ANA CECÍLIA PONTES RODRIGUES

EFEITO DO COBRE COMO ADIÇÃO INTERFACIAL NO SISTEMA
TRIBOLÓGICO PINO X DISCO

São Paulo
2015

ANA CECÍLIA PONTES RODRIGUES

EFEITO DO COBRE COMO ADIÇÃO INTERFACIAL NO SISTEMA
TRIBOLÓGICO PINO X DISCO

Dissertação de Mestrado apresentada
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para obtenção do título
de Mestre

Área de Concentração: Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto de
Farias Azevedo

São Paulo
2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de Maio de 2015

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

Catálogo-na-publicação

Rodrigues, Ana Cecília Pontes

Efeito do cobre como adição interfacial no sistema tribológico pino X disco / A.C.P. Rodrigues. – verão corr.-São Paulo, 2015.

103 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Tribologia 2.Caracterização dos materiais 3.Microscopia eletrônica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Para Quentin Lamour, com carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Cesar Roberto de Farias Azevedo, pela dedicada e paciente orientação, pelo voto de confiança em mim depositado e reafirmado várias vezes durante os dois últimos anos.

Ao Prof. Amilton Sinatora, por todas as conversas e por ter me aberto as portas do Laboratório de Fenômenos de Superfície, condições imprescindíveis para a existência deste trabalho. Aos colegas do LFS, por todo o apoio durante a pesquisa, e em especial ao Fábio do Nascimento e ao Francisco dos Reis Faustino pela ajuda cotidiana.

Ao Dr. Eduardo Albertin e ao programa Novos Talentos que me possibilitaram o acesso ao IPT, e à Dra. Taeko Yonamine Fukuhara, pelo seu valioso tempo comigo junto ao FIB.

Ao Dr. Werner Österle pela produtiva discussão e pelo apoio do BAM no início dos trabalhos de caracterização.

À Capes pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus pais Cecília e Iram, pela minha educação e pelo apoio incondicional durante toda minha trajetória de vida.

Aos amigos queridos que me ajudaram das formas mais diversas, e em especial à Zilmara Pimentel, pela revisão ortográfica desta pesquisa.

Ao meu querido Quentin Lamour, namorado, noivo, marido e companheiro:
“Nous serons ce que nous ferons ensemble”.

RESUMO

O presente trabalho de mestrado teve como meta realizar um estudo do comportamento do cobre particulado em ensaios tribológicos do tipo pino contra disco. O cobre é atualmente utilizado em até 15% em massa das pastilhas de freios automotivos e tal utilização é responsável pela emissão de até 70% do cobre particulado presente no ar. Devido ao caráter carcinogênico do cobre, se faz necessária sua substituição. Foram realizados ensaios tribológicos pino disco com adição de diferentes meios interfaciais. Foram utilizados pares tribológicos aço/aço, em ensaios a seco de pino contra disco com adição de meio interfacial nanoparticulado de óxido de ferro, grafite e de cobre metálico em diferentes granulometrias (400 μm , 20 μm e 50 nm). Após os ensaios, amostras das superfícies de pinos e discos para cada uma das adições de cobre, bem como para a condição sem adição de meio interfacial, foram caracterizadas utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura, de forma a entender o comportamento das partículas de cobre e sua contribuição para o coeficiente de atrito. As adições de cobre obtiveram os maiores coeficientes de atrito, e entre elas os coeficientes de atrito foram mais altos durante todos os ensaios para a adição de 50 nm, seguido de 20 μm e 400 μm . A análise das superfícies tribológicas em MEV mostrou heterogeneidade das superfícies ensaiadas em relação à presença de debris oxidados e camadas compactas. Observou-se a presença de cobre apenas nas superfícies ensaiadas com adição dos cobres de 50 nm e 20 μm . A presença de um filme óxido compacto e contínuo foi observada apenas nas superfícies tribológicas ensaiadas sem adição de meio interfacial e com adição de cobre a 400 μm .

ABSTRACT

The purpose of this work was to investigate the behaviour of particulate copper in pin on discs tribotests. Copper is present in up to 15% in mass of brake pads composition, and it is responsible for the emission of up to 70% of the particulate copper present in airborne emissions. Due to its carcinogenic character, its replacement is considered necessary. Pin on discs tribotests were performed with the addition of different interfacial medias. The tribopair used was steel/steel, in dry sliding condition with the addition of nanoparticulated magnetite, graphite, and metallic copper in different granulometries (400 μm , 20 μm and 50 nm). After the tribotests, samples of both pin and disc surfaces for each of the copper additions, as well as a the condition with no interfacial media addition, were characterized using scanning electronic microscope techniques, in order to understand the behaviour of copper particles and their contribution to the friction coefficient. The three copper additions presented the highest friction coefficients among all additions; the highest friction coefficient was obtained by the smallest granulometry, 50 nm, followed by 20 μm and 400 μm . The analysis of the tribosurfaces using SEM showed the surface heterogeneity regarding the presence of oxide debris and compact layers. The presence of copper was only observed for the additions of the copper powders of 50 nm and 20 μm . The presence of an oxide continuous and compact film was only observed for the tribosurfaces with no interfacial media addition and the addition of the copper with 400 μm .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Hierarquia presente na interface de atrito e seu arredor (BLAU 2008).	6
Figura 2 Objetivos práticos da tribologia (Adaptado de STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005).	7
Figura 3 Desenho esquemático do método de suprimento de partículas utilizado por Kato nos ensaios tribológicos tipo pino contra disco (adaptado de KATO, 2003)	13
Figura 4 Esquema de superfícies e tribofilme na interface de contato. As regiões de tribofilme estão representadas como manchas cinzas em contato com a superfície transparente. Há ainda regiões brancas que representam as fibras metálicas da pastilha de freio em contato com a superfície transparente e partículas “soltas” nos vales destas regiões (ERIKSSON, 2000).	15
Figura 5 Esquema do arranjo experimental do triboteste pino contra disco de vidro realizado por Eriksson. (ERIKSSON et al., 2001).	16
Figura 6 Ilustração de como uma carga mais alta leva a menores áreas entre disco e pastilha resultando numa maior compactação dos debris de desgaste (ERIKSSON et al., 2001).	17
Figura 7 Apresentação esquemática dos resultados obtidos na investigação do corte transversal na interface pastilha/disco. O disco é apresentado como a região em branco, enquanto que a pastilha se encontra no topo da figura com a presença de uma fibra metálica em cinza mais escuro. Vê-se a presença de partículas de desgaste grossas à direita e mais finas à esquerda, entre as superfícies de contato dos primeiros corpos (ÖSTERLE et al., 2009).	20
Figura 8 (a) Imagem de micro seção transversal de uma macropartícula de cobre na superfície da pastilha mostrando a camada de atrito (setas) e a camada de Cu nanocristalino no cobre plasticamente deformado de grão fino e o substrato de Cu	

de grão grosso. (b) Imagem de micro seção transversal da superfície do rotor, mostrando a camada de atrito (setas) e uma camada severamente deformada de ferro fundido cinzento de microestrutura perlítica (ÖSTERLE et al., 2010).....	21
Figura 9 Micrografia em MEV da camada de transferência formada entre compósitos de carbono/carbono durante o ensaio tribológico (LEI et al., 2011).	22
Figura 10 Imagens FIB da seção transversal da pista nos discos ensaiados às velocidades de a) 0,25 m/s e b) 1,5 m/s. a) na microestrutura revelada pelo feixe de íons é possível notar um gradiente microestrutural, enquanto que em b) ocorre uma transição abrupta de uma camada composta por grãos mais finos (~1 µm) para uma camada de grãos mais grossos (EMGE et al., 2007).	23
Figura 11 Diagrama esquemático do disco utilizado nos ensaios com pista rebaixada para adição de meio interfacial.....	25
Figura 12 Foto do ensaio pino contra disco realizado em tribômetro Plint & Partners com adição de meio interfacial.	27
Figura 13 Etapas da realização de seção transversal utilizando o feixe de íons focalizado (FIB). a) Deposição de platina na região escolhida. b) Retirada de material com o feixe de íons. c) Rotação e visão com feixe de elétrons da região cortada. d) Observação com feixe de íons da mesma seção.....	30
Figura 14 Curva média de coeficiente do coeficiente de atrito em função da distância percorrida para o par aço/aço ensaiado com cada um dos meios interfaciais estudados.....	33
Figura 15 Caracterização morfológica da adição de Cu400m na condição como recebida. Partículas apresentam tamanho entre 200 e 400 µm. MEV-SE.	34
Figura 16 Caracterização morfológica da adição de Cu400m na condição como recebida. (a) À esquerda imagem obtida com elétrons secundários; (b) À direita	

imagem obtida com elétrons retroespalhados. A partícula consiste num aglomerado não contínuo. As setas indicam partículas de carbono junto ao aglomerado. MEV. .35	
Figura 17 Caracterização morfológica dos debrís coletados após o ensaio na condição Cu400m. A partícula A aparenta não ter passado por deformação plástica, enquanto a partícula B apresenta superfície deformada plasticamente. MEV-SE. ...36	
Figura 18 Caracterização morfológica dos debrís coletados após o ensaio na condição Cu400m. (a) Detalhe da partícula B da Figura 17; (b) detalhe da superfície da partícula com presença de superfície deformada plasticamente e debrís de ferro (setas) como aferido por microanálise EDS (Tabela 2). MEV.37	
Figura 19 Caracterização morfológica dos pós de cobre Cu20m na condição como recebida (à direita). O detalhe com maior aumento é mostrado à esquerda (b). Partículas esféricas de superfície contínua. MEV-SE.38	
Figura 20 Caracterização morfológica dos debrís coletados da pista do disco após ensaio para a condição Cu20m. Observa-se em (a) a presença de placas deformadas plasticamente de aproximadamente 150 µm com linhas de desgaste em sua superfície; em (b) é possível observar a compactação das partículas originais para a formação destas placas. MEV-SE.....38	
Figura 21 Caracterização morfológica dos pós de cobre Cu50n na condição como recebida. As partículas observadas têm morfologia esferoidal com tamanhos entre 50 e 130 nm. MEV-SE.....39	
Figura 22 Caracterização morfológica dos pós de cobre Cu50n na condição como recebida. (a) À esquerda imagem obtida com elétrons secundários; (b) À direita imagem obtida com elétrons retroespalhados. As partículas de granulometria nanométrica se apresentam aglomeradas em conjuntos de tamanho de até 50 µm e de composição química homogênea.40	

Figura 23 Caracterização morfológica dos debris coletados da pista após ensaio da condição Cu50n. As partículas estão em processo de sinterização e apresentam morfologia achatada devido à deformação plástica. MEV-SE.....	41
Figura 24 Caracterização morfológica dos debris coletados da pista do disco após ensaio da condição Cu50n . Microanálise EDS realizada nas regiões apontadas (1) e (2) indica a presença de debris de ferro com presença de vanádio. MEV-SE.	42
Figura 25 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do pino ensaiado na condição sem adição de meio interfacial. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região lisa (1) e região rugosa (2). (b) Mapa de Fe; (C) Mapa de O. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região 2 (topografia rugosa) da imagem de MEV–SE.	44
Figura 26 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do pino ensaiado na condição Cu400m. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de camada de transferência (1) e superfície sem camada de transferência. (b) Mapa de Fe; (C) Mapa de O. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região 1 (camada de transferência) da imagem de MEV–SE.....	46
Figura 27 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do pino ensaiado na condição Cu20m. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região lisa (1) e região rugosa (2). (b) Mapa de Fe; (C) Mapa de O. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região 2 (topografia rugosa), bem como a presença de cobre associada ao oxigênio da imagem de MEV–SE.	48
Figura 28 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do pino ensaiado na condição Cu50n. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando	

presença de região lisa (1) e região rugosa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região 2 (topografia rugosa), bem como a presença de cobre associada ao oxigênio desta região 2 da imagem de MEV–SE.	50
Figura 29 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do disco ensaiado na condição sem adição de meio interfacial. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de uma camada de transferência: região lisa (1). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região indicada pela seta na imagem de MEV–SE.	53
Figura 30 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do disco ensaiado na condição Cu400m. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região rugosa (1) e região lisa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com as regiões 1 e 2, bem como a presença de cobre aderido à superfície (ver setas) da imagem de MEV–SE.	55
Figura 31 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do disco ensaiado na condição Cu20m. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região rugosa (1) e região lisa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com as regiões 1 e 2, bem como a presença de cobre aderido à superfície (ver setas) da imagem de MEV–SE.	57
Figura 32 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do disco ensaiado na condição Cu50n. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região lisa (1) e região rugosa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d)	

Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas ricas em oxigênio, que coincidem com as regiões 1 e 2, bem como a presença de cobre associado a elas.60

Figura 33 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição ensaiada sem adição de meio interfacial. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino (seta) uma fina camada de transferência compacta, cinza clara (menor que 0,5 μm). A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 3 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. FIB.63

Figura 34 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição ensaiada sem adição de meio interfacial. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 3 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino uma trinca subsuperficial (ver seta branca) se propagando pela camada deformada plasticamente. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino (ver seta amarela) uma fina camada de transferência compacta, cinza clara (menor que 0,5 μm). Observa-se ainda a presença de partículas não compactas entre a platina e superfície do pino no canto esquerdo da imagem (vide seta vermelha). Estas partículas apresentam microestrutura refinada, similar à microestrutura observada na camada deformada plasticamente, sendo provavelmente produzidas pelo destacamento de regiões subsuperficiais trincadas da camada deformada plasticamente do pino. FIB.64

Figura 35 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu400m. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a

presença de debris em sinterização (ver seta branca). Observa-se ainda a presença de partículas não compactas entre a platina e superfície do pino (vide seta vermelha). Estas partículas apresentam microestrutura refinada, similar à microestrutura observada na camada deformada plasticamente, sendo provavelmente produzidas pelo destacamento de regiões subsuperficiais trincadas da camada deformada plasticamente do pino. FIB.66

Figura 36 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu400m. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 µm de profundidade a partir da tribo-superfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de trinca subsuperficial (ver seta branca). Observa-se ainda a presença de partículas não compactas entre a platina e superfície do pino (vide seta vermelha). Debris com microestrutura refinada (região 1), similar àquela observada na camada deformada plasticamente, aparece em vias de destacamento provavelmente produzido na região de trincas subsuperficial da camada deformada plasticamente do pino. FIB.67

Figura 37 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu20m. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 1 µm de profundidade a partir da tribo-superfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de debris provavelmente oxidados e sinterizados (ver seta branca) e debris com microestrutura refinada (região 1), similar à microestrutura observada na camada deformada plasticamente. Observa-se ainda a presença de partículas não compactas entre a platina e a superfície do pino (vide seta vermelha). FIB.68

Figura 38 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu50n. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 1 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de debris provavelmente oxidados e sinterizados (ver seta branca) e debris com microestrutura refinada (ver seta vermelha), similar àquela observada na camada deformada plasticamente. FIB.....70

Figura 39 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu50n. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de debris provavelmente oxidados e sinterizados (ver seta branca). FIB..71

Figura 40 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição ensaiada sem adição de meio interfacial. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada entre 5 e 10 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de uma fina camada compacta e contínua cinza (ver seta branca), bem como debris provavelmente oxidados e sinterizados (ver seta vermelha), a nucleação de trincas (ver setas amarelas) e debris com microestrutura refinada (ver região circulada), similar àquela observada na camada deformada plasticamente e em provável processo de destacamento a partir das trincas subsuperficiais. FIB. ...74

Figura 41 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição ensaiada sem adição de meio interfacial. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a

superfície do disco a presença de uma fina camada compacta e contínua cinza (ver setas brancas). FIB.	75
Figura 42 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu400m. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 µm de profundidade a partir da tribosuperfície. FIB.	76
Figura 43 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu400m. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 2 µm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de debris provavelmente oxidados e sinterizados (região 1) bem como uma fina camada compacta e contínua cinza (região 2). FIB	77
Figura 44 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu20m. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 2 e 7 µm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de partículas de cobre (ver seta). FIB.....	79
Figura 45 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu20m. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada entre 2 e 5 µm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de uma placa de cobre aderida à tribosuperfície (ver seta). FIB.....	80
Figura 46 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu50n. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 2 µm de profundidade a partir da	

tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de partículas de cobre em sinterização (ver seta). FIB.....82

Figura 47 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu50n. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 2 µm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de partículas de cobre em sinterização (ver seta). FIB.....83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição dos aços do pino (AISI 4140) e disco (H13).	26
Tabela 2 Microanálise EDS dos debrís 1 e 2 da Figura 18.	37
Tabela 3 Microanálise EDS dos debrís 1 e 2 da Figura 24	42
Tabela 4 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 25 com porcentagem atômica dos elementos medidos.	45
Tabela 5 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 26 com porcentagem atômica dos elementos medidos.	47
Tabela 6 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 27 com porcentagem atômica dos elementos medidos.	49
Tabela 7 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 28 com porcentagem atômica dos elementos medidos.	51
Tabela 8 Microanálise EDS realizada em 3 pontos da Figura 29 com porcentagem atômica dos elementos medidos.	54
Tabela 9 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 30 com porcentagem atômica dos elementos medidos.	56
Tabela 10 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 31 com porcentagem atômica dos elementos medidos.	58
Tabela 11 Microanálise EDS realizada em 3 pontos da Figura 32 com porcentagem atômica dos elementos medidos.	60

