

INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NA TRIBO CAMADA FORMADA EM REVESTIMENTOS MULTIFUNCIONAIS¹

José Daniel Biasoli e Mello²
Roberto Binder³

Resumo

Na maioria dos contatos tribológicos uma tribo camada se forma entre as superfícies em movimento relativo. O ambiente tem um papel crucial na cinética de formação desta tribo camada e desta forma afeta significativamente atrito e desgaste. O presente trabalho apresenta o efeito de alguns gases no comportamento tribológico de revestimentos multifuncionais. Os revestimentos, produzidos por *magnetron sputtering*, foram ensaiados em um tribometro alternativo operando em altas pressões de câmara. Foram utilizados parâmetros tribológicos constantes e variados os gases constituindo a atmosfera de ensaio. Foram avaliados o coeficiente de atrito, os mecanismos de desgaste e a taxa de desgaste do corpo e contra-corpo. Os mecanismos de desgaste foram avaliados por interferometria laser, microscopia eletrônica de varredura, micro análise por dispersão de energia e micro espectroscopia Raman. Tanto o coeficiente de atrito quanto as taxas de desgaste do corpo e contra-corpo foram afetados pela atmosfera presente na câmara de ensaio. Espectros Raman das tribo camadas apresentaram dois picos típicos de DLC (Bandas G e D) bem como bandas de baixa intensidade a baixas frequências características de óxidos a base de ferro produzidos pela reação do contra corpo (aço 52100) com o ambiente. A presença de uma intensa banda gráfitica (G) aparentemente induz o melhor desempenho tribológico do sistema operando em ambiente R600a.

Palavras-chave: Revestimentos multi funcionais; Tribocamada; Ambiente.

EFFECT OF THE ENVIRONMENT ON THE TRIBOLAYER FORMED ON MULTIFUNCTIONAL DLC COATINGS

Abstract

Friction and wear control can be achieved primarily by considering the nature of the counter faces, together with the environmental conditions. In most cases, a transfer film is found on the sliding surfaces. The environment plays a crucial role on the kinetics of formation and on the composition of the transfer film, and thus strongly influences friction levels and wear rates. In this paper, the effect of the actual environment (refrigerant) present in hermetic compressors on the tribological behaviour of a Si rich multifunctional DLC coating deposited on 1020 steel and tested against 52100 steel pins was analyzed. Unlubricated reciprocating pin-on-disk tests were performed using a High Pressure Tribometer under different atmospheres (Air, CO₂ and R600a). The tribological behaviour (friction coefficient and wear rate results) was analyzed using laser interferometry, scanning electron microscopy and micro Raman spectroscopy. Samples tested in R600a environment presented the lowest friction coefficient and the lowest wear rate for both body and counter-body.

Key words: Multifunctional coatings; Tribolayer; Environment.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Professor titular, Laboratório de Tribologia e Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 38400-902.

³ Mestre, Whirlpool do Brasil, Divisão Embraco, Joinville, SC, 89219-100

1 INTRODUÇÃO

A indústria da refrigeração mudou, recentemente, dos refrigerantes clorofluorcarbonados (CFC) tais como as R12 e R22 para os refrigerantes hidrofluorcarbonados (HFC) R134A e R410A,⁽¹⁾ muito menos nocivos ao meio ambiente, em particular à camada de ozônio. Mais recentemente, em particular na Europa, tem havido uma transição para o isobutano (R600a) ainda menos nocivo ao meio ambiente [Vida menor que 1 semana, ODP (*Ozone Depletion Potential*) = 0, e HGWP (*Halocarbon Global Warming Potential*) <0.01]. Na última década, observa-se um grande interesse no sentido de usar CO₂ em substituição aos ecologicamente mais perigosos CFC e HFC.⁽²⁻⁵⁾

Ainda que o CO₂ seja um dos mais importantes refrigerantes do século 19 e que o mesmo tenha sido utilizado em razão de sua alta capacidade termodinâmica sua aplicação em refrigeração tem sido restrita devido a necessidade de operação em altas pressões [3,0-12,0 MPa contra 0,13-3,0 MPa para os CFCs, 0,11-3,20 MPa; para os HFCs e 0,06-1,08 MPa para o R600a] apresentada por sistemas térmicos a base de CO₂.

A aplicação de técnicas e conceitos modernos ao projeto de compressores permitiu a minimização de problemas relativos a segurança e, desta forma, compatibilizar as propriedades termodinâmicas com as pressões necessárias aos ciclos de refrigeração em aplicações típicas da indústria de refrigeração.^(5,6) Muito embora estudos recentes de Lee et al.⁽⁷⁾ e Demas e Polycarpou⁽⁸⁾ tenham avançado o conhecimento da tribologia em ambientes de CO₂ ainda não é bem conhecida sendo seu avanço vital para o progresso da indústria de refrigeração e mesmo para a conquista espacial (Marte).

Devido a problemas de miscibilidade refrigerante-lubrificante os lubrificantes para compressores também mudaram dos óleos minerais para óleos sintéticos, em particular polyolester (POE) e polyalkylene glycol (PAG).

Estes fatos associados à sempre crescente necessidade de sistemas energeticamente mais eficientes tem aumentado consideravelmente a severidade dos contatos tribológicos. Neste contexto, tem-se intensificado a pesquisa buscando novas soluções tanto tribológicas quanto novos materiais.^(1,9,10)

Adicionalmente, as interfaces em contato existentes nos compressores tem que ser capazes de suportar as condições operacionais severas impostas pela tendência crescente de utilizarem-se menores tolerâncias e maiores velocidades de forma a obter maiores eficiências.⁽¹¹⁾ Além disto, não se conhece exatamente o regime de lubrificação operante nos compressores mas acredita-se que a maioria dos contatos opere nos regimes de lubrificação elasto-hidrodinâmica e limite.⁽¹²⁾ Soma-se a isto tudo o fato de que existe um forte interesse no desenvolvimento de compressores “*sem óleo*” uma vez que a presença do óleo reduz a eficiência térmica do ciclo pela redução do fluxo de refrigerante que sua presença causa.⁽¹¹⁾

Em particular, a lubrificação sólida total ou parcial e os lubrificantes sólidos têm despertado grande interesse da comunidade científica e industrial como forma de controle de atrito e desgaste nos compressores herméticos. Uma combinação de lubrificantes sólidos e líquidos também é plausível devendo apresentar um efeito sinérgico bastante benéfico, particularmente na lubrificação elasto-hidrodinâmica.

Nesta categoria enquadram-se vários materiais como os dicalcogênios, grafite, metais moles, polímeros e, mais recentemente os DLCs (*diamond like carbon*), fulerenos etc.⁽¹³⁻¹⁵⁾ Estes materiais podem ser dispersos nas superfícies

funcionais por uma grande variedade de métodos. Mais modernamente tem se usado, preferencialmente, compósitos e filmes de lubrificantes sólidos.

O termo geral DLC descreve toda uma família de materiais carbonáceos amorfos hidrogenados ou isentos de Hidrogênio produzidos por uma grande variedade de técnicas PVD e CVD.

O coeficiente de atrito a seco e a resistência ao desgaste dos DLCs estão entre as melhores já obtidas pelo homem.⁽¹⁶⁻²¹⁾ A estrutura e propriedades do filme são determinadas pela quantidade de Hidrogênio e a razão entre as hibridações sp^2 e sp^3 do carbono.

DLCs dopados com Silício possuem excelentes propriedades tribológicas tais como baixo atrito e alta durabilidade além de alta estabilidade quanto a umidade e temperatura. Adicionalmente, a adição de Silício melhora a topografia de superfície e a energia de adesão,⁽²²⁾ tornando estes materiais fortes candidatos para a indústria de refrigeração.

