

# Revestimentos de Diamante CVD em Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Atrito e Desgaste no Deslizamento de Pares Próprios sem Lubrificação

C.S. Abreu<sup>(1)\*</sup>, F.J. Oliveira<sup>(2)</sup>, M. Belmonte<sup>(3)</sup>, A.J.S. Fernandes<sup>(4)</sup>, R.F. Silva<sup>(2)</sup>, J.R. Gomes<sup>(5)</sup>

<sup>(1)\*</sup>Departamento de Física, Instituto Superior de Engenharia do Porto, ISEP, Portugal  
csa@isep.ipp.pt

<sup>(2)</sup> Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, CICECO, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>(3)</sup> Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Cantoblanco, Madrid, Espanha

<sup>(4)</sup> Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Portugal

<sup>(5)</sup> Departamento de Engenharia Mecânica, CIICS, Universidade do Minho, Portugal

**ABSTRACT:** Due to its extreme hardness natural diamond possesses a high wear resistance. However, apart from the high cost, it is characterised by a strong anisotropy in terms of tribological behaviour. These limitations are overcome using diamond coatings produced by chemical vapour deposition (CVD) which due to their polycrystalline nature, while retaining the extreme properties of natural diamond, make surfaces with high tribological performance.

CVD diamond coatings can be deposited on various types of substrates. However, in order to sustain high levels of adhesion, silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based ceramics constitute a particularly attractive substrate material due to its carburizing nature and low thermal expansion coefficient mismatch with diamond.

In the present work, dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> samples were diamond coated using the microwave plasma activated chemical vapour deposition (MPCVD) technique. The tribological tests were performed using a ball-on-flat (BOF) configuration on self-mated diamond CVD pairs, without the presence of lubrication in ambient atmosphere. The applied normal varied in the range 10-80 N, while keeping the frequency (1 Hz) constant throughout the tests.

The tribological behaviour was characterised by extremely low steady-state friction coefficient values ( $f \sim 0.03-0.04$ ), accompanied by wear rates denoting a very mild to mild wear regime ( $10^{-8} \leq K \leq 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ). The main wear mechanism consisted on the truncating of diamond crystals parallel to the plane of sliding, resulting in a self-polishing of the interacting surfaces at the micro-scale level.

**Keywords:** CVD diamond, Silicon nitride, Friction, Wear.

**RESUMO:** O diamante natural, dada a sua extrema dureza, apresenta elevada resistência ao desgaste. No entanto, além do seu elevado custo, caracteriza-se por uma forte anisotropia no comportamento tribológico. Estas limitações são ultrapassadas pela utilização de revestimentos de diamante obtidos por deposição química em fase vapor (CVD), que pela sua natureza policristalina combinada com a retenção das propriedades de excepção do diamante, proporcionam superfícies com elevado desempenho tribológico.

Os revestimentos de diamante CVD podem ser depositados sobre substratos de natureza diversa. Porém, de modo a garantir elevados níveis de adesão, os cerâmicos à base de nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) são substratos particularmente atractivos dado possuírem natureza carburígena e um coeficiente de expansão térmica próximo do do diamante.

No presente trabalho foram produzidas por sinterização amostras densas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, as quais foram posteriormente revestidas a diamante obtido por deposição química a partir da fase gasosa activada por plasma de micro-ondas (MPCVD). Os testes tribológicos foram realizados na configuração esfera-placa (BOF), na ausência de lubrificação e em atmosfera ambiente, envolvendo pares próprios de diamante CVD. A carga normal aplicada variou entre 10 N e 80 N, mantendo-se constante a frequência (1 Hz) de oscilação da placa.

O comportamento tribológico foi caracterizado por valores do coeficiente de atrito em regime estacionário extremamente baixos ( $f \sim 0.03-0.04$ ), acompanhados de taxas de desgaste denotando um regime de desgaste suave a muito suave ( $10^{-8} \leq K \leq 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ). O principal mecanismo de desgaste consistiu na clivagem dos cristais de diamante paralelamente ao plano de deslizamento, resultando no polimento à escala fina das superfícies em interacção tribológica.

**Palavras chave:** Diamante CVD, Nitreto de Silício, Atrito, Desgaste

## 1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos finos de diamante retêm as propriedades de excepção do diamante natural, incluindo uma extrema dureza, elevada resistência à corrosão, muito baixos valores do coeficiente de atrito em atmosfera livre e uma elevada resistência ao desgaste. Acresce o facto, de não

apresentarem anisotropia nas suas propriedades tribológicas dada a natureza policristalina dos mesmos, contrariamente ao diamante natural ou monocristalino, para além dos custos de produção consideravelmente inferiores.

