



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Estudo do comportamento tribológico dos revestimentos do Sistema W-S-C depositados por deposição física em fase vapor em descarga de corrente contínua não reativa**

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

**Autor**

**Nuno Filipe da Costa Ribeiro**

**Orientadores**

**Doutor Manuel Evaristo**

**Prof. Doutor Albano Cavaleiro**

**Júri**

**Presidente Professor Doutor Bruno Trindade**

**Vogal Professora Doutora Cristina Santos**

**Orientador Doutor Manuel Evaristo**

**Coimbra, Julho, 2014**

*“You begin with the possibilities of the material”*

Robert Rauschenberg

## Agradecimentos

A realização deste trabalho, que é o final do percurso de 5 anos neste curso, só foi possível com a colaboração de muitas pessoas que nem sempre diretamente ajudaram e que sem estas, se tornaria complicado ou por vezes impossível de chegar a este ponto.

Ao Doutor Manuel Evaristo e Professor Doutor Albano Cavaleiro, que apresentaram o tema e deixaram participar no seu desenvolvimento, permitindo conhecer novas áreas do conhecimento científico, pela vossa orientação científica e pelo apoio e prontidão em todas as dúvidas que foram aparecendo no desenvolvimento do trabalho.

Aos poucos amigos que criei neste curto espaço de tempo, que apesar de os chatear a maior parte do tempo estão sempre disponíveis para ajudar no que quer que seja.

Acima de tudo agradeço aos meus pais que permitiram seguir este caminho, aturando-me e dando força para estar aqui, hoje.

A todos um muito obrigado,

## Resumo

O comportamento tribológico dos revestimentos de dicalcogenetos de metais de transição (DMT) é caracterizado por apresentar baixos coeficientes de atrito. No entanto, o seu comportamento é influenciado pelas condições de ensaio, em particular pela presença de humidade na atmosfera envolvente. A consequência mais notória deste efeito é o aumento significativo do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste com o aumento da humidade. Deste modo, para que os DMT apresentem um melhor desempenho tribológico, os revestimentos foram dopados com um elemento, neste caso com carbono.

O processo de deposição possibilita a obtenção revestimentos do sistema W-S-C com teores crescentes de carbono. No entanto, uma das características destes revestimentos depositados por deposição física em fase vapor é a sua deficiência em enxofre (S) em relação ao composto estequiométrico de bissulfureto de tungsténio ( $WS_2$ ). Desta forma procedeu-se à realização de ensaios para saber se a razão S/W é ou não importante para o comportamento tribológico dos revestimentos. Para isso, foram obtidos dois conjuntos de revestimentos com teores crescentes de carbono, um com uma razão baixa de S/W com o valor aproximado de 1,0 e outro com uma razão um pouco mais elevada de S/W com o valor aproximado de 1,5.

Os revestimentos foram caracterizados tribologicamente em ensaios de deslizamento unidirecional (pino-disco) em atmosfera controlada com diferentes teores de humidade.

Após os ensaios de deslizamento unidirecional foi possível observar que os revestimentos com menor concentração de dopante com razão baixa de S/W apresentaram vários problemas durante o ensaio. Todavia o mesmo não aconteceu para teores mais elevados de carbono. Para além disso, existiram várias particularidades que afetaram os resultados tribológicos e que levantaram algumas questões, sendo que este assunto não esteja totalmente consolidado.

**Palavras-chave:** Dicalcogenetos de metais de transição, PVD,  $WS_2$ , S/W, humidade, Pino-disco, deslizamento unidirecional.

## Abstract

The transition metal dichalcogenides (TMD) coatings are known for having low friction coefficient, but their tribological behavior is influenced by the test condition, in particular is affected by the presence of humidity in the environment. The most notorious occurrence is the increase of the friction coefficient and the wear rate with the humidity increase. To improve the TMD tribological performance, coatings were doped with an alloying element, in this case carbon was used.

The W-S-C coatings with increasing carbon contents were deposited. One of the characteristics of coatings deposited by physical vapor deposition (PVD) is the deficiency in sulfur (S) content in relation to the tungsten disulfide ( $WS_2$ ) stoichiometric compound. Tests have been done to know how the S/W ratio influence the coatings tribological behavior. Two sets of coatings were obtained with increasing carbon contents, with a low S/W ratio of 1.0 approximately and another with a with S/W ratio around 1.5.

The coatings were tribologically tested with unidirectional sliding (pin-on-disk) in different humidity contents with a controlled environment.

After the unidirectional sliding tests it was possible to perceive that the coatings with less carbon content and low S/W ratio had some problems during the tests, but with higher carbon contents the results were significantly better. Besides, there were several features that affected the tribological results and raised some questions, which showed that this topic isn't fully consolidated.

**Keywords** Transition metal dichalcogenides, PVD,  $WS_2$ , S/W, humidity, Pin-on-disk, unidirectional sliding.

---

## ÍNDICE

Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	viii
Siglas .....	ix
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1. Tribologia .....	3
2.1.1. Atrito .....	3
2.1.2. Mecanismos de desgaste .....	4
2.2. Lubrificantes sólidos.....	6
2.2.1. Dicalcogenetos de metais de transição (DMT) .....	8
2.3. Técnica de deposição dos revestimentos .....	10
2.3.1. Processo de deposição do revestimento .....	11
2.4. Propriedades dos revestimentos.....	12
2.4.1. Composição e morfologia dos revestimentos.....	13
2.4.2. Propriedades mecânicas dos revestimentos.....	16
3. Método Experimental .....	18
3.1. Materiais .....	18
3.2. Equipamentos .....	19
3.2.1. Pino-disco.....	19
3.2.2. Microscópio ótico.....	24
3.2.3. Rugosímetro .....	24
4. Resultados e discussão .....	26
4.1. Ensaio de pino-disco .....	26
4.1.1. $L = 5\text{ N}$ , $v = 0,1\text{ m/s}$ , 10000 ciclos .....	26
4.1.2. $L = 5\text{ N}$ , $v = 0,1\text{ m/s}$ , 100000 ciclos .....	37
4.2. Discussão resultados .....	38
5. Conclusões .....	46
6. Bibliografia.....	47
Anexo A .....	A
Anexo B.....	B
Anexo C.....	C
Anexo D .....	D
Anexo E.....	E
Anexo F .....	F

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1 Palavras-chave do desgaste e a sua relação entre si. [ 3 ].....	4
Figura 2-2 Esquema dos tipos de desgaste [ 3 ]. .....	5
Figura 2-3 Esquema tridimensional de uma representação típica de uma estrutura $MX_2$ , com os átomos de calcogeneto (X) a amarelo e os átomos de metal (M) a preto [ 4 ]. .....	8
Figura 2-4 Desenvolvimento de superfícies tribológicas e de filmes auto-lubrificantes [ 1 ]. .....	9
Figura 2-5 Esquema da câmara de deposição. ....	11
Figura 2-6 Gráfico da quantidade de carbono e rácio de S/W em função do rácio de potência. ....	14
Figura 2-7 Difractogramas de raio X (XRD) dos revestimentos do centro e da periferia. ...	15
Figura 2-8 Gráfico da dureza e módulo de Young dos revestimentos de W-S-C em função da evolução do teor de carbono.....	16
Figura 3-1 Instrumento de ensaios de pino-disco durante a realização de um ensaio dentro da câmara com humidade controlada.....	19
Figura 3-2 Gráfico de calibração da célula de carga do equipamento pino-disco. ....	22
Figura 3-3 Geometria entre dois corpos, um convexo e outro com uma superfície plana [ 4 ]. .....	22
Figura 4-1 Gráfico da evolução do coeficiente de atrito para as três condições de ensaio para os revestimentos da deposição WS21. ....	27
Figura 4-2 Disco de WS0CC com 3 pistas de desgaste; Pormenor da superfície.....	27
Figura 4-3 Secção lateral do revestimento WS0CC; Pista de desgaste do mesmo revestimento e perfil lateral após ensaio com 23% Hr; Espectroscopia EDS do revestimento e da zona escura da pista de desgaste. ....	28
Figura 4-4 Pino com 3º corpo do ensaio WS0CC a 93% HR, imagem de SEM (BSE) e constituintes do 3º corpo. ....	28
Figura 4-5 Gráficos da evolução do coeficiente de atrito ao longo do ensaio do revestimento WS28CC.....	29
Figura 4-6 Imagem de SEM da estrutura transversal do revestimento WS28CC; Pista de desgaste do teste 3 a 23% Hr com falha adesiva visível no centro; Pormenor ao lado da pista de desgaste de delaminação do revestimento após o teste 3 a 93% Hr. .....	30
Figura 4-7 Pino após ensaio (teste 3 93% Hr WS28CC) com 3 º corpo e limpo; Imagem de SEM do pino após ensaio (teste 1 43% Hr WS28CC); Espectroscopia EDS da zona clara da imagem de SEM.....	30

---

Figura 4-8 Estrutura do revestimento WS30CP à esquerda; Perfil de desgaste de um ensaio com 23% Hr em baixo; Pista de desgaste do ensaio a 23% Hr.....	31
Figura 4-9 Estrutura dos revestimentos (WS32CC à esquerda com um perfil de desgaste de um ensaio com 43% Hr; Pista de desgaste do ensaio com imagem do SEM) .....	32
Figura 4-10 Imagem de SEM de pormenor de zona laminada; Foto do Disco após 5 ensaios com superfície laminada; Gráfico com a evolução média do coeficiente de atrito dos ensaios realizados no revestimento. ....	32
Figura 4-11 Imagem do pino após o teste 1 93% do revestimento WS32CC; Imagem de SEM onde foi efetuada a espectroscopia EDS.....	33
Figura 4-12 Gráfico com dois ensaios do revestimento WS49CC (Teste 1 e 3 a 43% Hr). Defeito na pista de desgaste após um ensaio do mesmo revestimento mas com 10000 ciclos, 5N e 23% Hr. ....	33
Figura 4-13 Gráfico dos elementos existentes no defeito da pista do revestimento WS49CC (10000 ciclos, 5N e 43% Hr). Posição do detetor no defeito na pista de desgaste. ....	34
Figura 4-14 Gráficos da evolução do coeficiente de atrito dos ensaios realizados nos revestimentos da deposição WS28.....	34
Figura 4-15 Imagens de microscopia ótica após o teste 2 a 43% de humidade do revestimento WS52CP. Primeira do disco a segunda do pino e a terceira a combinação das duas primeiras onde se verifica que a zona que não tem 3º corpo é a zona de formação de partículas cilíndricas. ....	35
Figura 4-16 Pista de desgaste do teste 2 a 93% Hr do Revestimento WS59CP; Pino desse ensaio com 3º corpo; Pino após limpeza das partículas; Perfil de desgaste desse ensaio. ....	36
Figura 4-17 Imagens de SEM com espectrografia EDS ao lado. Em cima do teste 1 23% Hr do revestimento WS56CC e em baixo do teste 1 23% Hr do revestimento da periferia WS59CP. ....	36
Figura 4-18 Pista de desgaste do teste de 100000 ciclos do revestimento WS49CC observado por microscópio e rugosímetro. ....	37
Figura 4-19 Gráfico da evolução do coeficiente de atrito no ensaio de 100000 ciclos e comparação com um ensaio de 10000 ciclos; Zona de ensaio do Raman; Gráfico de intensidade Raman com diferentes pontos para comparação.....	38
Figura 4-20 Gráficos da evolução do coeficiente de atrito médio dos ensaios em relação à concentração de carbono e da humidade relativa.....	38
Figura 4-21 Coeficiente de desgaste dos revestimentos do centro após ensaios pino-disco. ....	39
Figura 4-22 Coeficiente de desgaste dos revestimentos da periferia após ensaios pino-disco. ....	40
Figura 4-23 Coeficiente de desgaste médio dos pinos do centro após ensaios pino-disco.	40
Figura 4-24 Coeficiente de desgaste médio dos pinos da periferia após ensaios pino-disco. ....	40

---

---

Figura 4-25 Pista de desgaste do revestimento WS52CP depois de um ensaio com 23% Hr; Pormenor das partículas de desgaste formadas; Espectro de EDS de uma partícula. ....	42
Figura 4-26 Comparação entre dois pinos após o ensaio com o revestimento WS52CP a 23% Hr. Na imagem da esquerda a pista não apresentou formação de partículas cilíndricas, à direita formou esse tipo de partículas de desgaste.....	42
Figura 4-27 Comparação entre dois pinos após o ensaio com o revestimento WS28CC a 43% Hr. Na imagem da esquerda é do teste 3 realizado a 5mm de raio com maior acumulação de 3º corpo na parte exterior da zona de contato e à direita o teste 1 a 18mm onde não foi observado o mesmo comportamento. ....	43
Figura 4-28 Comparação entre a evolução do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste com a repetição dos ensaios. É possível observar que estes dois ensaios tiveram comportamentos inversos do valor de coeficiente de atrito em relação à taxa de desgaste. ....	44
Figura 4-29 Gráficos da evolução do coeficiente de atrito durante os ensaios do revestimento WS59CP. ....	45

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Comparação dos lubrificantes sólidos e líquidos em diferentes condições tribológicas [ 3 ].	6
Tabela 2 Resumo das condições de deposição usados neste estudo.	12
Tabela 3 Composição química e rácio de S/W.	15
Tabela 4 Propriedades mecânicas dos revestimentos.	17
Tabela 5 Propriedades dos materiais utilizados neste trabalho.	18
Tabela 6 Ensaios que apresentaram partículas de desgaste cilíndricas na superfície.	42
Tabela 7 Tipo de mecanismos usados para lubrificação solida de alta temperatura tipicamente usados [ 6 ].	A
Tabela 8 Propriedades Físicas e técnicas [ 30 ].	B
Tabela 9 Valores de coeficiente de atrito obtidos após os ensaios.	C
Tabela 10 Valores de taxa de desgaste dos discos obtidos após os ensaios.	D
Tabela 11 Valores de taxa de desgaste dos pinos obtidos após os ensaios.	E
Tabela 12 Valores de tensões de contato para os revestimentos.	F
Tabela 13 Valores de apoio ao cálculo das tensões de contato.	F

## **SIGLAS**

DMT – Dicalcogenetos de metais de transição

PVD – Physical Vapor Deposition

DC – Direct Current

RF – Radio Frequency

XRD – X-Ray Diffraction

SEM – Scanning Electron Microscopy

SCCM – Standard Cubic Centimetres per Minute

TSD – Target Substrate Distance

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy

DLC – Diamond Like Carbon

BSED – Backscattered Electron Detector

CEMUP – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade do Porto

rpm – Rotação Por Minuto

SEG – Surface Engineering Group

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

## 1. INTRODUÇÃO

O atrito tem um papel fundamental em todas as aplicações de engenharia bem como no dia-a-dia da sociedade. Em algumas aplicações, pretende-se ter um valor de atrito elevado, como numa ligação aparafusada para evitar a criação de folgas. Noutras aplicações os valores de atrito devem ser baixos, como é o caso de peças em contato sujeitas a deslizamento, de modo a diminuir o desgaste e aumentar a eficiência energética do sistema, como por exemplo nos rolamentos. É neste ponto que o uso de lubrificantes se justifica, pois permitem diminuir o atrito entre dois corpos.

Os lubrificantes começaram a ter um papel muito importante a partir da revolução industrial, onde até essa altura eram utilizados óleos e graxas de origem animal ou natural, que se decompunham facilmente. Com o aparecimento de máquinas mais sofisticadas e muitas vezes utilizadas em condições adversas, foi necessário iniciar o estudo de um produto mais eficaz e que para além de promover o que foi descrito anteriormente, evite também o desgaste dos corpos em contacto e ajude na refrigeração.

Existem situações e ambientes onde não podem existir certos tipos de lubrificantes, como em vácuo ou em zonas onde deve ser evitado o risco de contaminação e por último, devido a questões ambientais. Desta forma procura-se por em prática formas de lubrificação mais limpas e mais eficientes, reduzindo assim as perdas de energia por lubrificação inadequada e reduzindo os custos de manutenção em alguns casos [ 1 ].

Este trabalho tem como objetivo estudar uma possível solução para a lubrificação entre duas superfícies recorrendo a um revestimento sólido auto-lubrificante, em diferentes condições de humidade, onde só uma das superfícies de deslizamento é revestida. Desta forma, o objetivo desta dissertação é estudar o comportamento tribológico de diferentes filmes, para as condições ambientais impostas pela aplicação.

Os filmes auto lubrificantes usados são constituídos por bissulfureto de tungsténio ( $WS_2$ ), pertencendo ao grupo de materiais normalmente denominados por dicalcogenetos de metais de transição (DMT), dopados com carbono, com o objetivo de aumentar a resistência ao desgaste e adaptação às diferentes condições de ensaio. Os filmes foram obtidos através do uso do processo de pulverização catódica por magnetron, que é um processo de deposição

de revestimentos em fase vapor. A gama de teores em carbono foi conseguida nos filmes do sistema W-S-C através do uso de diferentes relações de potência nos alvos de C e WS<sub>2</sub> na deposição. A adição de dopantes nos DMT tem como objetivo aumentar a capacidade dos filmes se adaptarem e conseguirem permanecer com boas propriedades tribológicas para uma maior espectro de condições de operação e de condições de aplicação cíclicas entre ambientes extremos [ 2 ].

Desta forma o principal objetivo deste trabalho foi o estudo do comportamento tribológico deste tipo de revestimento com a variação das condições de humidade, verificando se existia ou não variação quer do coeficiente de atrito quer da resistência ao desgaste.

Este trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos, iniciando-se por uma pequena revisão bibliográfica e de conceitos básicos necessários para ajudar à compreensão deste trabalho no capítulo 2. No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados e os procedimentos experimentais realizados durante o estudo servindo de guia de apoio ao longo da leitura da tese. O capítulo seguinte (capítulo 4) inicia-se com a descrição das características dos ensaios realizados para as várias amostras procedendo à descrição dos resultados obtidos tendo assim o conhecimento necessário para proceder à discussão dos resultados presentes nesse capítulo. Por último termina-se com o capítulo 5 apresentando-se as conclusões e iniciativas para trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conteúdo deste capítulo é baseado no livro *Modern Tribology Handbook* [ 3 ], seguindo uma introdução aos temas abordados neste trabalho e conceitos que ajudam à compreensão do mesmo.

### 2.1. Tribologia

A tribologia compreende o conhecimento de várias disciplinas para o estudo da interação de duas superfícies em contato com deslocamento relativo entre estas. É uma ciência interdisciplinar que no seu estudo estão envolvidos vários aspetos, tal como a geometria de contato, condições de carga e química das superfícies dos materiais envolvidos.

De um modo geral, a maioria dos ensaios não permitem a observação *in situ* das superfícies em contato, assim só é possível observar essas superfícies após os ensaios. Deste modo, apenas se pode supor o que acontece durante todo o ensaio mediante a observação das superfícies após a sua interação. Os resultados de atrito e de desgaste serão interpretados em função das condições de ensaio com a observação das superfícies de desgaste após a sua realização.