Ainda que intensamente estudados, cerca de 2000 artigos publicados nos últimos 25 anos, não existe um único lubrificante sólido capaz de promover propriedades tribológicas satisfatórias numa ampla gama de substratos, condições operacionais, temperatura e ambiente.⁽²³⁾

Como toda propriedade tribológica, tanto a durabilidade quanto o coeficiente de atrito são fortemente dependentes do sistema tribológico, em particular do ambiente. Sendo assim, tem-se preconizado o uso de superfície multifuncionais combinando camadas com objetivo específico promovendo alta durabilidade com baixo atrito.⁽²⁴⁾

Assim, o controle do atrito e desgaste pode ser conseguido pela análise, entre outros, da natureza do substrato, filme DLC, filmes para o suporte mecânico da carga, e, evidentemente, o ambiente.^(21-23,25-35)

Na grande maioria das vezes, uma camada tribo-química é formada na superfície de deslizamento sendo, aparentemente, o fator controlador da tribologia do contato. A natureza da contra face pode influenciar significativamente a espessura e natureza da tribocamada (Ambas podendo diferir significativamente da composição inicial do filme).^(25,36-39)

A literatura mostra, claramente, que o ambiente tem uma importância fundamental na cinética de formação e na composição da camada tribo ativa influenciando, portanto, fortemente no atrito e níveis de desgaste. Reações triboquímicas entre o filme transferido e o contra corpo podem gerar a formação de estruturas complexas.^(25,34) A estrutura da camada de transferência pode, ainda, ser modificada pelo processo tribológico como freqüentemente observado nos mecanismos de grafitização induzidos por atrito/desgaste.^(33,40)

O presente trabalho apresenta o efeito de alguns gases no comportamento tribológico de revestimentos multifuncionais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Discos de aço ABNT 1020 finamente retificadas ($Sq = 0,23 \mu m \pm 0,025 \mu m$) foram revestidos, industrialmente, por *magnetron* diodo, com um revestimento multifuncional CrN+Si-DLC.

Os ensaios tribológicos, simulando condições operacionais típicas da indústria de refrigeração e ar condicionado, foram realizados em um tribômetro especializado operando em alta pressão de câmara (TAP). O dispositivo é totalmente informatizado e permite, numa configuração pino-disco (continua ou alternada), a

variação da temperatura de -20°C a 120°C . A atmosfera é controlada e permite o uso de ar, refrigerante, misturas refrigerante-lubrificante nas pressões de até 1,8 MPa. Uma descrição detalhada do tribometro em alta pressão, que induz um contato linear (Figura 1), pode ser encontrada em Yoon, Sheiretov e Cusano.⁽⁴¹⁾

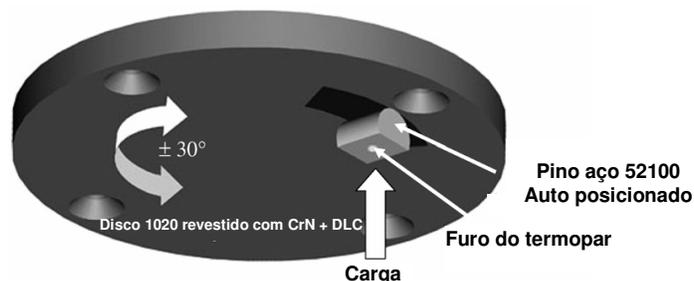


Figura 1. Esquema dos ensaios pino-sobre-disco.

Todos os experimentos foram realizados com uma força normal de 445N e frequência de oscilação constante (4,5 Hz), amplitude 30° com diâmetro 47,6 mm de tal forma que as velocidades médias e máximas foram de $0,33 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Para avaliar o efeito da atmosfera (refrigerante) existentes em compressores herméticos testes não lubrificadas fora realizados em atmosferas de CO_2 e R600a na pressão de 0,1 MPa. Como referência, também foram ensaiadas amostras ao ar (45% umidade relativa, 20°C) mantendo-se constantes todos os outros parâmetros tribológicos. Os resultados apresentados são a média de, no mínimo, cinco testes por condição estudada.

Após 15 minutos de ensaio, tanto a temperatura quanto coeficiente de atrito ficaram estáveis indicando o estabelecimento do regime permanente. Assim, todos os ensaios tiveram duração de 30 minutos.

As taxas de desgaste das amostras foram determinadas por topografia de superfície com a ajuda de rotinas computacionais dedicadas.⁽⁴²⁾ Os dados topográficos foram obtidos por interferometria laser. Foi obtida uma região central retangular (largura 5 mm) contendo tanto a marca do desgaste e as regiões não desgastadas vizinhas. O desgaste do contra-corpo foi calculado utilizando o valor da corda da marca de desgaste que foi obtida por um sistema de análise de imagem.

Os mecanismos de desgaste e as tribocamadas foram analisadas por MEV-EDS, interferometria laser e micro espectroscopia Raman.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ainda que, visualmente apresentando as marcas paralelas produzidas pela retificação as superfícies dos revestimentos multifuncionais apresentaram excelente qualidade como evidenciado pelos parâmetros topográficos sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros topográficos caracterizando a superfície dos revestimentos multifuncionais.

Sa (μm)	Sq (μm)	Ssk	Sku	Sdq ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)	Ssc ($1/\mu\text{m}$)	Sdr (%)	Sk (μm)	Spk (μm)	Svk (μm)
0,17	0,21	-0,51	6,69	0,07	0,07	0,21	0,50	0,20	0,29

A Figura 2 mostra uma seção transversal típica. A espessura das camadas de CrN e DLC mostrou-se homogênea e constante ($9,0\pm 0,1 \mu\text{m}$ e $1,5\pm 0,1 \mu\text{m}$ respectivamente).

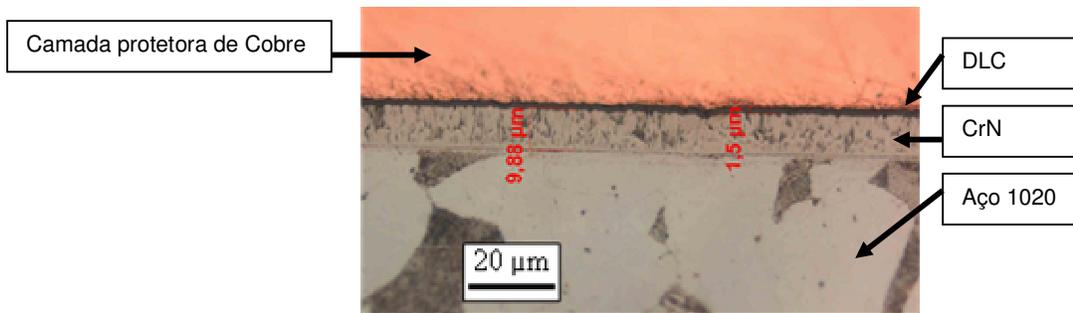


Figura 1. Seção transversal típica.

Análises por espectroscopia Raman mostraram que as acamadas de DLC apresentaram uma relação $I_D/I_G = 0.87 \pm 0.03$ e 11.9 ± 5.0 % de Hidrogênio. A nano dureza variou de 19 a 12 GPa de acordo com a profundidade de penetração (38 – 130 nm).

A evolução do coeficiente de atrito durante o ensaio bem como a forte influência da atmosfera do ensaio são mostradas na figura 3.

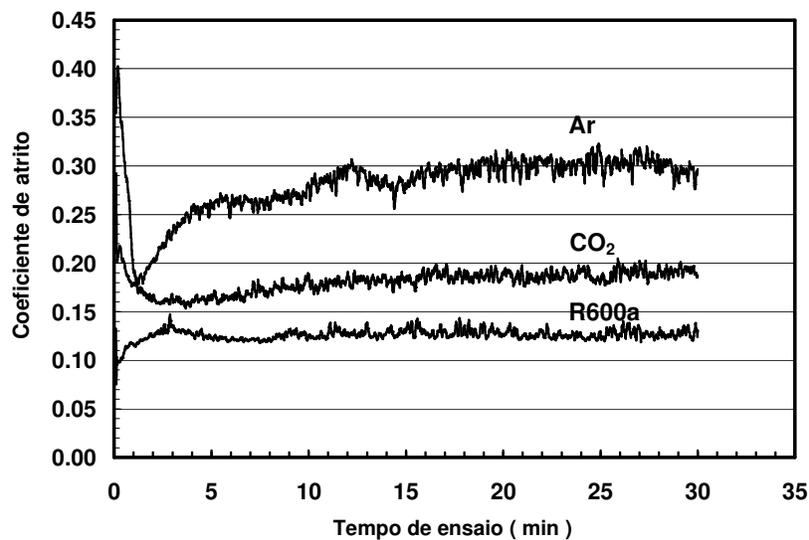


Figura 3. Efeito da atmosfera da câmara na evolução do coeficiente de atrito.