Em particular, os filmes de diamante obtidos por deposição em fase de vapor (CVD), pelo seu adequado desempenho tribológico, têm sido usados com sucesso ou revelado um

elevado potencial de aplicabilidade em áreas tecnológicas tão distintas como: ferramentas de corte por arranque de apara, empanques mecânicos, revestimento de componentes para a indústria aeroespacial, discos rígidos, e biomedicina (instrumentos cirúrgicos e implantes) [1-3].

Vários substratos metálicos e não metálicos têm sido usados na síntese de filmes finos de diamante CVD [1, 4-6]. De entre estes substratos, os cerâmicos à base de nitreto de silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) tem ganho cada vez maior preponderância visto apresentarem uma natureza carburígena e um coeficiente de expansão térmica próximo do do diamante. Deste modo, são minimizadas as tensões residuais na interface revestimento/substrato e garantidas elevadas taxas de nucleação, factores cruciais na produção de filmes contínuos de elevada adesão. Acresce ainda o facto do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possuir excelentes propriedades mecânicas e tribológicas.

Este estudo teve como objectivo investigar o comportamento tribológico de pares próprios de revestimentos finos de diamante CVD. O deslizamento ocorreu na ausência de lubrificação e sob pressões de contacto bastante superiores aos valores encontrados na literatura para testes com revestimentos de diamante CVD. O critério seguido na avaliação do desempenho dos revestimentos, em termos tribológicos, baseou-se na caracterização do coeficiente de atrito, coeficiente de desgaste e carga crítica de delaminação dos filmes. Foram ainda analisados os diferentes regimes de atrito, duração da fase de acomodação entre superfícies oponentes e identificados os mecanismos de desgaste predominantes.

A utilização de várias técnicas de caracterização, nomeadamente micro-Raman, microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia de força atómica (AFM) permitiram avaliar a qualidade dos filmes depositados e estudar a morfologia das superfícies danificadas sob acção tribológica.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

Foram produzidos substratos densos do cerâmico Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, partindo dos pós de mistura:  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Starck grade M11), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Starck grade C) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alcoa CT-3000SG) com, respectivamente, a seguinte composição (% em peso): 89,3, 7,0 e 3,7. A homogeneização da mistura foi realizada com recurso à moagem com bolas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em álcool isopropílico, durante 4 h. Posteriormente, procedeu-se à secagem da suspensão daí resultante numa estufa regulada para uma temperatura de 60 °C, seguida de desagregação por crivagem (115  $\mu$ m) e calcinação num forno a 400 °C, pelo período de 4 h. De modo a conseguir-se a densificação total das amostras (> 99 % da densidade teórica), foi feita a consolidação do material granular por prensagem uniaxial à pressão de 30 MPa, seguida de prensagem isostática com 200 MPa. A sinterização das amostras foi realizada na ausência de pressão, em atmosfera inerte de azoto, à temperatura de 1750 °C e durante 2 h. Todos os substratos planos foram posteriormente rectificadas, de modo a obterem-se discos com um diâmetro de 10 mm e espessura de 3 mm. Foram também usadas esferas comerciais de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Kema Nord), com um diâmetro de 5 mm, para servirem de substratos na obtenção de superfícies oponentes revestidas a diamante.

De modo a garantir uma elevada densidade de nucleação do diamante e homogeneidade dos filmes, bem como elevados níveis de adesão, os substratos planos foram submetidos aos seguintes tratamentos preliminares de superfície: polimento com pasta de diamante de 15  $\mu$ m, seguido de riscagem manual com pó de diamante de 0.5-1  $\mu$ m em panos de seda. O processo de riscagem manual adoptado permite a obtenção de níveis de adesão dos revestimentos de diamante ao substrato cerâmico mais elevados, quando comparado com outras técnicas usuais [7]. Dada a elevada rugosidade superficial de partida das esferas, estas foram sujeitas a um polimento gradual com pasta de diamante de 15  $\mu$ m, 6  $\mu$ m e 1  $\mu$ m, seguido de uma riscagem com uma suspensão de partículas de diamante (0.5-1  $\mu$ m) em hexano. Os dois tipos de substratos foram posteriormente sujeitos a lavagens em ultra-sons, em acetona (10 min) e etanol (10 min), com o objectivo de remover partículas soltas de diamante.

Os substratos planos e as esferas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram recobertos com filmes finos de diamante CVD. A deposição foi realizada com recurso à técnica de deposição química em fase de vapor activada por micro-ondas (MPCVD), sendo que as condições de deposição foram adaptadas a cada tipo de geometria de modo a serem obtidas espessuras de filmes semelhantes. Os parâmetros de deposição para os substratos planos foram: potência da fonte de micro-ondas = 2.8 kW; pressão total na câmara = 1.2x10<sup>4</sup> Pa; fluxo gasoso H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 400/25 sccm (mililitros por minuto); tempo de deposição = 2h30 e para as esferas: potência = 2.6 kW; pressão total = 1.2x10<sup>4</sup> Pa; fluxo H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 400/16 sccm; tempo de deposição = 2h45.