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Objetivos.....	3
3	Revisão bibliográfica.....	4
3.1	Tribossistema	4
3.2	Sistema de freio a disco	7
3.3	O cobre nas pastilhas	9
3.4	A formação de material particulado por desgaste.....	10
3.5	Ensaio tipo pino contra disco para análise de um sistema tribológico	12
3.6	Caracterização microestrutural do terceiro corpo.....	17
4	Materiais e métodos.....	25
4.1	Materiais	25
4.2	Métodos	27
4.2.1	Ensaio Tribológico	27
4.2.2	Caracterização	28
5	Resultados.....	32
5.1	Ensaio Tribológicos	32
5.2	Caracterização dos debrís coletados na superfície dos discos ensaiados.....	33
5.2.1	Cobre metálico com granulometria de até 400 µm (Cu400m)	33
5.2.2	Cobre metálico com granulometria de 14 a 25 µm (Cu20m).....	37
5.2.3	Cobre metálico com granulometria de 40 a 60 nm (Cu50n).....	39
5.3	XEDS – Mapeamento de raios X da superfície dos pinos ensaiados	43
5.3.1	XEDS e EDS da superfície do pino ensaiado na condição sem adição de meio interfacial 43	
5.3.2	XEDS e EDS da superfície do pino ensaiado na condição Cu400m	45
5.3.3	XEDS e EDS da superfície do pino ensaiado na condição Cu20m	47
5.3.4	XEDS e EDS da superfície do pino ensaiado na condição Cu50n.....	49
5.4	XEDS – Mapeamento de raios X da superfície dos discos ensaiados.....	52
5.4.1	XEDS e EDS da superfície do disco ensaiado na condição sem adição de meio interfacial	52

5.4.2	XEDS e EDS da superfície do disco ensaiado na condição Cu400m	54
5.4.3	XEDS e EDS da superfície do disco ensaiado na condição Cu20m	56
5.4.4	XEDS e EDS da superfície do disco ensaiado na condição Cu50n	59
5.5	FIB – caracterização de seção transversal da superfície dos pinos ensaiados.....	61
5.5.1	FIB da seção transversal do pino para a condição sem adição de meio interfacial.	62
5.5.2	FIB da seção transversal do pino para a condição Cu400m	65
5.5.3	FIB da seção transversal do pino para a condição Cu20m	67
5.5.4	FIB da seção transversal do pino para a condição Cu50n	69
5.6	FIB – caracterização de seção transversal da superfície dos discos ensaiados.....	71
5.6.1.1	FIB da seção transversal para do disco ensaiado na condição sem adição de meio interfacial.	72
5.6.2	FIB da seção transversal do disco ensaiado na condição Cu400m.	75
5.6.3	FIB da seção transversal do disco ensaiado na condição Cu20m.	77
5.6.4	FIB da seção transversal do disco ensaiado na condição Cu50n.....	80
6	Discussão	85
7	Conclusões	93
8	Sugestões para trabalhos futuros	97
	Bibliografia.....	98
9	ANEXO – Certificados de análise dos meios interfaciais (Cu400m, Cu20m, Cu50n e Mag50n) fornecidos pela Sigma Aldrich.	104

1 INTRODUÇÃO

A palavra tribologia deriva do radical grego $\tau\rho\iota\beta$ (tribos) que significa atritar, friccionar. Apesar de atrito, desgaste e lubrificação já terem sido estudados há centenas de anos, com registros de Leonardo da Vinci no século XV, o termo tribologia propriamente dito; emergiu entre 1965 e 1966, quando H. P. Jost apresentou um relatório que estimava a economia caso princípios tribológicos fossem aplicados à indústria britânica. (JOST, 1990; SINATORA, 2005).

Este trabalho tem como intuito estudar uma simplificação do sistema tribológico encontrado em freios a disco, cuja eficiência é normalmente controlada pela composição e microestrutura do material da pastilha; sendo esta última composta de um número alto de constituintes, pode apresentar industrialmente mais de uma centena de formulações diferentes. Todas têm em comum o fato de “serem complicadas e de ninguém saber ao certo para que servem todos os ingredientes” (ÖSTERLE; DMITRIEV, 2011). As patentes da área são escritas contendo várias composições possíveis de forma a proteger a propriedade intelectual da indústria sem especificar a melhor opção, tal proteção é um problema crescente no mercado internacional (BLAU, 2008).

No que tange à saúde humana e ao ambiente, com o desgaste das pastilhas até 35% da perda de material é emitido para a atmosfera, resultando em partículas dispersas de diâmetro entre 100 nm e 7 μ m (ABBASI, 2011). Sendo até 15% do material da pastilha composto de cobre, a preocupação com o efeito deste material particulado motivou a elaboração de leis em alguns estados nos Estados Unidos

para reduzir a utilização de cobre para no máximo 0,5% na próxima década (CDA Inc, 2011).

Visando contribuir para a pesquisa da substituição do cobre em pastilhas, o foco deste trabalho foi o estudo do comportamento de partículas de cobre na interface tribológica, seus efeitos sobre o coeficiente de atrito e sobre a formação de camadas de transferência de material.

Para tal, utilizou-se neste trabalho o ensaio pino contra disco tipo Kato (2003, 2007 e 2008), isto é, sem lubrificação e com adição de meio interfacial particulado. Com os resultados de coeficiente de atrito e caracterização das partículas adicionadas e das superfícies tribológicas antes e depois dos ensaios, procurou-se delimitar o comportamento do cobre de acordo com sua granulometria e morfologia.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho objetivou o estudo do comportamento e contribuição da adição de cobre como meio interfacial em ensaios pino contra disco. Pretendeu-se com esta pesquisa relacionar coeficiente de atrito e características tribológicas do cobre em diferentes granulometrias, bem como caracterizar as partículas e superfícies tribológicas antes e depois dos ensaios. A descrição do comportamento do cobre em sistemas tribológicos, e em especial da contribuição para a formação de tribofilme na interface da tribosuperfície, é importante para o estudo da substituição do cobre em sistemas de freios automotivos, e esta se faz necessária à medida que se trata de um material que oferece riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tribossistema

O atrito é um fenômeno extraordinário. Universal como é na experiência diária, ainda há muito para se aprender sobre o atrito, sua natureza, como ele muda sob diferentes circunstâncias e como ele pode ser previsto e controlado. Seus efeitos no comportamento de máquinas e materiais têm sido fonte de estudo e contemplação por centenas ou até milhares de anos, remontando a Aristóteles (384 – 322 a.C.) Na realidade, poder-se-ia argumentar que o primeiro uso de um tronco ou pedra arredondada para mover um objeto pesado foi a primeira solução de engenharia não documentada de um problema de atrito. (BLAU, 2008, tradução nossa)

Alguns anos após Jost apresentar o relatório que cunhou o termo Tribologia, em meados dos anos 60, quatro centros nacionais de tribologia foram criados na Inglaterra. A exemplo disso, o exercício foi repetido em outros países, concluindo que por volta de 1% do PIB dos países poderia ser economizado com a minimização das perdas causadas por atrito e desgaste (JOST, 1990; BLAU, 2008 e HUTCHINGS, 1992).

A investigação e aplicação prática do desgaste, atrito e lubrificação tiveram seus primeiros estudos teóricos realizados por Leonardo da Vinci em 1490, contudo, os fundamentos do atrito e desgaste são questões complexas que exigem a utilização de outras escalas de observação. Seu estudo em escala microscópica só pôde ser realizado em tempos recentes com a disponibilidade de instrumentação avançada como microscopia eletrônica e microscópios de força atômica (SINATORA, 2005 e STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005).

No final do século XX, forças estáticas e cinéticas de atrito foram reconhecidas como dependentes do material e do sistema. O termo “sistema tribológico” foi utilizado para definir uma complexa variedade de fenômenos e

parâmetros que controlam o fator de atrito e as propriedades de desgaste (CZICHOS, 1980). O sistema tribológico tornou-se uma ferramenta moderna de interpretação e utilização de dados de atrito em modelamento, desenvolvimento de moderadores de atrito, de métodos de ensaios e de equipamentos (BLAU, 2001).

Num tribossistema ocorre a interação entre os corpos em vários níveis de hierarquia e vários processos físicos podem vir a atuar. Se o regime de lubrificação é adequado de forma a promover separação total entre as superfícies, então a interação pode ser modelada utilizando-se teorias de lubrificação. Entretanto, se a lubrificação não for suficiente para promover a separação entre as superfícies, são características dos sólidos da estrutura da superfície e dos terceiros corpos aquelas que atuam. Neste trabalho, o atrito será estudado em meio seco.

A Figura 1 mostra um esquema de hierarquia dos fatores atuantes em cada nível de interação, sendo eles:

- I. Meio interfacial: no qual podem ser utilizadas teorias de lubrificação, filmes triboquímicos e tribopartículas.
- II. Sólidos em contato: deformação e fratura, fadiga, interação do material como meio e transferência de material.
- III. Componente mecânico e seu entorno: dinâmica do componente.

Figura 1 Hierarquia presente na interface de atrito e seu arredor (BLAU 2008).

O coeficiente de atrito é uma forma conveniente de caracterizar a resistência imposta ao movimento entre superfícies, mas não deve ser considerado uma propriedade do material nem tampouco uma constante. Atrito e desgaste são respostas de um sistema tribológico, e como tais, devem ser correlacionadas em cada estado de contato do sistema, sendo útil para o entendimento do mecanismo de desgaste a confirmação das características tribológicas dos materiais e para descrição do fenômeno em termos de rugosidade, dureza, ductilidade, filme óxido, camada de reação e transferência adesiva (BLAU, 2008 e KATO, 2000).

O próprio conceito de atrito apresenta grande diversidade de definições na literatura, podendo ser descrito como a dissipação de energia entre corpos deslizantes (STACHCHOWIACK; BATCHELOR, 2001), até a resistência encontrada por um corpo que se move sobre outro, compreendendo dessa forma duas classes de movimentos relativos: o deslizamento e o rolamento (HUTCHINGS, 1992).

Numa abordagem simplista, o objetivo da tribologia poderia ser considerado a minimização do atrito e do desgaste, no entanto, há aplicações em que o atrito é

desejável, como nos freios, e outras aplicações em que diferentes combinações são desejáveis. A Figura 2 ilustra essas diferenças (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005).

Figura 2 Objetivos práticos da tribologia (Adaptado de STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005).

3.2 Sistema de freio a disco

O principal objetivo de um sistema de freio é converter a energia cinética de uma parte móvel em calor. Os dois tipos principais de freios disponíveis para veículos automotores são: freios a disco e freios a tambor.

O freio a disco consiste em um disco (rotor) que gira em conjunto com as rodas e duas pastilhas, estas, durante o acionamento do freio pelo motorista exercem torque de frenagem ao serem pressionadas contra o disco conectado às

rodas e em conjunto com o atrito entre os pneus e a pista faz com que o automóvel seja freado. O calor gerado pela interface deslizante é inicialmente dissipado por condução através de vários componentes do freio. Os discos são tipicamente de ferro fundido cinzento, enquanto as pastilhas podem ser feitas de variadas combinações, mas são essencialmente construídas de quatro componentes: uma matriz, fibras reforçadoras, cargas e aditivos de atrito. A matriz é comumente de uma resina de base polimérica, as fibras podem ser de metal, vidro, carbono ou cerâmica, conferindo resistência mecânica. A carga é utilizada em parte para redução de custos e em parte para aperfeiçoar propriedades como a geração de ruído e propriedades térmicas, ela pode ser feita de bário, sulfato e mica, e os aditivos usados para controlar desgaste e atrito são grafita, sulfetos metálicos e óxidos ou silicatos metálicos (WAHLSTRÖM, 2011).

A pressão hidráulica exercida durante uma frenagem típica varia entre 2 e 4 MPa (EXPOSITO; THROWER 1999). A estabilidade do coeficiente de atrito é uma das propriedades mais importantes nas pastilhas, para aplicações ferroviárias na Alemanha, segundo Österle et al. (2009), o coeficiente exigido é de 0,3 a 0,4, independentemente da pressão, temperatura ou umidade. Contudo, um alto coeficiente de atrito não significa necessariamente alto desempenho, pois um freio muito duro pode ser tão perigoso quanto a ausência total de freios. Outro fator crucial é estabilidade, que depende da temperatura de operação, pressão e fatores externos. (FRAS-LE, 2011 e ERIKSSON, 2001).

Por não serem selados e apresentarem superfícies expostas, os freios a disco possuem melhores condições de resfriamento, mas também maior susceptibilidade a

líquidos e contaminação por material particulado, bem como a geração de material particulado poluente (BLAU, 2008 e WAHLSTRÖM, 2011).

3.3 O cobre nas pastilhas

O cobre é o metal não ferroso mais utilizado, após o alumínio, por ser excelente condutor de eletricidade e calor. As reservas mundiais de cobre, medidas e indicadas, atingem atualmente cerca de 607 milhões de toneladas de metal contido. Considerando a demanda atual de cobre refinado, da ordem de 11,8 milhões de toneladas, tais reservas seriam suficientes para abastecer o mundo por cerca de 50 anos. As reservas brasileiras medidas e indicadas atingiram, em 1995, 11,6 milhões de toneladas de cobre contido, representando 1,9% do total mundial (BNDES, 1997).

Desde a substituição do amianto pelo cobre, este último está presente em até 14% em massa nas pastilhas dos freios a disco, sendo em média sua quantidade de 5 a 10%. Seu uso nas pastilhas de freio é justificado por sua excelente condutividade térmica, assim como sua capacidade de prover um deslizamento mais suave reduzindo a propensão de geração de ruído em altas temperaturas (DENIER VAN DER GON et al, 2007; ÖSTERLE et al, 2010).

Há também o uso de macropartículas de cobre e bronze na composição da pastilha de freios automotivos, usadas preferencialmente em forma de chips, contribuindo também para a resistência da mesma. A alta dureza necessária para essa função é produzida por deformação a frio. A deformação plástica posterior na superfície tribológica produz uma microestrutura mais fina na camada atritada, que também resulta em alta dureza quando testada em temperatura ambiente (ÖSTERLE et al., 2010).

3.4 A formação de material particulado por desgaste

Em qualquer contato sem lubrificação, a perda de material está associada ao calor liberado pelo atrito, vibração, geração de debris de desgaste e reações triboquímicas no contato das superfícies. Sendo que uma combinação de desgaste abrasivo e adesivo com processos de oxidação domina o processo de desgaste (ABBASI, 2011).

Durante a estratificação, são produzidos debris finos de desgaste formados por uma mistura entre constituintes da pastilha e do disco do freio, considerados aqui os primeiros corpos. Esse debri, preso entre as superfícies dos primeiros corpos, difere em microestrutura e composição em relação aos primeiros corpos, e foi definido por Godet (1984) como terceiro corpo. Na frenagem, esse terceiro corpo é espalhado pela superfície de contato promovendo a separação dos primeiros corpos, prevenindo que haja adesão e microsoldagem de constituintes metálicos e permitindo que haja acomodação da velocidade entre o disco rotante e a pastilha fixa (GODET, 1984, ÖSTERLE et al., 2009).

Efetivamente, as partículas de desgaste representam o produto final de uma longa série de processos que vão desde a nucleação e crescimento dos percussores dos debris até a formação de uma camada de transferência seguida da formação de um filme e sua quebra, resultando na liberação de fragmentos lamelares que podem vir a se tornar o chamado “pó de freio” (BLAU; MEYER III, 2003). Ressalta-se que o desempenho de freios novos e de freios idênticos que já passaram por processo de acomodamento é diferente, revelando a necessidade da atuação de mecanismos de

desgaste na evolução e estabilização do coeficiente de atrito durante os ciclos de frenagem (ÖSTERLE; DMITRIEV, 2011).

Em média, 35% da perda de material da pastilha são emitidos para a atmosfera e análises mostraram que este material particulado proveniente do desgaste na frenagem pode ter um diâmetro entre 100 nm e 7 μ m. Materiais como ferro, cobre, alumínio, cromo, cobalto, antimônio e zinco foram detectados como partículas provenientes de desgaste (ABBASI, 2011).