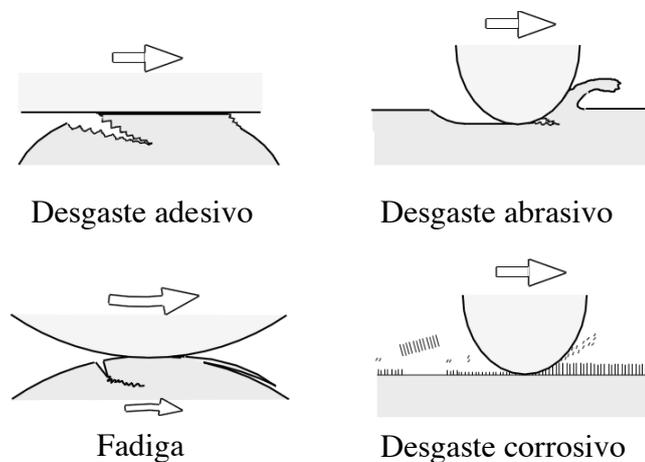
#### 2.1.1. Atrito

O atrito é a força que se opõe ao deslizamento de dois corpos em contato, sendo o principal mecanismo de perda de energia. O valor pretendido de atrito depende do tipo de aplicação que se pretenda para as interfaces em contato. Por exemplo, um atrito elevado é desejável num sistema de travagem de um automóvel (entre as maxilas e os discos por exemplo), enquanto para o contato dos segmentos de um pistão com a camisa do bloco de um motor valores elevados de atrito são indesejáveis e causariam inúmeros problemas, sendo que neste caso procura-se sempre soluções de modo a obter o menor atrito possível entre as superfícies em contato.



suficientemente forte, pode causar a formação de deformações plásticas pela deslocação causada na zona de contato. Devido a essas forças de compressão e de corte combinadas a falha é iniciada e propagada.

- Desgaste abrasivo – quando a interface de contato é formada entre uma superfície curva ou inclinada e uma superfície plana, pode existir a formação de valas no deslizamento. Com essa criação de valas no material mais macio, ele é removido. Em materiais semelhantes com criação do terceiro corpo, este tipo de desgaste é formado nas duas superfícies em casos de contacto de deslizamento cíclico.
- Desgaste por fadiga – este mecanismo de desgaste acontece noutras situações quando existe um número elevado de ciclos repetidos de contato em que não criam necessariamente o aparecimento de desgaste adesivo e abrasivo, contudo existe a formação de partículas de desgaste.
- Desgaste Corrosivo – na situação de deslizamento entre duas superfícies, devido às condições de ambiente impostas, pode existir a formação de reações químicas ou eletroquímicas na superfície. Se o produto dessas reações aderir à superfície e tiver um comportamento tribológico semelhante ao da superfície original, o mecanismo de desgaste permanece semelhante ao do material original, porém, na maioria dos casos tem um comportamento tribológico diferente. Existe a formação de uma camada superficial que na situação de repetição dos ciclos de contato é removida, promovendo o seu reaparecimento.



**Figura 2-2** Esquema dos tipos de desgaste [ 3 ].

## 2.2. Lubrificantes sólidos

Na maioria dos casos a indústria utiliza lubrificantes líquidos ou graxas para a redução de atrito e desgaste, porém para determinadas condições e restrições ambientais que limitam utilização e o seu manuseamento, restringindo assim a sua utilização. De esta forma torna-se inviável o uso de lubrificantes líquidos, sendo a utilização de lubrificantes sólidos a única solução possível. Na Tabela 1 estão sumariados algumas das vantagens comparativas entre os lubrificantes sólidos e líquidos, em diversas situações.

**Tabela 1** Comparação dos lubrificantes sólidos e líquidos em diferentes condições tribológicas [ 3 ].

<b>Ambiente aplicado e/ou condição</b>	<b>Lubrificante solido</b>	<b>Lubrificante líquido</b>
<b>Vácuo</b>	Alguns lubrificantes sólidos lubrificam muito bem em alto vácuo, tem uma pressão de vapor baixa	A maioria dos líquidos evaporam, porem alguns tem uma boa durabilidade
<b>Pressão</b>	Podem aguentar com elevadas pressões	Não suportam pressões elevadas sem aditivos
<b>Temperatura</b>	Quase insensíveis. Podem funcionar em temperaturas muito baixas e elevadas, com pouca geração de calor devido ao contato (Anexo A)	Podem solidificar a baixas temperaturas e decompor ou oxidar a temperatura elevada. A geração de calor varia com a viscosidade
<b>Condutividade elétrica</b>	Alguns têm condutibilidade excelente	Na sua maioria têm propriedades isolantes
<b>Radiação</b>	Relativamente insensíveis à radiação nuclear	Podem decompor-se ou degradar com o tempo
<b>Desgaste</b>	Tem performance excelente em relação ao desgaste a baixas velocidades e em condições de <i>fretting</i> . A vida do lubrificante é dada pela espessura do filme e pela taxa de desgaste	Tem uma performance razoável e durabilidade em velocidade baixa e em condições de <i>fretting</i> . Necessita de aditivos para lubrificação limite
<b>Capacidade de condutibilidade e dissipação de calor</b>	Excelente para lubrificantes metálicos, porém fraco para a maior parte dos lubrificantes inorgânicos ou com intercamada	Boa
<b>Armazenamento</b>	Pode ser guardado por períodos longos de tempo (os DMT são sensíveis ao oxigénio e humidade)	Podem evaporar, drenar, deformar ou mudar de posição durante o armazenamento

<b>Ambiente aplicado e/ou condição</b>	<b>Lubrificante sólido</b>	<b>Lubrificante líquido</b>
<b>Higiene</b>	Melhores condições de higiene devido às pequenas ou nenhuma emissões perigosas. Como estão no estado sólido não existe o perigo de derrame e contaminação do ambiente	Podem libertar emissões perigosas. Os lubrificantes líquidos podem sofrer derrames ou fugas e contaminar o ambiente. Perigo de incêndio com o uso de alguns óleos ou graxas.
<b>Compatibilidade com superfícies tribológicas</b>	São compatíveis com superfícies difíceis de lubrificar	Não compatível com o uso em superfícies não ferrosas ou superfícies cerâmicas
<b>Resistência a ambientes aquosos ou quimicamente agressivos</b>	Quase insensíveis a ambientes aquosos, solventes químicos, combustíveis e alguns ácidos e bases	Podem ser afetados ou alterados com ambientes ácidos e aquosos

Porém, os lubrificantes sólidos apresentam algumas características genéricas que podem limitar o seu campo de aplicação, tais como:

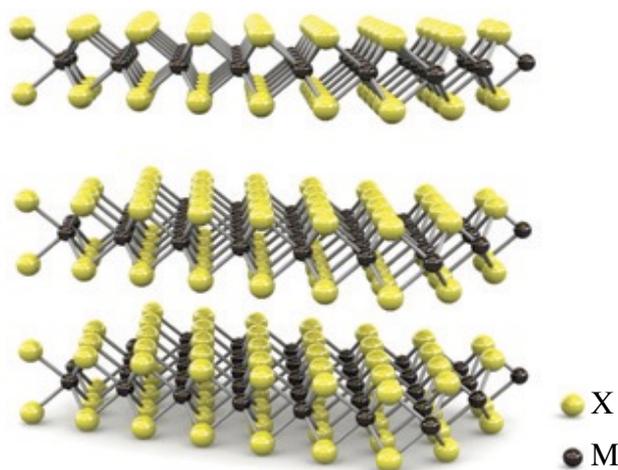
- A maior parte dos lubrificantes sólidos apresentam uma baixa condutibilidade térmica, com isso dificulta a remoção do calor gerado nas superfícies em contato;
- Dependendo das condições ambientais e de contato, o coeficiente de atrito pode ser elevado e variar significativamente se estas condições variarem;
- A sua substituição pode ser mais difícil do que a de um lubrificante líquido, dado que pode implicar a remoção de todo o revestimento das peças e a deposição de um novo revestimento;
- Pode ocorrer oxidação e degradação natural no tempo, durante o seu armazenamento como no caso dos DMT na sua forma pura;
- Depois de expostos a altas temperaturas ou ambientes oxidantes, podem sofrer alterações estruturais irreversíveis e conseqüentemente provocam a perda das capacidades lubrificantes e a formação de alguns produtos secundários abrasivos.

### 2.2.1. Dicalcogenetos de metais de transição (DMT)

Os dicalcogenetos de metais de transição são uma classe de materiais que têm fórmula genérica do tipo de  $\text{MX}_2$ , onde M representa um metal de transição do grupo IV, V ou VI (titânio, nióbio, molibdénio entre outros) e o X representa um elemento calcogeneto (enxofre, selénio ou telúrio). Este tipo de materiais formam uma estrutura em camadas do tipo de X-M-X, onde os átomos de calcogeneto formam dois planos hexagonais separados por um plano de átomos de metal, como é observado na Figura 2-3.

Enquanto as ligações intralamelares M-X dos átomos da camada são covalentes, as ligações interlamelares são fracas do tipo Van der Waals o que confere propriedades únicas a este tipo de materiais, possibilitando o deslizamento fácil entre as lamelas com a aplicação de baixas forças tangenciais.

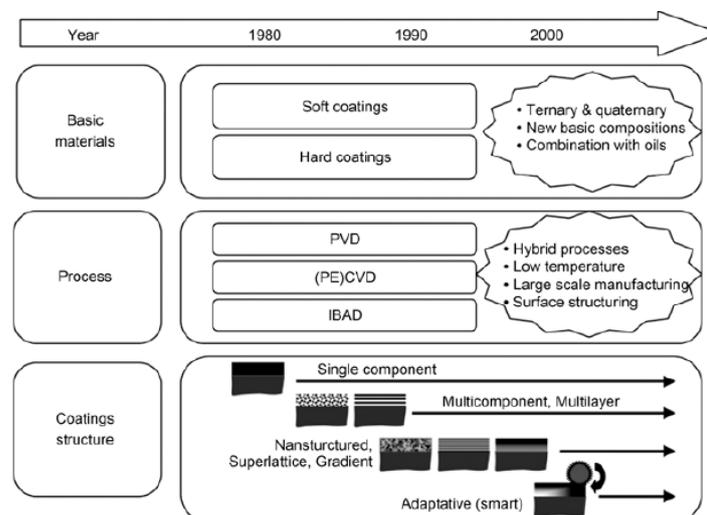
Alguns dos DMT utilizados podem ser encontrados na natureza com uma elevada pureza, como é o caso do bissulfureto de molibdénio ( $\text{MoS}_2$ ) que é encontrado no mineral molibdenite, porém, outros dicalcogenetos são sintetizados por processos químicos, que é o caso do mineral em estudo, o bissulfureto de tungsténio. No Anexo B é possível observar alguma das propriedades do  $\text{WS}_2$  e a sua comparação com o  $\text{MoS}_2$ .



**Figura 2-3** Esquema tridimensional de uma representação típica de uma estrutura  $\text{MX}_2$ , com os átomos de calcogeneto (X) a amarelo e os átomos de metal (M) a preto [ 4 ].

Nas últimas décadas os DMT têm sido estudados como material de revestimento auto-lubrificante e tem-se observado bons resultados ao nível do coeficiente de atrito com baixos valores em ambientes secos ou de vácuo. Porém, na presença de oxigénio ou de humidade na atmosfera envolvente, é promovida a oxidação do revestimento, provocando um aumento do atrito e desgaste. Este comportamento deve-se à ligação do oxigénio nas extremidades dos planos basais que impede o fácil escorregamento entre estes [ 5 ].

Dadas as características destes revestimentos, as condições de aplicação são limitadas, sendo que nas últimas décadas tenha-se estudado maneiras de melhorar estes revestimentos de forma a alargar o seu campo de aplicação. Diferentes métodos processamento, tal como mostrado na Figura 2-4, são utilizados para melhorar as propriedades dos revestimentos [ 6 ]. No caso dos revestimentos de DMT uma das formas mais usadas para melhorar o comportamento tribológico dos revestimentos é a sua dopagem com outros elementos tal como azoto, carbono, cromo, titânio, etc... [ 7, 8 ]. O objetivo deste estudo é avaliar a influência da dopagem com carbono dos revestimentos de  $WS_2$  no comportamento tribológico para diferentes níveis de humidade da atmosfera.



**Figura 2-4** Desenvolvimento de superfícies tribológicas e de filmes auto-lubrificantes [ 1 ].

### 2.3. Técnica de deposição dos revestimentos

Como se pode observar na Figura 2-4 existem vários processos de deposição de revestimentos auto-lubrificantes. Neste trabalho os revestimentos foram todos obtidos pelo processo de deposição física em fase vapor (*PVD – physical vapor deposition*).

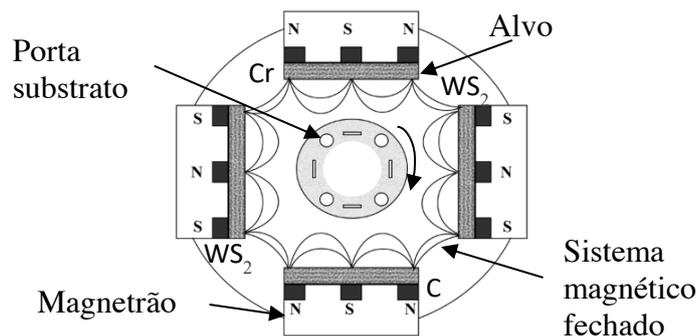
O processo de PVD utilizado neste trabalho é a pulverização catódica magnetron de corrente contínua (DC). É um processo de deposição atômica em que o material é pulverizado de um sólido na forma de átomos ou moléculas, sendo depois transportado nesse estado através de vácuo ou num ambiente de gás ou plasma de baixa pressão até ao substrato (material onde se pretende depositar o filme) onde esse vapor é condensado.

Este é um processo de deposição física de partículas pulverizadas de uma superfície (denominada por alvo). É um processo de pulverização atômica onde os átomos da superfície são fisicamente ejetados do alvo pela transferência de momento através do bombardeamento de uma partícula energizada de tamanho atômico (normalmente um ião acelerado por um plasma). Essas partículas são aceleradas por uma diferença de potencial de 100 a 10000 volts com a utilização de uma fonte DC ou RF (radio frequência), que é aplicada entre o alvo (que neste caso funciona como cátodo) e o ânodo inerte, criando uma descarga luminescente. Com essa descarga os átomos de gás são ionizados e acelerados em direção aos alvos, onde se tiverem uma energia cinética suficientemente alta, conseguem libertar os átomos do material do alvo, que depois se condensam na superfície do substrato que estão na linha de visão do alvo. Para criar as condições adequadas para a formação de plasma o alvo e o substrato são colocados numa câmara, onde se cria vácuo e depois é introduzido um gás (normalmente é utilizado argon (Ar)) a uma pressão adequada [ 9 ]. Este tipo de deposição é utilizado na deposição de filmes finos metálicos, semicondutores ou cerâmicos, que são produzidos com diferentes propósitos, tais como filmes magnéticos, revestimentos decorativos, revestimentos tribológicos, entre outros [ 10 ].

### 2.3.1. Processo de deposição do revestimento

O processo descrito neste ponto foi realizado pelo grupo de investigação do SEG-CEMUC no âmbito do estudo do sistema W-S-C e no qual o estudo tribológico efetuado foi realizado através dos revestimentos obtidos por este processo.

Na Figura 2-5 pode ser observado um esquema simplificado da câmara de deposição utilizada na produção dos filmes deste trabalho.



**Figura 2-5** Esquema da câmara de deposição.

A câmara de deposição de quatro magnetrões da *Teer Coatings* utiliza fontes de potência DC para os alvos e uma corrente pulsada para os substratos. Foram utilizados 2 alvos de  $WS_2$ , um de carbono (C) e um de crómio (Cr) na câmara de deposição.

Antes da deposição, os alvos e os substratos foram limpos por pulverização catódica durante 40 minutos. Após esse procedimento procedeu-se à deposição de uma intercamada de Cr com a aplicação de uma potência de 2000 W no alvo de Cr e com uma polarização do substrato de -50V durante 10 minutos. De seguida procedeu-se a uma transição gradual das potências definidas para a deposição dos revestimentos, com uma duração de 10 minutos. A camada intermédia de Cr e a zona de transição foram obtidas usando uma pressão de  $3 \times 10^{-3}$  mbar, correspondente a um fluxo de argón de 35 SCCM. Os revestimentos de W-S-C foram depositados com um fluxo de Ar de 50 SCCM, sendo que o fluxo foi incrementando gradualmente durante 5 minutos, correspondendo a uma pressão de  $4,5 \times 10^{-3}$  mbar.

O tempo total de deposição dos revestimentos variou entre 60 e 120 minutos, de modo a que estes apresentem uma espessura de pelo menos  $1 \mu\text{m}$ . A intercamada de crómio com 300nm de espessura tem como propósito melhorar a adesão dos revestimentos. Os substratos foram colocados com duas distâncias distintas do alvo (TSD – *target substrate*

*distance*) de 14,7cm e 29,7cm, com o propósito de avaliar a influência desta distância nas propriedades dos revestimentos. Para obter revestimentos com diferentes teores em carbono foram usados diferentes rácios de potência entre os alvos de WS<sub>2</sub> e de C. Na Tabela 2 apresenta-se de forma resumida as condições de deposição utilizadas.

**Tabela 2** Resumo das condições de deposição usados neste estudo.

Deposição	Amostra	Potência total [W]	Rácio Potência [P <sub>c</sub> /P <sub>WS2</sub> ]	Espessura [μm]	Taxa de deposição [nm/min]
WS21	WS0CC	2500	0	3,5	30,7
	WS0CP			1,2	16,0
WS14	WS28CC	3300	0,32	1,5	15,0
	WS30CP			1,4	15,0
WS18	WS32CC	4500	0,80	1,4	18,3
	WS38CP			1,7	18,33
WS28	WS49CC	4200	2,50	0,9	10,0
	WS52CP			1	11,1
WS27	WS56CC	3830	3,61	1	8,3
	WS59CP			1,1	9,2

## 2.4. Propriedades dos revestimentos

As propriedades destes materiais foram caracterizadas pelo grupo de investigação do SEG-CEMUC no âmbito do estudo do sistema W-S-C.

### 2.4.1. Composição e morfologia dos revestimentos

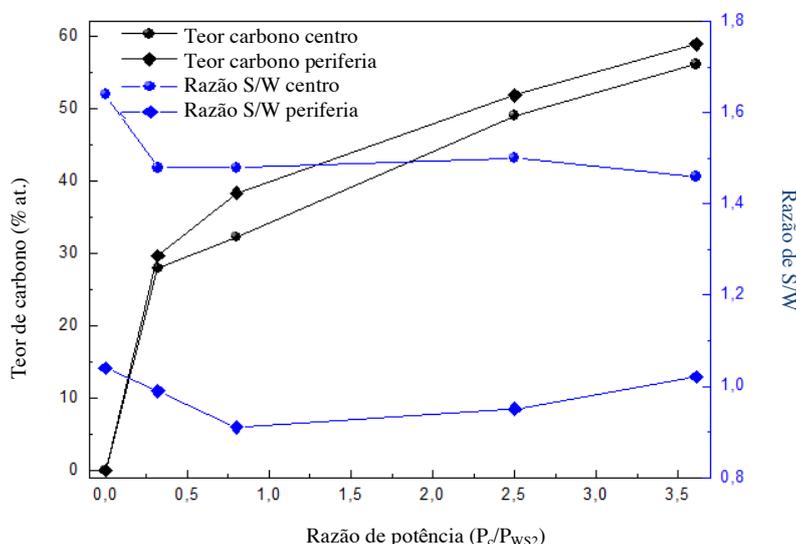
Para uma fácil identificação das amostras, os revestimentos foram denominados por WSXX%CC ou WSXX%CP, onde XX%C indica a percentagem atômica de carbono. A designação de C ou P no final corresponde à posição das amostras na câmara de deposição, onde a posição C é ao centro com uma distância TSD de 29,7cm e a posição P (periferia) perto dos alvos com uma TSD de 14,7cm.