### 2.2 Técnicas de caracterização

No presente trabalho foram usadas várias técnicas com o propósito de caracterizar os filmes depositados, bem como os revestimentos sujeitos à acção tribológica.

Estudos de micro-Raman (Jobin-Yvon Model T6400) permitiram avaliar a qualidade do diamante depositado e estado de tensão residual dos revestimentos. Foi utilizado um laser de Ar<sup>+</sup> ajustado para um comprimento de onda 514.5 nm, com algumas dezenas de mW de potência e um "spot size" de 1  $\mu$ m. A linha correspondente ao diamante (hibridização sp<sup>3</sup>) foi calibrada usando um cristal de natureza geológica do tipo IIa possuindo uma elevada transparência.

A caracterização tribológica de pares homólogos de revestimentos de diamante CVD decorreu num tribómetro (PLINT TE67/R) em configuração de teste esfera-placa, com movimento linear alternativo e deslizamento na ausência de lubrificação. A frequência e amplitude do movimento oscilatório foram mantidas constantes em 1 Hz e 3 mm, respectivamente. Foram aplicadas cargas normais ( $W$ ) na gama 10-80 N sobre a cabeça porta-amostras, elemento fixador das esferas revestidas (triboelemento superior), enquanto que as amostras planas (triboelemento inferior) foram montadas na mesa oscilatória. Considerando um modelo Hertziano de contacto elástico do tipo esfera-plano [8], estas cargas representam pressões de contacto máximas entre ~ 5-10 GPa, respectivamente. Tendo por objectivo evidenciar os vários regimes de atrito e desgaste em função da distância percorrida, foram realizados testes com distâncias de deslizamento ( $x$ ) entre 2x10<sup>-2</sup> m e 690 m, em atmosfera livre (50-60% H.R.) e temperatura ambiente.

A força de atrito foi medida por uma célula de carga, previamente calibrada através da aplicação de massas externas na gama de trabalho, e o sinal adquirido por um computador pessoal. Foram quantificados volumes de desgaste para as esferas ( $V$ ), com base na medição do diâmetro ( $d$ ) de marcas circulares de desgaste tiradas de fotomicrografias SEM, usando a seguinte expressão [9]:

$$V = \frac{\pi \cdot d^4}{64 \cdot r} \quad (1)$$

onde,  $r$ , representa o raio das esferas (2,5 mm).

A microestrutura e morfologia das superfícies revestidas a diamante, o tamanho de grão e espessura dos filmes foram analisados por SEM (Hitachi, model S-4100). O tamanho de grão e espessura dos revestimentos foram calculados com base em métodos estereológicos e de análise de imagem de fotomicrografias SEM de baixa ampliação. A topografia e quantificação dos parâmetros de rugosidade superficial foram obtidos com recurso ao AFM (NanoScope IIIa, Digital Instruments). Os dados de AFM foram adquiridos na configuração "tapping mode", a partir de três campos com uma dimensão de varrimento de 50x50 μm<sup>2</sup>. Após interacção tribológica os revestimentos de diamante CVD foram examinados por SEM e AFM com vista à identificação dos mecanismos de desgaste dominantes.

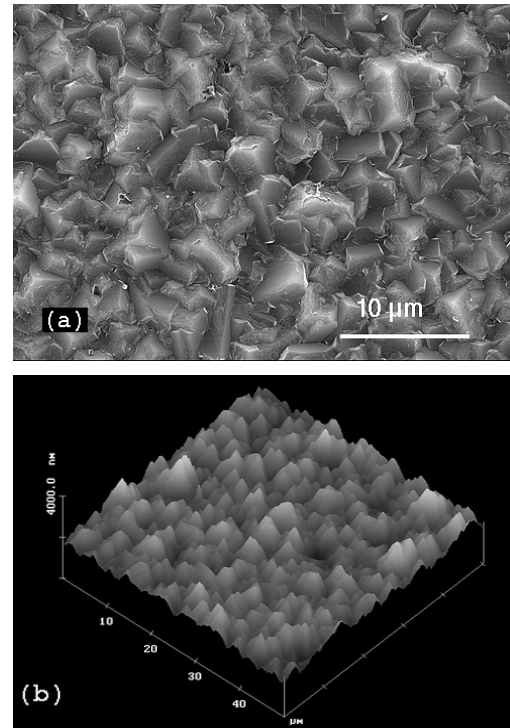
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização morfológica dos filmes