Quanto aos efeitos do cobre para a saúde humana, a maior parte das partículas “grossas” é depositada no nariz e na garganta, no entanto, as partículas ditas finas e ultrafinas como as de emissões de cobre (menor que 5 μ m) podem ser respiradas e adentrar facilmente o trato respiratório humano causando danos às células pulmonares por meio do mecanismo de estresse oxidativo e o aumento de respostas pró-inflamatórias, além de todos os tamanhos de partículas serem carregados pela água da chuva para as reservas de água doce com implicações nocivas para o meio ambiente (WAHLSTRÖM, 2011 e KUKUTSCHOVÁ et al, 2009).

Nos estados de Washington e da Califórnia (EUA), foram promulgadas em 2010 leis que restringem o uso de cobre nas pastilhas. Segundo essas leis, os freios poderão conter no máximo 0,5% de cobre em massa a partir de 2025 na Califórnia, e para Washington, a partir de oito anos após uma alternativa viável ser aprovada. A questão começou a ser discutida nos anos 1990 à medida que cidades ao sul de São Francisco não conseguiram manter os objetivos do Ato da Água Limpa (Clean Water Act) de reduzir a quantidade de cobre carregada para a Baía de São Francisco, onde o cobre foi responsável pela morte de invertebrados e algas além de causar danos aos peixes (CDA Inc, 2011 e KUKUTSCHOVÁ et al, 2009).

Denier van der Gon et al. (2007) concluíram que a restrição do uso do cobre em pastilhas de freio seria uma medida eficaz na mitigação de sua emissão na atmosfera. Seu estudo apontou uma discrepância entre as emissões de metais pesados, em especial o cobre, medidos na atmosfera e previstos por modelamentos. Tal discrepância foi discutida em termos de dados de entrada subestimados em relação às fontes de material particulado. Na realidade, de 50 a 75% de toda a emissão de cobre particulado na Europa seria proveniente do desgaste de freios automotivos (DENIER VAN DER GON et al, 2007).

3.5 Ensaio tipo pino contra disco para análise de um sistema tribológico

Quando metais deslizam sobre outros, pode ser observada a transição do regime de desgaste severo para o regime moderado. Severo e moderado seriam, segundo Sasada (1985), subcategorias do desgaste adesivo. No regime de desgaste severo, o mecanismo principal é o de desgaste por adesão e a transição para o desgaste moderado ocorre justamente quando uma fina camada de óxido é formada na interface, prevenindo o contato direto entre as superfícies metálicas (SASADA, 1985 apud HIRATSUKA; MURAMOTO, 2005 e KATO, 2003).

Uma abordagem prática para a formação de tribofilmes em sistemas de freio a disco está no estudo da transição do regime de desgaste severo para moderado. Nesse sentido, Kato (KATO, 2003, 2007 e 2008) utilizou um pino em estado estacionário ensaiado em contato a um disco em rotação (vide Figura 3), a esse sistema tribológico foram adicionadas partículas de óxido de ferro em diferentes granulometrias. Kato justificou a transição do regime severo para o moderado com base na formação de tribofilme, para ele o tamanho crítico de partículas para que houvesse a transição estaria entre 0,5 e 1,0 μ m.

Figura 3 Desenho esquemático do método de suprimento de partículas utilizado por Kato nos ensaios tribológicos tipo pino contra disco (adaptado de KATO, 2003)

Ainda segundo Kato et al. (2007), a formação do tribofilme deu-se através da sinterização das partículas de óxido na superfície de contato, e, portanto, o coeficiente de difusão de oxigênio no óxido e o tamanho de partícula seriam parâmetros importantes para a capacidade de permitir a transição do regime de desgaste severo para o moderado. Óxidos como Fe_2O_3 , SnO_2 , CuO e Bi_2O_3 foram capazes de formar tribofilme e diminuir significativamente o desgaste no sistema, enquanto óxidos como Al_2O_3 , Mn_2O_3 , SnO , TiO_2 e SiO_2 , no entanto, ao serem incorporados no ensaio pino contra disco não permitiram a transição de regime de desgaste severo para moderado (KATO, 2007).

Com a transição de regime severo para moderado, a morfologia das partículas também sofre alteração; porém, segundo Hiratsuka e Muramoto (2005), “partículas moderadas” são encontradas no regime severo e “partículas severas” são encontradas no regime moderado. Isso se explica à medida que partículas pequenas se formam e sofrem oxidação, tornando-se “moderadas”, no entanto, se removidas

da superfície, a transição para o regime moderado não ocorre. Outro fator importante é o tempo necessário para a produção de partículas ditas “moderadas”, notou-se que com o aumento de velocidade do ensaio, a distância necessária para que ocorra a transição também aumenta (HIRATSUKA; MURAMOTO, 2005).

O papel do terceiro corpo no tribossistema é de suma importância e pode ter implicações fortes no coeficiente de atrito. O estudo de Viáfara e Sinatora (2011) utilizou o ensaio pino contra disco com um par tribológico aço/aço e concluiu que ao retirar ciclicamente os debris da pista, o coeficiente de atrito caiu de 0,6 para 0,3.

Kukutschová et al. (2009) afirmam que a formação de um filme na interface entre disco e pastilha é o aspecto principal do desempenho de um sistema de freio. E as características deste tribofilme dependem principalmente da temperatura da superfície, pressão e velocidade de deslizamento e microestrutura de ambos disco e pastilha.

Österle e Urban (2004) foram mais precisos na descrição do tribofilme necessário para aplicações automotivas, concluindo que para se obter um coeficiente de atrito estável em torno de 0,4, é necessária a presença de uma camada de óxido nanocristalino. Todavia, com a presença de inclusões de dureza superior à camada de óxido, é possível atingir um coeficiente de atrito em torno de 0,5. Apesar de uma camada oxidada parecer separar os constituintes metálicos da pastilha e do disco dos freios, apenas fragmentos dessas camadas permanecem na superfície, enquanto a maior parte é liberada no ambiente (ÖSTERLE; URBAN, 2006).

A formação do tribofilme na superfície de frenagem ocorre, portanto, de forma não contínua. Não há um tribofilme homogêneo de espessura regular por toda a

superfície, mas áreas de tribofilme como representadas na Figura 4 abaixo. Segundo Eriksson (2000), durante o contato das superfícies ocorre constante quebra e formação do filme, sendo qualquer tentativa de estudar o filme formado uma análise do momento final do ensaio que não necessariamente representa os momentos intermediários.

Figura 4 Esquema de superfícies e tribofilme na interface de contato. As regiões de tribofilme estão representadas como manchas cinzas em contato com a superfície transparente. Há ainda regiões brancas que representam as fibras metálicas da pastilha de freio em contato com a superfície transparente e partículas “soltas” nos vales destas regiões (ERIKSSON, 2000).

Deslizando um disco de vidro sobre um pino feito a partir de uma pastilha como mostra a Figura 5, Eriksson et. al (2000, 2001) estudaram a formação de *plateaus* primários e secundários, bem como o desgaste que ocorre em volta destes *plateaus* de contato.

Figura 5 Esquema do arranjo experimental do triboteste pino contra disco de vidro realizado por Eriksson. (ERIKSSON et al., 2001).

Segundo Eriksson et al.(2001), o contato é dividido entre inúmeros *plateaus* planos na pastilha que desliza contra o disco (regiões achatadas e cinza da Figura 4). Esses *plateaus* são cercados de regiões mais baixas e o contato é dinâmico. Os *plateaus* são constantemente desgastados ou fragmentados para depois serem reconstruídos, o labirinto dinâmico ao redor deles recebe um grande fluxo de partículas abrasivas, sofrendo desgaste abrasivo a três corpos. Os *plateaus* são formados por debris de desgaste compactados em frente a constituintes mais resistentes como fibras ou partículas abrasivas, e este mecanismo é mais eficiente com a aplicação de maiores cargas nominais, como ilustra a Figura 6. Os *plateaus* secundários, compactados, não podem existir sem que haja suporte mecânico de

um *plateau* primário como, por exemplo, uma fibra metálica representada em branco na Figura 4 (ERIKSSON et al., 2001).

Figura 6 Ilustração de como uma carga mais alta leva a menores áreas entre disco e pastilha resultando numa maior compactação dos debris de desgaste (ERIKSSON et al., 2001).

3.6 Caracterização microestrutural do terceiro corpo

Normalmente as superfícies não podem ser estudadas até que o fenômeno de interesse tenha ocorrido, quando as duas partes são desmontadas. Alguém uma vez comparou isso a jogar uma banana numa sala escura. Se a banana for descascada conclui-se que existe um macaco na sala. O conhecimento tribológico chegou muito longe baseado nesses estudos pós-fenômeno (ERIKSSON et al., 2001, tradução nossa).

Avaliações funcionais do sistema tribológico pastilha e disco incluem a medição do comportamento do coeficiente de atrito sob condição de frenagem, avaliando a resistência ao desgaste e caracterizando tanto as partículas do sistema quanto o tribofilme formado durante o contato. De acordo com Blau e Meyer III (2003), a caracterização dos debris de desgaste do freio e tribofilmes é importante para:

- Entender o processo de desgaste no material do freio;

- Determinar como o material é redistribuído, esmagado e consolidado na interface de deslizamento;
- Avaliar os aspectos ambientais e de saúde das emissões de material particulado do freio;
- Entender o papel do tribofilme nas propriedades de atrito e desgaste do sistema de frenagem.

Embora seja unanimidade entre variados estudos de que o desempenho dos freios e comportamento tribológico de componentes em deslizamento a seco dependam da formação de uma camada de material oxidada entre as superfícies tribológicas (BETTGE; STARCEVIC, 2003, BLAU; MEYER III 2003, CHO et al., 2003, OSTERMEYER, 2003, KATO et al., 2003, 2007, 2008, ÖSTERLE et. al 2004, 2006, 2007, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, HINRICHS et al. 2011, KUKUTSCHOVÁ et al., 2009, 2010, WAHLSTRÖM, 2011, DMITRIEV et al., 2008, 2010), não são raras as inferências à formação de uma dita camada protetora oxidada sem de fato observá-la ou mostrá-la. Em trabalho do próprio Kato (2003), a transição do regime severo para o moderado com a adição de partículas óxidas ou metálicas é atribuída à formação de uma camada de transferência sem mostrá-la, utilizando-se da citação dos resultados de Jiang et al. (1998) para dar validade à hipótese.

Com exceção de raros estudos anteriores (WIRTH et al., 1994), as superfícies tribológicas começaram a ser caracterizadas após 2006 usando métodos mais recentes de caracterização da seção transversal da superfície de contato e microscopia eletrônica de transmissão (ÖSTERLE et al., 2006).

Österle et al. (2011) considerou de escala macroscópica a unidade macro de volume na qual são encontradas propriedades mecânicas uniformes, independentemente se a área é toda feita de um único material ou não, e definiu as fibras presentes na pastilha como sendo de escala mesoescópica (tamanho entre 100 e 1000 μm). Sendo de grande importância que essas fibras possuam as seguintes características: habilidade de ajustar suas áreas de contato àquelas do disco e de aumentar a área de contato real ao manter juntas a elas as partículas de desgaste. No entanto, constituintes menores que 100 μm são desgastados rapidamente à medida que ocorre a degradação da resina fenólica na superfície da pastilha, em processos muito similares aos de moagem de bolas, resultando em partículas nanométricas de composição e nanoestrutura diferente daquelas dos primeiros corpos (ÖSTERLE; DMITRIEV, 2009).

Österle et al. (2009) estudaram a formação de terceiro corpo na interface do disco e da pastilha de freio utilizando um ensaio pino contra disco. O pino foi feito de um material de pastilha comercial e o disco foi confeccionado com ferro fundido cinzento. Após o ensaio, com o pino ainda sob pressão, o qual foi colado ao disco de forma a preservar a interface de contato. A Figura 7 apresenta um esquema da secção transversal do corpo de prova obtido. A quantidade de terceiro corpo entre os corpos e sua composição química foi determinada por técnicas analíticas e o tamanho e estrutura das partículas de desgaste ejetadas da área de contato também foram examinados. Embora as condições de teste fossem moderadas, as principais características da microestrutura do terceiro corpo foram comparáveis àquelas após condições de frenagem severa. As observações confirmaram que durante a frenagem, as superfícies tribológicas foram separadas por um terceiro corpo, e que este é o principal responsável pela resposta do atrito. Este estudo concluiu que os

debris de desgaste são requisito essencial para obtenção das condições de atrito desejadas durante a frenagem. Este terceiro corpo consiste em debris de desgaste moídos e compactados, de matriz nanocristalina e com granulometria entre 100 e 1000 nm. Enquanto partículas mais grossas de desgaste foram preferencialmente ejetadas da região de contato, as partículas mais finas aderiram ou ficaram “presas” na superfície (ÖSTERLE et al., 2009).

Figura 7 Apresentação esquemática dos resultados obtidos na investigação do corte transversal na interface pastilha/disco. O disco é apresentado como a região em branco, enquanto que a pastilha se encontra no topo da figura com a presença de uma fibra metálica em cinza mais escuro. Vê-se a presença de partículas de desgaste grossas à direita e mais finas à esquerda, entre as superfícies de contato dos primeiros corpos (ÖSTERLE et al., 2009).

Segundo Eriksson (2000), a caracterização do par disco/pastilha como encontramos na literatura é uma simplificação do sistema real, apresentando muitas vezes o disco como brilhante, plano e sem a presença de tribofilme. Como discutido anteriormente, as pastilhas de freio são uma mistura de vários materiais. Os componentes com menor resistência apresentam dureza por volta de 200 MPa, enquanto as fibras e partículas presentes podem chegar a 20GPa (ERIKSSON, 2000).

Outro estudo realizado por Österle et al. (2010) mostrou que o cobre como constituinte do freio sofreu recristalização em temperaturas elevadas e formou inclusões na superfície. Embora sejam mais duras que a grafita em temperatura ambiente, estas partículas de cobre atuariam como lubrificante sólido.

Österle et al. (2010) estudaram a camada de transferência na superfície do ensaio pino contra disco utilizando a técnica da realização de seção transversal com feixe de íons focalizados (FIB). A Figura 8 deste estudo mostra entre a deposição de platina e a microestrutura do pino uma fina camada cinza claro definida como camada de atrito. Entre a camada e os grãos mais grossos da microestrutura do pino, existe uma zona de grãos finos em ambas as micrografias. Há uma diferença entre essa área de grãos finos no cobre (Figura 8a) e no ferro fundido (Figura 8b), pois enquanto vê-se no cobre uma estrutura equiaxial, no ferro fundido vê-se o alongamento dos grãos e cisalhamento das perlitas (ÖSTERLE et al., 2010).

Figura 8 (a) Imagem de micro seção transversal de uma macropartícula de cobre na superfície da pastilha mostrando a camada de atrito (setas) e a camada de Cu nanocristalino no cobre plasticamente deformado de grão fino e o substrato de Cu de grão grosso. (b) Imagem de micro seção transversal da superfície do rotor, mostrando a camada de atrito (setas) e uma camada severamente deformada de ferro fundido cinzento de microestrutura perlítica (ÖSTERLE et al., 2010).

Em relação à lubrificação sólida, Lei et al. (2011) caracterizaram a interface tribológica de um par de compósito carbono/carbono. Anéis feitos a partir do processamento de agulhas de carbono pré-formadas foram utilizados para os tribotestes. A caracterização da superfície revelou folhas com espaçamentos entre elas, como pode ser visto na Figura 9, indicando a não continuidade da distribuição de camada de transferência na superfície ensaiada. Notou-se ainda que o filme se apresentou distribuído laminarmente. A espessura das lamelas encontradas foi em torno de 100 a 200 nm. Mais uma vez, a formação da camada de transferência entre superfícies foi considerada o ponto chave para a estabilização do coeficiente de atrito, embora o estudo não saiba explicar o mecanismo exato pelo qual isso ocorreu (LEI et al., 2011).

Figura 9 Micrografia em MEV da camada de transferência formada entre compósitos de carbono/carbono durante o ensaio tribológico (LEI et al., 2011).

Ao variar a velocidade de deslizamento usando pinos de cobre em disco de aço inox como par tribológico, Emge et al. (2007) obtiveram o aumento do coeficiente de atrito com o aumento de velocidade para 0,25 a 1,5 m/s, no entanto, para a velocidade abaixo de 0,05 m/s, o coeficiente de atrito foi o mais alto obtido no estudo. Foi observada a correlação do tamanho e da distribuição da camada de transferência de material nos pinos de cobre, em cujo aumento da camada obteve-se maior coeficiente de atrito. Para todas as velocidades ensaiadas, observou-se durante a caracterização a presença de grãos recristalizados diferentes do material nanocristalino logo abaixo da pista de desgaste do disco. As Figuras 10a e 10b mostram as imagens da caracterização utilizando a técnica FIB para as condições ensaiadas com velocidade de 0,25 m/s e 1,5 m/s respectivamente. É possível notar um gradiente de tamanho de grão na seção observada para a amostra ensaiada a 0,25 m/s (ver Figura 10a) e uma transição abrupta de grãos finos para grãos muito maiores na amostra ensaiada a 1,5 m/s (ver Figura 10b).