Através da variação da razão de potência nos alvos ( $P_C/P_{WS_2}$ ) de 0 a 3,62 foi possível obter uma variação de carbono de 0 a 59% at. na periferia e de 0 a 56% at. no centro. Inicialmente estava previsto que a potência nos alvos de  $WS_2$  fosse constante e para aumentar o teor em carbono apenas seria necessário aumentar a potência no alvo de carbono. Todavia e em virtude das condições experimentais utilizadas, não foi possível aumentar a potência no alvo de carbono para todos os teores pretendidos, deste modo, a potência aplicada nos alvos de  $WS_2$  foi mantida constante até à relação de potência de 0,8 e para as deposições com maior rácio foi necessário reduzir a potência utilizada nos dois alvos de  $WS_2$ . A taxa de deposição aumentou com a potência aplicada nos alvos e foi idêntica para as duas distâncias seleccionadas. Para o revestimento de  $WS_2$  sem adição de carbono observou-se que o aumento do TSD aumenta a taxa de deposição. Este aumento da taxa de deposição deve-se à morfologia do revestimento, sendo esta bastante porosa.

Os revestimentos depositados com uma TSD inferior apresentam sempre valores superiores de % at. de W com um rácio de S/W de aproximadamente de 1 enquanto os revestimentos depositados TSD superior apresentam um rácio de S/W de aproximadamente 1,5. O aumento da razão S/W com o aumento da distância entre o alvo e os substratos deve-se à diminuição da energia dos neutros refletidos com a distância havendo uma menor remoção de elementos fracamente ligados nos revestimentos. Em relação à quantidade de carbono existente no revestimento, foi possível observar que os revestimentos depositados mais perto do alvo apresentam concentrações superiores do que os depositados a maior distância.

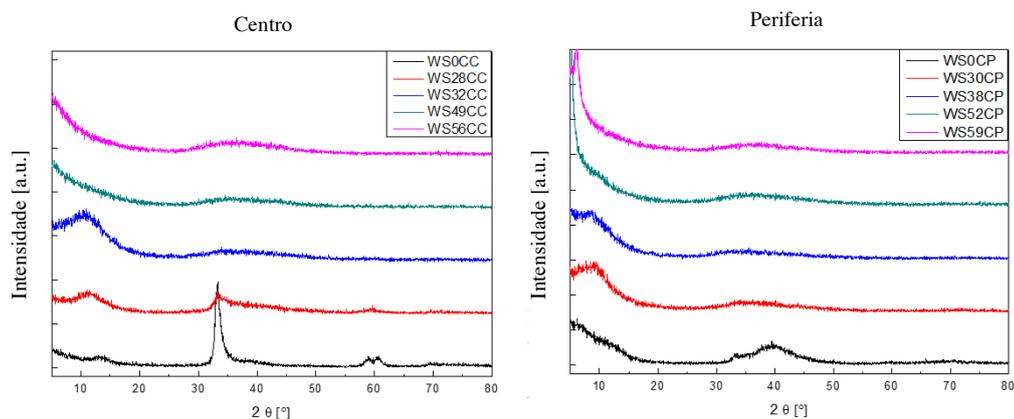
Na Figura 2-6 é possível observar a evolução do teor em carbono e do rácio de S/W com o aumento do rácio de potência ( $P_C/P_{WS_2}$ ). Os resultados estão de acordo com o que era previsto. Tal como se pode constatar, para os revestimentos depositados a uma menor TSD verifica-se que com o aumento da potência total aplicada nos alvos uma ligeira

diminuição da razão S/W e que quando se diminui a potência nos alvos de WS<sub>2</sub> com o intuito de aumentar o teor em carbono existe um ligeiro aumento na razão de S/W.



**Figura 2-6** Gráfico da quantidade de carbono e rácio de S/W em função do rácio de potência.

A estrutura dos revestimentos foi avaliada por difração de raio X (XRD – *X-Ray Diffraction*). A Figura 2-7 apresenta os espectros de difração dos revestimentos de W-S-C com o aumento da razão de potência para os casos estudados. O revestimento de referência W-S do centro da câmara de deposição (WS0CC) representa um resultado XRD com picos característicos para o WS<sub>2</sub>. Neste revestimento o pico a  $2\Theta \approx 14^\circ$ , apesar de ter pouca intensidade e ser largo, pode ser indexado à fase de WS<sub>2</sub> hexagonal, plano (002) [ 11 ]. Os picos entre  $30^\circ$  e  $45^\circ$  correspondem à conjugação dos planos (10L (L=0, 1, 2, ...)). Para além disso, podem ser observados mais três picos situados a  $59^\circ$ ,  $61^\circ$  e  $70^\circ$  que pertencem aos planos (008), (112) e (202), respetivamente. No caso do revestimento sem carbono da periferia da câmara (WS0CP), foi possível identificar um pico, na zona de  $30^\circ$  a  $45^\circ$  pertencentes à conjugação dos planos (10L). Para ambos os filmes o aumento do rácio de potência promove a orientação do revestimento com a reflexão predominante do plano (002). Alguns autores referem que a orientação preferencial no plano (002) é consistente com o rácio de S/W baixo [ 12 ], outros referem que a orientação preferencial está relacionada com a taxa de crescimento dos revestimentos [ 6 ]. Com o aumento do teor em carbono para valores superiores a 50% at. os filmes apresentam espectros de difração que correspondem a estruturas amorfas. Isto vem de acordo com os estudos realizados anteriormente que mostram que a introdução de teores superiores a de 30-40% at. destabiliza a rede hexagonal do WS<sub>2</sub> [ 7, 8 ].



**Figura 2-7** Difratomogramas de raio X (XRD) dos revestimentos do centro e da periferia.

A Tabela 3 apresenta a composição química das duas séries de revestimentos normalizados a 100% at., em que a diferença entre as duas series é a TSD. O teor de árgon (Ar) e oxigénio (O) avaliados apresentaram valores inferiores a 1% at., com a exceção do revestimento WS0CC que possuía um teor em O de 3,9% at..

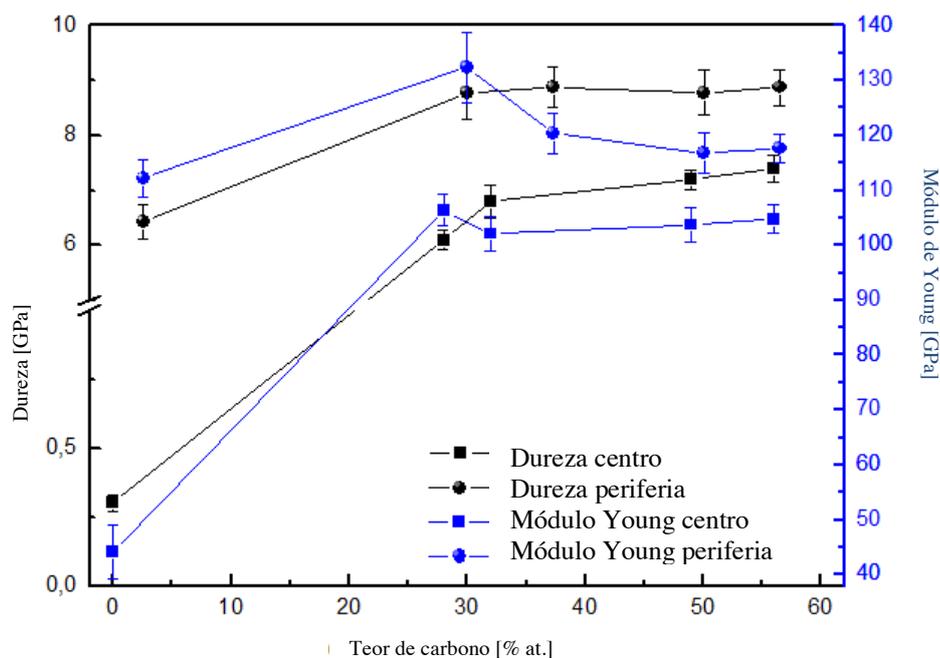
**Tabela 3** Composição química e rácio de S/W.

Deposição	Amostra	Composição [% at.]			Rácio S/W
		W	S	C	
WS21	WS0CC	37,9	62,1	0	1,64
	WS0CP	49,0	51,0	0	1,04
WS14	WS28CC	29,1	42,9	28,0	1,48
	WS30CP	35,3	35,1	29,6	0,99
WS18	WS32CC	27,0	40,1	33,0	1,48
	WS38CP	32,3	29,3	38,4	0,91
WS28	WS49CC	20,4	30,6	49,0	1,50
	WS52CP	24,7	23,5	51,8	0,95
WS27	WS56CC	17,8	26,1	56,1	1,46
	WS59CP	20,3	20,7	59,0	1,02

### 2.4.2. Propriedades mecânicas dos revestimentos

A dureza e do módulo de Young foram obtidas por nanoindentação (*Micro Materials NanoTest*) com um indentador de geometria Berkovich e com uma carga máxima utilizada de 5mN. A evolução da dureza e do módulo de Young dos filmes com o teor em carbono está representada na Figura 2-8. Como se pode concluir da análise desta figura, ambas as propriedades aumentam com o aumento do teor em carbono. Os revestimentos de referência são os que apresentam as durezas mais baixas, no entanto estes revestimentos apresentam uma grande diferença nos valores de dureza e de módulo. O valor extremamente baixo do revestimento depositado com maior TSD está relacionado à sua morfologia colunar associada a uma porosidade elevada. A dureza aumenta de 0,3 para 6,1 GPa e de 6,5 para 8,8 GPa com a adição de  $\pm 30\%$  at. de carbono no centro e na periferia, respetivamente.

Os revestimentos depositados na periferia da câmara apresentam durezas superiores em relação às que se encontram no centro da câmara de deposição devido a apresentarem uma razão de S/W menor, tendo mais W disponível para a formação de carbonetos ou ainda de zonas amorfas baseadas em carbono, o que leva a um aumento da dureza e do módulo [ 13 ].



**Figura 2-8** Gráfico da dureza e módulo de Young dos revestimentos de W-S-C em função da evolução do teor de carbono.

A adesão dos revestimentos foi avaliada com ensaios de indentação deslizante (*Scratch Test*) com a carga máxima de 50N e uma velocidade de carga de 10 N/mm, utilizando um indentador Rockwell C com um raio de 200  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos neste ensaio estão compilados na Tabela 4.

**Tabela 4** Propriedades mecânicas dos revestimentos

<b>Deposição</b>	<b>Amostra</b>	<b>Adesão (N)</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Dureza [GPa]</b>
<b>WS21</b>	<b>WS0CC</b>	-	45	0,3
	<b>WS0CP</b>	-	115	6,5
<b>WS14</b>	<b>WS28CC</b>	13,78	107	6
	<b>WS30CP</b>	7,85	135	8,8
<b>WS18</b>	<b>WS32CC</b>	7,42	103	6,5
	<b>WS38CP</b>	4,43	120	9
<b>WS28</b>	<b>WS49CC</b>	>50	104	7,2
	<b>WS52CP</b>	39,5	117	8,9
<b>WS27</b>	<b>WS56CC</b>	>50	105	7,5
	<b>WS59CP</b>	43,5	118	9

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais

Para a deposição dos revestimentos em estudo foram utilizados 2 tipos de aço como substrato, o DIN 100CR6, Aço rápido M2 e ainda outro de silício. Os substratos de aço utilizados possuem diferentes dimensões de modo a responder às especificações dos instrumentos de análise para quais estavam destinados.

As amostras em Si monocristalino são utilizadas para algumas técnicas de caracterização dos revestimentos em virtude das suas características tais como: baixa espessura (600 $\mu$ m), baixa rugosidade, é homogénea e sofre fratura frágil. Isto faz com que estas amostras sejam as mais indicadas para um conjunto de técnicas de caracterização, como por exemplo a nanoindentação e a observação da secção transversal dos revestimentos.

As esferas utilizadas como contra corpo nos ensaios de pino-disco são de aço inoxidável AISI 316L. Este material foi selecionado devido à sua elevada resistência à oxidação dado que uma das condições que se pretende estudar é a influência da humidade no comportamento tribológico dos revestimentos. Desta forma é evitada a oxidação na superfície causada pela interação com os diferentes teores de humidade relativa.

As propriedades destes materiais são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5** Propriedades dos materiais utilizados neste trabalho.

<b>Materiais</b>	<b>Módulo de Young (GPa)</b>	<b>Tensão limite elástico (MPa)</b>	<b>Coefficiente de Poisson</b>	<b>Referência</b>
DIN 100CR6	210	800	0,30	[ 14 ]
Aço Rápido M2	190 – 210	3250 (Compressão)	0,27-0,30	[ 15 ]
Silício	190	7000	0,22	[ 16 ]
AISI 316L	193	200	0,25	[ 17 ]

## 3.2. Equipamentos

### 3.2.1. Pino-disco

O comportamento tribológico dos revestimentos foi avaliado com recurso a ensaios de pino-disco em deslizamento unidirecional. O equipamento utilizado permite a monitorização do coeficiente de atrito durante o ensaio entre duas superfícies em contato. As amostras são constituídas por substratos planos de geometria circular revestidos com os filmes e como elemento antagonista usaram-se esferas de aço inox 316L com diâmetro de 10mm. Uma característica do equipamento utilizado é que este permite o controlo da atmosfera por se encontrar dentro de uma câmara de acrílico.



**Figura 3-1** Instrumento de ensaios de pino-disco durante a realização de um ensaio dentro da câmara com humidade controlada.

O apoio da amostra é acionado por um motor elétrico de corrente contínua com o auxílio de uma correia para transmitir o movimento, desta forma, limitando a transmissão de vibrações provenientes do motor, possibilitando o controlo da velocidade de rotação do apoio por variação da voltagem fornecida ao motor através de um potenciómetro. O braço do equipamento foi idealizado de forma a ficar equilibrado com o pino, com o objetivo que a força utilizada no ensaio seja apenas proveniente dos pesos colocados sobre o pino e que estes sejam a carga normal nele aplicada e que a resultante de forças proveniente da realização do ensaio, aplicada na célula de carga, corresponda à força de atrito proveniente do sistema. Por último, de forma a minimizar o efeito das vibrações provenientes do ensaio, a ponta posterior do braço possui um sistema de amortecimento por óleo.

A realização dos ensaios de pino-disco com controlo de humidade só foi possível dado que o equipamento se encontra no interior de uma câmara de ensaios estanque como havia sido mencionado anteriormente. Deste modo, com o auxílio de sais e de outros elementos que permitem o aumento ou diminuição de humidade, foi possível realizar os ensaios em diferentes teores de humidade relativa (Hr). Foram seleccionados três níveis distintos, 23%, 43% e 93% de Hr mantendo sempre o valor de temperatura constante, aproximadamente 20-25 °C.

Para os ensaios com 23% Hr procedeu-se à introdução de azoto (que funciona como alternativa ao uso de ar seco) de modo a reduzir mais rapidamente a humidade relativa. De referir que a humidade ambiente no laboratório durante a realização dos ensaios variou entre 40% e 60% Hr. Usou-se ainda sílica gel (que permite absorver a humidade existente no ar) e uma solução de acetato de potássio.

Nos ensaios de 43% Hr foi utilizado de novo a sílica gel e o azoto, porém o sal utilizado foi o carbonato de potássio, que estabiliza a humidade relativa naquele valor.

Para os ensaios de 93% Hr foi utilizado um procedimento diferente. Neste caso foi utilizado papel embebido com água desionizada aquecida a 95°C, de forma a aumentar a área de evaporação e deste modo ajudando no aumento da humidade relativa da câmara. Para além disso, para estabilizar a humidade relativa em 93%, foi usada uma solução de sulfato de potássio [ 18 ].

Estes valores de humidade são valores indicativos médios, isto é, devido às pequenas variações de humidade durante o ensaio, tendo também em consideração o erro do aparelho de medição e ainda pelas limitações nos extremos máximo e mínimo da gama desse aparelho. Desta forma, existiram algumas variações de valores de humidade relativa na ordem de +5% Hr a +7% Hr provocadas pelo aparelho de medição [ 19 ].

#### **3.2.1.1. Procedimentos de ensaio**

Para a preparação do ensaio seguiu-se a norma G99-95a [ 20 ] com algumas alterações com o intuito de reproduzir as condições de humidade para cada ensaio. Com base na norma o procedimento experimental neste estudo foi o seguinte:

- 1- Limpou-se a superfície da base da máquina, a amostra e o pino;
- 2- Colocou-se o pino no porta pinos e foi verificado com o auxílio a um microscópio ótico se a superfície de ensaio não apresentava nenhum defeito;

- 3- De seguida pôs-se o pino no braço por ligação aparafusada e o disco por aplicação de cola instantânea;
- 4- Com a ajuda de um relógio comparador alinhou-se o disco para que a amostra apresentasse uma variação do ponto mais alto ao mais baixo inferior a  $20\mu\text{m}$ , mediu-se a posição para o raio de ensaio pretendido e a altura do braço de modo a este ficar na horizontal.
- 5- Introduziu-se os modificadores de humidade relativa e esperou-se até estabilizar no valor pretendido. Enquanto isso ajustou-se a velocidade de rotação do apoio da amostra para se obter a velocidade linear pretendida na zona de contato.
- 6- Após a estabilização da humidade relativa é colocado no *software* de aquisição o número de ciclos pretendidos, o nome da amostra e do teste, o tipo de pino utilizado, a humidade relativa e a temperatura de teste, a carga utilizada, a velocidade de aquisição e a velocidade de rotação em rpm.
- 7- Por último coloca-se o pino em contato com o disco, coloca-se a carga e inicia-se o teste.

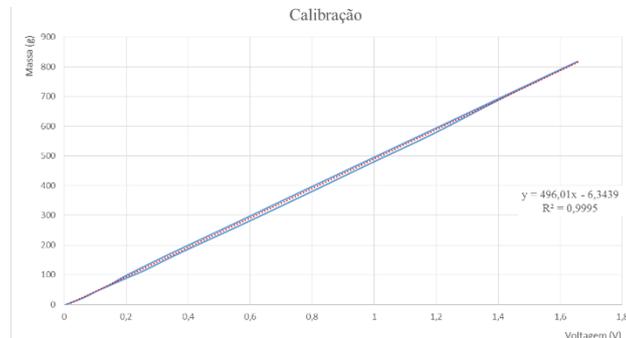
O tempo de preparação dos ensaios é dependente do ponto 5, já que é necessário esperar que a humidade relativa atinja o nível desejado. Os tempos de espera situam-se entre 30 minutos a 3 horas.

