



Mariana Borges da Silva Santos

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS AUTO-LUBRIFICANTES PARA VEDANTES DE BORRACHA EM COMPONENTES BIOMÉDICOS

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra
para cumprimento dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Setembro 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Mariana Borges da Silva Santos

Desenvolvimento de revestimentos auto-lubrificantes para vedantes em borracha de componentes biomédicos

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Orientador(es):
Prof. Doutor Albano Cavaleiro
Eng^a Ana Manaia

Coimbra, 2014

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com:

Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra



Instituto Pedro Nunes



IPN

INSTITUTO PEDRO NUNES

ASSOCIAÇÃO PARA A INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.

Agradecimentos

A realização deste projeto ao longo do último ano não teria sido possível sem o apoio de várias pessoas e instituições, aos quais deixo desde já o maior agradecimento.

Em primeiro lugar ao Prof. Albano Cavaleiro e à Eng^a Ana Manaia por todo o apoio dado ao longo do ano, sobretudo nas situações que se demonstraram mais complicadas para mim no decorrer do trabalho. Gostaria de lhes agradecer toda a orientação dada, as críticas feitas e o conhecimento transmitido que me ajudou a conseguir alcançar os objetivos. Agradeço também a toda a equipa do LED&MAT, do IPN, por me terem recebido tão bem, por tudo o que me foram transmitindo e pela constante ajuda na realização dos ensaios.

Em segundo, e não menos importante gostava de deixar um obrigada muito especial a todos aqueles que estiveram comigo desde sempre e que marcaram a minha vida. Não esqueço também todos os que ao longo destes últimos cinco anos se cruzaram comigo, marcando a minha vida académica nesta segunda casa, a cidade dos Estudantes.

Não me posso esquecer da minha família de praxe, que sempre tentei orgulhar e que sempre, sem exceção, tanto me orgulhou. O meu obrigado à melhor madrinha que poderia ter tido, a Margarida, pela sempre presença nos momentos mais importantes, por todas as aventuras que vivemos e sobretudo pela amizade que fomos construindo! Ao meu padrinho Fox e ao Kiko, por toda a ajuda, sobretudo no meu ano de caloiria, e pela amizade que sempre tiveram para comigo. À minha afilhada, a Julinha, por todo o carinho que sempre demonstrou, por estar sempre presente e, por mesmo saindo do curso, nunca se ter esquecido de mim! À Pati e à Gi, pelos momentos que passámos juntas e por sempre terem tomaram conta da criança com muita amizade, apesar do pouco tempo que passámos juntas neste curso!

Desde o primeiro dia em Coimbra que me lembro de quase todos eles e, recuando no tempo, sei que estiveram presentes em todos os momentos mais importantes e marcantes da minha vida académica, sobretudo neste último ano. Um gigante obrigada à Natasha, Ritinha, Tomé, Baptiste e Devesa, por tudo aquilo que já construámos e vivemos juntos (que nunca seja esquecido). Cada um de vocês é muito importante e levo-vos comigo prá vida!

Ao Hotberg e às minhas colegas de casa, que se tornaram amigas, agradeço por me terem aturado durante os quatro anos em que partilhámos todos os dias, tantos momentos juntas! Por fim, ao GC+GH, ao #410, às Fofuckas e ao RdB onde foi sempre possível encontrar um sorriso, um carinho, uma gargalhada e, sobretudo amigos que nunca esquecerei. Todos aqui referidos foram dos mais importantes nesta aventura!

Tenho ainda que agradecer às minhas mães adotivas, que ganhei ao vir estudar para Coimbra, por todo o carinho que sempre tiveram comigo e a todos os meus pequis que, apesar de acharem que já sou muito velha, fazem dos meus verões os melhores de sempre. Marta, Inês, Margarida, Diogo, João e todos os outros, vocês são maravilhosos!

Obrigada ao melhor irmão, o Rodrigo, por todos os momentos de boa disposição que proporciona constantemente mas sobretudo, pelo carinho e amizade que foi sempre demonstrando ao longo destes últimos 17 anos!

Para terminar, a todos os meus avós que desde sempre tanto me ajudaram e apoiaram e por todos os mimos que recebia quando voltava a casa aos fins-de-semana, nos últimos anos. Por último, mas não menos importante, o maior obrigada aos meus pais por todos os valores que desde sempre me ensinaram e me foram transmitindo, por fazerem sempre tudo aquilo que estava ao alcance de forma a proporcionar-me o melhor, por acreditaram em mim em todos os momentos e por todo o apoio dado ao longo da minha vida!

“Cuida el presente, porque en el viviras el resto de tu vida”

Resumo

No âmbito dos materiais biomédicos que utilizam a borracha como vedante, é importante que a função que estes apresentam de estancar líquidos não seja perdida, mas atuem de forma eficaz, demonstrando um baixo coeficiente de atrito durante o contacto com outra superfície. É então que surge este projeto e a ideia de aplicar um revestimento fino auto-lubrificante sobre as borrachas de modo a melhorar a sua ação, como no caso da aplicação em seringas.

Foram realizadas diferentes deposições de revestimentos WS_2C sobre vários substratos, metálicos (aço, alumínio e silício) e não metálicos (borracha NBR), de modo a otimizar a adesão e as características de auto lubrificação do revestimento, estudando também as suas principais propriedades.

As deposições realizadas partiram de uma condição de revestimentos já estudada e pretendeu otimizar-se a adesão ao substrato fazendo variar-se duas condições: o valor da polarização da limpeza e a espessura da intercamada.

Relativamente aos resultados, e uma vez que as características dos vários revestimentos não diferem muito entre si, é notório que estes são muito semelhantes, tanto relativamente a composição química e estrutural, como a propriedades mecânicas e tribológicas.

Palavras-chave: Dicalcogenetos de metais de transição; Revestimentos auto-lubrificantes; Baixo atrito; Revestimentos de borrachas; Pulverização catódica.

Abstract

In the context of biomedical materials that use rubber as a sealant, it is very important that the function of stopping liquids is not lost, but they should act effectively, with low friction during contact with another surface. This study comes with a idea of applying a thin self-lubricating coating on the rubbers, in order to improve their action, as it appends in the use of syringes.

WS₂C coatings was deposited on various metallic substrates (steel, aluminum and silicon) and non-metallic (rubber NBR), in order to optimize the adhesion and their self-lubricating characteristics, studying their main properties.

A previously studied WS₂-based film was selected and the following conditions for achieving improved adhesion were optimized: the substrate bias etching value and the thickness of interlayer.

Regarding the results, since the characteristics of the various coatings do not differ too much, they have similar chemical composition and structure as well as mechanical and tribological properties.

Keywords: Transition metal dichalcogenide; Self-lubricating coatings; Low friction; Rubber coatings; Sputtering.

Lista de Acrónimos

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*

IPN – Instituto Pedro Nunes

MEV - Microscopia Eletrónica de Varrimento

NBR – *Nitrile Butadiene Rubber*

PC – Pulverização Catódica

PVD – *Physical Vapor Deposition*

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura do WS2. Adaptada de [11].	6
Figura 2 – Esquema representativo do processo de sputtering, no geral. Adaptado de [20].	9
Figura 3 – Esquema representativo do processo de sputtering, especificamente o deste projeto [24].	11
Figura 4 – Copolimerização dos monómeros, respetivamente, de butadieno com acrilonitrilo, dando origem à estrutura de NBR [25].	12
Figura 5 – Fotografia do equipamento utilizado no processo de deposição, situado no IPN [19].	18
Figura 6 – Aparelho que permite a realização do teste da calote.	22
Figura 7 - Esquema representativo do perfil obtido depois do ensaio e os parâmetros para determinação da espessura [31].	23
Figura 8 – Aparelho que permite a realização do ensaio de indentação deslizante.	24
Figura 9 – Esquema representativo do ensaio de scratch [32].	25
Figura 10 – Microscópio ótico utilizado para obtenção de diferentes micrografias.	26
Figura 11 – Equipamento de MEV utilizado no projeto.	27
Figura 12 – Esquema representativo do ensaio de pino disco [36].	28
Figura 13 – Protótipo utilizado para realização dos ensaios.	29
Figura 14 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 01.	34
Figura 15 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 02.	34
Figura 16 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 03.	34
Figura 17 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 04.	34
Figura 18 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 05.	34
Figura 19 – Micrografia de uma zona revestida da amostra de NBR, revestida sob condição 01.	35
Figura 20 - Micrografia de uma zona revestida da amostra de NBR, revestida sob condição 04.	35
Figura 21 – Micrografia de uma zona não revestida da amostra de NBR.	35
Figura 22 – Micrografia de uma zona de transição entre parte revestida e não revestida, da amostra revestida sob condição 01.	35

