

GENESE E ESTABILIDADE DE TRIBOCAMADAS EM LUBRIFICAÇÃO SOLIDA CASO DO PAR DLC-AÇO INOXIDÁVEL*

Diego Berti Salvaro¹

Márcio Silvério²

Cristiano Binder³

Roberto Binder⁴

Renan Schoreder⁵

Deise Rebelo Consoni⁶

Aloisio Nelmo Klein⁷

José Daniel Biasoli de Mello⁸

Resumo

A morfologia, dimensões e composição química de tribocamadas são fortemente dependentes das pressões e temperaturas existentes no contato e oriundas das reações das superfícies entre si, com a atmosfera, com os lubrificantes e contaminantes presentes no contato. No presente artigo foi analisada a formação de tribocamadas em pares DLC-aço inoxidável testados por 180, 500, 1000 e 2500 horas em atmosfera de gás refrigerante R134a sem a presença de óleo lubrificante. A caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) (morfologia e composição química) e interferometria óptica de luz branca (dimensões). Nas análises por MEV-EDS foram identificadas tribocamadas que se apresentaram mais pronunciadas nas superfícies do aço inoxidável sendo as mesmas oriundas de transferências mútuas entre os pares tribológicos bem como oxidação. A espessura das tribocamadas, por sua vez variou de 100 a 500 nm. Os resultados revelam que as tribocamadas são quimicamente estáveis e que suas espessuras não variam significativamente após mil horas de ensaio.

Palavras-chave: Tribologia, tribocamada, Carbono tipo-diamante (DLC).

GENESIS AND STABILITY OF TRIBOLAYERS IN SOLID LUBRICATION: CASE OF PAIR DLC-STAINLESS STEEL

Abstract

The morphology, dimensions and chemical composition of tribolayers strongly depend on the pressures and temperatures acting on the contact. They are formed by reactions between the surfaces in contact with each other as well as with the atmosphere, lubricants and possible contaminants. In this paper the influence of test time (180, 500, 1000 and 2500 h) into the formation and characteristics of tribolayers in pairs DLC-stainless steel tested under refrigerant gas R134a atmosphere without presence of lubricating oil was analyzed. The characterization was performed using scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) (morphology and chemical composition) and white light interferometry (dimensions). The tribolayers thicknesses ranged from 100 to 500 nm and they were composed by elements originated from mutual transfers between the tribological pairs as well as oxides, being more pronounced on the stainless steel surface. The results show that the tribolayers are chemically stable (maintained the same composition over time) and the thickness remained stable after a thousand hours of testing.

Keywords: Tribology, tribolayer, diamond-like carbon (DLC).

¹ Físico, Estudante de mestrado, Laboratório de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

² Engenheiro Mecânico, Mestre, Pesquisador, Laboratório de Tribologia, Embraco, Joinville, SC, Brasil.

³ Engenheiro Químico, Doutor, Pesquisador, Laboratório de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

⁴ Engenheiro Mecânico, Mestre, Pesquisador Senior, Embraco, Joinville, SC, Brasil.

⁵ Engenheiro de Materiais, Mestre, Pesquisador, Embraco, Joinville, SC, Brasil.

⁶ Engenheiro de Materiais, Doutor, Pesquisador, Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

⁷ Físico, Doutor, Professor, Laboratório de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

⁸ Engenheiro Mecânico, Doutor, Professor, Laboratório de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Grande parte da energia gerada no mundo é perdida devido ao atrito e desgaste em sistemas mecânicos. Segundo Jost [1] é possível reduzir essas perdas em até 20% somente aplicando os conhecimentos e técnicas já existentes em tribologia.

A lubrificação fluida é largamente aplicada com objetivo de reduzir atrito e desgaste, entretanto fatores ambientais exercem grande pressão sobre a indústria no sentido de reduzir ou até mesmo eliminar os óleos lubrificantes dos produtos. Além disso existem aplicações onde a presença de óleo é indesejada, como por exemplo, ambientes sob alta temperatura e pressão que podem promover a degradação química do óleo. Sistemas livres de contaminantes para equipamentos farmacêuticos e aplicações em alimentos também são exemplos onde a lubrificação a seco se apresenta potencialmente interessante [2]. Portanto melhorar o desempenho tribológico de elementos mecânicos é pré-requisito para o desenvolvimento de novos produtos e processos de fabricação [3].

Tribosistemas sem óleo apresentam novos desafios para ciência e engenharia de superfícies, impulsionando trabalhos nas áreas de revestimentos e materiais autolubrificantes. Os revestimentos a base de carbono amorfo do tipo diamond-like carbon (DLC) vem sendo uma alternativa em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo revestimento duro para ferramentas, peças automotivas, discos rígidos para computador e sistemas micro/nano-eleto-mecânicos (M/NEMS). Suas aplicações estão associadas principalmente com as propriedades de alta dureza, grande inércia química e lubrificação sólida [4]. Os DLCs não consistem somente em carbono amorfo (a-C) mas também de ligas hidrogenadas (a-C:H), como mostra o diagrama ternário da figura 1, onde diferentes famílias de DLC são caracterizadas pelos percentuais de ligações sp^2 , sp^3 e quantidade de hidrogênio [5]. Além disso, elementos dopantes são incorporados aos DLC para modificar suas propriedades, o silício por exemplo (a-C:H:Si), diminui a energia livre e a tensão residual do revestimento além de modificar seu comportamento tribológico, conferindo-lhe baixo coeficiente de atrito ($<0,1$) e alta resistência ao desgaste sob condições mecânicas moderadas e atmosfera ambiente [6]. Outros elementos dopantes são comuns em DLC como tungstênio, titânio, molibdênio e cromo.

