



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS FLORIANÓPOLIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DIEGO BERTI SALVARO

DESEMPENHO TRIBOLÓGICO DE COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES EM  
REGIME DE LUBRIFICAÇÃO MISTA

FLORIANÓPOLIS

2020

DIEGO BERTI SALVARO

DESEMPENHO TRIBOLÓGICO DE COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES EM  
REGIME DE LUBRIFICAÇÃO MISTA

Tese de doutorado apresentada ao Programa  
de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.  
Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello.  
Co-orientador: Prof. Dr. Cristiano Binder.

FLORIANÓPOLIS

2020

Salvaro, Diego

Desempenho Tribológico de Compósitos Autolubrificantes em Regime de Lubrificação Mista / Diego Salvaro ; orientador, José Daniel Biasoli de Mello, coorientador, Cristiano Binder, 2020.

98 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Tribologia. I. Biasoli de Mello, José Daniel . II. Binder, Cristiano. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

DIEGO BERTI SALVARO  
DESEMPENHO TRIBOLÓGICO DE COMPÓSITOS AUTOLUBRIFICANTES EM  
REGIME DE LUBRIFICAÇÃO MISTA

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr<sup>a</sup> Salete Martins Alves  
UFRN

Prof. Dr. Alvaro Toubes Prata  
UFSC

Prof. Dr. Aloisio Nelmo Klein  
UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de doutor em ciência e engenharia de materiais.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello  
Orientador

FLORIANÓPOLIS, 2020

A minha esposa, meus pais, amigos, colegas  
e especialmente a meu filho Pedro.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido em meio a atividades profissionais e pessoais que contribuíram para que ele fosse realizado. Nesse caminho, inúmeras pessoas e instituições estiveram envolvidas. Sendo assim, quero deixar meu agradecimento mais que especial ao coordenador do LabMat, Professor Aloisio Nelmo Klein, pelas oportunidades, ensinamentos e confiança depositada durante todo processo. Agradeço também a UFSC e o CTC-EMC pela oportunidade. Meu muito obrigado também ao PPGMAT e a Nidec-Embraco por todo suporte.

Quero agradecer imensamente meu orientador, Prof. José Daniel Biasoli de Mello e o coorientador, Prof. Cristiano Binder pela parceria, compartilhamento de conhecimento, ensinamentos e apoio irrestrito as minhas iniciativas. Agradeço pelas oportunidades de evolução proporcionadas e por me mostrarem que a busca pela excelência é o único caminho dentro da profissão de pesquisador. Estendo meus agradecimentos também aos demais Professores que de forma mais indireta forneceram as condições necessárias para que desenvolvesse minhas atividades no Laboratório. Em especial agradeço aos Prof. Valderes Drago, João Batista Rodrigues Neto, Sônia Probst e Guilherme Barra.

Prefiro não citar nomes no agradecimento aos amigos e colegas, pois certamente irei cometer injustiças. Mas quero deixar registrado meu reconhecimento a cada momento de interação, seja ele profissional ou de descontração. Momentos estes fundamentais para minha formação como humano, cidadão e pesquisador, a todos, meu muito obrigado.

Deixo também meu registro de agradecimento ao Prof. Pedro Dolabella Portela da BAM em Berlin, por me proporcionar momentos transformadores de crescimento pessoal, certamente serão lembrados por toda vida. Obrigado as amizades criadas durante o período na Alemanha, maior presente que eu trouxe na bagagem.

Agradeço meus pais pelo amor contínuo e permanente durante toda a vida, essencial para formar o homem que me orgulho ser. Não poderia deixar de trazer meu agradecimento especial aos mais afetados por esse trabalho até aqui, minha esposa Lilian e meu filho Pedro, amores que me ensinam todos os dias o valor de se construir uma família.

O sábio nunca diz tudo o que pensa, mas  
pensa sempre tudo o que diz. (Aristóteles)

## RESUMO

Atualmente, uma das grandes tendências mundiais se concentra no desenvolvimento de lubrificantes mais amigáveis ao meio ambiente e a saúde humana, principalmente através da redução ou até mesmo eliminação dos aditivos modificadores de atrito e antidesgaste contendo fósforo (P) e enxofre (S). Esses aditivos são compostos químicos que interagem com as superfícies sob lubrificação limite ou mista para gerar tribocamadas na área real de contato com baixa resistência ao cisalhamento, reduzindo o atrito e desgaste. Uma forma de fazer a função dos aditivos é utilizar materiais com propriedades autolubrificantes, ou seja, aqueles que ao sofrerem ação do contato tribológico forneçam condições para formação de tribocamadas com baixa tensão de cisalhamento. Neste sentido, no presente trabalho foram utilizados compósitos autolubrificantes produzidos por moldagem de pós por injeção (PIM *do inglês Powder injection molding*), formados por uma matriz metálica e nódulos de grafite 2D turbostrático homogeneamente dispersos no volume. Esses nódulos ou reservatórios de lubrificante sólido foram gerados *in situ* pela dissociação do carbetto de silício (SiC) durante a etapa de sinterização do processo PIM. Além disso, foram testadas duas formas alotrópicas do SiC, o hexagonal e o cúbico, e as temperaturas de sinterização de 1100, 1150 e 1200°C. Para avaliação tribológica, testes do tipo movimento alternado com geometria cilindro sobre plano foram realizados a seco e sob lubrificação fluida. O óleo empregado é de baixa viscosidade (4,2 cSt a 40°C) contendo o aditivo antidesgaste BTP. Detalhes das microestruturas dos materiais estudados foram analisados por microscopia óptica (MO), enquanto que a dureza das matrizes metálicas e a topografias foram determinadas por microdureza Vickers e interferometria óptica de luz branca (WLI *do inglês white light interferometry*) respectivamente. Os reservatórios de lubrificante sólido foram estudados através de análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS *do inglês energy dispersive X-ray spectroscopy*) e espectroscopia Raman (ER). As marcas de desgaste dos testes tribológicos foram avaliadas por MEV, EDS, WLI, ER e espectroscopia de elétrons Auger (AES *do inglês Auger electron spectroscopy*). As diferentes estruturas cristalinas do SiC e as temperaturas de sinterização não modificaram significativamente o lubrificante sólido gerado *in situ*, exceto para 1200°C. Testados a seco, os compósitos autolubrificantes apresentaram menor coeficiente de atrito e maior durabilidade em relação a referência, adicionalmente, a taxa de desgaste do contracorpo (Cilindro em aço AISI 52100 nitretado) é três ordens de grandeza menor. Sob lubrificação fluida, os mesmos comportamentos foram observados. Em ambos os casos (seco e lubrificado) os bons resultados tribológicos estão associados a tribocamadas formadas por óxidos de ferro, elementos dos materiais que formam par tribológico e grafite altamente desordenado.

**Palavras chave:** Tribologia, compósito autolubrificante, lubrificação.



## ABSTRACT

Nowadays, one of the major global trends in tribology is focused on developing more environmentally friendly and human health lubricants, mainly by the reduction or even elimination of friction modifiers and anti-wear additives containing phosphorus (P) and sulfur (S). These additives are chemical compounds that interact with surfaces under boundary or mixed lubrication regime to generate tribolayers with low shear resistance in the real contact area, reducing friction and wear. One way to realize additives functions is to apply materials with self-lubricating properties, such as those that during tribocontact are able to provide conditions to generation protective tribolayers. In this sense, the present work tested self-lubricating composites produced by powder injection molding (PIM), which is formed by a metallic matrix and 2D turbostratic graphite nodules dispersed through the volume. These solid lubricant nodules or reservoirs were generated *in situ* by dissociating silicon carbide (SiC) during the sintering step of the PIM process. In addition, hexagonal and cubic SiC polytypes and the 1100°C, 1150 and 1200°C sintering temperatures were used. Cylinder-on-flat reciprocating tests were performed for tribological evaluation under dry and fluid lubricated conditions. The low viscosity (4.2 cSt at 40 °C) oil used contain the BTP antiwear additive. Microstructure details of materials were analyzed by optical microscopy (OM), whereas the matrix hardness and topography were determined by Vickers microhardness, and white light interferometry (WLI), respectively. The solid lubricant reservoirs were analyzed in the scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), and Raman spectroscopy (RE). Wear marks from tribological tests also were analyzed by SEM, EDS, WLI, RE and Auger-electron spectroscopy (AES). Distinct SiC structures and the sintering temperatures do not induce significant differences in the solid lubricant generated, except 1200°C. The composites tested in dry condition possesses a lower coefficient of friction and higher scuffing resistance than reference. Additionally, the wear rate of counterbody (nitrided AISI 52100 cylinder) is three orders of magnitude lower, similar to lubricated condition results. In both cases (dry and lubricated), the good tribological effects are associated with tribolayers composed of iron oxide, elements from materials of surfaces, and high disordered graphite.

Keywords: Tribology, self-lubricating composites, lubrication.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Stribeck com os principais regimes de lubrificação fluida. ....	23
Figura 2: Faixas de aplicação para lubrificação sólida. a) Alto vácuo b) Alta temperatura c) Temperatura criogênica d) Ambientes radioativos. ....	25
Figura 3: Estrutura lamelar do (A) grafite cristalino (B) bissulfeto de molibdênio. ....	27
Figura 4: Coeficiente de atrito do grafite e MoS <sub>2</sub> com a concentração de oxigênio (pressão de ar) . ....	27
Figura 5: Modelo de microestrutura para um compósito autolubrificante. ....	28
Figura 6: Exemplo de microestrutura de compósitos autolubrificante obtido a partir da dissociação do carbeto de silício (SiC- $\alpha$ ) durante a sinterização. ....	29
Figura 7: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste versus percentual de SiC de aços autolubrificantes Fe+0,8C+(0, 3, 5SiC) testados a seco contra contracorpos de aço AISI 52100. ....	30
Figura 8: Representação da estrutura do grafite (A) 3D cristalino (B) 2D turbostrático. ....	31
Figura 9: Força de atrito versus ângulo de rotação entre planos lamelares de um grafite. ....	31
Figura 10: Exemplos de estruturas do carbono formadas na síntese de CDC a partir da cloração de carbeto de silício. ....	32
Figura 11: (A) Estrutura atômica do SiC. (B) Estrutura cristalina dos diferentes politipos do SiC. (C) Empilhamentos dos SiC mais comuns. ....	33
Figura 12: Microestrutura das ligas: (A) Al+1.3Cu+2.2Ni+1.6Mg (B) Al+Si+3%grafite. ....	34
Figura 13: Microestruturas das ligas autolubrificantes (A) liga C (B) liga P. ....	35
Figura 14: Triboscopia dos testes tribológicos com a liga autolubrificante P (A) a seco (B) lubricado. ....	36
Figura 15: Imagem da marca de desgaste dos testes a seco com a liga autolubrificante P. ....	36
Figura 16: Análise por EDS em tribocamada sobre ferro fundido cinzento testado tribologicamente sob lubrificação fluida com óleo ISO 5 aditivado com BTP. ....	37
Figura 17: (A) Composição química de tribocamadas sobre DLC para testes de 180, 500, 1000 e 2500 horas. (B) Espessura das tribocamadas formadas sobre o corpo e contracorpo de pares pistão (DLC) cilindro (aço inoxidável) em testes de 180, 500, 1000 e 2500 horas. ....	38
Figura 18: Marca de desgaste do teste interrompido com coeficiente de atrito (A) menor que 0,2 (Stop A) (B) maior que 0,2 (Stop B). (C) Espectro Raman das tribocamadas dos testes interrompidos. ....	39
Figura 19: Imagem de alta resolução (MET) mostrando três diferentes zonas de uma tribocamada formada sobre a superfície de uma liga de Al-Si testada tribologicamente em atmosfera de argônio. ....	40
Figura 20: (A) Espessura média das tribocamadas ao longo do tempo de ensaio para diferentes valores do parâmetro topográfico R <sub>q</sub> . (B) Respectiveos coeficientes de atrito. ....	41
Figura 21: Molécula do aditivo antidesgaste BTP. ....	42
Figura 22: Análise por espectroscopia de elétrons Auger de tribocamada gerada a partir do aditivo BTP. ....	42

Figura 23: Modelo representativo da tribocamada gerada a partir do aditivo antidesgaste BTP. ....	43
Figura 24: Resultados de testes em tribometro de quatro bolas com óleo puro, óleo aditivado com nanopartículas de grafite e nanopartículas de grafeno. (A) Taxa de desgaste (B) coeficiente de atrito. ....	43
Figura 25: Esquema mostrando a profundidade típica de análise para diferentes técnicas de análise de superfície. ....	45
Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da estrutura lamelar das camadas mais superficiais de uma tribocamada de WS2. ....	46
Figura 27: Geometria das amostras injetadas. ....	48
Figura 28: Geometria do par tribológico ....	51
Figura 29: Esquema do aparato para dessecar o óleo lubrificante. ....	53
Figura 30: (A) Exemplo de método de medição do desgaste a partir do perfil médio da marca de desgaste (A) amostra (B) contracorpo. ....	54
Figura 31: Microestrutura dos materiais produzidos via moldagem de pós por injeção. (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1100 (D) L1CUB1150 (E) L1CUB1200. ....	56
Figura 32: Microdureza da matriz metálica da liga L0 e compósitos autolubrificantes. ....	57
Figura 33: Projeção axonométrica das superfícies dos materiais. (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1100 (D) L1CUB1150 (E) L1CUB1200. ....	57
Figura 34: Parâmetros topográficos Sq, Spk e Ssk dos materiais. ....	58
Figura 35: Aspecto morfológico dos nódulos de lubrificante sólido dos compósitos autolubrificantes. (A) L1HEX1150 (B) L1CUB1100 (C) L1CUB1150 (D) L1CUB1200. ....	59
Figura 36: Imagens com grande ampliação das folhas de grafite formado na fase lubrificante sólida. (A) L1HEX1150 (B) L1CUB1100 (C) L1CUB1150 (D) L1CUB1200. ....	59
Figura 37: Espectros Raman típicos dos grafites formados nos compósitos autolubrificantes. ....	60
Figura 38: Espectro Raman dos reservatórios de lubrificante sólido no intervalo entre 2400 a 3000 $\text{cm}^{-1}$ . (A) L1 HEX 1150 (B) L1 CUB 1100 (C) L1CUB 1150 (D)L1CUB1200. ....	62
Figura 39: Imagem de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e padrão de difração de elétrons (SAED) típicos (A, B e C) L1CUB1100 (D, E e F) L1CUB1150 (F,G e H) L1CUB1200. ....	63
Figura 40: Comportamento do coeficiente de atrito e resistência elétrica do contato em relação à distância de deslizamento e força normal dos testes de durabilidade a seco (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1100 (D) L1CUB1150 (E) L1CUB1200. ....	65
Figura 41: Durabilidade média da liga L0 e compósitos autolubrificantes. ....	66
Figura 42: Coeficiente de atrito em relação à distância de deslizamento dos testes de carga constante a seco (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1100 (D) L1CUB1150 (E) L1CUB1200. ....	67
Figura 43: Coeficiente de atrito médio dos testes de carga constante a seco durante o regime estável. ....	68

Figura 44: Correlação entre coeficiente de atrito e durabilidade da referência e compósitos autolubrificantes a seco.....	68
Figura 45: Morfologia das marcas de desgaste dos testes de carga constante a seco, na coluna da esquerda são as marcas nas amostras e da direita dos respectivos contracorpos. (A e B) L0, (C e D) L1HEX1150, (E e F) L1CUB1100 e (G e H) L1CUB1150. ....	69
Figura 46: Projeção axonométrica típica das marcas de desgaste nos contracorpos testados contra (A) liga L0 (B) compósitos autolubrificantes. ....	70
Figura 47: Taxa de desgaste na amostra e contracorpo dos testes tribológicos de força normal constante a seco.....	71
Figura 48: Taxa de desgaste dos sistemas tribológicos testados a seco.....	71
Figura 49: Características típicas da marca de desgaste na liga L0 testada a seco. (A) Imagem obtida por MEV com elétrons secundários. (B) EDS fora da tribocamada. (C) EDS na tribocamada.....	72
Figura 50: Características da marca de desgaste no contracorpo testado contra a liga L0. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. Espectro obtido por EDS de (C) tribocamadas (D) fora das tribocamadas (E) Região do substrato da camada nitretada (compostos).....	73
Figura 51: Imagens (MEV) e espectros (EDS) típicos das marcas de desgaste sobre os compósitos autolubrificantes testados a seco (A) SE (B) BSE (C) reservatório de lubrificante sólido (D) matriz.....	74
Figura 52: Características da marca de desgaste nos contracorpos testado contra compósitos autolubrificantes. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. Espectro obtido por EDS da região (C) na tribocamada (D) fora da tribocamada (E) tribocamada na borda da marca de desgaste.....	75
Figura 53: Espectros Raman das tribocamadas nas marcas de desgaste dos testes de força normal constante a seco. (A) Amostra (B) Contracorpo.....	76
Figura 54: Representação de um grafeno (A) com defeitos de ponto (B) defeitos de linha (C) ambos.....	77
Figura 55: Diagrama para determinar defeitos de (A) ponto (B) linha.....	77
Figura 56: Diagrama Raman que correlaciona a distância média entre defeitos de linha ( $L_a$ ) e a densidade de defeitos e ponto ( $\sigma$ ) no grafite dos compósitos e tribocamadas dos testes a seco. ....	78
Figura 57: Coeficiente de atrito e resistência elétrica do contato em relação à distância de deslizamento nos testes de força normal constante lubrificadas (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1150.....	79
Figura 58: Coeficiente de atrito médio durante o regime estável dos testes de força normal constante a seco e lubrificadas.....	80
Figura 59: Morfologia das marcas de desgaste dos testes de força normal constante lubrificadas, na coluna da esquerda são as marcas nas amostras e na direita os respectivos contracorpos (A e B) L0, (C e D) L1HEX1150, (E e F) L1CUB1150.....	81
Figura 60: Taxa de desgaste na amostra e contracorpo dos testes tribológicos lubrificadas...82	82
Figura 61: Taxas de desgaste dos testes tribológicos de força normal constante a seco e lubrificadas. (A) Amostras (B) Contracorpos.....	82

Figura 62: Taxas de desgaste dos sistemas tribológicos testados à seco e sob lubrificação fluida. .....	83
Figura 63: Imagens e espectros típicos das marcas de desgaste sobre a Liga L0 testadas sob lubrificação fluida. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. Espectro obtido por EDS na matriz (C) Região mais escura (D) Região mais clara. ....	83
Figura 64: Características da marca de desgaste no contracorpo testado contra a liga L0. Imagem obtida por MEV com (A) SE. (B) BSE. EDS (C) na tribocamada (D) fora da tribocamada. ....	84
Figura 65: Imagens e espectros típicos das marcas de desgaste nos compósitos autolubrificantes testados sob lubrificação fluida. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. (C) EDS no reservatório de grafite (D) e (E) EDS da matriz próxima ao reservatório de grafite. ....	85
Figura 66: Detalhes morfológicos típicos das marcas de desgaste nos compósitos autolubrificantes testados sob lubrificação fluida. ....	86
Figura 67: Características típicas das marcas de desgaste nos contracorpos testado com compósitos autolubrificantes sob lubrificação fluida. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. Espectro obtido por EDS (C) da borda da marca (mais escura) (D) da região menos deformada da marca. ....	86
Figura 68: (A) Espectros Raman típicos das marcas de desgaste dos testes lubrificadas (A) amostras (B) contracorpos. ....	87
Figura 69: Espectros obtido por AES da superfície das tribocamadas onde houve detecção de fósforo (A) L0 (B) L1CUB1150. ....	88
Figura 70: Perfis de composição química (AES) das tribocamadas nas amostras e contracorpos dos testes lubrificadas (A e B) L0 (C e D) L1CUB1150 e (E e F) L1HEX1150. ....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações onde a lubrificação com óleos e graxas é indesejável. ....	26
Tabela 2: Ligas testadas tribologicamente a seco e sob lubrificação fluida. ....	35
Tabela 3: Características dos pós utilizados. ....	47
Tabela 4: Parâmetros de injeção. ....	48
Tabela 5: Nome, composição química e temperatura de sinterização dos materiais produzidos. .....	48
Tabela 6: Parâmetros do ciclo a plasma para extração térmica de ligante e sinterização. ....	49
Tabela 7: Parâmetros dos ensaios tribológicos de durabilidade. ....	52
Tabela 8: Parâmetros dos ensaios tribológicos de carga constante. ....	52
Tabela 9: Composição química do óleo lubrificante. ....	52
Tabela 10: Propriedades físico-químicas do óleo lubrificante. ....	53
Tabela 11: Posição média das bandas D e G, razão $I_D/I_G$ , tamanho médio de cristalito e distância interlamelar média dos grafites gerados nos compósitos autolubrificantes. ....	61
Tabela 12: Principais resultados dos testes tribológicos a seco. ....	72
Tabela 13: Valores da razão $I_D/I_G$ do lubrificante sólido nos compósitos autolubrificantes e nas tribocamadas sobre a amostra e contracorpo dos testes a seco. ....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS

PVD	<i>Plasma vapor deposition</i>
PECVD	<i>Plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
BTP	Butilato tri-fenil fosfato
SiC	Carbeto de silício
B <sub>4</sub> C	Carbeto de boro
Mo <sub>2</sub> C	Carbeto de molibdênio
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Carbeto de cromo
PIB	Produto interno bruto
IEA	<i>International energy agency</i>
P	Fósforo
S	Enxofre
ZDDP	Ditiofosfato de zinco dialquila
MoDTC	Dialquilditiocarbamato de molibdênio
LL	Regime de lubrificação limite
LM	Regime de lubrificação mista
LEH	Regime de lubrificação elastohidrodinâmico
LH	Regime de lubrificação hidrodinâmico
REACH	<i>Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals</i>
DLC	<i>Diamond-like carbon</i>
MoS <sub>2</sub>	Bissulfeto de molibdênio
WS <sub>2</sub>	Bissulfeto de tungstênio
PTFE	Politetrafluoretileno
PIM	Moldagem de pós por injeção
Si	Silício
h-BN	nitreto de boro hexagonal
Ø	Diâmetro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
BSE	Elétrons retroespalhados
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
a-C:H	Carbono amorfo hidrogenado
MET	Microscopia eletrônica de transmissão

AES	Espectroscopia de elétrons Auger
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X
TOF-SIMS	Espectroscopia de massa por tempo de voo de íons secundários
TXRF	Espectroscopia por fluorescência de raio-X por reflexão total
FIB	Feixe de íons focalizado
GDOES	Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente
PADS	<i>Plasma assisted debinding and sintering</i>
SE	Elétrons secundários
BSE	Elétrons retroespalhados
SAED	Difração de elétrons de área selecionada
La	Tamanho médio de cristalito
$\lambda$	Comprimento de onda
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
C	Carbono
Si	Silício
Cr	Cromo
O	Oxigênio
N	Nitrogênio
K	Potássio
Cl	Cloro
B	Boro



## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>vi</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>xv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 Objetivos Primários.....	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
3.1 A importância da tribologia.....	21
3.2 Lubrificação fluida .....	22
3.3 Lubrificação sólida.....	24
3.3.1 Compósitos autolubrificantes gerados pela dissociação do SiC.....	28
3.4 Compósitos autolubrificantes sob lubrificação fluida.....	33
3.5 Tribocamadas .....	37
3.5.1 A seco .....	37
3.5.2 Sob lubrificação fluida.....	40
3.5.3 Caracterização de tribocamadas .....	44
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>47</b>
4.1 Produção dos compósitos autolubrificantes .....	47
4.1.1 Massa de injeção e moldagem .....	47
4.1.2 Extração de ligantes e sinterização .....	48
4.2 Caracterizações.....	49
4.2.1 Microestrutura.....	49
4.2.2 Fase lubrificante sólida.....	49
4.2.3 Microdureza .....	50

4.2.4	Topografia.....	50
4.3	Tribologia.....	51
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
5.1	Caracterizações prévias aos testes tribológicos.....	56
5.2	Testes tribológicos a seco.....	64
5.3	Testes tribológicos lubrificados .....	78
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>91</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No mundo atual é crescente a demanda por produtos cada vez mais eficientes, tanto do ponto de vista energético quanto ambiental, incluindo toda sua cadeia produtiva e ciclo de vida. No campo da ciência e engenharias de materiais, esse cenário se configura como um grande desafio, uma vez que novas soluções de alto desempenho precisam ser desenvolvidas, configurando um ecossistema repleto de oportunidades para pesquisa na área.

A racionalização do uso de matérias primas para otimizar o consumo de materiais é um exemplo que aponta nesse sentido. O desenvolvimento de sistemas cada vez menores (miniaturização) é uma estratégia cada vez mais utilizada pela indústria para consumir menos materiais. Por consequência, outros reflexos positivos são observados, como uma maior eficiência do transporte, redução de emissões de gases nocivos à atmosfera entre outros.

Em se tratando de sistemas mecânicos lubrificadas com óleos e graxas, miniaturizá-los também acaba por minimizar a quantidade de lubrificante empregada para o adequado funcionamento do mecanismo. Entretanto, mancais menores trabalhando com quantidade reduzida de lubrificante estão sujeitos a solicitações tribológicas mais severas, demandando soluções robustas para reduzir atrito e desgaste. De acordo com os autores Holmberg e Erdemir, atualmente existe uma convergência de fatores que levam a um cenário de elevadas solicitações mecânicas e tribológicas. Nesse sentido, o desenvolvimento de novos materiais para cumprir os pré-requisitos de projeto do mundo moderno é um tema de grande relevância para a ciência e a engenharia de materiais (HOLMBERG; ERDEMIR, 2015).

Uma das formas empregadas para atacar esse desafio é adicionando aditivos aos óleos e graxas para atuarem em condições tribológicas severas. Contudo, muitos aditivos, principalmente aqueles à base de fósforo (P) e enxofre (S), estão associados a problemas de contaminação ambiental e saúde humana, de modo que são fortes candidatos a serem banidos do mercado, gerando assim uma corrida por novas soluções (WONG; TUNG, 2016).

Especificamente falando de sistemas tribológicos sob lubrificação mista ou limite, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para reduzir atrito e desgaste nas mais diferentes aplicações (KALIN et al., 2008) (NILSSON; PRAKASH, 2011). Dentre eles destacam-se os revestimentos a base carbono depositados por processos PVD (do inglês *plasma vapor deposition*) e PECVD (do inglês *plasma-enhanced chemical vapor deosition*), capazes de prover baixo coeficiente atrito, elevada resistência ao desgaste e estabilidade termoquímica em contatos a seco e lubrificadas. Outra linha de pesquisa que ganhou destaque nos últimos anos se concentra na dispersão de nanopartículas de lubrificantes sólidos em óleo como WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, h-BN, nanotubo de carbono, grafeno multicamada e fulerenos. O objetivo é produzir nanofluidos estáveis para que as nanopartículas mantenham seu caráter nanométrico e sejam capazes de acessar a interface tribológica para gerar tribocamadas que reduzem o coeficiente de atrito e o desgaste, (RAPOPORT et al., 1999) (DONNET; ERDEMIR, 2008) (TONTINI et al., 2016) (BORDIGNON et al., 2018).

Utilizar materiais compósitos autolubrificantes é uma outra estratégia com grande potencial para melhorar as propriedades tribológicas de sistemas lubrificados. Basicamente, esses materiais são formados por uma matriz metálica contínua com reservatórios de lubrificantes sólido homogeneamente dispersos no volume, de modo que, durante o processo tribológico, o lubrificante sólido é “espalhado” pelo contato formando tribocamadas com baixa resistência ao cisalhamento. Portanto, caso não haja um filme de fluido separando completamente as superfícies em regime de lubrificação mista ou limite, a lubrificação sólida pode atuar de forma coadjuvante a lubrificação fluida, fazendo o papel dos atuais aditivos modificadores de atrito e antidesgaste dos óleos e graxas comerciais (DE OLIVEIRA JR et al., 2017).

Apesar de todo potencial, a eficácia dos compósitos autolubrificantes sob lubrificação fluida ainda não foi extensamente explorada. Isso porque a lubrificação sólida historicamente tem seu foco voltado para aplicações onde a lubrificação fluida encontra limitações. Mas diante dos motivos mencionados, associar lubrificação fluida com compósitos autolubrificantes é, teoricamente, uma alternativa com grande potencial de sucesso.

Para se atingir as microestruturas típicas dos compósitos autolubrificantes, basicamente duas rotas podem ser empregadas utilizando tecnologia do pó. A primeira é a mais tradicional, onde os pós metálicos e de lubrificantes sólidos são misturados e compactados por compactação simples ou dupla compactação. Na segunda, os pós metálicos são misturados a pós de precursores, que, durante a sinterização, se dissociam e dão origem a nódulos de lubrificante sólido dispersos na matriz metálica. Normalmente esses precursores são materiais a base de carbono como SiC, B<sub>4</sub>C, Mo<sub>2</sub>C e Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, nesse caso, após a dissociação, o carbono fica retido na forma de grafite como partícula de segunda fase.

Resultados mostram que o grafite gerado a partir da dissociação do SiC hexagonal não é o grafite 3D cristalino convencional, mas trata-se de um grafite 2D turbostrático (BINDER et al., 2017). Resumidamente, o empilhamento das lamelas de grafeno desse tipo de grafite tem elevado nível de desordem, ou seja, elas estão altamente desalinhadas entre si e possuem maior distância interlamelar. Tais características são interessantes para tribologia uma vez que conferem ao grafite turbostrático menor resistência ao cisalhamento, conseqüentemente, podendo induzir menores coeficientes de atrito quando na região do contato. Para se ter uma ideia, pares tribológicos com compósitos autolubrificantes contendo grafite 2D turbostrático podem apresentar coeficientes de atrito de até 0,04 e taxa de desgaste da ordem de 10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/Nm em regime a seco, o que é considerado superlubricidade no mundo real (DE MELLO et al., 2013).

Quanto ao desempenho desse tipo de material sob lubrificação fluida, a literatura é bastante escassa. Nesse caso, uma série de fenômenos distintos dos que ocorrem a seco podem afetar o desempenho dos compósitos autolubrificantes, principalmente no que diz respeito a formação de tribocamadas. A própria interação das superfícies com o lubrificante, a menor disponibilidade de calor e o fluxo de fluido sendo cisalhado no contato são alguns exemplos de

fatores presentes em tribosistemas lubrificadas, que por sua vez irão modificar as condições para formação de tribocamadas.

Em outras palavras, a simples disponibilidade de grafite turbostrático não é condição suficiente para melhora das propriedades tribológicas de sistemas lubrificadas contendo compósitos autolubrificantes. As partículas de grafite geradas pelo desgaste do material precisam se manter no contato e aderir às superfícies para gerar tribocamadas com baixa resistência ao cisalhamento. Além disso, caso o óleo lubrificante contenha aditivos modificadores de atrito e antidesgaste, as partículas de grafite não podem competir com a ação desses aditivos, na verdade elas devem atuar de forma sinérgica.

Apesar da literatura não elucidar o mecanismo de formação das características estruturais do grafite 2D turbostrático gerado a partir do SiC, possivelmente elas estão associadas a própria estrutura cristalina do carvão e parâmetros de sinterização. Por exemplo, na cloração, processo mais convencional para se obter carbono derivado de carbões, diferentes estruturas dos precursores dão origem a partículas de grafites com características distintas.

Sendo assim, o foco deste trabalho está exatamente em avaliar a influência de duas formas alotrópicas do SiC ( $\alpha$  e  $\beta$ ) e três temperaturas de sinterização na produção de compósitos autolubrificantes produzidos por moldagem de pós por injeção (PIM). Além disso, analisar o desempenho tribológico desses compósitos sob lubrificação fluida, onde o lubrificante é um óleo de baixa viscosidade contendo o aditivo antidesgaste BTP (do inglês *butylated triphenyl phosphate*).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Primários**

Identificar as principais diferenças entre o grafite formado pela dissociação de carvão de silício hexagonal e cúbico durante a sinterização de compósitos autolubrificantes produzidos por tecnologia do pó. Além disso, avaliar as propriedades tribológicas desses materiais em regime a seco e sob lubrificação fluida.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar as características microestruturais do grafite gerado pela dissociação do SiC hexagonal ( $\alpha$ ) e cúbico ( $\beta$ ) de compósitos autolubrificantes produzidos pelo processo de moldagem de pós por injeção.
- Medir propriedades das matrizes metálicas dos compósitos bem como a topografia dos materiais.
- Determinar durabilidade, coeficiente de atrito e taxa de desgaste a seco e sob lubrificação fluida dos tribosistemas contendo os compósitos autolubrificantes.
- Propor mecanismos de desgaste e caracterizar tribocamadas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A importância da tribologia

O documento apresentado ao governo britânico por Peter Jost em 1966, mundialmente conhecido como relatório Jost, definiu que tribologia é o nome do ramo da ciência que estuda a interação de superfícies em contato e movimento relativo e práticas associadas. Em outras palavras, a tribologia busca compreender fenômenos relacionados ao atrito, lubrificação e desgaste. Além disso, o relatório apontou que um valor de aproximadamente 515 milhões de libras (4% do PIB britânico na época) poderia ser economizado somente aplicando boas práticas já estabelecidas em tribologia. Em 1977, portanto praticamente uma década depois, o artigo publicado por Pinkus e Wilcock (PINKUS; WILCOCK, 1977) diz que nos Estados Unidos, as áreas de transporte, geração de energia, turbomáquinas e processos industriais representam 80% de toda energia consumida no país, além disso, cerca de 11% dessa energia poderia facilmente deixar de ser gasta em processos tribológicos. No Japão, entre 1980 a 1983, o Ministério do Comércio e Indústria investigou formas de melhorar a funcionalidade e durabilidade das máquinas através de melhorias sistemáticas em tribologia (KUBOTA, 1982), indicando, novamente, a relevância da tribologia na sociedade. Em análise mais global, os autores Holmberg, Andersson e Erdemir (HOLMBERG; ANDERSSON; ERDEMIR, 2012) (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017) mostram em seus trabalhos que por volta de 20 % da energia gerada no planeta é consumida para vencer o atrito.

A busca por sistemas tribologicamente mais eficientes também impacta diretamente questões ambientais. Para se ter uma ideia, a emissão global de CO<sub>2</sub>, principal gás ativador do efeito estufa, está aumentando de forma constante desde o início da revolução industrial e atingiu o nível de 31600 megatoneladas no ano de 2011 (IEA *International energy agency*, 2013). O setor de transportes é responsável por 23% das emissões, em especial o transporte rodoviário, ou seja, carros, ônibus e caminhões. Dessa forma, avanços para redução de perdas mecânicas por atrito e desgaste têm expressivo potencial para diminuição do consumo de combustíveis e por consequência, a emissão de gases poluentes como mostram os autores Holmberg, Andersson e Erdemir (HOLMBERG; ANDERSSON; ERDEMIR, 2012).

A forma mais comum de se reduzir atrito e desgaste é através de lubrificação fluida, ou seja, óleos e graxas contendo ou não aditivos são empregados para que, através de processos fluidodinâmicos e químicos, melhorem o desempenho do tribosistema. Entretanto, os autores Neville et al. (NEVILLE et al., 2007) evidenciam uma tendência de se empregar cada vez mais engenharia de superfície para melhorar a durabilidade de sistemas mecânicos. Isso significa dizer que, além do aprimoramento dos lubrificantes, o desenvolvimento de superfícies com características específicas que possibilitem aumentar a lubrificidade e resistência ao desgaste é um ramo da ciência dos materiais de muitíssima relevância.

Essa afirmação se baseia no fato de que muitos aditivos modificadores de atrito e antidesgaste largamente utilizados estão associados à problemas ambientais e de saúde humana, levando ao surgimento de rigorosas legislações que pressionam a indústria a reduzir, ou até mesmo eliminar muitos desses aditivos, principalmente aqueles contendo fósforo (P) e enxofre (S) em sua formulação (WONG; TUNG, 2016). Portanto, além de novos lubrificantes, novos materiais e superfícies serão necessários para cumprir a função de lubrificar contatos de forma eficaz.

O trabalho de revisão bibliográfica desenvolvido por Tang e Li (TANG; LI, 2014) mostra uma grande quantidade de estudos que foram realizados ao longo dos anos com objetivo de compreender o comportamento de aditivos modificadores de atrito e antidesgaste para óleos lubrificantes, inclusive aditivos na forma de nanopartículas. Segundo os autores, o desenvolvimento de novos aditivos livres de P e S com o mesmo desempenho dos utilizados atualmente ainda é um grande desafio.

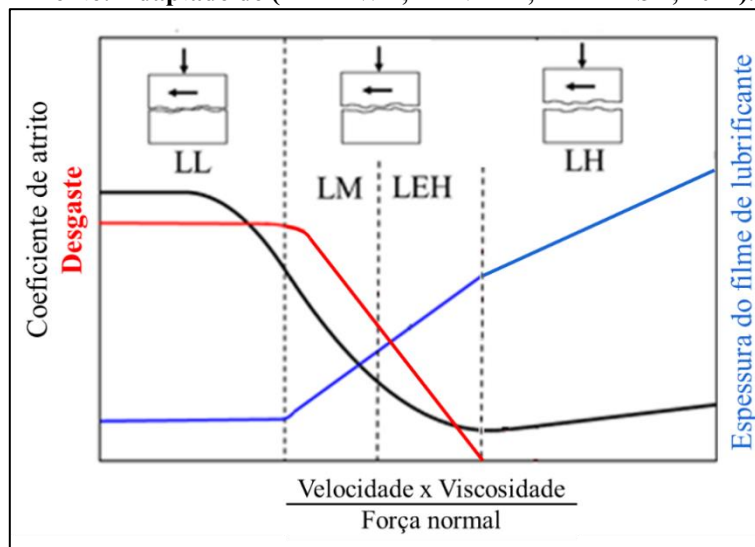
### **3.2 Lubrificação fluida**

Adicionar um fluido lubrificante a um par tribológico, entre outras funções, tem por objetivo reduzir atrito e desgaste. Na lubrificação fluida, um filme de lubrificante se estabelece entre as superfícies sob condições tribológicas, de forma que, a espessura desse filme é determinada pela pressão fluidodinâmica gerada pelo cisalhamento no contato. Tal espessura define o regime de lubrificação ao qual o tribosistema se encontra, conseqüentemente, determina o nível de interação entre as superfícies e os fenômenos que regem o atrito e o desgaste.

O diagrama de Stribeck, proposto por Richard Stribeck em 1902, exhibe os quatro regimes de lubrificação possíveis, denominados regime de lubrificação limite (LL), misto (LM), elastohidrodinâmico (LEH) e hidrodinâmico (LH) (JEAN; CICONE, 2001) (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004). A Figura 1 apresenta de forma didática um diagrama de Stribeck que correlaciona coeficiente de atrito, desgaste e a espessura do filme de lubrificante com o parâmetro de Hersey. Este, por sua vez, é resultado da velocidade relativa entre as superfícies, vezes a viscosidade do lubrificante, dividido pela força normal aplicada ao par tribológico.