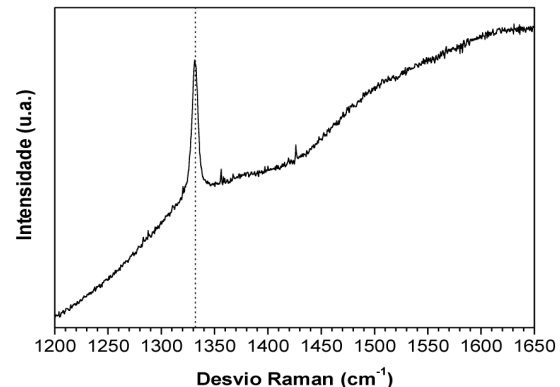
O aspecto morfológico típico dos filmes de diamante CVD depositados sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pode ser observado na fotomicrografia SEM da figura 1a. Estes revelam a existência de microcristalites piramidais com predomínio de faces triangulares {111} e orientação preferencial segundo a direcção cristalográfica <100>. Os filmes produzidos exibiram espessuras e tamanhos de grão de 12-14 μm e 2.4±1.1 μm, respectivamente, para ambas as geometrias. Observações com AFM, dos filmes depositados, revelam a existência de superfícies rugosas não-texturadas e uma topografia superficial caracterizada por asperidades pontiagudas de cota submicrométrica (figura 1b). Os filmes testados apresentam ainda os seguintes valores para os parâmetros de rugosidade superficial:  $R_a \sim 170$  nm,  $R_z \sim 1450$  nm e altura pico-vale,  $h \sim 1480$  nm. Esta morfologia superficial é característica de grande parte dos revestimentos de diamante produzidos por CVD [10].

Na figura 2 encontra-se representado um espectro de micro-Raman representativo dos revestimentos de diamante CVD depositados. A presença de um pico estreito correspondente à linha do diamante, situado na vizinhança da frequência do diamante natural (1332 cm<sup>-1</sup>), bem como a ausência de bandas relativas a formas de carbono não-diamante (hibridização sp<sup>2</sup>) atesta a elevada qualidade dos filmes depositados. Acresce ainda o facto da localização do pico de diamante (~ 1331 cm<sup>-1</sup>) constituir um indicador da ausência de tensões residuais significativas nos revestimentos.

Imagens seleccionadas de revestimentos de diamante CVD desgastados podem ser observadas no conjunto da figura 3. A fotomicrografia SEM da figura 3a, obtida para  $W = 10$  N e  $x = 86$  m, revela um alisamento da superfície por truncagem



**Fig. 1.** Aspecto morfológico dos revestimentos de diamante CVD depositados sobre substratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: (a) fotomicrografia SEM revelando a presença de micropirâmides com orientação preferencial <100>; (b) imagem obtida por AFM.



**Fig. 2.** Espectro de micro-Raman representativo dos filmes de diamante CVD produzidos.

das asperidades de diamante mais protuberantes, em resultado do deslizamento. Na micrografia AFM da Fig 3b é mostrada a topografia superficial resultante da acção tribológica ( $W = 55$  N e  $x = 86$  m), onde são visíveis extensas zonas planas em lugar de asperidades pontiagudas (figura 1b). Esta topografia caracterizada por protuberâncias planas e depressões apresenta valores de rugosidades da ordem dos 76 nm, 289 nm e 395 nm, para  $R_a$ ,  $R_z$  e  $h$ , respectivamente. Estes resultados correspondem a reduções

significativas para os parâmetros de rugosidade, relativamente aos valores dos revestimentos depositados - por ex. cerca de 80 % para  $R_z$ . Nos testes de pares próprios com maiores distâncias de deslizamento ( $x = 690$  m), as superfícies resultantes evidenciam um acabamento superficial cada vez mais suave, iniciando um extensivo mecanismo de desgaste por abrasão à escala fina (figura 3c). Neste estudo, fotomicrografias de pormenor de superfícies desgastadas revelaram a presença de resíduos de desgaste. As partículas de dimensão submicrométrica, mostradas na fotomicrografia da figura 3d ( $W = 80$  N,  $x = 86$  m), localizam-se nos bordos e interstícios entre planaltos de asperidades. Tal indica um mecanismo de desgaste microscópico por arrancamento ("chipping") de material dos grãos de diamante.

No conjunto de imagens AFM da figura 4 estão representadas superfícies de desgaste de amostras planas, resultantes do deslizamento de pares próprios sujeitos às cargas mais elevadas: 70 N e 80 N, respectivamente. As micrografias revelam um processo de degradação superficial dos revestimentos, manifestado pelo aparecimento de cavidades micrométricas com origem na remoção de agregados de cristais de diamante ("pull-outs"). Estas observações são ainda corroboradas por um aumento dos parâmetros de rugosidade superficial, comparativamente aos resultados obtidos para as cargas intermédias (40 N e 55 N).

