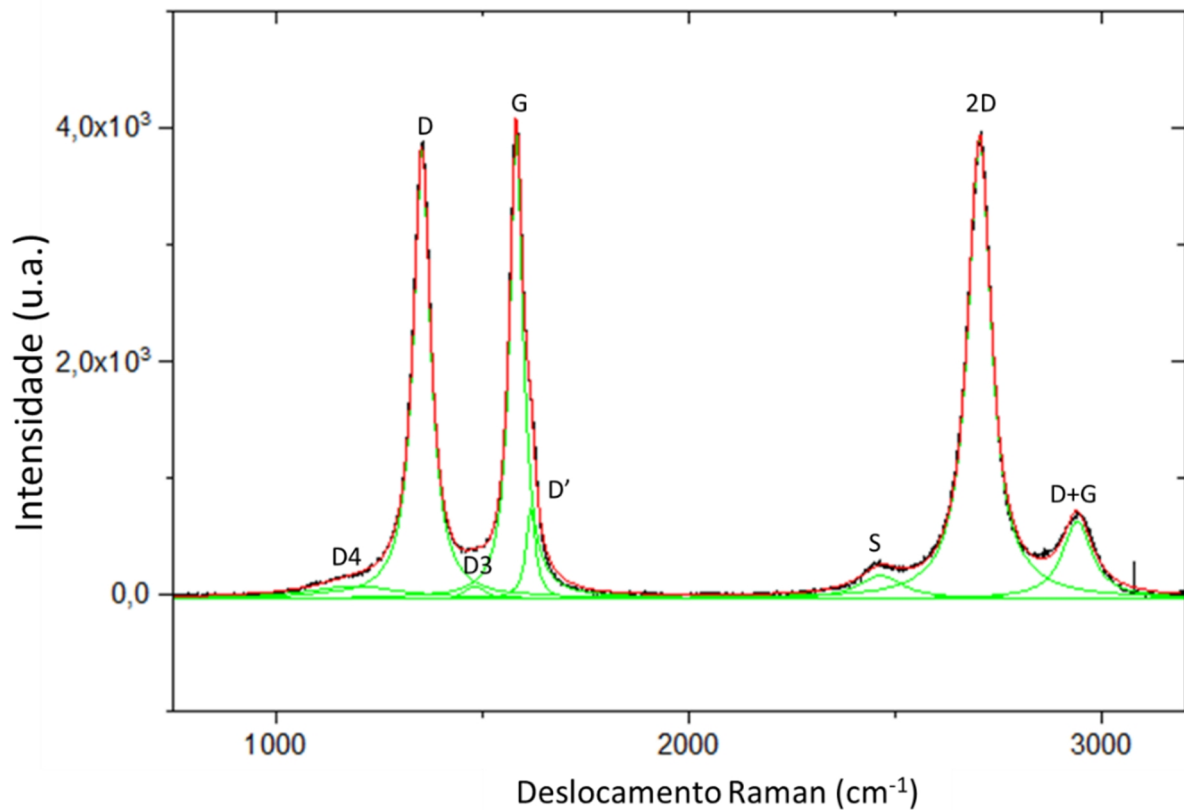
Fonte: Adaptado de (LAMIM, 2021).

O crescimento da camada está relacionado com a temperatura de patamar e oferta de carbono durante o processo, que é maior em ambos os casos na morfologia 1, aumentando a difusividade de carbono.

5.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman possibilita um entendimento da morfologia do filme de nanotubos através da interação de um laser de argônio ($\lambda=514$ nm) com os átomos de carbono. As vibrações entre as ligações atômicas, disposição das cadeias e a organização do carbono possibilita esta diferenciação entre diferentes estruturas. Na Figura 14 temos o espectro obtido ao submeter o filme da morfologia 1 à espectroscopia Raman.

Figura 14: Espectro Raman referente a morfologia 1.

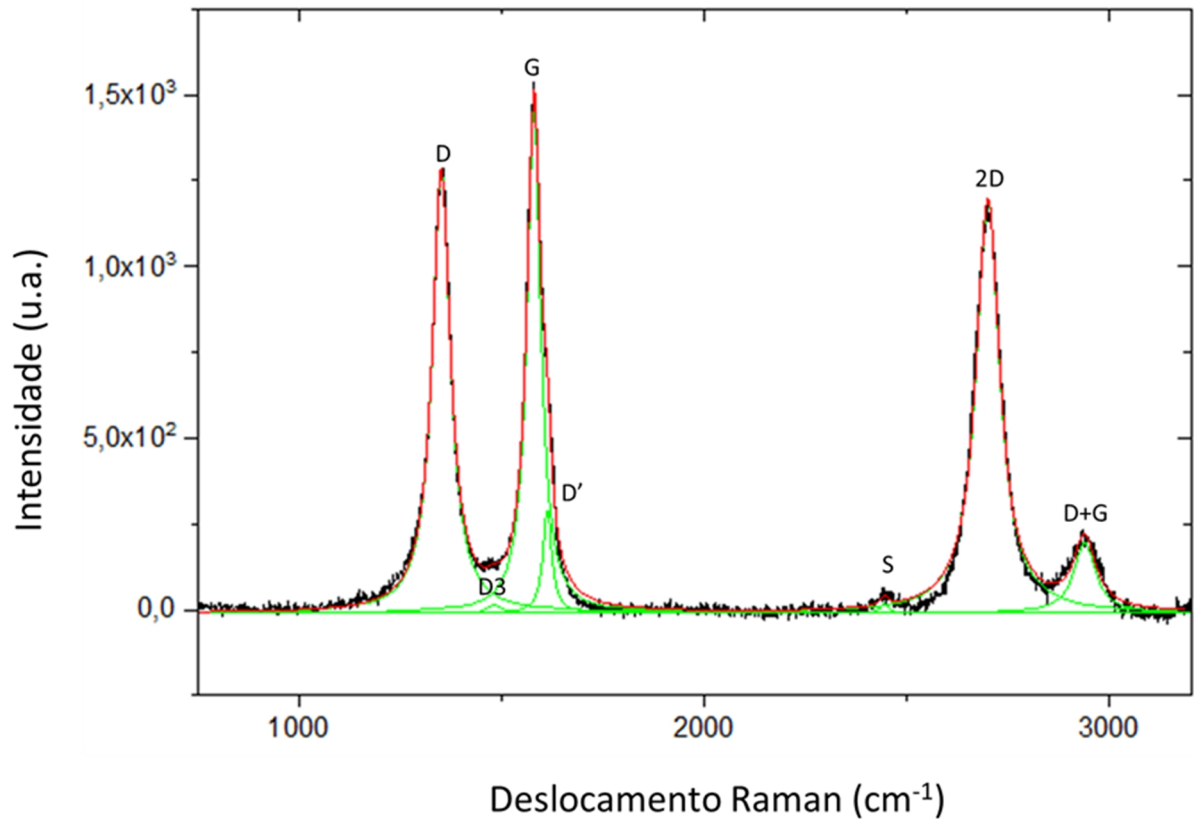


Fonte: Autor.

A diferença de intensidade entre as bandas D e G é bem pequena. A banda D, que representa a desordem e amorfização do filme, apresentou valores bem similares a banda G, referente ao grafite, como destacado na Tabela 5. Isso significa que há uma mistura de material carbonáceo desordenado com material carbonáceo mais cristalizado e grafítico. O equilíbrio também é observado nos valores de D3 e D', ambos com baixa intensidade. A intensidade baixa da banda D4 demonstra pouca presença de impurezas iônicas no filme. Para nanotubos de carbono, a banda 2D é a mais relevante, relacionada aos modos de vibração dos nanotubos, com uma relação direta com crescimento do diâmetro e comprimento dos mesmos (COSTA et al., 2008).

A Figura 15 apresenta o espectro Raman do filme obtido segundo os parâmetros de processo da morfologia 2.

Figura 15: Espectro Raman referente a morfologia 2.



Fonte: Autor.

Assim como no espectro apresentado na Figura 14, a banda 2D é bem intensa, característica comum em filmes de nanotubos de carbono (COSTA et al., 2008). No entanto, diferentemente da morfologia 1, a banda G apresenta uma intensidade maior que a banda D, sugerindo uma menor presença de defeitos estruturais, porém, outros parâmetros devem ser levados em consideração, como a intensidade de 2D e a largura a meia altura das bandas G e 2D. A presença de nanotubos de carbono nas amostras faz a intensidade da banda 2D atingir valores muito próximos as bandas D e G, Tabela 5. A banda D4, relacionada a impurezas iônicas, não é observada. A Tabela 5 apresenta os valores de intensidade das bandas, para as morfologias 1 e 2, após tratamento dos dados no origin.

Tabela 5: Intensidades das bandas de deslocamento Raman.

Bandas	D	G	D'	D4	D3	S	2D	D+G
Intensidade (u.a.) Morfologia 1	3831	3965	771	106	101	198	3934	663
Intensidade (u.a.) Morfologia 2	1283	1468	300	-	22	27	1206	206

Fonte: Autor.

A Tabela 6 apresenta os principais parâmetros de avaliação estrutural de nanotubos de carbono via espectroscopia Raman. Como elucidado por ANTUNES et al. (2007) e COSTA et al. (2008), a largura a meia altura (FWHM) das bandas G e 2D é sensível a ordenação da estrutura e ao diâmetro dos nanotubos, onde quando mais estreitas as bandas (menor FWHM) maior é a ordenação. Os resultados apresentados na Tabela 6, indicam que a morfologia 1 tem uma ordenação estrutural mais elevada., tendo valores de AD/AG de 1,36, menor do que na morfologia 2, I2D/ID de aproximadamente 1,03 e I2D/IG de 0,99. A maior ordenação da morfologia 1 é observada também no parâmetro FWHM das bandas G e 2D, com valores de 39,97 e 69,57 respectivamente, que é menor do que o observado na morfologia 2.

Tabela 6: Relações entre as intensidades das bandas de deslocamento Raman AD/AG, I2D/ID, I2D/IG, juntamente da largura a meia altura (*full width at half maximum* – FWHM) das bandas G e 2D.