O tempo de cada ensaio depende não só do número de ciclos selecionados mas também do raio selecionado. Para uma velocidade linear de  $0,1\text{ m/s}$  e 10000 ciclos um ensaio pode variar entre cerca de 1 hora para pequenos raios (5 mm), até aproximadamente 4 horas se o valor do raio de ensaio for superior (20 mm).

### **3.2.1.2. Avaliação do coeficiente de atrito e da tensão de contato**

A força de atrito é medida pela força aplicada na célula de carga pela ponta posterior do braço proveniente da força axial resultante do contato entre as duas superfícies e os dados provenientes desse sensor são adquiridos e registados em computador. O programa faz diretamente a conversão do valor adquirido em potencial de voltagem para o valor de força axial. Para isso, antes da realização de ensaios, é necessário proceder à calibração da célula de carga, através de um programa de calibração existente no computador. Carregando a célula de carga com vários pesos, vai-se retirando o valor de voltagem médio para cada carga até um valor máximo e da mesma forma descarregando a

célula de carga por etapas. O gráfico de calibração com respetiva reta de calibração pode ser visualizado na Figura 3-2.



**Figura 3-2** Gráfico de calibração da célula de carga do equipamento pino-disco.

O *software* de aquisição faz a conversão direta do valor de carga proveniente do sensor para o coeficiente de atrito,  $\mu$ . Este valor é obtido pela seguinte expressão:

$$\mu = \frac{F_a}{L} \quad (3.1)$$

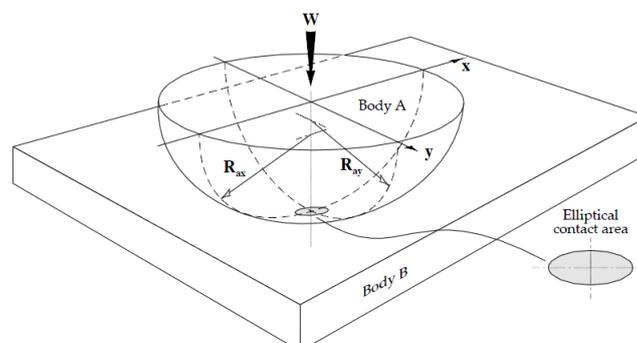
Sendo:

$F_a$  – força de atrito adquirida pela célula de carga (N);

$L$  – carga normal aplicada (N).

Quando duas superfícies sólidas estão em contato existe sempre deformações em ambas. Estas deformações podem ser puramente elásticas ou podem incluir alguma deformação plástica. Esta deformação aumenta a zona de contato entre as superfícies e distribui a carga aplicada pela área de contato [ 3 ]. O valor da tensão de contato elástico foi calculado com recurso às equações de tensão de contato de Hertz, baseadas na teoria da elasticidade.

Segundo o livro *Engineering Tribology* [ 4 ] a geometria de contatos entre um corpo esférico e uma superfície plana pode ser descrita da forma apresentada na Figura 3-3.



**Figura 3-3** Geometria entre dois corpos, um convexo e outro com uma superfície plana [ 4 ].

Como o raio da superfície plana é infinito e como no caso em estudo o corpo convexo é uma esfera, pela expressão (3.2), considerando que  $R_x$  é igual a  $R_y$  (Figura 3-3), é possível considerar que o raio reduzido ( $R'$ ) é igual à metade do raio da esfera utilizada, nestas condições.

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \quad (3.2)$$

A dimensão da área de contato ( $a$ ) é dada pela expressão (3.3)

$$a = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot L \cdot R'}{E_0}} \quad (3.3)$$

Em que  $E_0$  é o módulo de elasticidade reduzido dada pela equação (3.4).

$$\frac{1}{E_0} = \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \quad (3.4)$$

Em que:

$L$  – carga normal aplicada (N);

$E_{1,2}$  – o módulo de Young das duas superfícies em contato (Pa);

$R'$  – o raio do pino (m);

$\nu_{1,2}$  – o coeficiente de Poisson dos dois materiais.

O módulo de elasticidade dos revestimentos foram obtidos através de ensaios de nanodureza como foi referido anteriormente.

A pressão máxima de contato é dada pela expressão (3.5).

$$p_0 = \frac{3 \cdot L}{2 \cdot \pi \cdot a^2} \quad (3.5)$$

Desta forma a tensão máxima de contato é dada pela fórmula (3.6).

$$\tau = \frac{1}{3} \cdot p_0 \quad (3.6)$$

Esta tensão acontece à profundidade de  $z=0,638a$ .

Os valores de tensão de contato obtidos para cada amostra podem ser visualizados no Anexo F.

### 3.2.2. Microscópio ótico

O microscópio ótico foi o primeiro a ser usado pelo autor deste trabalho após o término dos ensaios tribológicos. Utilizou-se um microscópio ótico da Zeiss AxioLab com uma capacidade de ampliação ótica de 5×, 10×, 20×, 50× e 100× acoplado a uma câmera Sony CCD-iris. As imagens foram obtidas com um *software* e placa de aquisição de vídeo num computador.

O tratamento de imagem e a introdução de escala são efetuados com recurso a *software* apropriado, tal como o Axiovision e o Photoshop.

### 3.2.3. Rugosímetro

Para obter os perfis de desgaste, foi utilizado um rugosímetro de marca MAHR, modelo Perthometer S4p. Foram utilizadas 2 pontas de aquisição diferentes, uma laser e outra de contato. Isto deve-se às características do revestimento (superfície espelhada) ficando os perfis das amostras com menos desgaste com muito ruído com a ponta de aquisição por laser. Deste modo, para a maior parte das amostras foi utilizado a ponta de aquisição de contato mecânico.

#### 3.2.3.1. Cálculo da taxa de desgaste

A medição da taxa de desgaste quer no disco quer no pino é dada pelo volume perdido durante o ensaio, a carga normal aplicada e a distância percorrida.

As pistas de desgaste foram medidas através do rugosímetro com três zonas de aquisição por ensaio separadas por 120° cada uma. A escala horizontal e vertical do perfil é dependente do tamanho do sulco a medir, sendo que quanto menor for o desgaste, maior será a resolução usada. Através desses perfis é possível depois usar o *software* Axiovision de tratamento de imagens, e retirar a área desgastada. Após retirada, faz-se a média das áreas e utiliza-se esse valor para obter o volume desgastado. Os valores adquiridos da área de desgaste variaram na ordem dos  $1 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$  e  $1 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$ , com um desvio padrão na ordem de  $1 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$  com exceção dos ensaios em que as pistas de desgaste atingiram o substrato por desgaste ou por descolamento do revestimento devido a falhas de adesão.

Para avaliar então a taxa de desgaste foi utilizado um parâmetro normalizado à carga normal aplicada, denominado por coeficiente de desgaste,  $k$ . O parâmetro é dado pela expressão (3.7).

$$k = \frac{V}{s \cdot L} \text{ [mm}^3\text{/N} \cdot \text{m]} \quad (3.7)$$

Sendo:

V – o volume de desgaste do filme (mm<sup>3</sup>);

s – a distância total percorrida no ensaio (m);

L – a carga normal aplicada (N).

Onde o volume e a distância total percorrida são dados pelas seguintes expressões:

$$V = A \cdot 2\pi r \text{ [mm}^3\text{]} \quad (3.8)$$

$$s = N \cdot 2\pi r \text{ [m]} \quad (3.9)$$

Em que:

r – raio de ensaio (mm para o volume e m para a distância percorrida);

N – número de ciclos efetuados no ensaio;

A – área da secção transversal (mm<sup>2</sup>);

Em relação ao cálculo de desgaste das esferas, na maior parte dos casos existiu uma formação de 3º corpo na superfície de contato da esfera o que dificultou a observação correta do desgaste e não permitiu a medição correta do perfil de desgaste. Para além disso após limpeza da superfície de desgaste foi visualizado que apenas existiam alguns riscos na superfície, sendo que alguns nem alteravam os riscos já existentes na superfície da esfera. Sendo desta forma os resultados da taxa de desgaste medidos na esfera superiores aos reais.

A taxa de desgaste da esfera pode ser obtida através da mesma expressão usada anteriormente pela equação (3.7), onde neste caso o volume desgastado é dado por um calote esférico, tal como é descrito na norma G99-95a. Desta forma é dado pela seguinte expressão:

$$V = \frac{\pi \cdot h}{6} \cdot \left( \frac{3 \cdot d^2}{4} + h^2 \right) \text{ [mm}^3\text{]} \quad (3.10)$$

Onde a altura do calote esférico, h, vem dado por:

$$h = R - \sqrt{R^2 - \frac{d^2}{4}} \text{ [mm}^3\text{]} \quad (3.11)$$

Sendo:

R – o raio da esfera;

d – o diâmetro do calote.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Ensaios de pino-disco

Os resultados apresentados neste capítulo foram realizados com as seguintes condições:

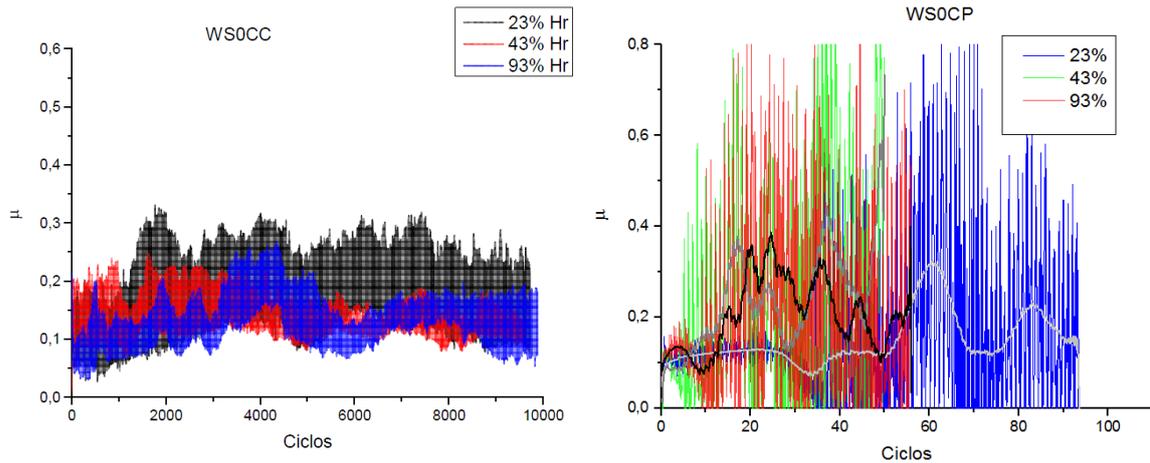
#### 4.1.1. $L = 5 \text{ N}$ , $v = 0,1 \text{ m/s}$ , 10000 ciclos

Os ensaios foram realizados com uma carga normal de 5N, com uma duração de 10000 ciclos, uma velocidade de 0,1 m/s e com o raio a variar de 5 a 20 mm. O pino utilizado nos ensaios foi de aço 316L com 10 mm de diâmetro.

##### 4.1.1.1. Deposição WS21 (Filmes WS0CC e WS0CP)

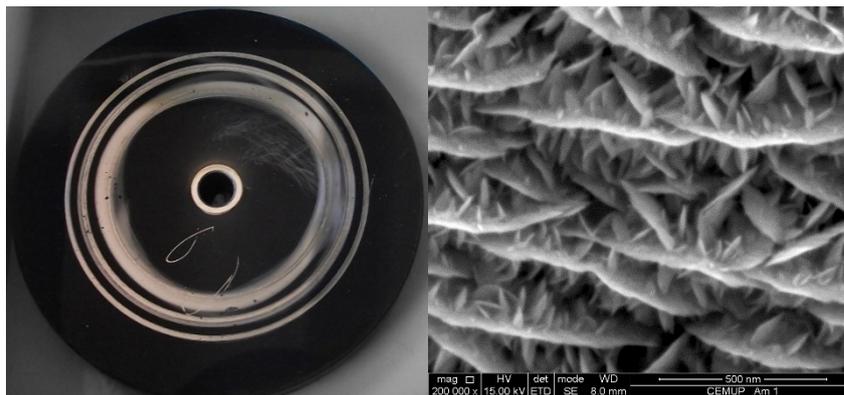
Os filmes de referência W-S apresentaram uma taxa de desgaste elevada, para os 3 teores de humidade seleccionados. Foi observado que revestimento da deposição da periferia (WS0CP), falhou logo após do início do ensaio, entre 50 a 100 ciclos tal como se ilustra na Figura 4-1. Este comportamento tornou o cálculo da taxa de desgaste do disco inconclusivo e pode ser explicado com base na baixa adesão do revestimento que é acompanhado do aumento abrupto do atrito aquando do aparecimento da falha adesiva do revestimento.

Através da Figura 4-1 também é possível observar que o valor médio de coeficiente de atrito diminuiu ligeiramente com o aumento da humidade relativa nos ensaios realizados no revestimento WS0CC, porém, estes valores diferem pouco e poderá apenas ser um resultado arbitrário. Para validar este comportamento seria necessário proceder-se à realização de mais ensaios. Apesar disso foi possível observar que para os ensaios de 43% e de 93 % de humidade relativa a variação de amplitude de coeficiente de atrito durante o ensaio foi menor do que a de 23% Hr.



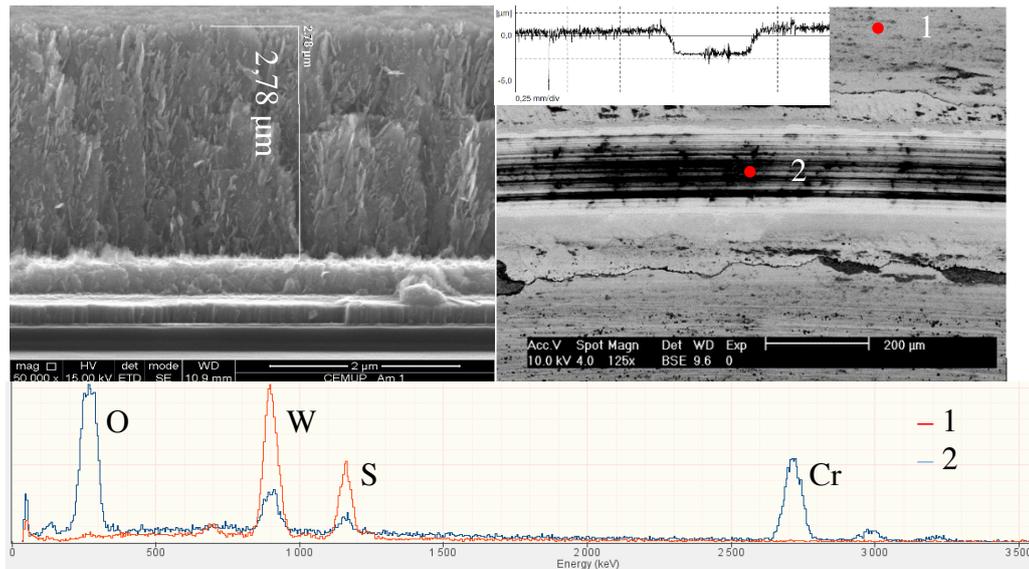
**Figura 4-1** Gráfico da evolução do coeficiente de atrito para as três condições de ensaio para os revestimentos da deposição WS21.

Uma das características do revestimento WS0CC é que logo após contacto com a esfera, o tom escuro da superfície passava para um tom metálico, como se pode observar na Figura 4-2. Isto deve-se à reorientação das lamelas do revestimento paralelamente à superfície.



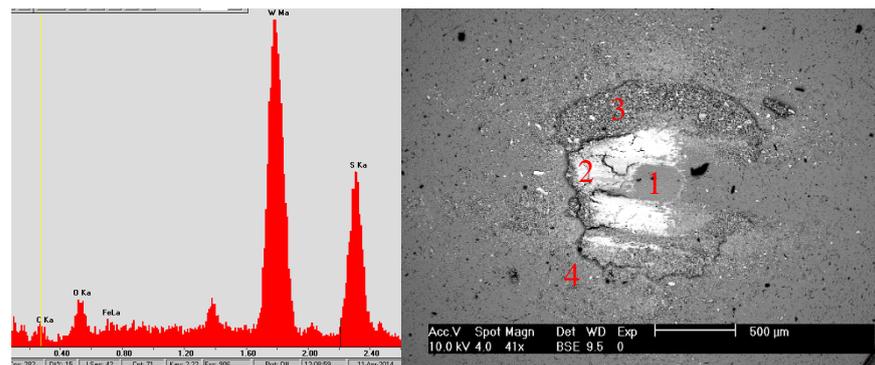
**Figura 4-2** Disco de WS0CC com 3 pistas de desgaste; Pormenor da superfície.

A taxa de desgaste deste revestimento (WS0CC) não mostrou uma variação significativa com o aumento de humidade, porém a profundidade das pistas de desgaste estiveram na ordem dos  $2,75 \mu\text{m}$ , o que indica que não chegou ao substrato. Através da imagem obtida pelo SEM da secção lateral do revestimento pode-se concluir que há uma oxidação da pista de desgaste e a presença de Cr no espectro que corrobora uma baixa espessura do filme remanescente, como se pode observar na Figura 4-3. Apesar disso não existe nenhuma variação visível no gráfico de evolução do coeficiente de atrito (Figura 4-1).



**Figura 4-3** Secção lateral do revestimento WSOCC; Pista de desgaste do mesmo revestimento e perfil lateral após ensaio com 23% Hr; Espectroscopia EDS do revestimento e da zona escura da pista de desgaste.

Nos pinos após ensaio observou-se que o 3º corpo apresenta 4 zonas distintas. A zona de contacto (1), a zona de ataque (2), a zona de partículas aglomeradas (3) e a zona de partículas dispersas (4), representadas na Figura 4-4. Estas zonas apesar exibirem aspetos distintos, quando analisadas por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) observou-se que tinham todas constituições semelhantes com a existência de tungsténio, enxofre e uma pequena concentração de oxigénio. O carbono detetado (Figura 4-4) é apenas residual, não sendo de todo necessário considerar como interveniente nestes ensaios e pode ser proveniente de contaminação, por exemplo do aço.



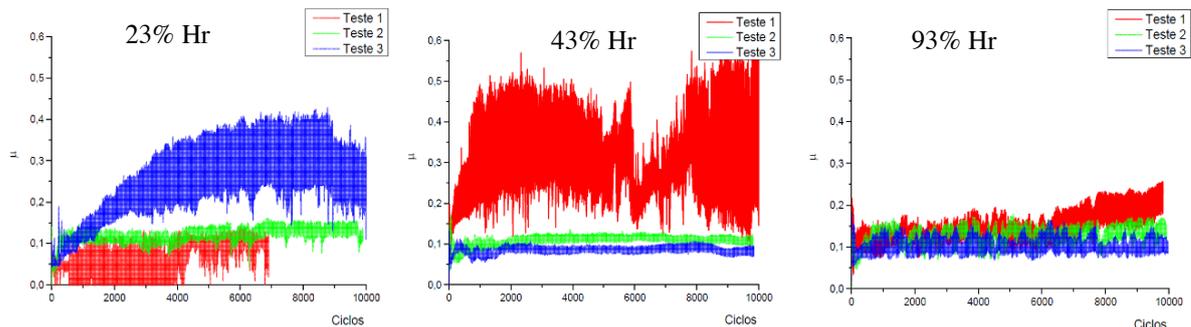
**Figura 4-4** Pino com 3º corpo do ensaio WSOCC a 93% HR, imagem de SEM (BSE) e constituintes do 3º corpo.