Figura 23 – Micrografias de um corte transversal na amostra de aço, revestida sob condição de deposição 02, em que da imagem superior para a inferior há uma ampliação da zona de revestimento.....	36
Figura 24 - Micrografias de um corte transversal na amostra de Al, revestida sob condição de deposição 02, em que da imagem superior para a inferior há uma ampliação da zona de revestimento.....	37
Figura 25 – Micrografia de um corte transversal da amostra de NBR revestida, sob condição de deposição 02.	37
Figura 26 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 01.	39
Figura 27 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 02.	39
Figura 28 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 03.	39
Figura 29 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 04.	39
Figura 30 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 05.	39
Figura 31 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 01.	41
Figura 32 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 02.	41
Figura 33 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 03.	41
Figura 34 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 04.	41
Figura 35 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 05.	42
Figura 36 - Micrografia de uma indentação completa, relativa à amostra de aço D2 revestida sob condição 01.	42
Figura 37 – Gráfico relativo aos ensaios em que se utilizou discos de NBR revestidos contra pino de aço não revestido.....	44

Figura 38 – Gráfico relativo aos ensaios em que se utilizou discos de NBR revestidos contra pino de Al não revestido.	45
Figura 39 - Pista de desgaste (parte mais clara da micrografia) na superfície da NBR revestida, criada com o pino de aço.....	46
Figura 40 - Pista de desgaste (parte mais clara da micrografia) na superfície da NBR revestida, criada com pino de Al.	46
Figura 41- Pista de desgaste na superfície da NBR não revestida, criada com o pino de aço.	46
Figura 42 - Pista de desgaste na superfície da NBR não revestida, criada com o pino de Al.....	46
Figura 43 - Superfície do pino de aço, que esteve em contacto com a pista de NBR revestida.	46
Figura 44 - Superfície do pino de Al, que esteve em contacto com a pista de NBR revestida.	46
Figura 45 - Superfície do pino de aço, que esteve em contacto com a pista de NBR não revestida.	47
Figura 46 - Superfície do pino de Al, que esteve em contacto com a pista de NBR não revestida.	47
Figura 47 - Gráfico relativo aos ensaios em que se utilizou discos de aço revestidos contra pino de NBR não revestido.	48
Figura 48 - Gráfico relativo aos ensaios em que se utilizou discos de Al revestidos contra pino de NBR não revestido.	48
Figura 49 - Pista de desgaste (parte mais clara da micrografia) na superfície do disco de aço revestido, criada com pino de NBR.....	49
Figura 50 - Pista de desgaste (parte mais clara da micrografia) na superfície do disco de Al revestido, criada com pino de NBR.	49
Figura 51 - Pista de desgaste na superfície do disco de aço não revestido, criada com pino de NBR.	49
Figura 52 - Pista de desgaste na superfície do disco de Al não revestido, criada com pino de NBR.	49
Figura 53 - Superfície do pino de NBR, que esteve em contacto com a pista de aço revestida.	49

Figura 54 - Superfície do pino de NBR, que esteve em contacto com a pista de Al revestida.	49
Figura 55 - Superfície do pino de NBR, que esteve em contacto com a pista de aço não revestida.	50
Figura 56 - Superfície do pino de NBR, que esteve em contacto com a pista de Al não revestida.	50
Figura 57 – Micrografia de uma zona da pista de desgaste na amostra de NBR revestida, em que o pino utilizado para provocar o desgaste foi de Al.	51
Figura 58 – Espetro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 57.	51
Figura 59 – Espetro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 57.	52
Figura 60 – Espetro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 57.	52
Figura 61 - Micrografia de uma zona da pista de desgaste na amostra de NBR revestida, em que o pino utilizado para provocar o desgaste foi de aço.	53
Figura 62 – Espetro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 61.	54
Figura 63 - Espetro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 61.	54

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Dimensões dos quatro alvos utilizados das deposições.....	16
Tabela 2 – Diferentes tipos de amostras existentes e utilizadas como substratos nas deposições.....	17
Tabela 3 – Dimensões de cada substrato existente.....	17
Tabela 4 – Condições utilizadas na deposição do revestimento.....	20
Tabela 5 – Condições que foram variadas a partir do revestimento otimizado e que dão nome às diferentes deposições, associando-se a cada uma destas um código que será utilizado sempre a partir deste ponto.....	20
Tabela 6 – Apresentação dos ensaios realizados e respetiva propriedade avaliada e amostra onde é realizado.....	21
Tabela 7 – Condições utilizadas nos diferentes conjuntos de ensaios de pino disco. ...	29
Tabela 8 – Composição química do revestimento WS ₂ otimizado.....	32
Tabela 9 - Valores obtidos para a espessura do revestimento, associado a cada amostra de aço M2, em que os valores das variáveis x e y foram retirados numa micrografia do microscópio ótico com ampliação de 20x.	38
Tabela 10 - Valores determinados, por visualização no microscópio ótico, para a Lc de cada amostra. A cada um dos valores está associado um erro de $\pm 2N$	40
Tabela 11 - Valores obtidos para o coeficiente de atrito, nos ensaios em que se utilizou discos revestidos de NBR contra pinos de aço ou alumínio não revestidos.	44
Tabela 12 - Valores obtidos para o coeficiente de atrito, nos ensaios em que se utilizou discos revestidos de aço ou Al contra pinos de NBR não revestidos.....	47

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Acrónimos	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Índice	xiii
CAPÍTULO 1.....	1
1.1. Motivação / Objetivos	2
1.2. Organização da dissertação.....	4
1.3. Revestimentos Auto Lubrificantes - WS ₂	4
1.4. Pulverização Catódica.....	7
1.5. Borracha de acrilonitrilo butadieno – NBR.....	12
CAPÍTULO 2.....	15
2.1. Materiais.....	16
2.1.1. Alvos	16
2.1.2. Substratos.....	16
2.2. Método de Deposição	18
2.2.1. Equipamento de Deposição	18
2.2.2. Procedimento de Deposição	19
2.3. Técnicas de Caracterização.....	21
2.3.1. Teste da Calote	21
2.3.2. Indentação Deslizante	23
2.3.3. Microscopia Ótica.....	25
2.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento	26

2.3.5. Teste de Deslizamento Unidirecional	28
Capítulo 3.....	31
3.1. Introdução	32
3.2. Superfície e Morfologia	32
3.3. Espessura	38
3.4. Adesão	40
3.5. Caracterização Tribológica	43
Conclusões.....	55
Referências Bibliográficas.....	57

CAPÍTULO 1
Introdução

Neste capítulo é feita uma contextualização aos principais temas que estão na base do desenvolvimento deste projeto, referindo os pontos fundamentais, bem como os objetivos da dissertação apresentada.

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Motivação / Objetivos

O mundo dos biomateriais, relacionado com os dispositivos médicos e tal como o conhecemos hoje em dia, existe graças a uma grande evolução que decorreu ao longo das últimas décadas e permitiu ligar as ciências básicas, como Química e Biologia, às áreas da Medicina e da Engenharia. Há cerca de 60 anos atrás não se conhecia o termo biocompatibilidade, não existiam fabricantes da maioria dos dispositivos médicos hoje fabricados e muito menos se pensava vir a criar uma área do saber relacionada com os biomateriais [1].

Biomaterial define-se como um material não viável utilizado num dispositivo médico, que se destina a interagir com diferentes sistemas biológicos e é capaz de fornecer estrutura e/ou função ao local ou material onde é colocado. Na maioria das aplicações médicas, os biomateriais não são utilizados isoladamente mas integrados em dispositivos e podem ser de diferente natureza, como polímeros, cerâmicos, metais ou uma combinação destes [1] [2].