Os resultados apresentam um comportamento equivalente. Existe um forte transiente inicial após o qual o regime permanente é atingido. Nos ensaios realizados com R600a observa-se um período inicial onde o coeficiente de atrito aumenta, atinge um máximo e então permanece constante. Na presença de CO_2 , ao contrário, após um rápido decréscimo o coeficiente de atrito varia lentamente até atingir um valor relativamente estável. Ao ar, após um rápido decréscimo, o coeficiente de atrito aumenta gradualmente até o regime permanente. As razões para esta diferença de comportamento ainda estão sob investigação e não serão tratadas no presente artigo. Os valores do coeficiente de atrito de cada ensaio foram determinados pela média no regime permanente. Cinco testes foram realizados para cada gás e um coeficiente de atrito médio foi calculado para o regime permanente. Estes valores são sumarizados na Figura 4.

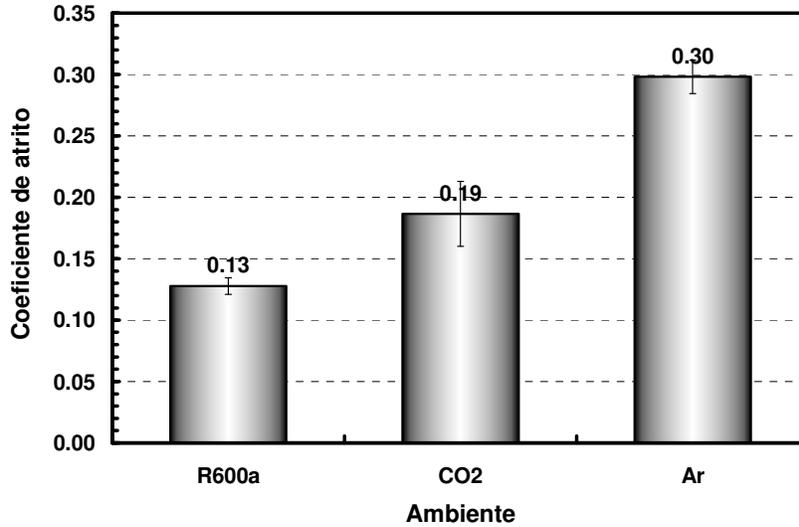


Figura 4. Coeficiente de atrito médio em função do ambiente.

Os ensaios realizados com R600a apresentaram os menores valores para o coeficiente de atrito enquanto que os ensaios conduzidos ao ar induziram os maiores valores (234% maiores).

A taxa de desgaste (expressa em $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{N}^{-1}$ por mm de marca de desgaste) das amostras testadas em R600a também apresentaram o menor valor (Figura 5).

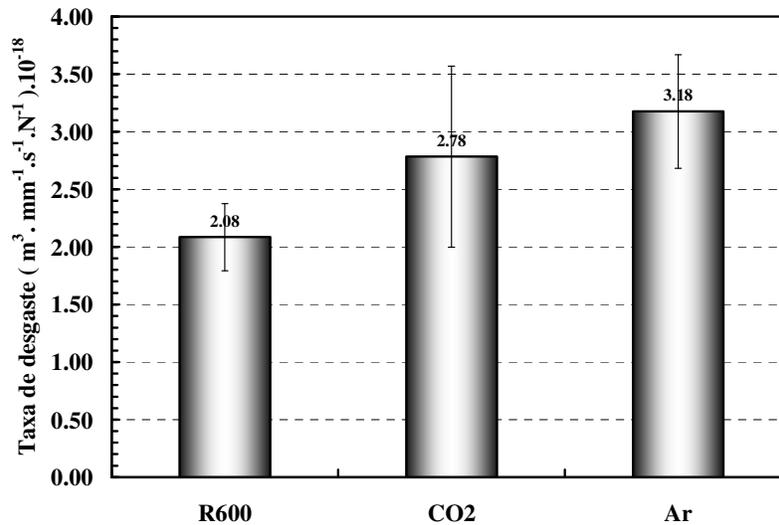


Figura 5. Influência do ambiente na taxa de desgaste.

A taxa de desgaste aumenta quando os testes são conduzidos em CO_2 e ar (33% e 52% respectivamente).

A Figura 6 ilustra o aspecto geral das marcas de desgaste produzidas nos discos.

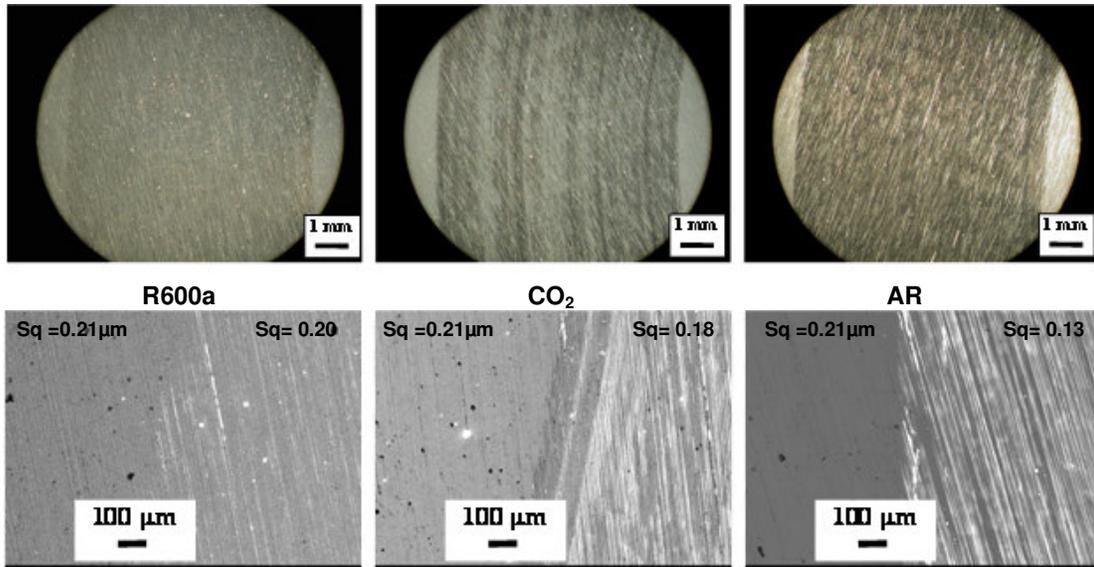


Figura 6. Aspecto geral das marcas de desgaste geradas nos discos. Linha superior: Microscopia Ótica. Linha inferior: Microscopia Eletrônica de Varredura, imagens obtidas por eletros retro-espalhados.

Uma análise rápida e visual parece mostrar que as marcas de desgaste são mais rugosas que as superfícies virgens mostrando ainda que ambas são bastante regulares e homogêneas. No entanto, esta impressão não é real. A rugosidade superficial das marcas de desgaste é, de fato, menor como será explicado mais adiante utilizando resultados quantitativos obtidos por interferometria laser também sintetizados na figura. As marcas de desgaste das amostras testadas em R600a são as mais rugosas, sendo que a rugosidade decresce significativamente quando os ensaios foram realizados em CO₂ e ar.

Observadas em maiores aumentos a morfologia das marcas de desgaste dos discos são equivalentes (Figura 7) que ilustra a aparência típica das amostras ensaiadas em R600a (Menores valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste) e ao ar (Maiores valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste).