	Morfologia 1	Morfologia 2
AD/AG	1,36	1,48
I2D/ID	1,03	0,96
I2D/IG	0,99	0,83
FWHM (G)	39,97	43,23
FWHM (2D)	69,57	76,64

Fonte: Autor.

5.2 DESEMPENHO TRIBOLÓGICO

A avaliação de desempenho tribológico foi separada em duas partes. Ensaios de carga constante, para verificação do coeficiente de atrito e taxa de desgaste em esforços sem alteração

de carga, e durabilidade, para verificação da capacidade de conservação do baixo coeficiente de atrito em condições progressivamente mais severas de esforços e pressões mecânicas. A avaliação também inclui a análise de microscopia eletrônica de varredura das pistas de desgaste.

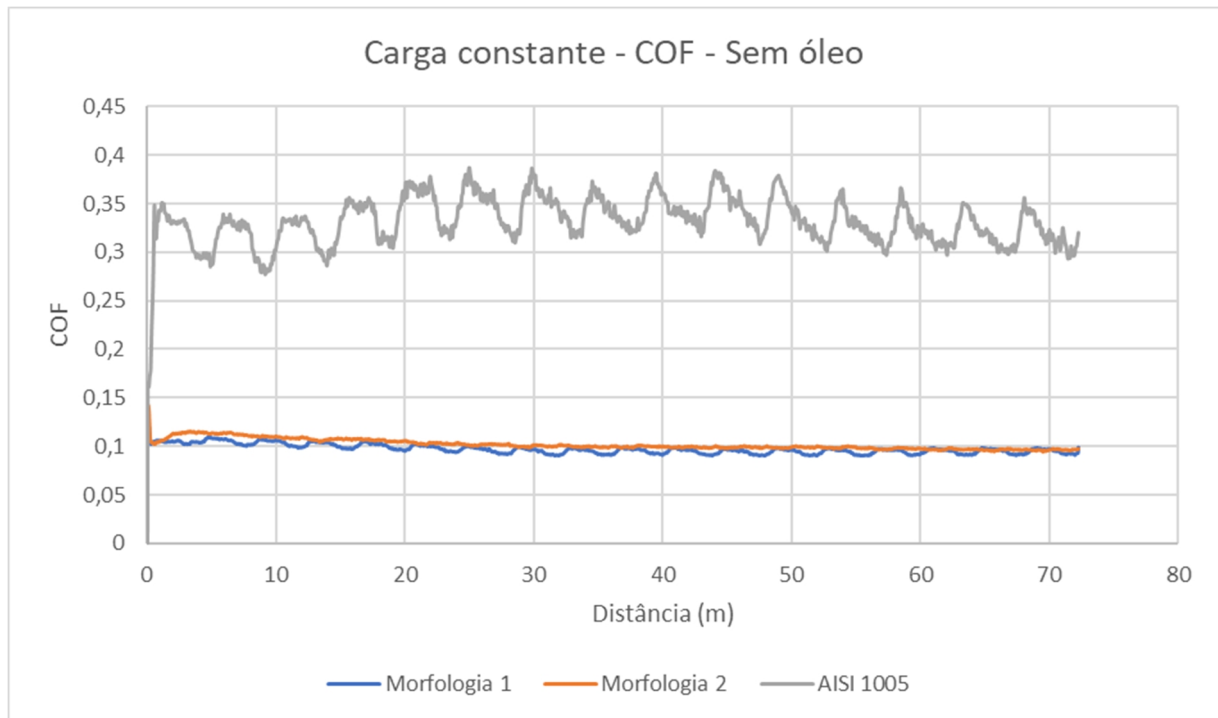
5.2.1 Resistência ao desgaste

Com os dados de Raman e MEV comprovando a presença de filmes de nanotubos com uma elevada densidade de nanoestruturas que recobrem homoganeamente toda a superfície, passou-se à análise de desempenho tribológico. A primeira parte trata de observar o comportamento tribológico dos filmes sem adição de óleo. Nesta etapa, realizou-se ensaios de deslizamento em três amostras, da morfologia 1 e três amostras da morfologia 2.

Na Figura 16, apresenta-se o gráfico com a curva típica do coeficiente de atrito durante o ensaio de carga constante por 30 minutos da morfologia 1 e da morfologia 2, assim como um comparativo com o coeficiente típico de atrito do aço AISI 1005 nas mesmas condições de ensaio. Como esperado da redução de coeficiente de atrito encontrada na literatura (ZHAI et al., 2017), o COF apresenta um comportamento bem similar em todas as amostras com filme de nanotubos de carbono, com valores de cerca de 0,1 no regime estacionário e mantendo-se estável durante todo o experimento, reduzindo o coeficiente de atrito de 0,35 encontrado quando a superfície de aço AISI 1005 é ensaiada.

Apesar de possuir nanotubos menores e morfologicamente diferentes da morfologia 1, o coeficiente de atrito da morfologia 2 se estabiliza em valores similares, cerca de 0,1, ao ensaio anterior. A estabilização do coeficiente de atrito da morfologia 2, curva em laranja na Figura 16, é atingida mais rapidamente, quando comparada a morfologia 1, curva em azul na Figura 16. Com o decorrer do tempo e movimentação do contra-corpo, os nanotubos são cominuídos e delaminados em tribomaterial carbonáceo mais desorganizado que promove lubricidade entre as contrapartes e passa a dominar o comportamento tribológico.

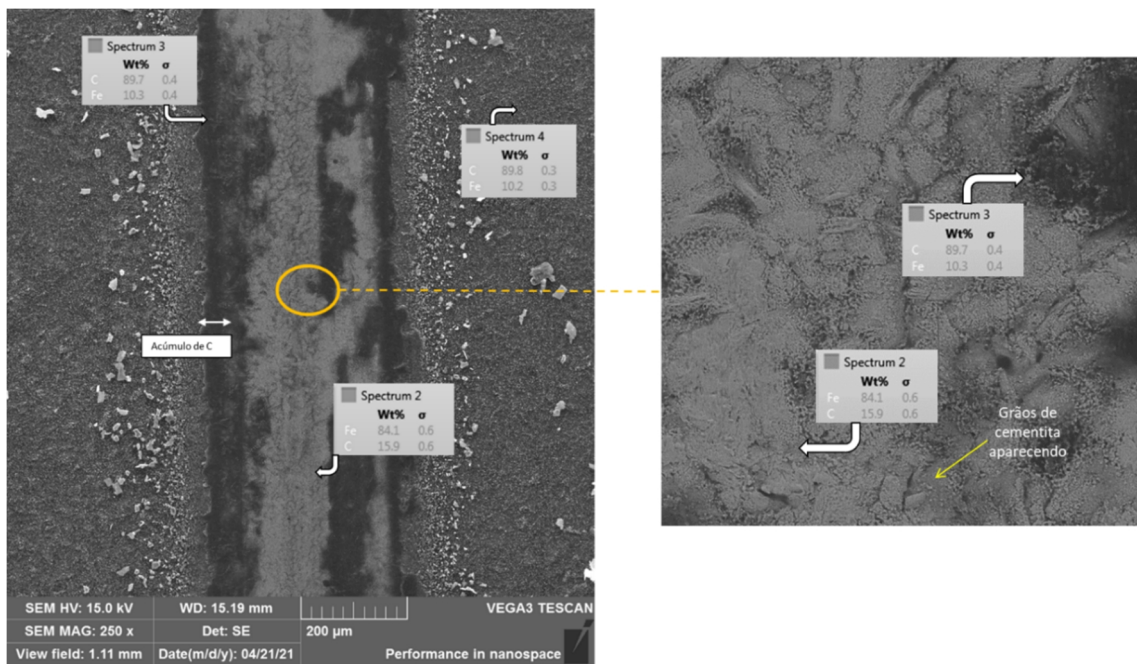
Figura 16: Curva típica do coeficiente de atrito, no regime estacionário, sem adição de óleo.



Fonte: Autor.

A Figura 17 apresenta a pista do ensaio à seco da morfologia 1. Nota-se a presença de um acúmulo de material carbonáceo na região central, com as regiões escuras destacadas no espectro 3 atingindo 89,7% de carbono em massa. As bordas da pista também apresentam um acúmulo de material carbonáceo, porém a pista é majoritariamente dominada por regiões claras, com predominância de ferro conforme o espectro 2 demonstra na Figura abaixo. O espectro 4, realizado fora da pista, representa a análise de EDS do filme de nanotubos, com cerca de 90% em massa de carbono e 10% em massa de ferro. Na pista, destacada em amarelo, é perceptível a presença de zonas mais escuras com resquícios de material carbonáceo, acumulados nas irregularidades da camada, sendo desgastados. Conjuntamente das reservas de material carbonáceo tem-se sinais dos grãos de cementita, que compõem o substrato em camada logo abaixo dos nanotubos, com o início de um desgaste nos mesmos.