**Figura 1: Diagrama de Stribeck com os principais regimes de lubrificação fluida.**  
 \*Fonte: Adaptado de (YAZAWA; MINAMI; PRAKASH, 2014).



Para valores elevados do parâmetro de Hersey se estabelece o LH, na qual o filme de lubrificante é espesso e as superfícies estão completamente separadas por forças fluidodinâmicas. Neste caso, o desgaste é nulo e o coeficiente de atrito é resultado do cisalhamento do fluido lubrificante. Em LEH as superfícies também estão separadas, entretanto, o filme de lubrificante é muito fino de modo que as altíssimas taxas de cisalhamento levam a deformações elásticas das superfícies. O resultado são desgastes suaves e baixos coeficiente de atrito. No LL, a espessura do filme de lubrificante é menor que a rugosidade média das superfícies, ou seja, a força normal aplicada sobre o par tribológico é suportada pelo contato entre as asperezas mais proeminentes da topografia, nesse caso, o coeficiente de atrito e o desgaste são elevados. Entre os regimes LL e LEH encontra-se o LM, que como próprio nome diz, consiste na coexistência de regiões sob LL e LEH. (BANNISTER, 1996) (SPIKES, 1998) (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004).

Diversos sistemas tribológicos trabalham necessariamente sob LL e ou LM, isso acontece devido as características do sistema tribológico que não permitem a formação de um filme de óleo que separe completamente as superfícies (ERDEMIR, 2005). Por esse motivo, a maioria dos fluidos lubrificantes possuem em sua formulação aditivos modificadores de atrito e antidesgaste, que reagem com as regiões em contato gerando tribocamadas (ou tribofilmes) com baixa tensão de cisalhamento na área real de contato. Existem ainda outras famílias de aditivos que são adsorvidos nas superfícies dando origem tribofilmes protetores adsorvidos (STUDT, 1989).

A partir de dezembro de 2006 foi estabelecido na Europa um marco regulatório sobre o uso de substâncias químicas. Esse sistema de leis é conhecido como REACH (do inglês *Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*) que visa reduzir e até eliminar substâncias que apresentam riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Muitos aditivos de

lubrificantes para controlar atrito e desgaste estão na lista das substâncias que devem ter o uso restringido ou serem eliminadas nos próximos anos, especialmente substâncias a base de P e S (CANTER, 2007) (MANG; DRESEL, 2007). Consequentemente, essa conjuntura impulsionou o desenvolvimento de uma grande quantidade de estudos visando encontrar soluções que possam substituir os aditivos atuais sem perda significativa de desempenho.

Uma das linhas de maior destaque é a de revestimentos, como os DLC (do inglês *Diamond-like carbon*) com grande potencial para aplicações com óleos de baixa viscosidade (VENGUDUSAMY et al., 2011). Outra área que vem se desenvolvendo significativamente consiste em adicionar lubrificantes sólidos como grafite, bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e bissulfeto de tungstênio ( $\text{WS}_2$ ) na forma de nanopartículas aos óleos lubrificantes para atuarem como aditivos modificadores de atrito e antidesgaste. Trabalhos recentes mostram que quando as nanopartículas formam uma solução estável em óleo, elas tem a capacidade de entrar no contato e formar tribocamadas com baixo coeficiente de atrito na área real de contato (HU; DONG; CHEN, 1998) (RAPOPORT et al., 1999) (WU; TSUI; LIU, 2007) (TONTINI et al., 2016) (BORDIGNON et al., 2018).

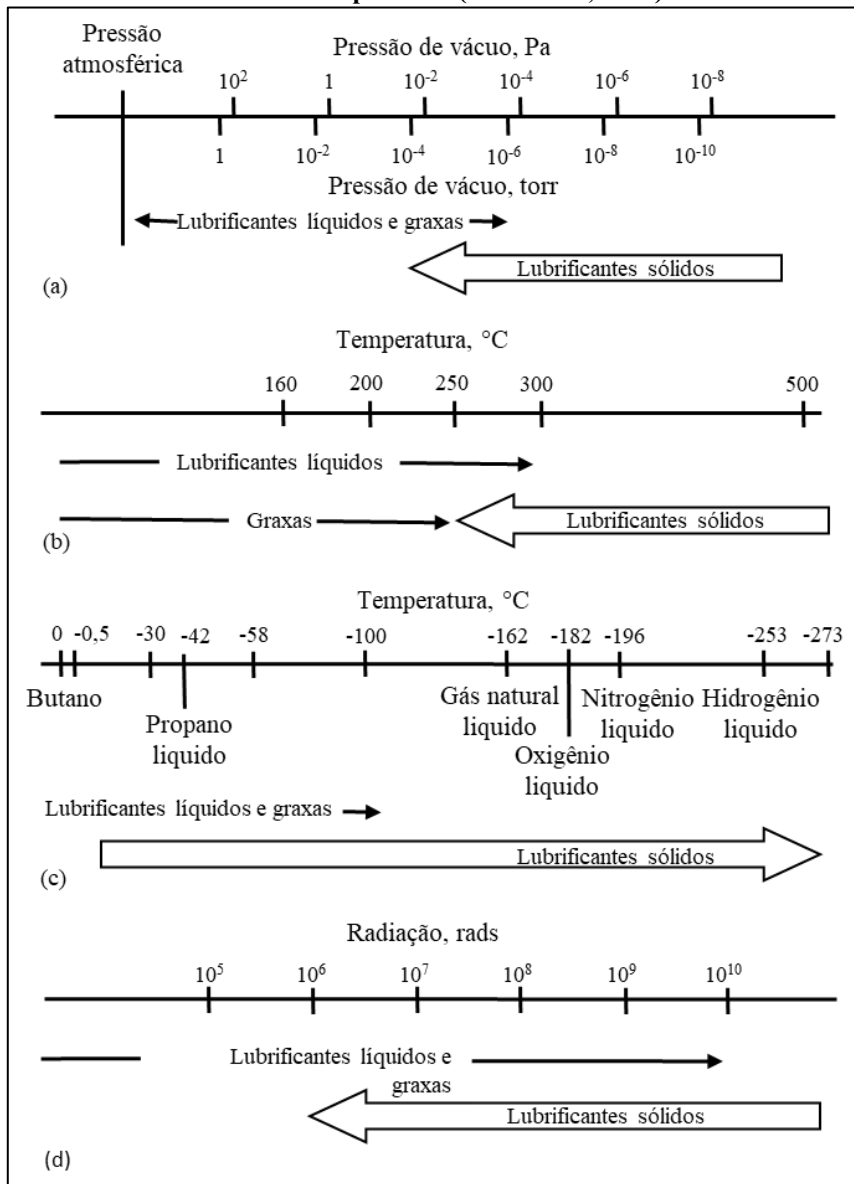
Utilizar materiais que possuam lubrificantes sólidos homogeneamente dispersos na forma de segunda fase em uma matriz, é também uma estratégia interessante para melhorar o desempenho tribológico de sistemas sob lubrificação limite. Esses materiais, conhecidos como compósitos autolubrificantes, são objeto de estudo deste trabalho, portanto serão abordados com mais detalhes a diante.

### **3.3 Lubrificação sólida**

Na lubrificação puramente sólida, não há a componente hidrodinâmica separando as superfícies em contato tribológico, além disso, o elemento interfacial de baixa resistência ao cisalhamento está no estado sólido. Portanto, por definição, a lubrificação sólida consiste na presença de um material sólido com baixa tensão de cisalhamento entre superfícies interagindo em contato e movimento relativo, de modo a controlar principalmente o coeficiente de atrito e o desgaste dessas superfícies (MIYOSHI, 2001).

A lubrificação sólida normalmente é empregada em situações onde a lubrificação fluida encontra limitações. Essas limitações podem ser atribuídas a degradação do lubrificante, como mostra a Figura 2, onde estão apresentados os valores de pressão, temperatura e nível de radiação em que a lubrificação sólida pode ser uma alternativa frente a lubrificação com líquidos e graxas. Em condições ainda mais extremas, a lubrificação sólida se apresenta muitas vezes como a única alternativa (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993) (DONNET; ERDEMIR, 2004b) (CAMPOS et al., 2015)

**Figura 2: Faixas de aplicação para lubrificação sólida. a) Alto vácuo b) Alta temperatura c) Temperatura criogênica d) Ambientes radioativos.**  
 \*Fonte: Adaptado de (MIYOSHI, 2001)



Adicionalmente, muitos sistemas precisam ser necessariamente livres de contaminação com óleos ou graxas, como por exemplo, equipamentos para manipulação de alimentos, indústria farmacêutica, dispositivos hospitalares, entre outros. A Tabela 1 apresenta algumas aplicações onde a lubrificação fluida é indesejável. Além disso, como já mencionado, a lubrificação sólida pode ser empregada como alternativa para atender legislações ambientais frente aos tradicionais aditivos de lubrificantes fluidos. (MIYOSHI, 2001).

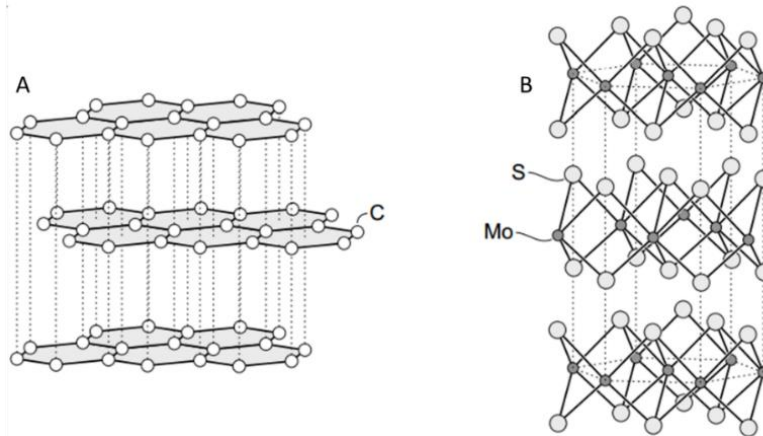
**Tabela 1: Aplicações onde a lubrificação com óleos e graxas é indesejável.**

**\*Fonte: Adaptado de (MIYOSHI, 2001).**

Requisito	Aplicações
Evitar contaminação do produto ou meio ambiente.	Maquinas de processamento de alimentos Equipamentos óticos Telescópios espaciais Equipamentos para usinagem de metais Equipamentos de montagem de placas eletrônicas Gravadores de fitas Microscópios e câmeras Equipamentos para tecidos Máquinas para processamento de papel Máquinas de escritório Automobilística Equipamentos médicos e dentários Espectrômetros
Manter manutenção ou lubrificação em áreas de difícil acesso.	Aeronaves Veículos espaciais Satélites Mecanismos aeroespaciais Reatores nucleares
Resistência a abrasão em ambientes com partículas abrasivas (poeira)	Aeronaves Veículos espaciais Automobilística Equipamentos agrícolas ou de mineração Veículos e equipamentos <i>off road</i> Equipamentos para construção civil Equipamentos têxteis
Prover longos tempos de armazenamento e garantir funcionamento de dispositivos com baixa frequência de uso.	Equipamentos aeronáuticos. Equipamentos ferroviários Componentes de mísseis Reatores nucleares Telescópios Construção pesada, prédios e pontes Fornos

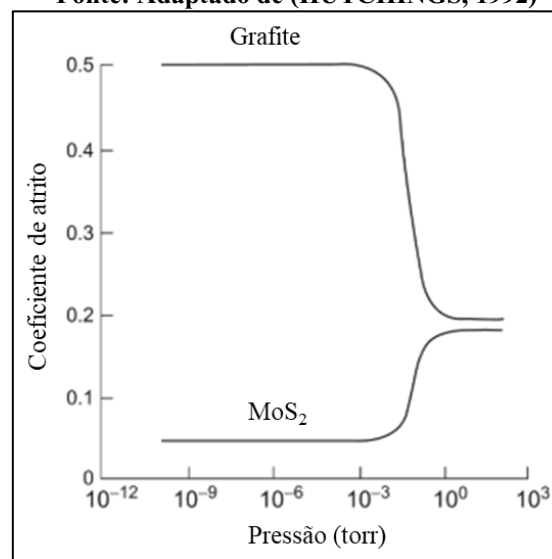
Historicamente, os lubrificantes sólidos mais comumente utilizados são o grafite, o bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e o politetrafluoretileno (PTFE) (CAMPBELL, 1968) (DONNET; ERDEMIR, 2004). As propriedades de lubrificação sólida do grafite e  $\text{MoS}_2$  estão associadas principalmente às suas estruturas lamelares (Figura 3) e anisotropia de propriedades mecânicas, ou seja, tensões de cisalhamento diferentes para diferentes direções de cisalhamento. Isso ocorre porque a energia de ligação entre os átomos que compõem as lamelas é muito maior que a energia de ligação entre átomos das lamelas subjacentes (interações de Van der Waals). Consequentemente, esses materiais apresentam elevada resistência ao cisalhamento na direção perpendicular as lamelas e baixa resistência na direção paralela a elas. (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993).

**Figura 3: Estrutura lamelar do (A) grafite cristalino (B) bissulfeto de molibdênio.**  
\*Fonte: Adaptado de (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993)



Todavia, estrutura lamelar e anisotropia de propriedades mecânicas não são condições suficientes para caracterizar um lubrificante sólido, segundo Stachowiak e Batchelor (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993) o material precisa apresentar ainda a capacidade de aderir a pelo menos uma das superfície em contato tribológico, além de não apresentar decomposição ou outra forma de degradação química da estrutura lamelar devido ação térmica ou do ambiente. A atmosfera também tem grande influência sobre o desempenho dos lubrificantes sólidos lamelares, no grafite por exemplo, o coeficiente de atrito é até dez vezes maior em vácuo do que ao ar. Apesar desse fenômeno não ser muito bem compreendido, é evidente que a adsorção de átomos e moléculas da atmosfera melhora a sua capacidade de gerar lubrificidade. Entretanto, com o MoS<sub>2</sub> ocorre o contrário (Figura 4) (HUTCHINGS, 1992).

**Figura 4: Coeficiente de atrito do grafite e MoS<sub>2</sub> com a concentração de oxigênio (pressão de ar)**  
\*Fonte: Adaptado de (HUTCHINGS, 1992)



O emprego de lubrificantes sólidos acontece geralmente na forma de pó depositado diretamente sobre as superfícies ou como revestimentos obtidos por avançados processos a

vácuo. Existe ainda um terceiro modo de se beneficiar da lubrificação sólida, através da utilização de materiais compósitos autolubrificantes (BHUSHAN, 2000).

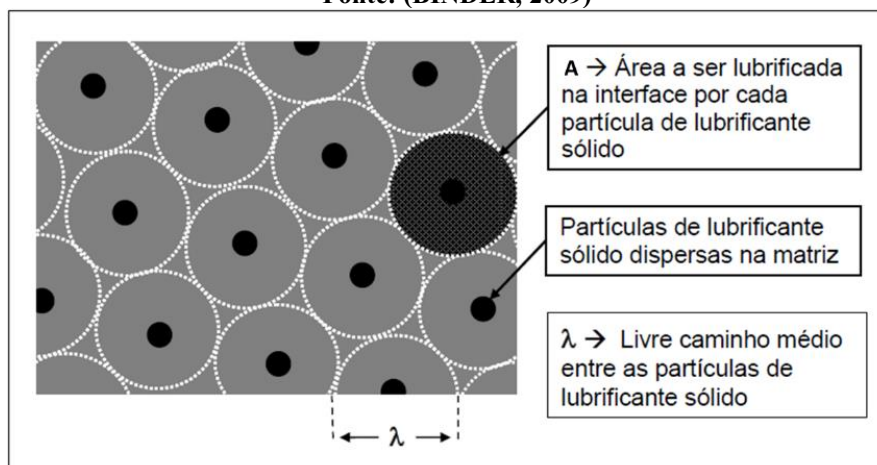
Os compósitos autolubrificantes consistem de uma matriz metálica contínua com reservatórios de lubrificante sólido homogeneamente dispersos no volume. Uma das principais linhas de pesquisa do Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina é justamente o desenvolvimento desse tipo de material por metalurgia do pó, sendo que a fase lubrificante pode ser obtida basicamente de duas formas. Primeiro pela rota mais convencional, onde os pós metálicos são misturados a pós de lubrificantes sólidos e elementos de liga durante a etapa de mistura (HAMMES et al., 2014). A outra forma é através da mistura de pós metálicos, elementos de liga e de precursores, normalmente materiais a base de carbono. A ideia é que esses precursores se dissociem durante a sinterização, dando origem a fase lubrificante sólido do compósito autolubrificante (BINDER, 2009).

O presente trabalho utiliza a segunda rota de produção descrita, sendo o SiC o precursor da fase lubrificante sólida. Além disso, foram utilizados SiC de duas formas alotrópicas diferentes, o hexagonal ( $\alpha$ ) e o cúbico ( $\beta$ ).

### 3.3.1 Compósitos autolubrificantes gerados pela dissociação do SiC.

A Figura 5 apresenta um modelo microestrutural 2D para um compósito autolubrificante. A distribuição homogênea das partículas da fase lubrificante sólida deve apresentar um livre caminho médio ótimo de modo que cada partícula seja capaz de lubrificar uma certa área (A) da interface do contato tribológico. Adicionalmente, a quantidade (% volume) de lubrificante sólido deve ser a mínima possível para que haja maior continuidade da matriz e as propriedades mecânicas do material sejam pouco afetadas (BINDER, 2009).

**Figura 5: Modelo de microestrutura para um compósito autolubrificante.**  
\*Fonte: (BINDER, 2009)



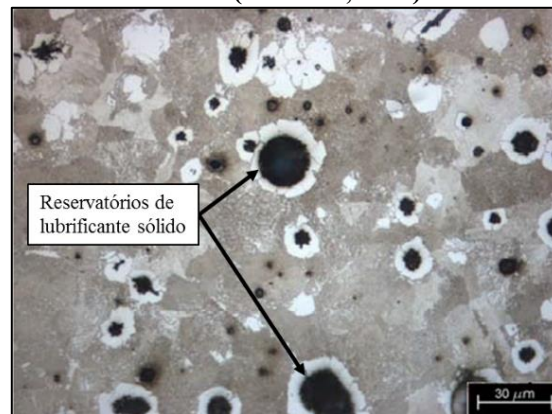
A escolha dos pós e suas propriedades tecnológicas influenciam significativamente no resultado microestrutural obtido. De modo geral, pós com granulometria menor (tamanho médio de partícula  $\sim 10 \mu\text{m}$ ) possuem maior área superficial, o que favorece os processos de

difusão, conseqüentemente, favorece a dissociação do precursor. Esse é um dos motivos pelo qual se utiliza o processo PIM para obtenção desse tipo de material, onde o tamanho médio das partículas de pó é uma ordem de grandeza menor quando comparado com o processo de compactação mais convencional.

Durante a sinterização a plasma, a dissociação do SiC ocorre sob um refinado controle de temperatura e parâmetros de plasma. Segundo Klein et al. (KLEIN et al., 2009), o mecanismo de dissociação ocorre porque o silício difunde rapidamente na matriz ferrosa e estabiliza a fase alfa ( $\alpha$ ) do ferro, dando origem a um anel de ferrita ao redor da partícula do precursor. Como a solubilidade do carbono na ferrita é baixa, ele difunde muito pouco na matriz que o cerca, ficando retido na forma de nódulos de grafite. A Figura 6 mostra a microestrutura de um aço Fe+0,6C+4Ni+3SiC sinterizado a 1200°C durante uma hora. Ao redor dos reservatórios de lubrificante sólido é possível observar o anel de ferrita devido a difusão do elemento alfa ( $\alpha$ ) Si. Os elementos de liga são adicionados principalmente para aumentar a dureza da matriz e melhorar as propriedades mecânicas do material.

**Figura 6: Exemplo de microestrutura de compósitos autolubrificante obtido a partir da dissociação do carbeto de silício (SiC- $\alpha$ ) durante a sinterização.**

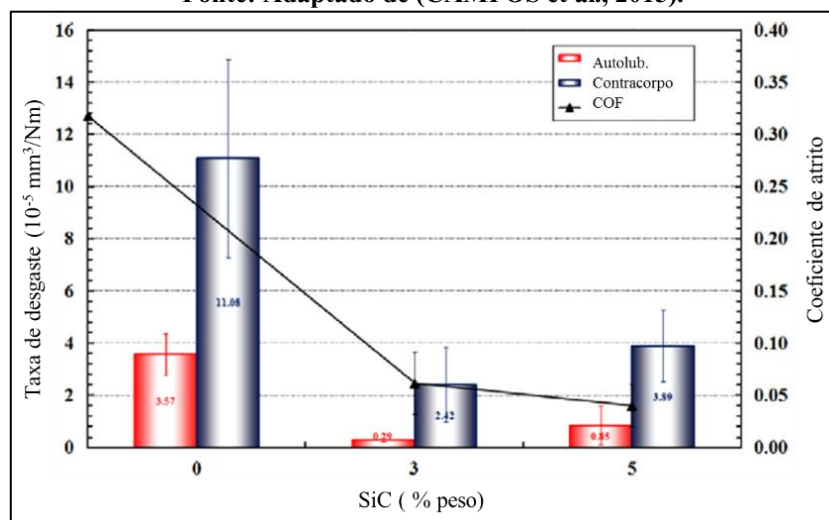
**\*Fonte:(BINDER, 2009).**



De acordo com os autores Binder (BINDER, 2009), Schroeder et al. (SCHROEDER et al., 2010) e de Mello et al. (de MELLO, et al., 2011) (de MELLO, et al., 2013), essa família de compósitos autolubrificantes apresentam excelentes propriedades mecânicas e tribológicas, atingindo tensões máximas para ruptura de até 800 Mpa, coeficientes de atrito menores que 0,04 e taxas de desgaste na ordem de  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm em regime de lubrificação a seco. Campos et al. (CAMPOS et al., 2015) testaram os compósitos autolubrificantes contra contracorpos esféricos de aço AISI 52100 em atmosfera ambiente. Eles variaram as quantidades de SiC da liga em 0, 3 e 5% em peso (Fe + 0,8C + XSiC). O gráfico da Figura 7 mostra o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos materiais em relação ao percentual de SiC, onde mais SiC levou ao aumento do número de reservatórios de lubrificante sólido no material e conseqüentemente, a redução do coeficiente de atrito. Além disso, o desgaste dos compósitos autolubrificantes é uma ordem de grandeza menor que dos contracorpos, resultado bastante interessante, uma vez

que a dureza do aço AISI 52100 é muito mais elevada (~700 HV) que o da matriz do material autolubrificante.

**Figura 7: Coeficiente de atrito e taxa de desgaste versus percentual de SiC de aços autolubrificantes Fe+0,8C+(0, 3, 5SiC) testados a seco contra contracorpos de aço AISI 52100.**  
\*Fonte: Adaptado de (CAMPOS et al., 2015).

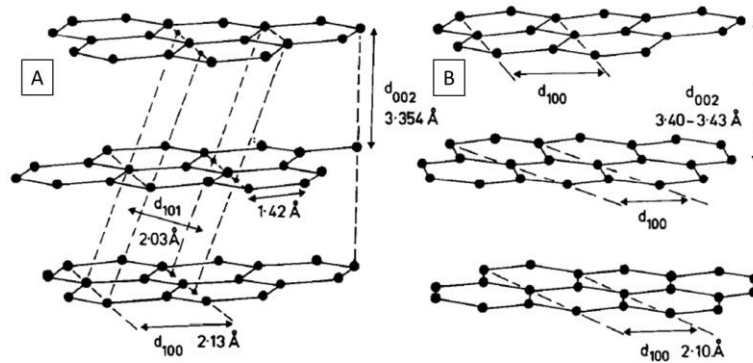


A literatura atribui o excelente desempenho tribológico destes compósitos autolubrificantes a formação de tribocamadas ricas em carbono na forma de grafite na área real de contato. A gênese de formação e estrutura dessas tribocamadas ainda não são detalhadamente compreendidas, mas basicamente o que ocorre durante o processo tribológico é a “remoção” do lubrificante sólido dos reservatórios “espalhando-o” pela região do contato. Entretanto, esse processo ocorre concomitantemente com a interação físico-química do lubrificante sólido com as superfícies do corpo e contracorpo, partículas de desgaste, atmosfera, eventuais contaminantes e etc. Nesse caso, o resultado são tribocamadas constituídas de um novo material com baixa resistência ao cisalhamento (HAMMES et al., 2014) (CAMPOS et al., 2015).

Contudo, existe uma particularidade importante associada ao desempenho dos compósitos autolubrificantes obtidos a partir da dissociação do SiC, o grafite gerado é do tipo 2D turbostrático, diferente do grafite 3D cristalino mais comum. No grafite turbostrático os grafenos não apresentam um ordenamento tridimensional de empilhamento como o observado na Figura 8A, na verdade, ele é desordenado, com os grafenos desalinhados entre si, como apresentado na Figura 8B. Além disso, de acordo com Dresselhaus (DRESSELHAUS, 1997), no grafite 2D turbostrático o espaçamento entre as lamelas de grafeno é maior ou igual a 0,34 nm, dado confirmado mais tarde por Consoni (CONSONI, 2014) e Binder et al. (BINDER et al., 2017). Existem ainda estruturas intermediárias com diferentes proporções dos dois tipos de empilhamento, que são dependentes principalmente dos precursores utilizados e da temperatura de processamento.



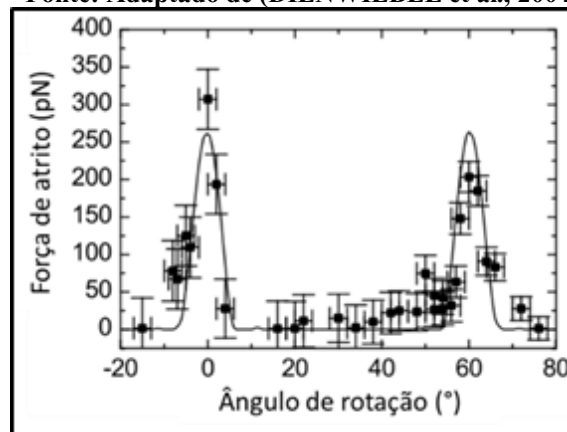
**Figura 8: Representação da estrutura do grafite (A) 3D cristalino (B) 2D turbostrático.**  
 \*Fonte: (KNOX; KAUR; MILLWARD, 1986).



Em um trabalho experimental conduzido por Dienwiebel et al. (DIENWIEBEL et al., 2004), foi construído um “microscópio de força de atrito” capaz de medir forças de cisalhamento em escala atômica. Basicamente o experimento consiste em uma ponta de tungstênio que ao deslizar sobre outro material, deflete um prisma piramidal que é parte de um sistema ótico capaz de associar a deflexão gerada e uma força de atrito. Adicionalmente, o equipamento permite rotacionar a ponta de tungstênio em relação a amostra que está sendo analisada. Ao cisalhar uma lamela de grafeno sobre outra, com diferentes ângulos de rotação entre elas, foram encontradas a forças de atrito mostradas na Figura 9. Os resultados mostram que, para os ângulos próximos de 0° e 60°, a força de atrito é máxima, justamente os ângulos onde o material tem características do grafite cristalino (Figura 8A). Para os outros ângulos, onde o grafite se assemelha a um grafite turbostrático (Figura 8B), a força de atrito é muito baixa ou quase nula, corroborando a teoria de que a desordem no empilhamento das lamelas de grafeno do grafite turbostrático reduz a resistência ao cisalhamento do material. Mais do que isso, o estudo mostra que o ultrabaixo coeficiente de atrito está na incomensurabilidade entre camadas de grafite rotacionado. Portanto, do ponto de vista tribológico, os atributos do grafite turbostrático são bastante promissores (de MELLO, et al., 2011) (CONSONI, 2014) (BINDER et al., 2017).

**Figura 9: Força de atrito versus ângulo de rotação entre planos lamelares de um grafite.**

\*Fonte: Adaptado de (DIENWIEBEL et al., 2004)



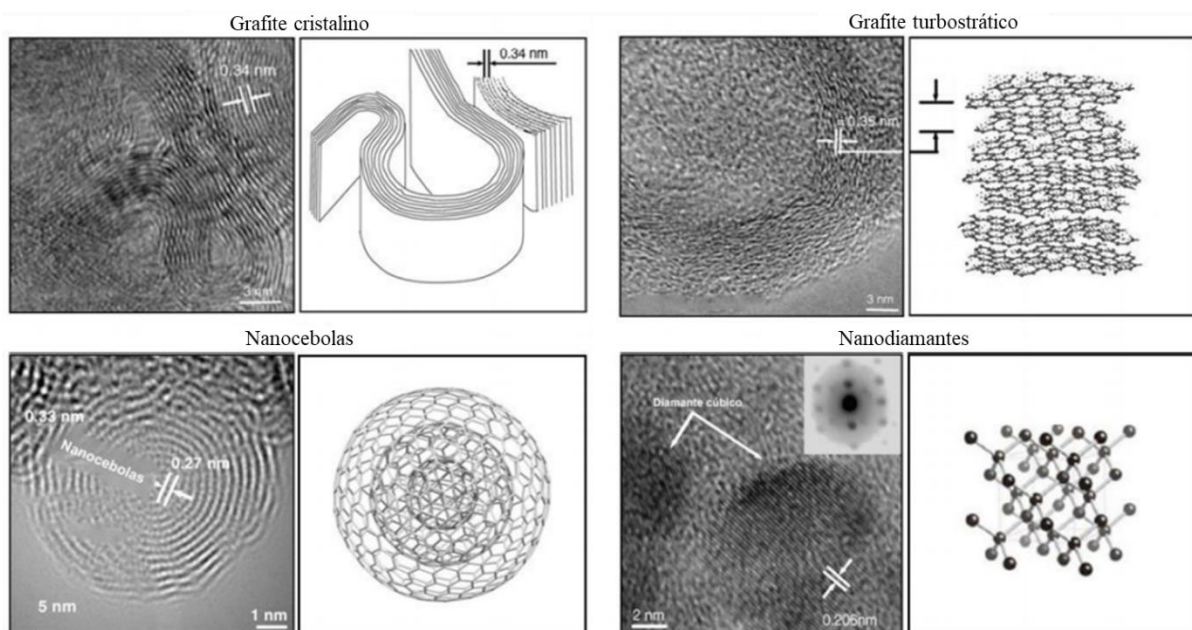
Os resultados obtidos por de Mello et al. (de MELLO, et al., 2010, 2011, 2013 , 2017, 2018), Kumar et al. (KUMAR et al., 2013), Radhika et al. (RADHIKA et al., 2014) e Campos et al. (CAMPOS et al., 2015) confirmam as excelentes propriedades tribológicas do grafite turbostrático em escala macroscópica. Os autores puderam medir coeficiente de atrito próximos do que é considerado pela comunidade científica como superlubricidade a seco no mundo real. Porém a literatura ainda carece de avaliações em um cenário sob lubrificação fluida, em outras palavras, pouco se sabe sobre o desempenho desse tipo de material na presença de óleos lubrificantes e aditivos antidesgaste ou modificadores de atrito.

A literatura também é escassa no que diz respeito o a influência da estrutura cristalina do carbeto precursor na estrutura do grafite gerado, o mesmo acontece para a temperatura de sinterização. Pouco se sabe se esses fatores estão associados ao nível de desordem e densidade de defeitos na estrutura do grafite originado pela dissociação do precursor (carbeto).

O método mais utilizado para se obter carbono derivado de carbetos não é através de reações sólido-sólido como o que acontece nos compósitos autolubrificantes, mas sim por cloração, onde o carbeto reage com um gás de cloro ( $Cl_2$ ) fazendo a remoção seletiva dos átomos metálicos no caso do SiC. Para este processo é bastante conhecido que a escolha de parâmetros pode gerar diferentes estruturas a base de carbono (Figura 10), como mostra o trabalho publicado por Welz, McNallan e Gogotsi (WELZ; MCNALLAN; GOGOTSI, 2006).

**Figura 10: Exemplos de estruturas do carbono formadas na síntese de CDC a partir da cloração de carbeto de silício.**

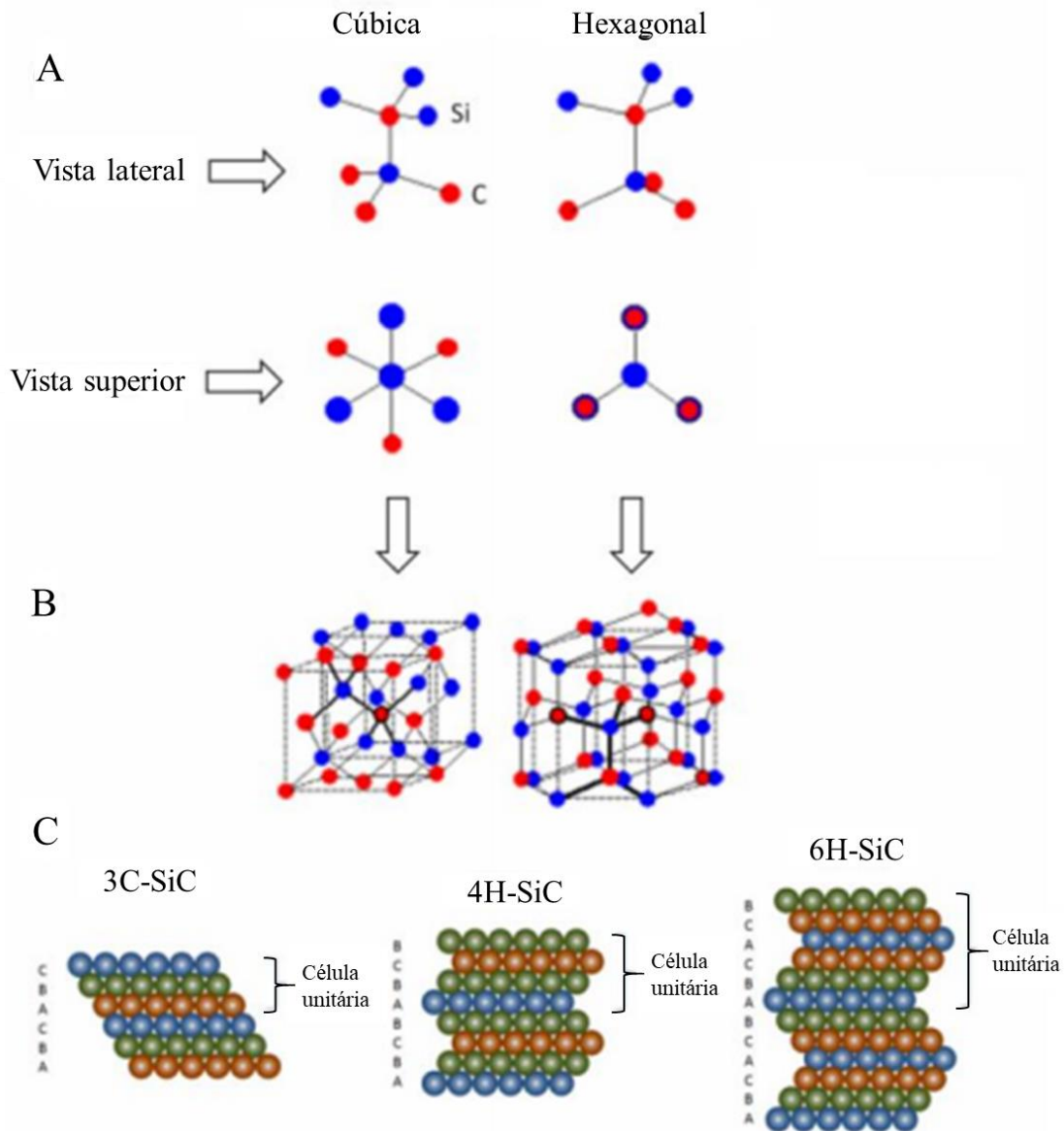
**\*Fonte: Adaptado de (WELZ; MCNALLAN; GOGOTSI, 2006).**



Sendo assim, é razoável pensar que o arranjo dos átomos de carbono e silício na estrutura cristalina do SiC possa influenciar nas características do grafite resultante da dissociação do carbeto em reação sólido-sólido. Isso porque durante a difusão dos átomos de Si na sinterização, o que “fica para trás” são os átomos de carbono organizados conforme a

estrutura cristalina prévia. Ou seja, os diferentes politipos do SiC, cúbico e hexagonal, juntamente com a temperatura de sinterização podem ser meios de se atingir grafites turbostrático com características específicas, ainda mais adequadas para redução de atrito e desgaste. A Figura 11 mostra a estrutura atômica, estrutura cristalina e empilhamento dos SiC mais comuns.

**Figura 11: (A) Estrutura atômica do SiC. (B) Estrutura cristalina dos diferentes politipos do SiC. (C) Empilhamentos dos SiC mais comuns.**  
 \*Fonte: Adaptado de (FRAGA et al., 2014).

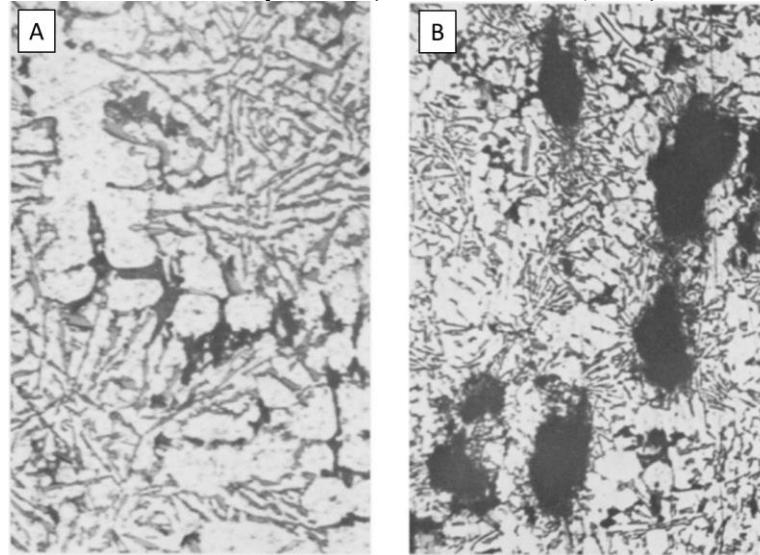


### 3.4 Compósitos autolubrificantes sob lubrificação fluida.

Como já mencionado, a lubrificação sólida normalmente é aplicada em cenários a seco. Entretanto, segundo Erdemir (ERDEMIR, 2005), nos últimos tempos as grandes melhorias em atrito e desgaste ocorrerão em sistemas compostos por materiais com propriedades autolubrificantes em regime de lubrificação limite.

Ainda na década de oitenta, um estudo conduzido por Krishnan et al. (KRISHNAN et al., 1980) mostrou que a adição de partículas de grafite em uma liga de alumínio e silício gera uma fase lubrificante sólida de grafite. A Figura 12A mostra a microestrutura da liga referência sem grafite e na Figura 12B, a liga contendo grafite. Os estoques de lubrificante sólido são observados na forma de grandes nódulos escuros.