Figura 10 Imagens FIB da seção transversal da pista nos discos ensaiados às velocidades de a) 0,25 m/s e b) 1,5 m/s. a) na microestrutura revelada pelo feixe de íons é possível notar um gradiente microestrutural, enquanto que em b) ocorre uma transição abrupta de uma camada composta por grãos mais finos ($\sim 1 \mu\text{m}$) para uma camada de grãos mais grossos (EMGE et al., 2007).

Neste trabalho procurou-se investigar o comportamento do cobre particulado no tribossistema valendo-se de técnicas dos dados de coeficiente de atrito e de técnicas de caracterização como descritas a seguir.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Discos de aço AISI H13 (estado recozido, ferrita e carbonetos de cromo) e pinos de AISI 4140 (martensita revenida) aço foram utilizados como pares tribológicos no presente estudo. Os discos possuem diâmetro de 65 mm, e a pista do ensaio tribológico se encontra numa canaleta de 7 mm de largura por 2 mm de profundidade, um esquema do rasgo do disco encontra-se na Figura 11. Foram efetuadas 6 medidas de dureza com pré-carga de 30kgf obtendo-se $199,3 \pm 3,1$ HV na região da pista usinada do disco.

Figura 11 Diagrama esquemático do disco utilizado nos ensaios com pista rebaixada para adição de meio interfacial.

Os pinos de aço AISI 4140 provenientes de parafusos de alta resistência tinham diâmetro de 4,8 mm. Foram efetuadas medidas de dureza com pré-carga de 30kgf obtendo-se $418,5 \pm 4,5$ HV.

As composições dos aços dos pinos e discos são os da Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 Composição dos aços do pino (AISI 4140) e disco (H13).

Aço	C (at%)	Mn(at%)	Si (at%)	P (at%)	S (at%)	Cr (at%)	Mo(at%)	V (at%)	Ni (at%)	Cu(at%)
4140	0,37	0,78	0,23	0,014	0,005	1,07	0,19	-	0,02	0,01
H13	0,39	0,34	0,97	0,020	0,001	5,18	1,24	0,99	-	-

As adições de meio interfacial foram realizadas com cobre em três granulometrias diferentes e magnetita nanométrica, comprados da Sigma Aldrich. O grafite foi doado pela Comercial de Peças de Grafite S.A. Os meios interfaciais e os códigos referentes a cada um deles, são apresentados na lista a seguir:

- Mag50n:** Magnetita (Fe_3O_4) com granulometria entre 50 e 100 nm;
- Cu400m:** Cobre metálico com granulometria de até 400 μm ;
- Cu20m:** Cobre metálico com granulometria de 14 a 25 μm ;
- Cu50n:** Cobre metálico com granulometria de 40 a 60 nm;
- Gra25m:** Pó de grafite em partículas de 25 μm .

Os certificados de análise dos materiais particulados obtidos na Sigma Aldrich se encontram no anexo desta dissertação.

Procurou-se escolher pós de cobre em 3 diferentes granulometrias com o intuito de estudar a contribuição do cobre como material particulado em diferentes tamanhos de partícula, levando em consideração que a geração de debris de desgaste das pastilhas de freio a disco passam por um estágio de cominuição entre as superfícies tribológicas antes de serem liberadas ao meio. A utilização dos pós de grafite e magnetita tiveram como objetivo obter curvas de coeficiente de atrito para

comparação utilizando as mesmas condições de ensaio, isto é, para este par tribológico e o tribômetro neste estudo utilizado.

4.2 Métodos

Utilizou-se um tribômetro Plint & Partners com a montagem do ensaio pino contra disco sem lubrificação com adição de meio interfacial tipo Kato (2003), a Figura 12 foi obtida durante um dos ensaios e tem o objetivo de ilustrar o triboteste.

Figura 12 Foto do ensaio pino contra disco realizado em tribômetro Plint & Partners com adição de meio interfacial.

4.2.1 Ensaio Tribológico

O assentamento dos pinos foi realizado no próprio tribômetro utilizando sucessivamente lixas de #180, #400 e #600, na tentativa de se manter o paralelismo entre superfícies ensaiadas. Após o assentamento, para cada par tribológico, pinos e discos foram limpos em cuba ultrassônica. Cada triboteste teve duração de 60

minutos, velocidade de 0,05 m/s, carga normal de 10 N e temperatura ambiente de 25 ± 1 °C. Para os ensaios com adição de meio interfacial, o material particulado foi adicionado à pista do disco logo após o início do ensaio como nos ensaios realizados por Kato (KATO 2003, 2007, 2008) (ver Figura 3). Para investigar o coeficiente de atrito entre as superfícies ensaiadas, o programa Compend 2000 versão 2.35 foi usado para aquisição de dados a uma taxa de um dado por segundo.

O meio interfacial adicionado a cada ensaio e grupos de ensaio foram os listados a seguir:

- a. Pino contra disco sem adição de meio interfacial, para os pares tribológicos aço/aço;
- b. Pino contra disco com adição de 0,18 g cobre metálico particulado, nas três granulometrias anteriormente apresentadas e 0,1 g de adição dos outros meios interfaciais (magnetita e grafite);

4.2.2 Caracterização

O microscópio óptico abriu a primeira porta para o microcosmo. O microscópio eletrônico abriu a segunda. O que iremos encontrar quando abirmos a terceira porta? (RUSKA, 1985).

Ernst Ruska em 1931 apresentou um microscópio eletrônico protótipo, e até hoje os modelos disponíveis no mercado são baseados neste protótipo. O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é normalmente o primeiro instrumento analítico utilizado quando o microscópio óptico não é capaz de prover a resolução

necessária. No MEV, o feixe de elétrons é focalizado numa sonda fina e subsequentemente é feita a varredura numa pequena área retangular. À medida que o feixe interage com a amostra, são criados sinais (elétrons secundários, correntes internas, emissão de fótons e outros) que podem ser detectados de forma apropriada. Esses sinais são altamente localizados na área diretamente inferior ao feixe. Ao utilizar esses sinais para modular o brilho, obtinha-se uma imagem da varredura na tela. Essa imagem é altamente ampliada e normalmente se assemelha à aparência de microscopias tradicionais, mas possui um campo de profundidade muito maior. Com instrumentos auxiliares, é possível realizar análises de elementos químicos (GLAESER, 1993).

O feixe de íons focalizado (FIB) ganhou espaço nos últimos anos por conta de sua alta resolução bem como a microusinagem por ele realizada. Opera de forma similar ao MEV, no entanto, seu feixe é composto de íons ao invés de elétrons. Elétrons secundários são gerados na interação do feixe de íons com a superfície da amostra e é possível obter imagens a partir destes. Na maior parte das aplicações comerciais, são utilizados íons de gálio (Ga) e com o bombardeio destes íons é possível realizar microusinagens de altíssima precisão (VOLKERT; MINOR, 2007).

Os cortes transversais realizados com feixe focalizado de íons foram realizados como esquematizado nas quatro etapas da Figura 13. Onde ocorre inicialmente a deposição da proteção de platina na superfície da região escolhida, seguida de retirada de material. A rotação do ângulo de observação da região permite que se observe a seção transversal da região cortada, obtendo com a imagem realizada em feixe de íons revelação parcial da microestrutura do aço AISI 4140.

Figura 13 Etapas da realização de seção transversal utilizando o feixe de íons focalizado (FIB). a) Deposição de platina na região escolhida. b) Retirada de material com o feixe de íons. c) Rotação e visão com feixe de elétrons da região cortada. d) Observação com feixe de íons da mesma seção.

Caracterizou-se a morfologia e granulometria dos pós de cobre antes e após execução dos tribotestes. As superfícies de contato dos pinos e discos ensaiados, para cada uma das granulometrias do cobre, foram caracterizadas utilizando técnicas de microscopia eletrônica (MEV) de varredura associada a técnicas de feixe de íons focalizado (FIB), espectroscopia de raios X (EDS) e adicionalmente, mapeamento de raios X (XEDS) para identificação dos elementos presentes na

superfície do pino após o término do ensaio. A utilização de microscópio de duplo feixe FIB-MEV se deu de forma similar àquela utilizada por Österle et al. (2009, 2010 e 2013) e Emge et al., 2007 para o corte de seções transversais na superfície do espécimen e posterior observação da formação de camada de transferência de material. Os debris restantes na pista após o ensaio foram coletados com fita de carbono para análise de morfologia e granulometria em MEV.

Os resultados dos ensaios tribológicos e da caracterização dos corpos de prova, meio interfacial e dos debris serão apresentados a seguir.

5 RESULTADOS

5.1 Ensaios Tribológicos

A aquisição dos dados durante os tribotestes permitiu a elaboração de uma curva de coeficiente de atrito durante cada um dos testes. Para cada sistema e suas três repetições, uma curva média dos coeficientes de atrito obtidos em função da distância percorrida pelo pino sobre o disco foi calculada.

As curvas resultantes de cada série de três ensaios são apresentadas a seguir na Figura 14. Quase todos os sistemas, isto é, Cu400m, Cu50n, Gra25m e Mag50n entraram em regime permanente, ou seja, as curvas de coeficiente de atrito são assintóticas, com exceção da condição Cu20m. Deve-se notar que todos os ensaios realizados com adição de cobre particulado, independentemente da granulometria, apresentaram aumento do coeficiente de atrito em relação à condição padrão sem adição de meio interfacial. As adições de grafite (Gra25m) e magnetita (Mag50n) apresentaram coeficientes de atrito menores que o caso sem adição de meio (coeficiente de atrito por volta de 0,5) durante todo o ensaio, sendo o coeficiente de atrito para o sistema Mag50n constante por volta de 0,4 e o do sistema Gra20m abaixo de 0,35 caindo para menos de 0,2 após 150 m de distância percorrida.

Figura 14 Curva média de coeficiente do coeficiente de atrito em função da distância percorrida para o par aço/aço ensaiado com cada um dos meios interfaciais estudados.

5.2 Caracterização dos debrís coletados na superfície dos discos ensaiados

Os pós de cobre foram caracterizados como recebidos. Para tal, a morfologia dos pós de cobre foi determinada por imagens em MEV, como será mostrado nos itens 5.2.1 a 5.2.3 a seguir.

5.2.1 Cobre metálico com granulometria de até 400 μm (Cu400m)

As partículas do cobre Cu400m, como recebidas, apresentaram-se em forma de aglomerados com tamanhos de partícula variando entre 200 e 400 μm (ver Figura 15). Ainda na condição como recebida, nas imagens obtidas em MEV com a

utilização de elétrons secundários, foi possível observar partículas menores em tons mais claros (ver Figura 16), indicando a presença de impurezas que na imagem feita com elétrons retroespalhados aparecem em preto e foram identificadas por microanálise EDS como sendo de carbono.

Figura 15 Caracterização morfológica da adição de Cu400m na condição como recebida. Partículas apresentam tamanho entre 200 e 400 μm . MEV-SE.

Figura 16 Caracterização morfológica da adição de Cu400m na condição como recebida. (a) À esquerda imagem obtida com elétrons secundários; (b) À direita imagem obtida com elétrons retroespalhados. A partícula consiste num aglomerado não contínuo. As setas indicam partículas de carbono junto ao aglomerado. MEV.

Os debris coletados na pista do disco após a realização do triboteste para a condição Cu400m são apresentados na Figura 17. Examinando as partículas A e B em mais detalhe, é possível observar na Figura 18 a superfície das partículas da adição de cobre Cu400m após o ensaio. A partícula B apresentou superfície lisa, resultado da deformação plástica e presença de linhas de desgaste, junto à esta partícula foram encontrados debris ($\sim 5 \mu\text{m}$) cuja microanálise EDS indicou a presença dos elementos ferro e oxigênio.

Figura 17 Caracterização morfológica dos debris coletados após o ensaio na condição Cu400m. A partícula A aparenta não ter passado por deformação plástica, enquanto a partícula B apresenta superfície deformada plasticamente. MEV-SE.

Figura 18 Caracterização morfológica dos debris coletados após o ensaio na condição Cu400m. (a) Detalhe da partícula B da Figura 17; (b) detalhe da superfície da partícula com presença de superfície deformada plasticamente e debris de ferro (setas) como aferido por microanálise EDS (Tabela 2). MEV.

Tabela 2 Microanálise EDS dos debris 1 e 2 da Figura 18.

Debri	C% At.	O% At.	Mn% At.	Si% At.	V% At.	Fe% At.	Cu% At.
1	16,6	5,3	-	-	0,5	59,8	17,9
2		26,1	2,5	1,0	0,2	66,5	3,8

5.2.2 Cobre metálico com granulometria de 14 a 25 μm (Cu20m)

As partículas do cobre Cu20m, como recebidas, observadas em MEV apresentaram morfologia esferoidal (Figura 19). Foram observadas partículas não aglomeradas com tamanhos entre 15 e 25 μm . As Figura 20 (a) e (b) apresentam os debris da condição Cu20m coletados com fita de carbono na pista do disco após o ensaio. Assim como os debris coletados para a condição Cu400m (Figura 18), estes também apresentaram linhas de desgaste em sua superfície de contato. O detalhe da imagem à direita mostra a ocorrência de compactação de várias partículas (ver

seta da figura b) para formação de debris com morfologia de placas com comprimento de até 150 μm .

Figura 19 Caracterização morfológica dos pós de cobre Cu20m na condição como recebida (à direita). O detalhe com maior aumento é mostrado à esquerda (b). Partículas esféricas de superfície contínua. MEV-SE.

Figura 20 Caracterização morfológica dos debris coletados da pista do disco após ensaio para a condição Cu20m. Observa-se em (a) a presença de placas deformadas plasticamente de aproximadamente 150 μm com linhas de desgaste em sua superfície; em (b) é possível observar a compactação das partículas originais para a formação destas placas. MEV-SE.

5.2.3 Cobre metálico com granulometria de 40 a 60 nm (Cu50n)

A Figura 21 mostra uma imagem obtida com microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de cobre Cu50n, em menores aumentos, como na Figura 22, o pó apresenta-se em aglomerados maiores destas nanopartículas. O meio Cu50n observado com detector de elétrons retroespalhados, (Figura 22) apresentou composição química homogênea do material particulado.

Figura 21 Caracterização morfológica dos pós de cobre Cu50n na condição como recebida. As partículas observadas têm morfologia esferoidal com tamanhos entre 50 e 130 nm. MEV-SE.

Figura 22 Caracterização morfológica dos pós de cobre Cu50n na condição como recebida. (a) À esquerda imagem obtida com elétrons secundários; (b) À direita imagem obtida com elétrons retroespalhados. As partículas de granulometria nanométrica se apresentam aglomeradas em conjuntos de tamanho de até 50 µm e de composição química homogênea.

Na Figura 23, observam-se debris coletados da pista de um disco sistema Cu50n. Observou-se, ainda, a sinterização e compactação dos debris de cobre. A morfologia antes esferoidal, no pó como recebido, mostrou-se achatada devido à deformação plástica sofrida pelas partículas. Na Figura 24, a microanálise EDS realizada nas regiões 1 e 2 indicou a presença de partículas compostas de ferro e vanádio, sugerindo terem se originado no disco, que como visto na Tabela 1, apresenta vanádio em sua composição.

Figura 23 Caracterização morfológica dos debrís coletados da pista após ensaio da condição Cu50n. As partículas estão em processo de sinterização e apresentam morfologia achatada devido à deformação plástica. MEV-SE

Figura 24 Caracterização morfológica dos debris coletados da pista do disco após ensaio da condição Cu50n . Microanálise EDS realizada nas regiões apontadas (1) e (2) indica a presença de debris de ferro com presença de vanádio. MEV-SE.

Tabela 3 Microanálise EDS dos debris 1 e 2 da Figura 24

Debri	O% At.	Mn% At.	Si% At.	V% At.	Fe% At.	Cu% At.
1	49,3	0,4	1,0	0,2	34,8	14,2
2	25,8	1,3	0,6	0,7	60,2	11,3

A observação dos debris da pista dos discos ensaiados para as adições de cobre (Cu400m, Cu20m e Cu50n), em microscópio eletrônico de varredura, mostrou deformação plástica das partículas para os três casos. Foi possível observar linhas de desgaste na superfície das partículas das condições Cu400m e Cu20m, esta última, assim como a Cu50n, são aquelas que sofreram maior mudança morfológica, passando da forma esferoidal para a forma de placas compostas de várias partículas deformadas plasticamente e sinterizadas. Entre os debris coletados nos sistemas Cu400m e Cu50n foram identificados debris de ferro, por meio de microanálise EDS com presença de vanádio em sua composição, indicando sua provável origem na superfície do disco.

5.3 XEDS – Mapeamento de raios X da superfície dos pinos ensaiados

Mapas de raios X foram obtidos para a superfície de um pino para cada sistema ensaiado com adição de cobre (Cu400m, Cu20m e Cu50n), além da condição sem adição de meio interfacial. Para todas as condições, foram encontrados os elementos Fe e O na superfície do pino, no entanto, para a condição Cu50n, a presença de Cu também foi aferida nas partículas junto à superfície do pino.