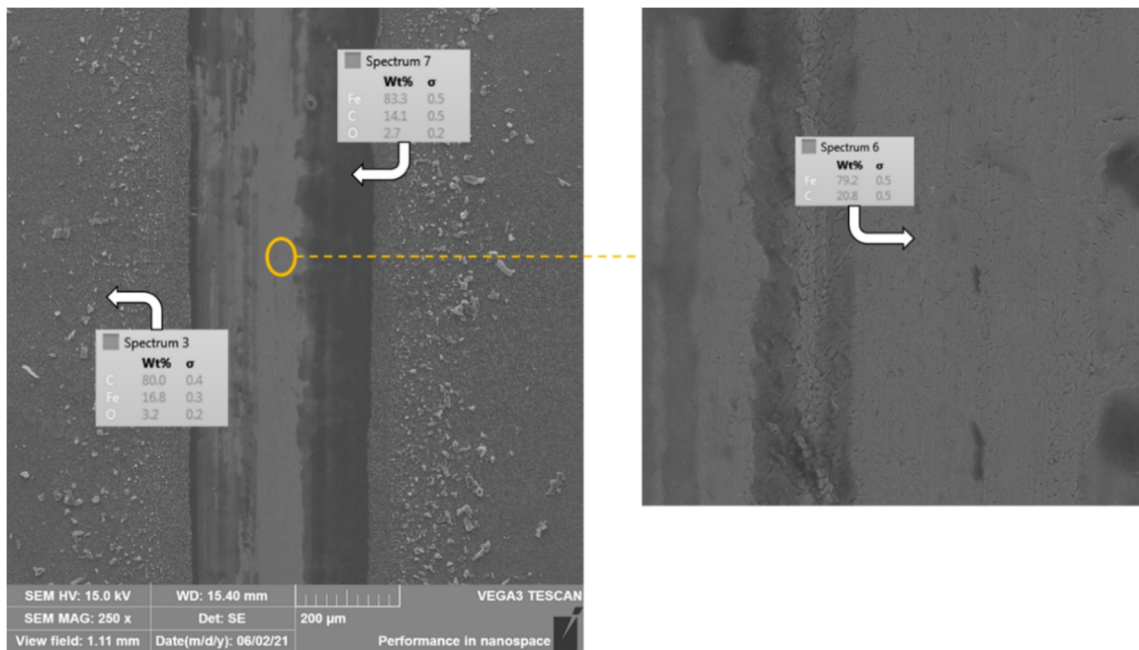
Figura 17: Imagem de MEV, com aumento de 250 x e resultados de EDS, da pista de desgaste da morfologia 1 em ensaio de carga constante à seco.



Fonte: Autor.

A Figura 18 demonstra a pista de desgaste do ensaio de carga constante à seco da morfologia 2. Nota-se a presença de um acúmulo de material carbonáceo nas laterais, assim como ocorre na morfologia 1. A análise de EDS na região do espectro 7, revela a composição química da tribocamada formada no contato, com a presença de oxigênio com 2,7% em peso, proporcional a 83,3% de ferro e cerca de 14,1% de carbono. Essa mistura é o que lubrifica o contato entre o contra-corpo e a amostra, diminuindo o coeficiente de atrito para 0,1. Com um aumento na pista, destacada em amarelo, observa-se que a camada cementada continua conservada, pois não é observado um desgaste mais abrasivo na região, com presença de resquícios de material carbonáceo, espectro 6, com cerca de 20,8% em peso de carbono.

Figura 18: Imagem de MEV, com resultados de EDS, da pista do ensaio de carga constante à seco na morfologia 2, aumento de 250x.



Fonte: Autor.

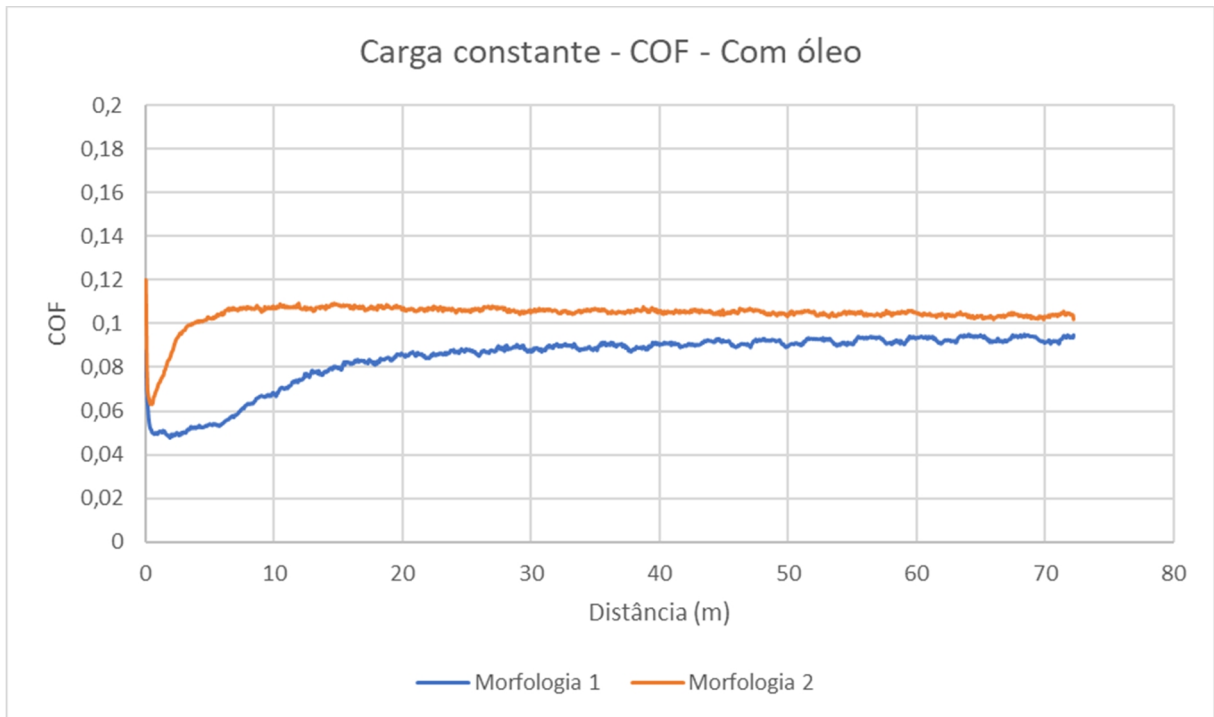
Na sequência foram realizados os ensaios com adição de 5 microlitros de Lubrizol RL5H sobre a superfície. Com a adição de óleo, o comportamento do coeficiente de atrito das duas morfologias alterou-se. Como é possível observar no gráfico da Figura 19, a adição de óleo promove uma diminuição abrupta do coeficiente de atrito no início do ensaio, para valores próximos a 0,05, e começa a subir até se estabilizar em valores próximos a 0,09, um pouco abaixo dos valores obtido sem óleo. Isso se deve, provavelmente, devido a formação de um filme de óleo lubrificante com mais material carbonáceo nos momentos iniciais do teste.

A alteração de comportamento do COF quando comparado ao gráfico apresentado na Figura 16, sugere que uma mistura de óleo e nanotubos passa a dominar o contato, após os momentos iniciais, e eleva o COF à valores similares ao ensaio à seco. No entanto, a propriedade de lubrificação não é perdida, de certa maneira pode-se dizer que, para ensaios com carga constante, o par tribológico apresentou uma leve melhora de desempenho, em termos de coeficiente de atrito, na morfologia 1 quando comparado ao ensaio sem óleo.

No caso da morfologia 2, resultado apresentado na Figura 19, o comportamento inicial é semelhante. Ocorre uma diminuição do coeficiente de atrito para valores próximos a 0,06. O tempo em que esta diminuição de COF se mantém, porém, é bem inferior ao da morfologia 1, assim como o patamar de estabilidade, próximo a 0,1 que é maior que o patamar de 0,09

alcançado na morfologia 1. A propriedade de lubrificação se mantém, assim como na morfologia 1, durante todo o tempo de ensaio.

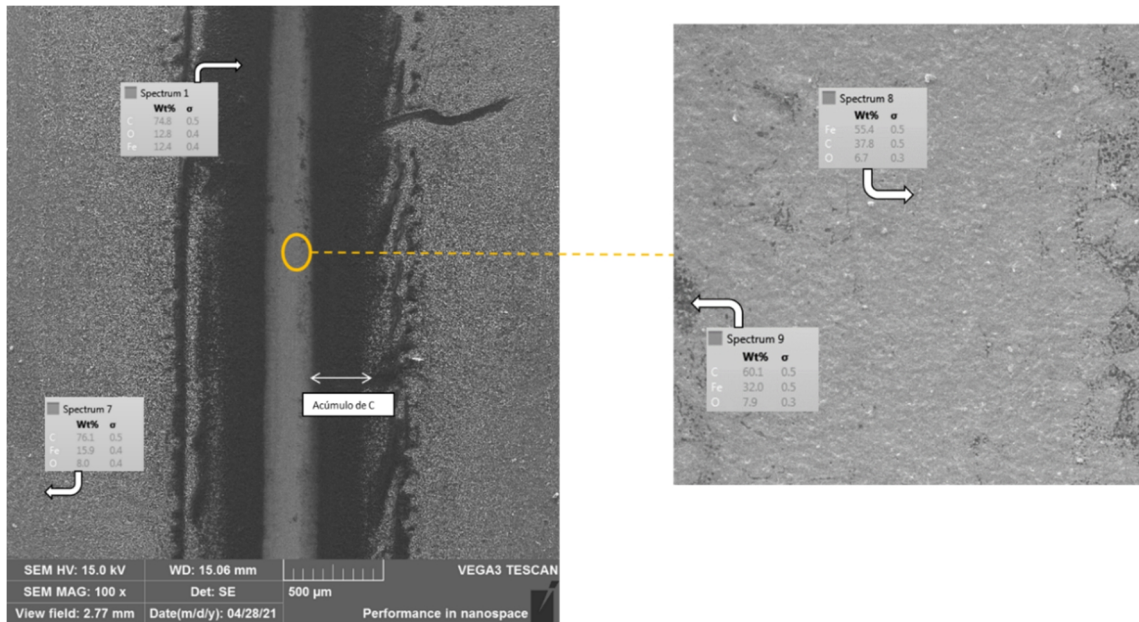
Figura 19: Curva típica do coeficiente de atrito, em regime estacionário, com adição de óleo.



Fonte: Autor.

A adição de óleo no contato tribológico, em cargas constantes, embora tenha apresentado diferença de comportamento, não encerrou o comportamento de lubricidade do filme. A Figura 20 apresenta a análise de MEV da pista de desgaste do ensaio com óleo e carga constante da morfologia 1. Nesse caso a lateral da pista apresenta um grande acúmulo de material carbonáceo, destacado no espectro 1, com a presença de oxigênio, componente químico presente na composição do óleo Lubrizol RL5H, sugerindo que este tribomaterial é uma mistura de óleo com material carbonáceo, que é proveniente dos nanotubos que foram amassados/desestruturados durante o contato tribológico. É essa mistura que propicia um comportamento de baixo coeficiente de atrito. Na pista, destacada em amarelo na Figura 20, é observável a presença de zonas claras, com alta concentração de ferro, assim como na pista sem óleo. O centro também é bem mais homogêneo, com menos resquícios de material carbonáceo acumulados, apresentando algumas regiões com acúmulo de material carbonáceo. Porém, não é possível observar a camada de cementita, indicando que ela está protegida por um filme de óleo com material carbonáceo em aglomerados.