**Figura 12: Microestrutura das ligas: (A) Al+1.3Cu+2.2Ni+1.6Mg (B) Al+Si+3%grafite.**  
\*Fonte: Adaptado de (KRISHNAN et al., 1980)



No estudo de Krishnan et al. foram produzidos pistões para motores a diesel e testados durante 500 horas em condições reais sob lubrificação fluida. Os resultados mostraram uma redução de 2,8 a 5% no consumo de combustível do motor quando utilizada a liga com grafite. Adicionalmente, ocorreu melhora na eficiência mecânica do motor e redução no desgaste dos anéis dos pistões. Isso significa dizer que ocorreu um efeito sinérgico positivo entre os lubrificantes sólido e fluido.

Um outro exemplo dessa sinergia pode ser observado no trabalho dos autores Pawlak et al. (PAWLAK et al., 2017), eles utilizaram um material compósito autolubrificante sinterizado que, basicamente, consiste de uma matriz de ferro e reservatórios de nitreto de boro hexagonal (h-BN), também um lubrificante sólido lamelar. O material com 27,8% de porosidade passou por processo de impregnação dos poros com óleos lubrificantes e foi testado tribologicamente. Os resultados mostraram que a ausência de surfactantes na formulação do óleo faz com que o h-BN contribua significativamente para lubrificação, reduzindo o atrito a um fator de 15 vezes (coeficiente de atrito~0,05), enquanto que, quando o óleo possui surfactantes, esse fator é de apenas 5 vezes (coeficiente de atrito~0,17). Apesar não haver uma discussão detalhada do papel dos surfactantes e nem quais os valores de coeficiente de atrito a seco, os autores atribuem a redução do coeficiente de atrito a formação de tribocamadas, que por sua vez são resultado da presença de h-BN no contato devido sua “esfoliação” durante o

processo tribológico. Portanto, a fase lubrificante sólida interage com os aditivos dos óleos lubrificantes para formar tribocamadas que reduzem o atrito do par tribológico.

Em um cenário mais próximo ao que foi desenvolvido neste trabalho, De Oliveira Jr et al. (DE OLIVEIRA JR et al., 2017) utilizaram quatro ligas de aços sinterizados obtidos por metalurgia do pó convencional, ou seja, a moldagem dos pós feita por compactação, e os testou a seco e sob lubrificação fluida. A Tabela 2 apresenta a composição das ligas, onde CM e PM são aquelas compostas somente pela matriz, enquanto que P e C são as respectivas matrizes contendo dois lubrificantes sólidos lamelares: grafita e h-BN. A Figura 13 mostra as microestruturas dos materiais autolubrificantes, onde se pode identificar os reservatórios de lubrificante sólido, bem como a matriz formada por perlita e ferrita na liga C (Figura 13A) e martensita na liga P (Figura 13B), que por sua vez é 57% mais dura que a liga C.

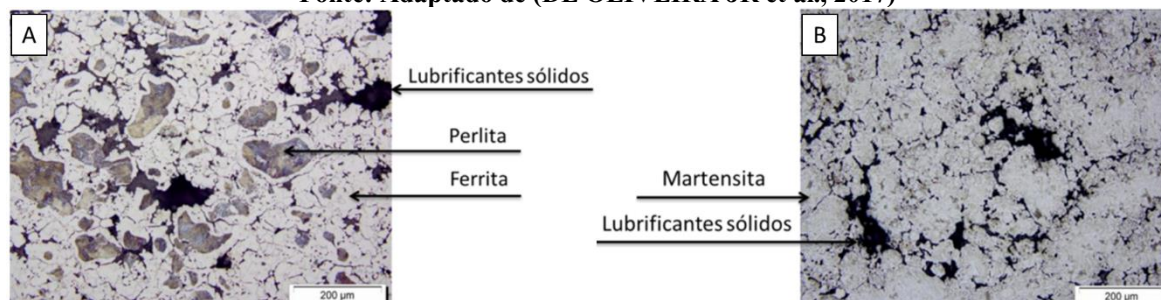
**Tabela 2: Ligas testadas tribologicamente a seco e sob lubrificação fluida.**

\*Fonte: (DE OLIVEIRA JR et al., 2017)

Liga	Nome	Elementos de Liga				Lubrificantes	
		Fe	C (%)	Si (%)	Mo (%)	Grafita (%)	hBN (%)
Auto lubrificante	C	Bal.	0.6	1	-	2.5	5
	P	Bal.	0.8	1	1.4	2.5	5
Matriz	CM	Bal.	0.6	1	-	-	-
	PM	Bal.	0.8	1	1.4	-	-

**Figura 13: Microestruturas das ligas autolubrificantes (A) liga C (B) liga P.**

\*Fonte: Adaptado de (DE OLIVEIRA JR et al., 2017)

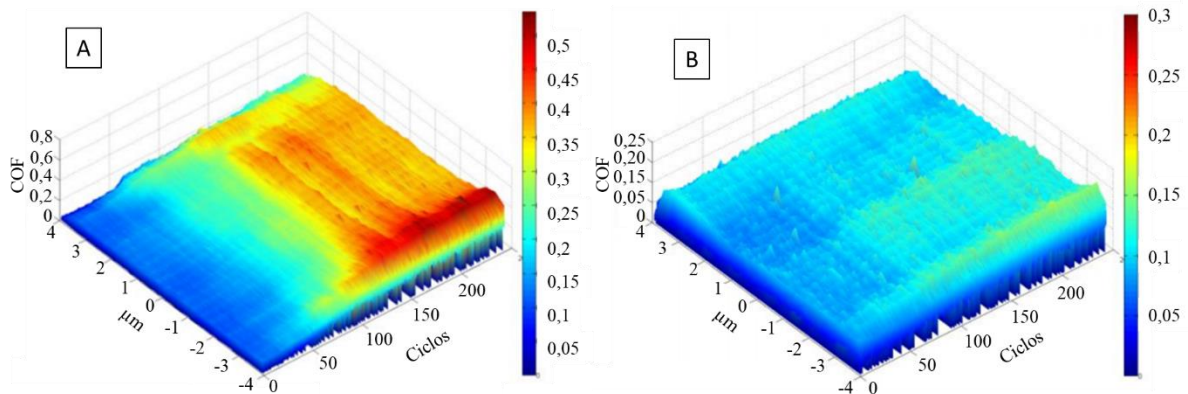


Testes tribológicos lubrificados com óleo de baixa viscosidade (ISO 5) aditivado com butilato trifênil fosfato (BTP), contracorpo esférico ( $\varnothing$  5mm) de aço AISI 52100 e movimento alternativo, mostraram sistematicamente que a presença do lubrificante fluido reduz o coeficiente de atrito. Nas combinações de lubrificação sólida e fluida há uma redução de cerca de 25% do coeficiente de atrito e 50% na taxa de desgaste em comparação somente com a adição da lubrificação fluida. Logo, novamente um efeito sinérgico benéfico entre o óleo e os lubrificantes sólidos foi observado. Na Figura 14 está mostrado a triboscopia típica dos testes tribológicos a seco e lubrificados com a liga autolubrificante P. Nessa técnica é possível acompanhar a evolução do coeficiente de atrito ao longo da distância de deslizamento juntamente com a posição do contracorpo na marca de desgaste. Portanto, a seco (Figura 14A), o coeficiente de atrito inicialmente é baixo e evolui para valores acima de 0,2, superando a



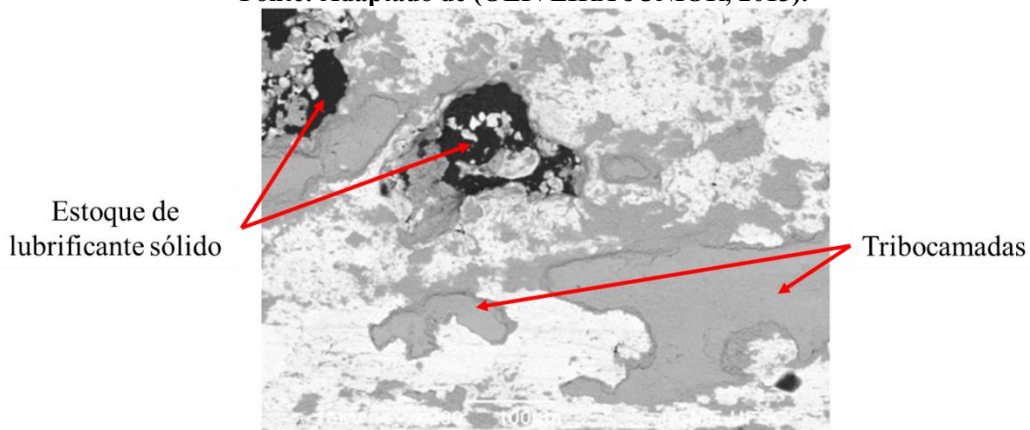
marca de 0,4 em um dos pontos de inversão do movimento alternativo. Nos testes lubrificados (Figura 14B), o coeficiente de atrito não sofre grandes variações, inclusive nas regiões de inversão do movimento, onde o regime de lubrificação é, por definição, limite. Ou seja, a lubrificação sólida pode estar atuando em conjunto com a lubrificação fluida, principalmente nos pontos de maior severidade.

**Figura 14: Triboscopia dos testes tribológicos com a liga autolubrificante P (A) a seco (B) lubrificado.**  
 \*Fonte: Adaptado de (DE OLIVEIRA JR et al., 2017).



Os autores de Oliveira Junior et al. (DE OLIVEIRA JR et al., 2017) observaram ainda que nos testes a seco ocorre a formação de tribocamadas compostas por carbono vindo dos estoques ativos de lubrificante sólido, cromo oriundo do contracorpo e processos oxidativos devido a reações com a atmosfera ambiente. A Figura 15 é uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétrons retroespalhados (BSE) típica das tribocamadas citadas. Essas tribocamadas não foram detectadas nos testes lubrificados. Isso pode estar associado às descontinuidades e dimensões nanométricas típicas das tribocamadas, que muitas vezes, só podem ser caracterizadas utilizando técnicas mais avançadas.

**Figura 15: Imagem da marca de desgaste dos testes a seco com a liga autolubrificante P.**  
 \*Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA JUNIOR, 2013).

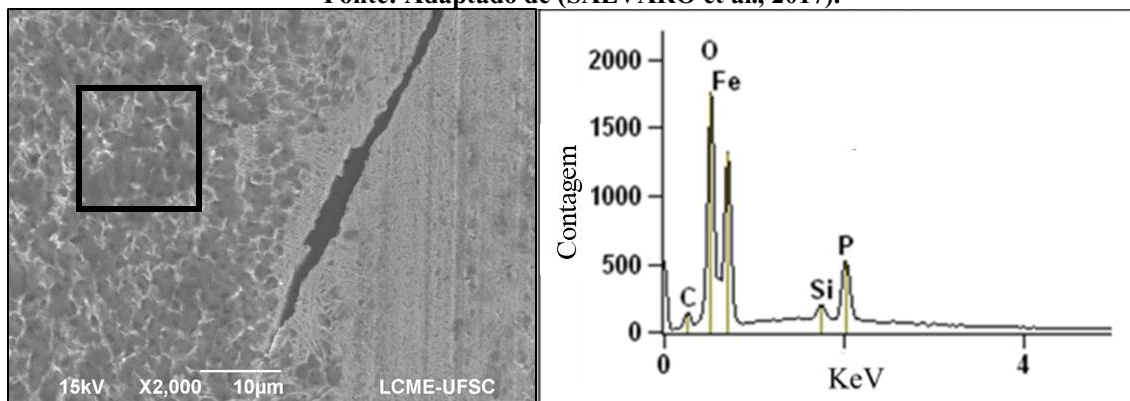


O mesmo óleo foi empregado em um estudo realizado por Salvaro et al. (SALVARO et al., 2017) em pares tribológicos com corpo e contracorpo de ferro fundido cinzento perlítico. Nesse caso, as tribocamadas geradas sobre a matriz metálica se apresentaram bem

pronunciadas, proveem baixo atrito (coeficiente de atrito~0,13) e elevada resistência ao desgaste. Análises químicas nas tribocamadas mostraram a presença marcante do fósforo, elemento típico do aditivo BTP (Figura 16). Os mesmos testes realizados com as superfícies (corpo ou contracorpo) revestidas com DLC (a-C:H) não mostraram a formação de tribocamadas sobre o revestimento, indicando que o aditivo BTP não reage com o DLC. Provavelmente isso ocorre pela elevada inércia química típica desse tipo de revestimento. Além disso, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste foram significativamente maiores para os testes com as superfícies revestidas. Resumidamente falando, a gênese de formação e estabilidade físico-química das tribocamadas é um processo complexo que depende de diversos fatores que compõe o par tribológico, entender e dominar esse processo ainda é um grande desafio.

**Figura 16: Análise por EDS em tribocamada sobre ferro fundido cinzento testado tribologicamente sob lubrificação fluida com óleo ISO 5 aditivado com BTP.**

\*Fonte: Adaptado de (SALVARO et al., 2017).



### 3.5 Tribocamadas

#### 3.5.1 A seco

Tribocamadas ou tribofilmes, são definidos como um filme fino sólido gerado como consequência do contato e movimento relativo entre superfícies. Ele se forma na área real de contato e apresenta composição química, estrutura e comportamento tribológico diferente da superfície a qual está aderido (LUO, 2013).

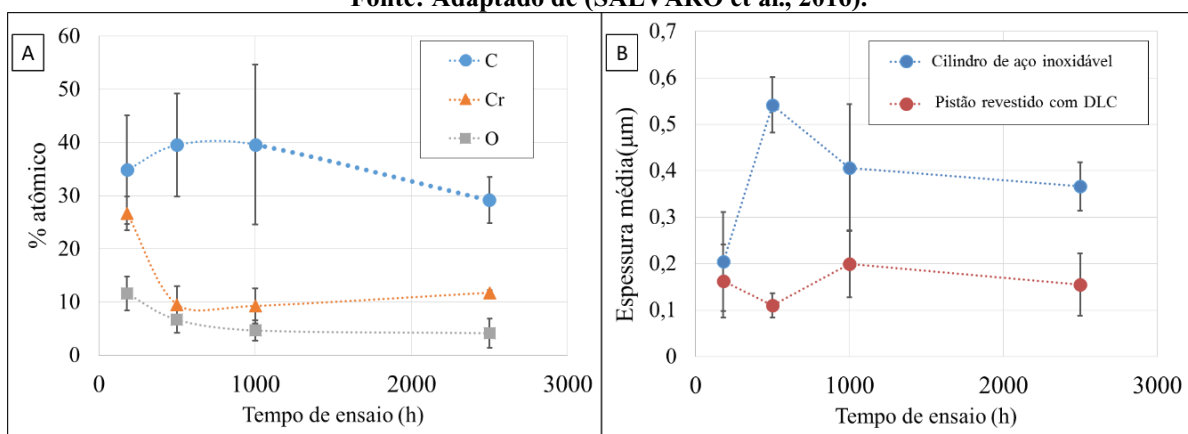
A cinética de formação das tribocamadas está associada a uma série de fenômenos que ocorrem nos primeiros instantes do deslizamento de um par tribológico. Severa deformação plástica das superfícies, formação e cominuição de partículas de desgaste, processos oxidativos e processos termodinâmicos fora do equilíbrio, são alguns desses fenômenos. Isso quer dizer que, um conjunto de reações mecanoquímicas que ocorrem no contato dão origem ao novo material, que por sua vez, governa o comportamento tribológico do sistema. Entretanto, após sua formação, as tribocamadas não são completamente estáveis, elas estão constantemente em processo de formação, degradação, remoção e regeneração mútua. Geralmente trincas na

superfície dos tribofilmes indicam a ocorrência desses processos. (RIGNEY et al., 2003) (AIZAWA et al., 2005) (DUMPALA et al., 2014).

Os autores Salvaro et al. (SALVARO et al., 2016) estudaram a gênese e estabilidade de tribocamadas através de testes tribológicos realizados em superfícies revestidas com um filme a base de carbono amorfo (a-C:H) (espessura 2,5  $\mu\text{m}$ ) contra aço inoxidável. Os testes de movimento alternativo (frequência de 350Hz) e atmosfera controlada (gás R134a) foram realizados com tempos de duração de 180, 500, 1000 e 2500 horas. Nas caracterizações das tribocamadas formadas no corpo e contracorpo, os autores mostram que até 1000 horas ocorrem significativas variações na composição química e espessura dos tribofilmes, Figura 17A e B respectivamente. Após esse tempo, poucas mudanças foram observadas. Tal comportamento implica que, depois de uma certa distância de deslizamento, as tribocamadas entram em regime mais estável, onde as taxas de degradação e regeneração são semelhantes, tornando o tribosistema também mais estável.

**Figura 17: (A) Composição química de tribocamadas sobre DLC para testes de 180, 500, 1000 e 2500 horas. (B) Espessura das tribocamadas formadas sobre o corpo e contracorpo de pares pistão (DLC) cilindro (aço inoxidável) em testes de 180, 500, 1000 e 2500 horas.**

\*Fonte: Adaptado de (SALVARO et al., 2016).



Como pode ser observado na (Figura 17B), as tribocamadas possuem caráter nanométrico, além disso, a grande dispersão dos resultados indica que a espessura varia significativamente para diferentes pontos de medição. Rigney (RIGNEY, 1991) afirma que as propriedades mecânicas das tribocamadas também são locais, ou seja, elas não são propriedades do volume do material da tribocamada, mas sim, dependentes do ponto onde foram medidas.

O caráter sistêmico da tribologia fica bastante evidenciado nos estudos de caracterização de tribocamadas. Por exemplo, pares tribológicos sob as mesmas condições podem apresentar tribocamadas distintas somente pela modificação da topografia das superfícies do corpo ou contracorpo, conseqüentemente, modificando o comportamento do tribosistema (OLOFSSON et al., 2011). Além disso, como já mencionado, a atmosfera que envolve o par tribológico exerce grande influência nas características das tribocamadas. De Mello et al. (DE MELLO et al., 2009), Barbosa et al. (BARBOSA et al., 2015), Silvério et al.

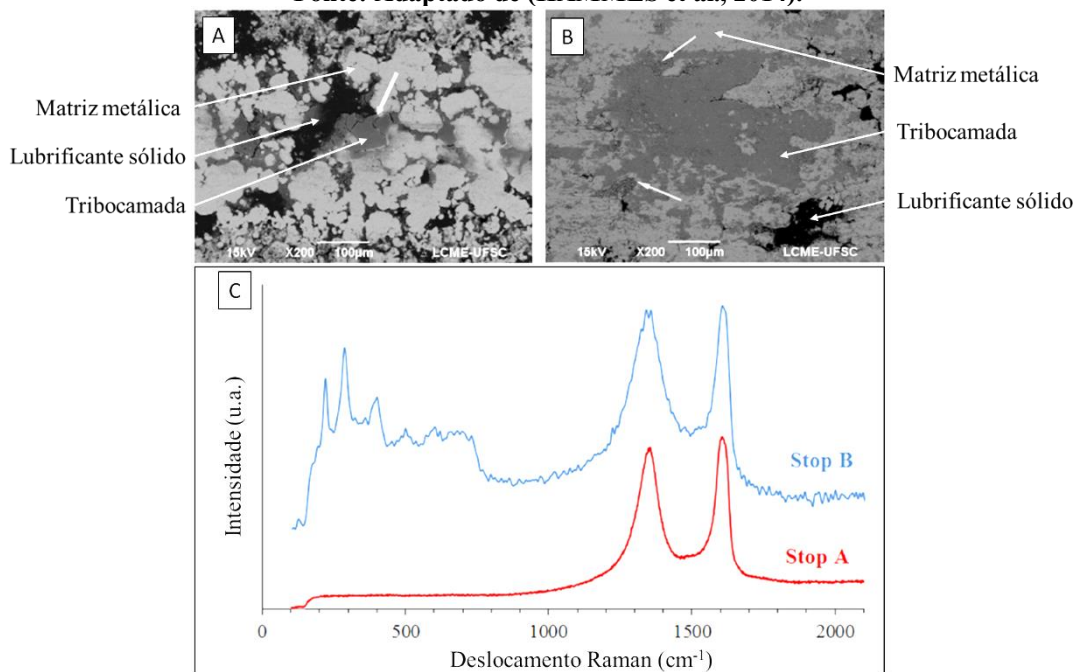


(SILVERIO et al.; 2011) e Borges et al. (BORGES et al., 2018) realizaram testes tribológicos envolvendo amostras revestidas com carbono amorfo (a-C:H) em atmosfera de gases refrigerantes contendo flúor (R134a). Os autores concluíram que as ligações sigma incompletas na superfície do revestimento são passivadas pelo flúor proveniente do gás refrigerante. Isso gerou tribocamadas passivadas na região mais externa do revestimento, sendo elas associadas ao baixo coeficiente de atrito.

Em pares tribológicos metal-metal sob atmosfera ambiente, processos oxidativos geralmente são observados na formação das tribocamadas, isso ocorre devido à presença abundante de oxigênio e elevadas temperaturas no contato. Hammes et al. (HAMMES et al., 2014) testaram tribologicamente aços autolubrificantes em atmosfera ambiente e mostraram que, durante o regime de lubricidade (coeficiente de atrito  $<0,2$ ), as tribocamadas formadas na marca de desgaste são ricas em material oriundo dos estoques de lubrificante sólido, no caso, grafite e h-BN. Entretanto, com o aumento da severidade do contato, formam-se tribocamadas ricas em oxigênio e os coeficiente de atrito superam o valor  $0,2$ . A Figura 18A e B mostra as marcas de desgaste de testes interrompidos durante do regime de lubricidade e fora dele respectivamente.

**Figura 18: Marca de desgaste do teste interrompido com coeficiente de atrito (A) menor que 0,2 (Stop A) (B) maior que 0,2 (Stop B). (C) Espectro Raman das tribocamadas dos testes interrompidos.**

\*Fonte: Adaptado de (HAMMES et al., 2014).

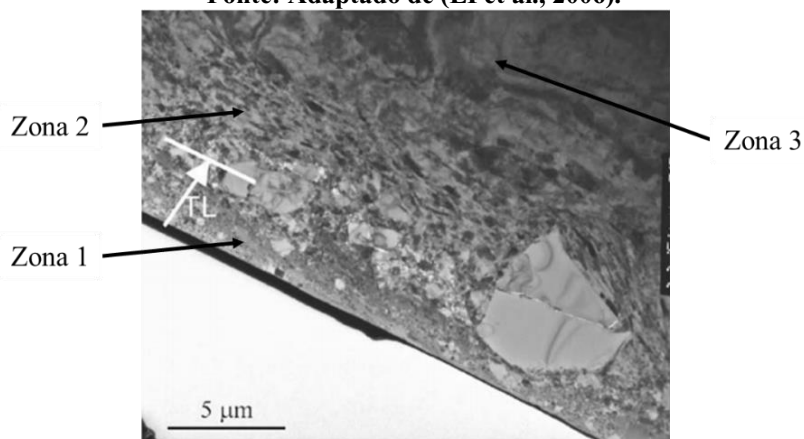


Os espectros Raman das marcas de desgaste mostrados na Figura 18C apresentaram duas bandas acima de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , típicas dos lubrificantes sólidos utilizados (grafite e h-BN), tanto para regime de lubricidade (Stop A), quanto para o caso onde o coeficiente de atrito estava acima de  $0,2$  (Stop B). Todavia, somente no caso fora do regime de lubricidade aparecem bandas em baixos valores de deslocamento Raman, que por sua vez estão relacionadas a óxidos de ferro formados pela interação de partículas de desgaste e superfícies com a atmosfera.

De maneira geral, a literatura mostra que as tribocamadas de pares tribológicos envolvendo superfícies metálicas em ambiente a seco apresentam tipicamente 3 zonas a partir da superfície (Figura 19). A zona 1, mais externa, é composta pelos materiais das superfícies em contato e movimento relativo mecanicamente misturados. Entretanto, a composição química dessa região é diferente desses materiais e ela apresenta estrutura nanocristalina. Tal microestrutura altamente refinada é resultado de repetidas fusões, fraturas e refusões das asperidades em contato e partículas de desgaste. Em atmosfera ambiente, grandes quantidades de oxigênio são encontradas na zona 1. Logo abaixo fica a zona 2, composta pelo material de base com tamanho de grão ultrafino. Esses grãos são alongados na direção do deslizamento devido as severas deformações plásticas sofridas pelo material. A zona 3 está abaixo da zona 2 e consiste em uma região deformada plasticamente sem refinamento de grão (RICE, 1982) (RIGNEY, 2000).

**Figura 19: Imagem de alta resolução (MET) mostrando três diferentes zonas de uma tribocamada formada sobre a superfície de uma liga de Al-Si testada tribologicamente em atmosfera de argônio.**

**\*Fonte: Adaptado de (LI et al., 2006).**



Como visto até o momento, além dos materiais das superfícies, a atmosfera do sistema tem papel determinante na estrutura da tribocamada, em especial atmosferas ricas em oxigênio e ou umidade que desencadeiam processos oxidativos.

### **3.5.2 Sob lubrificação fluida**

As tribocamadas formadas em tribosistemas lubrificados com óleo e aditivos apresentam características específicas e distintas das tribocamadas geradas em contatos a seco. As superfícies em regime de lubrificação limite reagem físico-quimicamente com os aditivos dos lubrificantes e dão origem a tribocamadas com baixa resistência ao cisalhamento. Portanto, em sistemas lubrificados a interação dos aditivos com os elementos que fazem parte do tribosistema é preponderante para definição das características das tribocamadas.

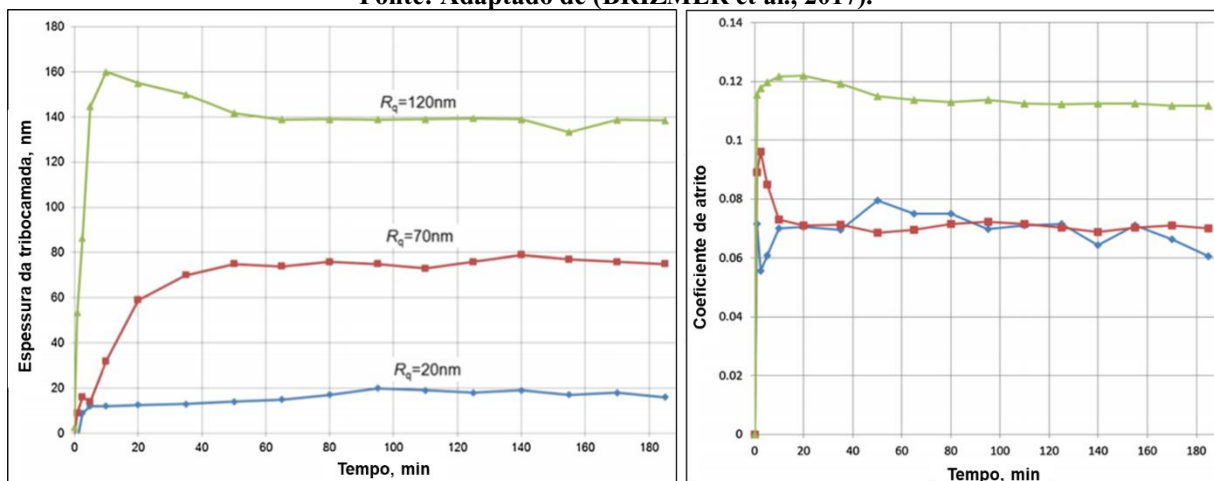
Uma outra característica típica de sistemas lubrificados se refere ao fluxo de fluido lubrificante no contato, óleo ou graxa submetidos as grandes taxas de cisalhamento geram elevados fluxos desses fluidos na interface tribológica, que podem ativar um mecanismo de

“lavagem” retirando partículas de desgaste da região de contato. Esse fenômeno foi mostrado no trabalho conduzido por Denape e Lamon (DENAPE; LAMON, 1990), onde claramente se observou que a remoção dos debris pelo lubrificante, levou a redução do coeficiente de atrito. O fenômeno alterou ainda a severidade do contato e por consequência, mudou os mecanismos de desgaste dos materiais. Entretanto, quando o objetivo é que partículas permaneçam no contato, como no caso de óleos aditivados com nanopartículas de lubrificantes sólido, esse mecanismo de “lavagem” pode ser indesejado.

A morfologia das tribocamadas sob lubrificação fluida também apresenta características específicas. No estudo conduzido por Brizmer et al. (BRIZMER et al., 2017) acerca da espessura e estabilidade mecânica de tribocamadas formadas a partir do aditivo para óleo lubrificante ZDDP, que é um éster fosfato contendo zinco, os resultados mostraram que as tribocamadas estão na escala nanométrica e que, após um transiente inicial, os valores não variam significativamente, mesmo para diferentes níveis de rugosidade ( $R_q$ ), Figura 20A. Porém, tribocamadas mais espessas não induzem necessariamente a baixo atrito, como mostra a Figura 20B. Inclusive, dentro do regime estável (tempo >40min), o coeficiente de atrito é equivalente para as duas tribocamadas menos espessas sobre as superfícies menos rugosas ( $R_q$  de 70 e 20 nm). Os autores ainda mostram que para um intervalo entre 40 e 110°C, quanto mais elevada a temperatura, mais espessa as tribocamadas, sem diferença significativa para os coeficientes de atrito. De modo geral, o mesmo comportamento foi observado quando se variou a pressão de contato de 0,75 a 1,28GPa.

**Figura 20: (A) Espessura média das tribocamadas ao longo do tempo de ensaio para diferentes valores do parâmetro topográfico  $R_q$ . (B) Respetivos coeficientes de atrito.**

\*Fonte: Adaptado de (BRIZMER et al., 2017).

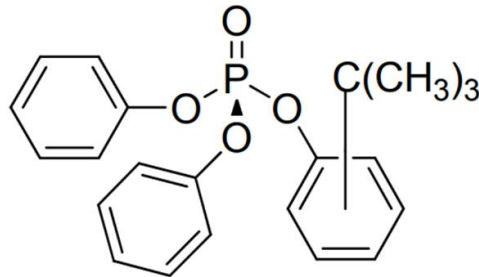


Esses resultados concordam com a teoria dos autores Zhang e Spikes (ZHANG; SPIKES, 2016) no sentido de que os tribofilmes gerados a partir do ZDDP são fortemente dependentes da severidade do cisalhamento no contato.

Ésteres aromáticos e alifáticos de fosfato são utilizados como aditivos antidesgaste em óleos lubrificantes a mais de 60 anos. Entretanto, as novas exigências de redução do uso desses compostos, principalmente aqueles capazes gerar isômeros tóxicos como o ZDDP, levou a

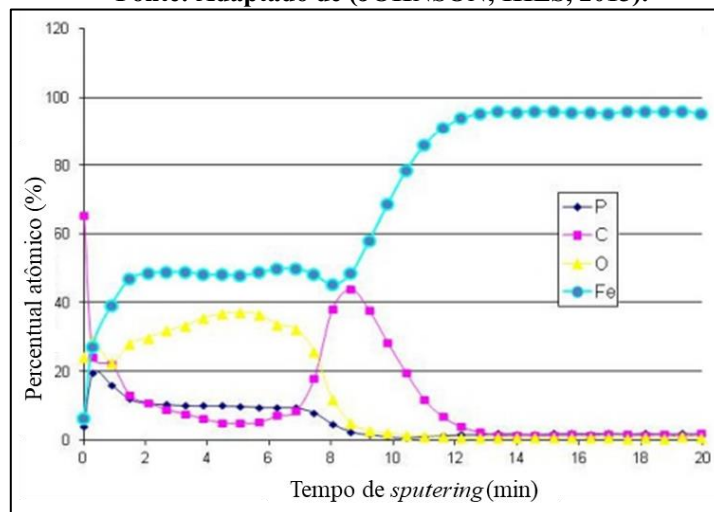
utilização de novos ésteres fosfatos, como o butilato trifenil fosfato (BTP), cuja molécula pode ser vista na Figura 21.

**Figura 21: Molécula do aditivo antidesgaste BTP.**  
\*Fonte: Adaptado de (JOHNSON; HILS, 2013).



No trabalho de revisão de Johnson e Hills (JOHNSON; HILS, 2013), os autores explicam que a formação das tribocamadas com esse aditivo é resultado da adsorção do éster fosfato na superfície ferrosa oxidada. Isso se dá quando um dos grupos alquila é desconectado da molécula pela quebra da ligação O-P, dando origem a um fosfato que reage com ferro e óxidos de ferro resultando em uma camada de polifosfato de ferro. Caso haja pouca disponibilidade de oxigênio, ocorre a quebra da ligação C-O e dois grupos arila se combinam. A Figura 22 mostra o perfil de composição química obtida por espectroscopia de elétrons Auger (AES) de uma tribocamada gerada a partir do aditivo BTP.

**Figura 22: Análise por espectroscopia de elétrons Auger de tribocamada gerada a partir do aditivo BTP.**  
\*Fonte: Adaptado de (JOHNSON; HILS, 2013).

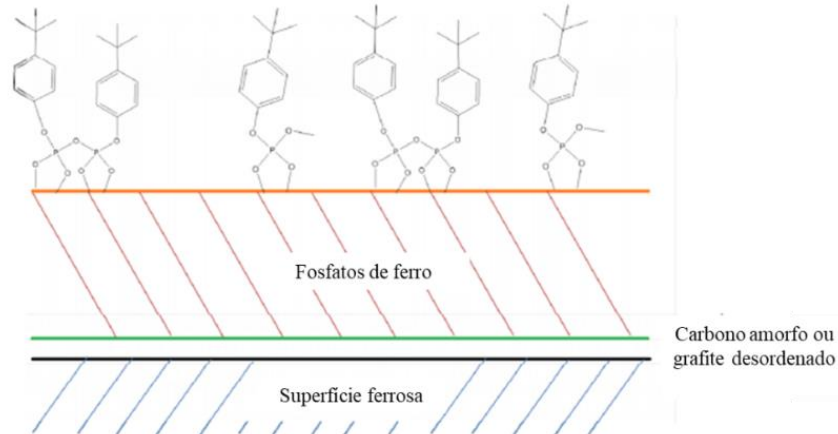


Os resultados apontam para a formação de um filme com duas camadas, sendo a superior composta pelos polifosfatos de ferro, e a inferior por carbono amorfo ou grafite altamente desordenado, como mostra a ilustração da Figura 23. Esse carbono é resultado de grupos alquila e arila remanescentes. Com abundância de oxigênio a camada de carbono não é detectada.

De forma análoga, existe uma série de outros aditivos comumente empregados para reduzir atrito e melhorar a resistência ao desgaste, cada um deles com suas especificidades. Apesar da utilização de aditivos ser uma tecnologia bem estabelecida e aplicada a várias

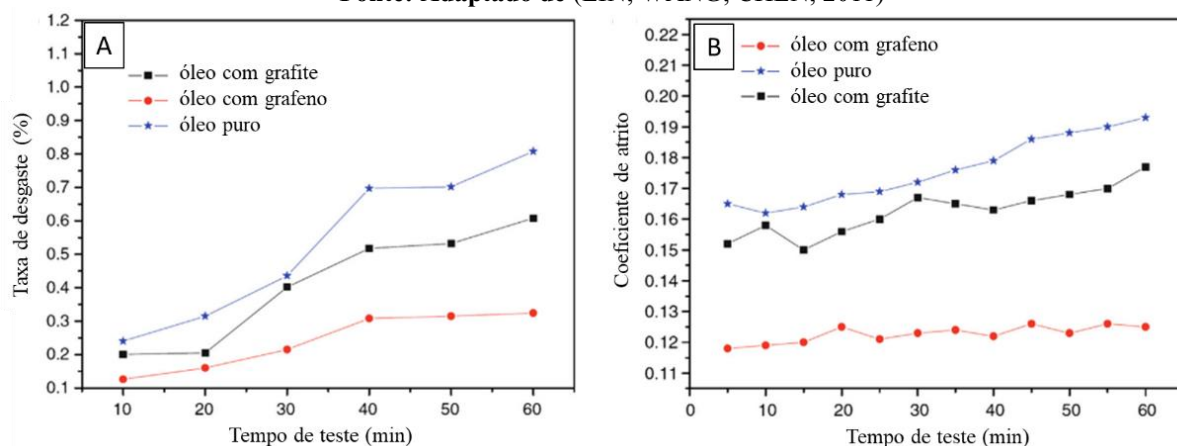
décadas, ainda hoje, as tribocamadas geradas a partir desses compostos se configuram como um desafio para a ciência e engenharia de materiais, principalmente no que se refere a sua gênese, estabilidade físico-química e mecanismos de lubrificação (MORINA et al., 2005).

**Figura 23: Modelo representativo da tribocamada gerada a partir do aditivo antidesgaste BTP.**  
\*Fonte: Adaptado de (JOHNSON; HILS, 2013).



Diante desse cenário e também de questões legais que já foram apontadas, a adição de nanopartículas como aditivos para lubrificantes fluidos é uma alternativa no sentido de substituir os aditivos convencionais. Segundo Berman, Erdemir e Sumant (BERMAN; ERDEMIR; SUMANT, 2014) a adição de grafeno na forma de nanopartículas em óleos lubrificantes apresenta resultados bastante promissores na redução do atrito e desgaste. Os autores Lin, Wang e Chen (LIN; WANG; CHEN, 2011) chegaram a mesma conclusão (Figura 24). O bom desempenho do grafeno, ou grafeno multicamada, está relacionado com suas dimensões nanométricas, que permitem que ele acesse a interface de contato e seja “esfoliado”, dando assim origem a tribocamadas que evitam o contato direto entre as superfícies do par tribológico e reduzem o atrito.

**Figura 24: Resultados de testes em tribometro de quatro bolas com óleo puro, óleo aditivado com nanopartículas de grafite e nanopartículas de grafeno. (A) Taxa de desgaste (B) coeficiente de atrito.**  
\*Fonte: Adaptado de (LIN; WANG; CHEN, 2011)



O trabalho de Bordignon et al. (BORDIGNON et al., 2018) utilizou a mesma estratégia de dispersar nanopartículas de grafeno multicamada em óleo. Os dados apontam que uma

dispersão estável pode aumentar em até duas vezes e meia a capacidade de lubrificação do óleo e reduzir o desgaste em quase uma ordem de grandeza. Os autores atribuem esses resultados novamente a formação de uma tribocamada, que é resultado de partículas não aglomeradas de grafeno multicamada esfoliadas no contato. Segundo os autores, as partículas não aglomeradas mantêm seu caráter nanométrico, possibilitando que elas acessem a região de interface entre as superfícies em processo tribológico.

Uma das motivações desse trabalho se encontra exatamente na possibilidade dos compósitos autolubrificantes serem capazes de prover grafite 2D turbostrático ao contato tribológico, mesmo em um cenário de lubrificação fluida. Ou seja, os reservatórios de lubrificante sólido funcionarem como fonte de partículas de grafite 2D turbostrático para aditar *in situ* o óleo lubrificante durante o processo tribológico e atuar de forma sinérgica a lubrificação fluida.