### 3.2 Desempenho tribológico dos filmes

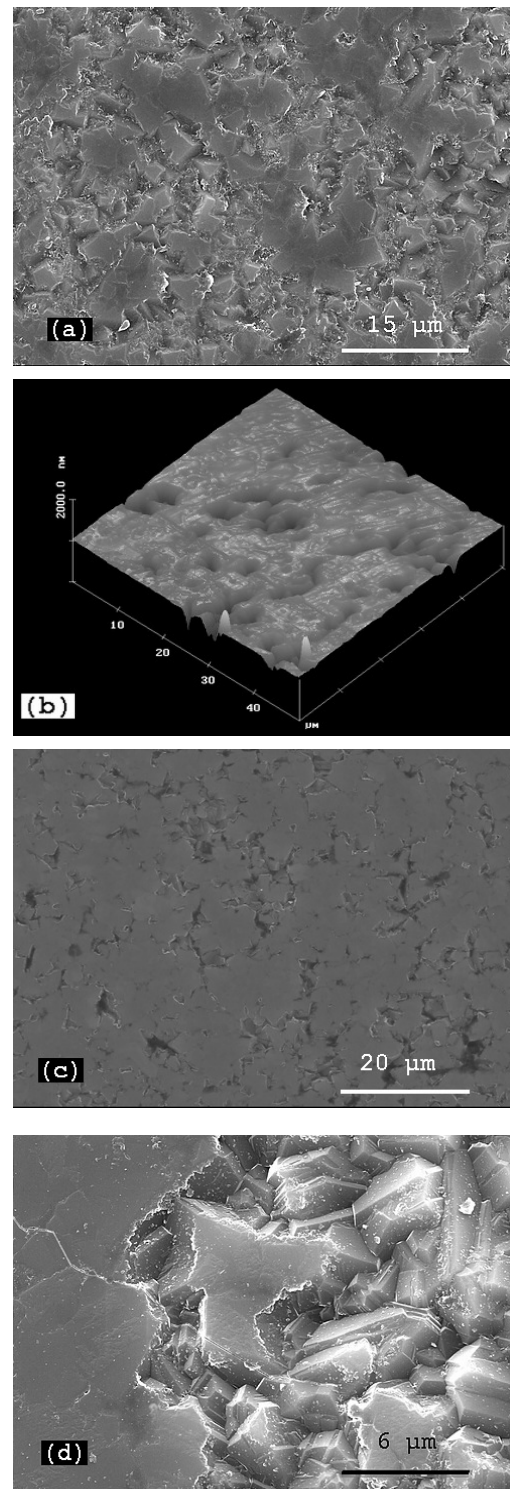
Curvas típicas da evolução do coeficiente de atrito nos revestimentos de diamante CVD com a distância de deslizamento, podem ser observadas nos gráficos da figura 5. Os resultados evidenciam a existência de um pico estreito de elevada amplitude, seguido de uma redução gradual dos valores de atrito até à estacionaridade. São assim identificados três regimes de atrito, correspondentes a comportamentos distintos e referenciados nos gráficos como regimes I, II e III.

O regime I corresponde a uma forte interacção por abrasão, decorrente do movimento relativo entre superfícies oponentes rugosas com elevada dureza. Esta forte interacção mecânica entre asperidades pontiagudas de diamante deu mesmo origem, nos testes com carga mais elevada (80 N), a valores de atrito iniciais bastante elevados ( $\mu_{max} \sim 0.65$ ). Os resultados mostraram também uma dependência directa da pressão inicial de contacto (carga aplicada) nos valores de  $\mu_{max}$ . De igual modo, foi ainda observada a influência da rugosidade superficial de partida dos revestimentos depositados nos valores de  $\mu_{max}$ , para testes com a mesma carga. Este comportamento para  $\mu_{max}$  está em conformidade com resultados descritos na literatura [11], para o deslizamento de revestimentos de diamante CVD em atmosfera livre.

Com a continuação dos testes e passagem repetida da esfera na pista de desgaste, os valores do coeficiente de atrito são afectados pelo progressivo alisamento das asperidades. Em consequência, o coeficiente de atrito entra num regime transitório (II), relativamente curto ( $x < 2$  m), tendo sido associado ao processo de acomodação entre as superfícies oponentes e acção dos resíduos de desgaste na interface.

Outra característica observada nas curvas da figura 5 é a de que a duração da fase de rodagem (regime I e regime II) dos revestimentos depende da carga aplicada. No gráfico da figura 6 são apresentados os resultados da distância de