Este projeto de tese de mestrado surge então no contexto do mundo dos materiais biomédicos que têm por base os biomateriais poliméricos, que utilizam a borracha para vedar fluidos em zonas de contato deslizante e onde se podem incluir diferentes dispositivos médicos, como por exemplo, seringas, cateteres, tubos ou sacos sanguíneos.

São sobretudo as seringas a aplicação fulcral deste trabalho, por serem um dispositivo muito utilizado no dia-a-dia dos hospitais, com variados fins e portanto em constante evolução. A primeira seringa foi criada em 1853 por Alexander Wood, que a partir de um protótipo muito rudimentar acrescentou uma agulha e mais tarde uma escala graduada. Apenas mais tarde foi introduzido o êmbolo, de modo a impedir vazamentos do líquido e reduzir hipóteses de infeções. Este componente da seringa apresenta numa das extremidades uma cabeça de borracha, que é responsável pelo máximo controlo sobre possíveis perdas de líquido e se mostra o ponto central para o desenvolvimento deste projeto [3].

Neste caso específico, a investigação é focada em borrachas de acrilonitrilo butadieno (NBR), cujas características que serão expostas mais à frente neste Capítulo, permitem que estas possam ser escolhidas para serem empregues na aplicação acima referida.

Relativamente a esta aplicação, deverá ser possível garantir que a borracha consiga suportar as solicitações mecânicas a que está sujeita, sem prejudicar o papel importante das borrachas: funcionar como vedante e garantir estanqueidade. Então, em operações de deslizamento relativo entre partes será do maior interesse que estas borrachas exibam baixo coeficiente de atrito para facilitar esta operação.

É devido a este requisito de diminuição do atrito que surge a ideia de aplicar um revestimento fino auto-lubrificante sobre a borracha de modo a avaliar o seu comportamento mecânico com o objetivo de melhorar as condições de funcionamento em serviço. Assim, o objetivo principal deste projeto é o desenvolvimento e otimização da adesão de revestimentos finos de bissulfureto de tungsténio, dopado com carbono, depositados pelo método de pulverização catódica, frequentemente denominado por *sputtering*, sobre diferentes substratos e posterior caracterização dos mesmos. Esta técnica, que será apresentada a seguir, teve um grande desenvolvimento nas últimas décadas, tornando-se assim uma das mais utilizadas para deposição de alguns dos mais importantes revestimentos industriais [4].

O revestimento utilizado nas cinco deposições realizadas, não só sobre substratos de NBR, mas também sobre aço, alumínio (Al) e silício (Si), tem origem num revestimento de WS_2C anteriormente estudado, cujas propriedades são já conhecidas. Relativamente a este projeto, as condições utilizadas na deposição do revestimento foram as mesmas da deposição do revestimento otimizado, sendo apenas alterados dois parâmetros fundamentais: o valor da polarização durante o processo de limpeza e durante o processo de deposição da intercamada, de modo a cumprir-se o objetivo de otimizar a adesão do revestimento ao substrato.

Os substratos metálicos foram selecionados pois são os geralmente utilizados nas técnicas de caracterização, sendo por isso úteis para a otimização da deposição e caracterização do revestimento. Só após esta validação, o revestimento será validado para aplicações em substratos de NBR, utilizados para o fim proposto neste projeto.

Capítulo 1 - Introdução

1.2. Organização da dissertação

A presente dissertação é constituída por três capítulos fundamentais, que funcionam como fio condutor de todo o trabalho realizado, levando no final a uma conclusão geral acerca do tema proposto e possíveis trabalhos futuros.

No Capítulo 1, referente à Introdução, são apresentados os temas principais do projeto, que surgem a partir do título deste “Desenvolvimento de revestimentos auto-lubrificantes para vedantes em borrachas em componentes biomédicos”. Aqui é feita referência aos revestimentos auto-lubrificantes, suas aplicações e propriedades e, especificamente, ao escolhido para este projeto o bissulfureto de tungstênio modificado; ao processo de modificação da superfície e ao modo como o revestimento foi depositado sobre os diferentes substratos, bem como ao principal substrato utilizado neste projeto, a borracha NBR, fazendo referência ao modo de preparação e principais características.

No Capítulo 2 – Materiais e Métodos são apresentadas as principais características dos alvos, utilizados no processo de pulverização catódica, e dos restantes substratos, que após deposição deram origem às amostras que foram posteriormente testadas, cujas técnicas utilizadas são também aqui referidas.

No Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados há uma conjugação de todos os resultados, referentes aos ensaios realizados, como análise da superfície e morfologia da NBR, espessura e adesão do revestimento e, por fim, caracterização tribológica. Estes permitem avaliar as principais características do revestimento e o seu comportamento quando depositado sobre diferentes substratos.

1.3. Revestimentos Auto Lubrificantes - WS₂

A resistência ao movimento relativo entre dois corpos sólidos, líquidos ou gasosos que se encontram em contacto, leva ao aparecimento de uma força, a que se chama força de atrito e que depende não só de propriedades intrínsecas do material, mas também de fatores específicos de ambas as superfícies em estudo, que levam ao desgaste antecipado das superfícies e falha precoce dos componentes.

É então que surge o processo de lubrificação, que pode ser definido como a redução de atrito entre duas superfícies que apresentam um movimento relativo e se encontram em estreita proximidade, através de mecanismos responsáveis pela diminuição das interações químicas e físicas entre estas. Assim, é criada uma fina película que tem a função de proteção contra possíveis danos criados, havendo diminuição do atrito e, por conseguinte, do desgaste ocorrido. O material utilizado para este fim, o lubrificante, pode ser uma substância sólida, líquida ou gasosa existente entre estas superfícies. Neste estudo, foi utilizado um lubrificante sólido, cujas principais características são a resistência mecânica, baixo coeficiente de atrito, estabilidade térmica, elevado coeficiente de viscosidade e resistência à corrosão [5] [6].

O revestimento utilizado neste trabalho é um filme fino de WS_2 dopado com carbono. Este é um material que se inclui no grupo dos dicalcogenetos de metais de transição, dos mais utilizados e com excelentes propriedades auto-lubrificantes, apresenta um peso molecular de aproximadamente 248 u.m.a., uma estrutura cristalina hexagonal e uma cor cinza prateado.

Acerca deste tipo de estrutura pode referir-se que esta é tipicamente uma estrutura em camadas. Cada conjunto de folhas encontra-se tripartido numa sequência S-W-S, ou seja, o átomo de metal, o tungsténio, encontra-se no centro e liga-se através de ligações covalentes aos átomos calcogenetos, neste caso o enxofre, dispostos nas camadas inferiores e superiores a este. O total dos vários conjuntos de folhas estão ligados por forças fracas de *van der Waals*, resultando numa baixa resistência mecânica entre as camadas e numa superfície com reduzido coeficiente de atrito [7] [8] [9] [10].

Capítulo 1 - Introdução

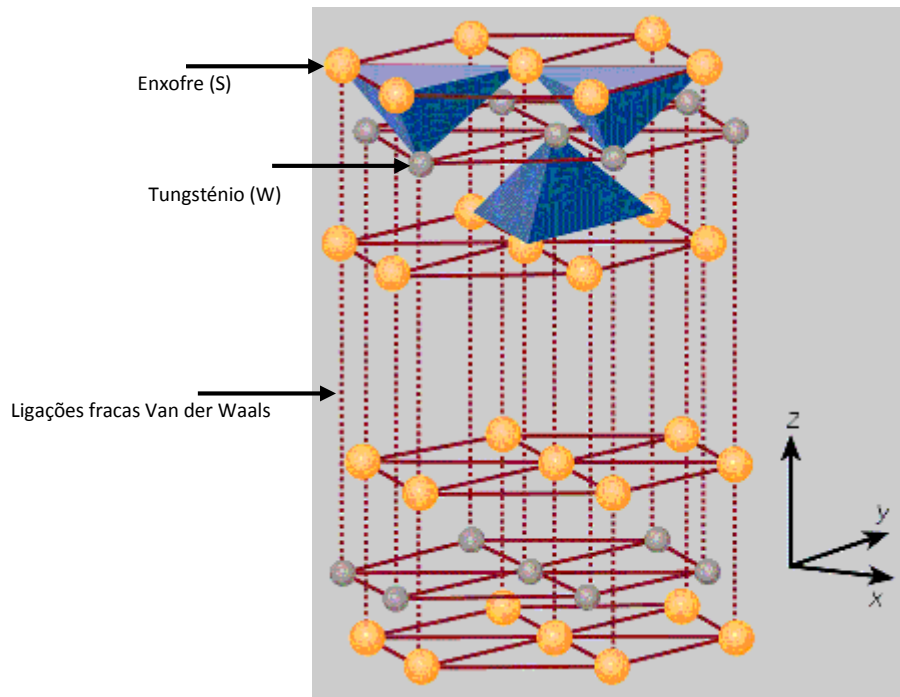


Figura 1 – Estrutura do WS₂. Adaptada de [11].