Os resultados obtidos nos ensaios efetuados a este revestimento mostram coeficientes de atrito semelhantes de outros resultados efetuados por outros autores porem a nível de taxa de desgaste foi ligeiramente inferior [ 7 ].

#### 4.1.1.2. Deposição WS14 (Filme WS28CC e WS30CP)

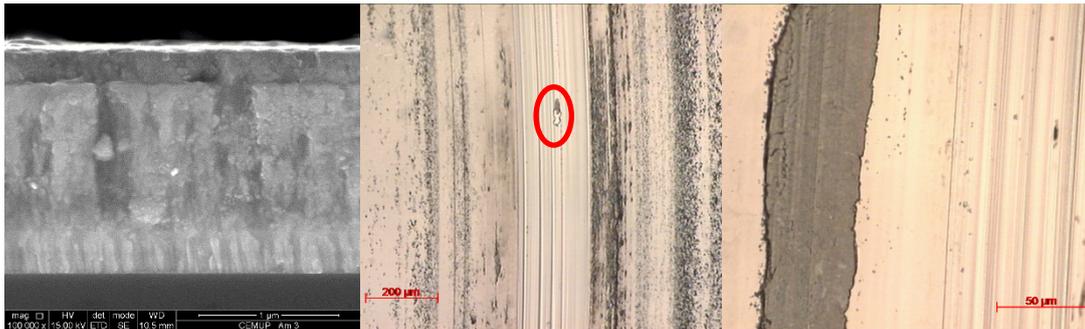
Esta deposição também obteve resultados diferentes entre a periferia e o centro, sendo que por um lado o filme da periferia falhou após alguns ciclos para as diferentes condições de ensaio e a do centro apresentou valores de taxa de desgaste e coeficientes de atrito semelhantes com a repetição dos ensaios para as mesmas condições de ensaio, com a exceção de 2 ensaios.

Estes ensaios podem ser visualizados na Figura 4-5 no teste 3 23% Hr (a azul no gráfico 23% Hr) e no teste 1 a 43% Hr (a vermelho no gráfico 43% Hr).



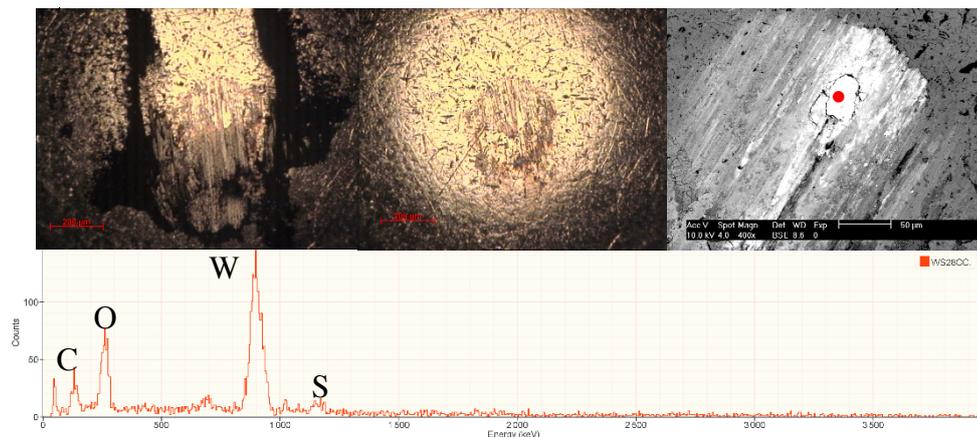
**Figura 4-5** Gráficos da evolução do coeficiente de atrito ao longo do ensaio do revestimento WS28CC.

Estes resultados devem-se em parte, ao mesmo problema do revestimento da periferia desta deposição com a existência de camadas distintas, de estruturas com pequenas diferenças de morfologia e ainda a existência de zonas com pequenas diferenças de constituição, como é visível com acesso ao SEM da CEMUP com acesso a imagem BSED, porém o principal problema nestes dois casos foi a existência de falhas adesivas na zona central de contato, visível na Figura 4-6. Porém nos restantes testes também se observou este tipo de problemas. Em alguns dos ensaios apareceram defeitos fora pista de ensaio sofrendo uma delaminação da superfície do revestimento, tal como também aconteceu ao revestimento WS32CC.



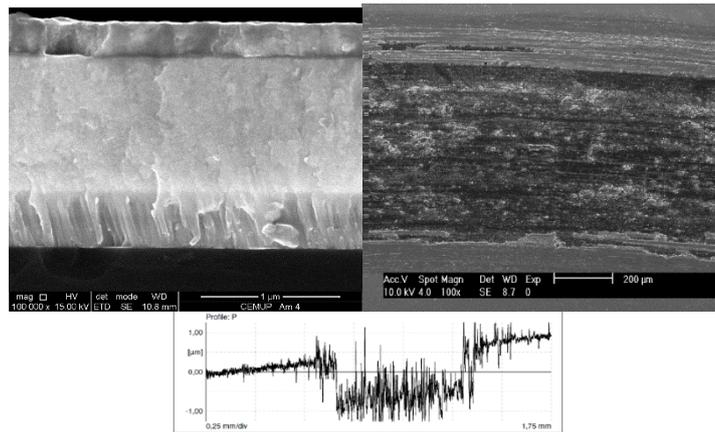
**Figura 4-6** Imagem de SEM da estrutura transversal do revestimento WS28CC; Pista de desgaste do teste 3 a 23% Hr com falha adesiva visível no centro; Pormenor ao lado da pista de desgaste de delaminação do revestimento após o teste 3 a 93% Hr.

Apesar dos defeitos visíveis no disco revestido após os ensaios o desgaste dos pinos foi baixo. Este baixo desgaste deve-se à formação do 3º corpo, dado que este funciona como uma camada protetora da superfície do contra corpo. Como se observa na Figura 4-7, o desgaste da esfera é diminuto já que no meio da zona desgastada ainda é possível observar defeitos já existentes, indicando que a profundidade dos sulcos não ultrapassa esses defeitos. Analisado por EDS o 3º corpo apresenta uma constituição como a apresentada na Figura 4-7, com a presença de oxigénio e tungsténio, com carbono e com vestígios de enxofre.



**Figura 4-7** Pino após ensaio (teste 3 93% Hr WS28CC) com 3º corpo e limpo; Imagem de SEM do pino após ensaio (teste 1 43% Hr WS28CC); Espectroscopia EDS da zona clara da imagem de SEM.

Uma das causas para a falha do revestimento da periferia foi a baixa adesão que foi observada no teste de adesão de 7,85N, porém, neste revestimento foi visto que na sua secção transversal existiu a formação de camadas, como pode ser observado na Figura 4-8. Essa formação de camadas pode indicar zonas de separação ou de estruturas distintas que podem provocar a baixa adesão do revestimento.

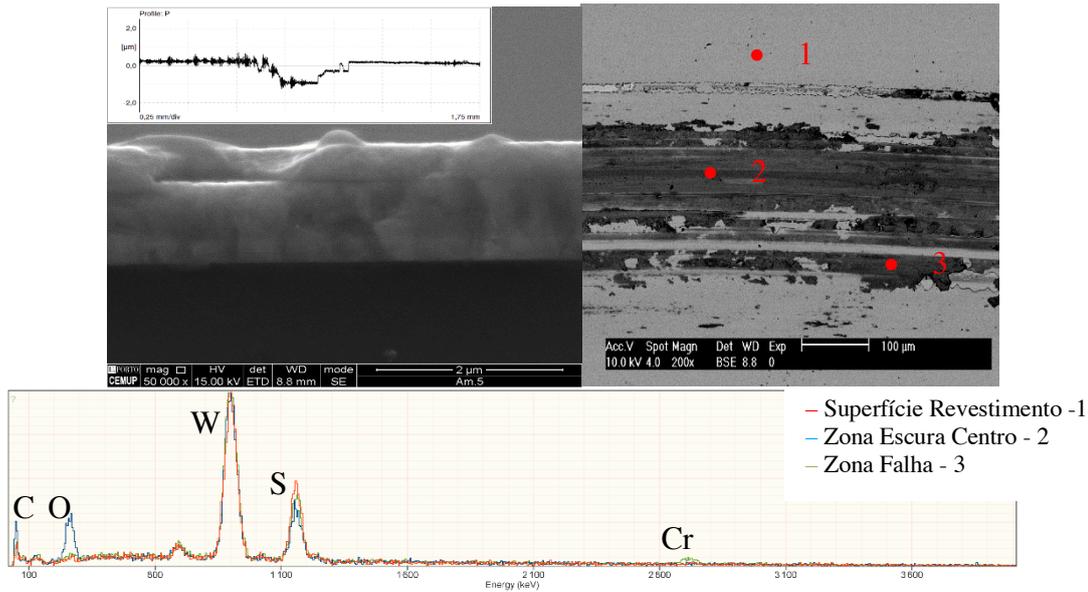


**Figura 4-8** Estrutura do revestimento WS30CP à esquerda; Perfil de desgaste de um ensaio com 23% Hr em baixo; Pista de desgaste do ensaio a 23% Hr.

Por observação em SEM foi possível analisar que o revestimento sofria delaminação mas que com os ciclos de ensaio efetuados, não chegava ao substrato. Isto porque não se observou contagens de ferro significativas com o uso do EDS do SEM. O que acontece é que o filme saltava e ficava apenas a intercâmara de cromo. Também foi observado que nessas zonas ricas em cromo existia muito oxigénio. Na Figura 4-8 é possível observar a intercâmara na pista de desgaste (zonas a cinzento escuro), e algumas partículas de filme aderentes.

#### 4.1.1.3. Deposição WS18 (Filme WS32CC e WS38CP)

Os revestimentos desta deposição apresentaram vários problemas durante os ensaios, quer a deposição central quer a da periferia. Isto deve-se a dois motivos, o primeiro devido à baixa adesão do filme, que foi uma das causas para a falha do revestimento na periferia, e a segunda foi a formação de interfaces em diferentes zonas do filme durante a deposição. Depois de cada ensaio foi possível observar que o perfil de desgaste encontrava-se com zonas bem definidas, que coincidem com as camadas existentes no filme, como se pode visualizar na Figura 4-9.



**Figura 4-9** Estrutura dos revestimentos (WS32CC à esquerda com um perfil de desgaste de um ensaio com 43% Hr; Pista de desgaste do ensaio com imagem do SEM)

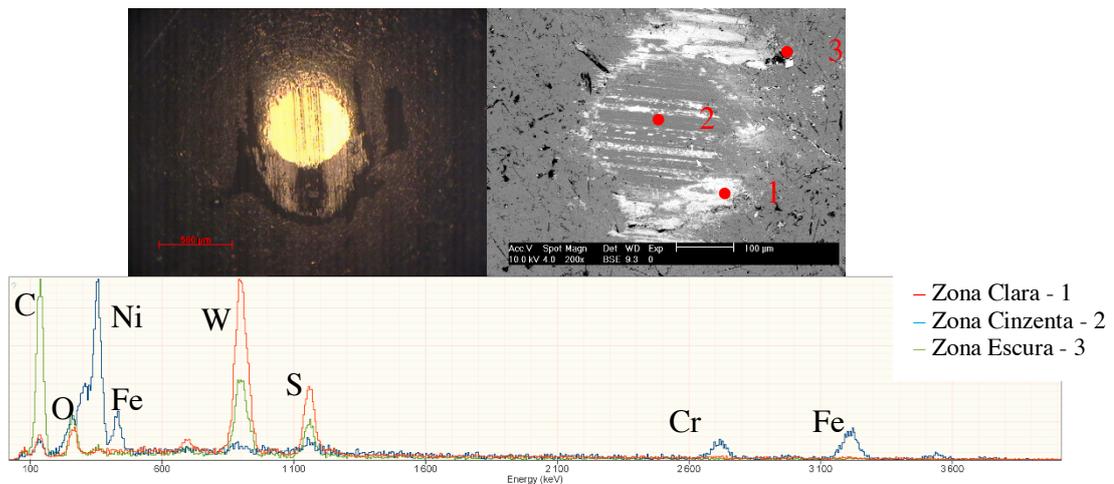
Para além disso, no revestimento do centro (WS32CC) também se observou que as camadas do filme observadas na figura anterior sofreram delaminação com a constituição semelhante à do revestimento mas com aparecimento de crómio indicando a proximidade com a intercâmara. Com este problema a repetição de ensaios na mesma amostra encontrou-se limitada e podendo até influenciar os resultados nos ensaios seguintes. Foi o que aconteceu com o ensaio de 43% Hr. Com isto foi impossível realizar a repetição de ensaios para poder ter uma amostra de resultados para comparação. Pela Figura 4-10 é possível observar como ficou o disco após 5 ensaios com as zonas de delaminação em redor das pistas.



**Figura 4-10** Imagem de SEM de pormenor de zona laminada; Foto do Disco após 5 ensaios com superfície laminada; Gráfico com a evolução média do coeficiente de atrito dos ensaios realizados no revestimento.

A composição do 3º corpo nos pinos era constituída por três tipos de composições distintas. Na Figura 4-11 é possível visualizar essas zonas. A zona clara é constituída maioritariamente por tungsténio, enxofre e com vestígios de carbono e oxigénio, a zona cinzenta constituída por vestígios de revestimento e do material do pino e por fim,

zonas escuras onde o elemento maioritário é o carbono seguido de tungstênio e enxofre e com vestígios de oxigênio. O níquel visível pertence ao material existente no pino.

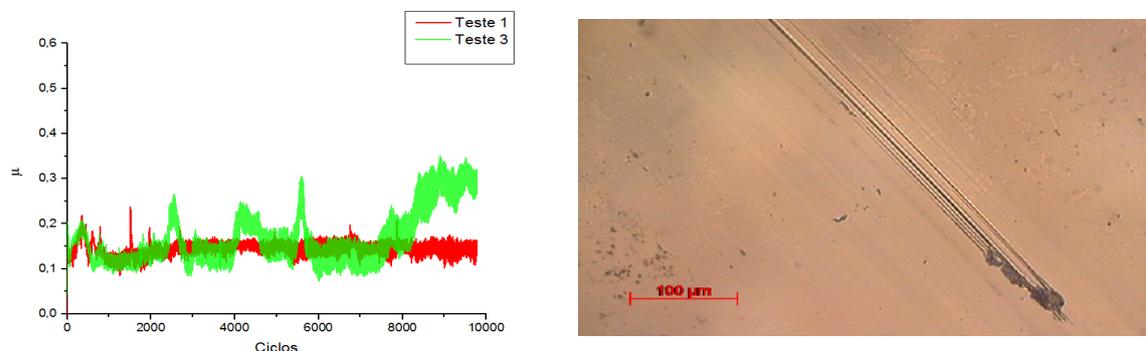


**Figura 4-11** Imagem do pino após o teste 1 93% do revestimento WS32CC; Imagem de SEM onde foi efetuada a espectroscopia EDS.

#### 4.1.1.4. Deposição WS28 (Filme WS49CC e WS52CP)

Ambos filmes desta deposição obtiveram taxas de desgaste da mesma ordem de grandeza ( $10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$ ).

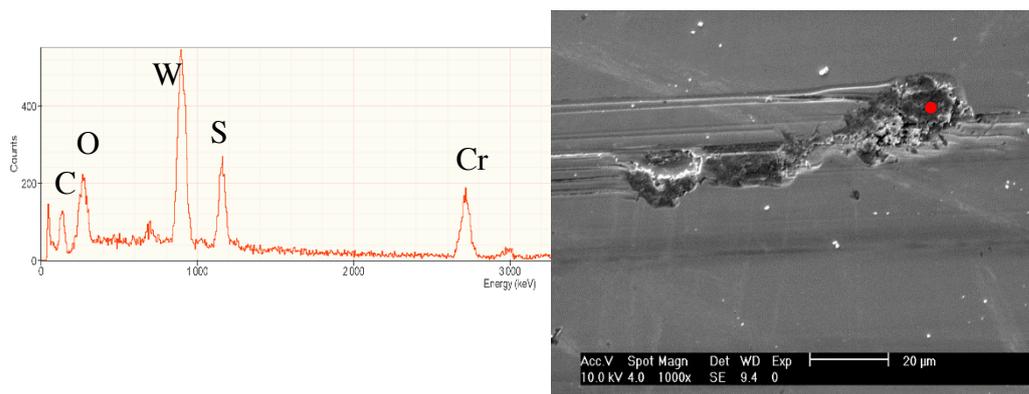
Em alguns ensaios em diferentes humidades foi observado que no revestimento do centro desta deposição (WS49CC) apareceram defeitos na pista de desgaste. A presença de defeitos pontuais na pista de desgaste, como pode observar na Figura 4-12, estão na origem das oscilações do atrito que se observaram durante o ensaio. Uma possível explicação deste comportamento é a possível influência destes defeitos na formação e remoção do 3º corpo durante o ensaio [ 21 ]. Nos ensaios em que a pista de desgaste não apresentava este tipo de defeitos, o atrito manteve-se estável durante todo o ensaio tal como se pode observar na Figura 4-12 (a vermelho).



**Figura 4-12** Gráfico com dois ensaios do revestimento WS49CC (Teste 1 e 3 a 43% Hr). Defeito na pista de desgaste após um ensaio do mesmo revestimento mas com 10000 ciclos, 5N e 23% Hr.

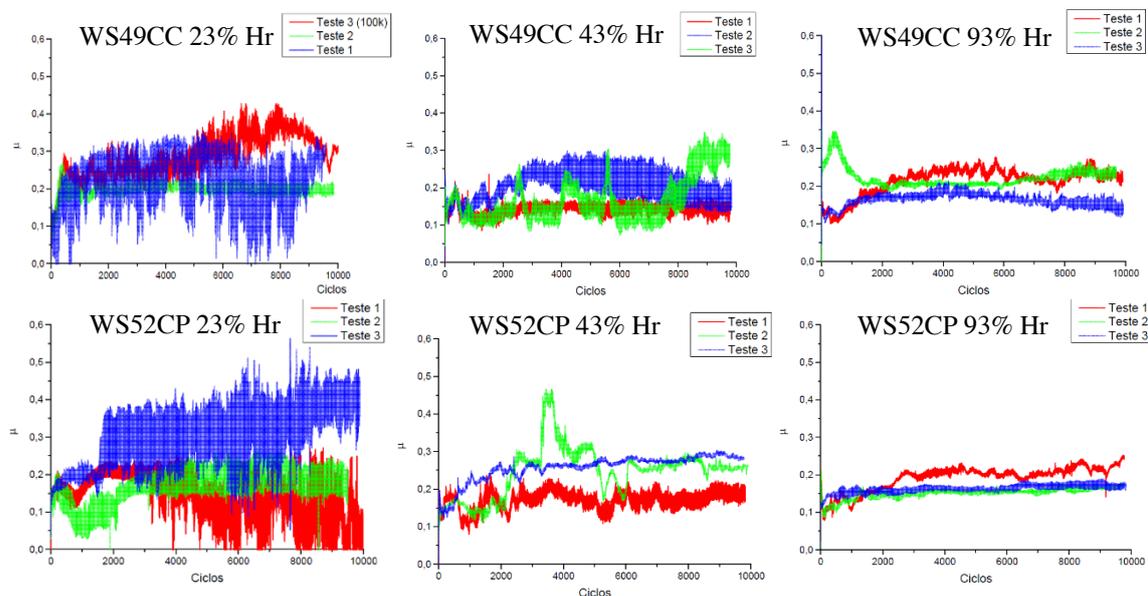
Com recurso à caracterização por EDS (Figura 4-13) verificou-se que esses defeitos contêm crómio, que significa que possa ter existido uma falha adesiva do

revestimento na intercamada no local do defeito. Porém a camada de transferência criada no decurso do ensaio, pode ser depositada no defeito.