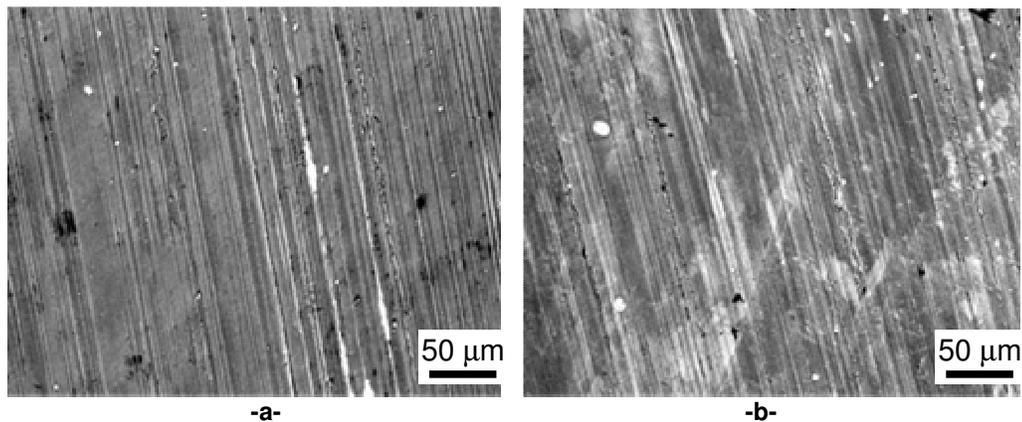


Figura 7. Aspecto típico das marcas de desgaste. a- R600a. b- Ar.

Procurando aprofundar a compreensão da influência do ambiente na tribocamada, e como conseqüência, no comportamento tribológico os discos foram

analisados por MEV-EDX e micro espectroscopia Raman. A figura 8 sintetiza estes resultados.

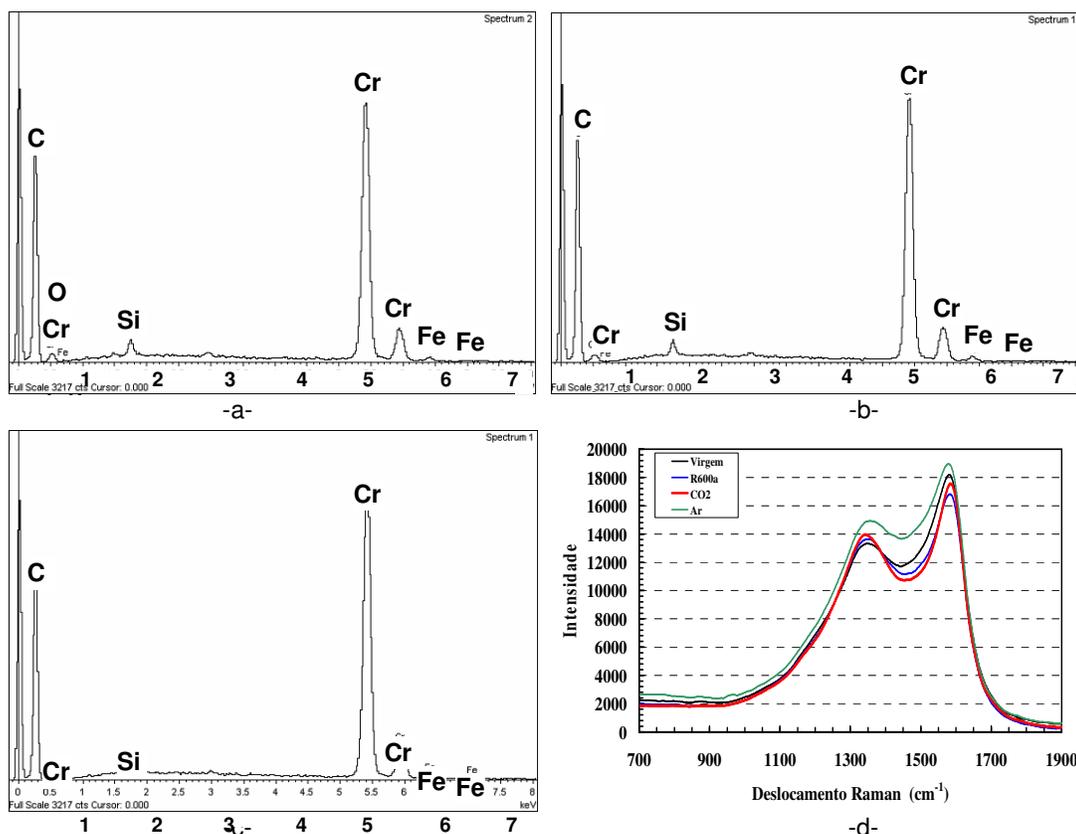


Figura 8. Micro análise das marcas de desgaste formadas nos discos. a- Espectro EDX, superfície virgem. b- Espectro EDX, R600a. c- Espectro EDX, ar. d- Espectro micro Raman.

Observa-se que não existe nenhuma diferença significativa entre os espectros obtidos por EDX. Todos apresentam picos de alta intensidade correspondente ao Carbono (filme DLC) e Cr (filme CrN) assim como picos de menor intensidade correspondendo ao Si (filme DLC).

Da mesma forma, as diferenças entre os espectros Raman são insignificantes. Eles apresentam dois picos típicos de DLC (pico G (sp^2) a aproximadamente $1580 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ e pico D (sp^3) a cerca de $1337 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$). A relação entre as intensidades dos picos D e G (I_D/I_G) é aproximadamente constante ($0,85 \pm 0,02$) assim como as intensidades e posição dos picos.

Como não existe uma diferença apreciável entre as composições químicas das tribocamadas formadas nas diferentes atmosferas foi executado uma análise detalhada da topografia de superfície dos discos. Esta análise contribui, também, para uma melhor compreensão da influência das tribocamadas formadas nas diferentes atmosferas no comportamento tribológico.

Como já reportado, uma primeira análise das marcas de desgaste deixou a impressão de que as mesmas eram mais rugosas do que as superfícies virgens. A análise quantitativa dos resultados obtidos por interferometria laser, no entanto, mostram que a rugosidade quadrática media (S_q) da superfícies originais são maiores do que as apresentadas pelas respectivas marcas de desgaste.

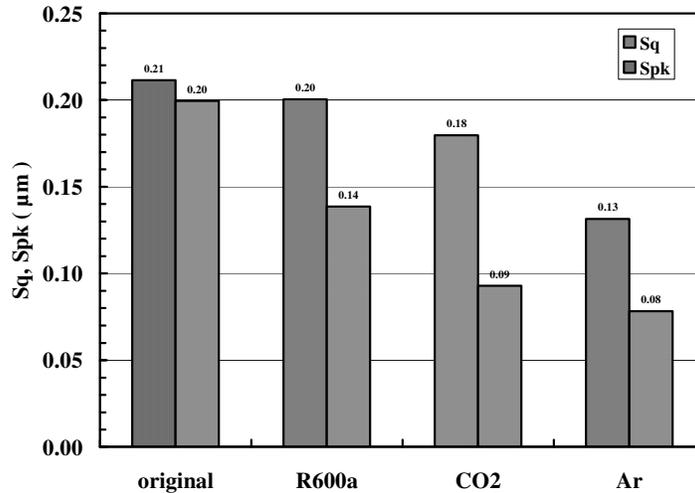


Figura 9. Efeito do ambiente na topografia de superfície dos discos.

A rugosidade das marcas de desgaste decresce significativamente quando os ensaios foram realizados em CO₂ e ar. Comparando-se os resultados relativos a taxa de desgaste e rugosidade conclui-se que os mesmos são inversamente correspondentes, ou seja, maiores valores de taxa de desgaste correspondem a menores rugosidades. Consta-se, ainda, que a rugosidade quadrática média das amostras ensaiadas em R600a é muito próxima daquelas apresentadas pelas superfícies virgens. É razoável supor que o processo de desgaste atua preferencialmente nos picos das irregularidades como é claramente indicado pelos valores da altura reduzida dos picos (Rpk), parâmetro deduzido a partir da curva de Abbot e Firestone da superfície (Figura 9).

Efetivamente, maiores desgastes levam a superfícies cada vez mais negativamente assimétricas e menos achatadas do que uma distribuição Gaussiana como indicado pelo espaço morfológico⁽⁴³⁾ definido pelo assimetria (Ssk) e achatamento (Sku) da distribuição estatística característica da superfície (Figura 10).