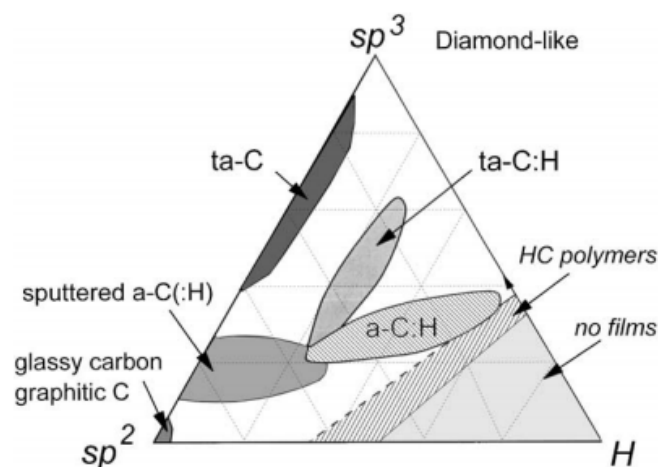


Figura 1. Diagrama de fases ternário para ligas de carbono amorfo hidrogenado [5].

O baixo coeficiente de atrito associado aos DLCs muitas vezes está aliado a formação de tribocamadas que por sua vez são resultado, principalmente, da transferência de material do DLC para o contracorpo (grafitização) [7-8]. A gênese dessas tribocamadas é fortemente dependente da atmosfera do contato, segundo os autores Lifang, Guang, Erdemir, Bindal et al [9,10], no contato do DLC contra aço, o aumento da umidade atmosférica, seja de ar, oxigênio ou nitrogênio reduz o coeficiente de atrito do par. Já em estudo realizado por Mello, Binder et al. [11], foi mostrado que a presença de atmosfera protetiva (gás R600) modifica a estrutura química da tribocamada gerada no contracorpo reduzindo o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste do par DLC/aço AISI 52100. Em outro trabalho realizado por Demas e Polycarpou [12] foram realizados testes do tipo pino-disco com amostras de ferro fundido cinzento, sem lubrificação e em diferentes atmosferas (O₂, CO₂, N₂, Ar e R134a). Em atmosfera de O₂ o desgaste é governado pela oxidação que ocorre na pista de desgaste, enquanto que em ar e R134a ela é acompanhada por uma componente adesiva. Em atmosfera de N₂ o desgaste é dominado pela adesão, ao passo que em CO₂ ocorre um leve polimento na superfície, removendo somente as asperidades, levando ao melhor desempenho tribológico entre as atmosferas testadas.

As tribocamadas possuem dimensões bastante reduzidas, da ordem de nanômetros, esse fator dificulta muito compreender sua formação e estabilização de maneira mais detalhada. Elas se estabelecem na área real de contato, portanto, governam o comportamento tribológico dos tribosistemas. São oriundas de interações físico-químicas entre as superfícies em contato e movimento relativo, que vão desde transferência mútua de materiais, reações com a atmosfera, lubrificantes e contaminantes presentes no contato [13].

A evolução das condições do contato afeta a formação e destruição das tribocamadas, ou seja, as taxas de formação e destruição variam com o decorrer do tempo. Quando essas taxas adquirem valores iguais as tribocamadas alcançam certa estabilidade mecânica, que do ponto de vista do desempenho tribológico, é fundamental para estabilidade do próprio contato tribológico.

Este estudo visa compreender a gênese de formação de tribocamadas formadas no par DLC/aço inoxidável com movimento alternado e atmosfera controlada, bem como avaliar sua estabilidade mecânico-química.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A geometria dos pares tribológicos testados neste trabalho é do tipo camisa pistão cilíndricos, onde a camisa é de aço inoxidável 304 e o pistão de aço AISI 52100 revestido uma camada de nitreto de cromo (CrN) (espessura de 1,5 a 2,0µm) e DLC (~1,0µm). Os testes foram realizados com movimento recíproco, amplitude de 1,7mm e frequência de 350Hz, além disso, a atmosfera do par era composta de gás refrigerante tetrafluoretano (R134a). Foram realizados nove ensaios sendo três com duração de 180 horas e mais dois para cada tempo de 500, 1000 e 2500 horas.

Ao término dos ensaios as peças de aço inoxidável (camisas) foram cortadas para se ter acesso as regiões em contato. As superfícies do corpo e contracorpo foram limpas com algodão e álcool etílico absoluto. Na primeira inspeção a olho nu foi possível observar regiões mais escuras (destaque Figura 2) onde, teoricamente, seria mais fácil encontrar tribocamadas.