**Figura 4-13** Gráfico dos elementos existentes no defeito da pista do revestimento WS49CC (10000 ciclos, 5N e 43% Hr). Posição do detetor no defeito na pista de desgaste.

Foi observado que nesta deposição quer na periferia como no centro a evolução do coeficiente de atrito ao longo do ensaio eram mais estáveis com o aumento de humidade, tal como é apresentado na Figura 4-14. Este comportamento também se observou nos outros filmes com elevado teor de carbono, e apresenta um comportamento semelhante a filmes DLC (*Diamond Like Carbon*) [ 22 ].



**Figura 4-14** Gráficos da evolução do coeficiente de atrito dos ensaios realizados nos revestimentos da deposição WS28.

O revestimento WS52CP, não apresentou nenhuma falha de adesão durante os ensaios, porém existiram algumas variações de resultados de coeficiente de atrito em diferentes ensaios com as mesmas condições. Apesar das pistas de desgaste após o ensaio não apresentarem defeitos visíveis superficialmente, dois ensaios em condições de humidade diferentes (teste 2 43% Hr e teste 3 23% Hr) apresentaram a formação de partículas de

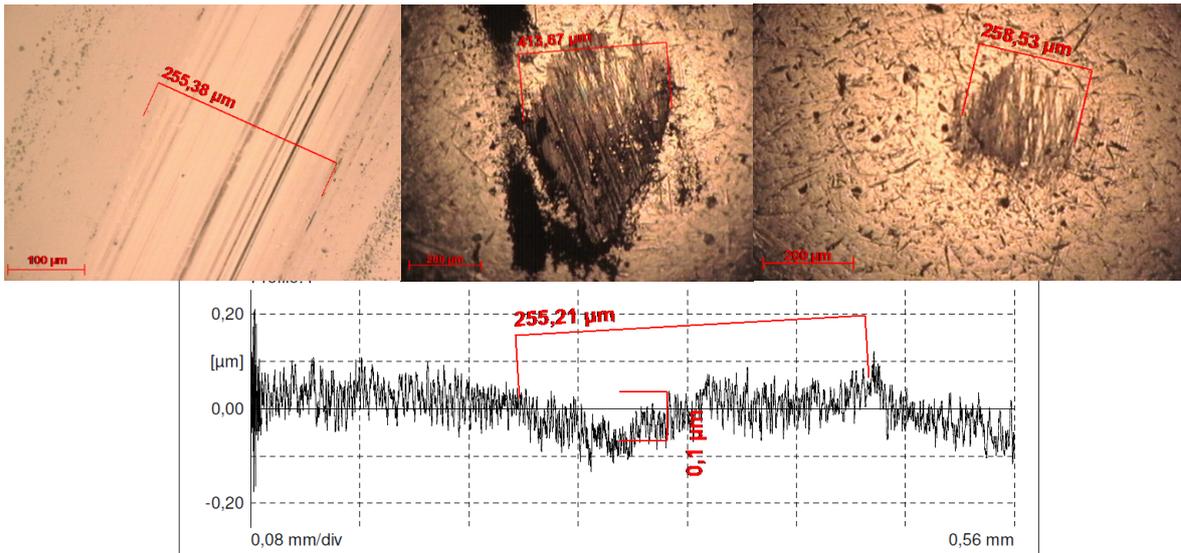
desgaste cilíndricas como se pode visualizar na Figura 4-15. Verificou-se que quando existia a formação deste tipo de partículas não existe a formação de 3º corpo no pino da mesma forma do que nos outros ensaios, tal como é possível verificar na Figura 4-15. Nesta figura é possível observar que na zona onde existiu formação de partículas cilíndricas (zona esquerda do pino e direita da pista) não existiu a criação de 3º corpo como a que esta bem explicita na zona central e à direita do pino.



**Figura 4-15** Imagens de microscopia ótica após o teste 2 a 43% de humidade do revestimento WS52CP. Primeira do disco a segunda do pino e a terceira a combinação das duas primeiras onde se verifica que a zona que não tem 3º corpo é a zona de formação de partículas cilíndricas.

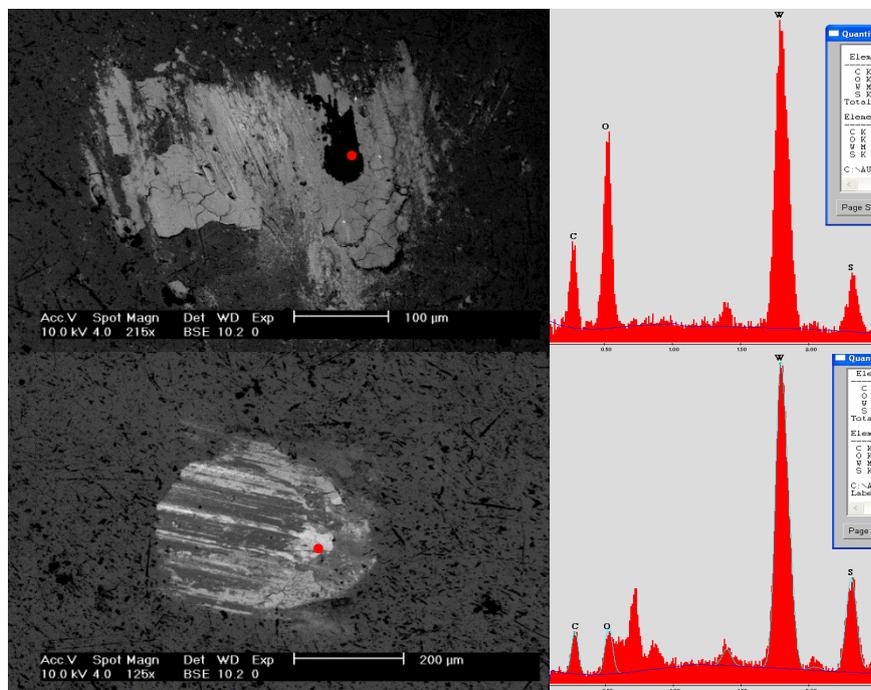
#### 4.1.1.5. Filmes WS27 (WS56CC e WS59CP)

Os resultados destes revestimentos foram semelhantes aos dos da deposição WS28 porém não apresentaram defeitos de adesão em nenhum dos ensaios realizados. Com exceção do revestimento WS56CC na condição de 23% Hr a média da taxa de desgaste para estes filmes foram inferiores de todos os outros testes realizados. Através da visualização por microscópio e por rugosímetro das pistas de desgaste destes revestimentos foi possível observar que após os ensaios a profundidade da pista de desgaste andou entre os 100 nm e 300 nm e que a largura da pista era semelhante à largura da superfície desgastada do pino, tal como é possível observar na Figura 4-16.



**Figura 4-16** Pista de desgaste do teste 2 a 93% Hr do Revestimento WS59CP; Pino desse ensaio com 3º corpo; Pino após limpeza das partículas; Perfil de desgaste desse ensaio.

Com auxílio de espectrografia EDS foi observado que a pista de desgaste dos revestimentos não tinham diferença quantificável de elementos quando comparado com o revestimento. No entanto nos pinos foi observado que no 3º corpo existe oxigénio tal como pode ser observado na Figura 4-17, zonas ricas em óxidos e zonas que se assemelham ao revestimento mas com maior concentração de oxigénio e por vezes contagens de elementos pertencentes ao material do pino.

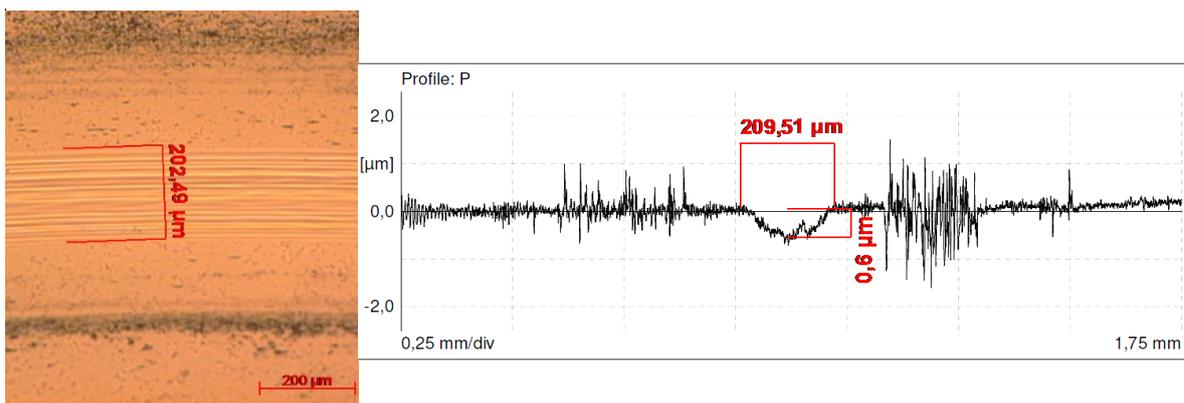


**Figura 4-17** Imagens de SEM com espectrografia EDS ao lado. Em cima do teste 1 23% Hr do revestimento WS56CC e em baixo do teste 1 23% Hr do revestimento da periferia WS59CP.

#### 4.1.2. $L = 5 \text{ N}$ , $v = 0,1 \text{ m/s}$ , 100000 ciclos

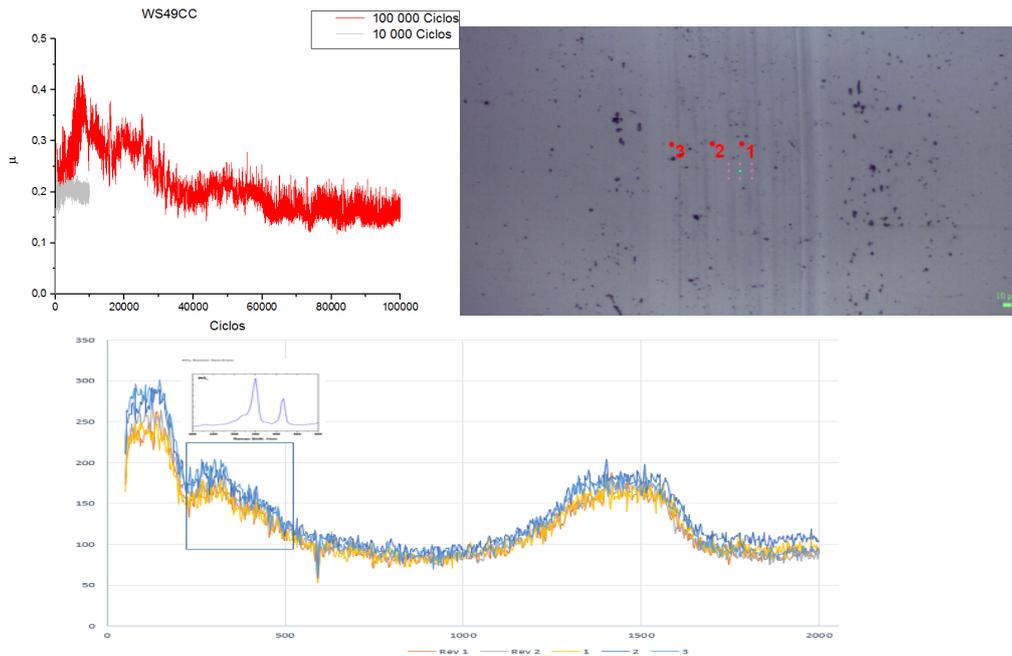
Este foi um ensaio para o revestimento WS49CC, realizado com uma carga normal de 5N, com uma duração de 100000 ciclos, uma velocidade de 0,1 m/s e com um raio de 12 mm. O pino utilizado como contra corpo foi o mesmo dos outros ensaios, uma esfera de aço 316L de 5 mm de raio. Foi realizado com uma humidade relativa de 23%. Este ensaio teve como objetivo observar se um teste de longa duração modificava o comportamento do revestimento e se com este número de ciclos iria falhar.

Após o ensaio foi visualizado que a taxa de desgaste foi de  $7,10 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N.m})$  sendo esta ligeiramente inferior aos outros ensaios realizados com as mesmas condições de ensaio mas de apenas 10000 ciclos. Apesar da duração deste ensaio e a distância percorrida equivalente de 7684 m nestas condições de contato, a profundidade de desgaste alcançada foi de cerca de  $0,6 \mu\text{m}$ , tal como pode ser visualizado na Figura 4-18.



**Figura 4-18** Pista de desgaste do teste de 100000 ciclos do revestimento WS49CC observado por microscópio e rugosímetro.

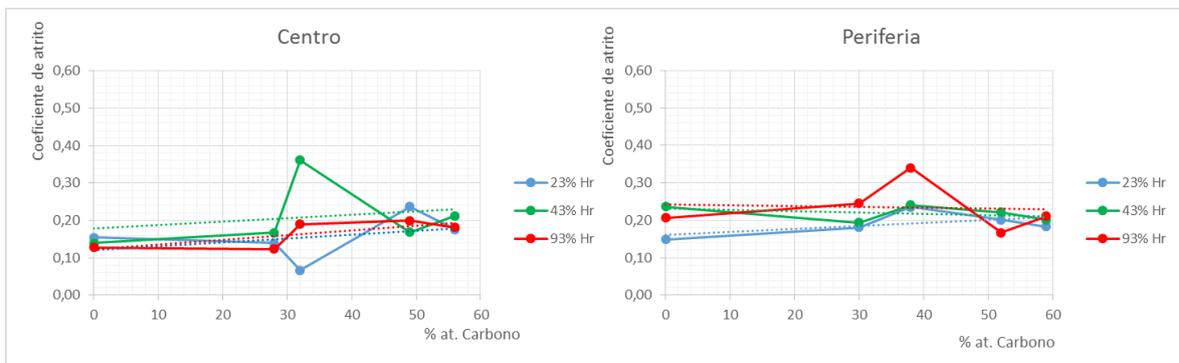
A variação do coeficiente de atrito ao longo do ensaio poderá ter sido causada pela existência de defeitos durante o ensaio, da mesma forma que foi observado para outros ensaios deste revestimento, porem após uma visualização através do microscópio ótico, por SEM e por análise Raman não foi possível retirar nenhum motivo da variação do coeficiente de atrito. Para além disso através do uso da análise por espectroscopia Raman visualizou-se que nessa zona de desgaste não existiu uma variação da estrutura do revestimento evidente, indicando que não existiu na zona uma formação de uma tribocamada distinta da superfície do filme original, tal como se pode visualizar na Figura 4-19, com o gráfico de espectroscopia com 5 pontos diferentes de ensaio, 2 do revestimento e 3 da pista de desgaste.



**Figura 4-19** Gráfico da evolução do coeficiente de atrito no ensaio de 100000 ciclos e comparação com um ensaio de 10000 ciclos; Zona de ensaio do Raman; Gráfico de intensidade Raman com diferentes pontos para comparação.

## 4.2. Discussão resultados

Os valores de coeficiente de atrito médio das repetições obtidos nos ensaios podem ser observados na Figura 4-20.



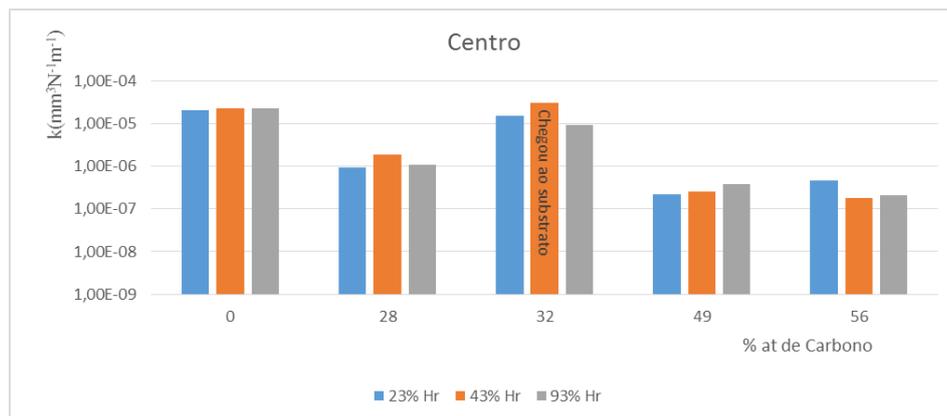
**Figura 4-20** Gráficos da evolução do coeficiente de atrito médio dos ensaios em relação à concentração de carbono e da humidade relativa.

Os valores apresentados para o coeficiente de atrito dos revestimentos que chegaram ao substrato pelo aparecimento de falhas adesivas são calculados até aos valores antes subirem para o valor característico de aço com aço de 0,5 a 0,8 [ 23 ]. Valor semelhante pode ser observado no gráfico do centro da Figura 4-20, em que o revestimento WS32CC teve um aumento de coeficiente de atrito rápido até aos 0,7. Ainda nessa figura é possível

visualizar que com o aumento de concentração de carbono o existe um ligeiro aumento de coeficiente de atrito nos revestimentos do centro.

Na Tabela 9 do Anexo C é possível observar todos os valores obtidos de coeficiente de atrito dos diferentes ensaios realizados, como se pode observar não foi possível repetir o número de vezes pretendidas dos ensaios para todas as amostras em estudo devido a falhas de adesão dos revestimentos tal como no caso da deposição WS32CC. Em relação ao rácio de S/W não foi visível nenhum comportamento distinto com a diferença de posição, apesar de noutras situações ser visto que o coeficiente de atrito tem um comportamento inversamente proporcional com o aumento do rácio de S/W, isto é com o aumento do rácio de S/W o coeficiente de atrito baixa [ 24 ].

Após os ensaios foi possível observar que para as deposições da periferia de 0% a 38% de carbono, nestas condições de ensaio, não são ideais pelo que o revestimento falha após um número pequeno de ciclos, este comportamento tribológico foi influenciado pela falta de adesão dos revestimentos, tendo como valor máximo de adesão de 7,85N para o revestimento WS30CP. Esta foi uma das causas observadas também para o mau comportamento tribológico nos ensaios do revestimento WS32CC do centro. Outra conclusão que se retirou dos ensaios é que a diminuição da razão de S/W (isto é das amostras depositadas do centro para a periferia), diminui a taxa de desgaste para as duas deposições com mais carbono (49-52 e 56-59). A taxa de desgaste dos discos pode ser observada pelos na Figura 4-21 e na Figura 4-22. Todos os valores obtidos encontram-se no Anexo D.