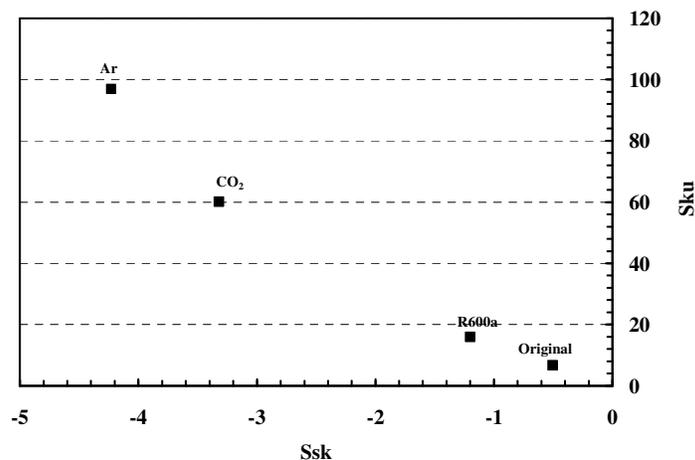


Figura 10. Espaço morfológico.

Curvas com maior assimetria negativa indicam que a superfície é constituída, predominantemente, por planaltos e vales do que por planaltos e picos e curvas menos achatadas caracterizam distribuições estatísticas com valores distribuídos mais próximos da média.

Analisando estes resultados pode-se supor que a principal influência da tribocamada no comportamento tribológico provenha dos contra-corpos. Muito embora o desgaste dos contra-corpos seja muito importante ele é raramente avaliado na literatura especialmente para o caso dos sistemas mecânicos operando em condições severas causadas pelas pequenas tolerâncias e altas velocidades presentes nos compressores herméticos.

Mesmo apresentado larguras significativamente diferentes a aparência geral das marcas de desgaste presentes nos pinos é bastante similar sendo que taxa de desgaste apresenta um comportamento similar ao já reportado para os discos (Figura 11).

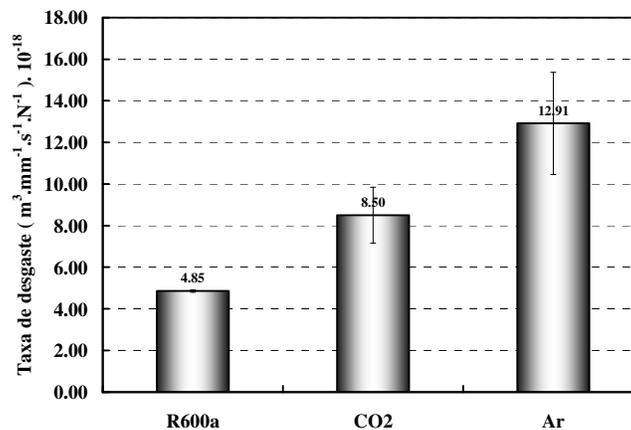


Figura 11. Taxa de desgaste dos contra-corpos.

Os pinos ensaiados em R600a apresentaram as menores taxas de desgaste (expressa em $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$). Adicionalmente, a taxa de desgaste aumenta significativamente para os ensaios realizados em CO₂ e ar (175% e 266% respectivamente).

A Figura 12 mostra uma imagem típica das marcas de desgaste presentes nos pinos.

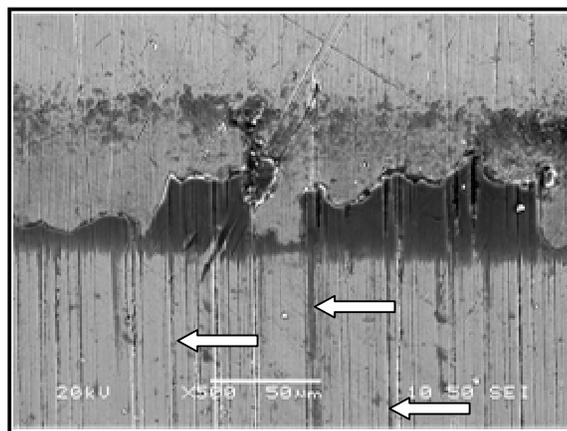


Figura12. Aspecto típico da marca de desgaste presentes nos pinos. MEV. Ensaio com CO₂.

Existe uma clara presença de desgaste abrasivo severo como evidenciado pela presença de múltiplos sulcos/riscos paralelos (setas). A intensidade e número dos sulcos/riscos variaram de acordo com o ambiente (Figura 13).

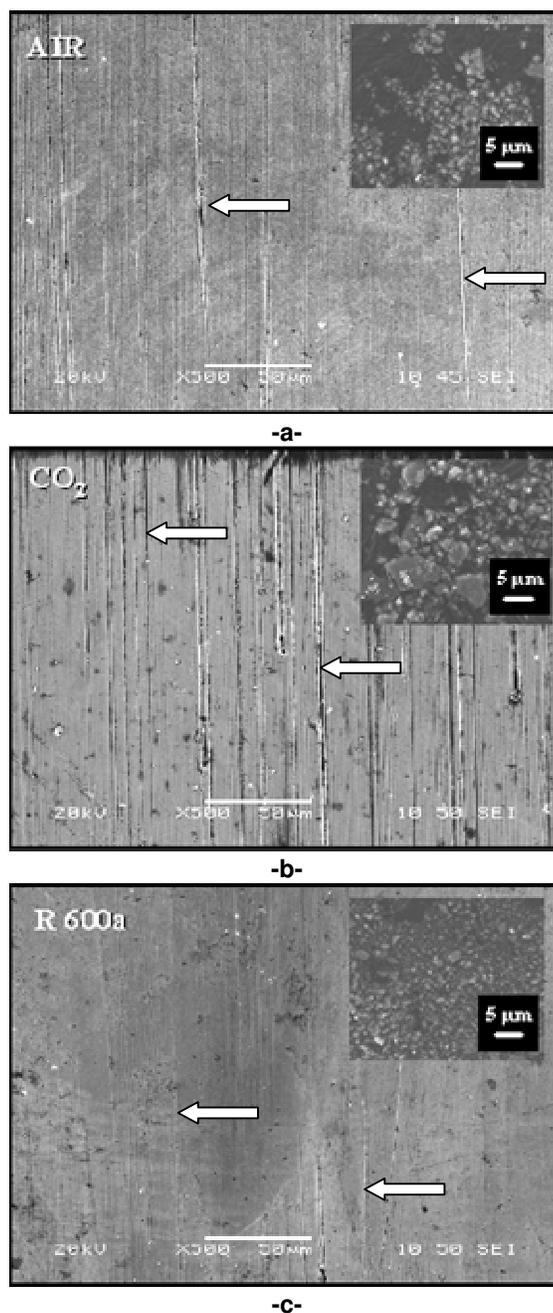


Figura 13. Aspectos típicos das marcas de desgaste dos contra-corpos. Os encartes mostram as partículas de desgaste associadas. a- Ar. b- CO₂. c- R600a.

A superfície testada em R600a apresentou os sulcos/riscos mais rasos, finos e em menor número. A intensidade destes parâmetros aumenta para as amostras testadas em ar e CO₂. Nota-se, ainda, que existe uma boa correlação entre a largura dos sulcos/riscos e o tamanho médio das partículas de desgaste mostrados nos encartes.

A espectroscopia Raman das partículas de desgaste mostrou que elas são formadas, principalmente, de partículas de DLC. Elas apresentam dois picos típicos de DLC (Picos G $-1581\pm 4\text{ cm}^{-1}$ e D $-1345\pm 4\text{ cm}^{-1}$). As partículas de desgaste produzidas ao ar apresentaram, ainda, picos de pequena intensidade nas baixas frequências indicando, como será discutido posteriormente, um certo grau de oxidação destas partículas.

Nota-se ainda, na Figura 12, que a borda da marca de desgaste apresenta um acúmulo de material que pode ser proveniente de fluxo plástico e/ou transferência de material do disco. Análise por EDX (Figura 14-e), mostra um alto grau de oxidação assim como uma provável transferência de DLC do disco.