### 3.5.3 Caracterização de tribocamadas

As tribocamadas apresentam características que dificultam sua detecção e caracterização por técnicas de análise mais comuns, especialmente tribocamadas de sistemas sob lubrificação fluida. Pode-se dizer que os principais desafios estão relacionados as dimensões nanométrica e descontinuidades. O fato de se formarem na área real de contato também é um fator complicador, pois impossibilita realizar avaliações *in situ* da composição química, microestrutura e propriedades mecânicas. Assim sendo, a caracterização de tribocamadas exige a aplicação de técnicas avançadas e elevado rigor metodológico.

No artigo publicado por Minfray et al. (MINFRAY et al., 2004) os autores elencaram algumas técnicas normalmente utilizadas para caracterização de superfícies como ferramentas para caracterização de tribocamadas, dentre elas estão a espectroscopia de elétrons Auger (AES do inglês *Auger electron spectroscopy*) que fornece uma análise elementar com boa resolução espacial (aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ ). Outra técnica comumente empregada é a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*), especialmente indicada para análises químicas com resolução lateral menor que da AES. (VICKERMAN; BRIGGS, 2013) (ERYILMAZ; ERDEMIR, 2008).

No que tange a caracterização de materiais carbonáceos, a espectroscopia Raman é uma técnica extremamente importante. Diversos trabalhos já foram publicados atribuindo bom desempenho tribológico a materiais capazes de gerar tribocamadas contendo grafite. Em muitos desses trabalhos o grafite da tribocamada foi detectado através do espectro Raman típico do material (SÁNCHEZ-LÓPEZ et al., 2003) (DE MELLO et al., 2013) (HAMMES et al., 2014) (GIACOMELLI et al., 2016) (SALVARO et al., 2017). Trata-se de uma análise não destrutiva onde um feixe de luz monocromático e coerente (laser) incide sobre a superfície a ser analisada e a maior parte dessa luz é espalhada elasticamente, não fornecendo qualquer informação sobre o material. Entretanto, uma pequena parte é espalhada de forma inelástica

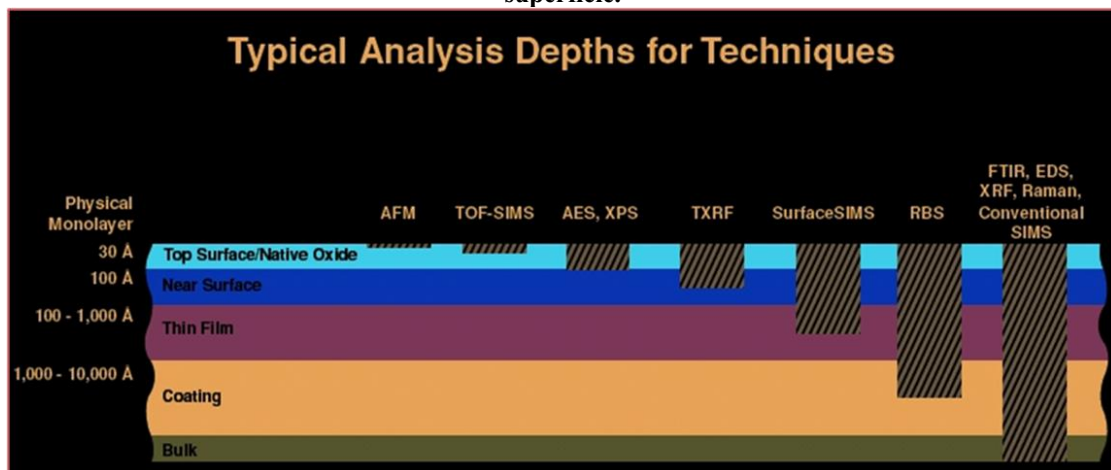


devido a interação com os modos vibracionais das moléculas do material, isso permite identificar a natureza das ligações químicas do mesmo. Portanto, no caso do carbono, é possível diferenciar suas mais diferentes formas alotrópicas como carbono amorfo, grafite cristalino, fulerenos ou um grafite 2D. A Figura 18C mostra a análise Raman típica de tribocamadas ricas em carbono na forma de grafite.

As técnicas de análise em tribocamadas são utilizadas de forma complementar, um exemplo disso pode ser visto no trabalho de Barbosa et al. (BARBOSA et al., 2015) onde os autores utilizaram espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GDOES do inglês *glow discharge optical emission spectroscopy*) associada a espectroscopia Raman.

Uma série de outras técnicas de análises elementares podem ser empregadas para caracterização de tribocamadas, sua utilização normalmente está ligada a disponibilidade, uma vez que são equipamentos de alto custo, e aos elementos que se deseja detectar e ou quantificar, bem como a espessura média das tribocamadas. A Figura 25 apresenta a profundidade típica que diferentes técnicas de análise superfície alcançam. Em geral, as tribocamadas possuem até algumas centenas de nanômetros de espessura, portanto, para sua caracterização de forma mais criteriosa, sem ruídos vindos do substrato, técnicas como AFM (*Atomic force microscopy*), ToF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*), AES (*Auger electron spectroscopy*), TXRF (*Total reflection x-ray fluorescence*), são algumas que possibilitam essa tarefa.

**Figura 25: Esquema mostrando a profundidade típica de análise para diferentes técnicas de análise de superfície.**

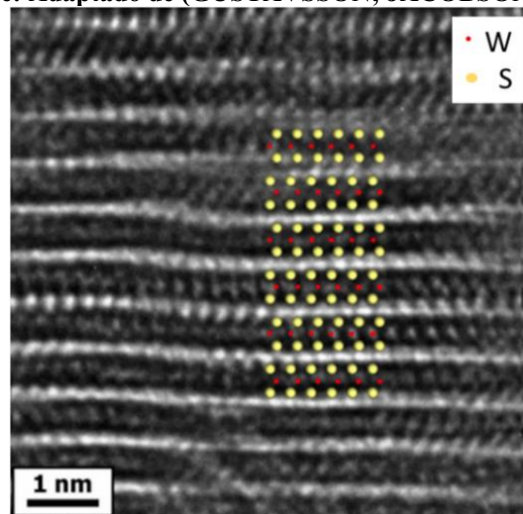


A gênese de formação e estabilidade das tribocamadas constitui um conjunto de informações fundamental para escolha dos materiais e condições de contorno ao se projetar um tribosistema. Ou seja, em um cenário onde se deseja reduzir atrito e desgaste por exemplo, é preciso garantir que as condições de trabalho favoreçam a formação de tribocamadas com essas características, além disso, que apresentem certa estabilidade físico-química. Essas informações são resultado de um protocolo de caracterizações realizadas em diferentes momentos dos testes tribológicos, procedimento que é realizado através da interrupção dos testes em momentos estratégicos.

Em um trabalho de revisão, os autores Gustavsson e Jacobson (GUSTAVSSON; JACOBSON, 2016) analisaram uma série resultados acerca de formação de tribocamadas contendo  $WS_2$ , eles mostram que, as fontes de W e S podem ser as mais diversas, podendo ter origem no revestimento, atmosfera, nanopartículas, óleos ou graxas e etc... Entretanto, a concentração de W e S, juntamente com as condições do contato, é que determinam a formação ou não de tribocamadas com espessuras entre 100 e 1000 nm. Dessa espessura, somente a região mais superficial (5 a 50 nm) apresenta as características típicas do material capaz de gerar baixo atrito e resistência ao desgaste. Tais características correspondem a uma estrutura cristalina lamelar altamente alinhada com a direção de deslizamento, com pode ser observado na Figura 26.

**Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da estrutura lamelar das camadas mais superficiais de uma tribocamada de  $WS_2$ .**

**\*Fonte: Adaptado de (GUSTAVSSON; JACOBSON, 2016).**



Apesar de diversos trabalhos já terem sido publicados na área, a caracterização das tribocamadas quase nunca é o foco dos estudos, que se concentram mais na caracterização dos materiais como um todo. No que diz respeito a materiais autolubrificantes obtidos por metalurgia do pó, uma série de estudos mostram o papel determinante da tribocamada em cenários a seco. Entretanto, existem pouquíssimas referências quando se trata de um cenário de lubrificação fluida. Dessa forma, o presente trabalho se posiciona exatamente nesta lacuna da literatura, procurando entender o comportamento tribológico de compósitos autolubrificantes contendo grafite 2D turbostrático como fase lubrificante sólida em um cenário de lubrificação fluida. Além disso, caracterizar as tribocamadas geradas.



## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Produção dos compósitos autolubrificantes

#### 4.1.1 Massa de injeção e moldagem

Os compósitos autolubrificantes testados neste trabalho foram produzidos via moldagem de pós por injeção (PIM). Além disso, esses materiais são do tipo em que a fase lubrificante sólida é formada *in situ* pela decomposição do SiC durante a sinterização. Portanto, para a produção da massa de injeção (*feedstock*) do processo PIM foram utilizados os pós metálicos e cerâmicos da Tabela 3. O pó de Fe+(0,7-0,9%C) é produzido pelo processo carbonila com teor máximo de oxigênio de 0,3% e carbono de 0,9% (dados do fabricante).

**Tabela 3: Características dos pós utilizados.**  
\* Font e: Próprio

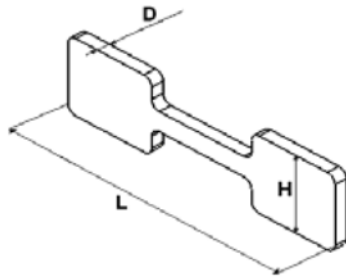
Composição	Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Fabricante	Forma alotrópica
Fe+(0,7-0,9%C)	D <sub>50</sub> 7,8	BASF	
SiC	15	Cobral	Hexagonal ( $\alpha$ )
SiC	13	US nanomaterials	Cúbico ( $\beta$ )

O sistema ligante foi adicionado na proporção de 92% de pó metálico e cerâmico para 8% de ligante orgânico, sendo ele do tipo multicomponente, formado por polipropileno (PP), polietileno-co-acetato de vinila (EVA), parafina (PW), amida-graxa e antioxidante. O PP e a PW são os polímeros com função estrutural e componente solúvel respectivamente, enquanto a EVA é responsável por melhorar a molhabilidade dos polímeros. A amida graxa tem papel plastificante e o antioxidante evita a formação óxidos que são indesejáveis ao processo. Mais detalhes acerca do sistema ligante podem ser obtidos em (DA SILVEIRA, 2008)

A etapa de mistura da carga polimérica (sistema ligante) com a carga de pós metálicos e cerâmicos foi realizada em misturador do tipo Kneader marca Winkworth, modelo MZ05 Fast Clean LabZ Mixer em temperatura de 180°C, 70 rpm, por 90 minutos. Na sequência, a massa de injeção foi triturada em triturador de facas com objetivo de se obter a granulometria adequada para alimentação da injetora. Todas as superfícies do misturador e triturador foram limpas com álcool para evitar contaminações.

Para o processo de moldagem do *feedstock*, foi utilizada a injetora da marca Arburg, modelo 320S 500-150, sendo moldada uma peça a cada ciclo de injeção. Os principais parâmetros de injeção e a geometria das amostras estão mostrados na Tabela 4 e Figura 27 respectivamente.

**Figura 27: Geometria das amostras injetadas.**  
 \* Fonte: Adaptado de (BINDER, 2009).



H=19,0mm D=3,0mm L=69,8mm

**Tabela 4: Parâmetros de injeção.**  
 \* Fonte: Próprio

Pressão de injeção	1000 bar
Pressão de recalque	800 bar
Temperatura de injeção	180°C

Foram produzidos quatro compósitos autolubrificantes diferentes e uma liga sem fase lubrificante que serviu como referência. A Tabela 5 mostra o nome, a composição química e a temperatura de sinterização dos materiais. O compósito que contém “HEX” no nome foi produzido com SiC hexagonal ( $\alpha$ ) e sinterizado a 1150°C, enquanto que os compósitos com “CUB” foram preparados com SiC cúbico ( $\beta$ ) e sinterizados em três temperaturas diferentes, 1100°C, 1150°C e 1200°C. O compósito contendo SiC hexagonal foi sinterizado somente em uma temperatura porque a estrutura do grafite deste material já foi estudada para as demais temperaturas no trabalho de Binder (BINDER, 2009).

**Tabela 5: Nome, composição química e temperatura de sinterização dos materiais produzidos.**  
 \* Fonte: Próprio

Nome	Composição (% em peso)	Temperatura de sinterização
L0 (referência)	Fe+0,6C	1150°C
L1 HEX 1150	Fe+0,6C+3SiC (HEX)	1150°C
L1 CUB 1100	Fe+0,6C+3SiC (CUB)	1100°C
L1 CUB 1150	Fe+0,6C+3SiC (CUB)	1150°C
L1 CUB 1200	Fe+0,6C+3SiC (CUB)	1200°C

#### 4.1.2 Extração de ligantes e sinterização

Para a primeira etapa de retirada da carga polimérica, as peças injetadas foram expostas a vapor de hexano aquecido entre 50 e 55°C por uma hora, na sequência, foram imersas no solvente por cinco horas. A exposição ao vapor de hexano gera microcanais no material a verde, o que aumenta a eficiência da extração durante a imersão. Toda essa fase foi realizada no equipamento de extração de ligantes da marca Lömi, modelo EAD-50

A segunda etapa da extração dos polímeros consistiu em uma remoção térmica assistida por plasma, seguida pela sinterização em ciclo único, processo patenteado pelo LabMat- UFSC

(WO 2009/149526) que tem o nome de PADS, do inglês *plasma assisted debinding and sintering*. As peças foram posicionadas sobre uma placa de alumina que foi colocada sobre o cátodo em um sistema cátodo-ânodo, ou seja, durante o processo a plasma, as peças de ficaram em potencial flutuante. A temperatura foi controlada durante todo aquecimento até 500°C com fluxo de 1000 cm<sup>3</sup>/min de hidrogênio. Após 500°C, o fluxo foi mantido em 500 cm<sup>3</sup>/min de uma mistura contendo 95% de argônio (pureza 99,999%) e 5% de hidrogênio (99,995%). Os parâmetros do processamento a plasma estão detalhados na Tabela 6. Cada ciclo continha 10 peças iguais à da Figura 27 e foram realizados em reatores a plasma de escala laboratorial projetados e desenvolvidos pelo LabMat. Foi realizado um ciclo para cada uma das condições da Tabela 5. Mais detalhes do processo podem ser encontrados em (BINDER, 2009).

**Tabela 6: Parâmetros do ciclo a plasma para extração térmica de ligante e sinterização.**  
\* Fonte: Próprio

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	t <sub>on</sub> (µs)	Fluxo de gás (%)		Pressão (torr)
			H <sub>2</sub>	Ar	
T <sub>ambiente</sub> a 300	7	50	100	-	1
300 a 500	1	100	100	-	1
500 a T <sub>sinterização</sub>	5	50	5	95	1
T <sub>sinterização</sub>	60 min de patamar	50	5	95	1
Resfriamento	-	50	5	95	0,5
Tensão (V) 400					

Após o término do processo de sinterização as amostras foram embrulhadas em papel inibidor de corrosão e acondicionadas em dessecadores à vácuo.

## 4.2 Caracterizações

### 4.2.1 Microestrutura

Duas amostras de cada ciclo de extração-sinterização (PADS) foram embutidas em baquelite e lixadas com a sequência de lixas *mesh* 400, 600 e 1200 em lixadeira rotativa manual à 600 rpm. Após o lixamento, as amostras foram polidas com pano de polimento e suspensão de alumina com tamanho médio de partícula de 1 µm. Nital 2% (98 ml de álcool PA em 2ml de ácido nítrico) foi utilizado para atacar quimicamente as superfícies polidas e revelar detalhes da microestrutura.

As avaliações qualitativas das microestruturas das superfícies atacadas foram realizadas por microscopia óptica (Leica DM4000 M LED). Nesse caso, foram adquiridas imagens representativas das microestruturas com ampliações de 50 e 100 vezes.

### 4.2.2 Fase lubrificante sólida.

Para evitar deformações e contaminações geradas pelo processo de preparação metalográfica, uma amostra de cada liga autolubrificante foi criogenicamente fraturada para análises dos nódulos de grafite formados durante a sinterização. A morfologia da fratura e mais

especificamente dos nódulos de grafite foi analisada através de MEV (Tescan Vega3), utilizando o detector de elétrons secundários (SE do inglês *secondary electrons*). Para avaliar qualitativamente variações de composição química foi utilizado o detector de elétrons retroespalhados (BSE do inglês *back-scattered electrons*).

Análises por espectroscopia Raman (Renishaw InVia 2000) dos nódulos de lubrificante sólido foram realizadas para identificar o tipo de grafite formado através do espectro característico. A fonte de luz empregada foi um laser de argônio com comprimento de onda de 514,5 nm focalizado na amostra através de um microscópio óptico com ampliação de 500 vezes. Foram feitas no mínimo 10 medições em cada amostra, onde cada medição corresponde a 3 acumulações dos espectros com 30 a 60 segundos de tempo de aquisição em cada acumulação. Os dados foram tratados no software Origin® 2018 com a seguinte sequência: I) remoção da linha de base (*background*), II) ajuste da curva através de uma função Lorentziana, III) Identificação das bandas, determinação da posição, intensidade e largura à meia altura de cada uma delas.

Para que as folhas de grafite pudessem ser analisadas por MET, elas foram separadas das superfícies fraturadas criogenicamente. Esse processo consistiu em colocar as amostras fraturadas em banho ultrassônico com álcool PA por 30 min de modo a formar uma suspensão com folhas de grafite. Parte dessa suspensão foi depositada com uma micropipeta sobre uma grade revestida com carbono específica para MET. Após a evaporação do álcool em atmosfera ambiente as amostras foram analisadas no microscópio da marca JEOL, modelo JEM-2100 operando com tensão de 200kV. Através das imagens de alta resolução foram obtidas informações dimensionais e morfológicas da estrutura de grafite de cada compósito produzido. Imagens de campo claro e difração de elétrons (SAED - do inglês *selected-area electron diffraction*) foram utilizados para medir as distâncias interplanares e avaliar o grau de cristalinidade do grafite.

### **4.2.3 Microdureza**

As superfícies polidas e atacadas para análises de microestrutura foram utilizadas para medição da microdureza das matrizes dos materiais. Foram realizadas 10 medições em posições aleatórias na matriz ferrosa. Para essa atividade foi utilizado o microdurômetro da marca LECO modelo LM248AT com indentador Vickers e força normal de 0,1N, conforme a norma MPIF Standard 51. A dureza da superfície do cilindro utilizado como contracorpo nos testes tribológicos foi medida da mesma forma, sendo que as indentações foram feitas diretamente na superfície retificada, portanto, sem preparação metalográfica.

### **4.2.4 Topografia**

Em cinco amostras de cada liga produzida, foram adquiridos os dados de topografia de três áreas com 2 mm<sup>2</sup> em posições aleatórias, portanto, 15 aquisições por material. O processo

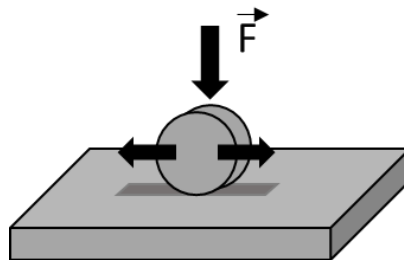
foi realizado via interferometria óptica de luz branca, com o equipamento da marca Zygo, modelo NewView 7300. Para obtenção da representação 3D da rugosidade, foi utilizado o software MountainsMap® 7.1 com a seguinte sequência: I) preenchimento dos pontos não medidos com uma forma suave a partir das alturas dos pontos vizinhos, II) nivelamento, III) remoção da forma, IV) separação entre rugosidade e ondulação através de um filtro gaussiano de 80µm. A partir daí, foram calculados os parâmetros de rugosidade Sq, Spk e Ssk, que são rugosidade média quadrática, altura média dos picos pronunciados acima do núcleo da rugosidade e assimetria respectivamente. Utilizando a mesma sequência, foi determinado o valor de Sq dos cilindros.

### 4.3 Tribologia

Para avaliação tribológica foram realizados testes do tipo movimento alternado (*reciprocating*) com geometria cilindro sobre plano (Figura 28) em tribômetro CETR modelo UMT-3MO. Nesse caso, o contato é uma linha e o cilindro (contracorpo) desliza sem rolar sobre a superfície plana (amostra), onde F é a força normal aplicada. Os contracorpos utilizados tem diâmetro de 7,5mm e comprimento de 4mm, são fabricados em aço AISI 52100 nitretado com uma camada de compostos de 10µm de espessura e dureza na superfície de 950HV. O acabamento da superfície cilíndrica é obtido por retificação resultando em valores médios de Sq de 0,07µm.

Dados de força normal, coeficiente de atrito e resistência elétrica do contato foram adquiridos com uma taxa de 100 dados por segundo. Parâmetros atmosféricos de umidade e temperatura foram mantidos constantes em 40% e 22°C respectivamente.

**Figura 28: Geometria do par tribológico**  
\* Fonte: Próprio



Os primeiros testes foram os de durabilidade onde o objetivo foi medir a capacidade do par tribológico de se manter em regime autolubrificante, ou seja, coeficiente de atrito menor que 0,2. Nesses testes a severidade do contato é aumentada gradativamente através de incrementos na força normal de 7N a cada 10 minutos. Os demais parâmetros dos testes tribológicos de durabilidade estão apresentados na Tabela 7. Os testes foram interrompidos no instante em que o coeficiente de atrito ultrapassou a marca de 0,2 por mais de 3 minutos. Foram realizados 4 testes para cada material da Tabela 5. O valor de durabilidade foi calculado multiplicando-se a força normal em Newtons pela distância de deslizamento em metros no

exato momento em que o coeficiente de atrito ultrapassa o regime autolubrificante, conforme metodologia desenvolvida por de Mello e Binder (DE MELLO; BINDER, 2006).

**Tabela 7: Parâmetros dos ensaios tribológicos de durabilidade.**

**\* Fonte: Próprio**

Força normal	Incrementos de 7N a cada 10 min
Comprimento da pista	10 mm
Frequência	2 Hz
Atmosfera	Ambiente
Critério de parada	Coeficiente de atrito maior que 0,2
Lubrificação	Seco

Após obter os resultados de durabilidade, ensaios de força normal constante foram conduzidos com os parâmetros descritos na Tabela 8, ou seja, nesse caso, a força normal aplicada foi constante de 20N e o critério de parada foi o tempo de duas horas de ensaio. Foram realizados 3 testes para cada condição da Tabela 5.

Ao final, um algodão umedecido com acetona PA foi passado levemente nas marcas de desgaste (amostra e contracorpo) para remoção das partículas geradas durante o teste tribológico.

**Tabela 8: Parâmetros dos ensaios tribológicos de carga constante.**

**\* Fonte: Próprio**

Força normal	20N
Tamanho da pista	10 mm
Frequência	2 Hz
Atmosfera	Ambiente
Tempo	2h
Lubrificação	Seco

Os testes de força normal constante lubrificados foram realizados com os mesmos parâmetros dos testes a seco, exceto que, nesse caso, 10 µl de óleo alquibenzeno foi aplicado sobre a superfície da amostra logo antes do contato. O óleo utilizado é comercialmente conhecido por LAB240A, tem viscosidade entre 4,1 e 4,8 cSt à 40°C e contém 2% do aditivo antidesgaste BTP (do inglês butylated triphenyl phosphate). As Tabela 9 e Tabela 10 mostram respectivamente detalhes da composição química e propriedades físico-químicas do lubrificante.

**Tabela 9: Composição química do óleo lubrificante.**

**\*Fonte: Fabricante do óleo (Innovatti – Ind. e Com. de Ésteres Sintéticos Ltda.)**

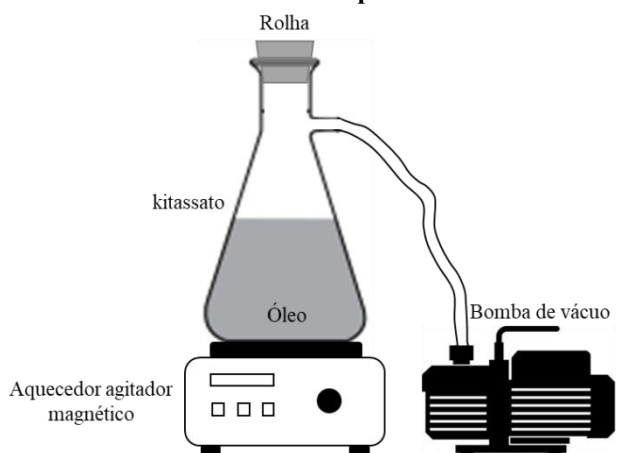
<b>Fórmula molecular</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Número CAS</b>
C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	> 95%	67774-74-7
C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> P	< 1%	56803-37-3
C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> P	< 0,5%	65652-41-7
C <sub>30</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub> P	< 0,5%	78-33-1
C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	< 1%	115-86-6

**Tabela 10: Propriedades físico-químicas do óleo lubrificante.**  
**\*Fonte: Fabricante do óleo (Innovatti – Ind. e Com. de Ésteres Sintéticos Ltda.)**

Propriedades	Especificação	Método	Lote: BL037-0440
Aparência	Líquido Incolor, (livre de contaminação visível)	Visual	Líquido incolor, (livre de contaminação visível)
Cor	máx. 1,0	ASTM D-1500	<0.5
	máx. 10	Hazen	***
Densidade a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0.845 – 0.870	ASTM D-1298	0.860
Viscosidade a 40°C, cSt	4.10 – 4.80	ASTM D-445	4.23
Viscosidade a 100°C, cSt	1.25 – 1.60	ASTM D-445	1.33
Teste de Miscibilidade, HC-600a, °C	máx. -50	DIN 51351	-70
Ponto de Fluidez, °C	máx. -50	ASTM D-97	***
Ponto de Fulgor, °C	min. 135	ASTM D-92	139
Ponto de Combustão, °C	min. 145	ASTM D-92	148
Número de Acidez, TAN mgKOH/g	máx. 0,03	ASTM D-974	0.009
Rigidez Dielétrica, kV	min. 30	ASTM D-877	60
Teor de Umidade, ppm	máx. 100	ASTM D-4928	40
		ASTM E-1064	
Teor de Aditivo Antidesgaste (BTP), % massa	1.55 – 2.45	FTIR / GC	1.67
Teor de Aditivo Antidesgaste (P), % massa	0.131 – 0.208	ICP	0.14
Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	Alquilbenzeno linear + Aditivo de Éster de Fosfato	FTIR	OK
Cromatografia gasosa / Espectrometria de massa (GC/MS)	Alquilbenzeno linear + Aditivo BTP	GC/MS	OK

Antes da aplicação, o óleo lubrificante passou por desumidificação. Nesse processo, 300 ml do óleo foram colocados em um kitassato conectado a bomba de vácuo e aquecido a 40°C com agitador magnético por duas horas, conforme esquema da Figura 29. O óleo lubrificante foi retirado diretamente do kitassato e aplicado sobre a superfície da amostra com uma pipeta de precisão da marca Labmate, modelo LM10.

**Figura 29: Esquema do aparato para dessecar o óleo lubrificante.**  
**\* Fonte: Próprio.**

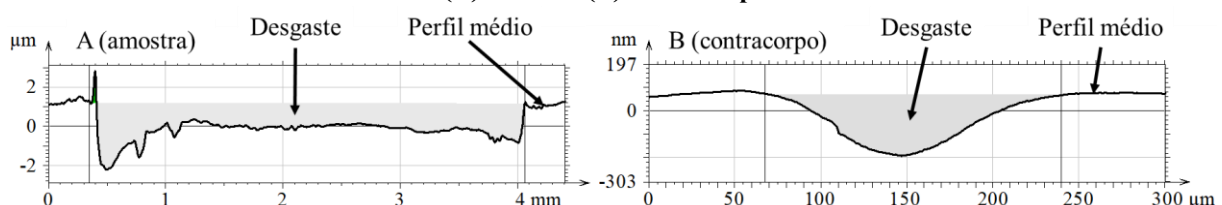


Três testes lubrificado foram realizados com o liga L0 e os compósitos L1HEX1150 e L1CUB1150. Assim como nos testes a seco, as partículas de desgaste foram removidas das superfícies desgastadas com algodão umedecido e acetona P.A. Após os ensaios, as amostras e contracorpos foram embrulhados individualmente em papel inibidor de corrosão e mantidos em dessecador a vácuo.

A partir dos dados dos testes de carga constante, foram calculados os coeficientes de atrito dos sistemas tribológicos através da média aritmética durante o regime estável. Ou seja, após o transiente inicial, quando o coeficiente de atrito entra em um comportamento sem grandes flutuações.

Para calcular o desgaste gerado nas amostras e contracorpos, um mapa topográfico 3D das marcas de desgaste foi construído utilizando a técnica de interferometria óptica de luz branca (Zygo NewView 7300). Os dados de topografia foram tratados no software MountainsMap® 7.1 com a seguinte sequência: I) preenchimento dos pontos não medidos com uma forma suave a partir das alturas dos pontos vizinhos, II) nivelamento, III) remoção da forma, IV) separação entre rugosidade e ondulação através de um filtro gaussiano de 2,5mm, V) cálculo do perfil médio da marca de desgaste. A partir do perfil médio, a área referente ao desgaste foi calculada com a ferramenta “área buraco” do software, nos contracorpos e amostras, Figura 30. Essa área foi multiplicada pelo comprimento do cilindro no caso dos contracorpos (4 mm) e pelo comprimento da pista de desgaste no caso das amostras (10 mm), chegando-se assim aos volumes desgastados em  $\text{mm}^3$ . As taxas de desgaste são resultado do volume desgastado, dividido pela força normal vezes a distância de deslizamento do teste ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ). Para calcular a taxa de desgaste dos sistemas tribológicos foram somadas as taxas de desgaste da amostra e respectivo contracorpo.

**Figura 30: (A) Exemplo de método de medição do desgaste a partir do perfil médio da marca de desgaste (A) amostra (B) contracorpo.**



Os mapas 3D da topografia utilizados para mensurar o desgaste também foram analisados para avaliar os mecanismos de desgaste nas amostras e contracorpos. Adicionalmente, análises via MEV foram feitas em modo SE para revelar detalhes da morfologia das marcas de desgaste. O modo BSE também foi empregado para identificar variações de composição química na superfície desgastada e a formação de possíveis tribocamadas. Análises por EDS (10 kV) foram conduzidas afim de identificar os elementos químicos presentes nas tribocamadas. Ainda de forma complementar, a mesma configuração



experimental de análise por espectroscopia Raman da seção 4.2.2 foi empregada para as análises das tribocamadas formadas nas amostras e contracorpos.

As tribocamadas formadas nos testes lubrificadas foram analisadas por espectroscopia de elétrons Auger (AES do inglês *Auger electron spectroscopy*) (Ulvac - PHI modelo PHI700). Os elétrons Auger foram excitados por um feixe de elétrons de 5 KeV e 10 nA. A área de cada análise corresponde a um quadrado de 20 $\mu$ m x 20 $\mu$ m onde foram obtidas séries de espectros a partir da superfície em direção ao núcleo do material. Para isso, um feixe de Ar<sup>+</sup> com energia de 3KeV foi utilizado para gerar o processo de vaporização catódica (*sputtering*) das superfícies. A taxa de *sputtering* aproximada foi de 85 nm/min.. Dessa forma, foram construídos os perfis transversais de composição química das tribocamadas. A quantificação das intensidades dos sinais foi realizada aplicando o fator de sensibilidade sugerindo no *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (HEDBERG, 1995).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

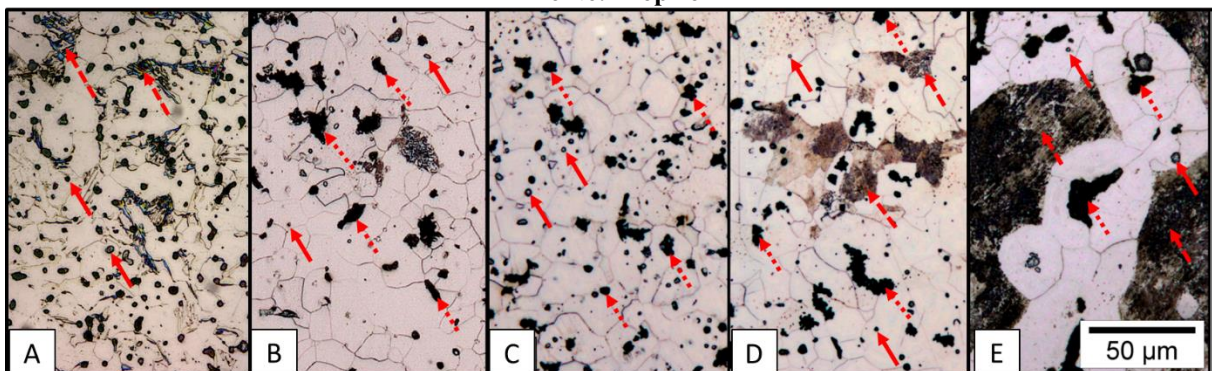
### 5.1 Caracterizações prévias aos testes tribológicos

A discussão dos resultados tribológicos se baseia fortemente nas propriedades dos materiais que compõem o par, portanto, nesta sessão estão os resultados de caracterizações realizadas nos materiais antes dos testes tribológicos.

Na Figura 31 estão apresentadas as microestruturas típicas dos materiais produzidos. A liga L0 (Figura 31A) é formada por uma matriz ferrítica, pequenos poros arredondados característicos do processo PIM (setas de linha cheia) e regiões perlíticas (setas de linhas tracejadas). Os compósitos autolubrificantes (L1HEX1150, L1CUB1100 e L1CUB1150) apresentaram características similares, entretanto, é possível observar também os reservatórios de lubrificante sólido apontados pelas setas de linhas pontilhadas (Figura 31 B, C e D). No compósito L1CUB1150 foram detectadas regiões perlíticas (setas tracejadas) indicando que possivelmente uma maior quantidade de carbono difundiu para a matriz antes da estabilização da ferrita ao redor dos nódulos de lubrificante sólido. Isso ocorre devido à maior temperatura de sinterização, que acelera os mecanismos de difusão do carbono e do silício. Adicionalmente, o avanço da frente de difusão do anel de ferrita rico em silício, faz com que o carbono da matriz (0,6%) se concentre nos interstícios entre esses anéis levando a formação dessa perlita remanescente. Analisando o compósito L1CUB1200 (Figura 31E) a microestrutura é bastante diferente, com poucos e pequenos poros, regiões contínuas de perlita fina e ferrita em torno dos nódulos de grafita. Além disso, esses nódulos são maiores que nos demais compósitos, o que indica um processo de coalescimento dos poros/nódulos a 1200°C. A essa temperatura também é prevista a formação de fase líquida durante a sinterização.

**Figura 31: Microestrutura dos materiais produzidos via moldagem de pós por injeção. (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1100 (D) L1CUB1150 (E) L1CUB1200.**

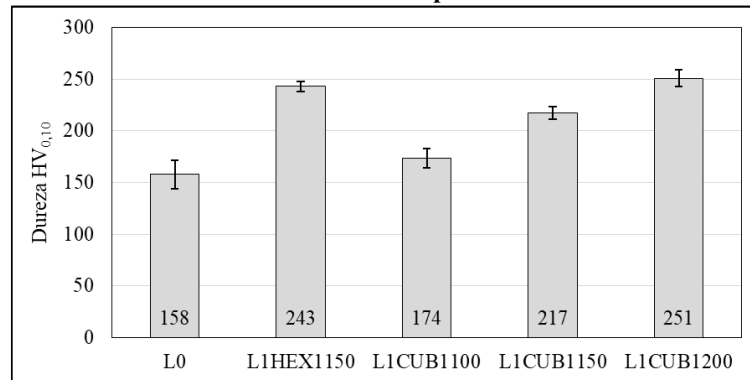
\* Fonte: Próprio



As durezas das matrizes metálicas dos materiais podem ser analisadas na Figura 32, onde se observa que adicionar SiC levou a um aumento da dureza da matriz dos compósitos. Esse fenômeno é explicado pela dissociação do SiC e difusão dos elementos Si e C na matriz, que entram em solução sólida ou formam cementita no caso do carbono. Os compósitos sinterizados a 1150°C apresentaram maior dureza, 243HV e 217HV para L1HEX1150 e

L1CUB1150 respectivamente. Com 1100°C de temperatura de sinterização, o compósito L1CUB1100 exibiu um pequeno aumento de dureza (174 HV) em relação a liga L0 (158 HV). Nesse caso, a menor temperatura levou a menor difusão do Si e C no ferro, consequentemente, menos Si e C entraram em solução. Além disso, não ocorreu formação de perlita, pois mesmo com 0,6% de carbono na matriz a presença do Si mantém a ferrita estável. O compósito sinterizado a 1200°C apresentou a maior dureza (251 HV) devido a matriz perlítica-ferrítica.

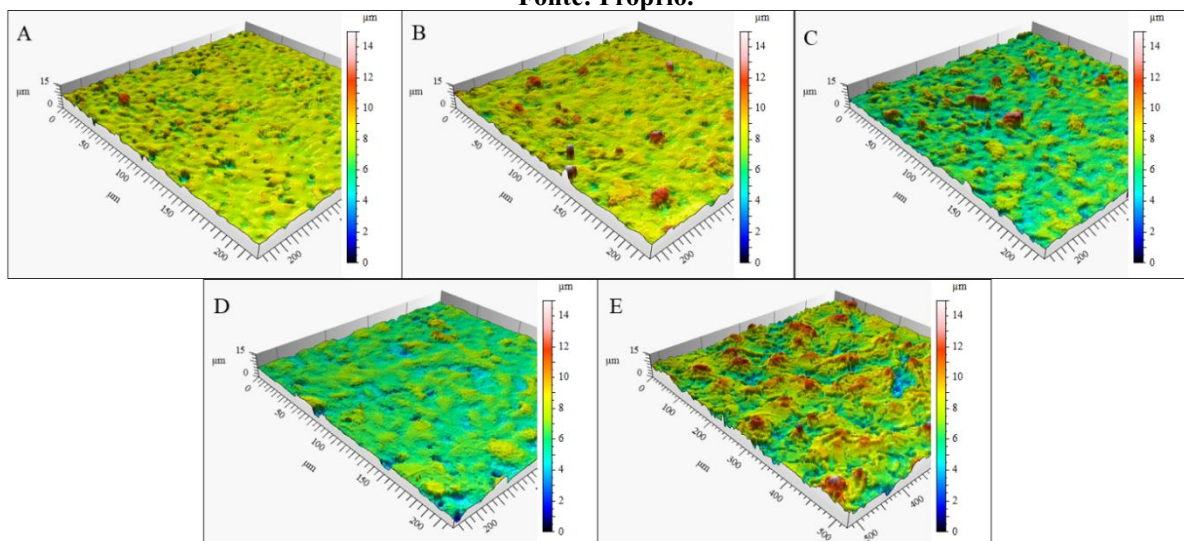
**Figura 32: Microdureza da matriz metálica da liga L0 e compostos autolubrificantes.**  
\* Fonte: Próprio



Analisando qualitativa a topografia dos materiais através das projeções axonométricas das superfícies (Figura 33), todos apresentam características morfológicas típicas de superfícies geradas pelo processo de tecnologia do pó, ou seja, com grandes platôs e vales homogeneamente distribuídos (poros), com exceção do compósito L1CUB1200 (Figura 33E). Nesta situação, a superfície é significativamente mais rugosa, com a presença de picos proeminentes homogeneamente dispersos por toda superfície. As superfícies dos compostos L1HEX1150 e L1CUB1100, Figura 33B e C respectivamente, também aparentam alguns picos mais pronunciados, porém muito mais espaçados entre si.