**Figura 4-21** Coeficiente de desgaste dos revestimentos do centro após ensaios pino-disco.

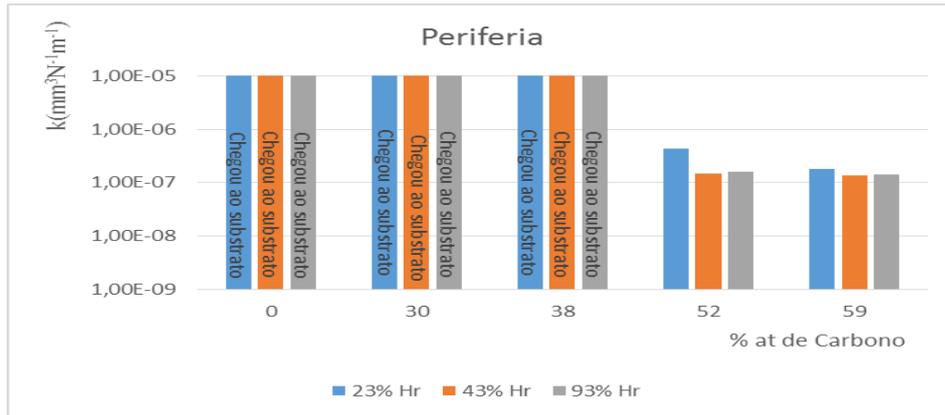


Figura 4-22 Coeficiente de desgaste dos revestimentos da periferia após ensaios pino-disco.

Em relação aos pinos a taxa de desgaste após os ensaios possuíram valores baixos indicando que o 3º corpo formado na interface de contato funcionou como proteção para a esfera. Desta forma é possível dizer que o desgaste observado é influenciado diretamente pela criação e desaparecimento durante o ensaio como indicado anteriormente. Os valores apresentados na Figura 4-23 e na Figura 4-24 são valores aproximados da taxa de desgaste do pino. Os valores obtidos podem ser visualizados no Anexo E.

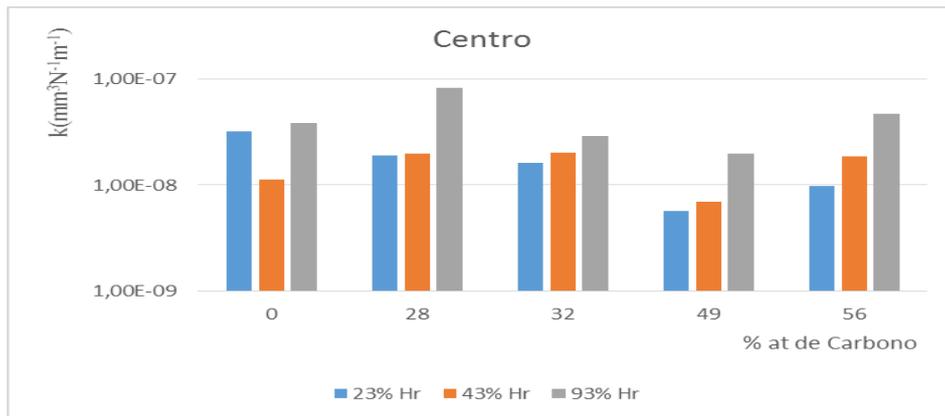


Figura 4-23 Coeficiente de desgaste médio dos pinos do centro após ensaios pino-disco.

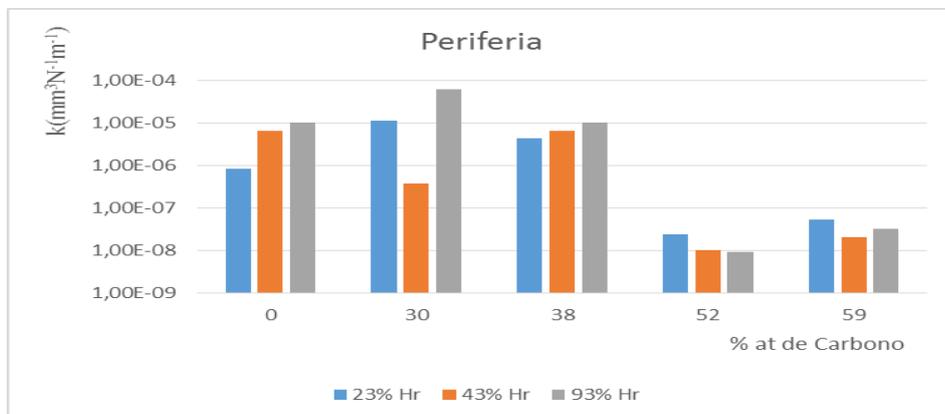
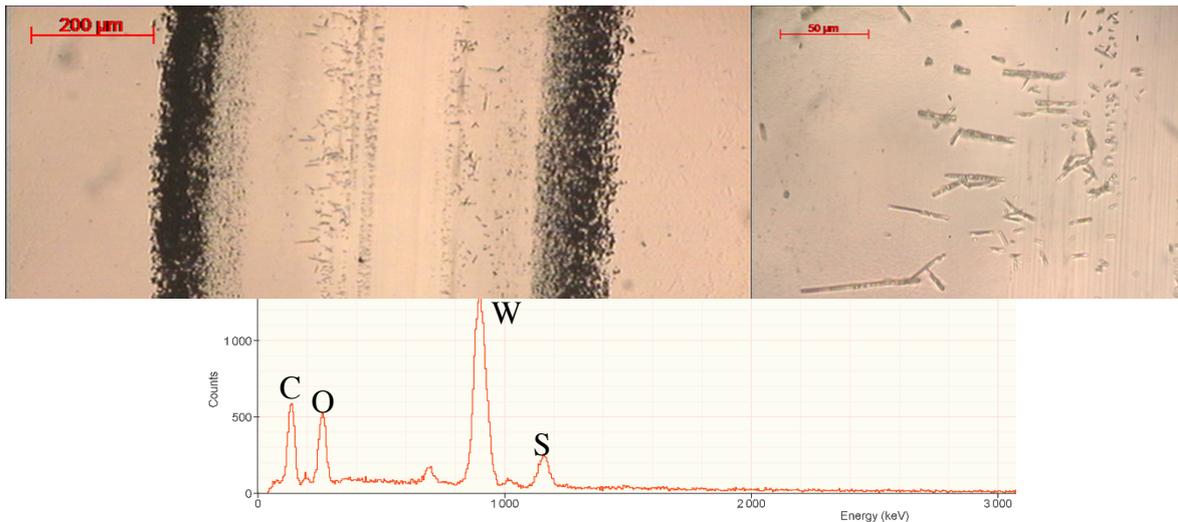


Figura 4-24 Coeficiente de desgaste médio dos pinos da periferia após ensaios pino-disco.

Na realização de alguns ensaios foi observada a formação de partículas cilíndricas visíveis na pista de desgaste na Figura 4-25. Este tipo de partículas foi observado com outros revestimentos e teores de humidade. Este tipo de partículas também foram observadas por outros autores para revestimentos do sistema W-C-S, o aparecimento destas partículas está relacionado com um coeficiente de atrito na ordem dos 0,3 [ 22 ]. Por EDS observou-se que os principais elementos constituintes são: tungsténio, enxofre, carbono e oxigénio (Figura 4-25). O tamanho destas partículas varia entre os 10µm e os 40µm de comprimento e 2µm e 3µm de espessura. Estas medições são semelhantes as medidas pelo sistema W-C-S, e também aconteceram aleatoriamente com diferentes condições de ensaio e em revestimentos diferentes (os ensaios onde se observou esse tipo de partículas são apresentados na Tabela 6). Uma das causas do aparecimento pode ter sido pela contaminação na superfície e promovendo a formação deste tipo de partículas. Como no processo de preparação do ensaio procedeu-se sempre à limpeza da amostra e do pino, não existiu contaminação propositada das superfícies. Este tipo de partículas é formado com o rolamento das partículas mais macias na superfície de deslizamento [ 21 ].

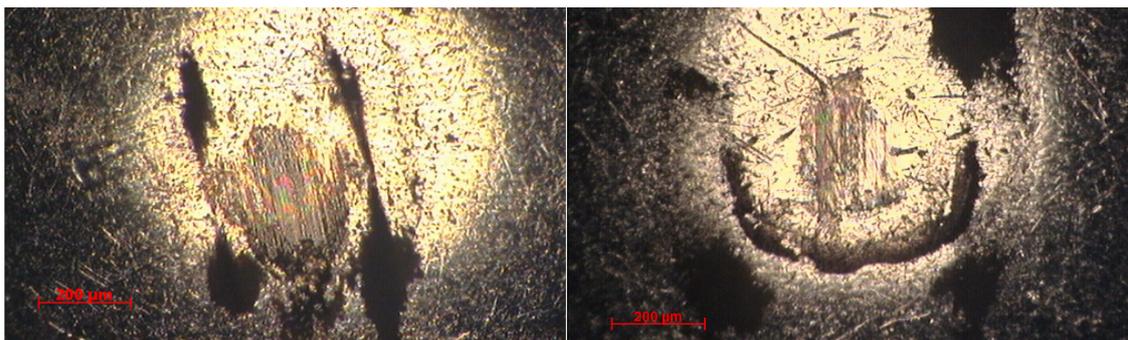
Apesar do que foi referido anteriormente, os ensaios apresentam resultados tribológicos semelhantes aos ensaios realizados nas mesmas condições, com a exceção do ensaio do revestimento de WS52CP a 23% Hr que apresentou um coeficiente de atrito superior aos outros realizados e a sua taxa de desgaste foi de  $3 \times 10^{-7} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  superior aos outros ensaios realizados do mesmo revestimento com as mesmas condições de ensaio. Esta diferença entre os valores dos coeficientes de atrito e de taxa de desgaste pode ser devida à existência deste tipo de partículas não possibilitando a formação do 3º corpo na zona de contato do pino de forma idêntica ao que se observou noutros ensaios do mesmo revestimento com as mesmas condições de humidade, tal como se pode observar na Figura 4-26.



**Figura 4-25** Pista de desgaste do revestimento WS52CP depois de um ensaio com 23% Hr; Pormenor das partículas de desgaste formadas; Espectro de EDS de uma partícula.

**Tabela 6** Ensaios que apresentaram partículas de desgaste cilíndricas na superfície.

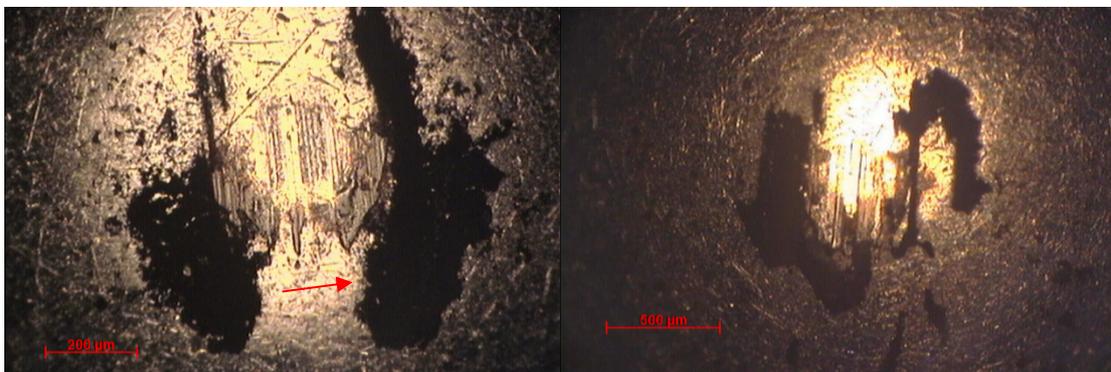
Deposição	Amostra	Humidade relativa no ensaio [%]	Coefficient e de atrito	Taxa de desgaste [mm <sup>3</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]
WS28	WS52CP	23	0,299	6,46×10 <sup>-7</sup>
		43	0,244	ND
WS27	WS56CC	43	0,225	1,22×10 <sup>-7</sup>
	WS59CP	23	0,223	1,49×10 <sup>-7</sup>



**Figura 4-26** Comparação entre dois pinos após o ensaio com o revestimento WS52CP a 23% Hr. Na imagem da esquerda a pista não apresentou formação de partículas cilíndricas, à direita formou esse tipo de partículas de desgaste.

Com a repetição dos ensaios mais do que uma vez para as mesmas condições, verificou-se que existem variações nos resultados de coeficiente de atrito com as mesmas condições de ensaio. Para os vários revestimentos testados, obtiveram-se variações do atrito médio dos 2 aos 75% em relação ao valor médio para as várias repetições efetuadas com as mesmas condições de ensaio (Anexo C). Através da totalidade dos valores das variações para cada conjunto de ensaios com as mesmas condições de ensaio para cada revestimento, foi possível calcular por sua vez a sua média da variação total de resultados na globalidade que foi menor do que 36%. Uma vez que os procedimentos para a realização dos ensaios foram idênticas, uma das causas desta variação, é aleatoriedade na formação de 3º corpo e o seu efeito do raio utilizado no ensaio. Para raios pequenos foi visualizado uma maior existência de 3º corpo na zona exterior na zona de contato, pela Figura 4-27 na zona indicada pela circunferência. Isto indica um movimento preferencial das partículas de desgaste para essa zona, onde o mesmo não se observa para raios superiores.

Para os ensaios em que existiu uma grande variação do coeficiente de atrito médio para as repetições dos ensaios com as mesmas condições de humidade foram observados defeitos pontuais nas pistas de desgaste que influenciaram a formação do 3º corpo como também outros problemas já referidos neste capítulo, que também afetaram essa variação total.



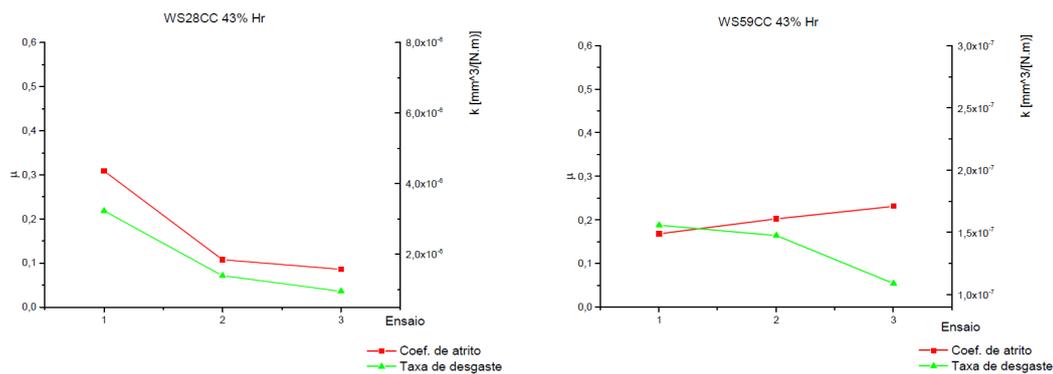
**Figura 4-27** Comparação entre dois pinos após o ensaio com o revestimento WS28CC a 43% Hr. Na imagem da esquerda é do teste 3 realizado a 5mm de raio com maior acumulação de 3º corpo na parte exterior da zona de contato e à direita o teste 1 a 18mm onde não foi observado o mesmo comportamento.

Para a taxa de desgaste também foi observada uma variação de valores entre as várias repetições dos ensaios com as mesmas condições. Neste estudo não se procedeu à análise do desgaste na fase inicial, porém, é de esperar que esta seja superior nesta fase normalmente denominada por *running in* onde a taxa de desgaste inicial é mais acentuada e decresce com o aumento do número de ciclos [ 7 ]. Foi possível observar que para os ensaios realizados no revestimento WS49CC a 23% Hr, a taxa de desgaste para 100000 ciclos é

menor em cerca de 85% da taxa de desgaste obtida noutra ensaio de 10000 ciclos (Anexo D), o que está em acordo com o que se encontra na literatura.

Para as variações destes valores podem também contribuir os erros associados à medição do volume de desgaste, dado que para muitos dos casos o seu valor ser baixo e assim de difícil definição da secção transversal, o que pode contribuir de um modo assinalável para a determinação da taxa de desgaste. Neste caso, para a avaliação da taxa de desgaste entre ensaios realizados com as mesmas condições para o mesmo revestimento, as variações da taxa de desgaste estão compreendidas entre 13% a 85% em relação ao valor médio para cada revestimento e para cada uma das condições de ensaio testadas. O valor médio global de todas as variações para a taxa de desgaste ficou na ordem dos 53%.

No que se refere à análise do comportamento tribológico dos revestimentos, da análise conjunta dos valores do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste, observou-se que para alguns dos revestimentos o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste variavam com a mesma tendência, isto é, para as várias repetições efetuadas com as mesmas condições de ensaio, um aumento do atrito corresponde também a um aumento da taxa de desgaste, no entanto existiram revestimentos em que este comportamento não se verificou. Deste modo não se pode afirmar que haja uma relação direta entre o aumento do coeficiente de atrito e a taxa de desgaste. Seria desta forma necessário realizar mais ensaios para verificar o comportamento destas propriedades, de modo a obter dados estatísticos suficientes para eliminar a influência dos defeitos pontuais que ocorrem na pista de desgaste e que influenciam de uma forma assinalável o coeficiente de atrito (Figura 4-28).

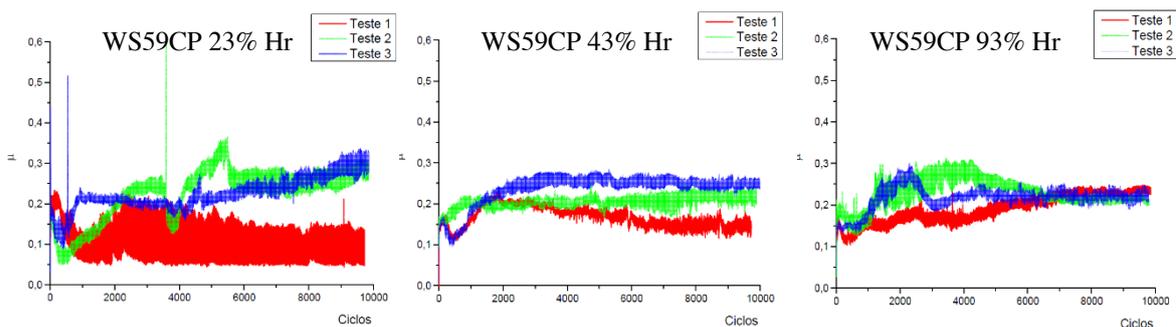


**Figura 4-28** Comparação entre a evolução do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste com a repetição dos ensaios. É possível observar que estes dois ensaios tiveram comportamentos inversos do valor de coeficiente de atrito em relação à taxa de desgaste.

De facto, com as condições de ensaio escolhidas, foi observado que o revestimento com menor concentração de dopante (WS28CC), tem uma maior taxa de desgaste, apresentando de uma forma geral um coeficiente de atrito menor. Este

comportamento pode estar associado na maior facilidade da reorientação dos planos basais da estrutura  $WS_2$  na superfície de contato que facilita o escorregamento para os revestimentos com baixa concentração de dopante [ 25 ], porém também permite a difusão de oxigênio e de humidade pela estrutura lamelar deste tipo de revestimento e também apresentam menor resistência mecânica (menor dureza). Como o desgaste está associado à oxidação juntamente com as propriedades mecânicas dos revestimentos, é de esperar o aumento da taxa de desgaste e do coeficiente de atrito para os revestimentos com baixo teor de dopante como também se junta as condições de armazenamento das amostras [ 26 ]. O mesmo não foi observado para os revestimentos com maior concentração de dopante, tal como o ensaio de 100000 ciclos do revestimento WS49CC, onde se observou por espectroscopia Raman dos vários pontos da pista de desgaste que era semelhante ao resto da superfície da amostra.