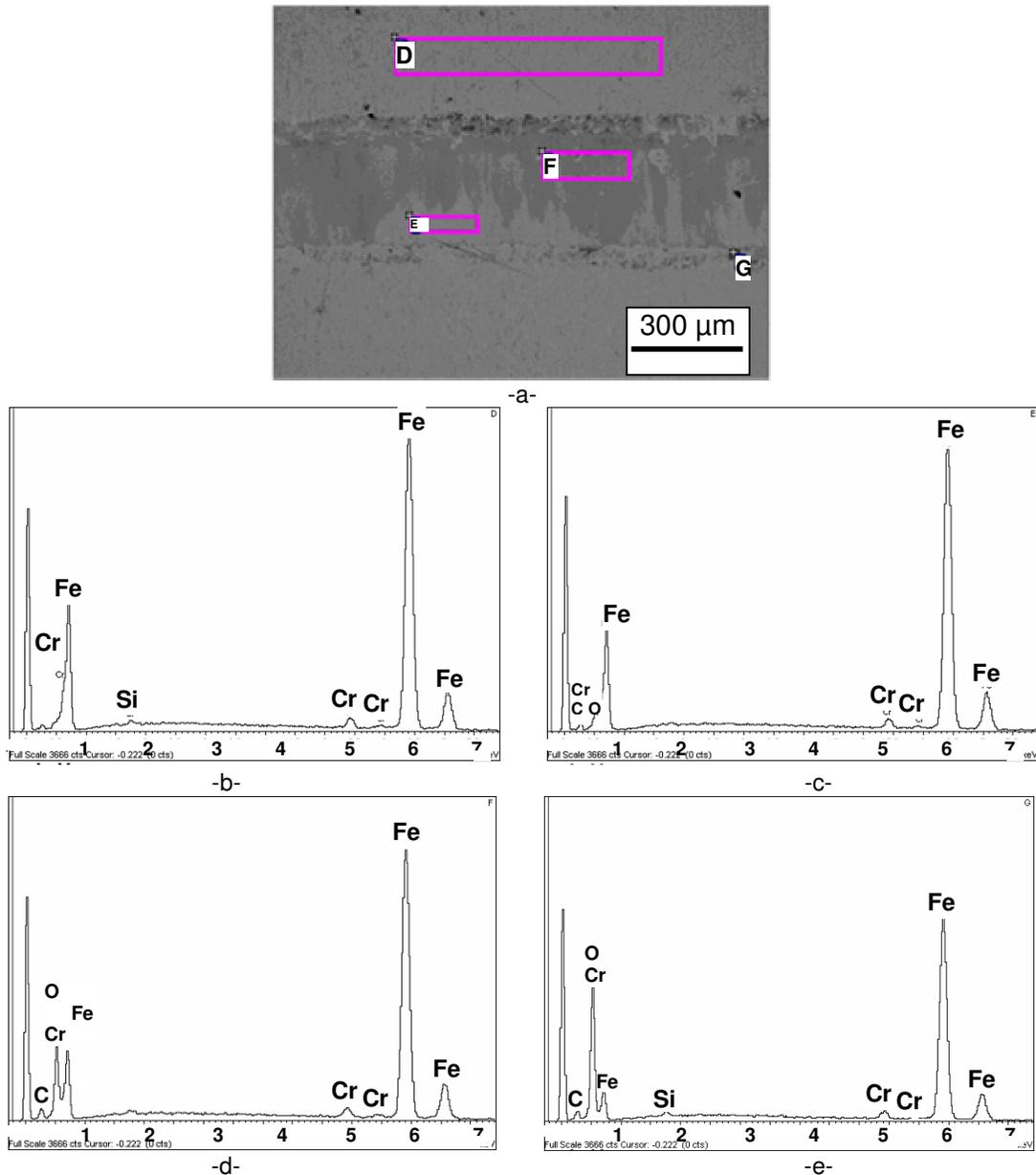


Figura 14. Micro análise da marca de desgaste formada nos contra-corpos testados em R600 a- Aspecto geral MEV, elétrons retro-espalhados. B, c, d, e- Espectros EDX das regiões indicadas em a.

A Figura 14-a mostra o aspecto típico de uma marca de desgaste em um pino ensaiado em atmosfera R600a. A marca de desgaste apresenta duas regiões características: Uma região clara, ligeiramente oxidada (Figura 14-c), e uma região escura rica em carbono /oxigênio (Figura 14-d). Estas regiões tiveram sua composição química estudada em detalhes utilizando espectroscopia micro Raman. A Figura 15 mostra espectros Raman característicos destas regiões.

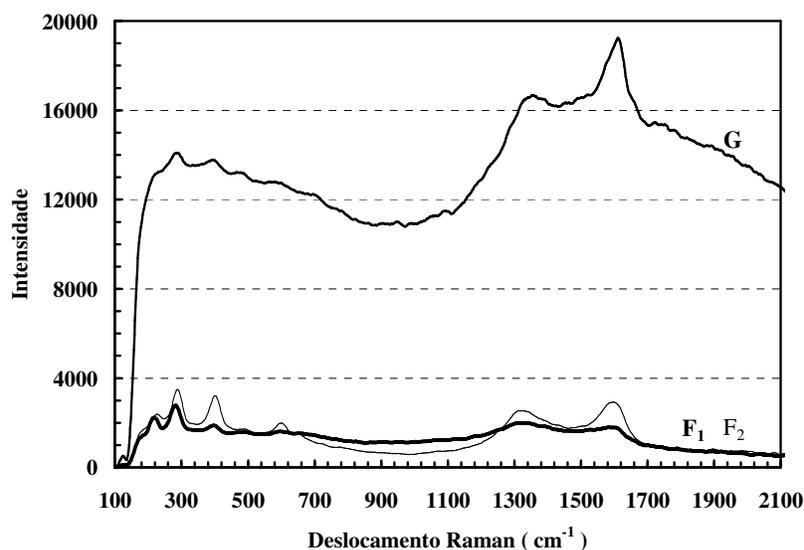


Figura 15. Espectros Raman das diferentes regiões presentes na marca de desgaste de pino testado.

Nenhuma diferença óbvia aparece quando se compara os espectros relativos a regiões individuais afeitas a tribocamadas (F₁ e F₂). Elas mostram dois picos típicos de DLC (a banda G - 1583-1600 cm⁻¹ e a banda D - 1313-1337 cm⁻¹). Observa-se, ainda, a presença de picos menos intensos em baixas frequências. A presença deste picos pode ser atribuída à formação de óxidos de ferro gerados por reações triboquímicas do pino de aço com a atmosfera. A posição dos picos na faixa de 225 a 650 cm⁻¹ corresponde muito bem com aquela apresentada pelos óxidos de ferro.⁽⁴⁴⁾ Os picos a 290, 408, 497 e 607 cm⁻¹ indicam a presença hematita α -Fe₂O₃ enquanto que o pico a 667 cm⁻¹ corresponde à magnetita Fe₃O₄.⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾ Ainda que a posição dos picos relativos ao acúmulo de matéria na borda da marca de desgaste, identificado como G nas Figuras 14 e 15, seja aproximadamente as mesmas suas intensidades são significativamente maiores e próximas daquelas apresentadas pelo revestimento DLC original aplicado aos discos (Figura 8-d).

A distribuição dos elementos químicos presentes na borda da marca de desgaste de pinos testados em ar e CO₂ é mostrada na Figura 16. Fica claro que existe transferência de material entre o corpo e o contra-corpo. Carbono, o principal constituinte do filme de DLC depositado nos discos é encontrado fartamente nas marcas de desgaste dos pinos. O intenso acúmulo de matéria é, provavelmente, uma indicação de fluxo de material que sofreu intensa deformação associada a oxidação.

A Figura 17, por sua vez, compara os espectros obtidos nas diferentes atmosferas de ensaio: Ar, CO₂ e R600a.