Figura 20: Imagem de MEV, com aumento de 100 x e resultados de EDS, da pista de desgaste da morfologia 1 em ensaio de carga constante com óleo.

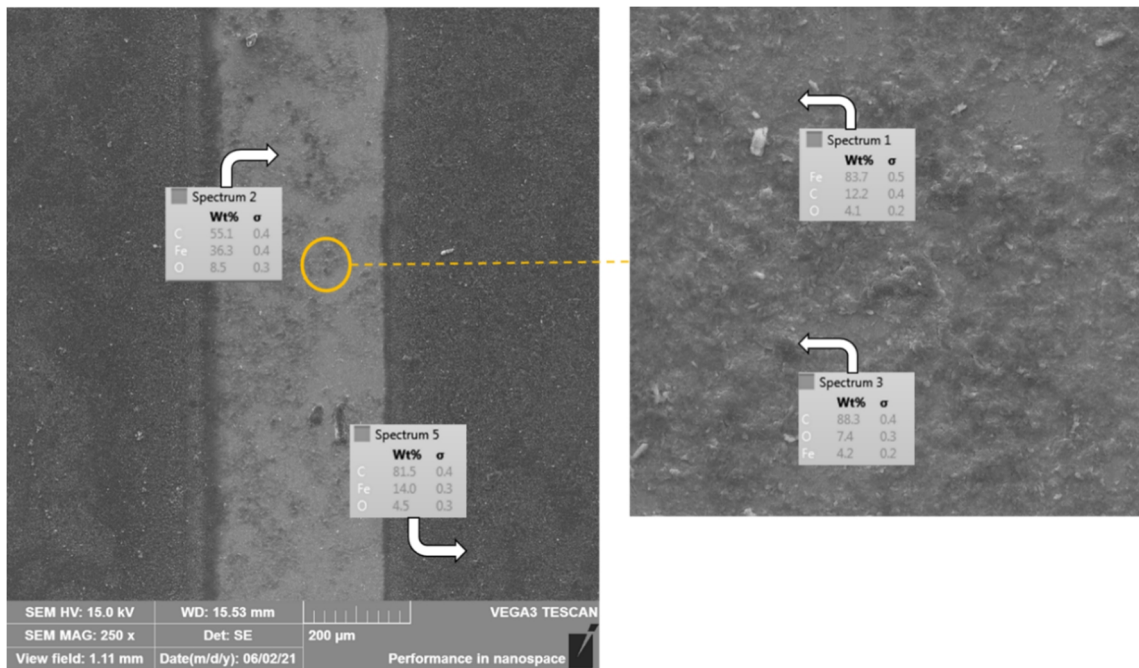


Fonte: Autor.

A Figura 21 apresenta a análise de MEV e EDS da pista de desgaste do ensaio de carga constante com óleo da morfologia 2. Comparando com a análise apresentada na Figura 20, nota-se que o acúmulo de material carbonáceo na região da borda da pista é bem menor. O filme formado pelo óleo com o material carbonáceo desestruturado, proveniente dos nanotubos que são cominuídos logo no início da aplicação de carga, aparenta estar mais espalhado, como sugerem as análises de EDS do espectro 2 e 5, com a presença de oxigênio tanto no centro, espectro 2, como fora da pista, espectro 5.

Ampliando a pista, destacada em laranja na Figura 21, observa-se a conservação de reservas de material carbonáceo, grãos mais escuros destacados pelo espectro 3, com até 88,3% de carbono, juntamente com regiões que aparentam a camada cementada, bem conservada e sem sofrer muito desgaste, espectro 1 com cerca de 12,2% de carbono. A pista sem óleo também apresentou boa conservação da camada, mas os acúmulos de material carbonáceo eram mais escassos e apresentavam concentração de carbono bem inferior.

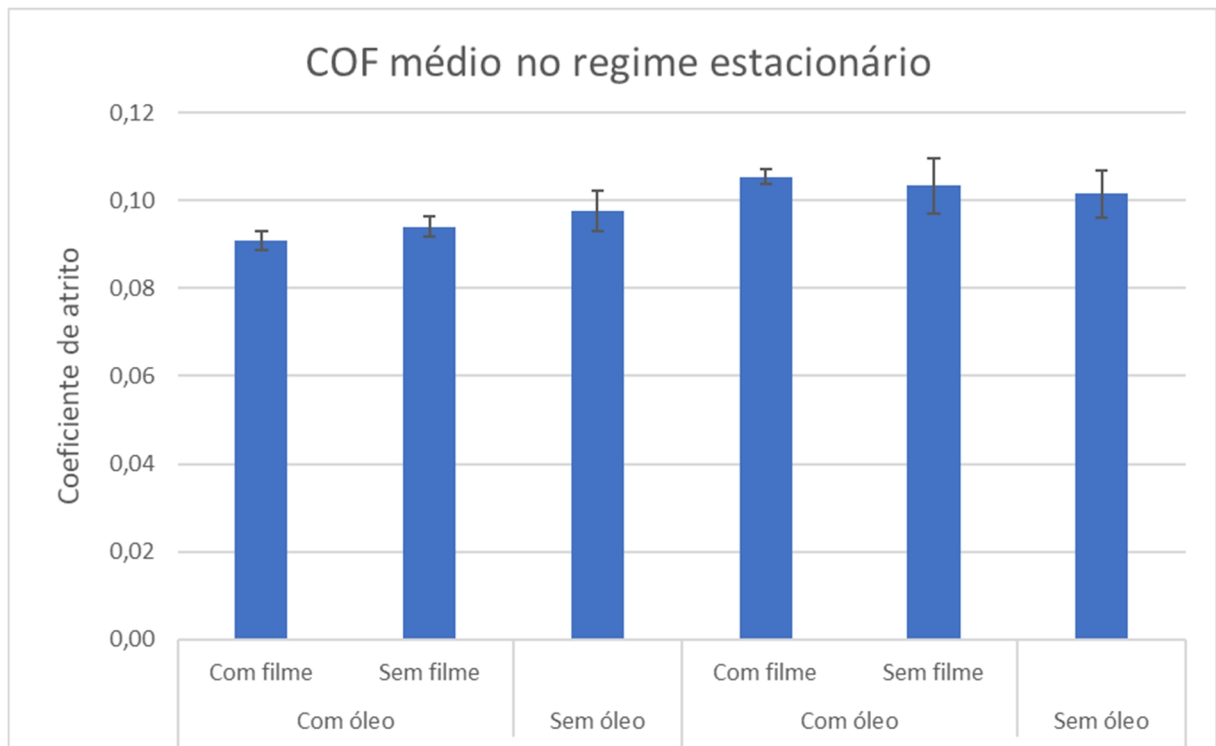
Figura 21: Imagem de MEV, com resultados de EDS, da pista do ensaio de carga constante com óleo na morfologia 2, aumento de 250 x.



Fonte: Autor.

Como explicitado anteriormente, a camada cementada, localizada logo abaixo do filme de nanotubos, pode desempenhar papel importante no desempenho tribológico. A Figura 22 apresenta um gráfico de barras com o coeficiente de atrito médio obtido nos ensaios sem óleo, com óleo e ensaios sem o filme de nanotubos, porém com adição de óleo lubrificante. Pode-se observar que o COF médio da morfologia 1 com óleo foi inferior ao da morfologia 2, como já destacado na Figura 19. Entretanto, o elevado desvio padrão da morfologia 1 com óleo, dificulta a confirmação desta diferença, pois, como podemos observar na Figura 19, o COF sobe durante o ensaio e estabiliza-se em valores próximos ao da morfologia 2 com óleo. Em geral, o comportamento do coeficiente de atrito foi bem similar entre as duas morfologias.

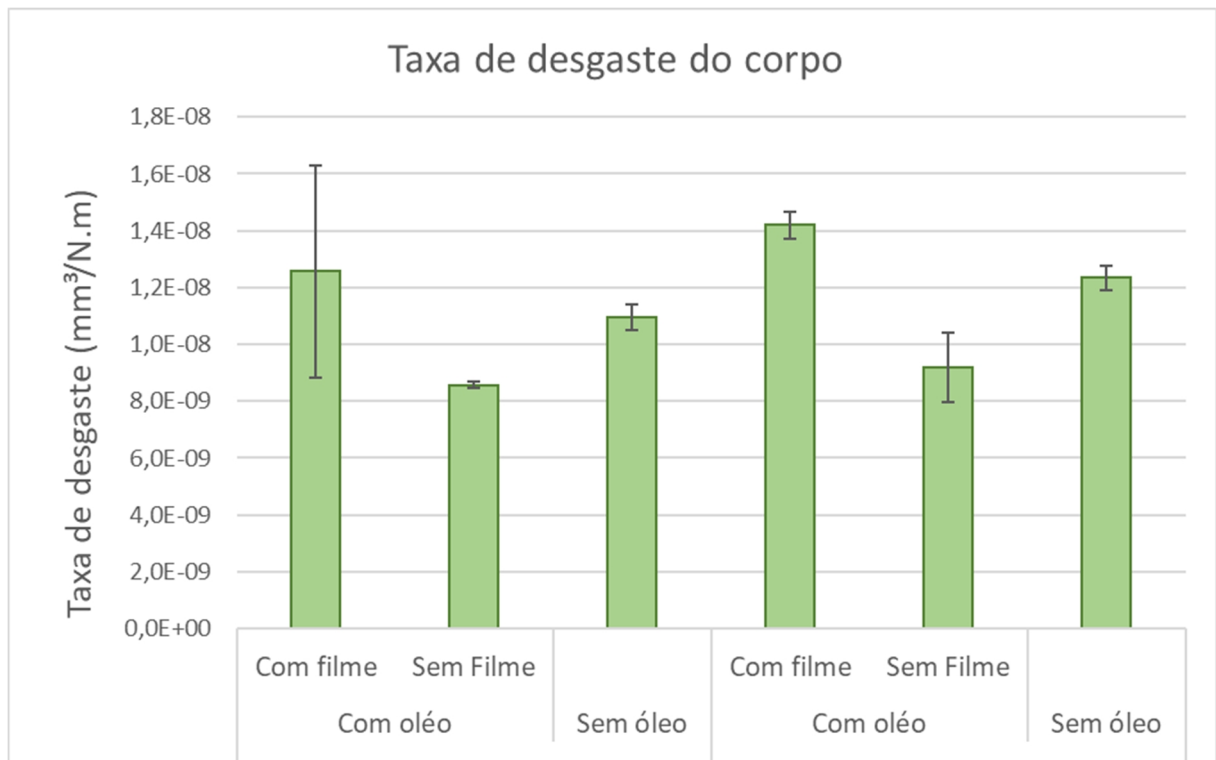
Figura 22: Coeficiente de atrito médio, com desvio padrão, por condição no regime estacionário.