**Figura 33: Projeção axonométrica das superfícies dos materiais. (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1100 (D) L1CUB1150 (E) L1CUB1200.**

\* Fonte: Próprio.

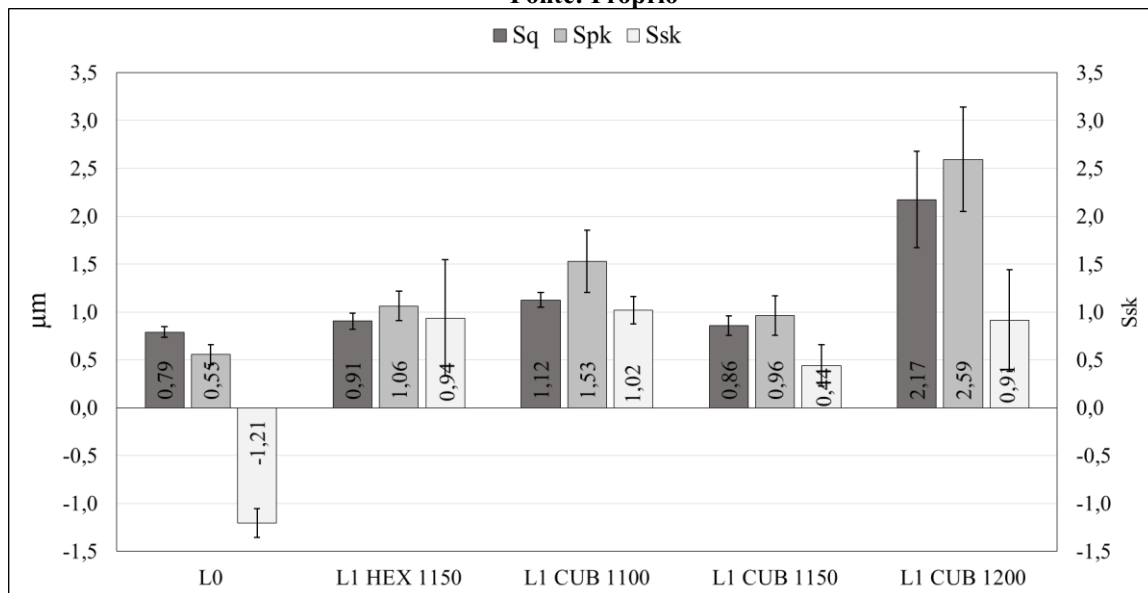


Em análise quantitativa da topografia, se chega no gráfico da Figura 34 que apresenta os valores dos parâmetros topográficos Sq, Spk e Ssk. Em relação a referência (L0), os compósitos autolubrificantes L1HEX1150 e L1CUB1150, portanto sinterizados a 1150°C, possuem valores de Sq estatisticamente iguais, enquanto que o compósito L1CUB1100, sinterizado a 1100°C, apresenta Sq 42% maior que a referência. Para os valores de Spk dos compósitos, eles são significativamente maiores que da liga de referencia, 278%, 92% e 74% para os materiais L1CUB1100, L1HEX1150 e L1CUB1150, respectivamente. O compósito L1CUB1200, sinterizado a 1200°C, apresentou valores de Sq 274% e Spk 470% maiores que a referência, portanto, muito acima dos demais materiais. Isso se deve a formação de fases com grandes diferenças de densidade (fase líquida) durante a sinterização, modificando substancialmente a topografia. Sendo assim, a adição do SiC nos materiais aumenta significativamente a rugosidade, principalmente pelo aparecimento de picos mais pronunciados, além disso, esse efeito é muito mais evidente no material sinterizado a 1200°C, podendo ser detectado até mesmo a olho nu.

O parâmetro Ssk da liga referência é negativo, resultado esperado para a superfície de um material sinterizado convencional, formada por grandes platôs e vales (poros). Nos compósitos a assimetria é positiva, indicando a presença de picos que destoam do núcleo da rugosidade.

**Figura 34: Parâmetros topográficos Sq, Spk e Ssk dos materiais.**

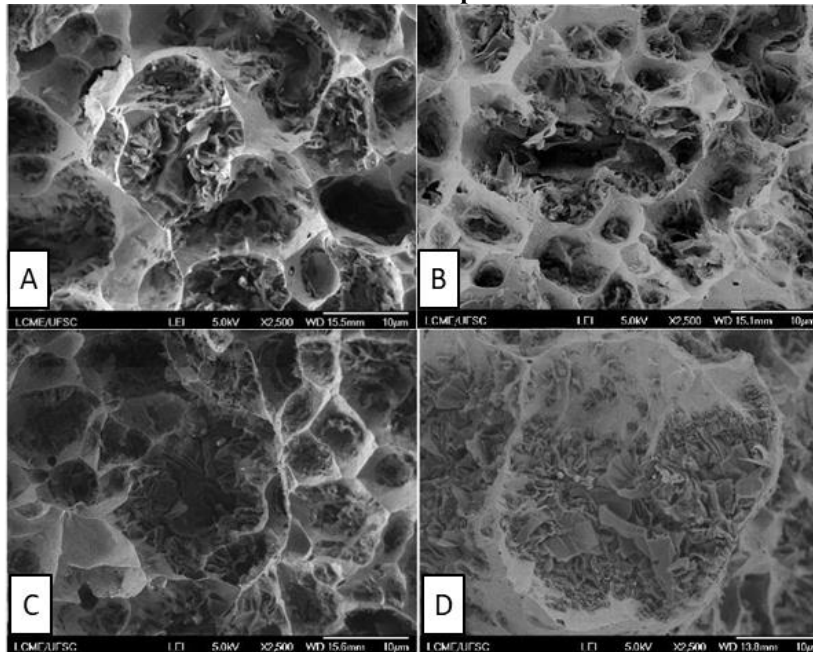
\* Fonte: Próprio



Na avaliação das fractografias dos compósitos por MEV (Figura 35) se observam os reservatórios de lubrificante sólido com morfologia do tipo “folhas” bem espaçadas entre si. Além disso, os compósitos sinterizados a 1100°C e 1150°C apresentam nódulos de tamanhos semelhantes, entre 10 e 30 µm, enquanto que no compósito sinterizado a 1200°C eles são maiores, até 60 µm, como observado na microestrutura.

**Figura 35: Aspecto morfológico dos nódulos de lubrificante sólido dos compósitos autolubrificantes. (A) L1HEX1150 (B) L1CUB1100 (C) L1CUB1150 (D) L1CUB1200.**

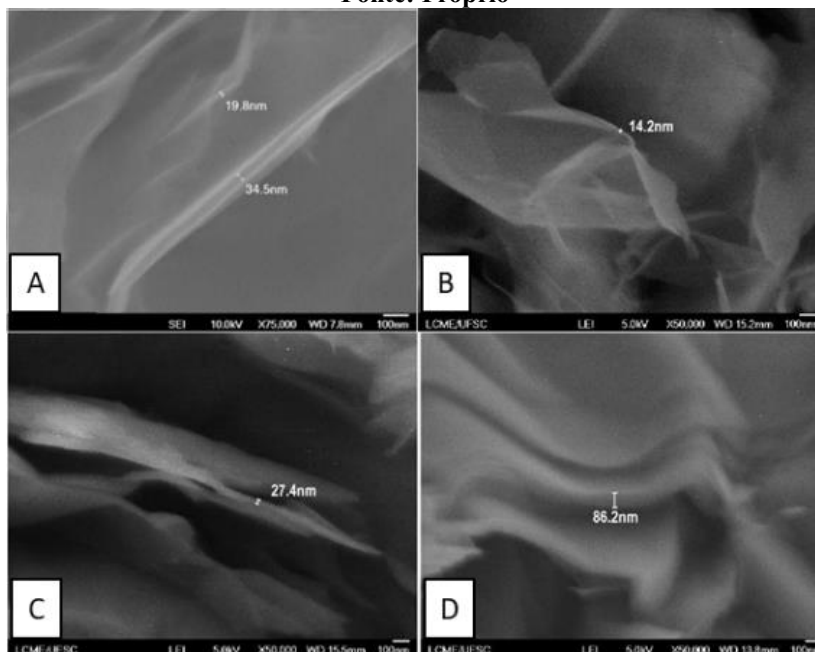
**\* Fonte: Próprio**



As “folhas” observadas na Figura 35 são conjuntos de vários grafenos que formam o grafite. Em maior ampliação é possível medir a espessura de algumas “folhas” para cada compósito autolubrificante produzido, como mostrado na Figura 36. Após dezenas de medições, os resultados mostraram não haver qualquer correlação entre a temperatura de sinterização e tipo de SiC ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) na espessura dessas “folhas” de grafite. Foram medidas espessuras com valores completamente aleatórios entre 14,2 e 86,2 nm, isso indica a formação de grafites contendo entre 40 a 250 planos de grafeno.

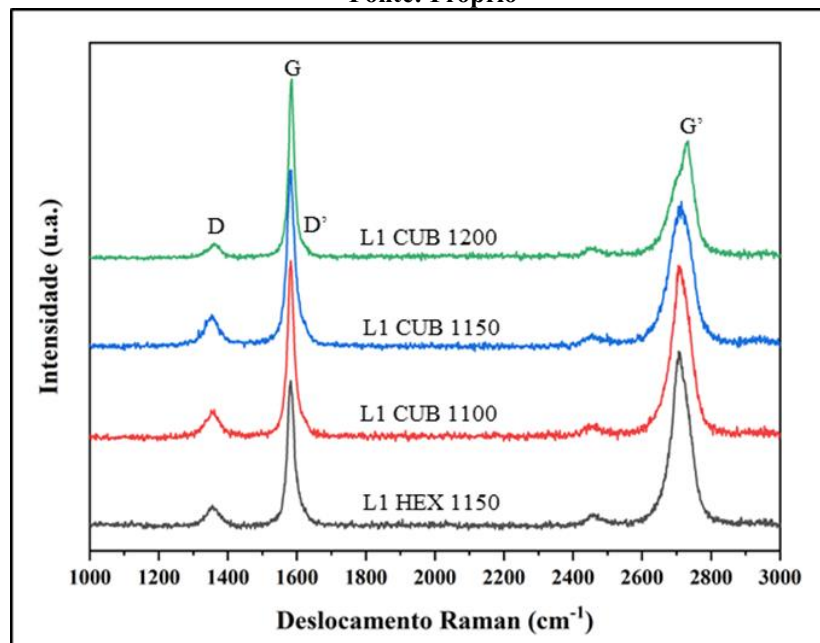
**Figura 36: Imagens com grande ampliação das folhas de grafite formado na fase lubrificante sólida. (A) L1HEX1150 (B) L1CUB1100 (C) L1CUB1150 (D) L1CUB1200.**

**\* Fonte: Próprio**



Os espectros Raman típicos dos nódulos de lubrificante sólido de cada compósito estão apresentados na Figura 37. Todos eles contêm a banda G, posicionada em aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$ , típica do grafite perfeitamente cristalino. Além disso, são observadas as bandas D ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) e D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ), que indicam um certo grau de desordem no material e defeitos em sua estrutura (PIMENTA et al., 2007) (FERRARI, 2007) (MALARD et al., 2009). A banda G' aparece no intervalo entre  $2500$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ , muitas vezes chamada de 2D, essa banda também é típica de materiais grafíticos.

**Figura 37: Espectros Raman típicos dos grafites formados nos compósitos autolubrificantes.**  
\* Fonte: Próprio



A posição média das bandas D e G, bem como o valor da razão entre suas intensidades ( $I_D/I_G$ ) foram determinadas e estão mostradas na Tabela 11. Nenhum desvio significativo foi observado para esses dados, ou seja, todos se apresentaram estatisticamente iguais de acordo com o teste de ANOVA de fator único.

Utilizando a equação (1) sugerida por Cançado et al. (CANÇADO et al., 2006), o tamanho médio de cristalito de cada grafite ( $L_a$ ) pôde ser calculado como uma razão inversa da razão  $I_D/I_G$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser que incide no material (514,5 nm).

$$L_a \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (1)$$

Aplicando as razões  $I_D/I_G$  da Tabela 11 na equação (1), os resultados mostram que os grafites gerados nos compósitos autolubrificantes deste trabalho contém grafite nanocristalino com  $L_a$  médio entre 129,3 a 186,8 nanômetros.

Nas análises por MET dos lubrificantes sólidos removidos da matriz após fratura criogênica foram obtidos os padrões SAED, estes por sua vez foram indexados com os planos (002), (001) e (110) do grafite policristalino (simetria P63/mmc) que permitiu determinar a distância interplanar ( $d_{002}$ ) de cada grafite (Tabela 11). Os valores obtidos são



significativamente maiores que 3,35Å (grafite cristalino), indicando se tratar de um material com características de grafite 2D com elevado grau de desordem (turbostrático). Entretanto, no compósito sinterizado a 1200°C, o lubrificante sólido apresenta a menor distância interplanar (3,40Å), o que é um indício de que a maior temperatura de sinterização pode ter levado a um maior ordenamento do grafite.

**Tabela 11: Posição média das bandas D e G, razão  $I_D/I_G$ , tamanho médio de cristalito e distância interlamelar média dos grafites gerados nos compósitos autolubrificantes.**

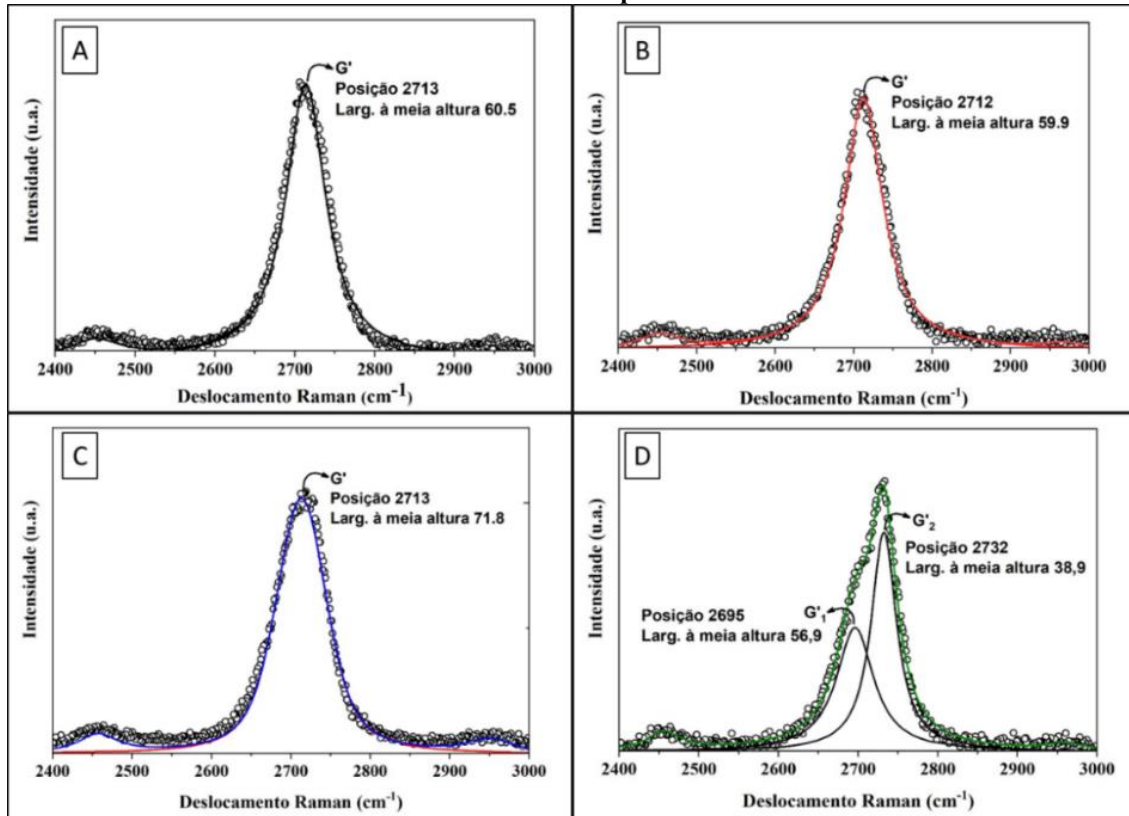
\* Fonte: Próprio

Compósito autolubrificante	Posição da banda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Razão $I_D/I_G$	$L_a$ (nm)	$d_{hkl}$ (002) (Å)
	D	G			
L1 HEX 1150	1363	1586	0,13±0,01	129,00±13,95	3,49±0,05
L1 CUB 1100	1356	1583	0,10±0,04	188,37±85,68	3,45±0,05
L1 CUB 1150	1362	1584	0,12±0,05	157,48±55,18	3,44±0,05
L1 CUB 1200	1360	1584	0,13±0,03	126,39±29,85	3,40±0,05

Ainda analisando os resultados de espectroscopia Raman, de acordo com Cançado et al. (CANÇADO et al., 2008), a posição e formato da banda G', que se encontra entre 2550 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , trazem informações acerca do ordenamento do empilhamento dos planos de grafeno do grafite. Além disso, ela é bastante sensível a mudanças estruturais na direção perpendicular aos planos dos grafenos. A presença da banda G' é típica de amostras que contém grafite bidimensional, sendo que, a largura à meia altura dessa banda para um grafeno monocamada perfeito é de aproximadamente 30  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Ferrari (FERRARI, 2007) e Cançado et al. (CANÇADO et al., 2008) maiores valores indicam a formação de grafite 2D turbostrático. A Figura 38 mostra de forma detalhada a banda G' dos grafites dos compósitos autolubrificantes deste trabalho. Para L1HEX1150, L1CUB1100 e L1CUB1150 a banda é ajustada por uma única curva Lorentziana com valor de largura à meia altura muito maior que 30  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando a formação do grafite 2D turbostrático. Para L1CUB1200 o ajuste da banda é feito por duas Lorentzianas G'<sub>1</sub> e G'<sub>2</sub> (Figura 38D), característica típica de um grafite cristalino, evidenciando que a temperatura de 1200°C por uma hora é suficiente para gerar um ordenamento significativo do lubrificante sólido.

Figura 38: Espectro Raman dos reservatórios de lubrificante sólido no intervalo entre 2400 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .  
 (A) L1 HEX 1150 (B) L1 CUB 1100 (C) L1CUB 1150 (D)L1CUB1200.

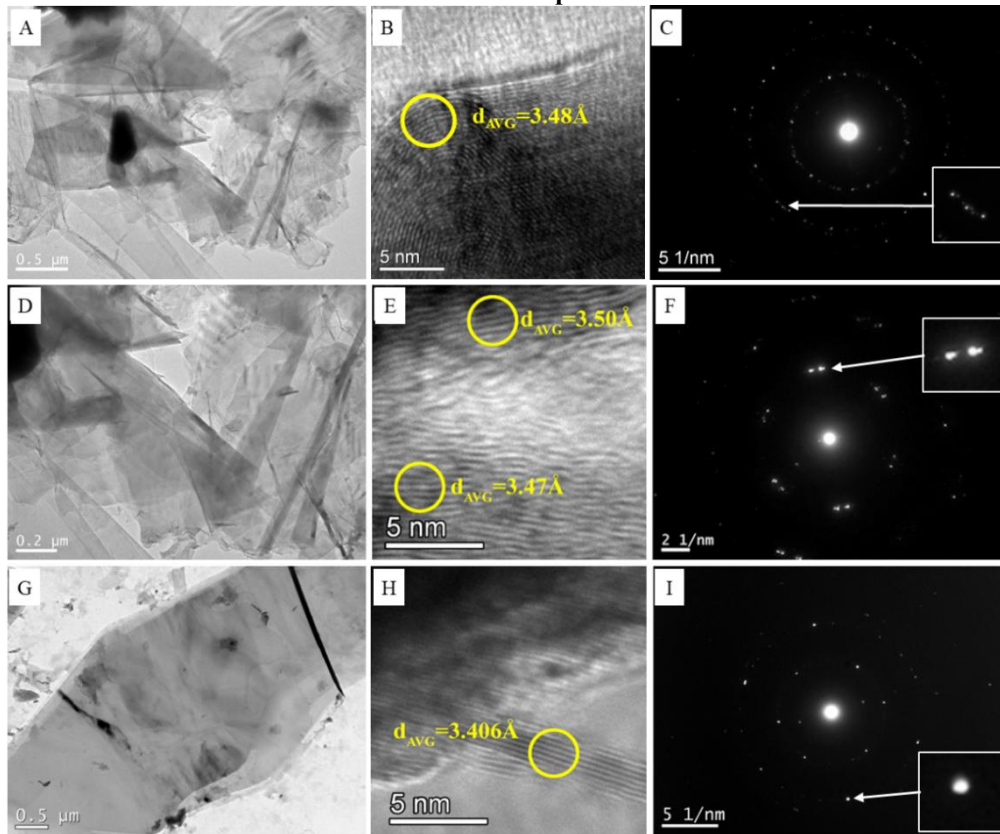
\* Fonte: Próprio



Análises por MET corroboram os resultados obtidos com a espectroscopia Raman. Na Figura 39 estão apresentadas imagens de campo claro típicas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM do inglês *high-resolution transmission electron microscopy*) e SAED dos lubrificantes sólidos formados nos compósitos L1CUB1100, L1CUB1150 e L1CUB1200. As mesmas análises foram realizadas por Consoni em 2014 (CONSONI, 2014) para o grafite do compósito L1HEX1150. Os resultados mostram que a distância interplanar média dos planos de grafeno no grafite ( $d_{hkl}$  002) são  $3,49 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $3,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $3,44 \pm 0,05 \text{ \AA}$  e  $3,40 \pm 0,05 \text{ \AA}$  respectivamente para os compósitos L1HEX1150, L1CUB1100, L1CUB1150 e L1CUB1200. Portanto, na média, o grafite gerado pela dissociação do SiC cúbico tem distância interplanar menor que para o hexagonal. Mesmo assim, de acordo com a própria Consoni (CONSONI, 2014) e os autores Binder et al. (BINDER et al., 2017), Li et al. (LI et al., 2007) e Terranova et al. (TERRANOVA et al., 1994) esses resultados são típicos de grafites 2D turbostrático, exceto para o compósito sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ , onde o espectro Raman prova se tratar de um grafite cristalino. Adicionalmente, a forma ondulada das lamelas, vista nas Figura 39B e E, também é característica da formação de grafite 2D turbostrático (SERIN et al., 2000) (WELZ; MCNALLAN; GOGOTSI, 2006).



**Figura 39: Imagem de campo claro obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e padrão de difração de elétrons (SAED) típicos (A, B e C) L1CUB1100 (D, E e F) L1CUB1150 (F,G e H) L1CUB1200.  
\* Fonte: Próprio**



Os padrões de difração de elétrons da Figura 39C e F também são semelhantes aos obtidos por Consoni (CONSONI, 2014), no sentido de que são formados por reflexões múltiplas como mostrado no destaque. Esse fenômeno ocorre pela difração dos elétrons nos planos de grafeno adjacentes com certo desalinhamento entre si. No caso de um grafite 3D cristalino, esse padrão de difração é formado por pontos completamente discretos. Portanto, os resultados de SAED também confirmam a formação do grafite 2D turbostrático em todos os compósitos produzidos, menos para o L1CUB1200.

As caracterizações prévias aos testes tribológicos mostram que os compósitos apresentam microestruturas semelhantes, formadas por pequenos poros arredondados nódulos de lubrificante sólido e uma matriz metálica. Entretanto, as matrizes dos compósitos sinterizados a 1100°C e 1150°C são predominantemente ferríticas, com a presença de algumas “ilhas” de perlita no compósito L1CUB1150, enquanto que, no compósito sinterizado a 1200°C, a matriz é formada por perlita e anéis de ferrita ao redor do lubrificante sólido. Do ponto de vista da dureza das matrizes em relação a referência (L0), elas são 53,8%, 10,1%, 37,3% e 58,8% maiores para os compósitos L1HEX1150, L1CUB1100, L1CUB1150 e L1CUB1200 respectivamente. A topografia dos materiais autolubrificantes também é diferente da referência, com maior rugosidade, principalmente no compósito L1CUB1200, onde picos mais proeminentes destoam do núcleo da rugosidade.

Em se tratando do grafite formado nos nódulos de lubrificante sólido dos compósitos, o material sinterizado a 1200°C apresenta características de um grafite 3D cristalino, enquanto que os demais contêm grafite do tipo 2D turbostrático com características similares entre si, exceto para as distâncias interlamelares, onde o grafite gerado a partir do SiC hexagonal possui, na média, maior distância, 3,49Å contra 3,45Å e 3,44Å dos gerados com SiC cúbico. Portanto, a estrutura cristalina hexagonal do SiC promove a formação de um grafite turbostrático com grafenos mais espaçadas entre si. Entre as temperaturas de sinterização de 1100°C e 1150°C não houveram grandes diferenças no grafite turbostrático formado, mas para temperatura de 1200°C o grafite perde as características de turbostraticidade.

## 5.2 Testes tribológicos a seco

Os primeiros testes para avaliação tribológica dos materiais produzidos neste trabalho foram os testes de durabilidade a seco. A Figura 40 mostra comportamento do coeficiente de atrito, resistência elétrica do contato e força normal em relação à distância de deslizamento desses testes. Nela (Figura 40A) é possível observar os resultados para a liga referência L0 onde o coeficiente de atrito parte de valores acima do regime autolubrificante (0,20). Ao longo do período de força normal, esses valores se elevam até um intervalo entre 0,48 e 0,63, mas após o primeiro e segundo incrementos de força normal o coeficiente de atrito diminui para valores ainda acima do regime autolubrificante (0,33 a 0,42). Dessa forma, os testes foram interrompidos por volta de 70 metros de deslizamento.

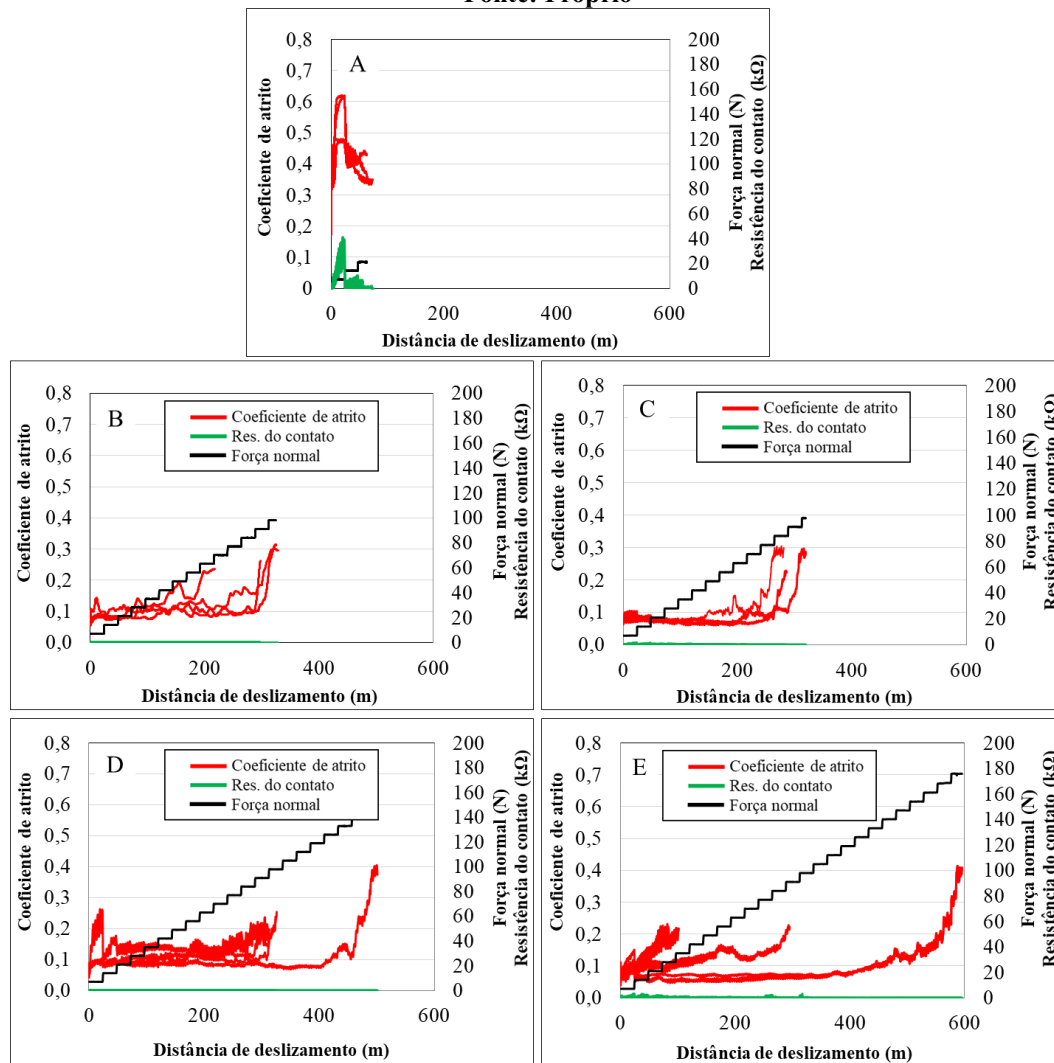
Ao analisar a resistência elétrica do contato ao longo dos testes com a liga L0, os resultados mostram que inicialmente ela é zero e aumenta quase que linearmente até o primeiro incremento de força normal. Depois disso, a resistência elétrica diminui, mas permanece bem acima de zero até o teste ser interrompido. Esses resultados mostram a formação de um material interfacial isolante elétrico que promove um coeficiente de atrito acima de 0,20. Como se trata de uma liga ferrosa, muito provavelmente esse material interfacial é resultado de partículas de desgaste misturadas, deformadas, cominuídas que reagem com a atmosfera ambiente dando origem a tribocamadas ricas em óxidos de ferro.

Os gráficos da Figura 40B, C e D são os resultados para os compósitos autolubrificantes sinterizados a 1100°C e 1150°C. Em comparação com a referência, é evidente que eles são capazes de gerar lubricidade aos sistemas tribológicos, sendo que os coeficientes de atrito ultrapassaram a marca de 0,20 por volta do 12º incremento de força normal. Para o compósito sinterizado a 1200°C (Figura 40E), o comportamento do coeficiente de atrito não apresenta repetibilidade, se mostrando completamente aleatório. Este fenômeno possivelmente está associado a maior rugosidade da topografia, que é determinante nos primeiros instantes do contato, no sentido de favorecer ou evitar a remoção do lubrificante sólido dos reservatórios e espalhá-lo pela interface tribológica. Dentre os compósitos sinterizados a 1100°C e 1150°C, o L1CUB1100 (Figura 40C) apresentou o coeficiente de atrito mais estável durante o regime de

lubricidade, diferente das ligas L1HEX1150 e L1CUB1150 (Figura 40B e D respectivamente), onde o coeficiente de atrito tem maiores flutuações, em especial o material produzido com SiC cúbico (Figura 40D).

**Figura 40: Comportamento do coeficiente de atrito e resistência elétrica do contato em relação à distância de deslizamento e força normal dos testes de durabilidade a seco (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1100 (D) L1CUB1150 (E) L1CUB1200.**

\* Fonte: Próprio

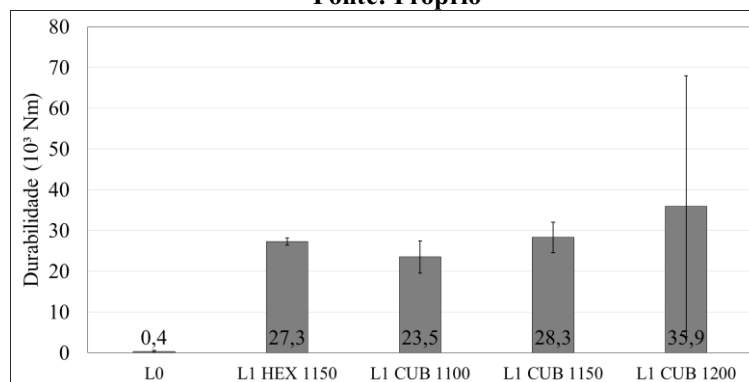


No comportamento da resistência elétrica do contato dos testes com compósitos autolubrificantes, Figura 40B, C, D e E, se observa que elas permanecem com valores muito próximos de zero para todos os casos. De acordo com a metodologia desenvolvida por de Mello e Binder (DE MELLO; BINDER, 2006) a elevação da resistência elétrica do contato sugere a formação de uma tribocamada isolante, que no caso dos compósitos autolubrificantes, reduz o coeficiente de atrito. Mas é importante salientar que a inalteração dessa resistência durante o teste não significa necessariamente ausência de tribocamada, uma vez que ela pode ser constituída de material condutor ou não estar estabelecida por todo contato. No caso de tribocamadas contendo óxidos de ferro por exemplo, esses óxidos podem apresentar resistividades com muitas ordens de grandeza de diferença (ARCHARD, 1986) (DE MELLO;

BINDER, 2006). Diante disso, e como as resistências elétricas do contato permaneceram próximas de zero para os testes com compósitos, nenhuma conclusão pode ser tirada desses resultados.

A Figura 41 mostra as durabilidades médias bem como o desvio padrão dos resultados. A liga L0 apresentou durabilidade praticamente nula, enquanto que os compósitos autolubrificantes L1HEX1150, L1CUB1100, L1CUB1150 e L1CUB1200 atingiram  $27,3 \times 10^3$ ,  $23,5 \times 10^3$ ,  $28,3 \times 10^3$  e  $35,9 \times 10^3$  respectivamente. Portanto, a presença da fase lubrificante sólida promove lubricidade aos sistemas em regime a seco e de acordo com o teste de ANOVA de fator único, não há diferença significativa entre as durabilidades das ligas autolubrificantes. Nesse sentido, os materiais produzidos com SiC hexagonal e cúbico, bem como as temperaturas de sinterização, não levaram a alterações significativas na capacidade de lubrificação a seco dos sistemas tribológicos. Contudo, a dispersão dos resultados para o compósito sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  é extremamente elevada, indicando não ser um material com características adequadas para aplicação tribológica.

**Figura 41: Durabilidade média da liga L0 e compósitos autolubrificantes.**  
\* Fonte: Próprio



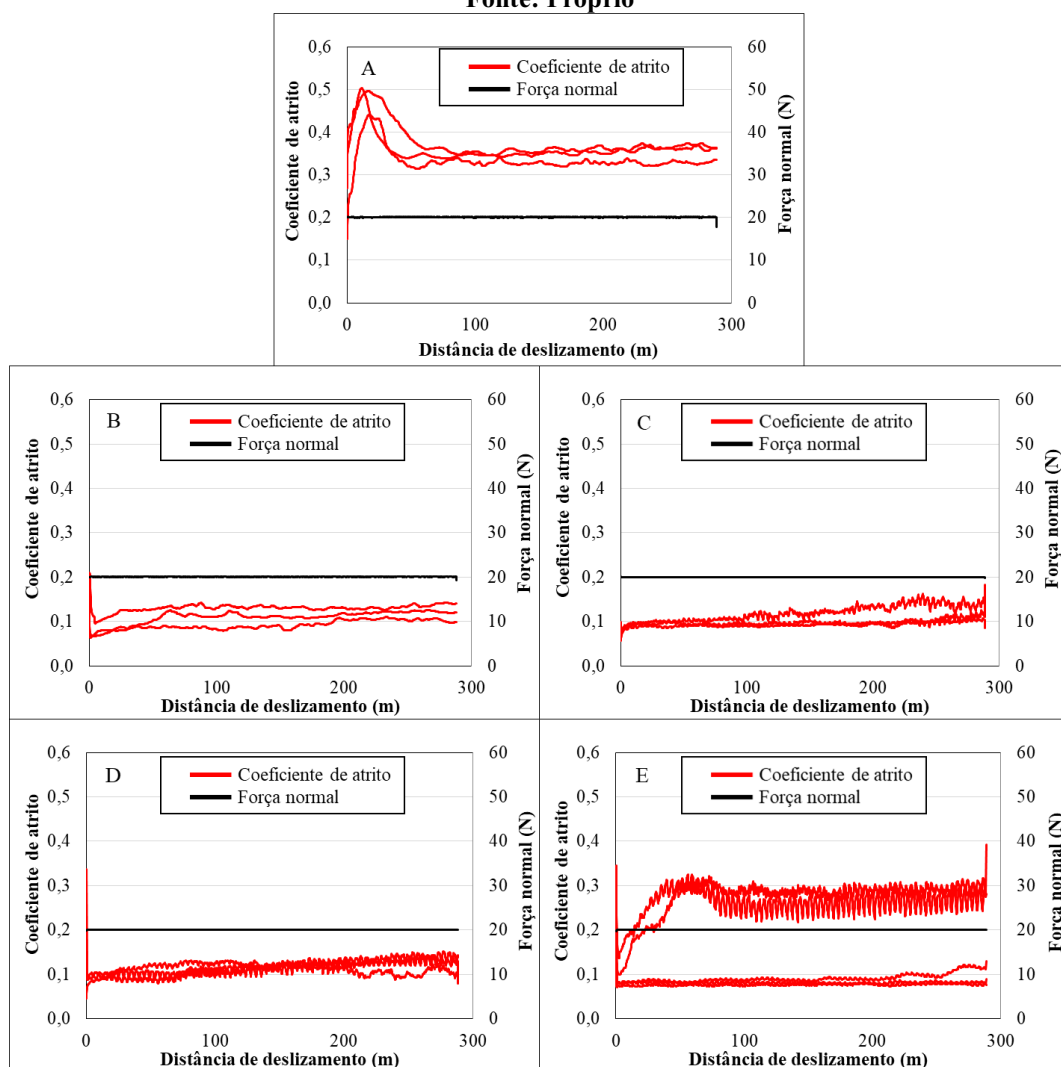
Os resultados dos testes de durabilidade serviram de base para determinar da força normal a ser aplicada nos testes de carga constante. A escolha por 20 N consistiu basicamente no fato de que, sob esta força, os materiais autolubrificantes apresentaram coeficiente de atrito abaixo de 0,2 sem grandes flutuações.