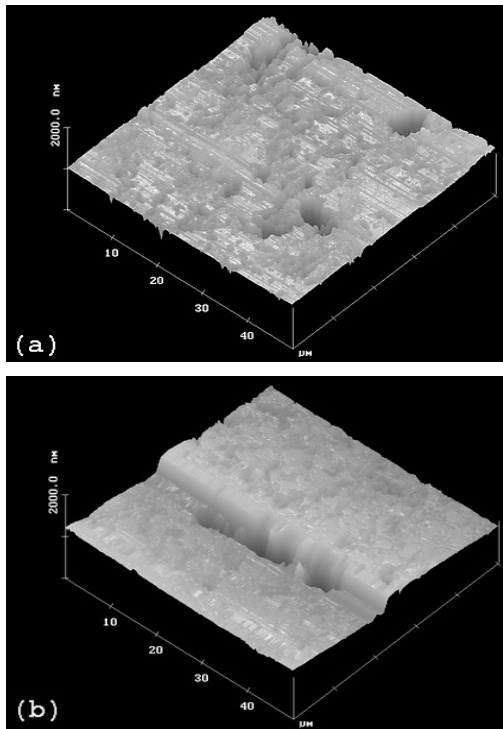
deslizamento percorrida no fim dos dois primeiros regimes de atrito, em função da carga aplicada. A curva relativa ao



**Fig. 3.** Aspecto morfológico de superfícies de diamante CVD desgastadas: (a) fotomicrografia SEM ( $W = 10$  N,  $x = 86$  m); (b) imagem de AFM ( $W = 55$  N,  $x = 86$  m); (c) fotomicrografia SEM ( $W = 55$  N) mostrando a existência do revestimento após um teste mais extenso ( $x = 690$  m); (d) pormenor evidenciando a presença de resíduos de desgaste submicrométricos numa esfera ( $W = 80$  N,  $x = 86$  m).

regime I mostra uma tendência de aumento da distância percorrida com a carga. Este comportamento atribui-se a um processo de truncagem irregular das extremidades das asperidades mecanicamente mais agressivo quanto maior for a carga, o qual retarda a entrada num processo de polimento à escala fina característico dos regimes subsequentes. Um comportamento inverso é observado para a segunda curva até ao nível de carga intermédio (40 N), mostrando um claro efeito da pressão de contacto na rapidez com que é realizada a acomodação entre superfícies oponentes. Contudo, para cargas aplicadas mais elevadas responsáveis pelo aparecimento de cavidades ("pull-outs"), a degradação superficial inerente é traduzida no prolongamento da acomodação e consequente aumento da distância percorrida até se atingir o regime estacionário.

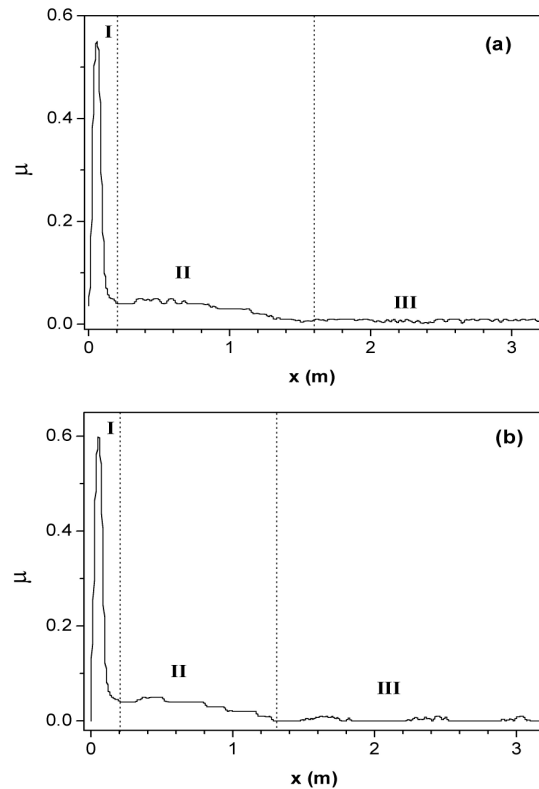
Após a fase de rodagem, o atrito tende a estabilizar, atingindo-se valores para o coeficiente de atrito extremamente baixos ( $\mu_{est} \sim 0.03-0.04$ ). O regime estacionário (III) para o atrito é geralmente alcançado após os primeiros metros ( $> 2-3$  m) de deslizamento, permanecendo inalterado até à conclusão dos testes.



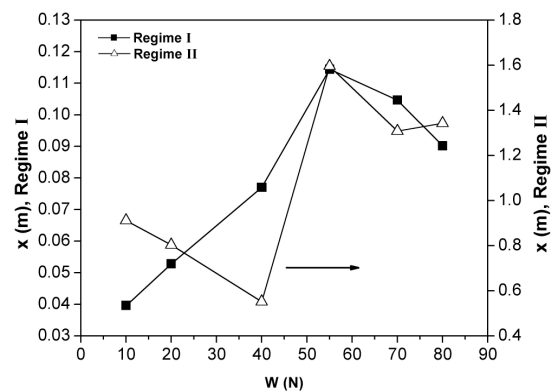
**Fig. 4.** Micrografias AFM evidenciando o aparecimento de cavidades ("pull-outs") nos revestimentos finos de diamante CVD, para as cargas aplicadas mais elevadas ( $x = 86$  m): (a)  $W = 70$  N; (b)  $W = 80$  N.