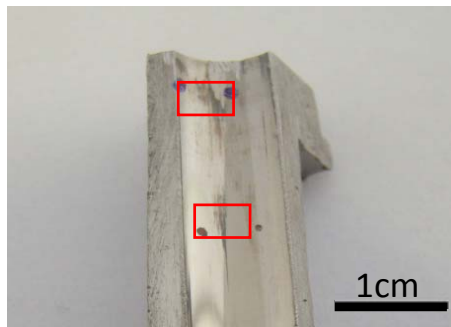


Figura 2. As regiões escuras dentro dos retângulos vermelhos são possíveis tribocamadas na superfície do aço inoxidável.

As peças foram analisadas utilizando MEV (JEOL JSM-6390LV) para obtenção de imagens das tribocamadas com elétrons secundários e retroespalhados.

Para aquisição dos dados da análise dimensional foi utilizado o interferômetro de luz branca (Zygo New View 7300). Já o software MountainsMap® foi empregado para realizar a medição das espessuras médias das tribocamadas, procedimento que consistiu em selecionar duas regiões, uma dentro da tribocamada e outra na superfície bruta da peça, o software então reconhece e calcula a diferença média de altura entre essas duas regiões. Na figura 3 estão dois exemplos de medição da espessura de tribocamada para dois tempos de ensaio (180 e 2500 horas), as regiões indicadas com número 1 são na superfície da peça e com número 2 na tribocamada. As medias foram repetidas cinco vezes em pontos diferentes das tribocamadas.

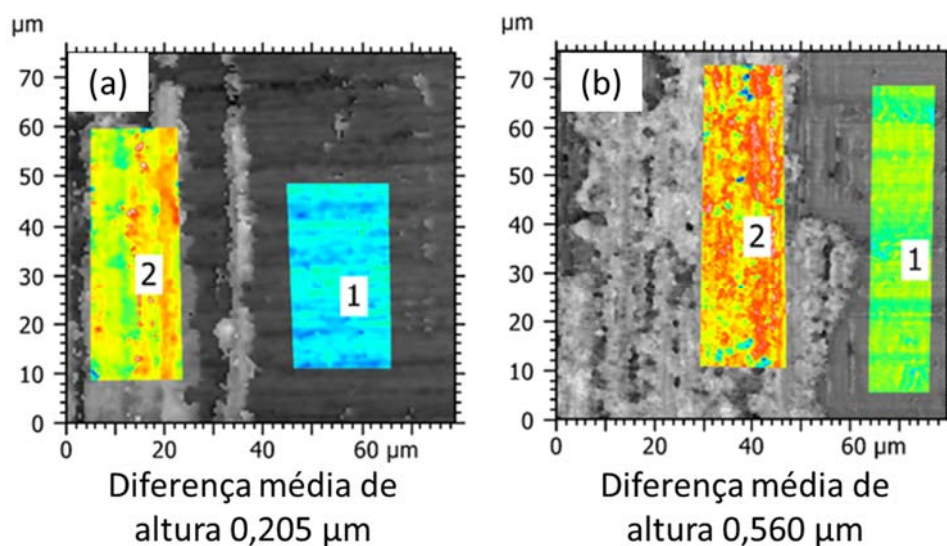


Figura 3. Exemplos de medição da espessura das tribocamadas na superfície do aço inoxidável. (a) 180 horas (b) 2500 horas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MEV e EDS

As figuras 4 e 5 mostram imagens de tribocamadas encontradas no DLC e aço inoxidável respectivamente, nas colunas da direita as imagens foram obtidas com elétrons retroespalhados, que revelam mais as variações de composição química dos materiais.