A Figura 42 apresenta o coeficiente de atrito versus distância de deslizamento dos testes de carga constante a seco. O material referência (L0) exibiu comportamento semelhante para todos os testes realizados (Figura 42A), com coeficiente de atrito inicialmente entre 0,15 e 0,25, que se eleva rapidamente até por volta de 20 metros de deslizamento e atinge valores entre 0,43 e 0,5. Na sequência, os coeficientes reduzem gradativamente até 60 metros de deslizamento onde entram em regime estável por volta de 0,36 até o final dos testes. Nos ensaios com o compósito produzido a partir de SiC hexagonal (L1HEX1150), o transiente inicial do coeficiente de atrito é menos evidenciado e ocorre até aproximadamente 40 m de deslizamento. Ele parte próximo de 0,2, reduz rapidamente e volta a subir de forma gradativa até atingir o regime estável por volta de 0,11. Os tribosistemas com materiais autolubrificantes produzidos

com SiC cúbico tiveram comportamentos semelhantes, sempre dentro do regime autolubrificante. Além disso, o regime estável foi estabelecido após aproximadamente 15 metros de deslizamento (Figura 42C e D). Entre os compósitos, a exceção novamente foi o sinterizado a 1200°C que apresentou dois comportamentos distintos: I) Coeficiente de atrito estável em torno de 0,08 durante todo o ensaio II) Um transiente inicial com elevação quase linear do coeficiente de atrito até 90 metros de deslizamento, seguido de um regime estável por volta de 0,29 (Figura 42E). Novamente, a principal explicação está associada a elevada rugosidade da superfície do material, que por vezes não favorece a formação de tribocamadas ricas em lubrificante sólido nos instantes iniciais do processo tribológico.

**Figura 42: Coeficiente de atrito em relação à distância de deslizamento dos testes de carga constante a seco (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1100 (D) L1CUB1150 (E) L1CUB1200.**

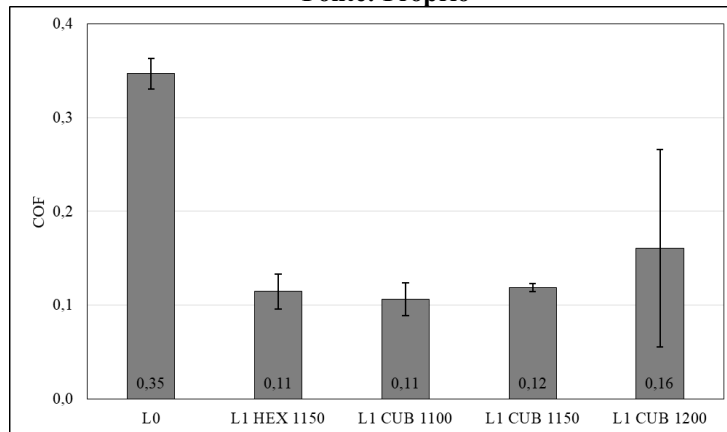
\* Fonte: Próprio



Considerando somente o regime estável, foram calculadas as médias dos coeficientes de atrito da Figura 43. Os resultados evidenciam a capacidade dos compósitos autolubrificantes de reduzir o coeficiente de atrito, pois enquanto a liga L0 apresentou coeficiente de 0,36, os compósitos autolubrificantes sinterizados a 1100°C e 1150°C apresentaram 0,11 em média. De acordo com o teste de ANOVA de fator único, os coeficientes de atrito destes compósitos são

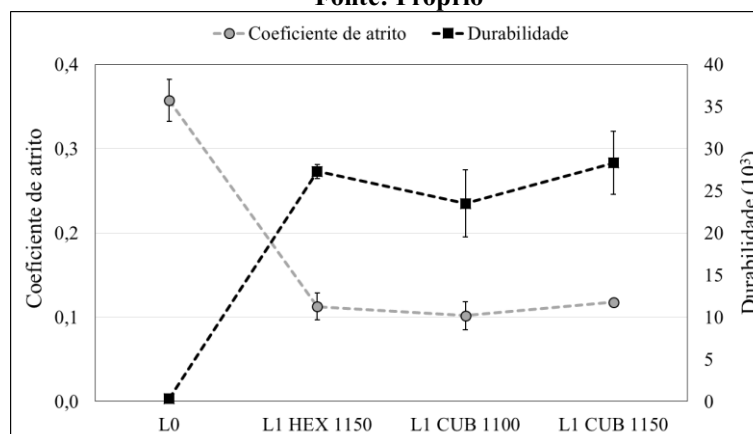
estatisticamente iguais. Já o compósito sinterizado a 1200°C, assim como para durabilidade, apresentou resultados bastante dispersos. Dessa forma, novamente o material não exibiu características tribológicas promissoras, principalmente pelo comportamento aleatório dos resultados. Sendo assim, foi tomada a decisão de não seguir com as caracterizações envolvendo o compósito L1CUB1200.

**Figura 43: Coeficiente de atrito médio dos testes de carga constante a seco durante o regime estável.**  
\* Fonte: Próprio



A Figura 44 mostra a correlação entre os valores de coeficiente de atrito e a durabilidade dos materiais estudados neste trabalho. Analisando o gráfico é possível observar que ele corrobora os resultados das caracterizações prévias aos testes tribológicos. Isso significa que: I) A presença de fase lubrificante sólida confere lubrificidade a seco ao tribosistema. II) A não detecção de grandes diferenças na microestrutura dos compósitos autolubrificantes sinterizados a 1100°C e 1150°C, bem como dos lubrificantes sólidos gerados nessas temperaturas, levou a coeficiente de atrito e durabilidades similares. III) As diferenças de dureza da matriz não se mostraram significativas para o atrito e a durabilidade dos compósitos autolubrificantes sinterizados a 1100°C e 1150°C em regime a seco.

**Figura 44: Correlação entre coeficiente de atrito e durabilidade da referência e compósitos autolubrificantes a seco.**  
\* Fonte: Próprio



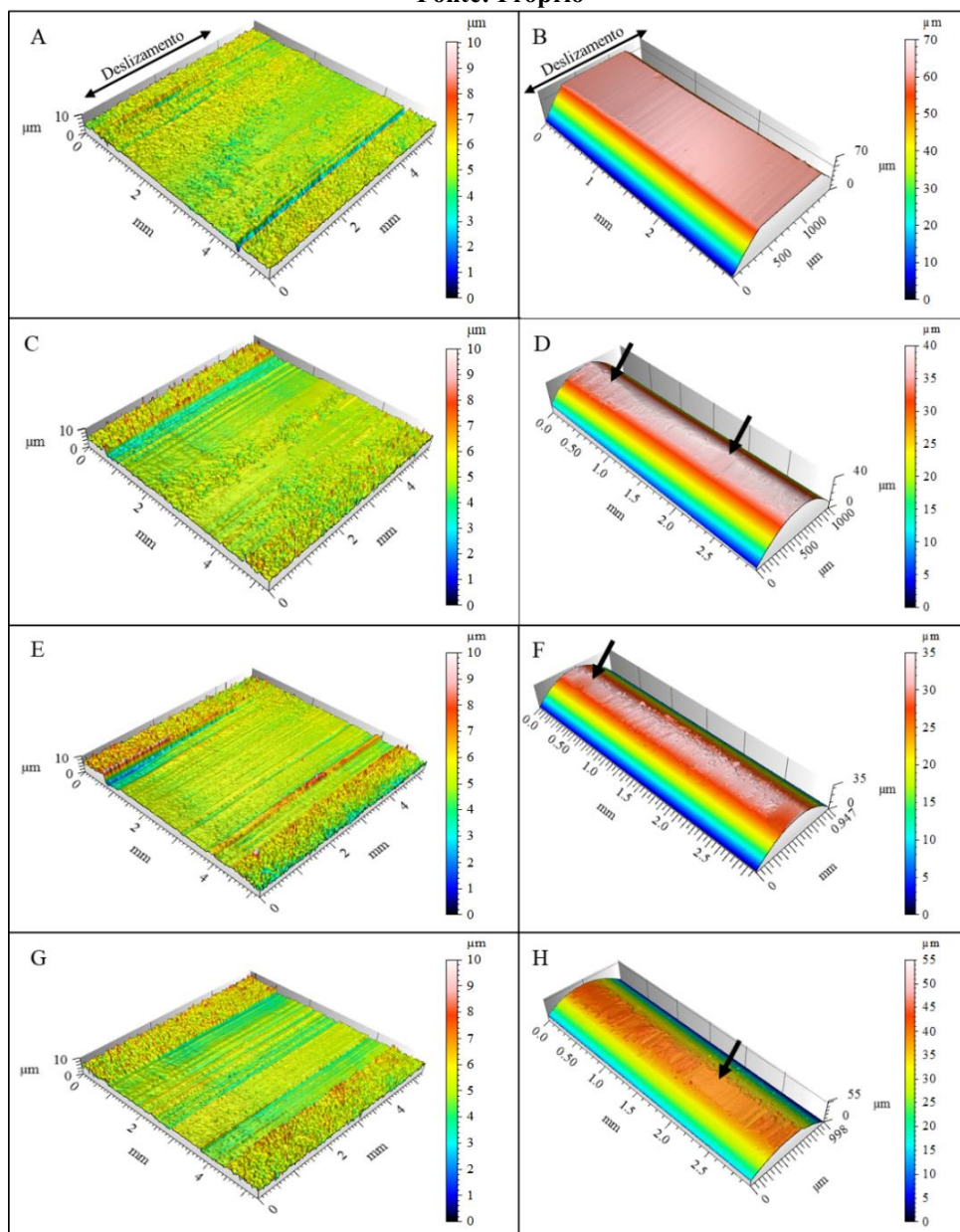
As morfologias típicas das marcas de desgaste dos testes de carga constante podem ser observadas na Figura 45. Nas projeções axonométricas da amostra e contracorpo dos testes

com a liga L0, Figura 45A e B respectivamente, estão indicadas as direções de deslizamento, que são correspondentes para todas as demais projeções da Figura 45.

Analisando as amostras, marcas paralelas bem evidenciadas na direção longitudinal da pista de desgaste denotam aspectos típicos de desgaste por deslizamento. Nos contracorpos, diferenças notáveis são observadas entre aqueles testados contra a referência e os compósitos autolubrificantes. Contra a liga L0, o desgaste no contracorpos é acentuado a ponto de o mesmo perder o caráter cilíndrico, formando um plano, como pode ser visto na Figura 45B. Esse fenômeno indica que a pressão de contato reduz drasticamente pelo aumento da área de contato ( $P_{\max}$  inicial 210MPa,  $P_{\max}$  final 6,6MPa) durante o ensaio.

**Figura 45: Morfologia das marcas de desgaste dos testes de carga constante a seco, na coluna da esquerda são as marcas nas amostras e da direita dos respectivos contracorpos. (A e B) L0, (C e D) L1HEX1150, (E e F) L1CUB1100 e (G e H) L1CUB1150.**

\* Fonte: Próprio



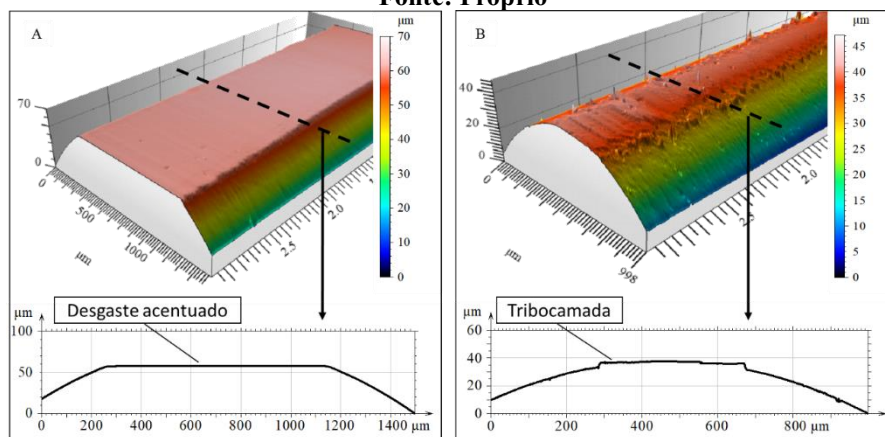


As morfologias das marcas de desgaste nos contracorpos testados contra os compósitos autolubrificantes são semelhantes entre si. O desgaste ocorre de forma heterogênea ao longo da geratriz do cilindro e as setas nas Figura 45D, F e H indicam regiões onde o desgaste é mais acentuado, regiões estas que são ladeadas por áreas com desgaste quase imperceptível qualitativamente e quantitativamente. Na verdade, uma mudança de topografia com características de tribocamadas é observada nesses contracorpos. Essas evidências podem ser analisadas de maneira mais detalhada na Figura 46, onde o perfil da linha tracejada mostra que, nos contracorpos testados contra a referência o desgaste é acentuado, enquanto que contra o compósito autolubrificante L1HEX1150 o caráter cilíndrico é mantido. Adicionalmente, se nota uma estrutura proeminente à superfície do contracorpo, possivelmente tribocamadas.

Os resultados apresentados até aqui podem explicar o fato de a resistência elétrica do contato ficar muito próxima de zero nos testes tribológicos com autolubrificantes, pois mesmo que elas sejam isolantes, não se formam homogeneamente por todo o contato, como apontam as setas da Figura 45D, F e H. Mas essa é uma hipótese, uma vez que desgaste acentuado não significa, necessariamente, ausência de tribocamadas.

**Figura 46: Projeção axonométrica típica das marcas de desgaste nos contracorpos testados contra (A) liga L0 (B) compósitos autolubrificantes.**

\* Fonte: Próprio



A quantificação dos desgastes apresentada Figura 47 e o teste de ANOVA de fator único mostram que as taxas de desgastes nas amostras são estatisticamente iguais para todos materiais, ou seja, a presença da fase lubrificante sólida não aumentou a resistência ao desgaste dos compósitos em relação a referência. O compósito com maior taxa de desgaste médio foi o L1CUB1150, com  $4,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , ele também foi o compósito com maior coeficiente de atrito médio (0,12). O melhor desempenho apresentado foi o do material L1CUB1100, com taxa de desgaste média de  $2,4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  e coeficiente de atrito 0,11.

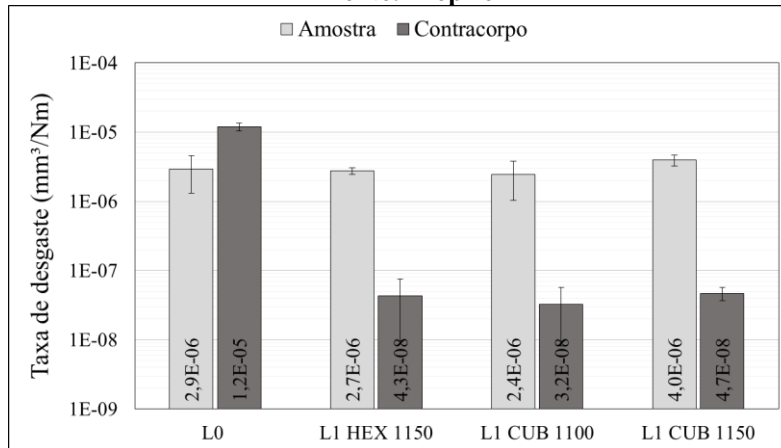
Em contrapartida, ao analisar os contracorpos, a taxa de desgaste daqueles testados contra a liga L0 é até três ordens de grandeza maior que dos testados contra os compósitos autolubrificantes (Figura 47), por sinal, a taxa de desgaste do contracorpo é maior que da própria liga L0. Se considerarmos que a dureza da superfície do contracorpo é 950 HV contra 158 HV da L0, o que se tem é um resultado inesperado. Uma possível explicação para o



fenômeno é a predominância de desgaste triboquímico com a formação de tribocamadas na liga L0, estas capazes de proteger a superfície da liga e promover tal desgaste no contracorpo nitretado. Os elevados valores de resistência elétrica do contato durante os testes tribológicos (Figura 40A) indicam a possível formação desses tribocamadas, muito provavelmente formadas por óxidos. Dentre os compósitos autolubrificantes, as taxas de desgaste dos contracorpos são estatisticamente iguais entre si conforme teste de ANOVA de fator único.

**Figura 47: Taxa de desgaste na amostra e contracorpo dos testes tribológicos de força normal constante a seco.**

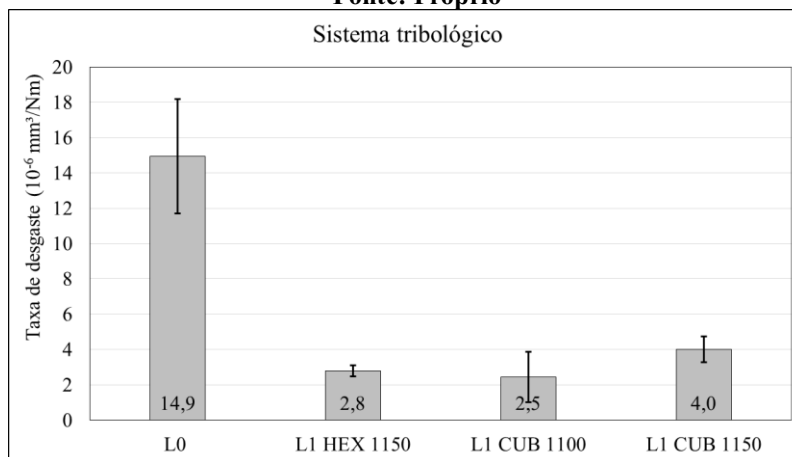
**\* Fonte: Próprio**



Olhando para o desgaste dos sistemas tribológicos (soma das taxas de desgaste de amostra e contracorpo) apresentados na Figura 48, é evidente o efeito positivo do material autolubrificante no aumento da resistência ao desgaste do tribosistema a seco. Por exemplo, o par formado pelo compósito L1CUB1150 obteve o menor incremento de resistência ao desgaste em comparação com a referência, 73,1%. O melhor desempenho ficou com o par contendo o compósito L1CUB1100 com 83,2%, seguido pelo par formado pelo compósito L1HEX1150, com 81,2%. Mas é importante ressaltar que essa melhora de desempenho está associada ao baixíssimo desgaste no contracorpo (três ordens de grandeza menor em relação a referência).

**Figura 48: Taxa de desgaste dos sistemas tribológicos testados a seco.**

**\* Fonte: Próprio**



Os principais resultados dos testes a seco estão organizados na Tabela 12, a única propriedade onde não houve uma diferença substancial entre a liga referência (L0) e os compósitos autolubrificantes foi justamente o desgaste na amostra. Para este ponto, a liga L0 e compósitos autolubrificantes apresentaram taxas de desgaste estatisticamente similares, inclusive o compósito L1CUB1150, na média, apresentou um desgaste 37% maior que a referência, enquanto que os compósitos L1HEX1150 e L1CUB1100 tiveram desgaste levemente menor que a L0. O coeficiente de atrito dos testes com compósitos autolubrificantes alcançou a redução de aproximadamente 70%. A durabilidade e taxa de desgaste dos contracorpos também apresentaram ganhos de duas e três ordens de grandeza respectivamente, quando testados contra os compósitos autolubrificantes.

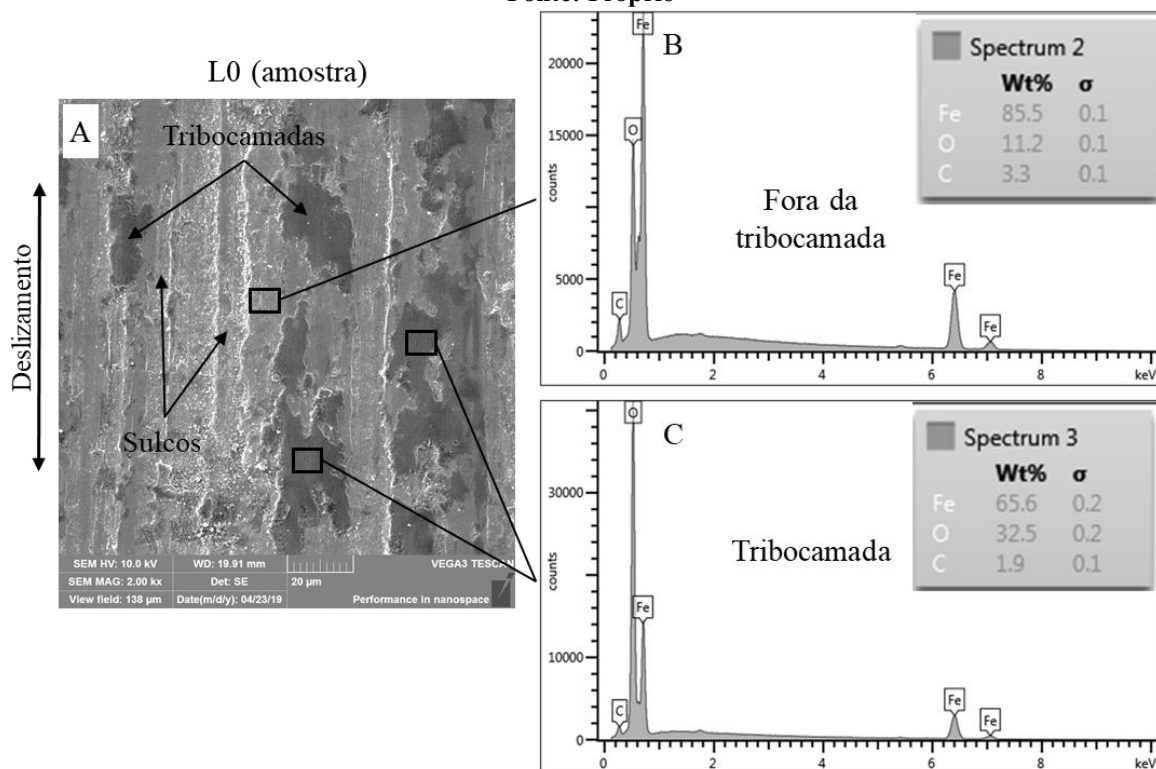
**Tabela 12: Principais resultados dos testes tribológicos a seco.**  
\* Fonte: Próprio

Liga	Durabilidade (10 <sup>3</sup> )	Coeficiente de atrito	Taxa de desgaste (10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm)		
			Amostra	Contracorpo	Sistema
L0	0,4±0,2	0,36±0,02	2,9±1,6	12,00±1,60	14,94±3,25
L1HEX1150	27,3±0,9	0,11±0,01	2,7±0,3	0,04±0,03	2,78±0,32
L1CUB1100	23,5±4,0	0,10±0,01	2,4±1,4	0,03±0,02	2,45±1,43
L1CUB1150	28,3±3,8	0,12±0,01	4,0±0,7	0,04±0,01	4,01±0,73

Para elucidar esses resultados, as marcas de desgaste dos testes de carga constante foram analisadas por MEV e EDS. Na Figura 49 estão mostrados os resultados típicos dessas análises na amostra L0. Sulcos na direção do deslizamento são observados e além disso, regiões mais escuras com características de tribocamadas (Figura 49A).

**Figura 49: Características típicas da marca de desgaste na liga L0 testada a seco. (A) Imagem obtida por MEV com elétrons secundários. (B) EDS fora da tribocamada. (C) EDS na tribocamada.**

\* Fonte: Próprio

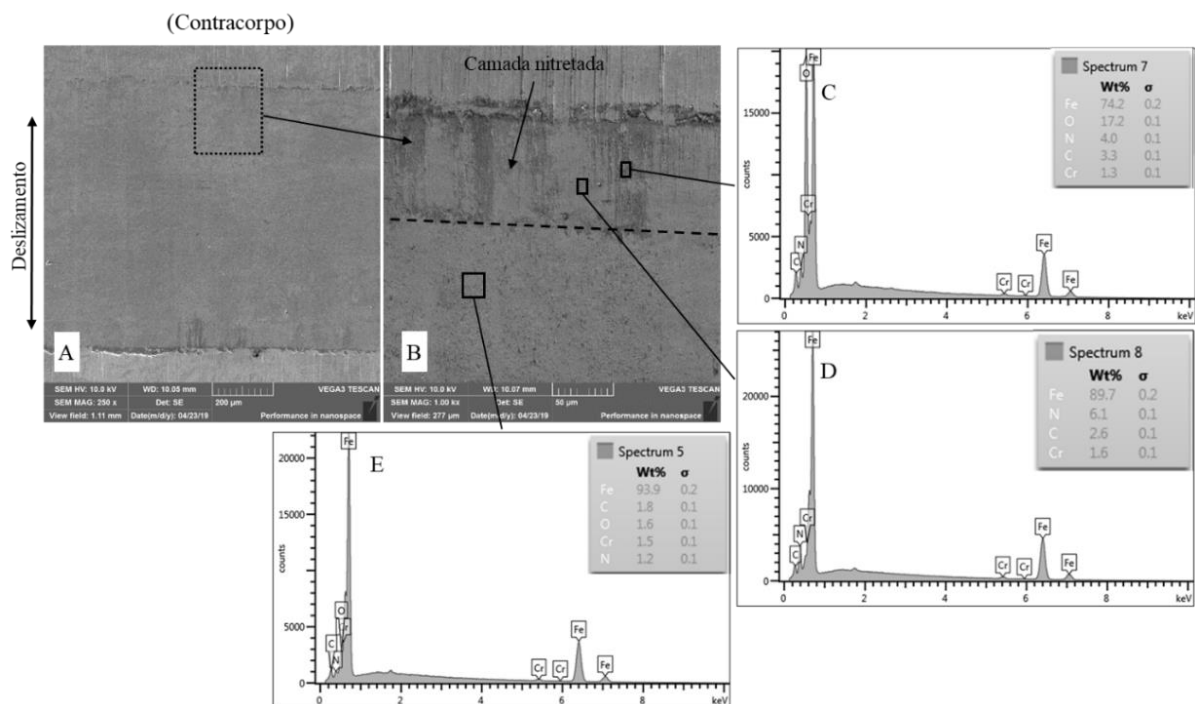


Espectros obtidos nas tribocamadas e fora delas detectam a presença dos elementos Fe, O, C, além disso, sistematicamente o percentual de oxigênio é maior nas tribocamadas (Figura 49B e C). De acordo com trabalhos já publicados (HAMMES et al., 2014) (CAMPOS et al., 2015), isso indica a ocorrência de processos oxidativos devido a reações de partículas de desgaste com a atmosfera ambiente. Mais do que isso, os trabalhos apontam que essas tribocamadas são formadas pela cominuição, mistura, oxidação e compactação dessas partículas de desgaste no contato.

Resultados típicos das análises nos contracorpos testados contra a liga L0 estão apresentados na Figura 50. Nesse caso, não foram encontradas tribocamadas morfológicamente semelhantes às das amostras. A imagem da Figura 50B é a ampliação da região dentro do retângulo pontilhado, onde a linha tracejada é limite entre a camada nitretada e o substrato. Isso mostra que a magnitude do desgaste foi suficiente para “consumir” toda camada de nitretos. As Figura 50C e D mostram espectros de regiões mais escuras e fora delas sobre o perfil da camada nitretada. Basicamente foram detectados elementos típicos do material do cilindro (Fe, C, Cr e N), entretanto, o percentual de oxigênio nas regiões escuras demonstram a formação de tribocamadas também geradas por processos oxidativos, típicas de materiais ferrosos testados em atmosfera ambiente (Figura 50C). Na região mais central da marca de desgaste, Figura 50E, o espectro é típico do aço AISI 52100, mas ainda com a detecção do nitrogênio, proveniente da camada nitretada de difusão que fica abaixo da camada do compostos. O oxigênio também continua sendo detectado, provavelmente devido a uma fina tribocamada.

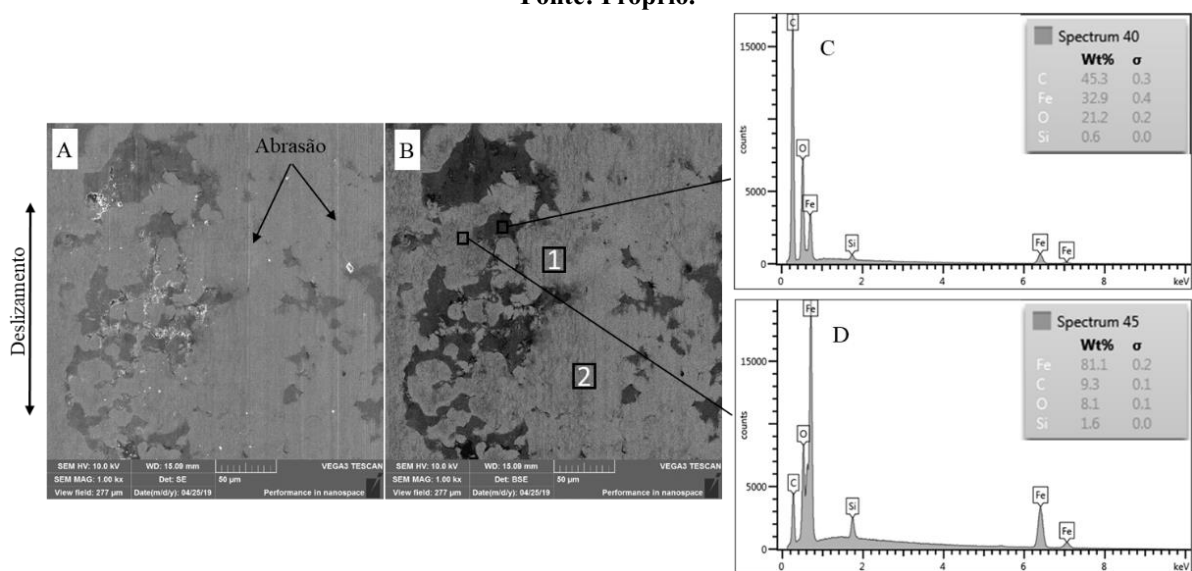
**Figura 50: Características da marca de desgaste no contracorpo testado contra a liga L0. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. Espectro obtido por EDS de (C) tribocamadas (D) fora das tribocamadas (E) Região do substrato da camada nitretada (compostos).**

\* Fonte: Próprio.



Utilizando o detector de elétrons secundários (SE) para analisar as marcas de desgaste nos compósitos autolubrificantes (Figura 51A), se observam riscos na direção do deslizamento, típicos de processo abrasivo. Já nas imagens geradas com elétrons retroespalhados (BSE) (Figura 51B), variações de número atômico médio na superfície ficam evidenciadas pelas diferentes tonalidades de cinza, onde regiões mais escuras estão associadas a elementos mais leves. O espectro típico dessas regiões está na (Figura 51C), que se refere a um reservatório de lubrificante sólido “aberto” ou “ativo” na marca de desgaste, ele mostra exatamente o carbono como constituinte principal, seguido pelo Fe, O e Si, provenientes provavelmente de partículas de desgaste oxidadas no contato.

**Figura 51: Imagens (MEV) e espectros (EDS) típicos das marcas de desgaste sobre os compósitos autolubrificantes testados a seco (A) SE (B) BSE (C) reservatório de lubrificante sólido (D) matriz.**  
\* Fonte: Próprio.



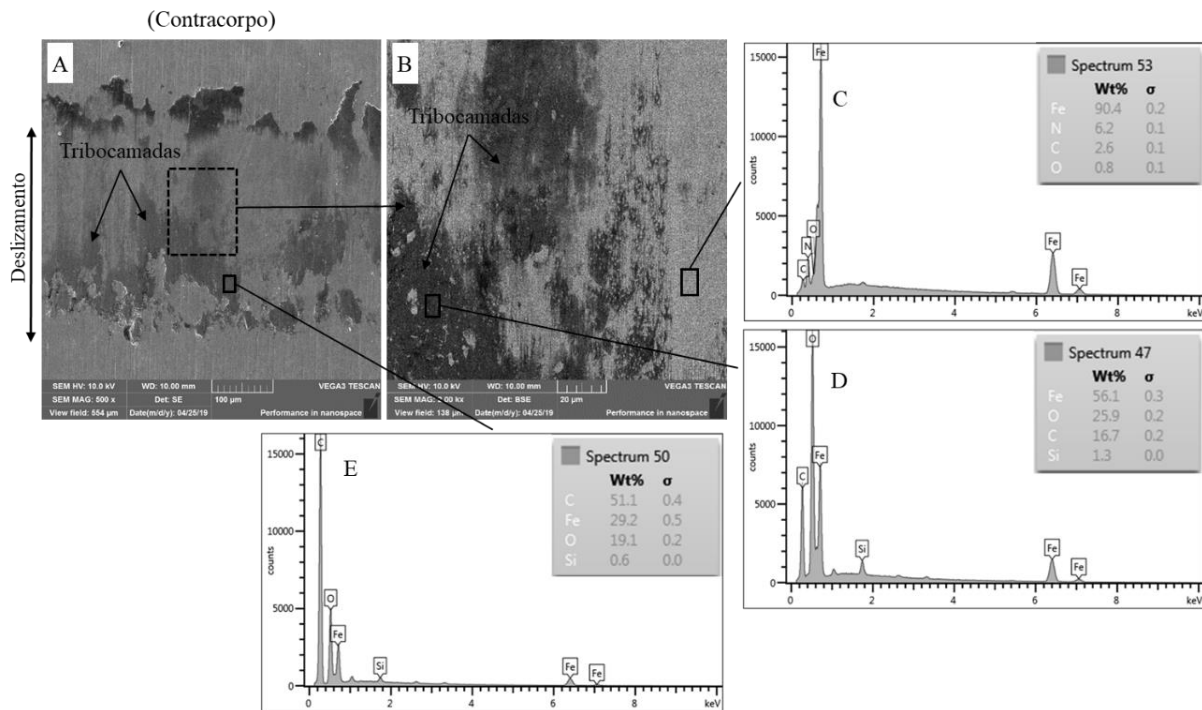
O espectro das regiões da matriz próximas dos reservatórios de lubrificante é o mostrado na Figura 51D, neste caso, a superfície contém Fe, O, C e Si e por vezes Cr, sendo que o percentual em peso de carbono é relativamente elevado. Ao se distanciar dos reservatórios ativos de grafite, como no caso das regiões identificadas por 1 e 2 da Figura 51B, a concentração de carbono reduz proporcionalmente com essa distância. Portanto, é factível pensar que o lubrificante sólido está saindo dos reservatórios e sendo “espalhado” pela superfície da marca de desgaste, estando de acordo com o modelo sugerido por Binder (BINDER, 2009). Além disso, esse processo ocorre simultaneamente a formação de partículas de desgaste devido a abrasão.

Os resultados obtidos por MEV/EDS, assim como nos gerados por interferometria óptica (Figura 46B), detectam tribocamadas bem pronunciadas e um desgaste bastante suave nos contracorpos, Figura 52A e B. O espectro das tribocamadas (regiões escuras da Figura 52B) apontam que nas bordas da marca de desgaste elas são ricas em carbono (Figura 52E), enquanto que mais ao centro da marca os percentuais de ferro e oxigênio são maiores. Isso significa que o carbono proveniente dos reservatórios de lubrificante sólido e

partículas de desgaste se acumulam nas bordas da região de contato do contracorpo, e que o movimento de deslizamento faz com que esse material acumulado vá entrando no contato. Adicionalmente, a ação tribológica promove a mistura e cominuição desse “material” (partículas de desgaste + lubrificante sólido) juntamente com processos oxidativos para dar origem as tribocamadas que provêm baixo coeficiente de atrito e resistência ao desgaste do contracorpo.

**Figura 52: Características da marca de desgaste nos contracorpos testado contra compósitos autolubrificantes. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. Espectro obtido por EDS da região (C) na tribocamada (D) fora da tribocamada (E) tribocamada na borda da marca de desgaste.**

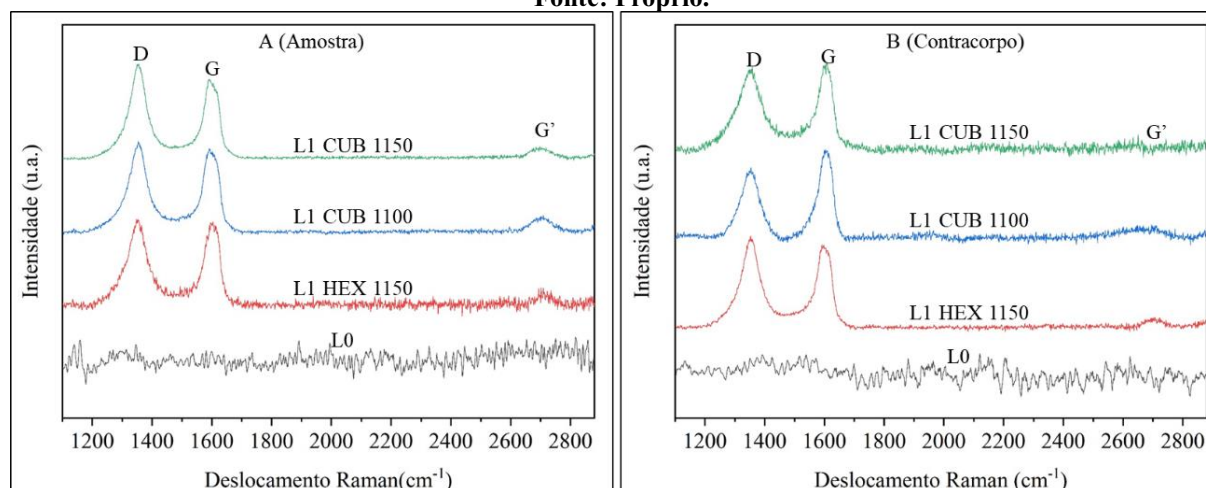
\* Fonte: Próprio.



Um provável fator responsável pela redução do atrito e desgaste no contracorpo dos testes com compósitos autolubrificantes seria a presença do lubrificante sólido ainda na forma de grafite nas tribocamadas. A aquisição dos espectros Raman das tribocamadas dos testes a seco mostrou claramente que, sobre a liga L0 e o respectivo contracorpo, não há a presença de bandas típicas do grafite. Mas sobre os compósitos e seus contracorpos, as bandas D e G estão presentes, Figura 53. O resultado aponta, portanto, que o carbono detectado nas análises de EDS realmente são do grafite turbostrático vindo dos reservatórios de lubrificante sólido, e que mesmo após a ação tribológica, a estrutura típica lamelar do material se mantém nas tribocamadas sobre os materiais autolubrificantes (Figura 53A) e contracorpos (Figura 53B).

**Figura 53: Espectros Raman das tribocamadas nas marcas de desgaste dos testes de força normal constante a seco. (A) Amostra (B) Contracorpo.**

\* Fonte: Próprio.



Entretanto, ao comparar os espectros das tribocamadas, com os dos grafites gerados pela dissociação do SiC (Figura 37), eles apresentam algumas diferenças importantes. Primeiramente, as bandas D e G são mais largas, além disso, a banda D é mais intensa nas tribocamadas, resultando em razões  $I_D/I_G$  próximas a unidade (Tabela 13). Outro ponto diz respeito a intensidade da banda G', que é muito menor em relação a intensidade das bandas D e G.

**Tabela 13: Valores da razão  $I_D/I_G$  do lubrificante sólido nos compósitos autolubrificantes e nas tribocamadas sobre a amostra e contracorpo dos testes a seco.**

\* Fonte: Próprio.