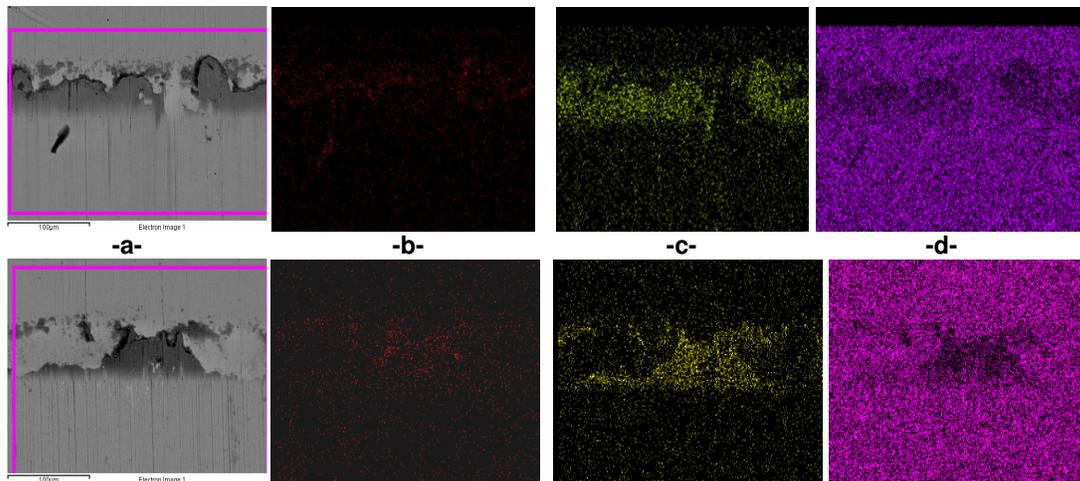


Figura 16. Micro análise das bordas das marcas de desgaste. a- Aspecto típico. b- Mapa do carbono. c- mapa do Oxigênio. d- mapa do ferro. Linha superior: Amostras testadas ao ar. Linha inferior: Amostras testadas em CO₂.

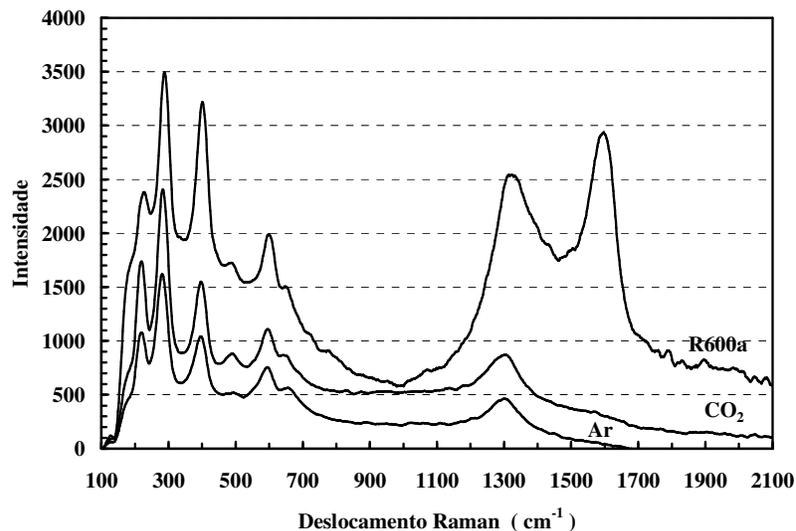


Figura 17. Influência do ambiente nos espectros Raman.

Estes espectros apresentam em comum a presença de picos pouco intensos em baixas frequências que, como já discutido, correspondem a presença de óxidos de ferro formados por reações triboquímicas com o ambiente. O espectro relativo aos ensaios realizados em R600a apresentam os dois picos característicos do DLC também já descritos. Os espectros relativos aos ensaios conduzidos ao ar ou em CO₂, no entanto, apresentam um único pico a cerca de 1.300 cm⁻¹. No entanto este pico não pode ser atribuído de maneira conclusiva uma vez que ainda que vários autores tenham atribuído este pico à hematita⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾ outros autores caracterizam a presença de um único pico a 1332 cm⁻¹ no espectro Raman como assinatura típica da hibridação sp³ do carbono (Diamante). Para os ensaios realizados em CO₂ e ar associamos este pico a uma drástica redução ou mesmo ausência do pico G. A presença de uma intensa banda G, grafítica, nos espectros relativos aos ensaios com R600a sendo a responsável pelo comportamento tribológico superior deste tribo-sistema.

5 CONCLUSÃO

1. A evolução do coeficiente de atrito mostra um forte transiente inicial após o qual o regime permanente é atingido. Nos ensaios realizados com R600a observa-se um período inicial onde o coeficiente de atrito aumenta, atinge um máximo e então permanece constante. Na presença de CO₂, ao contrário, após um rápido decréscimo o coeficiente de atrito varia lentamente até atingir um valor relativamente estável. Ao ar, após um rápido decréscimo o coeficiente de atrito aumenta gradualmente até o regime permanente
2. Os ensaios realizados com R600a apresentaram os menores valores para o coeficiente de atrito enquanto que os ensaios conduzidos ao ar induziram os maiores valores (234 % maiores).
3. A taxa de desgaste tanto das amostras quanto dos contra-corpos testados em R600a também apresentaram o menor valor. As taxas de desgaste aumentam quando os testes são conduzidos em CO₂ e ar.
4. Não existe nenhuma diferença significativa entre os espectros obtidos por EDX e micro espectroscopia Raman para as marcas de desgaste presentes nos discos.
5. Espectros Raman característicos de diferentes regiões presentes nas marcas de desgaste dos pinos mostraram dois picos típicos de DLC (a banda G - 1583-1600 cm⁻¹ e a banda D - 1313-1337 cm⁻¹). Observou-se, ainda, a presença de picos menos intensos em baixas frequências. A presença deste picos pode ser atribuída a formação de óxidos de ferro gerados por reações triboquímicas do pino de aço com a atmosfera.
6. O espectro relativo aos ensaios realizados em R600a apresentam os dois picos característicos do DLC enquanto que os espectros relativos aos ensaios conduzidos ao ar ou em CO₂ apresentam um único pico a cerca de 1300 cm⁻¹. Este pico não pode ser atribuído de maneira conclusiva.
7. Para os ensaios realizados em CO₂ e ar associamos este pico a uma drástica redução ou mesmo ausência do pico G. A presença de uma intensa banda G, grafítica, nos espectros relativos aos ensaios com R600a sendo a responsável pelo comportamento tribológico superior deste tribo-sistema.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Gisele Hannes, Universidade Federal de Santa Catarina, pela ajuda na realização das análises micro Raman.

Esta pesquisa foi financiada pela Comissão Fulbright, FINEP e Capes. As análises utilizando MEV-EDX foram conduzidas no Centre for Microanalysis of Materials, University of Illinois, mantido pelo U.S. Department of Energy através do projeto DEFG02-96-ER45439.

REFERÊNCIAS

- 1 Cannaday, M.L. and Polycarpou, A.A., Tribology of unfilled and filled polymeric surfaces in refrigerant environment for compressor application”, Tribology Letters, 19 (2005) 249-262.
- 2 Lee, K.M., Suh, A.Y., Demas, N.G. and Polycarpou, A.A., Surface and sub-micron sub-surface evolution of Al390-T6 undergoing tribological testing under submerged lubrication conditions in the presence of CO₂ refrigerant, Tribology Letters, 18 (2005) 1-12.