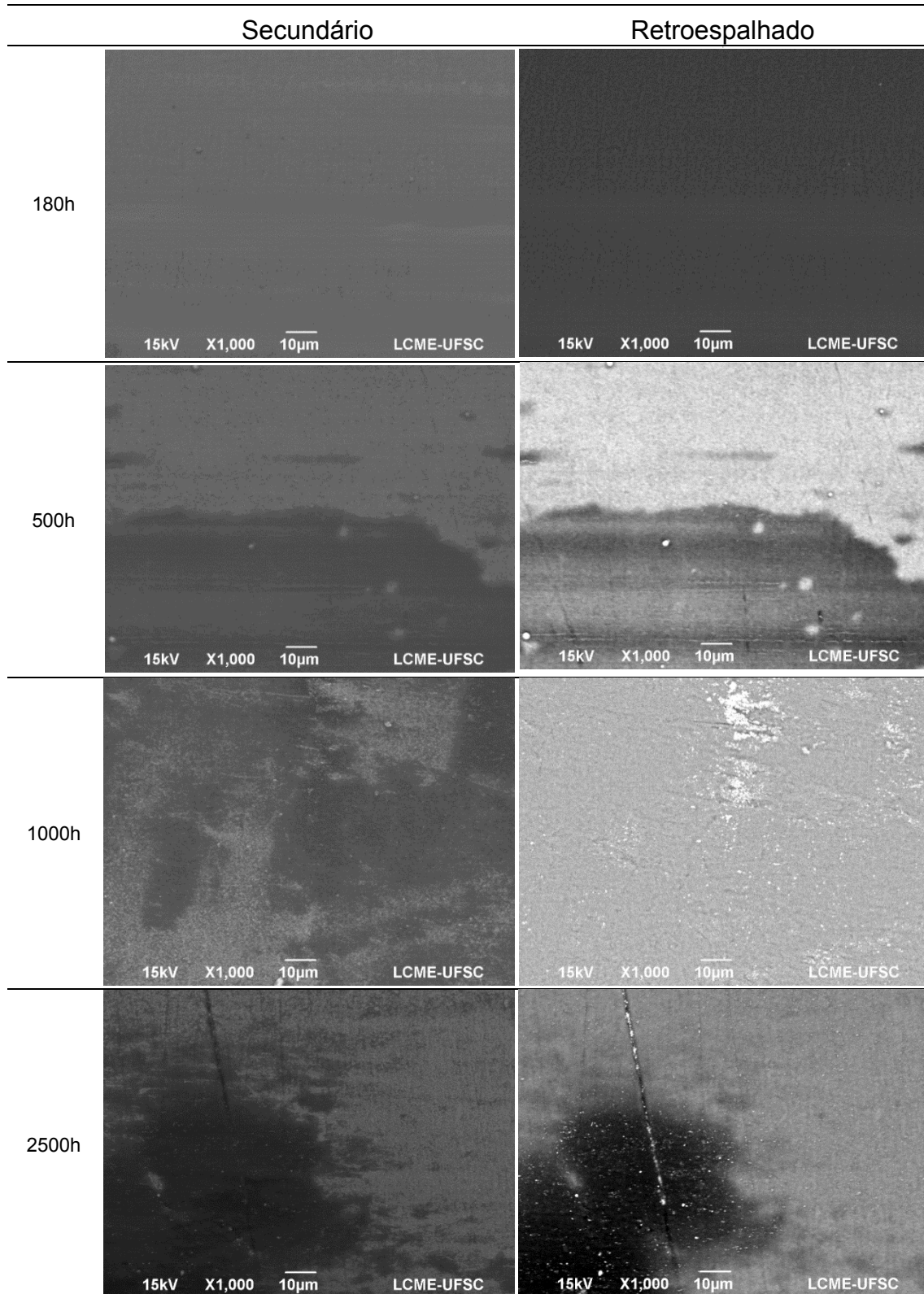


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das tribocamadas encontradas no DLC.