Em relação ao comportamento tribológico com as diferentes condições de humidade não se verificou nenhuma tendência significativa de aumento ou diminuição da taxa de desgaste ou do coeficiente de atrito, isso pode ser devido às características do revestimento durante os ensaios referidos anteriormente, mas também à influência do carbono para valores mais elevados de humidade. Os revestimentos de DLC não hidrogenados na presença de ambientes húmidos apresentaram resultados de coeficiente de atrito com amplitudes menores e mais estáveis [ 27 ]. O mesmo foi visualizado para os ensaios com maior teor de humidade e mesmo para os de humidade 43%, tal como pode ser visualizado na Figura 4-29.



**Figura 4-29** Gráficos da evolução do coeficiente de atrito durante os ensaios do revestimento WS59CP.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho incidiu no estudo tribológico de revestimentos auto lubrificantes do grupo dos dicalcogenetos de metais de transição em diferentes condições de ensaio. Estes revestimentos eram constituídos por WS<sub>2</sub> com e sem dopagem de carbono e depositados em duas distâncias distintas obtendo rácios de S/W diferentes. Através do decurso do trabalho foi possível retirar as seguintes conclusões:

- O aumento de humidade nos ensaios de deslizamento unidirecional aumenta a estabilidade do coeficiente de atrito durante o ensaio com menor amplitude de oscilação;
- Os revestimentos com baixo teor de carbono e com um rácio de S/W baixo têm um mau comportamento tribológico e sofrem falhas adesivas;
- Para teores mais elevados de carbono dos revestimentos observou-se que nos revestimentos com a razão mais baixa de S/W têm menor taxas de desgaste;
- A formação de partículas de desgaste nas superfícies em contacto tem um papel importante no comportamento tribológico e é uma das principais causas da variação existente nos ensaios;

A compreensão do comportamento deste tipo de revestimentos poderá ser completada por trabalhos futuros, quer pela verificação dos resultados obtidos ao longo deste trabalho por repetição dos ensaios com as mesmas condições, quer por outros tipos de ensaios tribológicos, tal como ensaios de deslizamento bidirecional (SRV), entre outros.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [ 1 ] CAI, M., GUO, R., ZHOU, F., & LIU, W. (Dezembro de 2013). Lubricating a bright future: Lubrication contribution to energy. *Science China* 56.
- [ 2 ] Dudder, G. J., Zhao, X., Krick, B., Sawyer, W. G., & Perry, S. S. (2011). Environmental Effects on the Tribology and Microstructure of MoS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Films. *Tribology Letter* 42, pp. 203-213.
- [ 3 ] Bhushan, B. (2000). *Modern Tribology Handbook, Two Volume Set*. CRC Press.
- [ 4 ] W., S. G., & W., B. A. (2001). *Engineering Tribology 2nd edition*. Butterworth - Heinemann.
- [ 5 ] Mattox, D. M. (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publications.
- [ 6 ] A.A., V., C., M., & S.M., A. (2014). Hard Coatings with High Temperature Adaptive Lubrication and Contact Thermal Management:. *Surface & Coatings Technology*.
- [ 7 ] Polcar, T., & Cavaleiro, A. (2011). Review on self-lubricant transition metal dichalcogenide nanocomposite coatings alloyed with carbon. *Surface & Coatings Technology* 206, pp. 686-695.
- [ 8 ] Polcar, T., Nossa, A., Evaristo, M., & Cavaleiro, A. (2007). Nanocomposit Coatings of Carbon-Based and Transition Metal Dichalcogenides Phases: A Review. *Rev.Adv.Mater.Sci.* 15, pp. 118-126.
- [ 9 ] Granta Design Limited. (2011). CES Edupack 2011.
- [ 10 ] Gahr, K.-H. Z. (1987). *Microstructure and Wear of Materials*. Elsevier.
- [ 11 ] International Center for Diffraction Data (ICCD). (s.d.). *ICCD card 84-2417*. Pennsylvania.
- [ 12 ] Lauwerens, W., Wang, U. J., Navratil, J., Wieërs, E., D'haen, J., Stals, L. M., . . . Bruynseraede, Y. (2000). Humidity resistant MoS films prepared by pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 131, pp. 216-221.
- [ 13 ] Nossa, A., & Cavaleiro, A. (Agosto de 2004). Chemical and physical characterization of C(N)-doped W-S sputtered films. *Journal of Materials Research, Volume 19, Número 8*, pp. 2356-2365 .
- [ 14 ] MatWeb, LLC. (03 de Março de 2014). *MatWeb*. Obtido de MatWeb: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=d0b0a51bff894778a97f5b72e7317d85&ckck=1>
- [ 15 ] AZoM.com Limited. (23 de Junho de 2014). *AZoM.com*. Obtido de AZoM.com: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6174>
- [ 16 ] Petersen, K. E. (1982). Silicon as a Mechanical Material. *Proceedings of the IEEE, vol.70, No 5*.
- [ 17 ] North American Stainless. (s.d.). *AISI 316L*.
- [ 18 ] Greenspan, L. (Janeiro de 1977). Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 81, pp. 89-96.
- [ 19 ] RS. (11 de 2011). Instruction Leaflet. V8833.

- 
- [ 20 ] "Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus". (Maio de 2000). *Norma ASTM, G 99-95a*.
- [ 21 ] Wu, J.-H., Sanghavi, M., Sanders, J., Voevodin, A., Zabinski, J., & Rigney, D. (2003). Sliding behavior of multifunctional composite coatings. *Wear* 255, pp. 859 -868.
- [ 22 ] Tanaka, A., Nishibori, T., Suzuki, M., & Maekawa, K. (2003). Tribological properties of DLC films deposited using various precursors under different humidity conditions. *Diamond and Related Materials* 12, pp. 2066-2071.
- [ 23 ] The Engineering Toolbox. (05 de Julho de 2014). Obtido de Engineering Toolbox: [http://www.engineeringtoolbox.com/friction-coefficients-d\\_778.html](http://www.engineeringtoolbox.com/friction-coefficients-d_778.html)
- [ 24 ] Du, G., Ba, D., Tan, Z., & Liu, K. (2012). Research on frictional behavior of tungsten disulfide thin films prepared by RF magnetron sputtering on restles steel. *Physics Procedia* 32, pp. 532-538.
- [ 25 ] Mikhailov, S., Savan, A., Pflüger, E., L., K., R., H., M., S., & Van Swygenhover, H. (1998). Morphology and tribological properties of metal (oxide)-MoS<sub>2</sub> nanostructured multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology* 105, pp. 175-183.
- [ 26 ] Xu, S., Gao, X., Sun, J., Hu, M., Wang, D., Jiang, D., . . . Liu, W. (2014). Comparative study of moisture corrosion to WS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>/Cu multilayer films. *Surface & Coatings Technology* 247, pp. 30-38.
- [ 27 ] Andersson, J., Erck, R. A., & Erdemir, A. (2003). Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres. *Wear* 254 , pp. 1070–1075.
- [ 28 ] Dettogni, M. A. (2010). *Principais Mecanismos de Desgaste e Avaliação de Diferentes Ligas para Corpos Moedores*. Universidade Federal de Ouro Preto.
- [ 29 ] S., K. H., & L., B. D. (2014). Surface and Subsurface Contributions of Oxidation and Moisture. *Tribol Lett* 53, pp. 329–336.
- [ 30 ] M K Impex Canada. (29 de Junho de 2014). *Lower Friction*. Obtido de <http://lowerfriction.com/pdf/8.pdf>
- [ 31 ] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeg, K., Kis, A., N.Coleman, J., & S.Strano, M. (6 de Novembro de 2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, pp. 699-712.

## ANEXO A

**Tabela 7** Tipo de mecanismos usados para lubrificação solida de alta temperatura tipicamente usados [ 6 ].

Mecanismo adaptativo	Temperatura típica de funcionamento no ar (°C)	Exemplo de materiais	Vantagens	Problemas
Transição de estrutura com formação de planos basais hexagonais	<300	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , grafite; DLC (sp <sup>3</sup> → sp <sup>2</sup> ) a-C, a-C:H com carbonetos e nitretos de metal; MoS <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MoS <sub>2</sub> com óxidos e nitretos	Atrito e taxa de desgaste baixo;	Oxidação a temperaturas elevadas
Difusão de metais dúcteis para a superfície de contato	300-500	Ag e Au na matriz de ZrO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiN, CrN, VN, TaN, Mo <sub>2</sub> N, NbN	Oxidação estável Auto regulação da temperatura	Difusão rápida do metal lubrificante esvazia o reservatório
Formação na superfície de um óxido lubrificante	500-1000	Fases Magnéli: - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , - WO <sub>3</sub> , PbO, ZnO Óxidos duplos: -molibdato de prata, -vanadato de prata, -niobato de prata -tantalato de prata; Vidro de silicato: - Cs <sub>2</sub> MoOS <sub>3</sub> - Cs <sub>2</sub> WOS <sub>3</sub>	Fornece lubrificação líquida Ambiente fornece oxigénio Pista de desgaste com auto reparação	Abrasão a baixa temperatura Extrusão do lubrificante da zona de contato pela carga aplicada

## ANEXO B

**Tabela 8** Propriedades Físicas e técnicas [ 30 ].

<b>Propriedades</b>	<b>Bissulfato de tungsténio (WS<sub>2</sub>)</b>	<b>Bissulfato de molibdénio (MoS<sub>2</sub>)</b>
Cor	Cinzento prata	Cinzento prata azulado
Aparência	Sólido cristalino	Sólido cristalino
Temperatura de fusão	1250 °C; Decompõe 1260 °C	1185 °C Decompõe
Temperatura de evaporação	-	450 °C
Densidade	7500 Kg.m <sup>-3</sup>	5060 Kg.m <sup>-3</sup>
Peso molecular	248	160,08
Estabilidade térmica no ar	Coefficiente de atrito <0,1 até aos 594 °C	Coefficiente de atrito <0,1 até aos 316 °C 0,5 até aos 594 °C
Estabilidade térmica em argon	Coefficiente de atrito <0,1 até aos 815 °C	Coefficiente de atrito <0,1 até aos 482 °C
Temperatura de lubrificação	Ambiente: de -273 °C até 650 °C Vácuo: de -188 °C até 1316 °C	Ambiente: de -185 °C até 350 °C Vácuo: de -185 °C até 1100 °C

## ANEXO C

**Tabela 9** Valores de coeficiente de atrito obtidos após os ensaios.

Amostra	HR	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio padrão	Variação [%]
WS0CC	23%	0,154			0,154		
	43%	0,139			0,139		
	93%	0,127			0,127		
WS0CP	23%	0,149			0,149		
	43%	0,237			0,237		
	93%	0,206			0,206		
WS28CC	23%	0,061	0,121	0,237	0,140	0,07300	74,27
	43%	0,308	0,108	0,086	0,167	0,10014	72,14
	93%	0,146	0,127	0,098	0,124	0,01956	32,62
WS30CP	23%	0,181			0,181		
	43%	0,193			0,193		
	93%	0,245			0,245		
WS32CC	23%	0,067	0,066		0,067	0,00045	1,35
	43%	0,360			0,360		
	93%	0,190			0,190		
WS38CP	23%	0,236			0,236		
	43%	0,241			0,241		
	93%	0,341			0,341		
WS49CC	23%	0,226	0,198	0,287	0,237	0,03687	30,77
	43%	0,143	0,201	0,160	0,168	0,02415	28,57
	93%	0,209	0,224	0,165	0,199	0,02522	26,47
WS52CP	23%	0,147	0,158	0,299	0,201	0,06904	50,71
	43%	0,168	0,244	0,251	0,221	0,03773	33,14
	93%	0,188	0,150	0,163	0,167	0,01591	20,42
WS56CC	23%	0,128	0,146	0,254	0,176	0,05578	49,80
	43%	0,186	0,225	0,225	0,212	0,01844	17,45
	93%	0,186	0,141	0,217	0,181	0,03127	35,14
WS59CP	23%	0,110	0,223	0,218	0,183	0,05222	50,73
	43%	0,169	0,203	0,232	0,201	0,02566	27,09
	93%	0,186	0,230	0,217	0,211	0,01852	19,24

$$\text{Variação [\%]} = \frac{\text{Valor}_{\max} - \text{Valor}_{\min}}{\text{Valor}_{\max}} \times 100$$

## ANEXO D

**Tabela 10** Valores de taxa de desgaste dos discos obtidos após os ensaios.

Amostra	Hr	Taxa desgaste do disco [mm <sup>3</sup> /(N.m)]					
		1	2	3	Média	Desvio	Variação [%]
WS0CC	23%	2,12E-05			2,12E-05		
	43%	2,31E-05			2,31E-05		
	93%	2,27E-05			2,27E-05		
WS0CP	23%	1,37E-03			1,37E-03		
	43%	1,70E-03			1,70E-03		
	93%	7,03E-03			7,03E-03		
WS28CC	23%	6,22E-07	8,40E-07	1,32E-06	9,29E-07	2,94E-07	53,03
	43%	3,23E-06	1,39E-06	9,52E-07	1,86E-06	9,85E-07	70,50
	93%	8,78E-07	1,38E-06	9,41E-07	1,07E-06	2,22E-07	36,24
WS30CP	23%	2,62E-04			2,62E-04		
	43%	1,02E-04			1,02E-04		
	93%	1,92E-04			1,92E-04		
WS32CC	23%	1,52E-05	ND		1,52E-05		
	43%	3,13E-05			3,13E-05		
	93%	9,13E-06			9,13E-06		
WS38CP	23%	2,58E-04			2,58E-04		
	43%	7,53E-05			7,53E-05		
	93%	2,73E-04			2,73E-04		
WS49CC	23%	4,44E-07	1,53E-07	7,09E-08	2,23E-07	1,60E-07	84,02
	43%	2,55E-07	ND	ND	2,55E-07		
	93%	3,96E-07	4,09E-07	3,57E-07	3,87E-07	2,22E-08	12,74
WS52CP	23%	4,45E-07	2,31E-07	6,46E-07	4,41E-07	1,70E-07	64,30
	43%	1,48E-07	ND	ND	1,48E-07		
	93%	1,08E-07	ND	2,07E-07	1,58E-07	4,95E-08	47,81
WS56CC	23%	8,70E-07	3,03E-07	2,53E-07	4,75E-07	2,79E-07	70,86
	43%	2,50E-07	1,22E-07	1,61E-07	1,78E-07	5,32E-08	50,92
	93%	1,73E-07	3,38E-07	1,25E-07	2,12E-07	9,13E-08	62,96
WS59CP	23%	2,89E-07	1,12E-07	1,49E-07	1,83E-07	7,61E-08	61,18
	43%	1,56E-07	1,48E-07	1,09E-07	1,38E-07	2,04E-08	30,04
	93%	1,03E-07	1,81E-07	ND	1,42E-07	3,86E-08	42,71

$$\text{Variação [\%]} = \frac{\text{Valor}_{\max} - \text{Valor}_{\min}}{\text{Valor}_{\max}} \times 100$$

## ANEXO E

**Tabela 11** Valores de taxa de desgaste dos pinos obtidos após os ensaios.

Amostra	Hr	Taxa desgaste do pino [mm <sup>3</sup> /(N.m)]				
		1	2	3	Média	Desvio
WS0CC	23%	3,21E-08			3,21E-08	
	43%	1,13E-08			1,13E-08	
	93%	3,86E-08			3,86E-08	
WS0CP	23%	8,41E-07			8,41E-07	
	43%	6,52E-06			6,52E-06	
	93%	1,01E-05			1,01E-05	
WS28CC	23%	1,81E-08	1,47E-08	2,41E-08	1,90E-08	3,86E-09
	43%	3,07E-09	2,74E-08	2,86E-08	1,97E-08	1,18E-08
	93%	2,93E-08	1,09E-07	1,09E-07	8,24E-08	3,75E-08
WS30CP	23%	1,15E-05			1,15E-05	
	43%	3,86E-07			3,86E-07	
	93%	6,27E-05			6,27E-05	
WS32CC	23%	1,28E-08	1,97E-08		1,63E-08	3,48E-09
	43%	2,00E-08			2,00E-08	
	93%	2,92E-08			2,92E-08	
WS38CP	23%	4,40E-06			4,40E-06	
	43%	6,59E-06			6,59E-06	
	93%	1,01E-05			1,01E-05	
WS49CC	23%	4,53E-09	9,52E-09	2,91E-09	5,65E-09	2,82E-09
	43%	9,54E-09	5,63E-09	5,88E-09	7,02E-09	1,79E-09
	93%	3,38E-09	3,62E-08	ND	1,98E-08	1,64E-08
WS52CP	23%	3,21E-08	1,47E-08	2,40E-08	2,36E-08	7,08E-09
	43%	4,77E-09	1,59E-08	ND	1,03E-08	5,56E-09
	93%	4,77E-09	1,35E-08	ND	9,11E-09	4,34E-09
WS56CC	23%	9,80E-09	9,05E-09	1,07E-08	9,84E-09	6,63E-10
	43%	1,38E-08	2,74E-08	1,46E-08	1,86E-08	6,27E-09
	93%	4,76E-08	4,36E-08	5,00E-08	4,71E-08	2,64E-09
WS59CP	23%	6,15E-08	5,46E-08	4,71E-08	5,44E-08	5,90E-09
	43%	1,66E-08	2,74E-08	1,84E-08	2,08E-08	4,73E-09
	93%	1,69E-08	4,91E-08	ND	3,30E-08	1,61E-08

## ANEXO F

**Tabela 12** Valores de tensões de contato para os revestimentos.

Revestimento	Dureza [GPa]	M. YOUNG [GPa]	Coefficiente de Poisson	E <sub>0</sub> [GPa]	p <sub>0</sub> [N/m <sup>2</sup> ]	a [m]
WS0CC	0,3	45	0,3	49,5	7,23E+08	5,74E-05
WS0CP	6,5	115	0,3	126,4	1,35E+09	4,20E-05
WS28CC	6	107	0,3	117,6	1,29E+09	4,30E-05
WS30CP	8,8	135	0,3	148,4	1,50E+09	3,98E-05
WS32CC	6,5	103	0,3	113,2	1,26E+09	4,36E-05
WS38CP	9	120	0,3	131,9	1,39E+09	4,14E-05
WS49CC	7,2	104	0,3	114,3	1,26E+09	4,35E-05
WS52CP	8,9	117	0,3	128,6	1,37E+09	4,18E-05
WS56CC	9	105	0,3	115,4	1,27E+09	4,33E-05
WS59CP	7,5	118	0,3	129,7	1,38E+09	4,17E-05

**Tabela 13** Valores de apoio ao cálculo das tensões de contato.

Carga [N]	Esfera Aço inox AISI 316L		
	Diâmetro [m]	M. Young [GPa]	Coefficiente de Poisson
5	0,005	193	0,25