Este revestimento começou a ser desenvolvido, na década de 70, pela NASA, sendo a indústria aeroespacial, simultaneamente com a moldação de plásticos, robótica, indústria automóvel e militar e dispositivos médicos, as suas principais áreas de aplicação.

De entre as principais vantagens da sua utilização, destacam-se o facto de ser compatível com uma vasta gama de temperaturas e pressões atmosféricas; possuir o coeficiente de atrito da superfície onde é aplicado; não alterar a dureza do substrato onde é depositado; ser inerte, inorgânico e não tóxico; estável e, por isso, com uma ação eficaz no vácuo; aumentar a resistência ao desgaste; insolúvel em água; [7] [12] [13].

A deposição de revestimentos sobre substratos como polímeros ou borrachas requer uma atenção especial científica e tecnológica, sobretudo porque umas das três razões porque isto acontece, está intimamente relacionada com este trabalho: a valorização do comportamento tribológico [14].

1.4. Pulverização Catódica

A Engenharia de Superfícies é uma área que envolve alteração das propriedades da superfície de forma desejável, por processos de sobreposição ou de modificação da superfície. Nos últimos tempos tem havido uma grande evolução relativamente a alteração das propriedades da superfície, com o principal objetivo de melhorar o desempenho dos materiais quando utilizados nas mais diversas áreas [15].

Uma destas técnicas é a aplicação de revestimento sobre um substrato, em que são selecionados parâmetros específicos de deposição, de modo a que o “novo material” tenha propriedades desejadas e que dependem das propriedades individuais, mas também da interação entre revestimento e substrato.

A formação de um revestimento engloba, resumidamente as três seguintes fases, que podem ser mais ou menos distintas entre si:

- 1 – Síntese das espécies que se vão depositar;
- 2 – Transporte das espécies para o substrato;
- 3 – Deposição sobre o material e crescimento do filme.

Existe uma grande variedade de técnicas de deposição de revestimentos no mundo dos materiais, de entre as quais se destacam as técnicas de deposição física em fase de vapor (PVD) e deposição química em fase de vapor (CVD) como aquelas que têm tido um maior desenvolvimento nos últimos anos [16].

Neste trabalho, para deposição dos revestimentos de WS_2C nos diversos substratos, utilizou-se uma técnica que se inclui no grupo das técnicas de PVD e à qual se chama pulverização catódica ou *sputtering*. Esta técnica possui várias variantes, de entre as quais a referente a este trabalho é a pulverização catódica em corrente contínua, modo magnetron não balanceado em campo fechado.

A pulverização catódica é marcada por ser uma técnica bastante versátil e capaz de produzir filmes muito finos, da ordem dos nanómetros a alguns micrómetros, sendo que um dos seus objetivos é que estes consigam apresentar as propriedades físicas, químicas e funcionais pretendidas, num modo reproduzível. Neste processo intitula-se de substrato, o material sobre o qual se deposita o revestimento e, de alvo, o

Capítulo 1 - Introdução

componente da câmara onde se encontra o material que dá origem ao revestimento aplicado [16] [17].

O funcionamento desta técnica, que se realiza em vácuo, consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, que respetivamente representam o substrato e o alvo, formando-se entre estes uma descarga luminescente, o plasma. Perante estas condições existentes no interior da câmara de deposição, há um direcionamento dos iões originados pelo plasma no sentido do alvo e dos eletrões no sentido do substrato que ao colidirem com os átomos do gás, os ionizam positivamente. Assim, ocorre um bombardeamento destes iões com a superfície do alvo, que leva à ejeção dos seus átomos superficiais em todas as direções, por processos físicos de transporte do movimento linear. Estes vão-se depositar sobre os substratos existentes na câmara, que continuam a libertar eletrões responsáveis pela contínua ionização do gás, de modo a formar o revestimento [18].

Os gases mais utilizados para a ionização são os gases pesados, que apresentam um maior momento linear e maior capacidade de ionização quando chocam com o alvo e inertes, de modo a reduzir probabilidades de reações com outros iões. Assim, o mais comum e também o utilizado neste projeto é o Árgon (Ar^+) por apresentar bom rendimento a baixo custo, baixo peso atómico, elevada taxa de pulverização e elevada compatibilidade de massa com os materiais mais empregues nos revestimentos (Ti, Zr, Al, W) [18] [19].

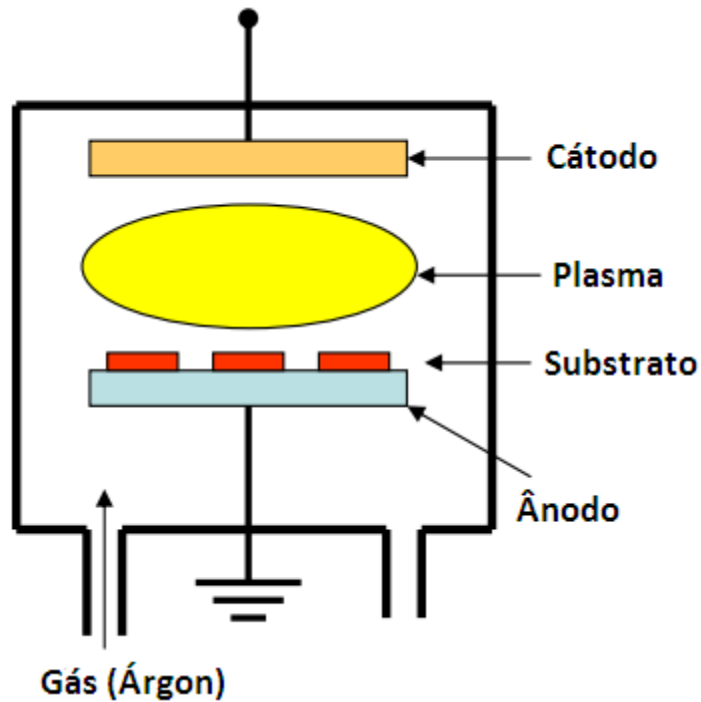


Figura 2 – Esquema representativo do processo de sputtering, no geral. Adaptado de [20].

Foi em meados do século XVIII, que se começou a perceber um novo processo, ao qual mais tarde se deu o nome de *sputtering*, mas que não despertou logo interesse pela comunidade. Este foi observado pela primeira vez em 1852, por Grove, como sendo algo indesejado (“efeito sujo”), durante a formação de filmes metálicos. Em 1877 foram feitas as primeiras deposições de revestimentos por esta técnica e em 1938 Berghaus patenteou o processo de deposição em fase de vapor assistido por plasma. Mais tarde, em 1953 tiveram início estudos mais detalhados sobre a técnica de *sputtering*, que permitiram que em 1960, Mattox lançasse esta técnica para o sector industrial. Em 1979 marca-se o início de um novo período relativamente à tecnologia de revestimento em vácuo, com a criação da patente do magnetron planar (por J. S. Chapin) e o *sputtering* torna-se a tecnologia de deposição mais importante para filmes finos [16] [21] [22].

Algumas das principais vantagens deste processo são:

1 – Elevada versatilidade, possibilitando a deposição de uma variada quantidade de filmes sobre diferentes tipos de substratos;

Capítulo 1 - Introdução

2 – Criação de menos resíduos, em comparação com outras técnicas mais tradicionais de deposição de filmes finos;

3 – Possibilidade de trabalhar num meio com temperatura e pressão muito reduzidas, formando materiais com elevada pureza;

4 – Melhoria da propriedade de adesão do filme ao substrato;

5 – Reprodutibilidade, pelo facto das condições de deposição puderem ser bem controladas e por isso repetidas várias vezes;

6 – Uniformização da espessura do revestimento, graças à possibilidade de rotação do porta-substrato relativamente à fonte de vapor.