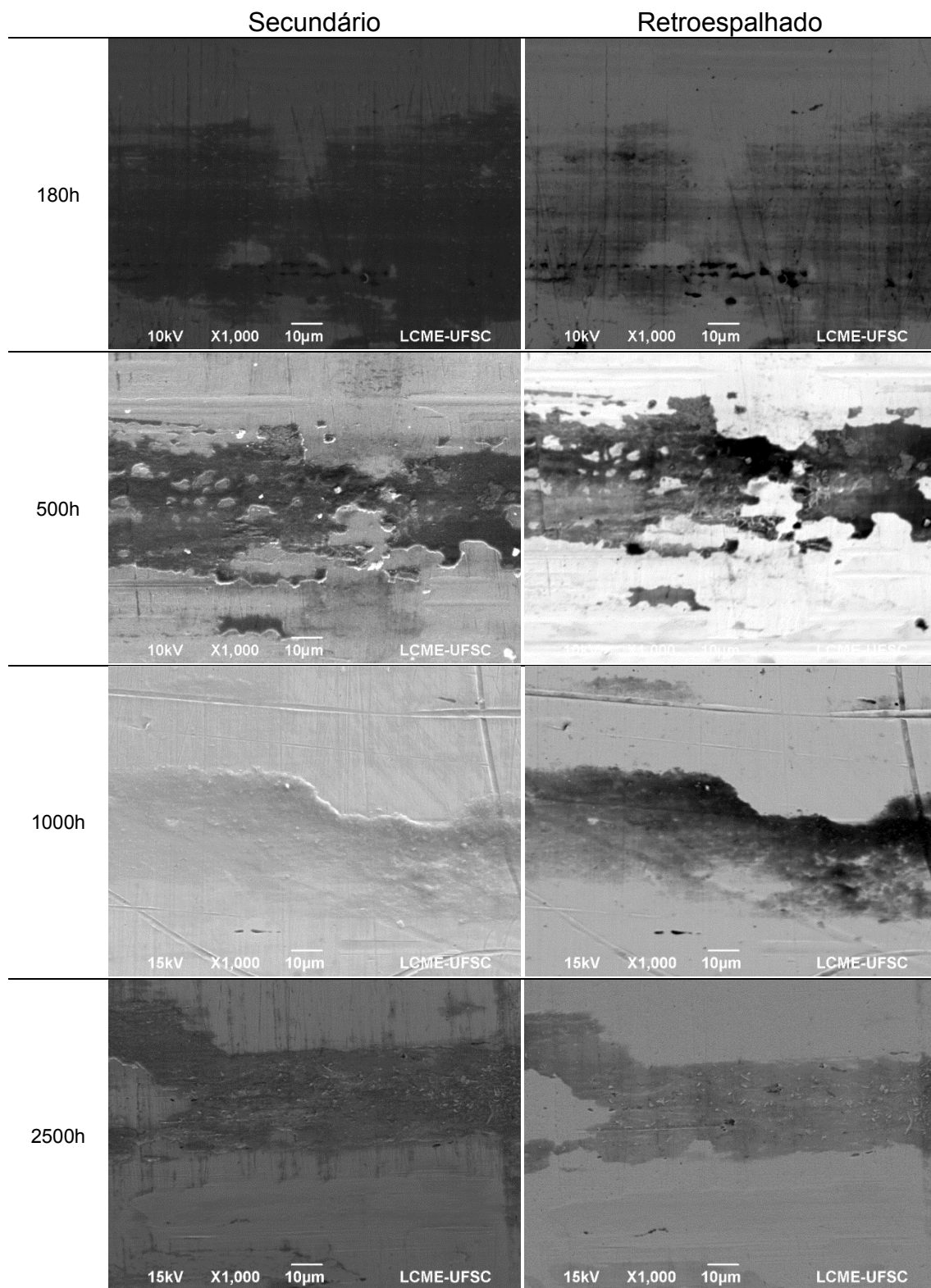


Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das tribocamadas encontradas no aço inoxidável.

Apesar das tribocamadas serem encontradas tanto no corpo quanto no contracorpo, elas se apresentaram mais pronunciadas nas superfícies do aço inoxidável. Nas imagens por elétrons retroespalhados as tribocamadas apresentaram uma tonalidade mais escura que o material original da peça, demonstrando que o número atômico médio das tribocamadas é diferente daquele do aço inoxidável e do DLC. No mesmo sentido, as análises químicas por EDS demonstraram uma variação bastante significativa na concentração de carbono, cromo e oxigênio entre o material de base e as tribocamadas. Esse resultado está demonstrado nas figuras 6 e 7, que apresentam o percentual de concentração de cada elemento químico em relação ao ponto com maior concentração de tal elemento, ou seja, os valores de concentração obtidos nas medições foram divididos pelo maior valor encontrado (normalização). O percentual de carbono sobre o DLC variou muito pouco (Figura 6). Já no aço inoxidável a presença de carbono é marcante nas tribocamadas (figura 7), resultado, provavelmente, da transferência de material vindo do DLC. A presença do oxigênio nessas tribocamadas também demonstra a formação de óxidos, ficando de acordo com os resultados de Wu, Pai e Hon [14]. No uso da técnica de EDS em filmes finos o substrato tem influência direta nos resultados devido a penetração do feixe de elétrons nas camadas subjacentes. Isso explica a redução da concentração de cromo nas regiões do DLC onde houve contato, pois nessas regiões ocorreu o afinamento do DLC, fazendo com que os elétrons do feixe interagissem mais com os átomos do substrato (aço AISI 52100) abaixo da camada de CrN. Na camisa (aço inoxidável) a concentração de cromo na tribocamada sofreu redução quando comparada com a superfície onde não houve contato (Figura 7).

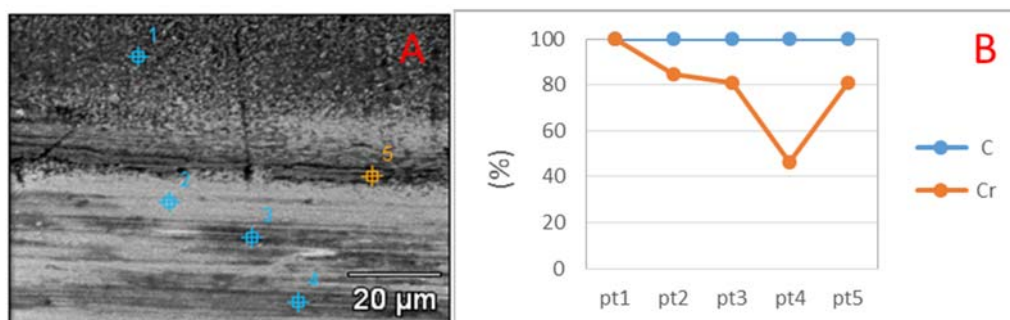


Figura 6. Variação da concentração de carbono e cromo fora (1) e dentro (2, 3, 4, 5) da tribocamada sobre o DLC. (A) micrografia com a localização dos pontos medidos. (B) Gráfico normalizado da concentração de C e Cr.