Valores para o coeficiente de desgaste das esferas ( $K_e$ ), calculados com base na Eq. 1, denotaram um desgaste moderado a suave ( $10^{-8} \leq K_e \leq 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ), não obstante tratar-se de pares homólogos de diamante CVD e deslizamento na ausência de lubrificação. A estas condições acresce o facto das elevadas pressões de contacto empregues durante os testes tribológicos ( $> \sim 5$  GPa), o que denota uma excelente adesão ao substrato. A carga crítica conducente à

danificação catastrófica por delaminação dos filmes de diamante, sob acção tribológica, foi estabelecida em 80 N ( $P_{max} \sim 10$  GPa). É também de salientar, que o desgaste nas placas não foi mensurável recorrendo às técnicas convencionais (perda de peso ou rugosimetria). Contudo, está em curso o desenvolvimento de um modelo com vista a estimar o volume de desgaste deste triboelemento, baseado em métodos de análise de imagem das pistas de desgaste por microscopia óptica em conjugação com resultados de parâmetros de rugosidade superficial obtidos por AFM.



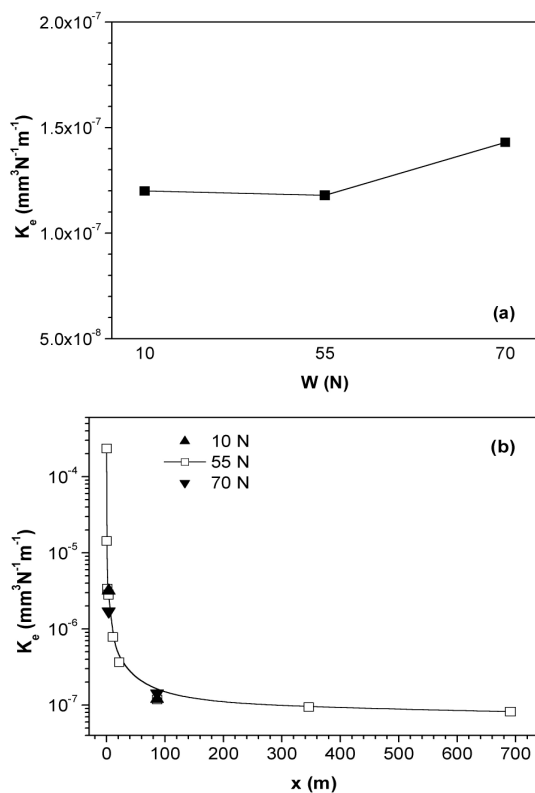
**Fig. 5.** Evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento e identificação de três regimes de atrito: (a)  $W = 55$  N; (b)  $W = 70$  N.



**Fig. 6.** Distância percorrida no final dos dois primeiros regimes de atrito, em função da carga aplicada.

No gráfico da figura 7a estão representados valores de  $K_e$  para três níveis de carga aplicada. Os resultados mostram

um desgaste moderado para este triboelemento, com uma dispersão máxima de ~ 20% entre os diferentes valores de  $K_e$  e, conseqüentemente, a mesma intensidade de danificação superficial para os três níveis de carga testados. A obtenção de um melhor desempenho tribológico para a carga intermédia (55 N), fez com que esta fosse escolhida para um estudo mais detalhado da evolução de  $K_e$  com a distância de deslizamento. Os resultados desse estudo são mostrados no gráfico da figura 7b. A curva representada revela uma acentuada variação de  $K_e$  para  $x < 86$  m, denotando a existência de diferentes regimes de desgaste: um regime severo associado a uma intensa interação mecânica com truncagem das asperidades de diamante durante ~ 1 m de distância de deslizamento e um regime moderado para  $1 \leq x \leq 86$  m caracterizado por um mecanismo misto de embotamento e polimento à escala fina. Para distâncias de deslizamento mais elevadas verifica-se um comportamento assintótico de estacionaridade no desgaste. O último estágio corresponde a um mecanismo de polimento à escala fina por micro-abrasão, verificando-se uma redução de ~ 30% entre o valor de  $K_e$  aferido para  $x = 86$  m e  $x = 690$  m. A consideração de outros pontos experimentais (10 N e 30 N) está de acordo com o andamento da curva correspondente a 55 N, o que leva a supor uma evolução análoga de  $K_e$  para todos os níveis de carga estudados.



**Fig. 7.** Resultados para o coeficiente de desgaste das esferas revestidas a diamante CVD: (a) para três níveis distintos de carga normal aplicada; (b) em função da distância de deslizamento.

É de realçar, que os testes mais longos realizados ( $x = 480$  m e  $x = 690$  m) se traduziram em valores para  $K_e$  na gama

$8 \times 10^{-8}$ - $9 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ , indicativos de um regime de desgaste suave.