5.3.1 XEDS e EDS da superfície do pino ensaiado na condição sem adição de meio interfacial

Na Figura 25, vê-se a imagem feita em MEV, com utilização de elétrons secundários, de uma região da superfície do pino na condição sem adição de meio

interfacial. O mapa de raios X indica presença de oxigênio fora das regiões da superfície sem material particulado. O ferro aparece por toda a região analisada, no entanto, apresenta-se menos forte nas regiões onde há mais oxigênio, como na região 1 da Figura 25.

Figura 25 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do pino ensaiado na condição sem adição de meio interfacial. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região lisa (1) e região rugosa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região 2 (topografia rugosa) da imagem de MEV-SE.

Foram realizadas microanálises EDS de 4 pontos da Figura 25, os pontos e respectivas composições em porcentagem atômica estão apresentados na Tabela 4. Nota-se que os pontos 1 e 3 são aqueles com maior porcentagem de oxigênio (entre 29 e 38%), enquanto que a região menos densa em partículas (ponto 4) apresenta menor porcentagem atômica de O. Juntamente com o fato de os pontos 1 e 3 apresentarem vanádio em sua composição, esse resultado indica a formação e oxidação de debris originados na superfície do disco.

Tabela 4 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 25 com porcentagem atômica dos elementos medidos.

	Ponto	1	2	3	4

O (%At)		37,8	-	29,2	21,9
Si (%At)		0,8	-	0,7	0,5
Mo (%At)		0,4	-	0,3	-
V (%At)		0,4	-	0,5	-
Cr (%At)		2,4	1,3	3,0	0,5
Mn (%At)		-	0,8	0,5	0,6
Fe (%At)		58,1	97,9	65,8	75,5

5.3.2 XEDS e EDS da superfície do pino ensaiado na condição Cu400m

Na Figura 26, vê-se a imagem feita em MEV com utilização de elétrons secundários de uma região da superfície do pino na condição Cu400m. Na região 1

da imagem, há uma camada depositada mais lisa de material, há maior presença de oxigênio que na região 2 ao lado, muito similar em aparência, mas com composição distinta, com aponto o mapa de raios X. A presença de O na região central da Figura 26, com linhas de deslizamento, indica em alguns pontos a formação de uma camada de transferência compacta contínua e oxidada.

Figura 26 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do pino ensaiado na condição Cu400m. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de camada de transferência (1) e superfície sem camada de transferência. (b) Mapa de Fe; (C) Mapa de O. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região 1 (camada de transferência) da imagem de MEV-SE.

Realizaram-se microanálises EDS de 4 pontos da Figura 26, os pontos e respectivas composições em porcentagem atômica estão apresentados na

Tabela 5. Nota-se que os pontos 2 e 3 são aqueles com maior porcentagem de oxigênio (entre 30 e 36%) enquanto que a região com partículas não compactas (ponto 4) apresenta menor porcentagem atômica de O. A heterogeneidade da superfície tribológica indica regiões com formação e oxidação de debris (ponto 4) e regiões com compactação dos debris oxidados e formação de uma camada contínua (pontos 2 e 3).

Tabela 5 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 26 com porcentagem atômica dos elementos medidos.

	Ponto	1	2	3	4
O	3,2	30,2	36,2	18,9
	(%At)				
	Si	1,2	0,7	0,6	0,8
	(%At)				
	Mo	0,7	0,4	0,9	0,6
	(%At)				
	V	0,8	0,5	0,6	-
	(%At)				
	Cr	6,8	2,7	2,6	3,3
	(%At)				
	Mn	0,5	0,4	0,4	0,6
	(%At)				
	Fe	86,8	63,9	57,7	74,7
	(%At)				
	Cu	-	1,1	1,1	1,2
	(%At)				

5.3.3 XEDS e EDS da superfície do pino ensaiado na condição Cu20m

Na Figura 27, vê-se a imagem feita em MEV com utilização de elétrons secundários de uma região da superfície do pino na condição Cu20m. A superfície

observada na imagem está coberta de um material particulado em sua metade superior (região 1), que não se apresenta compactado ou contínuo.

Figura 27 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do pino ensaiado na condição Cu20m. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região lisa (1) e região rugosa (2). (b) Mapa de Fe; (C) Mapa de O. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região 2 (topografia rugosa), bem como a presença de cobre associada ao oxigênio da imagem de MEV–SE.

A presença de O na região 2 da Figura 27, bem como as observações feitas em FIB e os resultados de coeficiente de atrito, levam a concluir que houve em alguns pontos a formação de uma camada de transferência composta de óxido de ferro e cobre provavelmente em mistura mecânica.

Foram realizadas microanálises EDS em 4 pontos da Figura 27, os pontos e respectivas composições em porcentagem atômica estão apresentados na Tabela 6. Nota-se que os pontos 1 e 2 são aqueles com maior porcentagem de oxigênio (entre 24 e 32%) bem como a presença de Cu, que não fora observada nas amostras para a condição Cu400m. Notou-se que a camada de transferência analisada do ponto 2, além de apresentar o maior teor de oxigênio, mostrou-se também compacta e contínua.

Tabela 6 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 27 com porcentagem atômica dos elementos medidos.

	Ponto	1	2	3	4
O (%At)	24,3	31,7	3,0	17,6
	Si (%At)	-	-	-	0,8
	Mo (%At)	-	-	-	0,6
	V (%At)	-	-	-	0,6
	Cr (%At)	1,7	1,2	1,1	3,3
	Mn (%At)	0,4	0,3	-	0,5
	Fe (%At)	38,9	38,6	95,9	68,8
	Cu (%At)	34,8	28,2	-	8,0

5.3.4 XEDS e EDS da superfície do pino ensaiado na condição Cu50n

Na Figura 28, vê-se a imagem feita em MEV com utilização de elétrons secundários de uma região da superfície do pino na condição Cu50n. Com exceção

de uma faixa à direita da imagem, a superfície observada está coberta de um material particulado, que não se apresenta compactado ou em forma de uma camada contínua.

Figura 28 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do pino ensaiado na condição Cu50n. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região lisa (1) e região rugosa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região 2 (topografia rugosa), bem como a presença de cobre associada ao oxigênio desta região 2 da imagem de MEV–SE.

A presença de O na região central da Figura 28 com linhas de deslizamento, bem como as observações feitas em FIB e os resultados de coeficiente de atrito, levam a concluir que houve em alguns pontos a formação de uma camada de transferência composta de óxidos de cobre e de ferro.

Realizaram-se microanálises EDS de 4 pontos da Figura 28, os pontos e respectivas composições em porcentagem atômica estão apresentados na

Tabela 7. Nota-se que os pontos 1 e 3 são aqueles com maior porcentagem de oxigênio (entre 25 e 27%) bem como a presença de Cu, que não fora observado nas amostras para a condição Cu400m. A presença de uma camada mais rica em Cu na superfície da amostra, em relação às amostras anteriores, indica que a presença de meio interfacial de granulometria em 50 nm tem mais facilidade de aderir à superfície.

Tabela 7 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 28 com porcentagem atômica dos elementos medidos.

	Ponto	1	2	3	4
O	27,4	4,1	25,6	3,6
	(%At)				
	Cr	-	1,1	-	1,1
	(%At)				
	Mn	-	0,8	-	0,9
	(%At)				
	Fe	10,1	87,0	16,1	86,8
	(%At)				
	Cu	81,1	7,1	58,3	4,6
	(%At)				

A utilização de técnicas de microanálises EDS e mapas de raios X realizados para as superfícies dos pinos permitiu observar a presença de camadas oxidadas contínuas e compactas apenas para os casos Cu400m e Cu20m. Não se observou a presença de cobre na superfície dos pinos ensaiados sem meio interfacial e na

condição Cu400m, condições que apresentam coeficiente de atrito próximo de 0,5. A presença de cobre foi observada nas condições Cu20m e Cu50n, condições estas que apresentaram coeficiente de atrito de aproximadamente 0,65 ao final dos ensaios tribológicos.

5.4 XEDS – Mapeamento de raios X da superfície dos discos ensaiados

Mapas de raios X foram obtidos para a superfície de um disco para cada sistema ensaiado com adição de cobre (Cu400m, Cu20m e Cu50n). Assim como nos resultados obtidos para os pinos, para todas as condições, foram encontrados os elementos Fe e O na superfície do pino, no entanto, para as condições Cu50n e Cu20m, a presença de Cu também foi aferida junto à superfície do disco. No caso da condição Cu400m, foram encontradas algumas partículas de cobre isoladas, porém, em algumas ordens de grandeza menor que a granulometria do pó adicionado ao ensaio.

5.4.1 XEDS e EDS da superfície do disco ensaiado na condição sem adição de meio interfacial

Na Figura 29, vê-se a imagem feita em MEV, com utilização de elétrons secundários, de uma região da superfície do disco na condição sem adição de meio interfacial. O mapa de raios X indica presença de oxigênio por toda a superfície, no entanto ocorre maior incidência na região central da imagem (seta) onde houve formação de uma camada de transferência oxidada e compacta.

Figura 29 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do disco ensaiado na condição sem adição de meio interfacial. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de uma camada de transferência: região lisa (1). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com a região indicada pela seta na imagem de MEV-SE.

A microanálise EDS de 3 pontos da Figura 29 e respectivas composições em porcentagem atômica estão apresentadas na Tabela 8. Nota-se que os pontos 1 e 3, presentes na região central da imagem como citado anteriormente, são aqueles com maior porcentagem de oxigênio (entre 17 e 26%) enquanto que a região menos densa em partículas (ponto 2) não apresenta oxigênio em sua composição. A

presença de oxigênio na região do ponto 1 confirma a oxidação de uma camada de transferência compacta.

Tabela 8 Microanálise EDS realizada em 3 pontos da Figura 29 com porcentagem atômica dos elementos medidos.

	Ponto	1	2	3
O (%At)	26,3	-	17,2
	Si (%At)	1,0	1,5	0,8
	Mo (%At)	-	0,6	
	V (%At)	0,6	0,9	1,0
	Cr (%At)	3,6	5,3	4,5
	Mn (%At)	0,6	0,7	0,7
	Fe (%At)	67,8	90,9	75,8

5.4.2 XEDS e EDS da superfície do disco ensaiado na condição Cu400m

Na Figura 30, vê-se a imagem feita em MEV, com utilização de elétrons secundários, de uma região da superfície do disco na condição Cu400m. O mapa de raios X indica presença de oxigênio tanto em regiões com maior presença de material aparentemente particulado (região 1 da Figura 30) quanto em regiões aparentemente mais lisas e compactas (região 2). A presença de traços de Cu restringiu-se às regiões onde há presença de O e aos pequenos debris de cobre (ver

seta) encontrados na região. Em relação ao XEDS realizado para a superfície do pino ensaiado nesta mesma condição, isto é, a condição Cu400m, a presença de cobre é uma diferença relevante entre as superfícies do tribopar.

Figura 30 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do disco ensaiado na condição Cu400m. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região rugosa (1) e região lisa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com as regiões 1 e 2, bem como a presença de cobre aderido à superfície (ver setas) da imagem de MEV–SE.

Na Tabela 9, são apresentadas as composições químicas obtidas por microanálise EDS em 4 pontos da superfície da Figura 30. O ponto 1 refere-se a uma das partículas de Cu observadas no mapa de raios X, a presença de quase 20% de Fe pode estar relacionada à possibilidade de formação de uma mistura

mecânica, ou simplesmente da interferência da superfície do disco durante a realização da medição. Os pontos 2 e 3 apresentam entre 25 e 29% de oxigênio em sua composição, sendo estes pontos de medição aqueles apontados na Figura 30 como regiões mais e menos compactas, regiões B e A respectivamente. O ponto 4 por sua vez, apresenta uma região com baixa presença de material particulado e baixo teor de oxigênio, indicando que se trata de uma região sem adesão de debris ou formação de camada oxidada .

Tabela 9 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 30 com porcentagem atômica dos elementos medidos.

	Ponto	1	2	3	4
O	6,4	25,6	29,6	4,67
	(%At)				
	Si	-	-	-	1,3
	(%At)				
	Mo	-	-	-	0,6
	(%At)				
	V	-	-	-	0,8
	(%At)				
	Cr	1,3	4,0	3,2	4,2
	(%At)				
	Mn	0,2	-	0,5	0,6
	(%At)				
	Fe	19,4	68,5	61,4	87,9
	(%At)				
	Cu	72,6	2,0	5,3	-
	(%At)				

5.4.3 XEDS e EDS da superfície do disco ensaiado na condição Cu20m

Na Figura 31, vê-se a imagem feita em MEV de uma região da superfície do disco ensaiado na condição Cu20m. Diferentemente dos mapas de raios X para a

superfície do pino na mesma condição, na superfície do disco, foi possível detectar a presença de cobre em regiões compactas e contínuas (ver setas), assim como oxigênio associado a algumas destas regiões, mas não todas. Nota-se ainda que as regiões onde há maior presença de oxigênio, de acordo com o mapa, também há incidência de Fe além do Cu. Este resultado indica a formação de placas de cobre junto à superfície que será mostrada mais adiante, item 5.6.3 numa seção transversal realizada em FIB para esta condição.

Figura 31 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do disco ensaiado na condição Cu20m. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região rugosa (1) e região lisa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas mais ricas em oxigênio, que coincidem com as regiões 1 e 2, bem como a presença de cobre aderido à superfície (ver setas) da imagem de MEV–SE.

Na Tabela 10, os resultados de microanálise EDS são listados para 4 pontos da superfície observada na Figura 31. Nos pontos 1 e 2, a presença de oxigênio é muito baixa, sendo o ponto 1 composto principalmente de ferro enquanto que o ponto 2 é composto essencialmente de cobre, seu tamanho indica que originou-se nas placas formadas pela adição de cobre após sinterização e compactação. Já nos pontos 3 e 4, a presença de oxigênio varia entre 13 e 21% com maior porcentagem (ponto 3) na região compacta, que também apresenta maior quantidade de ferro, indicando uma associação do ferro ao cobre na formação de camadas compactas neste sistema. A presença de placas de cobre aderidas à superfície é o fato que mais difere este sistema dos anteriores, Cu400m e sem adição de meio interfacial, esse contato metal/metal pode estar relacionado ao coeficiente de atrito em torno de 0,65 para esta condição.

Tabela 10 Microanálise EDS realizada em 4 pontos da Figura 31 com porcentagem atômica dos elementos medidos.

SEM image showing a surface with four points of interest labeled 1, 2, 3, and 4. The surface exhibits varying textures and features. A scale bar at the bottom indicates 50 μm.

Technical data at the bottom of the image:

HV	20.0 kV	WD	9.9 mm	mag	2 000 x	spot	6.5	ipT
----	---------	----	--------	-----	---------	------	-----	-----

Scale bar: 50 μm

Ponto	1	2	3	4
O (%At)	2,5	4,1	21,0	13,2
Si (%At)	1,2	-	-	-
V (%At)	1,2	-	-	-
Cr (%At)	5,8	-	0,6	0,9
Fe (%At)	89,4	3,5	23,7	18,4
Cu (%At)	-	92,5	54,8	67,6

5.4.4 XEDS e EDS da superfície do disco ensaiado na condição Cu50n

Na Figura 32, vê-se a imagem feita em MEV de uma região da superfície do disco ensaiado na condição Cu50n. Assim como na condição Cu20m reportada anteriormente e diferentemente dos mapas de raios X para a superfície do pino na mesma condição, na superfície do disco, foi possível detectar a presença de cobre em regiões compactas e contínuas, bem como oxigênio associado a estas regiões. A associação de ferro e oxigênio em algumas regiões (ver seta) indica a formação de camada de transferência composta de óxido de ferro, no entanto, assim como na condição Cu20m, para este sistema, a presença de cobre na superfície se fez mais recorrente que na condição Cu400m, provavelmente devido a uma maior facilidade de partículas menores (neste caso, de granulometria nanométrica) a aderirem à superfície.

Na Tabela 11, os resultados de microanálise EDS são listados para 3 pontos da superfície observada na Figura 32. Os pontos 1 e 3 apresentam pouco mais de 25% de oxigênio, o ponto 1, no entanto, relativo a uma região mais compacta apresenta menor teor de ferro que o ponto 3, medido em uma região de partículas não compactas. Embora neste sistema, assim como no sistema Cu20m, o ponto com maior porcentagem de oxigênio seja aquele com maior porcentagem de ferro, a diferença é menor e quase desprezível, por conta das imprecisões deste tipo de microanálise sobre superfícies tribológicas.

Figura 32 Mapa de raios X (XEDS) realizado em região da superfície do disco ensaiado na condição Cu50n. (a) Imagem de elétrons secundários mostrando presença de região lisa (1) e região rugosa (2). (b) Mapa de Fe; (c) Mapa de O; (d) Mapa de Cu. Foi identificada a presença de áreas ricas em oxigênio, que coincidem com as regiões 1 e 2, bem como a presença de cobre associado a elas.