Fonte: Autor.

Na Figura 23, gráfico de barras da taxa de desgaste do corpo, é possível observar que, em geral, a taxa de desgaste gerado foi maior na morfologia 2. A tendência de menor taxa de desgaste na morfologia 1, nas três condições quando comparadas a morfologia 2, pode ser relacionado com a camada de cementita, significativamente maior na morfologia 1, que é mais resistente ao desgaste do que o substrato. Entende-se que, uma vez que atingido o substrato, o desgaste aumenta significativamente e, portanto, uma camada mais espessa de cementita atua reduzindo o desgaste do corpo. Comparando, em cada morfologia, as diferenças do uso de óleo lubrificante, percebe-se que o desempenho do filme de nanotubos sem óleo é melhor em ambas morfologias, quando considerado apenas a taxa de desgaste do corpo. Vale ressaltar que a condição com óleo da morfologia 1 apresentou grande desvio padrão, dificultando a comparação com as demais condições.

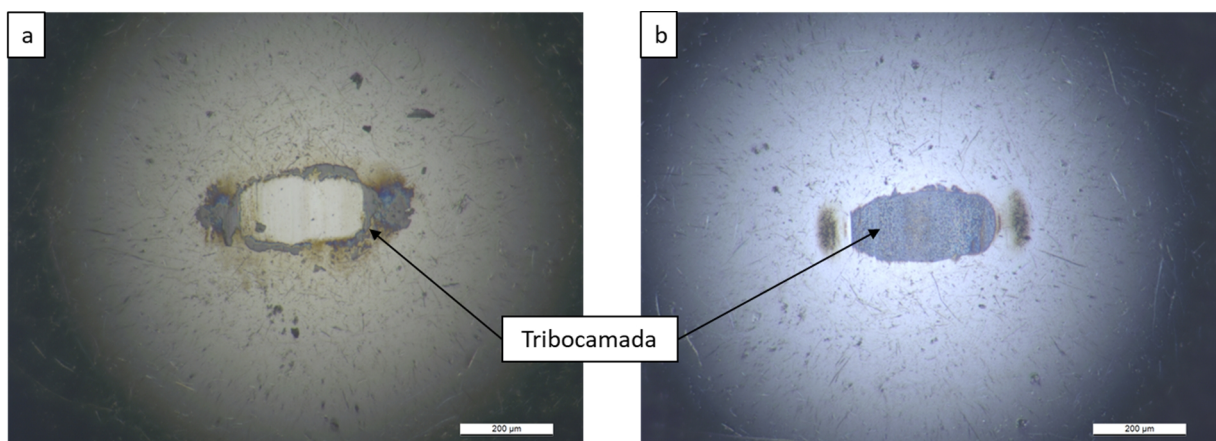
Figura 23: Taxa de desgaste do corpo em regime estacionário.



Fonte: Autor.

A Figura 24 apresenta as imagens de microscopia óptica do desgaste gerado no contra-corpo da morfologia 1, com a Figura 24 (a) referente ao ensaio à seco e a Figura 24 (b) referente ao ensaio com óleo. Percebe-se uma diferença no acúmulo da tribocamada, sendo essa acumulada ao redor do desgaste, na Figura 24 (a), e no centro na Figura 24 (b).

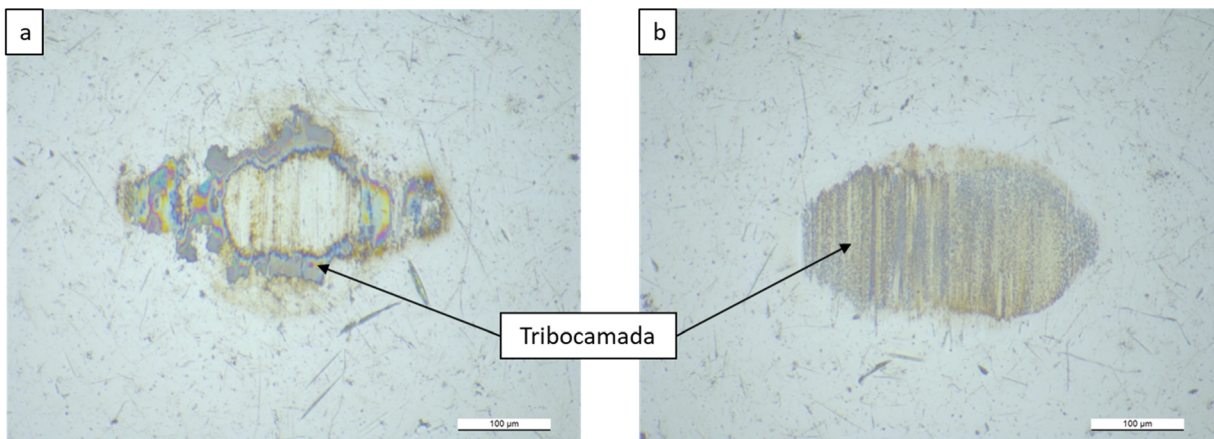
Figura 24: Imagens de microscopia óptica do desgaste do contra-corpo da morfologia 1, sendo (a) sem óleo e (b) com óleo.



Fonte: Autor.

A Figura 25 apresenta as imagens de desgaste do contra-corpo da morfologia 2, sendo a Figura 25 (a) referente ao ensaio à seco e Figura 25 (b) do ensaio com óleo. De maneira bem similar as imagens observadas para a morfologia 1, Figura 24, há um acúmulo diferente, em termos de região onde está acumulada a tribocamada formada, entre as duas condições. Como observado também na morfologia 1, a tribocamada acumula-se na borda do desgaste no caso dos ensaios sem óleo, e no centro do desgaste nos ensaios com óleo, como destacado na Figura 25.

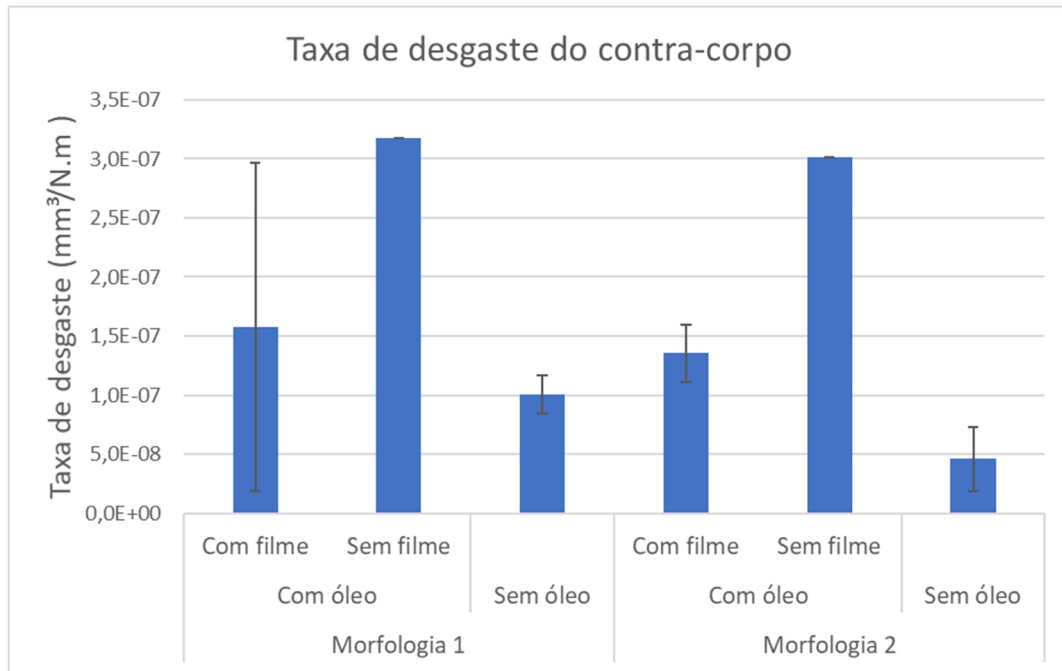
Figura 25: Imagens de microscopia óptica do desgaste do contra-corpo da morfologia 2, sendo (a) sem óleo e (b) com óleo



Fonte: Autor.

A Figura 26 apresenta o desgaste do contra-corpo, esfera de aço 52100, após os ensaios de carga constante, nas condições sem/com óleo lubrificante e sem filme. O desgaste do contra-corpo é maior nas condições sem filme de nanotubos de carbono, mesmo com o alto desvio padrão da morfologia 1 com óleo. Isso é um indício de que os nanotubos preservam melhor o contra-corpo quando presentes no contato, como observado por LAMIM (2021). Em comparação com o filme sem adição de óleo, o desgaste apresentado é maior em ambas as morfologias, o que sugere que o óleo atrapalha o desempenho dos nanotubos de carbono na lubrificação e redução de desgaste.

Figura 26: Taxa de desgaste do contra-corpo em regime estacionário.



Fonte: Autor.