Compósito autolubrificante	Razão $I_D/I_G$ (compósito)	Razão $I_D/I_G$ (triboc. amostra)	Razão $I_D/I_G$ (triboc. contracorpo)
L1 HEX 1150	0,13±0,04	0,99±0,11	1,08±0,10
L1 CUB 1100	0,09±0,03	1,10±0,12	0,96±0,08
L1 CUB 1150	0,11±0,04	1,11±0,13	1,06±0,14

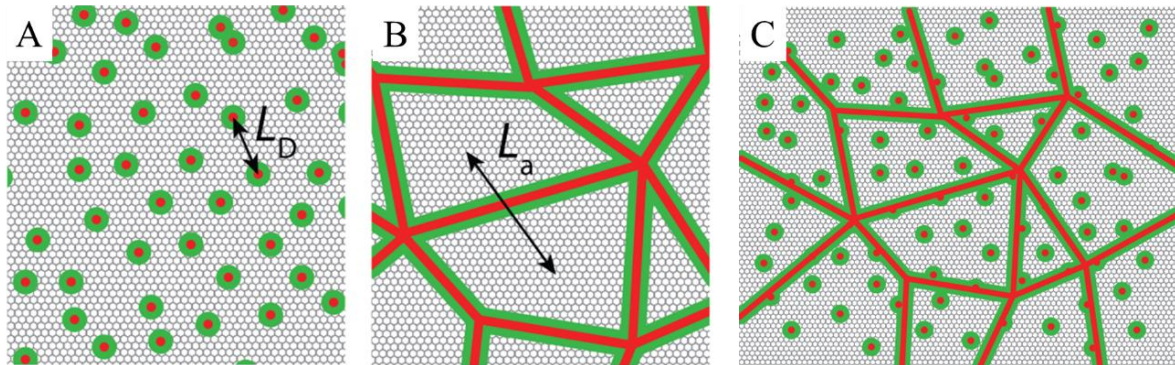
De acordo com Merlen, Buijnsters e Pardanaud (MERLEN; BUIJNSTERS; PARDANAUD, 2017) essas características do espectro Raman das tribocamadas indicam que se trata um grafite altamente desordenado. Esse desordenamento adicional ocorre porque o grafite 2D turbostrático proveniente dos reservatórios de lubrificante sólido, ao entrar no contato tribológico, é constantemente cisalhado, introduzindo uma grande quantidade de defeitos no material. É exatamente esse processo que confere baixo coeficiente de atrito ao tribosistema e evita que mecanismos de desgaste mais severos ocorram, principalmente nos contracorpos.

Em um trabalho recente de Cançado et al. (CANÇADO et al., 2017) os autores propõem um modelo para quantificar os defeitos de linha e de ponto através do espectro Raman de grafenos. Basicamente é possível calcular a distância média entre defeitos de ponto  $L_D$  e a partir

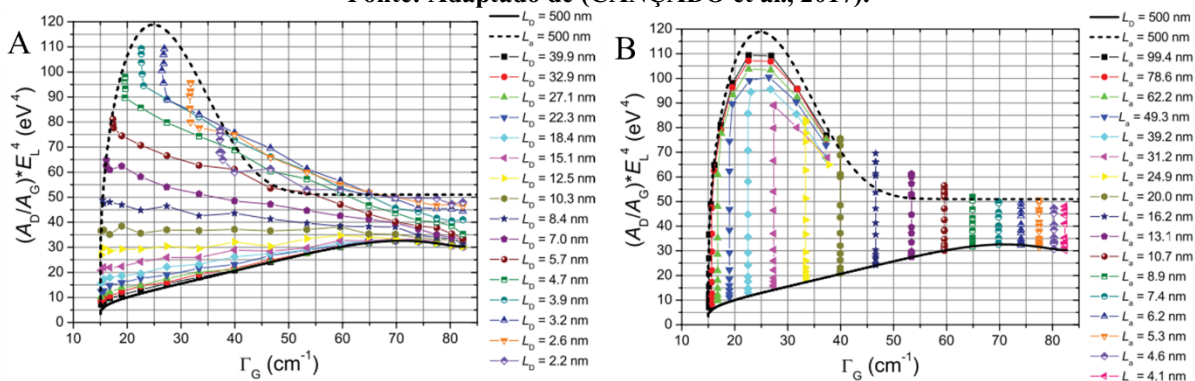


daí calcular a densidade de defeitos de ponto  $\sigma$  ( $\sigma=1/(L_D)^2$ ), além disso, obter a distância média entre defeitos de linha  $L_a$  que corresponde ao tamanho médio de cristalito (Figura 54). Para isso é preciso calcular a relação  $(A_D/A_G)E_L^4$ , na qual  $A_D$  e  $A_G$  são as áreas das bandas D e G respectivamente e obter o valor de largura à meia altura da banda G ( $\Gamma_G$ ). A partir desses valores,  $L_D$  e  $L_a$  podem ser calculados ou extraídos dos diagramas da Figura 55. Neste trabalho usamos a segunda opção.

**Figura 54: Representação de um grafeno (A) com defeitos de ponto (B) defeitos de linha (C) ambos.**  
 \* Fonte: Adaptado de (CANÇADO et al., 2017).



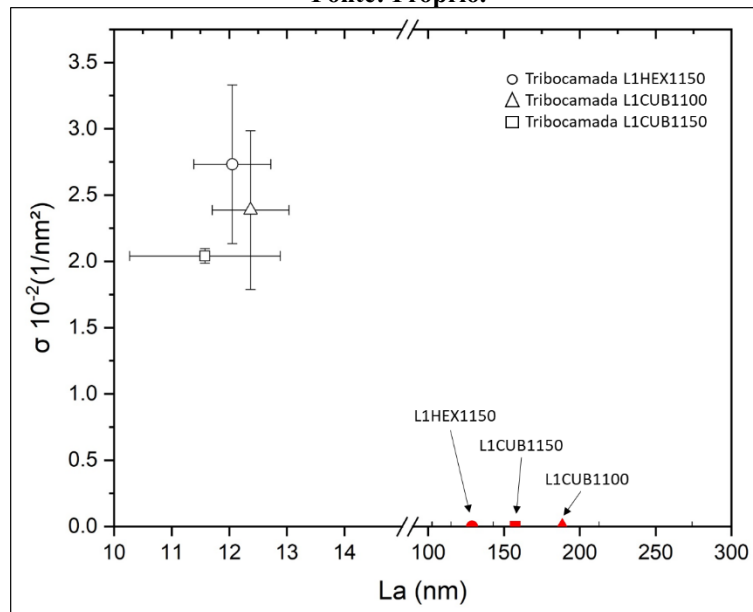
**Figura 55: Diagrama para determinar defeitos de (A) ponto (B) linha.**  
 \* Fonte: Adaptado de (CANÇADO et al., 2017).



A Figura 56 mostra o diagrama Raman que correlaciona  $L_a$  e  $\sigma$  do grafite encontrado nos nódulos dos compósitos e nas tribocamadas dos testes a seco. Nos nódulos a distância média entre defeitos de ponto ( $L_D$ ) tende ao infinito, levando a uma densidade desses defeitos praticamente nula (símbolos em vermelho preenchidos). Os tamanhos médios de cristalito ( $L_a$ ) estão entre 128 e 158 nm. Nas tribocamadas,  $L_a$  tem valores entre 12 e 13 nm e há um aumento expressivo na densidade de defeitos de ponto (símbolos vazados). Esses resultados indicam que durante o processo tribológico e, portanto, durante a “esfoliação” dos grafites no contato, uma grande quantidade de defeitos de linha e de ponto foram inseridos no material. As mudanças estruturais que o lubrificante sólido sofre, juntamente com reações com partículas de desgaste e a atmosfera que envolve o sistema, resultam nas tribocamadas que conferem baixo atrito e resistência ao desgaste.

**Figura 56: Diagrama Raman que correlaciona a distância média entre defeitos de linha ( $L_a$ ) e a densidade de defeitos e ponto ( $\sigma$ ) no grafite dos compósitos e tribocamadas dos testes a seco.**

**\* Fonte: Próprio.**



Sintetizando os resultados obtidos até aqui, se observa que os lubrificantes sólidos dos compósitos autolubrificantes são “removidos” de seus reservatórios pelo processo de desgaste do compósito. Esses lubrificantes sólidos, juntamente com outras partículas de desgaste, são misturados, cominuídos, prensados e reagem com a atmosfera para gerar tribocamadas mais pronunciadas no contracorpo. Tais tribocamadas aumentam a capacidade de lubricidade e reduzem o coeficiente de atrito dos tribosistemas a seco. Ocorre também uma melhora significativa na resistência ao desgaste dos contracorpos, mas o mesmo não é observado nos compósitos. Isso porque a manutenção das tribocamadas depende do desgaste do material autolubrificante, ou seja, ao desgastar, o compósito fornece a “matéria prima” para “regeneração” das tribocamadas.

### 5.3 Testes tribológicos lubrificadas

Como não foram encontradas diferenças significativas na microestrutura, grafite gerado e desempenho tribológico à seco nos compósitos autolubrificantes, com exceção do compósito sinterizado a 1200°C que apresentou resultados inconclusivos, foi definido testar em óleo somente a liga referência (L0) e os compósitos sinterizados a 1150°C (L1HEX1150 e L1CUB1150). O critério adotado se baseia no fato de que, até o momento, as temperaturas de sinterização de 1100°C e 1150°C não mostraram grande influência no desempenho dos materiais autolubrificante, portanto, essa variável será isolada daqui por diante.

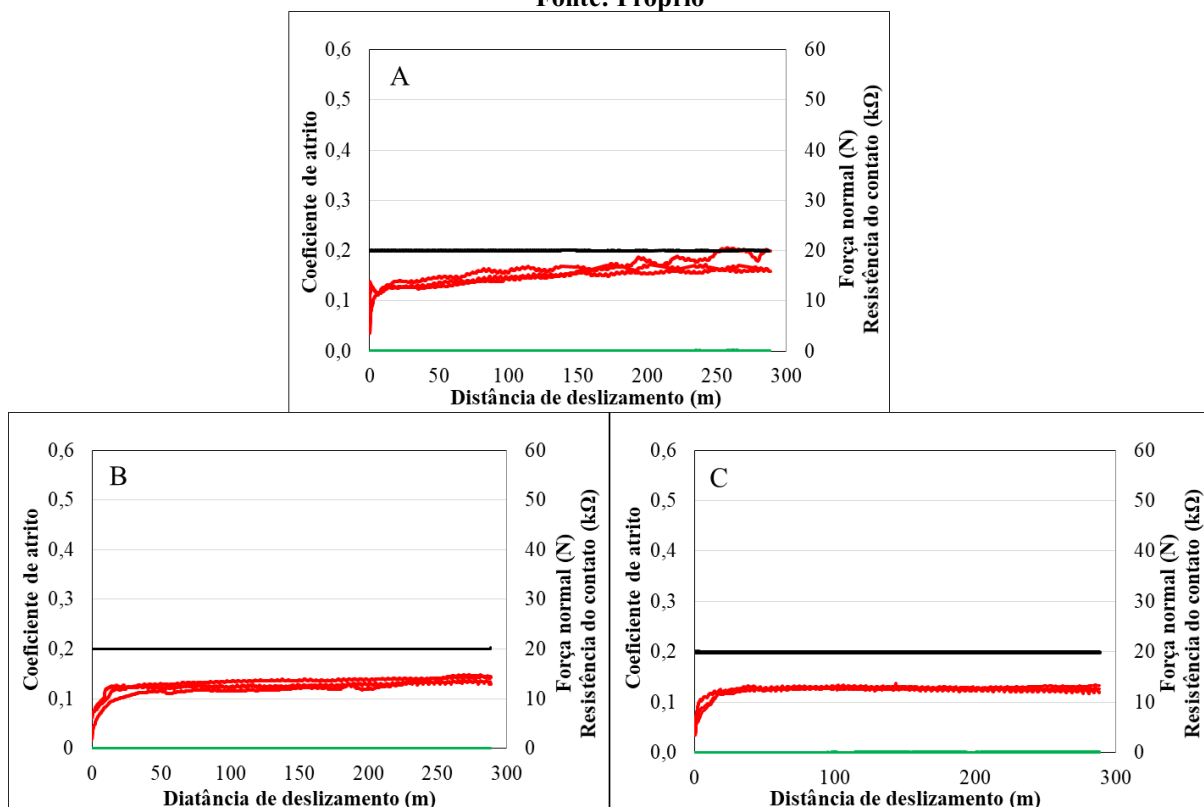
Os testes de força normal constante foram repetidos, mas antes do contato, 10 $\mu$ l do óleo lubrificante LAB240 foram depositados sobre a superfície da amostra. A Figura 57 apresenta o comportamento do coeficiente de atrito, resistência elétrica do contato e força normal versus



a distância de deslizamento dos testes. Com a liga L0 (Figura 57A), o coeficiente de atrito parte de 0,03 e até três metros de deslizamento ultrapassa 0,1, na sequência ele continua aumentando gradativamente, mas com uma derivada muito menor, até que, por volta de 20 metros, entra em um regime mais estável. O gráfico mostra também que, mesmo no regime estável, o coeficiente de atrito experimenta uma elevação praticamente linear até o final dos testes. Comportamento semelhante foi observado para o transiente inicial com materiais autolubrificantes, contudo, para o regime estável o comportamento foi levemente distinto, como pode ser visto na Figura 57B e C, nesse caso, o coeficiente de atrito se mantém praticamente constante. A resistência elétrica do contato permaneceu próxima de zero para todos os ensaios, inclusive para a liga referência.

**Figura 57: Coeficiente de atrito e resistência elétrica do contato em relação à distância de deslizamento nos testes de força normal constante lubrificadas (A) L0 (B) L1HEX1150 (C) L1CUB1150.**

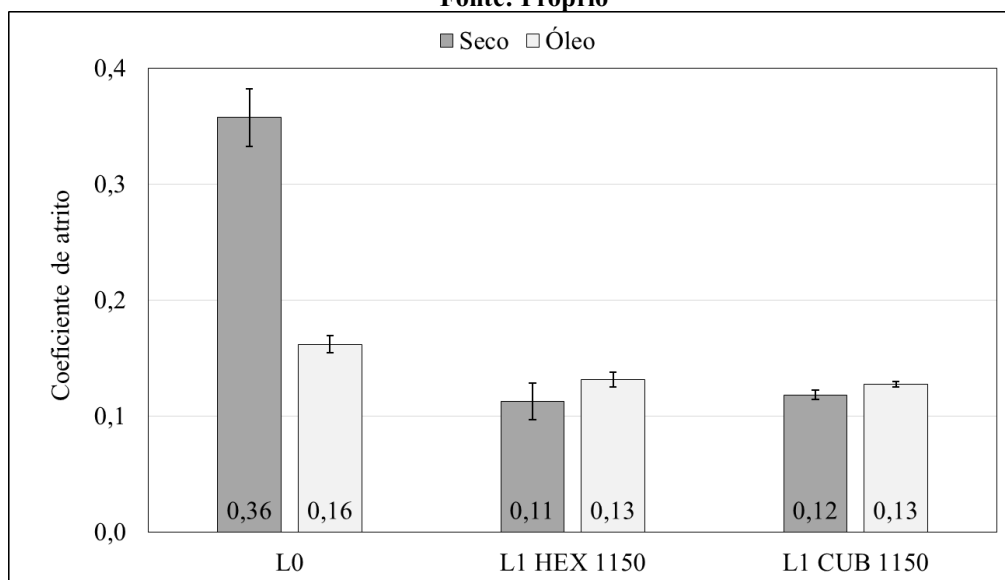
\* Fonte: Próprio



Os coeficientes de atrito médios durante o regime estável dos testes lubrificadas podem ser analisados na Figura 58, além disso, é possível comparar com os resultados a seco. O que se observa para a liga L0 é que a presença do óleo lubrificante reduz o coeficiente de atrito em 55,5% (de 0,36 para 0,16), enquanto que para os compósitos em óleo, houve um aumento do coeficiente de atrito em relação aos resultados a seco (13% para L1HEX1150 e 8% para L1CUB1150). Esses resultados são bastante interessantes, uma vez que se espera que o coeficiente de atrito seja reduzido na presença do óleo lubrificante.

**Figura 58: Coeficiente de atrito médio durante o regime estável dos testes de força normal constante a seco e lubrificadas.**

**\* Fonte: Próprio**



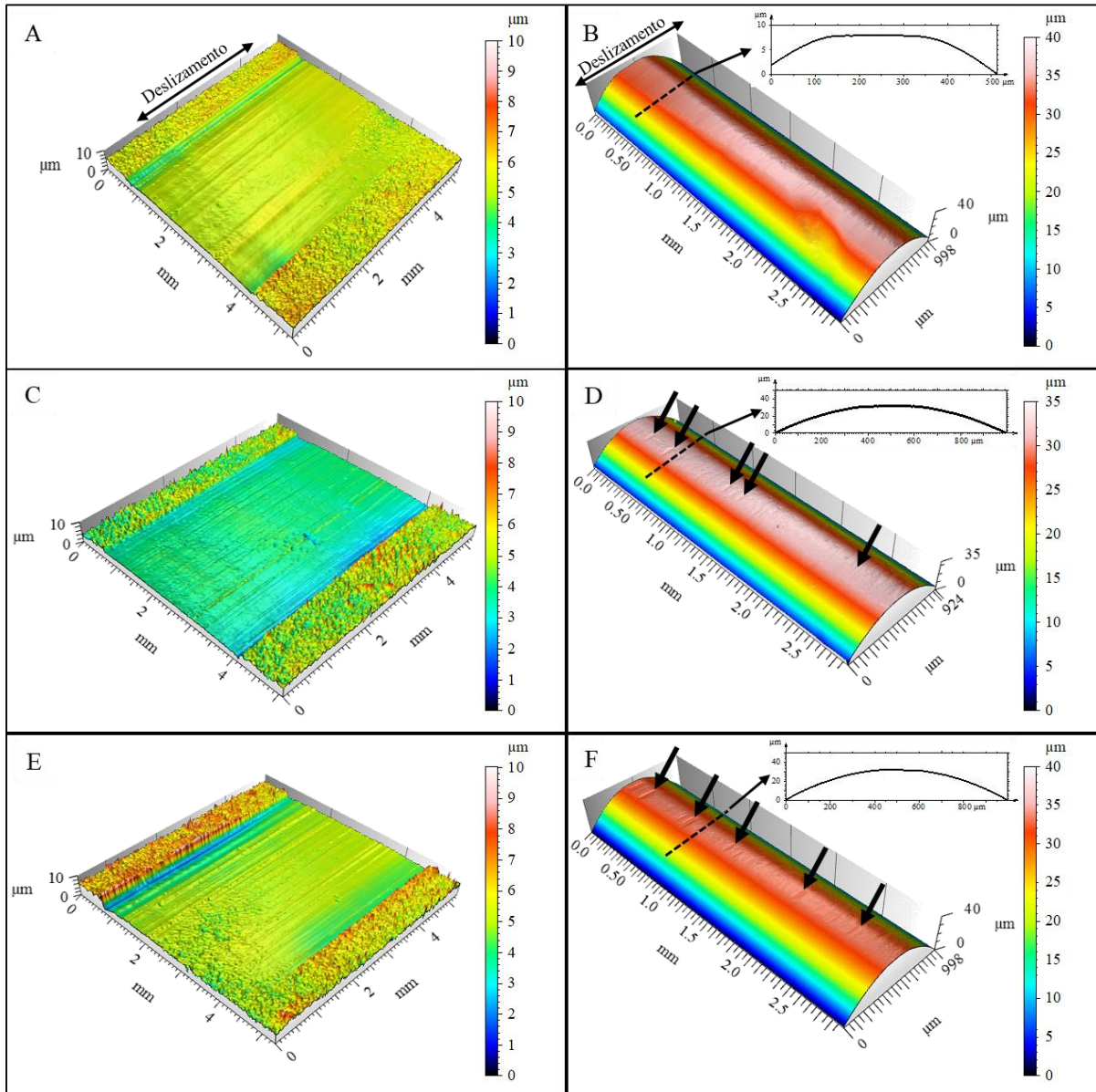
Quando se observam somente os testes lubrificadas da Figura 58, a constatação é de que os compósitos autolubrificantes reduzem o coeficiente de atrito dos sistemas tribológicos, passando de 0,16 com a liga L0, para 0,13 para ambos os casos com compósitos, uma redução de 18%. Portanto, em um sistema lubrificado a óleo, os compósitos autolubrificantes podem agir juntamente com o lubrificante para reduzir o atrito.

A Figura 59 mostra projeções axonométricas típicas das marcas nas amostras e contracorpos, coluna da esquerda e direita respectivamente. As características observadas principalmente nas amostras são representativas de desgaste por deslizamento, confirmando que os tribosistemas foram testados em regime de lubrificação limite.

Assim como nos testes a seco, a morfologia das marcas nos contracorpos testados contra a liga L0 mostra a formação de um “plano” devido ao desgaste severo, que se estende homogeneamente por toda geratriz do cilindro, Figura 59B. O perfil indicado pela linha tracejada mostra mais claramente a mudança geométrica gerada pelo desgaste. Nos contracorpos testados contra compósitos autolubrificantes, Figura 59D e F, o desgaste é menos intenso, de forma que os perfis das marcas tem “praticamente” o formato de arco circular. Nesses contracorpos são observados também regiões apontadas pelas setas que apresentam um desgaste mais acentuado, aparentemente como um local de desgaste preferencial.

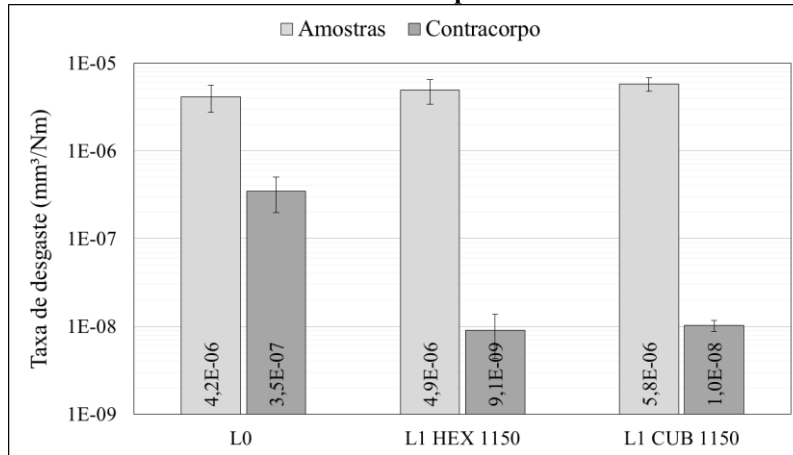
**Figura 59: Morfologia das marcas de desgaste dos testes de força normal constante lubrificadas, na coluna da esquerda são as marcas nas amostras e na direita os respectivos contracorpos (A e B) L0, (C e D) L1HEX1150, (E e F) L1CUB1150.**

\* Fonte: Próprio



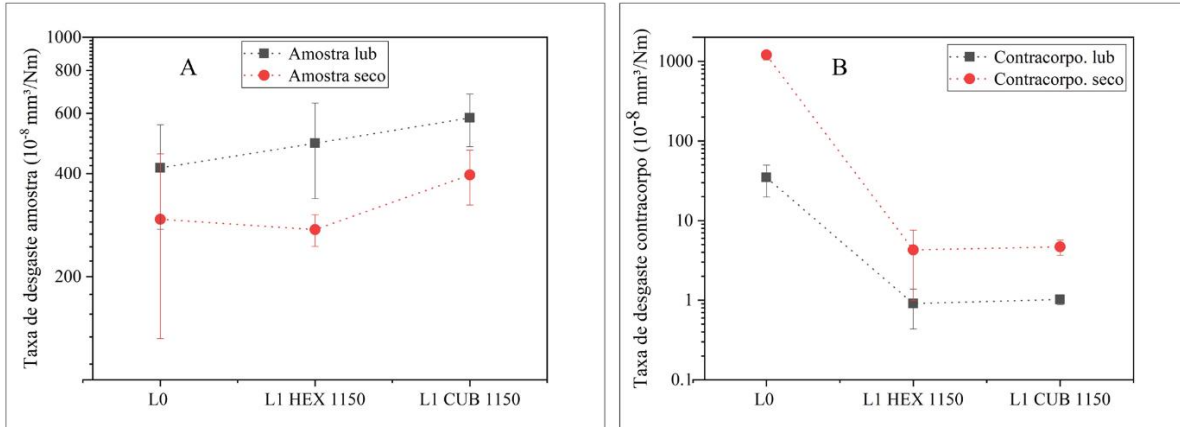
Os resultados quantitativos de desgaste nas amostras se apresentaram estatisticamente iguais (ANOVA de fator único), enquanto que nos contracorpos testados contra os materiais autolubrificantes, o desgaste é quase duas ordens de grandeza menor que aqueles testados contra a referência, Figura 60. Entre os contracorpos dos pares com compósitos, os desgastes são estatisticamente iguais (ANOVA fator único) com valores médios de  $0,91 \times 10^{-8}$  e  $1,00 \times 10^{-8}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$  para os contracorpos ensaiados contra o L1HEX1150 e L1CUB1150 respectivamente.

**Figura 60: Taxa de desgaste na amostra e contracorpo dos testes tribológicos lubrificadas.**  
**\* Fonte: Próprio**



Sendo assim, análogo ao ocorrido nos testes a seco, os compósitos autolubrificantes aumentam a resistência ao desgaste no contracorpo (Figura 61), enquanto que, apesar da equivalência estatística, o desgaste dos compósitos tem uma tendência média a desgastar mais Figura 61A.

**Figura 61: Taxas de desgaste dos testes tribológicos de força normal constante a seco e lubrificadas.**  
**(A) Amostras (B) Contracorpos.**  
**\* Fonte: Próprio.**

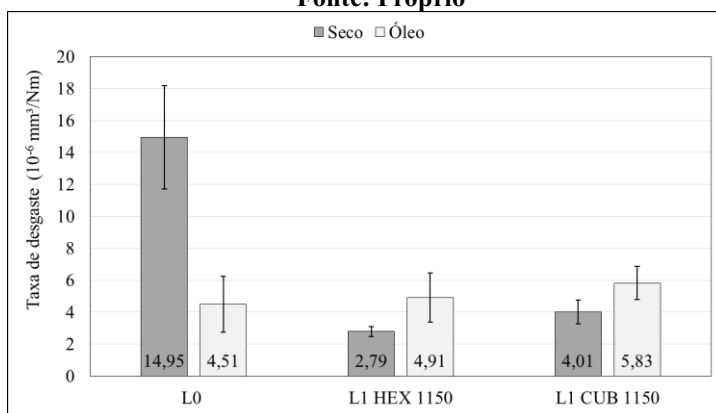


Quando olhamos para o desgaste dos sistemas tribológicos da Figura 62, se observa que, ao contrário do que ocorre a seco, quem governa o desgaste do sistema nos testes lubrificadas é o desgaste nas amostras, pois nesse caso os desgastes dos contracorpos são muito menores (uma ou duas ordens de grandeza) que o das amostras, mesmo para a liga referência. Os resultados mostram também que do ponto de vista do desgaste, assim como do coeficiente de atrito, os compósitos autolubrificantes tem melhor desempenho a seco, com destaque para o compósito L1HEX1150, que apresentou coeficiente de atrito de 0,11 e taxa de desgaste do sistema de  $2,79 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

Sob lubrificação fluida, os resultados são estatisticamente iguais para o desgaste de todos os tribosistemas, mas comparando as médias em relação a liga L0, a taxa de desgaste dos

sistemas com materiais autolubrificantes é 8,8% e 29,2% maior para os pares com os compósitos L1HEX1150 e L1CUB1150 respectivamente. Todavia, é importante salientar novamente que, sob lubrificação fluida, os compósitos autolubrificantes reduzem o coeficiente de atrito em 18%, passando de 0,16 com a liga L0, para 0,13.

**Figura 62: Taxas de desgaste dos sistemas tribológicos testados à seco e sob lubrificação fluida.**  
\* Fonte: Próprio

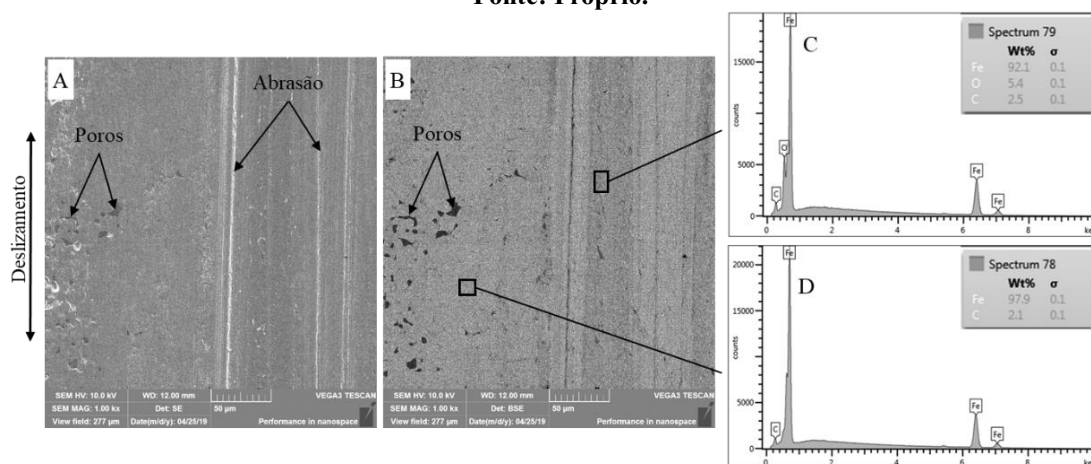


Baseando-se nos dados de desempenho tribológico dos compósitos autolubrificantes, a utilização do SiC cúbico como precursor da fase lubrificante sólida não se apresentou como uma alternativa promissora. Além de seu custo elevado, o material não levou a formação de microestruturas e lubrificantes sólidos diferentes dos geradas pelo SiC hexagonal, inclusive para diferentes temperaturas de sinterização (1100°C e 1150°C).

Para uma análise mais detalhadas dos fenômenos que ocorrem no contato, as marcas de desgaste dos testes lubrificadas foram analisadas por MEV/EDS. A Figura 63 mostra os resultados típicos da amostra L0, que apresenta poros abertos na superfície e marcas de abrasão. Adicionalmente, nas imagens geradas em modo BSE (Figura 63B) são vistas regiões escuras e claras, que estão associadas a maior e menor concentração de oxigênio respectivamente (Figura 63C e D). Por MEV/EDS não foram detectados indícios da participação do aditivo BTP nas tribocamadas.

**Figura 63: Imagens e espectros típicos das marcas de desgaste sobre a Liga L0 testadas sob lubrificação fluida. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. Espectro obtido por EDS na matriz (C) Região mais escura (D) Região mais clara.**

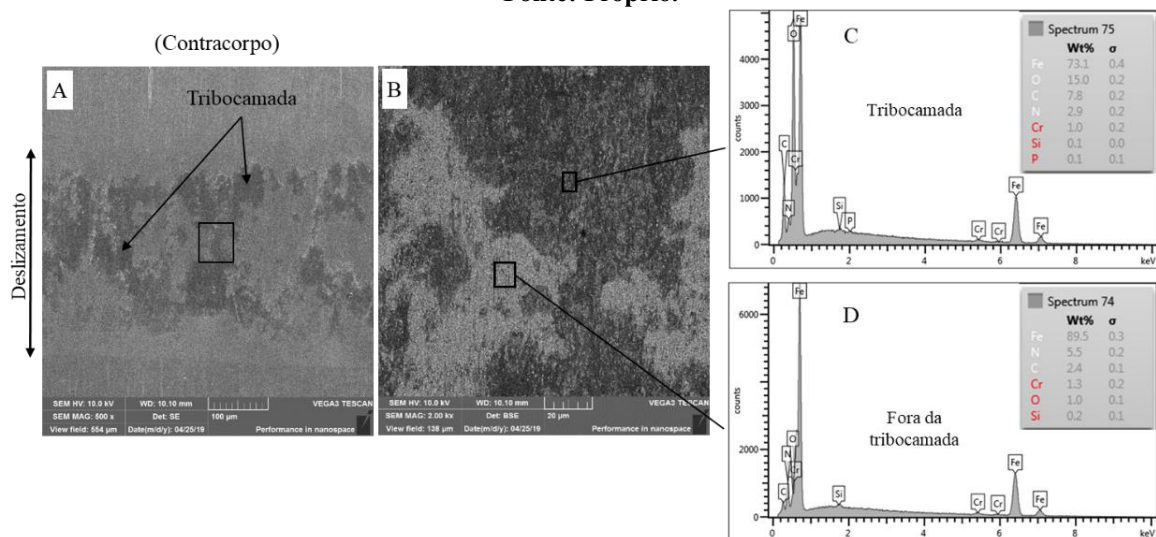
\* Fonte: Próprio.



Fenômenos oxidativos são observados de maneira mais evidenciada nos contracorpos testados com a liga L0 (Figura 64), isso porque tribocamadas bem pronunciadas e ricas em oxigênio foram detectadas por toda marca de desgaste. As imagens obtidas com BSE (Figura 64B) mostram essas tribocamadas com tonalidade mais escuras, em contraste com as regiões fora dela. Além do oxigênio, foram encontrados nas tribocamadas os elementos N e C, sendo o primeiro vindo de partículas da camada nitretada ou mesmo da própria camada de compostos abaixo da tribocamada. Já o carbono tem duas fontes possíveis, a primeira do aditivo BTP e a segunda devido a uma possível degradação do lubrificante. O fósforo, elemento típico do BTP, foi detectado pela EDS sempre de forma duvidosa (em vermelho), portanto, não foi considerado na análise. Sendo assim, os resultados apontam que as tribocamadas nos contracorpos testados contra a liga L0 são formadas por processos oxidativos, com possível degradação do óleo lubrificante no contato.

**Figura 64: Características da marca de desgaste no contracorpo testado contra a liga L0. Imagem obtida por MEV com (A) SE. (B) BSE. EDS (C) na tribocamada (D) fora da tribocamada.**

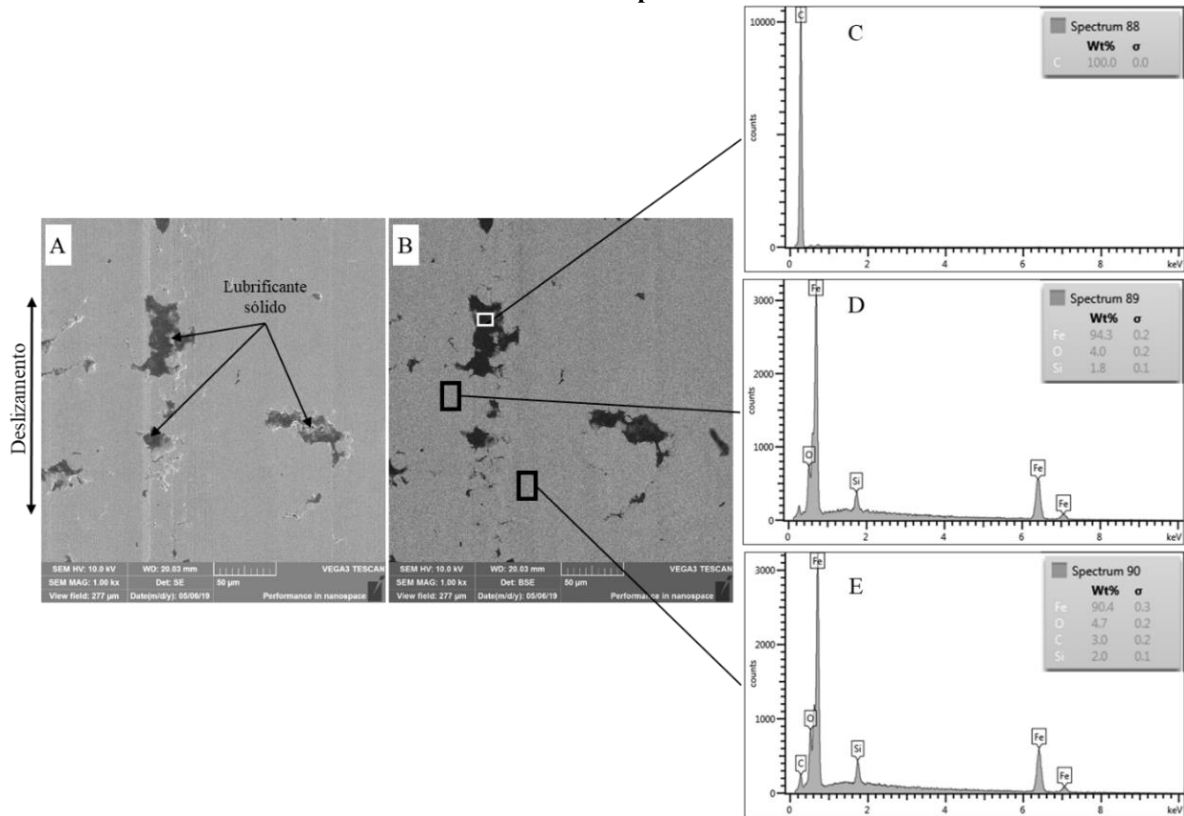
\* Fonte: Próprio.



Ainda analisando os resultados de desgaste dos testes a seco e lubrificadas com a liga L0, Figuras 47 e 60 respectivamente, juntamente com resultados de MEV/EDS, Figuras 49, 50, 63 e 64, se observa que as tribocamadas mais pronunciadas se formam em superfícies diferentes dependendo condição, seco ou lubrificado. Em outras palavras, nos testes a seco elas estão presentes na amostra, enquanto que nos lubrificadas são detectadas nos contracorpos. Além disso, as superfícies sem essas tribocamadas são mais desgastadas, independentemente do contracorpo ter propriedades mecânicas muito superiores à liga L0. Esses resultados estão de acordo com a teoria de que as tribocamadas governam a resistência ao desgaste (DE OLIVEIRA JR et al., 2017), que neste caso, são formadas por Fe, O e C sobre a amostra nos testes a seco, e Fe, O, C e N no contracorpo dos testes lubrificadas. Apesar de EDS não ser ideal para quantificar elementos leves, as tribocamadas dos testes lubrificadas apresentam tendência de serem mais ricas em carbono que as dos testes a seco (três vezes mais).

**Figura 65: Imagens e espectros típicos das marcas de desgaste nos compósitos autolubrificantes testados sob lubrificação fluida. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. (C) EDS no reservatório de grafite (D) e (E) EDS da matriz próxima ao reservatório de grafite.**

\* Fonte: Próprio.