Tabela 11 Microanálise EDS realizada em 3 pontos da Figura 32 com porcentagem atômica dos elementos medidos.

Ponto	1	2	3
O (%At)	25,6	2,9	27,5
Si (%At)	-	1,2	-
V (%At)	-	1,4	-
Cr (%At)	-	7,0	1,2
Fe (%At)	6,7	87,6	16,1
Cu (%At)	67,8	-	55,3

A utilização de técnicas de mapeamento de raios X e microanálise EDS permitiram a observação de diferentes tipos de camadas de transferência formadas na superfície dos discos para as amostras sem adição de meio interfacial, Cu400m, Cu20m e Cu50n. Na superfície do disco, foi possível observar a formação de camadas compactas e contínuas para todas as condições, no entanto, a presença de cobre na superfície tribológica foi aferida apenas para as condições Cu20m e Cu50n. A presença de cobre, inclusive na forma de debris metálicos planos aderidos à superfície da amostra Cu20m, pode ser a responsável pela diferença de comportamento dos coeficientes de atrito das quatro condições estudadas. O que se observa é uma tendência similar dos coeficientes de atrito para os sistemas nos quais foi observado cobre aderido à superfície, tanto associado a oxigênio, quanto na forma metálica.

5.5 FIB – caracterização de seção transversal da superfície dos pinos ensaiados

Após os ensaios, a superfície dos pinos foi caracterizada utilizando um microscópio de duplo feixe FIB-MEV. Para tal grupo de análises, utilizou-se um pino de cada um dos sistemas de cobre (Cu400m, Cu20m e Cu50n) e um sem adição de meio interfacial para obter imagens utilizando a técnica FIB. Em todas as imagens é possível ver abaixo da camada depositada de platina uma camada de material particulado fino. A utilização de mapeamento de raios X e EDS na superfície do pino indicou Fe e O na composição destas partículas aglomeradas na interface do pino. Embora não sejam camadas contínuas e compactas, a sinterização das partículas pode ser inferida pela aglomeração das mesmas.

5.5.1 FIB da seção transversal do pino para a condição sem adição de meio interfacial.

Nas Figuras 33 e 34, obtidas com a utilização da técnica FIB de corte em seção transversal do pino para condição ensaiada sem adição de meio interfacial. Entre a camada de platina e a superfície do pino há uma camada muito fina e cinza (menor que 0,5 μm) que não apresenta a mesma microestrutura do pino. Na Figura 34, no entanto, existe a presença de partículas não compactas em camada não contínua. Como mostrado anteriormente, a análise EDS e XEDS da superfície do pino nesta condição apontou a presença de ferro e oxigênio na sua composição. De acordo com a morfologia de cada camada, pode-se inferir que são camadas compostas por debris metálicos deformados e em processo de sinterização e oxidação (Figura 34) e por uma camada de transferência compacta, contínua e oxidada (Figura 33). Estas imagens, obtidas para uma mesma seção transversal, mostram a formação de uma camada compacta e contínua junto à parte mais alta do corte. Este fato que pode ser relacionado ao trabalho de Eriksson (2000) em que o tribofilme se forma junto aos *plateaus* primários das fibras metálicas presentes na pastilha de freio. A observação de um filme compacto e contínuo de óxido nesta pesquisa foi observada numa região análoga aos *plateaus* de Eriksson (2000). A microestrutura do pino, revelada pelo feixe de íons, apresenta uma camada deformada de aproximadamente 3 μm próximo à superfície em ambas as figuras.

Figura 33 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição ensaiada sem adição de meio interfacial. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino (seta) uma fina camada de transferência compacta, cinza clara (menor que $0,5 \mu\text{m}$). A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente $3 \mu\text{m}$ de profundidade a partir da tribosuperfície. FIB.

Figura 34 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição ensaiada sem adição de meio interfacial. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 3 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino uma trinca subsuperficial (ver seta branca) se propagando pela camada deformada plasticamente. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino (ver seta amarela) uma fina camada de transferência compacta, cinza clara (menor que 0,5 μm). Observa-se ainda a presença de partículas não compactas entre a platina e superfície do pino no canto esquerdo da imagem (vide seta vermelha). Estas partículas apresentam microestrutura refinada, similar à microestrutura observada na camada deformada plasticamente, sendo provavelmente produzidas pelo destacamento de regiões subsuperficiais trincadas da camada deformada plasticamente do pino. FIB.

5.5.2 FIB da seção transversal do pino para a condição Cu400m

A Figura 35 apresenta similaridades com a Figura 34. No entanto, nela, observa-se a seção transversal do pino para condição Cu400m. Entre a camada de platina e a superfície do pino há uma camada de partículas que não se mostrou compacta ou contínua, como observado anteriormente nos mapas de raios X e microanálises EDS, tais partículas são compostas principalmente de ferro e podem apresentar-se oxidadas, contendo oxigênio a elas associado. De acordo com sua morfologia, pode-se inferir que são em parte debris metálicos deformados e em parte partículas de debris oxidados. O pino apresenta uma camada deformada de aproximadamente 5 μm próximo à superfície. Na Figura 36, é possível observar outra seção transversal para a mesma amostra. Nela, nota-se a presença de trincas subsuperficiais (ver seta) no pino, bem como a presença de uma região deformada plasticamente (região 1) e descolada da superfície. O material particulado entre a deposição de platina e superfície do pino não se apresenta numa camada compacta ou contínua, no entanto, apresenta sinais de sinterização. O pino apresenta cerca de 5 μm de camada superdeformada junto à superfície. A presença de trincas subsuperficiais e regiões da superfície em vias de descolamento são provavelmente indícios da formação dos debris, que durante o ensaio tribológico passam por um processo posterior de cominuição resultando no material particulado observado junto à superfície dos pinos e discos, especialmente nas regiões mais baixas da seção transversal, isto é, nos vales da superfície.

Figura 35 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu400m. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de debris em sinterização (ver seta branca). Observa-se ainda a presença de partículas não compactas entre a platina e superfície do pino (vide seta vermelha). Estas partículas apresentam microestrutura refinada, similar à microestrutura observada na camada deformada plasticamente, sendo provavelmente produzidas pelo destacamento de regiões subsuperficiais trincadas da camada deformada plasticamente do pino. FIB.

Figura 36 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu400m. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de trinca subsuperficial (ver seta branca). Observa-se ainda a presença de partículas não compactas entre a platina e superfície do pino (vide seta vermelha). Debris com microestrutura refinada (região 1), similar àquela observada na camada deformada plasticamente, aparece em vias de destacamento provavelmente produzido na região de trincas subsuperficial da camada deformada plasticamente do pino. FIB.

5.5.3 FIB da seção transversal do pino para a condição Cu20m

A Figura 37, por sua vez, apresenta o corte de seção transversal realizado em FIB para a condição Cu20m. Nesta condição, a camada de partículas entre platina e pino se mostra compacta e contínua, diferentemente da condição Cu400m. Como

visto anteriormente, a realização de microanálises EDS junto à superfície também mostrou a presença de Fe e O na composição destas partículas. É possível observar na microestrutura do pino uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 1 μm .

Figura 37 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu20m. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 1 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de debris provavelmente oxidados e sinterizados (ver seta branca) e debris com microestrutura refinada (região 1), similar à microestrutura observada na camada deformada plasticamente. Observa-se ainda a presença de partículas não compactas entre a platina e a superfície do pino (vide seta vermelha). FIB.

5.5.4 FIB da seção transversal do pino para a condição Cu50n

As Figuras 38 e 39 são imagens de cortes diferentes realizados em pino para a condição Cu50n. Para esta condição, as partículas entre a deposição de platina e pino apresentam-se em camada descontínua e não compacta, assim como para a condição Cu400m. A camada plasticamente deformada na microestrutura do pino para dois cortes transversais diferentes aparece na Figura 38 com apenas 1 μm , enquanto que na Figura 39, a camada deformada tem em torno de 5 μm . Infere-se a partir desta observação que a camada superdeformada nas imagens de FIB não se relaciona diretamente com a condição de teste, mas provavelmente com a preparação de amostra, isto é, o assentamento realizado no tribomêtro.

Figura 38 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu50n. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 1 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de debris provavelmente oxidados e sinterizados (ver seta branca) e debris com microestrutura refinada (ver seta vermelha), similar àquela observada na camada deformada plasticamente. FIB.

Figura 39 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do pino para a condição Cu50n. A microestrutura do pino apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do pino a presença de debris provavelmente oxidados e sinterizados (ver seta branca). FIB.

5.6 FIB – caracterização de seção transversal da superfície dos discos ensaiados

Após os ensaios, pequenas amostras foram cortadas a partir da superfície ensaiada do disco de forma a poder caracterizá-los utilizando um microscópio de

duplo feixe FIB-MEV. Para tal grupo de análises, utilizou-se uma amostra de um disco de cada um dos sistemas de cobre (Cu400m, Cu20m e Cu50n) e uma do sistema sem adição de meio interfacial para obter imagens utilizando a técnica FIB. Em quase todas as imagens é possível ver abaixo da camada depositada de platina uma camada de material particulado fino. Em algumas seções transversais é possível visualizar uma camada de transferência cinza, compacta e contínua aderida à superfície ensaiada. Como visto anteriormente a utilização de mapeamento de raios X e EDS na superfície do pino indicou Fe e O na composição destas partículas aglomeradas na interface do pino para as condições sem adição de meio interfacial e Cu400m, enquanto que para as condições Cu20m e Cu50n partículas e até mesmo regiões compactas e contínuas de cobre, que não foram observadas nas seções transversais do corte das superfícies dos discos, foram encontradas.

5.6.1.1 FIB da seção transversal para do disco ensaiado na condição sem adição de meio interfacial.

Foram realizadas seções transversais em FIB de regiões compactas, contínuas e oxidadas bem como em regiões com presença de partículas como aquelas apresentadas na Figura 29 (XEDS). Na Figura 40, próximo à superfície do disco, vê-se uma área mais baixa que aparenta ser um vale de aspereza, neste vale encontram-se depositadas partículas oxidadas em processo de sinterização, e abaixo delas é possível visualizar uma região de nucleação de trincas e formação de debris metálicos a partir da camada superdeformada, provavelmente em estágio de cominuição, para posteriormente passarem para os estágios de oxidação e

sinterização. Observou-se também, neste corte, a formação de uma camada compacta e contínua (ver seta). Esta imagem contém provavelmente todos os estágios da gênese de uma camada compacta, desde a nucleação de trincas e formação de debris metálicos a partir da camada superdeformada, até a posterior formação de um filme compacto e contínuo de partículas oxidadas e sinterizadas.

Já na Figura 41, foi realizado um corte de seção transversal em uma região de aparência lisa na superfície do disco, e nela foram encontradas camadas (indicadas pelas setas) compactas, contínuas e oxidadas. A topografia da superfície não apresenta vales, regiões mais baixas, como aquele visto na Figura 40, infere-se, portanto, que se trata de uma parte mais alta da superfície, possivelmente um *plateau* de aspereza, sendo nele observada a formação de camadas de transferência compactas e contínuas, provavelmente oxidadas.

Figura 40 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição ensaiada sem adição de meio interfacial. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada entre 5 e 10 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de uma fina camada compacta e contínua cinza (ver seta branca), bem como debris provavelmente oxidados e sinterizados (ver seta vermelha), a nucleação de trincas (ver setas amarelas) e debris com microestrutura refinada (ver região circulada), similar àquela observada na camada deformada plasticamente e em provável processo de destacamento a partir das trincas subsuperficiais. FIB.

Figura 41 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição ensaiada sem adição de meio interfacial. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de uma fina camada compacta e contínua cinza (ver setas brancas). FIB.

5.6.2 FIB da seção transversal do disco ensaiado na condição Cu400m.

Duas seções transversais realizadas em FIB foram observadas para a superfície do disco na condição Cu400m. A região da superfície da Figura 42, quando fora escolhida para realizar a seção transversal em FIB aparentou conter material particulado e oxidado na sua superfície, não foi possível, no entanto, observar a presença de partículas ou camada compacta entre a platina depositada e a superfície do disco. Observou-se a nucleação de trincas e uma aparente formação de ondas na superfície do disco indicando o processo de formação de camada

superdeformada, nesta imagem com aproximadamente 5 μm , próxima à superfície tribológica, que provavelmente dará lugar à nucleação de trincas e à formação de debris metálicos. Na Figura 43, observa-se um corte em FIB, da superfície da mesma amostra de disco ensaiada na condição Cu400m, e neste corte encontram-se duas regiões distintas, uma região aparentemente de vale de aspereza contendo partículas (1) não compactas, mas em processo de sinterização, e uma região de camada compacta e contínua (2) lisa logo acima de uma região alta, isto é, de um *plateau*. A camada deformada apresenta aproximadamente 2 μm de espessura junto à superfície tribológica. O conjunto destas imagens mostra indícios das etapas de formação de um filme compacto e oxidado.

Figura 42 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu400m. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. FIB.

Figura 43 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu400m. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 2 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de debris provavelmente oxidados e sinterizados (região 1) bem como uma fina camada compacta e contínua cinza (região 2). FIB

5.6.3 FIB da seção transversal do disco ensaiado na condição Cu20m.

Duas seções transversais realizadas em FIB foram observadas para a superfície do disco na condição Cu20m. A Figura 44 apresenta uma seção transversal da superfície do disco, para a condição Cu20m, com camada superdeformada, de até 7 μm onde é possível observar a nucleação de trinca e o movimento do material que parece dobrar sobre si próprio formando uma onda. A seta indica a presença de uma partícula de cobre presa entre a platina e a superfície

tribológica. A magnitude da diferença de altura entre as duas regiões da região não era visível na imagem de topo realizada em MEV no momento da escolha e só foi percebida após a rotação a 52°. O cuidado de observar a superfície em ambos os ângulos foi incorporado após a realização deste corte. Na Figura 45, é possível observar a formação de outra “onda” menor de material superdeformado, no entanto, o que chama a atenção é a presença de uma placa (seta) de cobre metálico (indicado por microanálise EDS) aderida à superfície. É importante notar que em nenhuma outra amostra até este ponto fora observada no corte em FIB a presença de uma camada de cobre contínua como esta, corroborando os resultados obtidos na realização de mapeamento de raios X e microanálises EDS, que indicaram a adesão de cobre às superfícies tribológicas dos sistemas Cu20m e Cu50n.

Figura 44 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu20m. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 2 e 7 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de partículas de cobre (ver seta). FIB.

Figura 45 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu20m. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada entre 2 e 5 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de uma placa de cobre aderida à tribosuperfície (ver seta). FIB.

5.6.4 FIB da seção transversal do disco ensaiado na condição Cu50n.

Duas seções transversais realizadas em FIB foram observadas para a superfície do disco na condição Cu50m. Em ambas as Figuras 46 e 47 é possível ver uma camada superdeformada plasticamente da microestrutura do disco entre 2 e 5 μm . Junto à superfície, no entanto, observa-se a formação de uma camada de nanopartículas de cobre, em processo de sinterização. O material particulado em sinterização encontrado nesta camada é diferente daquele encontrado na superfície

dos discos nas condições Cu400m e sem adição de meio interfacial, indicando a origem desta camada na adição de nanopartículas de cobre e não na formação e oxidação de debris provenientes das superfícies. Assim como para a superfície do disco do sistema Cu20m, a observação de cobre nesta seção transversal está de acordo com as observações do mapeamento de raios X e microanálises EDS para ambos os sistemas Cu20m e Cu50n, sendo estes dois sistemas aqueles entre todos os sistemas ensaiados, que apresentaram coeficientes de atrito mais altos, entre 0,65 e 0,7 durante o final dos ensaios realizados.

Figura 46 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu50n. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 2 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de partículas de cobre em sinterização (ver seta). FIB.

Figura 47 Caracterização microestrutural da seção transversal da superfície do disco para a condição Cu50n. A microestrutura do disco apresenta uma camada plasticamente deformada de aproximadamente 2 μm de profundidade a partir da tribosuperfície. Observa-se entre a camada de platina e a superfície do disco a presença de partículas de cobre em sinterização (ver seta). FIB.

A caracterização das seções transversais realizadas em FIB para as superfície dos discos foi capaz de mostrar nas condições sem adição de meio interfacial e Cu400m a formação de camadas de transferências compactas, contínuas e oxidadas junto à região mais alta de cada corte, corroborando a teoria de formação de tribofilmes junto aos *plateaus* primários de Eriksson (2000). Estas

duas condições foram aquelas que apresentaram coeficiente de atrito durante o ensaio tendendo para o valor de 0,5 quando atingiram o regime permanente.