A Tabela 7, a seguir, apresenta o resultado da taxa de desgaste do tribossistema, ou seja, o desgaste do corpo somado ao desgaste do contra-corpo. Como observa-se, os valores são bem similares, o que dificulta a identificação de um comportamento dominante, do filme carbonáceo, do óleo ou até da camada cementada. A taxa de desgaste apresentada nas amostras sem filme de nanotubos é cerca de 3x maior do que as demais condições, resultado que foi motivado principalmente pela taxa de desgaste do contra-corpo. Isso sugere que o filme carbonáceo propicia uma proteção, com relação a taxa de desgaste, no contra-corpo.

Tabela 7: Taxa de desgaste do tribossistema, corpo somado ao contra-corpo.

Condição		Taxa de desgaste média do tribossistema ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)
Morfologia 1	Com óleo	Com filme: 1,70E-07
		Sem filme: 3,26E-07
	Sem óleo	1,11E-07
Morfologia 2	Com óleo	Com filme: 1,50E-07
		Sem filme: 3,11E-07
	Sem óleo	0,58E-07

Fonte: Autor.

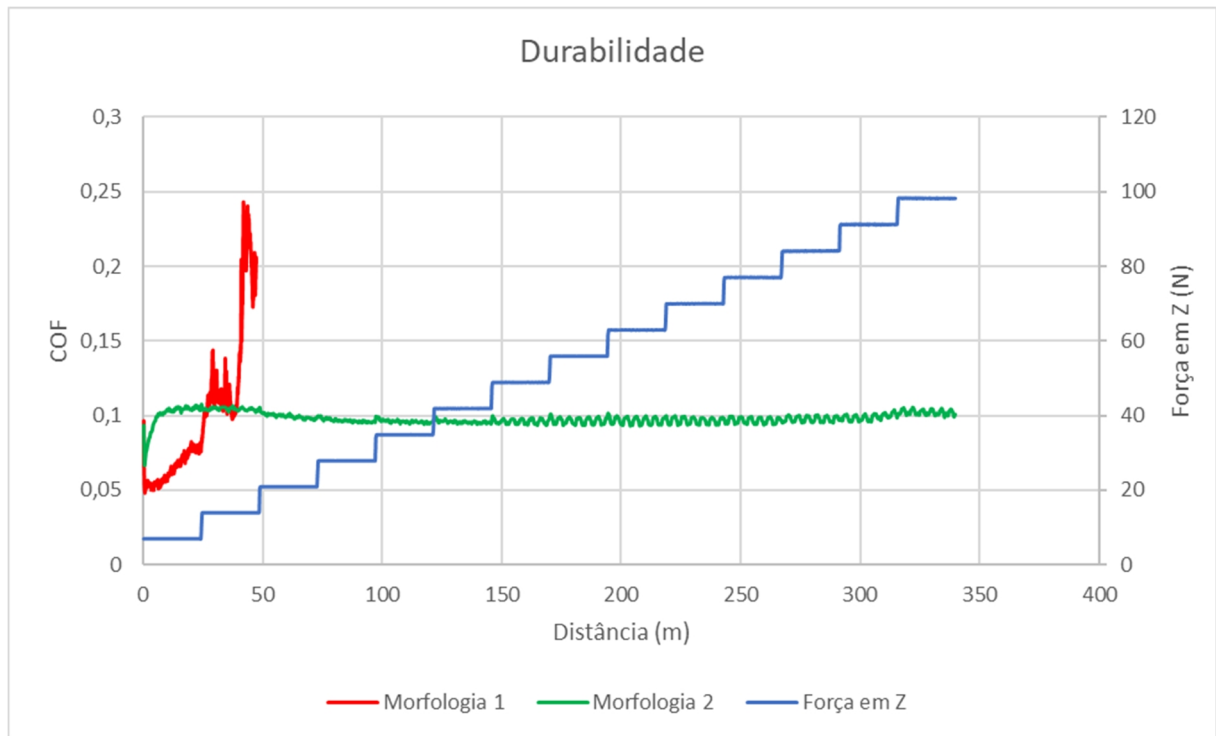
5.2.2 Durabilidade

A Figura 27, apresenta em formato gráfico as curvas típicas obtidas nos ensaios, o resultado do teste de durabilidade com óleo para a morfologia 1 e 2. A diferença de comportamento é bem significativa, com a morfologia 1 ultrapassando o limite estabelecido de 0,2 de coeficiente de atrito logo no início do teste. Em contrapartida, a morfologia 2 manteve o coeficiente de atrito em torno de 0,1 durante todo o ensaio.

Essa diferença pode estar atrelada a presença de partículas catalíticas maiores e mais material carbonáceo, proveniente dos nanotubos com maior diâmetro e comprimento, que gera uma mistura que dificulta a atuação do óleo como lubrificante. Nota-se também que esse aumento do coeficiente de atrito se dá durante as transições de carga, ou seja, no aumento de 7 N de força no contato, piorando o desempenho progressivamente. É perceptível que o coeficiente de atrito ainda não está estabilizado na morfologia 1, o que demora para acontecer, como observado também na Figura 19. Isso sugere que a mistura de material carbonáceo com óleo ainda não está homogênea e, a alteração de carga atrapalha esse processo de homogeneização dificultando a lubrificação do sistema. O comportamento tribológico piora com a adição de óleo em um filme de nanotubos, quando comparados ao comportamento com óleo da morfologia 1 e o comportamento obtido na literatura com os nanotubos sendo adicionados em baixas concentrações (YE et al, 2019).

Em contrapartida, a morfologia 2, com menores partículas de cementita e menor disponibilidade de material carbonáceo, devido ao diâmetro e comprimento significativamente menor dos nanotubos, a concentração destes é menor na mistura com o óleo lubrificante, permitindo assim, que o mecanismo de lubrificação do sistema seja dominado pela atuação do óleo junto aos contatos. Esse resultado pode estar correlacionado com o menor comprimento e diâmetro dos nanotubos da morfologia 2. YE et al. (2019) demonstrou que, em adição ao óleo, nanotubos com menores diâmetros, entre 10 - 20 nm, e menores comprimento, são mais eficientes na redução de atrito e desgaste. Os nanotubos da morfologia 2, entretanto, possuem cerca de 60 nm em média, enquanto que os nanotubos da morfologia 1 podem chegar até 3 vezes este tamanho, com 180 nm de diâmetro, sendo ambos bem superiores aos encontrados na literatura.

Figura 27: Curva típica de coeficiente de atrito (COF), de ambas as morfologias, com incremento de carga de 7N a cada 10 minutos e adição de óleo.

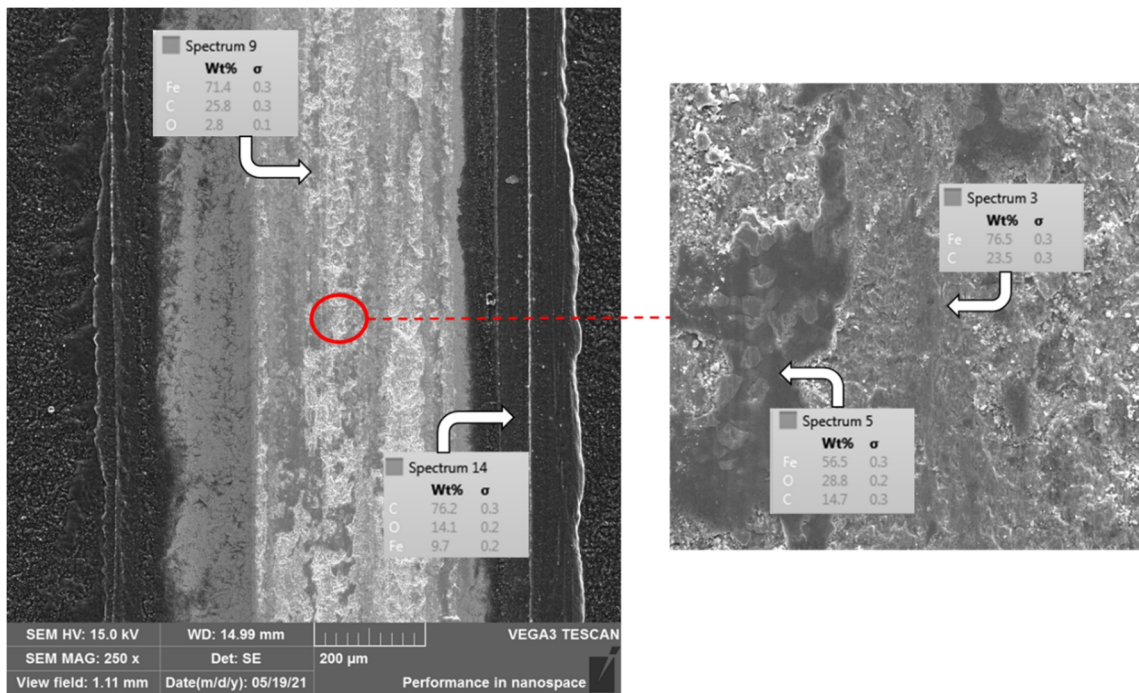


Fonte: Autor.

Na Figura 28, destaca-se a análise de MEV e EDS da pista de durabilidade da morfologia 1. É perceptível o acúmulo de material carbonáceo com óleo nas bordas da pista, destacado no espectro 14 da Figura 26, com concentrações de carbono em cerca de 76,2 % e oxigênio em torno de 14,1 % em peso. Vale ressaltar que esse oxigênio pode ser proveniente da tribocamada formada ou até do oxigênio presente na atmosfera e umidade do ar. No entanto, a pista apresenta um desgaste bem abrasivo com um aspecto de trincas e quebras nos grãos de cementita, observado no aumento da pista circulado em vermelho.

A concentração de carbono no centro das pistas é de cerca de 25,8 %, com o aumento notam-se duas diferentes composições, uma concentrada na região mais escura, destaca no espectro 5, que apresenta mais oxigênio e ferro, que pode ser relacionada tanto a mistura de óleo com material carbonáceo, como com uma tribocamada formada durante o contato mais abrasivo, relacionado ao fim do regime de lubrificidade (COF acima de 0,2) durante o ensaio. A região mais clara, destaca pelo espectro 3, apresenta uma composição química rica em ferro e carbono apenas, podendo estar relacionada com a camada de cementita e poucos resquícios de material carbonáceo (material proveniente dos nanotubos de carbono delaminados/amassados após o contato tribológico) ainda presentes.