Muitos dos problemas que esta técnica apresentou ao longo do tempo já foram sendo superados, contudo é importante centrar atenção em aspetos que poderão ser melhorados como, maiores taxas de deposição, melhores propriedades do filme criado, aumento das zonas da superfície capazes de serem revestidas ou estabilização do processo reativo de deposição. Este processo é considerado bastante desafiante, havendo portanto ainda muitos passos a serem alcançados [18] [19] [21] [23].

Existem diversas variações desta técnica, contudo vai ser apenas focada a técnica de *sputtering* em corrente contínua, modo magnetron, não balanceado em campo fechado, que foi a utilizada neste trabalho. A Figura 2 apresenta a configuração esquemática deste tipo de deposição, onde é possível observar os quatro alvos dispostos na periferia com quatro magnetes, que permitem criar linhas de campo polarizadas fechando o campo magnético entre os magnetrons. O substrato encontra-se no centro da câmara e os eletrões estão confinados a esse espaço, havendo por isso uma maior ionização que leva a revestimentos mais densos, com maior dureza e melhores propriedades de adesão [24].

Para se conseguir depositar o filme de WS₂C sobre os substratos, utilizou-se a pulverização catódica, com alvos compostos de WS₂ e alvos de C para deposição do filme e um alvo de Cr para produção da intercamada.

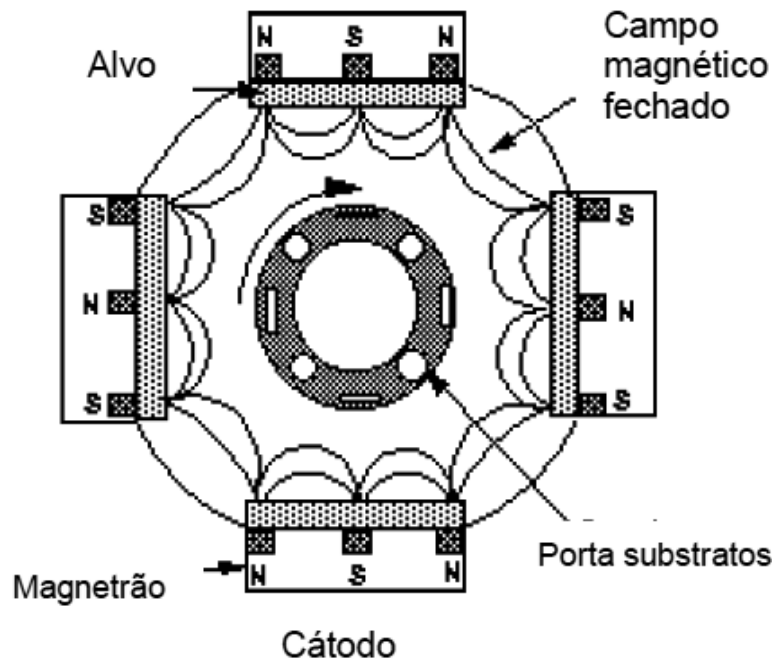


Figura 3 – Esquema representativo do processo de sputtering, especificamente o deste projeto [24].

Este método que utiliza uma fonte magnetron surge na tentativa de melhorar algumas das limitações que a técnica de pulverização catódica apresenta, conseguindo-se assim melhorar baixas taxas de deposição e elevada temperatura do substrato. Os magnetrons utilizados criam um campo magnético paralelo ao alvo e fazem com que os elétrons secundários percorram trajetórias helicoidais, havendo um aumento da probabilidade de ionização. A grande desvantagem do magnetron é a concentração de plasma numa zona reduzida e específica da superfície do alvo, sendo apenas utilizado 25-30% da superfície total deste. A principal vantagem da aplicação de uma corrente contínua é uma maior eficiência na deposição dos filmes, sendo por isso utilizado para fins industriais e produções em grande escala [19].

Neste caso específico, foi escolhido o modo não balanceado, ou seja, assimétrico que vem aumentar a zona do alvo que sofre bombardeamento de íons, que no processo convencional é reduzida, e aumentar o valor das correntes iônicas. Este melhoramento acontece devido à colocação de outro anel de ímãs, que permite que alguns elétrons sigam as linhas do campo magnético criado até ao substrato e não fiquem restritos em altura dentro da câmara. Preferencialmente nesta técnica são utilizados

Capítulo 1 - Introdução

múltiplos alvos e, em concreto neste projeto foram colocados alvos localizados de forma oposta.

A utilização de um sistema modo magnetrão não balanceado em campo fechado, isto é, com ímãs opostos com polaridades opostas permite manter o plasma mais denso na zona perto do substrato e, assim conseguir-se elevados níveis de bombardeamento, quando comparado por exemplo com a técnica de sputtering por magnetrão não balanceado com ímãs opostos com a mesma polaridade [19].

1.5. Borracha de acrilonitrilo butadieno – NBR

A borracha de acrilonitrilo butadieno tem a sua primeira referência num documento da década de 1930 quando Konrath, na Alemanha, conseguiu realizar a polimerização de butadieno com acrilonitrilo, numa tentativa de produzir materiais com propriedades diferentes de algumas borrachas já existentes. O primeiro registo escrito surge em França, num documento referente a uma patente e as suas primeiras aplicações remontam à época da 2ª Guerra Mundial. É também conhecida por borracha nitrílica ou apenas NBR e resulta da copolimerização de dois monómeros, acrilonitrilo com butadieno, por um processo de emulsão, que pode ser realizado a quente ou a frio [25] [26].

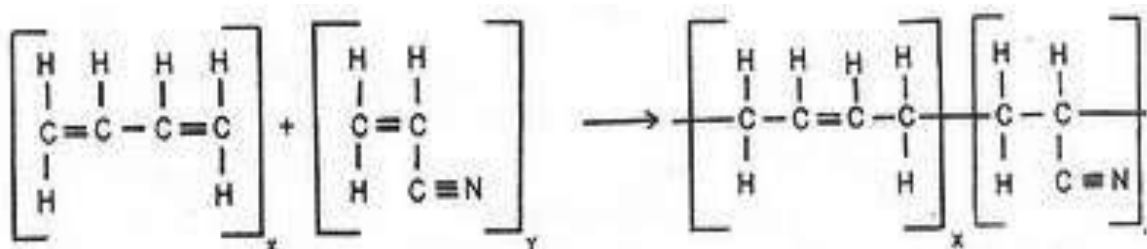


Figura 4 – Copolimerização dos monómeros, respetivamente, de butadieno com acrilonitrilo, dando origem à estrutura de NBR [25].

O monómero de poliacrilonitrilo tem origem no propileno e o polibutadieno é obtido através do petróleo. Estes dois componentes que lhe dão origem conferem resistência aos componentes apolares e boas propriedades elásticas, pelo facto do grupo acrilonitrila ser muito polar e devido à presença do grupo polibutadieno, respetivamente [27] [28].

Este elastómero amorfo, considerado de uso geral, tem como principais características, entre outras, a boa estabilidade química e térmica (suporta valores de temperatura até à ordem dos 120°C), resistência a óleos e alguns fluidos hidráulicos, resistência à ação da luz, ao envelhecimento, boas propriedades mecânicas e baixa deformação permanente. Relativamente às suas aplicações, esta é utilizada em vedantes de vários tipos, componentes do setor automóvel e equipamentos da indústria em geral. A formação de NBR representa 4% da produção mundial de borrachas sintéticas [29] [30].

Muitas vezes, a borracha, esta sofre um processo de vulcanização, em que as ligações químicas vão unir as cadeias moleculares que se encontravam separadas até então, por ação de calor e de um agente de cura. Os sistemas mais utilizados são enxofre/ativador ou peróxido/ativador e é formada uma rede tridimensional, tornando o elastómero mais insolúvel, quando comparado com um não vulcanizado [28].

No processo de formação deste copolímero, a percentagem dos monómeros utilizados pode variar e, portanto, há diferentes tipos desta borracha com propriedades bastante diferentes, que se caracterizam consoante o teor de acrilonitrilo [25].