- 3 Demas N. G. Polycarpou, A. A. and Conry, T.F, Tribological Studies on Scuffing Due to the Influence of Carbon Dioxide Used as a Refrigerant in Compressors, *Tribology Transactions*, Tribology Transactions, 48 (2005) 336-342.
- 4 Se, D. O., Kyung, S. K, Sung, O.C. and Young, Z.L., Tribological characteristics of coated vane surfaces under mixed environments of various oils and CO₂ as a refrigerant, Proc of the III World Tribology Congress, Washington, DC, USA, (2005), paper WTC2005-63412.
- 5 Lorentzen, G., The use of natural refrigerants - a complete solution to the CFC/HCFC predicament, *Int. J. Refrig.* 18 (1995) 190-197.
- 6 Hagita, T. Makino, T. Horaguchi N. and Ukai, T. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., *Technical Review*, 39, No. 1. (2002).
- 7 Lee, M. Suh, A.Y., Demas, N.G. and Polycarpou, A.A., Surface and sub-micron sub-surface evolution of Al390-T6 undergoing tribological testing under submerged lubrication conditions in the presence of CO₂ refrigerant, *Tribol. Lett.* 18 (2005) 1-12.
- 8 Demas, N. G. and Polycarpou, A. A., Ultra high pressure tribometer for testing CO₂ refrigerant at chamber pressures up to 2000 psi to simulate compressor conditions, *Tribology Transactions*, 49 (2006) 291-296.
- 9 Sung, H. C., Tribological characteristics of various surface coatings for rotary compressor vane, *Wear*, 221 (1998) 77-85.
- 10 Lee, Y.Z. and Oh, S.D., Friction and wear of the rotary compressor vane–roller surfaces for several sliding conditions, *Wear*, 255, (2003) 1168-1173
- 11 Solzak, T. A. and Polycarpou, A. A , Tribology of WC/C coatings for use in oil-less piston-type compressors, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 4260–4265
- 12 Pergande, S.R., Polycarpou A.A., Conry T.F., Nanomechanical properties of aluminum 390-T6 rough surfaces undergoing tribological testing. *Tribology. International* 126 (2004) 573.
- 13 Lancaster, J.K. Solid lubricants, in *CRC Handbook of Lubrication: Theory and Practice of Tribology*, Vol. II, Theory and Design, Booser, E.R. (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, (1984) pp 269-290.
- 14 Sliney, H.E., Solid lubricant materials for high temperatures. A review, *Tribol. Int.*, 15 (1982) 293-302.
- 15 Lansdown, A.R., Molybdenum Disulphide Lubrication, *Tribology Series*, 35, Dowson, D. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, (1999).
- 16 Brookes, C.A. and Brookes, E.J., Diamond on perspective. A review of mechanical properties of natural diamond, *Diamond Rel. Mater.* 1 (1991) 13-17.
- 17 Feng, Z. and Field, J.E., Friction of diamond and chemical vapor deposited diamond coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 47 (1991) 631-645.
- 18 Field, J.E., *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, London. Field, (1992).
- 19 Miyoshi, K., Structures and mechanical properties of natural and synthetic diamonds, *Diamond Films Technol.*, 8 (1995) 153-172.
- 20 Erdemir, A., Eryilmaz, O.L., and Fenske, G., Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 18 (2000) 1987-1992.
- 21 Erdemir, A., Eryilmaz, O.L., Nilufer, I.B., and Fenske, G. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamondlike carbon films, *Diamond Rel. Mater.*, 9 (2000) 632-637.
- 22 Oguri K, and Arai T., Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical deposition, *Surf Coat Technol*, 47 (1991) 710-721
- 23 Donnet C, Erdemir A, Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. *Surface & Coatings Technology*, 180/181 (2004) 76-84.
- 24 De Mello J.D.B., Binder, R., A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates, *Tribology international*, 39 (2006) 769-773,.
- 25 Erdemir, A, in: B. Bhushan (Ed.), *Modern Tribology Handbook*, II, CRC Press, (2001), pp. 787-825.

- 26 Voevodin, A.A., O'Neill, J.P., and Zabinski, J.S Nanocomposite tribological coatings for aerospace applications, *Surf. Coat. Technol.*, 119 (1999) 36-45.
- 27 Franks, J., Enke, K., and Richardt, A., Diamond-like carbon - Properties and applications, *Met. Mater.*, (1990) November: 695-700
- 28 Donnet, C. and Grill, A. Friction control of diamond-like carbon coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 94/95 (1997) 456-462.
- 29 Ohana, T., Nakamura, T., Suzuki, M., Tanaka, A. and Koga, Y. a, Tribological Properties and Characterization of DLC Films Deposited by Pulsed Bias CVD, *Diamond and Related Materials*, 4-8 (2004) 1500-1504.
- 30 Ohana, T., Suzuki, M., Nakamura, T., Tanaka, A. and Koga, Y. Tribological Properties of DLC Films Deposited on Steel Substrate with Various Surface Roughness, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 2211-2215.
- 31 Vercammen, K., Van Acker, K., Vanhulsel, A., Barriga, J., Arnsek, A., Kalin, M. and Meneve, J., Tribological Behaviour of DLC Coatings in Combination with Biodegradable Lubricants, *Tribology International*, 37 (2004) 983-989.
- 32 Cho, C. W., Hong, B. and Lee, Y. Z., Wear Life Evaluation of Diamond-Like Carbon Films Deposited by Microwave Plasma-Enhanced Cvd and Rf Plasma-Enhanced Cvd Method, *Wear*, 259 (2005) 789-794.
- 33 Zabinski J. S.,Voevodin A. A, Laser surface processing of "chameleon" coatings for aerospace Tribology, *Proc of the III Word Tribology Congress, Washington, DC, USA, (2005)*, paper WTC2005-63489.
- 34 Erdemir, A, Superlubricity and near-wearless sliding in carbon films, *Proc of the III Word Tribology Congress, Washington, DC, USA, (2005)*, Paper WTC2005-63980
- 35 Martin,J. M., De Barros Bouchet, M. I. Le Mogne T., Kano M., Towards superlubricity under boundary lubrication, *Proc of the III Word Tribology Congress, Washington, DC, USA, (2005)*, paper WTC2005-63953.
- 36 Erdemir, A., Switala, M., Wei, R., and Wilbur, P. A tribological investigation of the graphite-to diamond-like behaviour of amorphous carbon films ion beam deposited on ceramic substrates, *Surf. Coat. Technol.*, 50 (1991) 17-23.
- 37 Erdemir, A., Nichols, F.A., Pan, X., Wei, R., and Wilbur, P, Friction and wear performance of ion beam- deposited diamond like carbon films on steel substrates, *Diamond Rel. Mater.*, 3 (1993) 119-124.
- 38 Erdemir, A., Bindal, C., Paga, J., and Wilbur, P. Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond like carbon in dry nitrogen, *Surf. Coat. Techno.*, 76/77 (1995) 559-563.
- 39 Erdemir, A. and Fenske, G.R. Tribological performance of diamond and diamond like carbon films at elevated temperatures, *Tribol. Trans.*, 39 (1996) 787-794.
- 40 Liu, Y., Erdemir, A., and Meletis, E.I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films, *Surf. Coat. Technol.*, 82 (1996) 48-56.
- 41 H. Yoon, T. Sheiretov, C. Cusano, Tribological evaluation of some aluminum-based materials in lubricant/refrigerant mixtures, *Wear*, 218 (1998) 54-65.
- 42 Jacomine L., Barcelos L. D. P., Milan J. C. G., Franco S. D., de Mello J. D. B., Quantificação da perda de volume em desgaste via interferometria laser e análise de imagem, *Proc. 59º Internacional ABM Congress, São Paulo, (2004) 4375-4383*. In Portuguese.
- 43 De Mello, J.D.B., Structure metallurgique et caracterization de l'abrasion des fontes blanches au chrome, Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, France 1983.
- 44 Beattie, I.R. and Gibson, T.R.J. *Chem. Soc.*, A6 (1970) 980-
- 45 Oh, S.J. Cook, D.C. and Townsend, H.E., , *Hyperfine Interact.* 112 (1998) 59-
- 46 Crockett, R.M., Derendinger, M.P. Hug, P.L. and Roos, S., Wear and electrical resistance on diesel lubricated surfaces undergoing reciprocating sliding, *Tribology Letters*, 16, (2004) 187-194
- 47 Ouyang, M. and Hiraoka, H., Structure and magnetic properties of iron oxide films deposited by Excimer laser ablation of a metal-containing polymer, *Mater. Res. Bull.*, 32 (1997) 1099-1107.

- 48 Ouyang, M. and Hiraoka, H., Characterization of iron-oxide films by the Excimer-laser ablation of poly(ferric methacrylate), Mater. Sci. Eng.,B34 (1995) 188-191
- 49 Grimsditch, M.H. and Ramdas, A.K., Brillouin scattering in diamond, Phys. Rev. B, 11 (1975) 3139-3148.