Não se observou nas seções transversais das superfícies dos discos para os sistemas Cu20m e Cu50n a presença de uma camada de transferência compacta e contínua como aquelas observadas nas condições Cu400m e sem adição de meio interfacial, no entanto, foi observada a presença de cobre, proveniente da adição de cada um daqueles dois sistemas (Cu20m e Cu50n) aderido às superfícies dos discos. Os resultados de coeficiente de atrito para as quatro condições estão provavelmente relacionados às diferenças entre as seções transversais observadas, isto é, para as condições Cu400m e sem adição de meio interfacial, a observação de um filme compacto e contínuo de óxido está provavelmente relacionada a um coeficiente de atrito menor nos tribotestes. Enquanto que para as condições Cu20m e Cu50n, a adesão de cobre à superfície do disco, pode ser a responsável pela não formação de uma camada oxidada compacta e contínua e, portanto, não há prevenção do contato metal/metal, que passa a ser realizado entre pino e camada de cobre aderida. Infere-se que é este último o motivo pelo qual os coeficientes de atrito destas duas condições (Cu20m e Cu50n) tendem para o mesmo valor e são os mais altos obtidos neste estudo (em torno de 0,65 e 0,70).

6 DISCUSSÃO

A partir das curvas de coeficiente de atrito (ver Figura 14), infere-se que a adição de cobre como meio interfacial foi responsável pelo aumento do coeficiente de atrito, em relação ao caso sem adição de meio interfacial. Adicionalmente, a granulometria das adições de cobre também influenciou o valor do coeficiente de atrito. Como regra geral, quanto menor a partícula de cobre, maior o coeficiente de atrito obtido. Para os primeiros 120 m de distância de deslizamento percorrida, o sistema Cu50n apresentou comparativamente às outras granulometrias de cobre os maiores coeficientes de atrito obtidos nos ensaios, seguido pelo sistema Cu20m. Os dados adquiridos para cada uma das adições de cobre resultaram em valores de coeficiente de atrito entre 0,65 e 0,70 para o Cu50n; entre 0,55 e 0,60 para o Cu20m e entre 0,50 e 0,55 para o Cu400m. Após 120 m percorridos, os valores de coeficiente de atrito se estabilizaram para o Cu50n em aproximadamente 0,63 e o do Cu400m em 0,53, enquanto que o Cu20m pareceu convergir para um coeficiente de atrito próximo daquele obtido para a condição Cu50n (0,63).

Na literatura não há dados sobre a adição de cobre metálico a ensaios tribológicos em meio seco. No entanto, Yu et al (2008) adicionaram cobre nanoparticulado ao lubrificante utilizado em ensaio tribológico e concluíram que a presença de nanopartículas de cobre contribuiu para manter o coeficiente de atrito mais baixo e estável em relação à situação sem a presença das mesmas no lubrificante. A explicação dos resultados obtidos pelo estudo de Yu et al. para esse comportamento se dá pela fusão das partículas e subsequente formação de um filme protetor com baixa nanodureza e baixo módulo de elasticidade junto à superfície. A formação deste filme metálico seria o suficiente para evitar o contato

direto entre as superfícies, reduzindo o atrito e por fim, reduzindo o desgaste (YU et al. 2008). Supõe-se que a diferença de efeito da adição de cobre sobre o coeficiente de atrito no presente estudo e naquele realizado por Yu et al. se dê por conta da presença de lubrificante neste último. No entanto, novos estudos com variação de carga precisariam ser realizados para confirmar esta suposição.

O sistema sem adição de meio interfacial obteve um coeficiente de atrito estável por volta de 0,50 após 120m de deslizamento, enquanto o sistema Mag50n estabilizou rapidamente e manteve o coeficiente de atrito por volta de 0,40. Os resultados para os sistemas Mag50n e Gra20m são coerentes com estudos realizados por Dmitriev et al. (2008) obtidos por métodos de modelamento, bem como com os resultados experimentais de Österle et al. (2013). A realização dos ensaios nos sistemas Mag50n e Gra20m, no presente trabalho tinha o intuito de obter as curvas referenciais para sistemas de formação de camada de transferência oxidada exógena (Mag50n) e lubrificante sólido (Gra20m) para os parâmetros de ensaios tribológicos utilizados neste estudo (10 N, 60 minutos, mesmos pares tribológicos).

Comparando os sistemas de cobre (Cu400m, Cu20m e Cu50n) com os outros sistemas ensaiados (Mag50n, Gra25m e sem adição de meio), conclui-se que independentemente da granulometria e morfologia das partículas de cobre ensaiadas, a adição de cobre particulado aumentou o coeficiente de atrito quando comparada à condição sem adição de meio interfacial. Deste modo, para nenhuma das três condições estudadas o cobre apresentou comportamento similar ao do lubrificante sólido ensaiado, isto é, o sistema Gra25m, ou de formação de tribofilme

exógeno (análogo ao sistema Mag50n), ou seja, uma camada oxidada compacta formada a partir da adição de meio interfacial, como no trabalho de Österle (2013).

A caracterização dos debrís coletados em pista mostrou que todas as três adições de cobre sofreram deformação plástica. Entre elas, o meio interfacial do sistema Cu20m foi aquele que sofreu maior mudança em sua morfologia, passando da forma esferoidal para a forma de placas formadas pelas partículas originais (vide Figuras 19 e 20, com morfologias antes e após ensaio). Observou-se com a caracterização do sistema Cu50n deformação plástica seguida de sinterização das partículas (vide Figuras 21 a 24, com morfologias antes e após ensaio). A observação da sinterização das partículas de cobre também foi pontuada na literatura (YU et al., 2008, PADGURSKAS et al., 2013 e WANG et al., 2013), embora nestes casos, a adição de cobre nanoparticulado se deu misturada ao óleo lubrificante. Novamente é necessário fazer novos estudos com variação de parâmetros para que se possa afirmar que a sinterização das partículas de cobre abaixo de 20 µm ocorre tanto em meio seco quanto em sistemas lubrificados.

A caracterização da topografia das superfícies dos pinos e discos após os ensaios tribológicos (vide Figuras 25 a 32) indicou a presença de *plateaus* com marcas de deslizamento, bem como *plateaus* com presença de camada de transferência compacta e contínua. Este fato corrobora a teoria de formação de tribofilmes junto aos *plateaus* primários e acúmulo de debrís em vales apresentada por Eriksson (2000).

A utilização de mapeamento de raios X em conjunto com microanálise EDS mostrou a presença de oxigênio na superfície de todas as amostras caracterizadas, no entanto, a presença de cobre foi observada apenas na superfície dos pinos e

discos das amostras Cu20m e Cu50n (vide Figuras 27, 28, 31 e 32). A adesão do cobre às superfícies tribológicas pode estar relacionada aos maiores coeficientes de atrito obtidos nos ensaios tribológicos. Contudo, para confirmar esta suposição, serão necessários novos estudos com variabilidade de parâmetros.

A diferença da origem das partículas do filme de óxido, formado a partir do meio interfacial adicionado (exógeno) em contraposição àquele proveniente de formação de debris (endógeno), pode ser elucidativa para explicar as diferenças de coeficiente de atrito entre os casos em que houve formação de uma camada oxidada de proteção (superfície dos discos Cu400m e sem adição de meio interfacial), mas sem baixar o coeficiente de atrito ao valor do ensaio realizado na condição Mag50n.

Sobre a presença de oxidação das superfícies tanto dos pinos quanto dos discos e a formação de camada de transferência (vide Figuras 25 a 32 e Tabelas 4 a 11), é possível observar que cada um dos pontos com presença de partículas e oxigênio, analisados por microanálise EDS, apresentam camadas de transferência de composição e morfologia diferentes, podendo-se inferir um paralelo aos vários estágios da gênese do tribofilme numa superfície tão heterogênea quanto àquela apontada por Eriksson (2000). Haveria regiões nos estágios iniciais de ensaio apresentando pouca presença de O, e outras regiões com maior presença de oxigênio. Sendo estas últimas aquelas com presença de materiais particulados ou superfícies lisas, é possível entendê-las como regiões pré-sinterização de partículas oxidadas e pós-sinterização e compactação de partículas sinterizadas.

Já a presença de cobre nas partículas depositadas na superfície dos pinos e discos ensaiados nas condições Cu20m e Cu50n, como aferido nas Tabelas 6, 7, 10 e 11 (microanálise EDS em pontos diferentes), e Figuras 27, 28, 31 e 32

(mapeamento de raios X), pode ser entendida pela maior facilidade que partículas menores têm de sinterizar e aderir à superfície de contato. Novas investigações com alteração de um ou mais parâmetros dos tribotestes deverão ser realizadas para a confirmação desta observação como efeito da granulometria da adição.

Deve-se lembrar que os coeficientes de atrito para as condições Cu400m e sem adição de meio interfacial convergem para um valor em torno de 0,50, enquanto que os ensaios realizados nas condições Cu20m e Cu50n convergem para o valor mais alto de coeficiente de atrito encontrado neste estudo, isto é, em torno de 0,65. Tal observação indica que a adesão de partículas de cobre à superfície do disco nos sistemas Cu20m e Cu50n pode exercer influência sobre o coeficiente de atrito, aumentando-o. Uma possibilidade de justificar este aumento seria o simples fato de manter o contato metal/metal como indicam os resultados de FIB e XEDS dos pinos e discos das condições Cu20m e Cu50n (ver Figuras 31, 32 e 44 a 47). No entanto, não se descarta a possibilidade de a adição de cobre em menores granulometrias ter impedido a formação de uma camada compacta e contínua de filme óxido como aquelas observadas para as condições Cu400m e sem adição de meio interfacial (vide Figuras 33, 34, 40, 41 e 43). Nas superfícies de pino e disco ensaiados na condição Cu400m praticamente não houve adesão de partículas de cobre e ocorreu a formação de uma fina camada compacta de óxido junto ao *plateau* das asperezas.

Esses resultados corroboram aqueles obtidos por modelamento no estudo de Dmitriev et al. (2008) em que, para sistemas óxido – óxido e metal – metal, foram previstos coeficientes de atrito em torno de 0,40 e 0,70 a 0,90 respectivamente. Os coeficientes de atrito obtidos para os ensaios nos sistemas sem adição de meio interfacial, Cu400m, Cu20m e Cu50n estão entre as previsões dos sistemas óxido-

óxido e metal-metal de Dmitriev et al. (2008), sugerindo que os ensaios encontram-se num estágio intermediário da formação de uma camada de transferência oxidada e compacta.

As imagens das seções transversais observadas com a técnica FIB (Figuras 33 a 47) permitiram a visualização das várias etapas da formação do tribofilme de origem endógena listadas a seguir:

- a. Formação de trincas na camada superdeformada;
- b. Destacamento de material do disco;
- c. Produção de debris metálicos deformados plasticamente;
- d. Cominuição dos debris metálicos deformados;
- e. Oxidação dos debris;
- f. Sinterização dos debris oxidados;
- g. Formação de camadas de transferência compactas e contínuas.

As seções transversais realizadas em FIB mostraram que a formação de filmes óxidos compactos e contínuos se deu nos *plateaus* da topografia das superfícies tribológicas. Apesar da grande diferença entre módulos de elasticidade dos pares utilizados neste estudo e daqueles utilizados por Eriksson (2000), a formação de camadas compactas de óxidos na superfície dos *plateaus* de asperezas (ver Figura 4) é capaz de ligar estes resultados à formação de tribofilme junto aos *plateaus* primários de Eriksson (2000).

O único pino cuja seção transversal apresentou formação de camada de transferência compacta e contínua, composta de óxidos, foi o ensaiado na condição sem adição de meio interfacial. Já nos discos, foram observadas diferenças maiores entre as camadas de transferência presentes nas superfícies ensaiadas das

amostras. Observaram-se camadas compactas e contínuas nas superfícies ensaiadas nas condições Cu400m e sem adição de meio interfacial, enquanto que nas amostras de superfície de disco, ensaiadas a Cu20m e Cu50n, foram encontradas camadas de cobre aderido à superfície, em forma de partículas em sinterização, no caso do Cu50n, ou, em placas no caso do Cu20m, placas estas similares às aquelas observadas na caracterização dos debrís coletados em pista.

Apesar de ter-se mostrado uma ferramenta muito poderosa para o estudo das superfícies tribológicas investigadas neste trabalho, o FIB como técnica de caracterização do terceiro corpo, mostra suas limitações quanto à escala analisada. Numa superfície tão heterogênea como propõe a formação de *plateaus* do estudo de Eriksson (2000), (ver Figura 4), torna-se difícil obter resultados que possam ser generalizados para toda a superfície de contato. A própria escolha da região a ser cortada passa por dificuldades quando o detector de elétrons secundários é utilizado para obtenção de uma imagem da amostra, as regiões dos pontos 1 e 2 da Figura 26 ilustram essa dificuldade. Elas parecem ser similares na imagem obtida em MEV com o detector de elétrons secundários, mas a diferença em composição é significativa, levando à conclusão de que existe em um dos pontos a formação de uma camada oxidada de transferência enquanto que para o outro não é possível fazer tal afirmação.

A técnica de seção transversal em FIB se mostrou muito rica em resultados, no entanto, a já explicitada dificuldade de escolher uma região levou a uma coleta de dado menos interessante no início (FIB nos pinos) e mais interessante e organizada no final (FIB nos discos) da caracterização das amostras. Para minimizar estas dificuldades é aconselhável observar a superfície anteriormente, por meio da

realização de mapas de raios X de diferentes regiões da superfície, bem como microanálises EDS, como parte da metodologia de realização de seções em FIB.

Por fim, em estudos nos quais se pretenda realizar caracterização com a utilização da técnica FIB, é necessário atentar ao tamanho máximo de amostras, uma das dificuldades encontradas neste trabalho foi a necessidade de se cortarem pequenas amostras da pista do disco sem a utilização de fluido de corte e tentando contaminar o mínimo possível a superfície. Mesmo tomando os devidos cuidados, foram encontradas limitações na qualidade da superfície do disco analisada, e por vezes foi necessário restringir a região possível para a seção transversal por conta da contaminação de parte da amostra com artefatos provenientes do corte.

O fato de os resultados poderem ser comparados e relacionados aos de Eriksson (2000) permite que se retome a relação deste trabalho com o caso dos freios automotivos. Para tal aplicação, deve-se atentar que a adesão do cobre particulado às superfícies tribológicas, em ensaios de 60 minutos com carga normal de 10 N, impediu a formação de uma camada compacta e oxidada e aumentou o coeficiente de atrito. Entretanto, a utilização de estudos posteriores com ensaios mais longos e a utilização de cargas maiores mostram-se necessários para aproximar melhor o modelo da aplicação.

7 CONCLUSÕES

A adição de cobre particulado como meio interfacial em ensaios tribológicos pino contra disco foi capaz de aumentar o coeficiente de atrito, de forma que as menores granulometrias de cobre apresentaram maiores coeficientes de atrito. Para as condições Cu400m e sem adição de meio interfacial foram observadas camadas compactas de óxido de ferro aderidas à superfície, nestas duas condições, o coeficiente de atrito estabilizou em torno de 0,5. As condições Cu20m e Cu50n apresentaram coeficiente de atrito estabilizado próximo de 0,7 e foi possível nas respectivas superfícies tribológicas adesão das adições de cobre. Conclui-se que para este par tribológico e carga normal aplicada de 10 N durante ensaios de 60 minutos, a adesão de cobre particulado à superfície tribológica impediu a formação de camadas compactas de óxido de ferro, resultando em coeficientes de atrito mais altos.

Ademais, para as condições supracitadas de ensaio, é possível elencar as conclusões a seguir:

- i. A adição de cobre particulado como meio interfacial em ensaios tribológicos do tipo pino contra disco aumentou o coeficiente de atrito, quando comparada à condição sem adição de meio interfacial, para todas as granulometrias de cobre investigadas.
- ii. Após os ensaios tribológicos, a caracterização morfológica indicou que o cobre particulado sofreu deformação plástica para todas as granulometrias investigadas neste trabalho. Adicionalmente, para as condições Cu20m e Cu50n foi observada a sinterização das partículas de cobre.

- iii. A utilização de granulometrias diferentes do cobre particulado resultou em coeficientes de atrito mais altos para menores tamanhos de partícula, sendo aquelas de escala nanométrica (~ 50 nm) as que apresentaram os maiores coeficientes de atrito durante todo o tempo de ensaio.
- iv. A caracterização da topografia das superfícies dos pinos e discos após os ensaios tribológicos indicou a presença de *plateaus* com marcas de deslizamento, *plateaus* com presença de camada de transferência compacta e contínua, bem como a presença de vales de asperezas contendo material particulado endógeno e exógeno.
- v. A realização de mapas de raios X (XEDS) em conjunto com difração de raios X (EDS) na superfície dos pinos para todas as condições caracterizadas identificou a presença de oxigênio entre 20 e 35% em porcentagem atômica no material particulado aderido às superfícies tribológicas de pinos e discos, indicando a formação de uma camada de transferência oxidada.
- vi. A realização de mapas de raios X (XEDS) em conjunto com difração de raios X (EDS) na superfície dos pinos e discos para a condição Cu400m identificou a presença de cobre, no entanto, em porcentagens desprezíveis.
- vii. A realização de mapas de raios X (XEDS) em conjunto com microanálises EDS na superfície dos pinos e discos para as condições Cu20m e Cu50n identificou a presença de cobre aderido às superfícies tribológicas com porcentagens atômicas entre 35 e 98%.
- viii. A caracterização da superfície do pino utilizando a técnica de feixe de íons focalizado (FIB) foi capaz de demonstrar a formação de camadas de transferência compactas e oxidadas apenas para a condição sem adição de meio interfacial.