Capítulo 1 - Introdução

CAPÍTULO 2 **Materiais e Métodos**

Neste capítulo é feita referência aos materiais e técnicas experimentais utilizadas na produção, caracterização e análise das amostras. Pretende-se uma explicação de todo o processo relativo à parte experimental, permitindo uma interpretação futura dos resultados.

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Ao longo deste projeto, foram produzidos e caracterizados os revestimentos de WS₂ dopados com carbono depositados em diferentes substratos, como já foi referido no Capítulo 1. As propriedades destes revestimentos dependerão não só das condições em que foram produzidos, mas também da interface entre os sistemas substrato/revestimento. De notar que, com o intuito de aumentar a adesão entre estas duas superfícies, e tendo em consideração o conhecimento deste sistema, os filmes foram depositados criando uma intercamada de crómio entre o substrato e o filme.

2.1.1. Alvos

Como foi referido no Capítulo 1, foram utilizados um total de quatro alvos, dois de WS₂, um de crómio (Cr) e um de carbono (C). Os dois alvos de WS₂ estavam dispostos frente a frente, bem como os alvos de Cr e C. As dimensões de cada alvo estão especificadas na Tabela 2.

Tabela 1 - Dimensões dos quatro alvos utilizados das deposições.

Alvo	Dimensões
WS ₂	340x150x10 mm
C	340x150x10 mm
Cr	380x150x10 mm

2.1.2. Substratos

Tendo em consideração o objetivo primordial deste projeto, isto é, desenvolver revestimentos sólidos auto-lubrificantes que diminuam o desgaste nos vedantes em seringas quando em contacto com outra superfície, uma das propriedades a que se dará mais ênfase é a avaliação do coeficiente de atrito. A avaliação desta propriedade é

conseguida através de uma técnica que exige geometrias de amostras (substratos) específicas.

Desta forma, os filmes foram depositados sobre cinco diferentes substratos: aço M2, aço D2, silício (Si), alumínio (Al) e borracha NBR, sobre a forma de esferas ou discos de acordo com a informação que consta na Tabela 3 e as respectivas dimensões são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 2 – Diferentes tipos de amostras existentes e utilizadas como substratos nas deposições.

Substratos	Código do tipo de amostra	
	E	D
	Esferas	Discos
Aço D2		X
Aço M2		X
Silício		X
Alumínio	X	X
NBR	X	X

Cada amostra terá uma nomenclatura própria tendo em consideração as condições de deposição, o tipo de substrato utilizado e a sua geometria.

Tabela 3 – Dimensões de cada substrato existente.

Substrato	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Lado* (mm)
Aço D2	16,27	4,18	-
Aço M2	38,28	5,20	-
Al (Disco)	-	1	31,30
Al (Esfera)	10	-	-
NBR (Disco)	-	3	30
NBR (Esfera)	10	-	-

*amostras quadradas

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

Os substratos de aço e Al foram inicialmente polidos mecanicamente com lixas de carboneto de silício com uma granulometria crescente entre 120 e 1200 *mesh*, seguido de um polimento “tipo espelho” com recurso a um pano e suspensão de diamante de 1 μm e 6 μm . O silício e a NBR não sofreram este processo, pois exibiam uma superfície espelhada com baixa rugosidade superficial, ideal para a aplicação de um filme fino na sua superfície e para utilização das amostras no ensaio de pino disco.

Todos os substratos, antes de serem colocados no interior da câmara de deposição, sofreram um processo de limpeza por ultrassons, em banho de acetona e álcool durante cerca de 10 minutos. Após isto, os substratos foram colocados no porta-substrato por recurso a uma fita-cola adequada para o processo e depois colocado no centro da câmara de deposição para que se inicie o processo de deposição.

Relativamente aos substratos de NBR, e por serem os mais importantes em termos de aplicação biomédica neste projeto, já foram abordados logo no capítulo inicial da dissertação com mais pormenor.

2.2. Método de Deposição

2.2.1. Equipamento de Deposição

A deposição de filmes finos foi realizada no Instituto Pedro Nunes (IPN), num equipamento produzido pela Teer Coatings Lda, o modelo UDP 650 semi-industrial (Figura 5).



Figura 5 – Fotografia do equipamento utilizado no processo de deposição, situado no IPN [19].

O equipamento é constituído por um sistema de vácuo que inclui duas bombas, uma bomba rotatória e uma bomba difusora, responsáveis, respetivamente, pelo vácuo primário e pelo alto vácuo. Este sistema permite atingir valores de pressão na ordem dos 10^{-4} Pa, os quais são monitorizados por três sondas: *Pirani*, *Penning* e *Barocel*. A câmara de deposição, constituída por um cilindro de aço inoxidável, apresenta quatro alvos no seu interior e um porta-substratos rotativo no eixo central. Existem ainda quatro fluxómetros capazes de controlar a entrada dos gases de descarga e reativo, dentro da câmara, numa gama alargada de misturas e um sistema de *software* que permite toda a monitorização do processo.

2.2.2. Procedimento de Deposição

As deposições efetuadas neste projeto partiram da condição de deposição otimizada (Tabela 4), variando-se unicamente os valores da polarização utilizados no processo de limpeza e de deposição da intercamada, com o objetivo de melhorar a adesão e os valores de coeficiente de atrito. Foram realizadas cinco deposições diferentes, divididas em dois grupos A e B onde se pretende atuar na polarização do substrato no primeiro caso e na intercamada no segundo. A Tabela 5 apresenta as condições que foram alteradas e os respetivos códigos dos revestimentos.

De uma maneira geral, este processo decorre em três fases:

- 1 – Limpeza dos alvos e dos substratos, em que é utilizado o gás Ar, de modo a eliminar possíveis vestígios de impurezas;
- 2 – Deposição da intercamada de Cr;
- 3 – Deposição do revestimento de WS_2C .

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

Tabela 4 – Condições utilizadas na deposição do revestimento.

Condições de Deposição						
C [V]	WS ₂ [V]	Cr [V]	WS ₂ [V]	Bias [V]	Ar [sccm]	Pressão [mbar]
3000	720	0	480	0	50	$4,40 \times 10^{-3}$

Tabela 5 – Condições que foram variadas a partir do revestimento otimizado e que dão nome às diferentes deposições, associando-se a cada uma destas um código que será utilizado sempre a partir deste ponto.

	Deposição	BIAS [V]	Característica Chave	Código Revestimento
A	01	-300	Limpeza	01
	02	-400		02
	03	-500		03
B	04	-30	Intercamada	04
	05	-40		05

Após a preparação dos substratos, estes foram colocados no porta-substrato na parte central da câmara, como já referido, sendo de seguida feita a evacuação desta até se atingir valores de pressão da ordem de 10^{-4} Pa.

O revestimento dos substratos ocorre de igual forma para todas as deposições realizadas neste trabalho: o processo de limpeza demora cerca de 10 minutos para cada um dos quatro alvos, a deposição da intercamada demora 10 minutos e, por fim, a deposição decorre durante 110 minutos. É importante referir que entre o final da deposição da intercamada e o início da deposição do revestimento, existe um período de 10 minutos em que há diminuição do valor da potência aplicada ao alvo de Cr (único elemento existente na intercamada) de 2000V até 0V, e ao mesmo tempo começam a aumentar os valores da potência aplicada aos outros três alvos que formam o revestimento. Existe assim um gradiente neste período de transição, que leva a uma mistura de WS₂, Cr e C num dado momento de deposição.

2.3. Técnicas de Caracterização

Após o processo de deposição, as propriedades dos revestimentos foram avaliadas por recurso a diferentes técnicas de análise, permitindo uma caracterização química, morfológica e mecânica dos revestimentos.

A Tabela 6 apresenta as técnicas experimentais utilizadas de acordo com o tipo de informação que permitem obter e as amostras (substratos) onde foram realizadas.

Tabela 6 – Apresentação dos ensaios realizados e respetiva propriedade avaliada e amostra onde é realizado.