Referências na literatura a testes tribológicos conduzidos em atmosfera livre e sem lubrificação, de pares homólogos de diamante CVD, indicam geralmente baixos valores de atrito e valores do coeficiente de desgaste na magnitude  $10^{-7}$  a  $10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  [12,13]. Contudo, no presente estudo as pressões de contacto são bastante superiores às mencionadas na literatura. Como tal, os filmes de diamante CVD depositados sobre substratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e aqui caracterizados testados neste estudo demonstram uma excepcional resposta tribológica, complementada por uma adequada adesão; características essenciais para o bom desempenho tribológico de filmes finos em condições drásticas de deslizamento.

#### 4. CONCLUSÕES

A análise do comportamento ao atrito dos revestimentos de diamante CVD evidenciou a existência de três regimes bem definidos: um primeiro regime efêmero, caracterizado pela ocorrência de um pico intenso com valores de máximos de atrito até ~ 0.65, seguido de um período de transição relativamente curto conducente a um regime estacionário de atrito associado a valores extremamente baixos ( $\mu_{\text{est}} \sim 0.03$ -0.04).

O comportamento ao desgaste de pares próprios em diamante caracterizou-se por valores para o coeficiente de desgaste das esferas na ordem dos  $10^{-8}$ - $10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ , denotando a ocorrência de um regime de desgaste moderado a suave. Foi ainda determinada a carga crítica de danificação catastrófica, por acção tribológica, a qual se situou na ordem dos 80 N (~ 10 GPa).

O principais mecanismos de desgaste observados foram a truncagem e embotamento das asperidades, com subsequente polimento à escala fina.

#### 5. AGRADECIMENTOS

C.S. Abreu agradece o suporte financeiro prestado pelo programa PRODEP III, no âmbito do seu doutoramento. M. Belmonte agradece o suporte financeiro prestado pelo programa “Ramón y Cajal” (MEC, Espanha). Os autores manifestam também o seu agradecimento pelo apoio financeiro da FCT, enquadrado no projecto POCTI/CTM/45423/2002.

#### 6. REFERÊNCIAS

- [1] K. Miyoshi, Friction and wear properties of as-deposited and carbon ion-implanted diamond films, Mater. Sci. Eng. A 209 (1996) 38-53.
- [2] S.A. Catledge, Y.K. Vohra, Mechanical properties and quality of diamond films synthesized on Ti-6Al-4V alloy using the microwave plasmas of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and CO/H<sub>2</sub> systems, J. Appl. Phys. 83 (1998) 198-204.
- [3] G.A. Jones, On the tribological behaviour of mechanical seal face materials in dry line contact, Part II. Bulk ceramics, diamond and diamond-like carbon films, Wear 256 (2004) 433-455.

- [4] P. Hollman, H. Bjorkman, A. Alahelisten, S. Hogmark, Diamond coatings applied to mechanical face seals, *Surf. Coat. Tech.* 105 (1998) 169-174.
- [5] A. Erdemir, G.R. Fenske, A.R. Krauss, D.M. Gruen, T. McCauley, R.T. Csencsits, Tribological properties of nanocrystalline diamond films, *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999) 565-572.
- [6] P.J. Kelly, R.D. Arnell, M.D. Hudson, A.E.J. Wilson, G. Jones, Enhanced mechanical seal performance through CVD diamond films, *Vacuum* 61 (2001) 61-74.
- [7] M. Belmonte, V.A. Silva, A.J.S. Fernandes, F. Costa, R. Silva, Surface pretreatments of silicon nitride for CVD diamond deposition, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [5] (2003) 749-754.
- [8] P.D. Warren, Determining the fracture toughness of brittle materials by hertzian indentation, *J. Euro. Ceram. Soc.* 15 (1995) 385-394.
- [9] E. Zeiler, D. Klaffke, K. Hiltner, T. Grögler, S.M. Rosiwal, R.F. Singer, Tribological performance of mechanically lapped chemical vapor deposited diamond coatings, *Surf. Coat. Tech.* 116-119 (1999) 599-608.
- [10] K. Mallika, R. Komanduri, Low pressure microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD) of diamond coatings on silicon nitride cutting tools, *Thin Solid Films* 396 (2001) 145-165.
- [11] K. Miyoshi, R.L.C. Wu, Measurements and diagnostics of diamond films and coatings, *Measurement* 29 (2001) 113-126.
- [12] T. Grögler, A. Franz, D. Klaffke, S. M. Rosiwal, R. F. Singer, Tribological optimization of CVD diamond coated Ti-6Al-4V, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 1342-1347.
- [13] K. Miyoshi, M. Murakawa, S. Watanabe, S. Takeuchi, S. Miyake, R.L.C. Wu, CVD diamond, DLC, and c-BN coatings for solid film lubrication, *Tribol. Lett.* 5 (1998) 123-129.