- ix. A caracterização da superfície dos discos utilizando a técnica de feixe de íons focalizado (FIB) foi capaz de demonstrar a formação de camadas de transferência compactas e oxidadas apenas para as condições Cu400m e sem adição de meio interfacial.
- x. A realização de seções transversais em FIB possibilitou a observação de partículas de debris metálicos e oxidados em processo de sinterização para todas as condições caracterizadas em ambas as superfícies tribológicas de pino e disco.
- xi. A caracterização microestrutural (seção transversal em FIB) das superfícies tribológicas dos pinos e dos discos ensaiados mostrou a presença de uma camada superdeformada plasticamente para todas as condições caracterizadas.
- xii. A caracterização microestrutural (seção transversal em FIB) da superfície tribológica dos pinos ensaiados nas condições sem adição de meio interfacial e Cu400m mostrou a formação de trincas na camada superdeformada, que levou ao destacamento de material do pino, produzindo debris metálicos deformados plasticamente. Estes debris sofreram cominuição e oxidação originando camadas de transferência compactas e contínuas.
- xiii. O conjunto da caracterização microestrutural (seção transversal em FIB) da superfície tribológica dos discos ensaiados em todas as condições caracterizadas mostrou as várias etapas da formação de um filme óxido compacto na superfície tribológica, são elas:
 - a. Formação de trincas na camada superdeformada;
 - b. Destacamento de material do disco;
 - c. Produção de debris metálicos deformados plasticamente;

- d. Cominuição dos debris metálicos deformados;
 - e. Oxidação dos debris;
 - f. Sinterização dos debris oxidados;
 - g. Formação de camadas de transferência compactas e contínuas.
- xiv. Não foi possível correlacionar a profundidade de camada superdeformada plasticamente com os resultados de coeficiente de atrito.
- xv. Não foi possível identificar com precisão a composição e estequiometria química da camada de transferência compacta, contínua e oxidada com as técnicas utilizadas.

Por fim, a técnica de caracterização da seção transversal (FIB) se mostrou muito importante para o estudo da gênese de camadas de transferência nas superfícies tribológicas. Esta técnica, no entanto, é de uso ainda restrito no Brasil como ferramenta de caracterização dentro da tribologia. Adicionalmente, a técnica apresenta dificuldades quanto à amostragem, tempo de preparação da seção, representativa da amostra (escala do corte da ordem de 20 μm) e custo.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Estudar efeito do tempo, carga, a caracterização de outras adições de meio interfacial, bem como estudar diferentes pares tribológicos.
- ii. Tendo em vista a escolha do FIB como técnica de caracterização, desenvolver corpos de prova tribológicos com dimensões e geometria compatíveis com a câmara do equipamento.
- iii. Caracterizar via microscopia eletrônica de transmissão a composição química e cristalografia da camada de transferência, e dos debris coletados na pista.
- iv. Desenvolver uma técnica metalográfica e de menor custo para a observação das seções transversais usando microscópios eletrônicos de varredura convencionais. Com aumento expressivo da representatividade da área observada em relação àquela observada em FIB.

BIBLIOGRAFIA

ABASSI, S. et al. A study of airborne wear particles generated from organic railway brake pads and brake discs. **Wear**, n.273, 2011. 93-99.

BETTGE, D.; STRACEVIC J. Topographic properties of the contact zones of wear surfaces in disc brakes, **Wear**, n. 254, 2003, 195–202.

BLAU, P. J. The significance and use of the friction coefficient. **Tribology International**, n. 34, 2001. 585-591.

BLAU, P. J.; MEYER III, H. M. Characteristics of wear particles produced during friction tests of conventional and unconventional disk brake materials. **Wear**, n. 255, 2003. 1261-1269.

BLAU, P. J. **Friction Science and Technology**: from concepts to applications. 2^a. ed. CRC Press, 2008.

BNDES. **Indústria do cobre**. Agosto de 1997. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/cobre.pdf - Acessado em Outubro de 2013.

CDA Copper Development Association Inc. <http://www.copper.org/environment/impact/copper-brake.html>. Acessado em Outubro de 2013.

CHO M. H. et al. Tribological study of gray cast iron with automotive brake linings: The effect of rotor microstructure. **Tribology International**. n. 36, 2003. 537-545.

CZICHOS, H. Systems approach to wear problems. In: Peterson, M. B.; Winner, W. O. Wear control handbook. **American Society of Mechanical Engineers**, 1980, 17-34.

DENIER VAN DER GON, H. et al. A revised estimate of copper emissions from road transport in UNECE-Europe and its impact on predicted copper concentrations. **Atmospheric Environment**, n. 41, 2007. 8697-8710.

EMGE, A. et al. The effect of sliding velocity on the tribological behavior of copper. **Wear**, n. 263, 2007. 614-618.

ERIKSSON, M. **Friction and contact phenomena of disc related to squeal**. Tese (Doutorado). Faculty of Science and Technology. Uppsala University. Uppsala, Suécia, 2000.

ERIKSSON, M.; LORD, J.; JACOBSON, S. Wear and contact conditions in brake pads: dynamical in situ studies of pad on glass. **Wear**, n. 249, 2001. 272-278.

ESPOSITO, A.; THROWER, J. **Machine Design**, Delmar Publishers Inc., 1999

FRAS-LE. Light vehicle: Technical manual n° 5356. 2011.
http://wiz.pmweb.com.br/wiz_randon/mod_Site/_files/5356-Manual%20Linha%20Leve%20Ingles.pdf. Acessado em Outubro de 2013.

GLAESER, W. A. **Characterization of tribological materials**. Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1993.

GODET, M. The third-body approach: A mechanical view of wear. **Wear**, n. 100, 1984. 437-452.

HINRICHS, R. et al. A TEM snapshot of magnetite formation in brakes: The role of the disc's cast iron graphite lamellae in third body formation. **Wear**, n. 270, 2011. 365–370.

HIRATSUKA, K.; MURAMOTO, K. Role in wear particles in severe-mild transition. **Wear**, n.259, 2005. 467-476.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. Cambridge: Butterworth-Heinemann, 1992.

JACKO, M. G.; TSANG, P. H. S.; RHEE, S. K. Automotive friction materials evolution during the past decade. **Wear**, n. 100, 1984. 503-515.

JIANG J. et al. The role of triboparticulates in dry sliding wear. **Tribology International**, n. 31. 1998. 245-256.

JOST, H. P. Tribology – origin and future. **Wear**, n. 136, 1990. 1-17.

KATO, H. Severe-mild wear transition by supply of oxide particles on sliding surface. **Wear**, n. 225, 2003. 426-429.

KATO, H.; KOMAI, K. Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces. **Wear**, n. 262, 2007. 36 – 41.

KATO, H. Effects of supply of fine oxide particles onto rubbing steel surfaces on severe–mild wear transition and oxide film formation. **Tribology International**, n. 41, 2008. 735 - 742.

KATO, K. Wear in relation to friction – a review. **Wear**, n. 241, 2000. 151 – 157.

KUKUTSCHOVÁ J. et al. Wear mechanism in automotive brake materials, wear debris and its potential environmental impact. **Wear**, n. 267, 2009. 807–817.

KUKUTSCHOVÁ J. et al. On airborne nano/micro-sized wear particles released from low-metallic automotive brakes. **Environmental Pollution**, n. 159, 2011. 998-1006.

LEI, B. et al. New insights into the microstructure of the friction surface layer of C/C composites. **Carbon**, n. 49, 2011. 4554-4562.

OSTERMEYER, G. P. On the dynamics of the friction coefficient. **Wear**, n. 254, 2003. 852–858.

ÖSTERLE, W. et al. 2001. **Wear**, n. 251, 2001. 1469-1476.

ÖSTERLE, W.; URBAN, I. Friction layers and friction films on PMC brake pads. **Wear**, n. 257, 2004. 215-226.

ÖSTERLE, W.; URBAN, I. Third body formation on brake pads and rotors. **Tribology International**, n. 39, 2006. 401-408.

ÖSTERLE, W. et al. A comprehensive microscopic study of third body formation at the interface between a brake pad and brake disc during the final stage of a pin-on-disc test. **Wear**, n. 267, 2009. 781-788.

ÖSTERLE, W. et al. On the role of copper in brake friction materials. **Tribology International**, n. 43, 2010. 2317-2316.

ÖSTERLE, W. et al. Verification of nanometre-scale modelling of tribofilm sliding behaviour. **Tribology International**, 2013. 155 - 162.

ÖSTERLE, W.; DMITRIEV, A. I. Functionality of conventional brake friction materials - Perceptions from findings observed at very different length scales. **Wear**, n. 271, 2011. 2198 - 2207.

ÖSTERLE, W.; DMITRIEV, A. I.; KLOß, H. Possible impacts of third body nanostructure on friction performance during dry sliding determined by computer

simulation based on the method of movable cellular automata. **Tribology International**, n. 48, 2012. 128-136.

ÖSTERLE W. et al. Verification of nanometre-scale modelling of tribofilm sliding behaviour, **Tribology International**, n. 62, 2013. 155-162.

PADGURSKAS, J. et al. Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles. **Tribology International**, n. 60, 2013. 224-232.

RUSKA, E. 1931: Físico alemão cria microscópio eletrônico. 09/03/2014 **Deutsche Welle**. Entrevista concedida a Leipert, Stefanie.

SANDERS P. G. et al. Airborne brake wear debris: Size distributions, composition, and a comparison of dynamometer and vehicle tests. **Environmental Science and Technology**, n. 37, 2003. 4060-4069.

SASADA, T. Fundamental analysis of the “Adhesive Wear” of metals: severe and mild wear, **Proceedings of the JSLE International Tribology Conference**, 1985. 623-628.

SINÁTORA, A. **Tribologia: Um resgate histórico e o estado da arte**. Universidade de São Paulo, 2005

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 3^a. ed. Elsevier Inc., 2005.

VIÁFARA C.C.; SINÁTORA, A. Unlubricated sliding friction and wear of steels: An evaluation of the mechanism responsible for the T1 wear regime transition, **Wear**, N. 271, 2011. 1689-1700.

VOLKERT, C. A.; MINOR, A. M. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. **MSR Bulletin**, n. 32, 2007. 389-399.

WANG, X. L. et al. Study on Antiwear and Repairing Performances about Mass of Nano-Copper Lubricating Additives to 45 Steel. **Physics Procedia**, n.50, 2013. 466 – 472

WAHLSTRÖM, J. **A study of airborne wear particles from automotive disc brakes**. Tese (Doutorado) – Department of Machine Design. Royal Institute of Technology. Estocolmo, Suécia, 2011.

WIRTH, A.; EGGLESTON, D.; WHITAKER, R. A fundamental tribochemical study for the third body layer formed during automotive friction braking. **Wear**, n.179, 1994. 75-81.

YU, H.-L. et al. Tribological Properties and lubrication mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, n. 18, 2008. 636-641.

9 ANEXO – Certificados de análise dos meios interfaciais (Cu400m, Cu20m, Cu50n e Mag50n) fornecidos pela Sigma Aldrich.

Certificate of Analysis

SIGMA-ALDRICH

Product Name Copper,
powder, <425 µm, 99.5% trace metals basis
Product Number 266086
Product Brand ALDRICH
CAS Number [7440-50-8](#)
Molecular Formula Cu
Molecular Weight 63.55

TEST**APPEARANCE****TRACE ANALYSIS, ICP****ICP ASSAY****PARTICLE SIZE****MEASUREMENTS****PURITY****QUALITY CONTROL****ACCEPTANCE DATE****SPECIFICATION**COPPER-COLORED CRYSTALLINE
POWDER6000 PPM (MAXIMUM) TOTAL
METALLIC IMPURITIES

CONFIRMS COPPER COMPONENT.

-40 MESH AVERAGE PARTICLE SIZE

AND/OR

APPROVED JUNE 13, 1996 JSB

PURITY BASED ON TRACE METALS
ANALYSIS**LOT 14407LEV RESULTS**COPPER-COLORED CRYSTALLINE
POWDER

TRACE ELEMENTS IN PPM

CA 24 FE 19 NA 13 MG 4 B 2

CONFIRMS COPPER COMPONENT

-40/+100 MESH = 96.6% *

>99.5% BASED ON TRACE METAL
ANALYSIS

* SUPPLIER DATA

* SUPPLIER DATA

* SUPPLIER DATA

OCTOBER 2006

Barbara Rajzer, Supervisor
Quality Control
Milwaukee, Wisconsin USA

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name:

Copper - powder (spheroidal), 14-25 µm, 99%

Cu

Product Number: 326453
Batch Number: MKBP6506V
Brand: ALDRICH
CAS Number: 7440-50-8
MDL Number: MFCD00010965
Formula: Cu
Formula Weight: 63.55 g/mol
Quality Release Date: 08 JUL 2013

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Very Dark Orange and Faint Red to Dark Red and Faint Brown to Dark Brown and Dark Red-Orange	Dark Brown
Appearance (Form)	Powder	Powder
ICP Major Analysis Confirms Cu Component	Confirmed	Confirmed
Average Particle Size	14 - 25 micron	19 micron
Complexometric EDTA	≥ 98.5 %	98.6 %

Jamie Gleason, Manager
Quality Control
Milwaukee, Wisconsin US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name:

Copper - nanopowder, 40-60 nm particle size (SAXS), 99.9% trace metals basis

Product Number: 774111
Batch Number: MKBN8930V
Brand: ALDRICH
CAS Number: 7440-50-8
Formula: Cu
Formula Weight: 63.55 g/mol
Quality Release Date: 12 MAR 2013
Recommended Retest Date: MAR 2015

Cu

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Brown to Very Dark Brown and Red to Very Dark Red and Red-Brown and Very Dark Red-Brown and Black	Very Dark Brown
Appearance (Form)	Powder	Powder
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure	Conforms
Particle Size 40-60 nm (SAXS)	Confirmed	Confirmed
Oxygen	≤ 10 %	2 %
Trace Metal Analysis	≤ 2000.0 ppm	465.8 ppm
Aluminum (Al)		156.3 ppm
Calcium (Ca)		4.4 ppm
Chromium (Cr)		7.1 ppm
Iron (Fe)		84.9 ppm
Magnesium (Mg)		0.6 ppm
Manganese (Mn)		1.6 ppm
Sodium (Na)		0.2 ppm
Nickel (Ni)		99.4 ppm
Lead (Pb)		14.2 ppm
Tin (Sn)		38.5 ppm
Titanium (Ti)		1.3 ppm
Vanadium (V)		8.3 ppm
Zinc (Zn)		49.1 ppm
Purity	Meets Requirements	Meets Requirements
99.9% Based On Trace Metals Analysis		

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Number: 774111
Batch Number: MKBN8930V

Test	Specification	Result
Recommended Retest Period 2 years	-----	-----

Jamie Gleason, Manager
Quality Control
Milwaukee, Wisconsin US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name:

Iron(II,III) oxide - nanopowder, <50 nm particle size (TEM), ≥98% trace metals basis

Product Number: 637106
Lot Number: MKBK2270V
Brand: ALDRICH
CAS Number: 1317-61-9
MDL Number: MFCD00011010
Formula: Fe₃O₄
Formula Weight: 231.53 g/mol
Quality Release Date: 19 MAR 2012

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Black	Black
Appearance (Form)	Powder	Powder
Titration by Na ₂ S ₂ O ₃ % Fe		69.4 %
Size	≤ 50 nm	< 50 nm
ICP Major Analysis Confirms Iron Component	Confirmed	Conforms
Trace Metal Analysis	≤ 20000.0 ppm	1844.4 ppm
Aluminum (Al)		197.8 ppm
Calcium (Ca)		600.8 ppm
Chromium (Cr)		74.0 ppm
Magnesium (Mg)		72.0 ppm
Manganese (Mn)		642.5 ppm
Nickel (Ni)		30.4 ppm
Sodium (Na)		128.0 ppm
Titanium (Ti)		34.1 ppm
Vanadium (V)		8.3 ppm
Zinc (Zn)		56.5 ppm
Purity	Conforms	Conforms
98.0% Based On Trace Metals Analysis

Jamie Gleason, Manager

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Number: 637106
Lot Number: MKBK2270V

Quality Control
Milwaukee, Wisconsin US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.