Técnica/Ensaio	Propriedade	Amostra
Teste da Calote – <i>Ball Cratering</i>	Espessura	Aço M2
Indentação Deslizante – <i>Scratch</i>	Adesão	Aço M2
Microscopia Ótica	Superfície	NBR
Microscopia Eletrónica de Varrimento - MEV	Morfologia	NBR
Teste de deslizamento unidirecional – Pino Disco	Coefficiente de atrito	Aço D2, Al, NBR

2.3.1. Teste da Calote

Para avaliação da espessura do revestimento recorreu-se ao teste da calote, também conhecido como *Ball Cratering*. O equipamento utilizado foi um CSM Calotest, da CSM Instruments (Figura 6).



Figura 6 – Aparelho que permite a realização do teste da calote.

Este ensaio tem por base a rotação de uma esfera sobre a amostra revestida que se pretende analisar, criando uma cratera na superfície que irá permitir determinar a espessura do revestimento. Neste caso específico foi utilizada uma solução abrasiva de pasta de diamante de $0,5 - 1 \mu m$, colocada entre a amostra e uma esfera de aço com um raio $R = 10mm$, que rodou durante $60s$ e com $350 rpm$ sobre as amostras de aço M2 revestidas para as cinco condições.

Na Figura 7 é apresentado um esquema que permite perceber não só o funcionamento desta técnica, mas também o que se espera obter no final deste ensaio e respetivos parâmetros que permitem determinar a espessura do revestimento. Pela visualização das amostras no microscópio ótico, é possível diferenciar a zona de revestimento e de substrato e ainda visualizar a zona de desgaste criada.

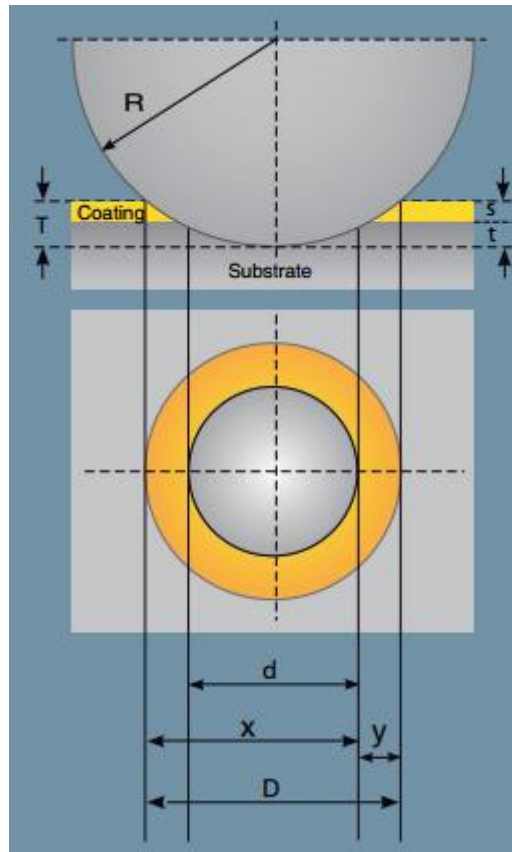


Figura 7 - Esquema representativo do perfil obtido depois do ensaio e os parâmetros para determinação da espessura [31].

Como as variáveis d e D apresentam valores muito reduzidos quando comparados com o valor de R , e estando perante um filme fino, a espessura pode ser determinada pela expressão simplificada, $s = \frac{x \cdot y}{2R}$ (1), em que os valores das variáveis x e y são medidos com recurso a um microscópio ótico.

2.3.2. Indentação Deslizante

O ensaio de indentação deslizante, conhecido também por *scratch test*, é um ensaio simples, que permite determinar a adesão/coesão do filme ao substrato. Trata-se de um método rápido e bastante utilizado quando se pretende avaliar esta característica. O equipamento utilizado para este fim em filmes finos é da marca CSEM – REVESTEST (Figura 8).

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

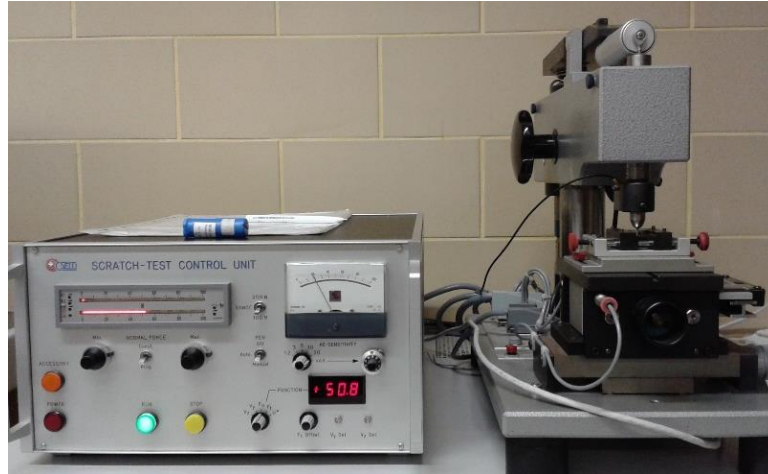


Figura 8 – Aparelho que permite a realização do ensaio de indentação deslizante.

Este ensaio consiste na aplicação de uma força progressiva, neste caso máxima de $50N$, e normal à amostra que se encontra numa placa deslizante. Foram realizadas duas indentações paralelas, em cada uma das cinco amostras com uma velocidade de carga inicial de $10 N/mm$, utilizando-se um indentador de diamante de forma cónica (tipo *Rockwell C*).

As falhas criadas na superfície das amostras, segundo a norma europeia prEN 1071-3, podem ser classificadas em dois tipos: falhas adesivas, que surgem na interface revestimento/substrato e falhas coesivas, que surgem no interior do revestimento ou substrato e podem surgir ao longo da amostra, para determinadas cargas específicas, a qual se dá o nome de carga crítica (L_c) [19].

Posteriormente, pela observação das pistas de *scratch* por microscopia ótica, é possível identificar os diferentes tipos de falhas nas várias pistas e determinar a carga crítica associada a cada uma e assim classificar a adesão do revestimento.

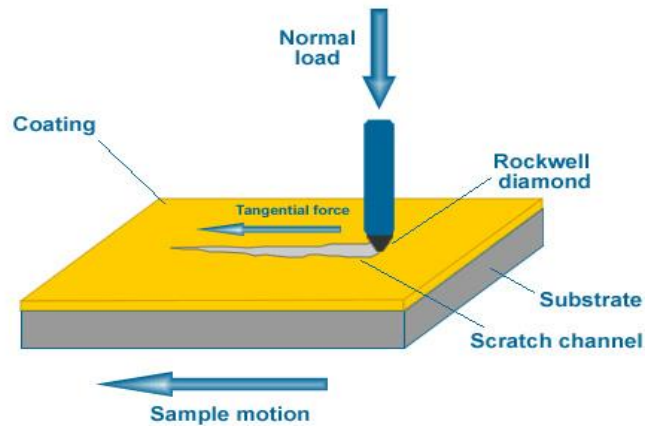


Figura 9 – Esquema representativo do ensaio de scratch [32].

2.3.3. Microscopia Ótica

No decorrer deste projeto a técnica de microscopia ótica foi frequentemente utilizada, recorrendo-se a um microscópio constituído por uma parte mecânica e uma parte ótica e possui um sistema de lentes que permite a ampliação pretendida, utilizando luz visível. O equipamento utilizado possui uma câmara fotográfica agrupada, para que se possam guardar as imagens obtidas e é capaz de fazer ampliações entre 5 e 1000 vezes.

A microscopia ótica, para além de ter sido utilizada para caracterizar a morfologia dos substratos de borracha NBR, foi também utilizada para observar as crateras formadas no ensaio de *ball cratering*, as falhas existentes nas amostras após ensaio de *scratch* e as pistas de desgaste e a superfície do pino, no ensaio de pino-disco.