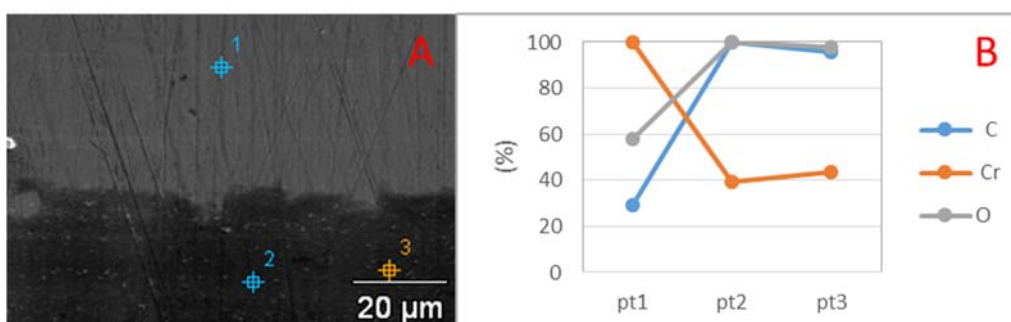


Figura 7. Variação da concentração de carbono, cromo e oxigênio fora (1) e dentro (2, 3) da tribocamada sobre o aço inoxidável. (A) micrografia com a localização dos pontos medidos. (B) Gráfico normalizado da concentração de C, Cr e O.

A figura 8 mostra também que a porcentagem atômica de oxigênio reduz suavemente dentro das tribocamadas para os tempos de 180 até 1000 horas de ensaio, após isso os valores permanecem quase constantes. Esse comportamento também é observado para o cromo, entretanto, a queda inicial é mais abrupta e ocorre entre 180 e 500 horas de ensaio. Já o carbono apresentou uma dispersão grande nos resultados, mas é possível observar uma tendência inversa do cromo, indicando novamente a formação de tribocamadas ricas em carbono oriundo do DLC. Esse comportamento inverso entre o percentual de carbono e cromo também foi observado nas tribocamadas sobre o DLC (Figura 9), indicando um possível compartilhamento de materiais entre as superfícies [15]. Todos os indicativos apresentados no parágrafo anterior demonstram que as reações de gênese das tribocamadas são fortemente ativadas até mil horas de ensaio, após isso as tribocamadas se apresentam quimicamente estáveis.

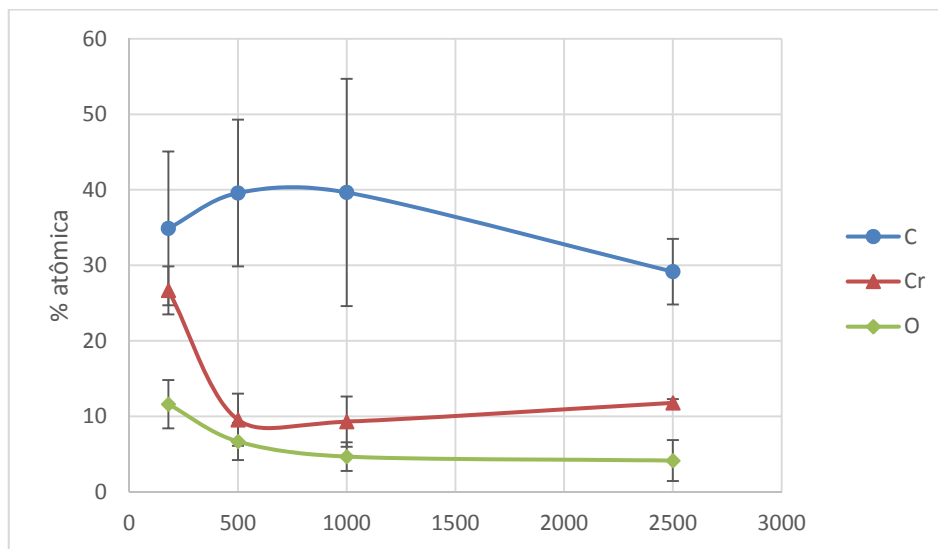


Figura 8. Valores de concentração de carbono, cromo e oxigênio nas tribocamadas encontradas nas superfícies de aço inoxidável.

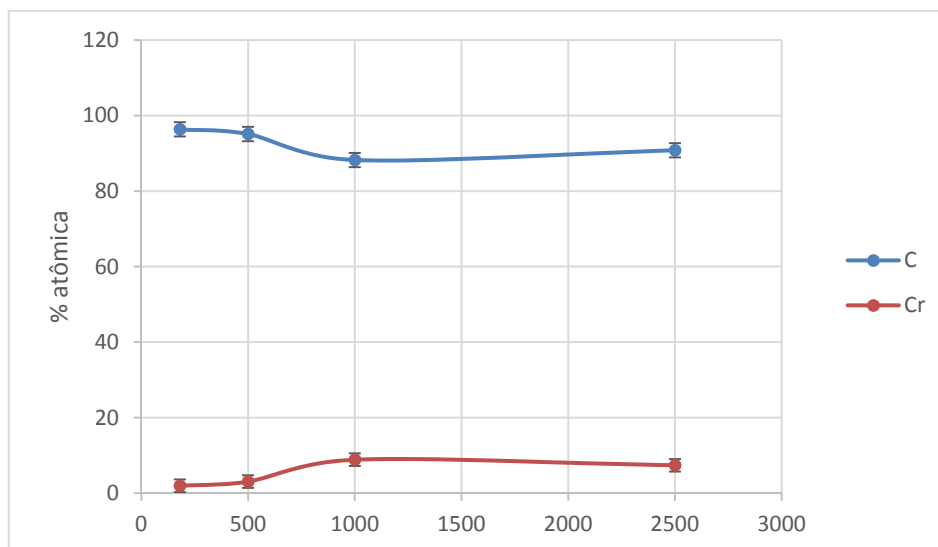


Figura 9. Valores de concentração de carbono e cromo nas tribocamadas encontradas sobre o DLC.