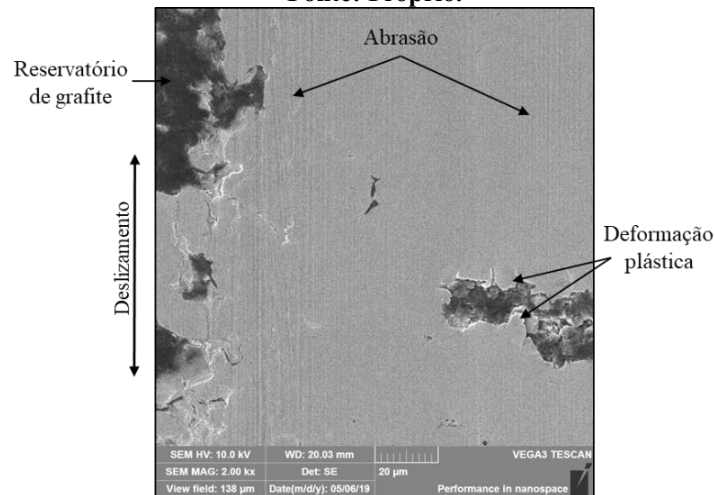
Nos testes com compósitos autolubrificantes e óleo, as taxas de desgaste apresentaram as mesmas tendências que nos testes a seco, isto é, os compósitos desgastam significativamente mais que os contracorpos (duas ou três ordens de grandeza). Análises típicas nas marcas de desgaste dessas amostras (L1HEX1150 e L1CUB1150) revelam reservatórios de lubrificante sólido “ativos” na superfície e as análises por EDS confirmam o carbono como principal constituinte desses reservatórios, Figura 65C. Nas análises sobre matriz metálica, os espectros detectam sistematicamente Fe, O e Si, e por vezes o carbono também é encontrado, Figura 65D e E. O elemento fósforo pertencente a molécula do aditivo BTP não apareceu nas análises por EDS. Nesse caso, persiste a dúvida acerca da formação de tribocamadas contendo carbono (grafite) ou mesmo tribocamadas geradas a partir do aditivo BTP, principalmente se essas tribocamadas têm espessuras de alguns nanômetros.

Análises com maiores ampliações permitem observar riscos na direção de deslizamento das marcas de desgaste nos compósitos testados com óleo, eles estão indicados na Figura 66 e demonstram a ocorrência de processo abrasivo como um dos mecanismos de desgaste. Regiões com deformadas plásticamente também são observadas, principalmente em torno dos poros e reservatórios de lubrificante sólido, entretanto o nível de deformação não é suficiente para cobrir (“fechar”) esses reservatórios.



**Figura 66: Detalhes morfológicos típicos das marcas de desgaste nos compósitos autolubrificantes testados sob lubrificação fluida.**

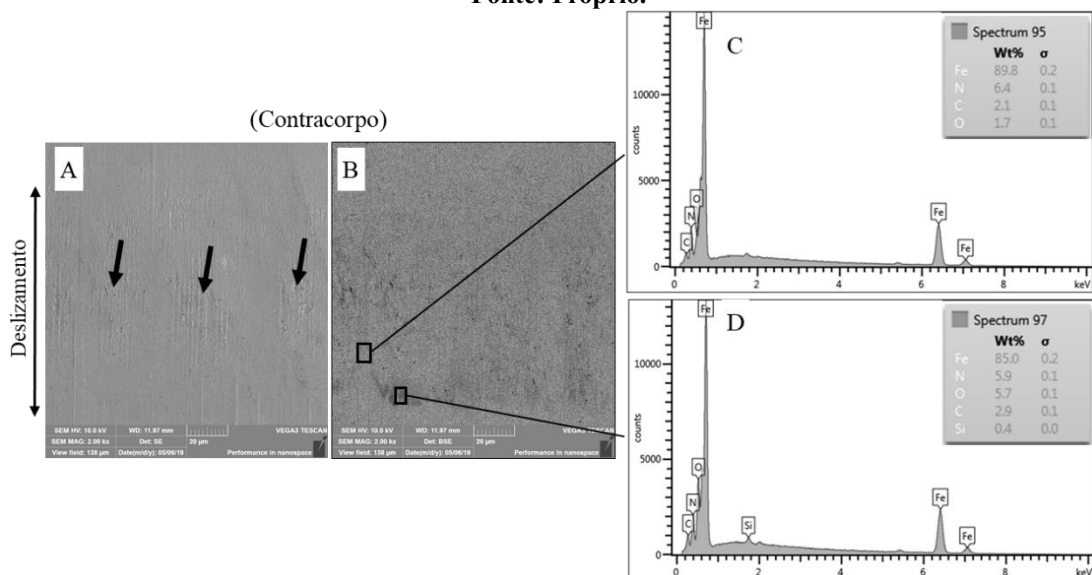
\* Fonte: Próprio.



Características típicas dos contracorpos testados contra esses materiais podem ser observadas na Figura 67. O que se nota é um desgaste suave, caracterizado basicamente pela mudança na topografia da superfície, como apontado pelas setas na Figura 67A. Poucas nuances no contraste da escala de cinza são observadas na imagem gerada por BSE (Figura 67B), apenas regiões próximas as bordas da marca de desgaste têm tonalidade mais escura, com aparência de tribocamadas. Análises nessas regiões detectam os elementos Fe, N, O, C e Si, típicos do material do contracorpo, entretanto, com maior percentual de oxigênio que em outras regiões da marca (Figura 67C e D). Novamente, os resultados de EDS não apontam tribocamadas geradas com a participação do BTP.

**Figura 67: Características típicas das marcas de desgaste nos contracorpos testado com compósitos autolubrificantes sob lubrificação fluida. Imagem obtida por MEV com (A) SE (B) BSE. Espectro obtido por EDS (C) da borda da marca (mais escura) (D) da região menos deformada da marca.**

\* Fonte: Próprio.



Resultados das análises por espectroscopia Raman nas tribocamadas dos contracorpos e também nas marcas de desgaste das amostras (onde não foram detectadas tribocamadas por

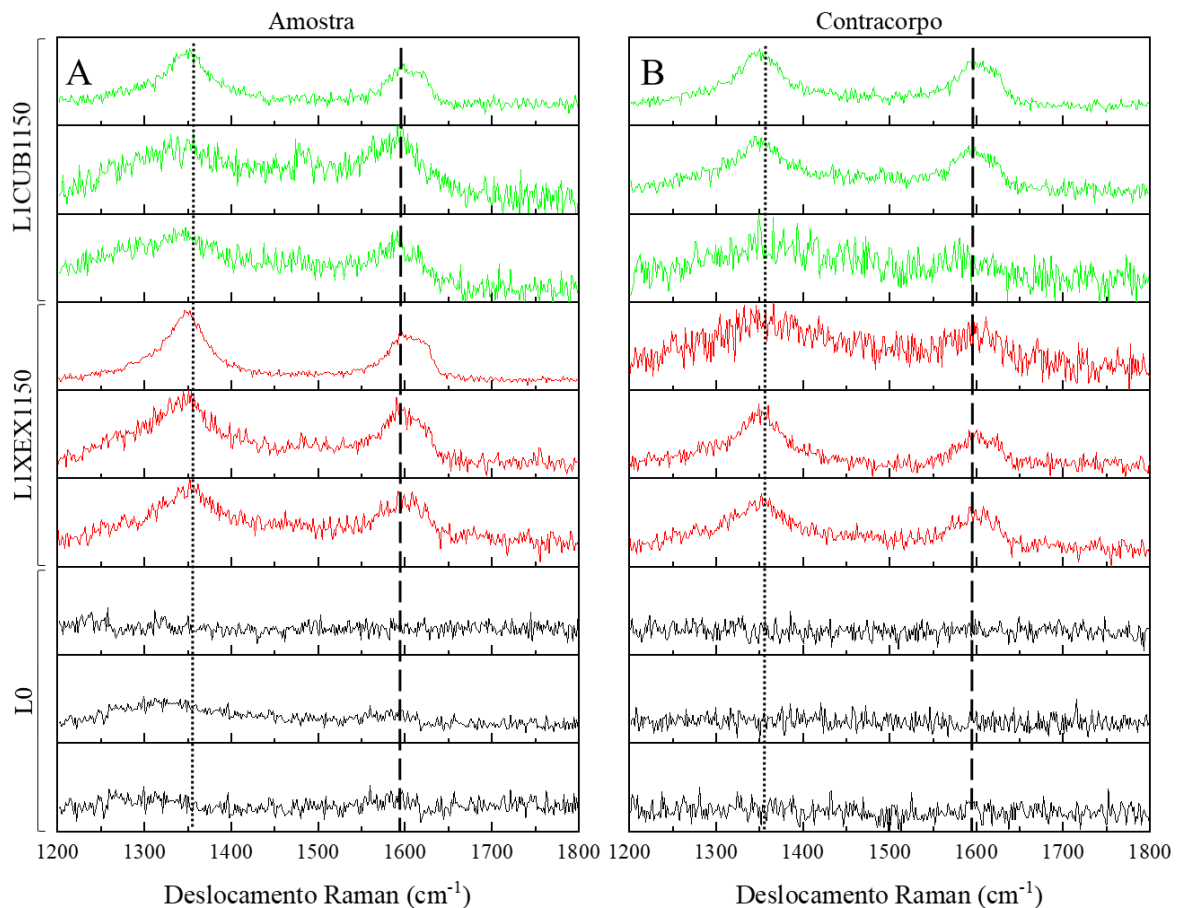


MEV/EDS) estão apresentados na Figura 68. As linhas pontilhadas e tracejadas se referem a posição média das bandas D e G do grafite turbostrático respectivamente. A ausência das bandas associadas ao contracorpo e amostra da Liga L0, mostra que o carbono detectado nas tribocamadas da Figura 64C não está na forma de grafite. Em contrapartida, nas tribocamadas dos testes com compósitos autolubrificantes as bandas D e G aparecem sistematicamente nos espectros Raman, inclusive nas amostras (Figura 65).

As relações  $I_D/I_G$  desses grafites são quase sempre maiores que um, indicando que um grande número de defeitos foi introduzido nesses materiais. Portanto, similar ao que ocorre a seco, esses defeitos são resultado de inúmeras esfoliações e processos termoquímicos que ocorrem no contato. Assim sendo, os resultados mostram que os reservatórios de lubrificantes “ativos” na superfície de desgaste dos compósitos fornecem a matéria prima para formação de tribocamadas com baixa resistência ao cisalhamento, mesmo na presença do óleo lubrificante.

Essa hipótese é reforçada pelos resultados de taxa de desgaste, onde os compósitos apresentam maior desgaste sob lubrificação fluida que a seco. Isso porque sob lubrificação fluida, o fluxo de óleo sendo cisalhado remove parte dessas partículas de lubrificante sólido do contato, promovendo uma espécie de “lavagem”, o que ocasiona mais desgaste para geração dessa “matéria prima” das tribocamadas.

**Figura 68: (A) Espectros Raman típicos das marcas de desgaste dos testes lubrificadas (A) amostras (B) contracorpos.**  
\* Fonte: Próprio.



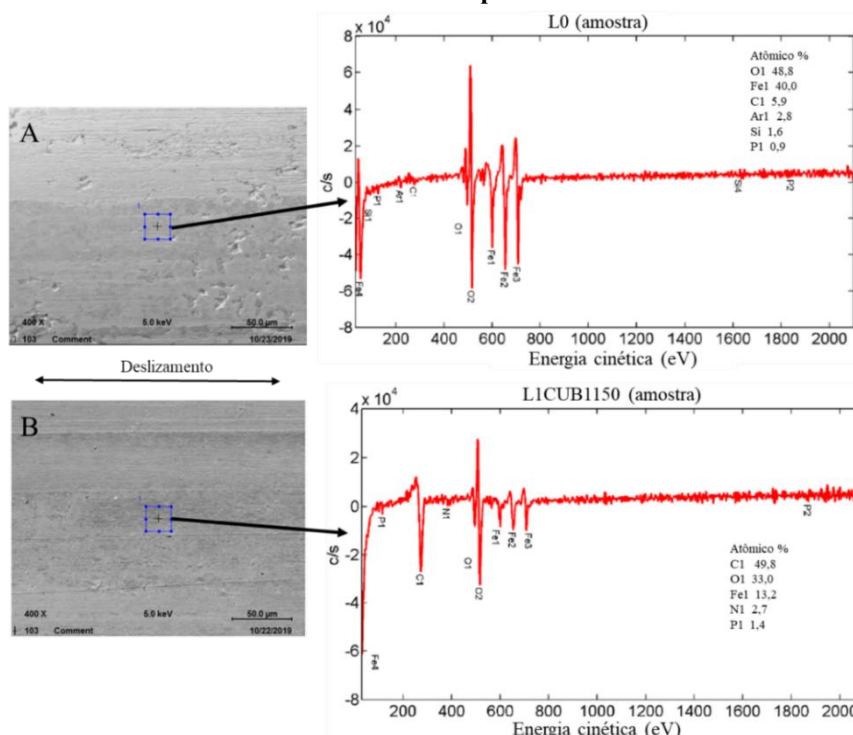
Outro ponto que deve ser considerado para explicar o maior desgaste dos materiais autolubrificantes deste trabalho está ligado a descontinuidade da matriz dos compósitos, pois diferente da liga L0, além dos poros, os compósitos possuem os reservatórios de lubrificante sólido que reduzem essa continuidade. Uma alternativa já foi apresentada em outros trabalhos, e consiste em aumentar as propriedades mecânicas da matriz metálica. No estudo conduzido por de Mello et al. (DE MELLO et al., 2013), a melhora das propriedades das matrizes pela adição de elementos de liga aumentaram em até uma ordem de grandeza a resistência ao desgaste a seco desse tipo de material.

Diferente da condição a seco, os espectros Raman das marcas de desgaste dos testes lubrificadas têm uma relação sinal ruído muito baixa. Tal fenômeno pode estar associado a quantidade de material na região excitada pelo laser, ou seja, devido a diminuta espessura das tribocamadas formadas sob lubrificação fluida, a porção de grafite excitada não é suficiente para gerar um espectro com alta resolução. Nem mesmo um espectro com 20 acumulações atinge uma relação sinal ruído significativamente maior.

Objetivando obter resultados de análises elementares com maior precisão na direção perpendicular ao plano das superfícies, ou seja, tentando eliminar o efeito do substrato na determinação da composição química das tribocamadas, análises por AES foram realizadas. Dentre 18 análises, o elemento fósforo foi detectado em apenas duas que estão mostradas na Figura 69, em ambas (sobre amostras da liga L0 e L1CUB1150) o pico associado ao fósforo está muito próximo do ruído do espectro, o que torna a sua detecção pouco precisa. Nos contracorpos, o P não foi observado em nenhuma análise.

**Figura 69: Espectros obtido por AES da superfície das tribocamadas onde houve detecção de fósforo (A) L0 (B) L1CUB1150.**

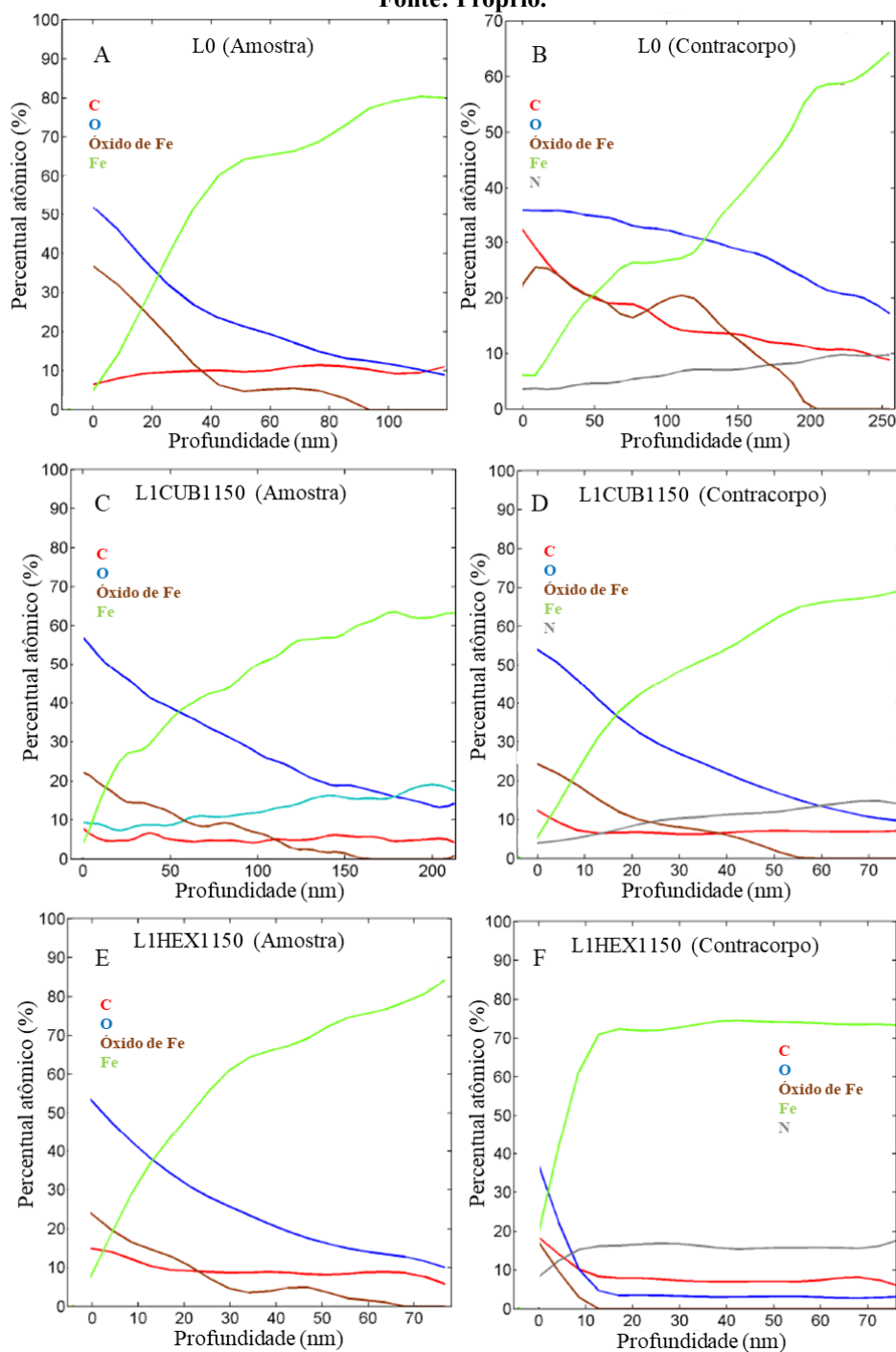
\* Fonte: Próprio.



As informações mais relevantes das análises por AES são que as tribocamadas dos testes lubrificados são compostas majoritariamente por Fe, O e C, além disso, o elemento N é detectado nas tribocamadas sobre os contracorpos, como visto nos resultados de EDS e nos perfis das tribocamadas obtidos por AES da Figura 70. Com exceção da amostra referência (Figura 70A), o percentual atômico de C é significativamente maior nas regiões mais superficiais das tribocamadas, (Figura 70B, C, D, E e F).

**Figura 70: Perfis de composição química (AES) das tribocamadas nas amostras e contracorpos dos testes lubrificados (A e B) L0 (C e D) L1CUB1150 e (E e F) L1HEX1150.**

\* Fonte: Próprio.



Representados na Figura 70A e B, os perfis das tribocamadas sobre a liga L0 e respectivo contracorpo, mostram que a composição química consiste basicamente em óxido de ferro, oxigênio adsorvido e 6% de carbono, lembrando que esse carbono pode ser resultado da própria degradação do óleo durante o processo tribológico. No contracorpo, o percentual de carbono na superfície da tribocamada é em torno de 33%, além disso, essa concentração reduz gradativamente, de forma que, em 250 nm da superfície ela é aproximadamente 9%.

Nos pares com compósitos autolubrificantes, a maior concentração de carbono na superfície das tribocamadas é sutil, sendo mais evidenciada nos contracorpos, Figura 70C, D, E e F. Analisando os dados do par formado pelo compósito L1CUB1150 (Figura 70C e D), o percentual atômico de carbono nas superfícies das tribocamadas são 9% e 12% respectivamente para a amostra e contracorpo. Esses valores reduzem gradativamente até aproximadamente 10 nm de distância da superfície e atingirem um patamar estável em torno de 5%. Comportamento semelhante foi observado nos pares contendo o compósito L1HEX1150, contudo, os percentuais de carbono nas superfícies das tribocamadas foram 15% e 20% respectivamente na amostra e contracorpo, Figura 70E e F. Nesse caso, a profundidade onde a concentração de carbono estabiliza também é em torno de 10 nm.

Os resultados obtidos por AES das tribocamadas concordam com as análises por EDS, eles mostram que ocorre a formação de uma fina tribocamada (~ 10 nm) de óxido de ferro, contendo oxigênio adsorvido e carbono. Além disso, a espectroscopia Raman mostra que o carbono mais próximo a superfície das tribocamadas formadas nos pares contendo compósitos autolubrificantes está na forma de grafite altamente desordenado. Essas tribocamadas são responsáveis por reduzir significativamente o coeficiente de atrito e aumentar a resistência ao desgaste do contracorpo.

## 6 CONCLUSÕES

Este trabalho consistiu em produzir três ligas autolubrificantes via moldagem de pós por injeção, sendo a fase lubrificante sólida gerada a partir da dissociação do SiC durante a sinterização. Para referência, uma terceira liga foi produzida pelo mesmo processo, mas sem a fase lubrificante. Como precursores da fase lubrificante foram empregados o SiC hexagonal e cúbico, além das temperaturas de sinterização de 1100°C, 1150°C e 1200°C. Os materiais foram testados tribologicamente em pares do tipo cilindro sobre plano em movimento alternado a seco e sob lubrificação fluida. O óleo utilizado é um óleo de baixa viscosidade (ISO 5) contendo o aditivo antidesgaste BTP. A partir dos resultados obtidos com as caracterizações e análises, é possível chegar nas seguintes conclusões:

- Os grafites gerados pela dissociação dos SiC hexagonal e cúbico nas temperaturas de 1150°C e 1100°C por uma hora são do tipo 2D turbostrático. Além disso, não há diferenças significativas quanto a morfologia, estrutura e nível de desordem desses grafites. No material sinterizado a 1200° o grafite gerado é do tipo 3D cristalino.
- Devido a difusão do Si e maior disponibilidade de carbono, a dureza das matrizes dos compósitos produzidos é maior que a da referência, sendo a dureza dos compósitos sinterizados a 1150 °C até 53% (243 HV) maior que a referência (158 HV). Para o compósito sinterizado a 1200°C a dureza é ainda maior, 58% (251 HV).
- O material referência apresenta uma topografia majoritariamente composta por platô vale (Ssk negativo), enquanto que os compósitos autolubrificantes apresentam uma topografia mais rugosa com a presença de picos espaçados (Ssk positivo). O compósito sinterizado a 1200°C tem topografia muito mais rugosa, provocada pela formação de fase líquida durante a sinterização.
- Todos os compósitos autolubrificantes são capazes de prover lubricidade aos sistemas tribológicos a seco, com valores de durabilidade (coeficiente de atrito < 0,2) por volta de  $2 \times 10^4$  contra praticamente zero da liga referência.
- O óleo lubrificante reduz o coeficiente de atrito do par com a liga L0, passando de 0,36 à seco para 0,16 sob lubrificação fluida. Nos pares com compósitos autolubrificantes, os coeficientes de atrito são praticamente iguais a seco e lubrificados com valores entre 0,10 e 0,13.
- A seco e sob lubrificação fluida o desgaste dos compósitos autolubrificantes são estatisticamente iguais a da liga referência, com valores na casa de  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm. Nos contracorpos testados contra compósitos autolubrificantes, as taxas desgaste são de duas a três ordens de grandeza menores ( $10^{-8}$ ) que aqueles testados contra a liga L0.

- As tribocamadas formadas nos testes a seco são resultado de partículas de desgaste cominuídas, misturadas, oxidadas e compactadas no contato. Nos pares com a liga L0, essas tribocamadas são mais pronunciadas sobre as amostras e as protegem contra o desgaste. Nos pares com compósitos autolubrificantes, as tribocamadas são mais evidenciadas nos contracorpos, além disso, nesse caso, elas contêm grafite proveniente dos estoques de lubrificante sólido. Esse grafite é altamente desordenado devido a esfoliação e inserção de defeitos pela ação tribológica.
- Nos testes sob lubrificação fluida com compósitos autolubrificantes, finas tribocamadas (~10 nm) se formam na marca de desgaste das amostras e contracorpos. Elas são compostas por óxidos de ferro, oxigênio adsorvido e carbono na forma de grafite altamente desordenado. Nos testes com compósitos autolubrificantes o carbono das tribocamadas é oriundo do grafite dos reservatórios de lubrificante sólido, por sua vez, esse grafite está localizado justamente na região mais superficial das tribocamadas.
- Os compósitos autolubrificantes produzidos por PIM com geração da fase lubrificante sólida pela dissociação do SiC são capazes de reduzir o coeficiente de atrito de 0,16 (referência) para 0,13 e reduzir o desgaste do contracorpo em até três ordens de grandeza sob regime de lubrificação limite.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para o aprofundamento dos conhecimentos a cerca de compósitos autolubrificantes sob lubrificação fluida, os seguintes temas de pesquisa são sugeridos:

- Estudar o mecanismo de formação da estrutura do grafite formado pela dissociação do SiC em reação sólido-sólido.
- Compreender o processo de gênese e estabilidade das tribocamadas a seco e sob lubrificação fluida
- Avaliar o desempenho tribológico dos materiais autolubrificantes sob lubrificação fluida sem os aditivos antidesgaste e modificadores de atrito.
- Estudar a influência da matriz metálica e elementos de liga no desempenho dos compósitos autolubrificantes sob lubrificação fluida.

## 8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- AIZAWA, T. et al. Self-lubrication mechanism via the in situ formed lubricious oxide tribofilm. **Wear**, v. 259, n. 1–6, p. 708–718, 2005.
- ARCHARD, J. F. **Friction between metal surfaces**Wear, 1986.
- BANNISTER, K. E. **Lubrication for Industry**. first ed.
- BARBOSA, M. V. et al. Physicochemical characterisation of tribolayers by micro-Raman and GDOES analyses. **Tribology International**, v. 81, p. 223–230, 2015.
- BERMAN, D.; ERDEMIR, A.; SUMANT, A. V. Graphene : A new emerging lubricant. **Materials Today**, v. 17, n. February, p. 31–42, 2014.
- BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook**. CRC Press, 2000.
- BINDER, C. **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção**. UFSC, 2009.
- BINDER, C. et al. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. **Carbon**, v. 124, p. 685–692, 2017.
- BORDIGNON, R. et al. Tribological behaviour of plasma functionalized graphene as low-viscosity oil additive. **Tribology Letters**, 2018.
- BORGES, G. et al. **In Situ Fluorination of DLC-Stainless Steel Tribopairs**. Third International Brazilian Conference on Tribology. **Anais...**Florianópolis: 2018
- BRIZMER, V. et al. The Influence of Tribolayer Formation on Tribological Performance of Rolling/Sliding Contacts. **Tribology Letters**, v. 65, n. 2, 2017.
- CAMPBELL, M. E. Solid Lubrication Technology: a Review. **Mechanical Engineering**, v. 80, n. 4, p. 569–576, 1968.
- CAMPOS, K. R. et al. Tribological evaluation of self-lubricating sintered steels. **Wear**, v. 332–333, p. 932–940, 2015.
- CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied physics letters**, v. 88, p. 1–4, 2006.
- CANÇADO, L. G. et al. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 46, n. 2, p. 272–275, 2008a.
- CANÇADO, L. G. et al. Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 24, p. 1–9, 2008b.
- CANÇADO, L. G. et al. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. **2D Materials**, v. 4, n. 2, 2017.
- CANTER, N. Special Report: Trends in Extreme Pressure Additives. **Tribology & Lubrication Technology**, n. September, p. 10–17, 2007.
- CONSONI, D. R. **Morfologia e Estrutura dos Nódulos de Grafite Gerados pela Dissociação de SiC na Sinterização**. UFSC, 2014.
- DA SILVEIRA, W. **Extração assistida por plasma de ligantes orgânicos de peças produzidas por injeção de pós: estudo da extração dos componentes de baixo peso molecular**.
- DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of the actual environment present in hermetic compressors on the tribological behaviour of a Si-rich multifunctional DLC coating. **Wear**, v. 267, p. 907–915, 2009.



DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of sintering temperature on the tribological behavior of plasma assisted debinded and sintered MIM self lubricating steels. **Proceedings of the ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis**, 2010.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 1862–1867, 2011.

DE MELLO, J. D. B. et al. Effect of the metallic matrix on the sliding wear of plasma assisted debinded and sintered MIM self-lubricating steel. **Wear**, v. 301, n. 1–2, p. 648–655, 2013.

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

DE OLIVEIRA JR, M. M. et al. Solid lubrication in fluid film lubrication. **Lubrication Science**, n. November 2017, p. 1–14, 2017.

DENAPE, J.; LAMON, J. Sliding friction of ceramics: Mechanical action of the wear debris. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 8, p. 3592–3604, 1990.

DIENWIEBEL, M. et al. Superlubricity of graphite. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 12, p. 126101–1, 2004.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 180–181, p. 76–84, 2004a.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. Solid Lubricant Coatings: Recent Developments and Future Trends. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 389–397, 2004b.

DONNET, C.; ERDEMIR, A. **Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications**. Boston: Springer, 2008.

DRESSELHAUS, M. S. Future Directions in Carbon Science. In: **Annu. Rev. Mater. Sci.** Elsevier, 1997. p. 1–34.

DUMPALA, R. et al. Characterization of tribo-layer formed during sliding wear of SiC ball against nanocrystalline diamond coatings. **Materials Characterization**, v. 95, p. 252–258, 2014.

ERDEMIR, A. Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication. **Tribology International**, v. 38, n. 3, p. 249–256, mar. 2005.

ERYILMAZ, O. L.; ERDEMIR, A. TOF-SIMS and XPS characterization of diamond-like carbon films after tests in inert and oxidizing environments. **Wear**, v. 265, n. 1–2, p. 244–254, 2008.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.

FRAGA, M. A. et al. Carbetto de Silício como Material Base para Sensores MEMS de Uso Aeroespacial: Uma Visão Geral. **Revista Matéria**, p. 274–290, 2014.

GIACOMELLI, R. O. et al. Topography evolution and Friction Coefficient of Gray and Nodular Cast Irons with Duplex Plasma Nitridied +DLC Coating. **Surface and Coatings Technology**, 2016.

GUSTAVSSON, F.; JACOBSON, S. Diverse mechanisms of friction induced self-organisation into a low-friction material - An overview of WS<sub>2</sub> tribofilm formation. **Tribology International**, v. 101, p. 340–347, 2016.

HAMMES, G. et al. Effect of double pressing/double sintering on the sliding wear of self-lubricating sintered composites. **Tribology International**, v. 70, p. 119–127, 2014.

HAMROCK, B. J.; SCHMID, S. R.; JACOBSON, B. O. **Fundamentals of Fluid Film Lubrication**. CRC Press, 2004.

HEDBERG, C. L. (ED.). **Handbook of Auger Spectroscopy**. Third ed. Minnesota: Eletronics, Physical, 1995.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, p. 221–234, 2012.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Global impact of friction on energy consumption, economy and environment. **FME Transactions**, v. 43, n. 3, p. 181–185, 2015.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, v. 5, n. 3, p. 263–284, 2017.

HU, Z. S.; DONG, J. X.; CHEN, G. X. Study on antiwear and reducing friction additive of nanometer ferric oxide. **Tribology International**, v. 31, n. 7, p. 355–360, 1998.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology Friction and Wear of Engineering Materials**.

IEA INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Redrawing the Energy-Climate Map**. Paris.

JEAN, F.; CICONE, T. Friction in Lubricated Contacts. **Lemaitre Handbook of Materials Behavior Models**, p. 760–767, 2001.

JOHNSON, D. W.; HILS, J. E. Phosphate esters, thiophosphate esters and metal thiophosphates as lubricant additives. **Lubricants**, v. 1, n. 4, p. 132–148, 2013.

KALIN, M. et al. Review of boundary lubrication mechanisms of DLC coatings used in mechanical applications. **Meccanica**, v. 43, n. 6, p. 623–637, jun. 2008.

KLEIN, A. N. et al. **Self lubricating sintered steels with high mechanical resistance obtained via in situ formation of solid lubricant particles during sintering**. EURO PM2009. **Anais**.2009

KNOX, J. H.; KAUR, B.; MILLWARD, G. R. Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 352, p. 3–25, 1986.

KRISHNAN, B. P. et al. Performance of an Al-Si-graphite particle composite piston in a diesel engine. **Wear**, v. 60, p. 205–215, 1980.

KUBOTA, M. **Report by the committee on tribology standardization** Tokyo Association of Machinery Industry of Japan, , 1982.

KUMAR, N. et al. High-temperature phase transformation and low friction behaviour in highly disordered turbostratic graphite. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 39, 2013.

LI, J. et al. FIB and TEM characterization of subsurfaces of an Al-Si alloy (A390) subjected to sliding wear. **Materials Science and Engineering A**, v. 421, n. 1–2, p. 317–327, 2006.

LI, Z. Q. et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, v. 45, p. 1686–1695, 2007.

LIN, J.; WANG, L.; CHEN, G. Modification of graphene platelets and their tribological properties as a lubricant additive. **Tribology Letters**, v. 41, n. 1, p. 209–215, 2011.

LUO, Q. Tribofilms in solid lubricants. **Encyclopedia of Tribology**, p. 1–11, 2013.

MALARD, L. M. et al. Group-theory analysis of electrons and phonons in N -layer graphene systems. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 79, n. 12, 2009.

MANG, T.; DRESEL, W. **Lubricants and Lubrication**.

MERLEN, A.; BUIJNSTERS, J. G.; PARDANAUD, C. A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. **Coatings**, 2017.

- MINFRAY, C. et al. A multi-technique approach of tribofilm characterisation. **Thin Solid Films**, p. 272–277, 2004.
- MIYOSHI, K. **Solid Lubrication Fundamentals and Applications**.
- MORINA, A. et al. Additive/additive interactions in boundary lubrication-a study of film formation and tenacity. **Life Cycle Tribology Proceedings of the 31st Leeds-Lyon Symposium on Tribology Held at Trinity and All Saints College, Horsforth, Leeds, UK 7th–10th September 2004**, v. 48, p. 757–767, 2005.
- NEVILLE, A. et al. Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives-How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. **Tribology International**, v. 40, p. 1680–1695, 2007.
- NILSSON, D.; PRAKASH, B. Influence of different surface modification technologies on friction of conformal tribofilm in mixed and boundary lubrication regimes. **Wear**, v. 273, n. 1, p. 75–81, nov. 2011.
- OLIVEIRA JUNIOR, M. M. **Lubrificação sólida em meio fluido**. Federal University of Uberlândia, 2013.
- OLOFSSON, J. et al. On the influence from micro topography of PVD coatings on friction behaviour, material transfer and tribofilm formation. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 2046–2057, 2011.
- PAWLAK, Z. et al. h-BN lamellar lubricant in hydrocarbon and formulated oil in porous sintered bearings (iron + h-BN). **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 687–693, 2017.
- PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 11, p. 1276–1291, 2007.
- PINKUS, O.; WILCOCK, D. F. **Strategy for energy conservation through tribology**. New York.
- RADHIKA, R. et al. Structural transformation and friction behavior in turbostratic graphite sliding against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> balls. **Surface and Coatings Technology**, v. 253, p. 300–306, 2014.
- RAPOPORT, L. et al. Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure–function relationship. **Wear**, v. 225–229, p. 975–982, 1999.
- RICE, S. L. Characteristics of metallic subsurface zones in sliding and impact wear. **Wear**, v. 74, p. 131–142, 1982.
- RIGNEY, D. **Proceedings of ASM International on Wear of Engineering Materials**. 1991
- RIGNEY, D. A. Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials. **Wear**, v. 245, n. 1–2, p. 1–9, 2000.
- RIGNEY, D. A. et al. Examples of structural evolution during sliding and shear of ductile materials. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 10 SPEC., p. 977–983, 2003.
- SALVARO, D. B. et al. Genesis and stability of tribolayers in solid lubrication: Case of pair DLC-stainless steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 5, n. 2, p. 136–143, 2016.
- SALVARO, D. B. et al. Assessment of a multifunctional tribological coating (nitriding+DLC) applied on grey cast iron in a mixed lubrication regime. **Wear**, v. 376–377, n. Special Issue WOM 2017, p. 803–812, 2017.

- SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. et al. Friction-induced structural transformations of a diamondlike carbon coatings under various atmospheres. **Surface and Coatings Technology**, v. 163–164, p. 444–450, 2003.
- SCHROEDER, R. et al. Internal lubricant as an alternative to coating steels. **Metal Powder Report**, v. 65, n. 7, p. 24–31, 2010.
- SERIN, V. et al. Evidence for the solubility of boron in graphite by electron energy loss spectroscopy. **Carbon**, v. 38, n. 4, p. 547–554, 2000.
- SILVERIO, M.; BINDER, R.; MELLO, J. D. B. DE. Estudo Tribológico de revestimentos de DLC com gases refrigerantes HFC134a e HC600a. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 64–72, 2011.
- SPIKES, H. Some Challenges to Tribological Posed by Energy Efficient Technology. **Tribology for Energy Conservation**, p. 35–47, 1998.
- STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 4th. ed.
- STUDT, P. Boundary lubrication : adsorption of oil additives on steel and cerami surfaces and its influence on friction and wear. **Tribology International**, 1989.
- TANG, Z.; LI, S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007-present). **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 18, n. 3, p. 119–139, 2014.
- TERRANOVA, M. et al. Development of different carbon phases during diamond film growth by cvd on glassy carbon substrates. **Solid State Communications**, v. 91, n. 1, p. 55–58, 1994.
- TONTINI, G. et al. Synthesis of nanostructured flower-like MoS<sub>2</sub> and its friction properties as additive in lubricating oils. **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 68, p. 658–664, 2016.
- VENGUDUSAMY, B. et al. Friction properties of DLC/DLC contacts in base oil. **Tribology International**, v. 44, n. 7–8, p. 922–932, jul. 2011.
- VICKERMAN, J. C.; BRIGGS, D. **ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry**. 2nd. ed. [s.l.] IM Publications LLP and SurfaceSpectra Limited, 2013.
- WELZ, S.; MCNALLAN, M. J.; GOGOTSI, Y. Carbon structures in silicon carbide derived carbon. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 179, n. 1–3, p. 11–22, 2006.
- WONG, V. W.; TUNG, S. C. Overview of automotive engine friction and reduction trends—Effects of surface, material, and lubricant-additive technologies. **Friction**, v. 4, n. 1, p. 1–28, 2016.
- WU, Y. Y.; TSUI, W. C.; LIU, T. C. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. **Wear**, v. 262, n. 7–8, p. 819–825, 2007.
- YAZAWA, S.; MINAMI, I.; PRAKASH, B. Reducing Friction and Wear of Tribological Systems through Hybrid Tribofilm Consisting of Coating and Lubricants. **Lubricants**, v. 2, n. 2, p. 90–112, 23 jun. 2014.
- ZHANG, J.; SPIKES, H. On the Mechanism of ZDDP Antiwear Film Formation. **Tribology Letters**, v. 63, n. 2, p. 1–15, 2016.