Figura 28: Imagem de MEV, com resultados de EDS, da pista do ensaio de durabilidade com óleo na morfologia 1, aumento de 250 x.

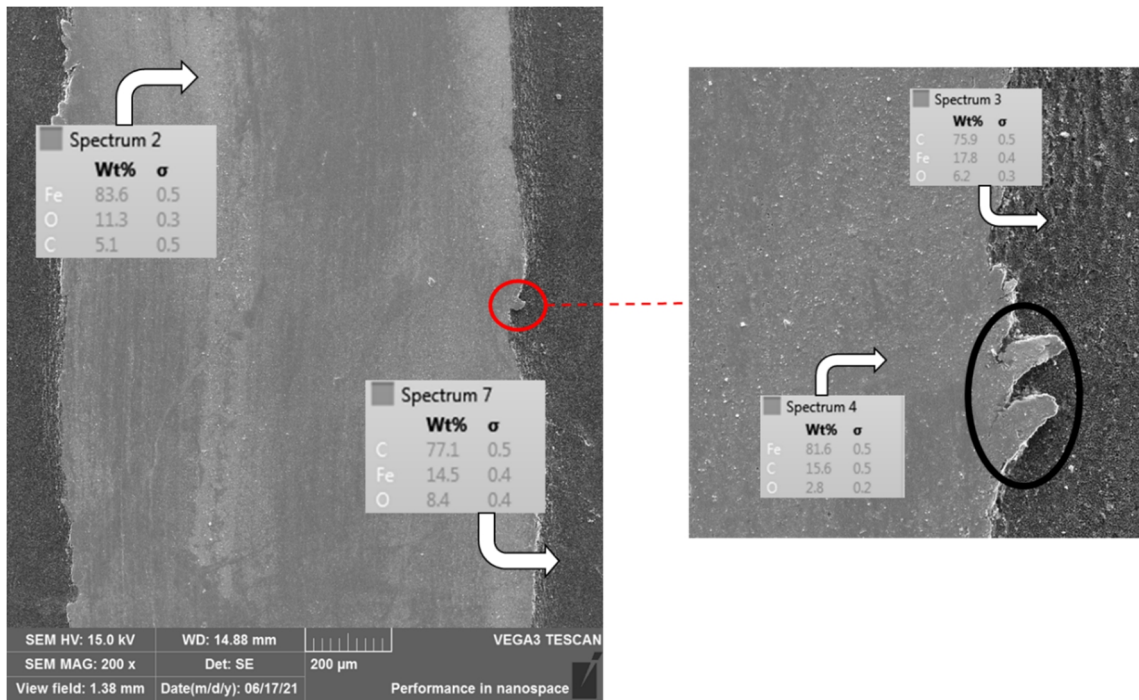


Fonte: Autor.

No caso da pista de desgaste do ensaio de durabilidade da morfologia 2, vale ressaltar que, por sobre a pista, um filme de óleo com material carbonáceo bem escuro se formou. A quantidade de óleo e material carbonáceo impedia a visualização de qualquer parte da pista de desgaste. Para que fosse possível observar o desgaste na superfície, foi necessário limpar e retirar com muito cuidado o filme que encobria a pista.

A Figura 29 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura com análise química da pista de desgaste. Com menor aumento, destacado na pista em vermelho, é possível observar que, no espectro 2, tem-se uma quantidade expressiva de oxigênio, cerca de 11,3 %, e carbono, cerca de 5,1 %. Fora da pista, a amostra ainda apresenta alta quantidade de carbono, espectro 7, com concentrações de 77,1%. A Figura 29 destaca a região de borda da pista, com algumas regiões bem desgastadas e quebrando em partículas menores, como a região circulada em preto. Entretanto, o filme que lubrificava o contato foi retirado, não sendo possível analisá-lo em MEV. Ainda assim, é observável algumas marcas de desgaste ao longo da pista, assim como algumas ondulações e quebras nas laterais, isso pode ser relacionado ao desgaste por fadiga, visto que a região foi submetida a contatos cíclicos, com uma frequência bem definida de 2 Hz.

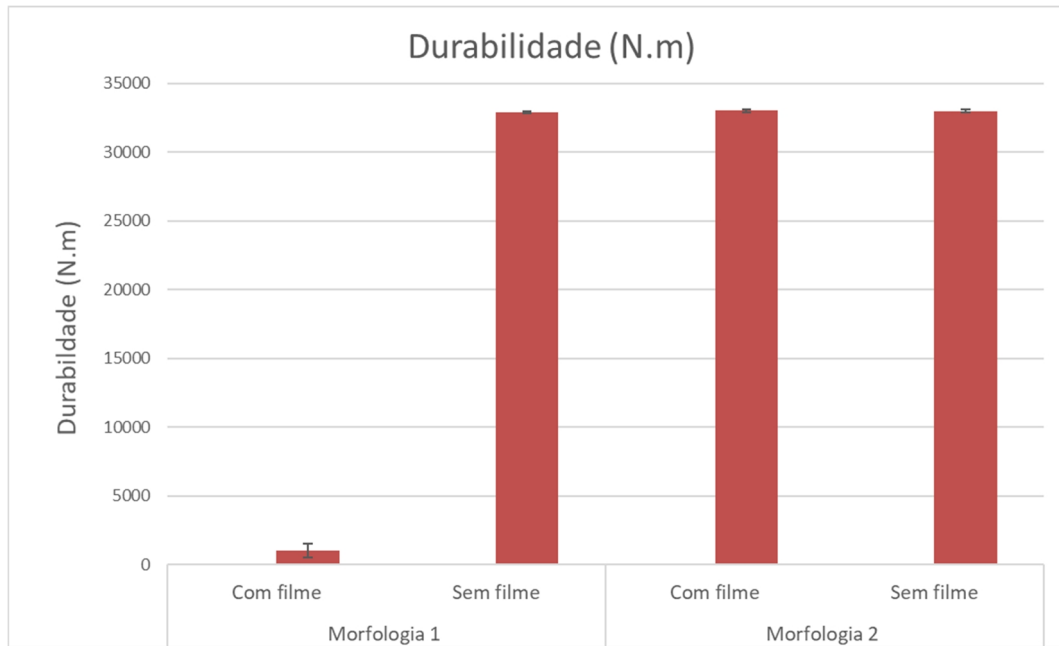
Figura 29: Imagem de MEV, com resultados de EDS, da pista do ensaio de durabilidade com óleo na morfologia 2, aumento de 200 x.



Fonte: Autor.

A Figura 30, gráfico com as durabilidades em N.m, traz um comparativo da durabilidade do regime de lubricidade das morfologias com e sem a presença do filme de nanotubos de carbono, com adição de óleo em ambas. Em ambas as condições de morfologia, os ensaios sem filme apresentaram alta durabilidade do regime de lubricidade, coeficiente inferior a 0,2 durante todo o ensaio, assim como para a morfologia 2 com filme de nanotubos. No entanto, como observado na Figura 27 e Figura 30, a durabilidade foi bem inferior na morfologia 1 com filme de nanotubos.

Figura 30: Durabilidade, em N.m, das condições com filme e sem filme, ambas com a presença de óleo.



Fonte: Autor.

Esse comportamento pode ser relacionado com as partículas catalíticas de cementita, que são maiores nessa condição, e com a quantidade de material carbonáceo presente na superfície, que, devido ao comprimento e diâmetro dos nanotubos dessa morfologia, é maior também. Como observado na literatura (YE et al., 2019) (CORNELIO et al., 2016), a quantidade de material, partículas e material carbonáceo, misturada ao óleo dificulta a lubricidade, afetando a reologia, e o contato do óleo com a superfície da pista, gerando maior desgaste, abrasão e, por consequência, mais atrito entre os corpos.

6 CONCLUSÃO

Como demonstrado no decorrer do trabalho, os filmes carbonáceos obtidos apresentam grande quantidade de nanotubos de carbono, como pode-se observar via imagens de microscopia eletrônica de varredura. Esses nanotubos apresentam-se dispostos sobre uma camada de cementita, e são obtidos pelo mecanismo de *metal dusting*. A ponta destes nanotubos apresenta também partículas de cementita, observadas com análise de MET (LAMIM, 2021), relacionadas com o crescimento dos NCPM, onde a partícula é envolvida com folhas de carbono.

As medidas realizadas via MEV, tanto no comprimento e diâmetro dos nanotubos, como na camada cementada, indicam a presença de nanotubos maiores, em diâmetro e comprimento, e de uma camada cementada mais espessa na morfologia 1. O diâmetro e comprimento maior dos nanotubos da morfologia 1 são obtidos pela maior temperatura, que aumenta a difusividade e tamanho das partículas de cementita, e maior tempo de plasma ligado, que aumenta a oferta de espécies de carbono no plasma, o que propicia o crescimento do comprimento dos nanotubos.

Na espectroscopia Raman, também foi possível notar uma distinção característica da presença de nanotubos em ambas as morfologias. Os valores de intensidade da banda 2D se mostraram muito semelhantes à valores atribuídos a nanotubos de carbono na literatura (ANTUNES et al., 2007). A morfologia 1 apresenta maior ordenação estrutural em comparação com a morfologia 2, identificada pelos índices obtidos pelas características das bandas de deslocamento Raman, sendo estes o AD/AG, I2D/ID, I2D/IG, FWHM (G) e FWHM (2D).

O comportamento tribológico em ensaios de carga constante, indicou coeficientes de atrito estáveis e baixos, com valores de 0,1 durante todo o ensaio nas duas morfologias de filmes de nanotubos de carbono. A adição de óleo cria um efeito distinto no início do ensaio, nas duas estruturas, reduzindo o coeficiente de atrito para valores em torno de 0,06 logo nos momentos iniciais. Após alguns minutos, o coeficiente sobe e estabiliza-se em torno de 0,09.