3.2 Interferometria

Os autores Olofsson, Gerth et al [16] concordam que as tribocamadas modificam a topografia das superfícies em contato e movimento relativo. A Figura 10 mostra a topografia de tribocamadas com 180 e 500 horas de ensaio e observa-se que para 500 horas a tribocamada é mais espessa e com grandes regiões planas, provavelmente devido ao processo de movimento relativo entre as superfícies. Como pode ser visto na Figura 11, para tempos longos (acima de 1000 horas) a espessura média das tribocamadas variou pouco, estabilizando em torno de 170nm no DLC e 380nm no aço inoxidável. Outro resultado interessante quanto a espessura das tribocamadas é seu comportamento até 1000 horas de ensaio, pois inicialmente (180 até 500 horas) há um acréscimo significativo na média das espessuras das tribocamadas sobre o aço inoxidável, de 200nm para 500nm e depois (500 até 1000 horas) um decréscimo para 400nm, enquanto que no DLC ocorre o contrário (Figura 11). Isso indica a ocorrência um regime de formação e destruição das tribocamadas no corpo e contracorpo até 1000 horas, após esse tempo elas alcançam um estado praticamente de equilíbrio em suas espessuras.

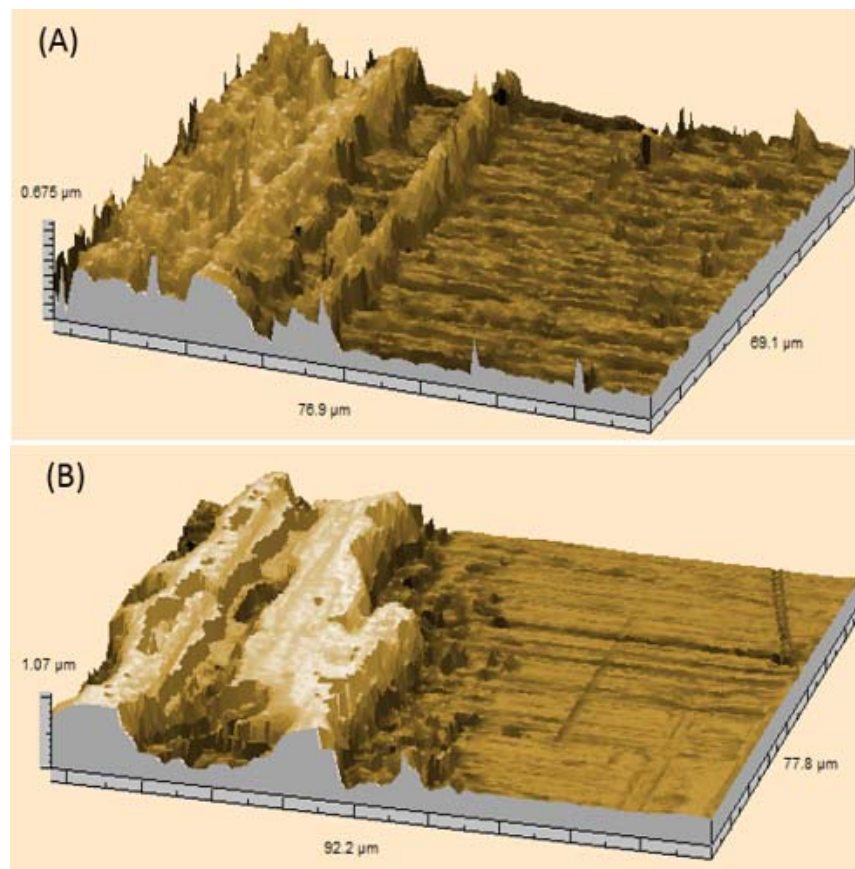


Figura 10. Topografia de superfície de tribocamadas encontradas nas superfícies do aço inoxidável com: (A) 180 horas (B) 500 horas.

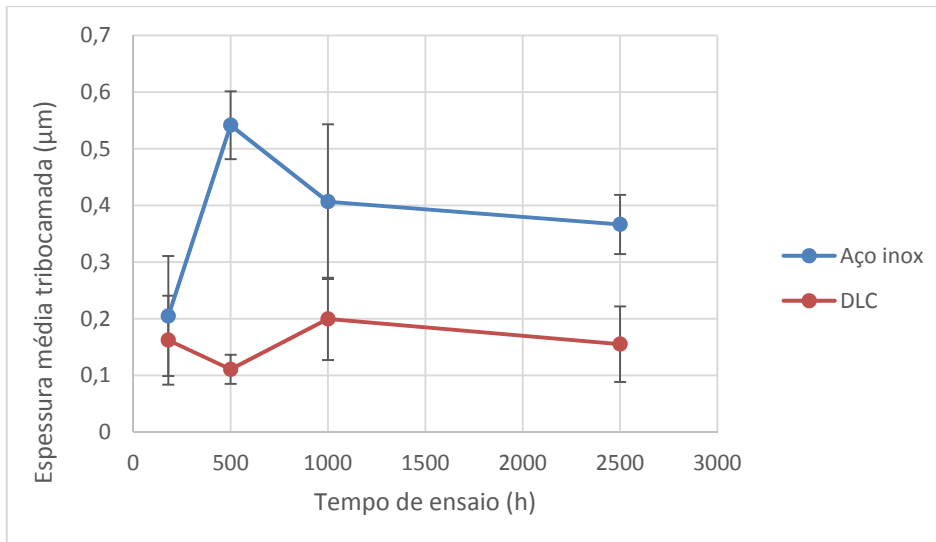


Figura 11. Gráfico das espessuras médias das tribocamadas no DLC e aço inoxidável.

4 CONCLUSÃO

No par em questão (DLC/Aço inoxidável) as tribocamadas ficaram mais pronunciadas nas superfícies do aço inoxidável, contudo, elas também foram encontradas nas superfícies do DLC. Os gráficos de análise química demonstram que a composição das tribocamadas está associada ao compartilhamento mútuo de materiais entre as superfícies, juntamente com processos de oxidação, especialmente na superfície de aço inoxidável.

Entre os tempos de 180 e 1000 horas de ensaio, além da variabilidade na concentração dos elementos cromo, carbono e oxigênio, ocorreu grande variação na espessura das tribocamadas, de modo que quando mais espessas no corpo, mais finas estavam no contracorpo, comprovando um regime de formação e destruição mútua das tribocamadas até atingirem um estado mais estável após 1000 horas de teste.

Os resultados indicam que a gênese das tribocamadas ocorreu, majoritariamente, até 1000 horas de testes, após esse tempo elas são quimicamente estáveis e com espessuras em torno de 150nm e 200nm no DLC e aço inoxidável respectivamente.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Empresa Brasileira de Compressores – Embraco pelo suporte financeiro e de infraestrutura para realização deste trabalho. Ao Laboratório de Materiais (LabMat) e Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina pela infraestrutura disponibilizada.

REFERÊNCIAS

- 1 Jost HP. Tribology - Origin and Future, Wear, pp. 1-17, 1990.
- 2 Schroeder R, Klein AN, Binder C e Mello JDBd. Internal lubricant as an alternative to coating steels, Metal Powder Report, pp. 24-31, 2010.
- 3 Zhiqiang F, Jian S, Chengbiao W, Wei Z, Wen Y, Zhijian P, et al. Tribological performance of DLC coatings deposited by ion beam deposition under dry friction and oil lubricated conditions, Vacuum, pp. 14-18, 2013.

- 4 Viana GA, Motta EF, Costa EMHM, Freire Jr FL, Marques FC. Diamond-like carbon deposited by plasma technique as a function of methane flow rate, *Diamond & Related Materials*, p. 756–759, 2010.
- 5 Robertson J. Diamond-like Amorphous Carbon, *Materials Science Engineering*, pp. 129-281, 2002.
- 6 Donnet C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review, *Surface and Coatings Technology*, pp. 180-186, 1998.
- 7 Ronkainen H, Likonen J, Koskinen J, Varjus S. Effect of tribofilm formation on the tribological performance of hydrogenated carbon coatings, *Surface and Coatings Technology*, pp. 87-94, 1996.
- 8 Grill A. Review of the tribology of diamond-like carbon, *Wear*, pp. 143-153, 1993.
- 9 Lifang X, Guang L. The frictional behavior of DLC films against bearing steel balls and Si₃N₄ balls in different humid air and vacuum environments, *Wear*, p. 1077–1084, 2008.
- 10 Erdemir A, Bindal C, Pagan J, Wilbur P. Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen, *Surface and Coatings Technology*, pp. 559-563, 1995.
- 11 Mello JDBd, Binder R, Demas N, Polycarpou A. Effect of the actual environment present in hermetic compressors on the tribological behaviour of a Si-rich multifunctional DLC coating, *Wear*, pp. 907-915, 2009.
- 12 Demas NG, Polycarpou AA. Tribological investigation of cast iron air-conditioning compressor surfaces in CO₂ refrigerant, *Tribology Letters*, pp. 271-278, 2006.
- 13 Luo Q, Zhou Z, Rainforth WM, Bolton M. Effect of Tribofilm Formation on the Dry Sliding Friction and Wear Properties of Magnetron Sputtered TiAlCrYN Coatings, *Tribology Letters*, pp. 113-124, 2009.
- 14 Wu WJ, Pai TM, Hon MH. Wear behavior of silicon-containing diamond-like carbon coatings, *Diamond and Related Materials*, p. 1478–1484, 1998.
- 15 Suzuki M, Saito T, Tanaka A. Tribological properties of DLC films against different steels, *Wear*, p. 83–87, 2013.
- 16 Olofsson J, Gerth J, Nyberg H, Wiklund U, Jacobson S. On the influence from micro topography of PVD coatings on friction behaviour, material transfer and tribofilm formation, *Wear*, p. 2046–2057, 2011.