As pistas de desgaste em ambas as situações, avaliadas via MEV, apresentam algumas diferenças em relação à seco e com óleo. Enquanto a pista à seco apresenta resquícios de material carbonáceo acumulados em seu centro, a pista com óleo mostra um grande acúmulo de material carbonáceo e óleo nas laterais da pista e um filme protetor na pista, em ambas estruturas.

A taxa de desgaste do corpo foi levemente superior na morfologia 2 em todas as condições (sem filme, com óleo e sem óleo). A condição sem filme apresentou o menor desgaste entre as três, seguida pela condição sem óleo, o que permite afirmar que a adição de óleo aos filmes de nanotubos deve prejudicar as propriedades de resistência ao desgaste que essas nanoestruturas conferem à superfície. O mesmo vale para o contra-corpo, com a diferença de que o menor desgaste foi observado na amostra sem óleo, o que sugere que os nanotubos protegem mais o contra-corpo e que a adição de óleo atrapalha o desempenho dos mesmos.

A durabilidade do regime de lubricidade apresentou comportamentos bem distintos entre as morfologias. A estrutura obtida na morfologia 1 com óleo apresentou durabilidade de cerca de 1032 N.m, enquanto que a morfologia 2 apresentou cerca de 33034 N.m de durabilidade. Mesmo as condições sem filme de nanotubos suportaram níveis de esforços semelhantes aos da morfologia 2, com durabilidade calculada na ordem de 33000 N.m aproximadamente. O comportamento apresentado, sugere que a presença de mais material carbonáceo e partículas catalíticas atrapalha o desempenho tribológico do sistema com cargas mais severas. As transições e aumentos de carga acontecem quando o óleo e o filme carbonáceo da morfologia 1 ainda não estão homogeneizados, o que piora o comportamento.

Nesse contexto, são necessários mais experimentos para avaliar o comportamento e durabilidade deste filme à seco e com óleo. Parâmetros como a quantidade de óleo, umidade do óleo e até mesmo a substituição por outro lubrificante, podem ser avaliados mais a fundo em estudos futuros.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, E.F.; LOBO, A.O.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, [S.L.], v. 45, n. 5, p. 913-921, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.01.003>

BANERJEE, D.; MUKHERJEE, S.; CHATTOPADHYAY, K. Synthesis of amorphous carbon nanowalls by DC-PECVD on different substrates and study of its field emission properties. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 257, n. 8, p.3717-3722, fev. 2011. Elsevier BV.

BEYSSAC, Olivier; GOFFÉ, Bruno; PETITET, Jean Pierre; FROIGNEUX, EMMANUEL; Moreau, Myriam; ROUZAUD, Jean Noël; On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by raman spectroscopy, **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 10, p. 2267-2276, 2003.

BHUSHAN, Bharat; GUPTA, B. K. **Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments**. [S.L.]: McGraw-Hill, 1991.

BINDER, C.; BENDO, T.; HAMMES, G.; NEVES, G.O.; BINDER, R.; MELLO, J.D.B. de; KLEIN, A.N. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. **Carbon**, [S.L.], v. 124, p. 685-692, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.036>.

BOBBO, Sergio; FEDELE, Laura; STRYJEK, Roman. Oil Structure Influence on the Solubility of Carbon Dioxide in POE Lubricants. In: **INTERNATIONAL REFRIGERATION AND AIR CONDITIONING CONFERENCE**, 1., 2006, Purdue. [S.I.]: Purdue E-Pubs, 2006. p. 1-8. Disponível em: <https://docs.lib.purdue.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1775&context=iracc>. Acesso em: 14 jul. 2021.

CONSONI, Deise Rebelo. **MORFOLOGIA E ESTRUTURA DOS NÓDULOS DE GRAFITE GERADOS PELA DISSOCIAÇÃO DE SiC NA SINTERIZAÇÃO DE LIGAS FERROSAS**. 2014. 159 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

CORNELIO, Jesús Antonio Carlos; CUERVO, Paula Andrea; HOYOS-PALACIO, Lina Marcela; LARA-ROMERO, Javier; TORO, Alejandro. Tribological properties of carbon nanotubes as lubricant additive in oil and water for a wheel-rail system. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 68-76, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.10.006>.

COSTA, S. et al. Characterization of Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. **Material Science**, v. 26, n. 2, p. 433-441, 2008.

DAMIN, K. V. S. et al. AISI 1005 Steel Plasma Treated by Different Thermochemical Surface Treatments. **Materials Research**, n. 9, 2016.

DIAS, Diogo Lopes. "Hibridização do carbono"; **Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/hibridizacao-carbono.htm>. Acesso em 04 de julho de 2021.

DE MELLO, J. D. B.; BINDER, R. A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates. **Tribology International**, v. 39, n. 8, p. 769–773, ago. 2006

DUARTE JÚNIOR, Durval. **Tribologia, lubrificação e mancais de deslizamento**. [S.L.]: Ciência Moderna, 2005.

FOGAÇA, Jennifer Rocha Vargas. "O que é carbono?"; **Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/quimica/o-que-e-carbono.htm>. Acesso em 15 de julho de 2021.

GONZÁLEZ, Ismael; JESUS, Juan de; CAÑIZALES, Edgar. Bamboo-shaped carbon nanotubes generated by methane thermal decomposition using Ni nanoparticles synthesized in water–oil emulsions. **Micron**, [S.L.], v. 42, n. 8, p. 819-825, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2011.05.004>

HERMAN, Robin (1990). **FUSION: THE SEARCH FOR ENDLESS ENERGY**. Cambridge University Press. p. 40.

HODKIEWICZ, J.; SCIENTIFIC, T. F. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 929–961, 2010.

HOLMBERG, Kenneth; ERDEMIR, Ali. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, [S.L.], v. 5, n. 3, p. 263-284, set. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>.

HUTCHINGS, Ian; SHIPWAY, Philip. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. [S.I.]: Butterworth-Heinemann, 2017. 412 p.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. November, p. 56–58, 1991.

JOST, H. P. (2006). Tribology: How a word was coined 40 years ago. **Tribology and lubrication technology**. 62 (3), pp 24-29

KAIUŚNY, Jarosław; WALIGÓRSKI, Marek; SZYMAŃSKI, Grzegorz M.; MERKISZ, Jerzy; RÓŚAŃSKI, Jacek; NOWICKI, Marek; KARAWI, Mohanad Al; KEMPA, Krzysztof. Reducing friction and engine vibrations with trace amounts of carbon nanotubes in the lubricating oil. **Tribology International**, [S.I.], v. 151, p. 106484, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106484>.

KUMAR, M. Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism. **Nanotechnology Perceptions**, p. 27, 2010.

LAMIM, Thiago de Souza. **DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES MULTIFUNCAIONAIS PARA APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS, FORMADAS POR CAMADAS CEMENTADAS E FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO, ATRAVÉS DE TRATAMENTOS DE CEMENTAÇÃO A PLASMA E O FENÔMENO DE METAL DUSTING DO AÇO AISI 1005**. 2021. 189 f. Tese (Doutorado) - Curso de Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021. **Observação:** Doutorado em fase de conclusão, com previsão de apresentação em 30 de julho de 2021.

LIU, L. FANG, Z. GU, A. GUO, Z. Lubrication effect of the paraffin oil filled with functionalized multiwalled carbon nanotubes for bismaleimide resin. **Tribol Lett** 2011;42(1):59–65.

LIU, Lincong; ZHOU, Ming; JIN, Long; LI, Liangchuan; MO, Youtang; SU, Guoshi; LI, Xiao; ZHU, Hongwei; TIAN, Yu. Recent advances in friction and lubrication of graphene and other 2D materials: mechanisms and applications. **Friction**, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 199-216, 26 mar. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40544-019-0268-4>.

NASCIMENTO, Ivaldo Assis do; BAPTISTA, André Luís de Brito. Desgaste. [S.I.]: **Spectru Instrumental Científico Ltda**, 2009. Disponível em: <http://www.spectru.com.br/Metalurgia/diversos/desgaste.pdf>. Acesso em: 08 jul. 2021.

PAVANATI, Henrique Cezar. **ASPECTOS BÁSICOS SOBRE PLASMAS DC FRACAMENTE IONIZADOS**. Florianópolis: Editora Ufsc, 2009.

RIBEIRO-SOARES, J.; OLIVEROS, M.e.; GARIN, C.; DAVID, M.V.; MARTINS, L.G.P.; ALMEIDA, C.A.; MARTINS-FERREIRA, E.H.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; MAGALHÃES-PANIAGO, R. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. **Carbon**, [S.L.], v. 95, p. 646-652, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.020>.

ROUZAUD, Jean-noël et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**. Orleans, France, p. 1731-1742. fev. 2005.

RUI, Li. Tribological behaviour of multi-walled carbon nanotube films. *Aip Advances*, [S.I.], v. 4, n. 3, p. 031309, mar. 2014. **AIP Publishing**. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4867087>.

STURROCK, Peter Andrew (ed.). **Plasma Physics: an introduction to the theory of astrophysical, geophysical and laboratory plasmas**. [S.I.]: Cambridge University Press, 1994. 348 p.

TERASAWA, T. O.; SAIKI, K. Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Carbon**, v. 50, n. 3, p. 869–874, 2012.

WU, Y. H.; YU, T.; SHEN, Z. X. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 7, 2010.

YE, Xiangyuan; E, Songfeng; FAN, Mingjin. The influences of functionalized carbon nanotubes as lubricating additives: length and diameter. **Diamond And Related Materials**, [S.I.], v. 100, p. 107548, dez. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107548>.

ZARBIN, Aldo J. G.; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? **Quim. Nova**, Curitiba - PR, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, out. 2013.

ZENG, Z.; NATESAN, K.; MARONI, V. A. Study of metal dusting mechanism in iron using raman spectroscopy and x-ray diffraction. **Proceeding Of The International Workshop On Metal Dusting**, Argonne, v. 5, n. 2, p.1-18, dez. 2001.

ZHAI, W. et al. Carbon nanomaterials in tribology. **Carbon**, v. 119, p. 150–171, 2017.