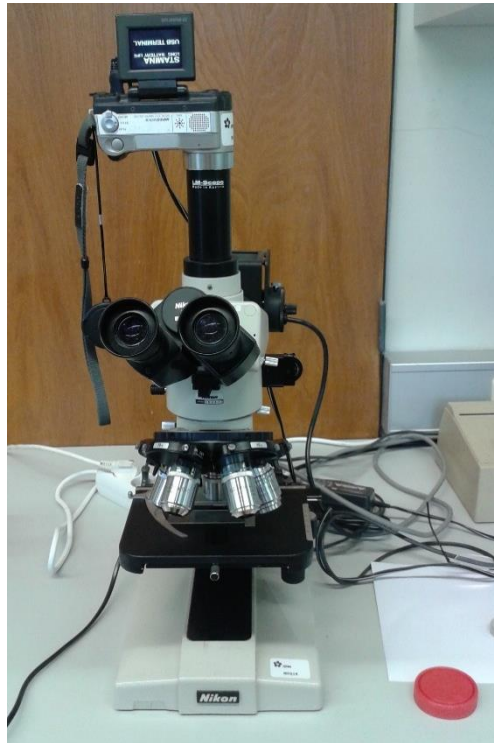


Figura 10 – Microscópio ótico utilizado para obtenção de diferentes micrografias.

2.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais no que diz respeito à sua caracterização macroestrutural e cujo domínio se estende desde materiais metálicos, compósitos, cerâmicos, poliméricos e biomateriais.

A aplicação desta técnica à área dos filmes finos permite determinar a espessura, analisar a microestrutura, identificar defeitos e impurezas, realizar estudos de adesão, corrosão e fratura.

A microscopia eletrónica de varrimento permite obter imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia ótica de reflexão, mas numa gama de ampliação extraordinariamente superior (desde 10x a 18000x), com uma profundidade de campo de 30 μm . A esta técnica está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais [33] [34].

O processo que ocorre é um varrimento da superfície, ponto por ponto, por incidência de um feixe eletrónico extremamente fino, em condições de vácuo, com posterior libertação de eletrões secundários, retrodifundidos, de *Auger*, absorvidos e raios x característicos [33]. Destes, os responsáveis pela formação de imagens topográficas e morfológicas são os eletrões secundários e os eletrões retrodifundidos aqueles que permitem ajustar o contraste da imagem [34].



Figura 11 – Equipamento de MEV utilizado no projeto.

As amostras observadas neste equipamento devem ter algumas características como: estabilidade física e química, durante a interação com o feixe; estabilidade nas condições de alto-vácuo e condutividade elétrica superficial, que pode ser conseguida através da utilização de um material condutor a unir a amostra ao porta-amostras (sem).

Esta técnica foi utilizada não só para analisar a estrutura das amostras de NBR, aço e Al revestidas, mas também para observação de pistas de desgaste nos discos, após ensaio de pino disco.

2.3.5. Teste de Deslizamento Unidirecional

O teste de deslizamento unidirecional, também conhecido por Pino Disco, é o mais frequentemente utilizado quando se pretende estudar as propriedades tribológicas de materiais. É utilizado com a grande finalidade de medir o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste das superfícies em estudo, através da interação entre duas superfícies [35].

O equipamento de pino disco pressupõe duas amostras envolvidas: o pino, fixo e sobre o qual é aplicada uma força normal por intermédio de colocação de cargas, possui normalmente a forma esférica e encontra-se na perpendicular do disco, preso num suporte com um movimento de rotação, devido a uma corrente aplicada através de um motor, que lhe transmite uma velocidade definida para cada ensaio. É devido à presença da célula de carga, sobre o pino, que se consegue medir o valor da força de atrito.

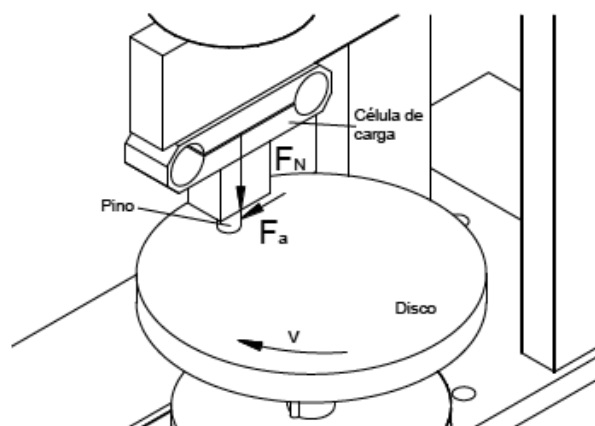


Figura 12 – Esquema representativo do ensaio de pino disco [36].

Todo este processo é controlado por um sistema informático que permite seleccionar, para cada ensaio, os valores relativos à velocidade de rotação e à duração deste e, no final, obter os dados adquiridos relativos ao coeficiente de atrito para serem tratados. Neste caso, os ensaios foram realizados num equipamento protótipo, existente no IPN, fabricado segunda a norma ASTM G99-95 (Figura 13).



Figura 13 – Protótipo utilizado para realização dos ensaios.

Foram realizados diversos ensaios com diferente carga, velocidade, raio, número de voltas e amostras do conjunto pino/disco, de modo a otimizar o ensaio e a conseguir um planeamento estratégico para perceber quais seriam as melhores características para realização deste estudo. Percebeu-se então que os dois conjuntos de ensaios a realizar seriam:

- 1) Pino de Aço e Al não revestido contra Disco de NBR revestido;
- 2) Pino de NBR não revestido contra Disco de aço e Al revestido.

Em ambos os conjuntos foram utilizadas todas as amostras de NBR, aço e Al revestido, de modo que cada ensaio tenha um total de cinco ensaios. A estes acrescenta-se ainda um ensaio em que, tanto o pino como o disco, não têm revestimento.

As condições utilizadas nos ensaios finais encontram-se resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições utilizadas nos diferentes conjuntos de ensaios de pino disco.

Parâmetros	Ensaio com Aço	Ensaio com Al
Carga (N)	5N	5N
Velocidade de deslizamento (m/s)	0,05	
Número de voltas	5000	5000

CAPÍTULO 3

Análise e Discussão dos Resultados

São apresentados de seguida os resultados relativos aos ensaios realizados, de modo a que se consiga obter uma resposta à principal motivação que serviu como ponto de partida para este projeto.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

3.1. Introdução

Neste último Capítulo da dissertação os resultados da parte experimental estão divididos por diferentes subcapítulos. Neste primeiro, é apresentada a composição química e a dureza, cujos valores são relativos ao revestimento otimizado. De seguida é feita referência à caracterização estrutural (superfície e morfologia) das amostras em NBR. São ainda apresentados os resultados relativos à espessura do revestimento, quando analisado nas amostras de aço M2 e, por último, são avaliadas as propriedades de desgaste, pelo ensaio de pino disco.

Na Tabela 8 é apresentada a composição química do revestimento WS₂C, de acordo com a otimização efetuada anteriormente. Com esta composição química foi possível obter para este revestimento uma dureza de $7,2 \pm 0,18$ GPa.

Tabela 8 – Composição química do revestimento WS₂ otimizado.

Composição Química [% atómica]			
W	S	C	Total
20,4	30,6	49,0	100,0

Tendo em consideração que as condições de deposição na produção de WS₂C se mantiveram constantes em todas as deposições, pode então assumir-se que a composição química e a dureza dos revestimentos produzidos é similar à do revestimento otimizado, sendo portanto os resultados apresentados anteriormente representativos de todos os cinco revestimentos depositados.

3.2. Superfície e Morfologia

Para se perceber a estrutura da superfície das amostras de NBR após a deposição do revestimento, estas foram observadas por microscopia ótica. Através da visualização das imagens é possível observar-se que não há uma diferença significativa na estrutura

que constitui a superfície dos diferentes revestimentos, quer entre as deposições do grupo A, quer entre as deposições do grupo B. Observa-se também que numa comparação entre os dois, todas as amostras apresentam na superfície uma morfologia que parece repetir-se. Esta pode ser mais horizontal ou verticalmente, ser mais ou menos alongada, constituída por porções mais pequenas, semelhantes e com uma forma arredondada. Esta estrutura encontra-se repetida, mas de uma forma não organizada, ao longo de toda a superfície.

Pela observação das micrografias a seguir apresentadas, Figuras 14, 15, 16, 17 e 18, nota-se que as relativas às deposições 01, 04 e 05 são bastantes semelhantes entre si e as relativas às deposições 02 e 03 são aquelas que apresentam uma superfície que mais difere das restantes. Relativamente à deposição 02 (Figura 15) a superfície desta amostra de NBR não apresenta porções tão bem definidas e estas encontram-se dispostas mais verticalmente. Tal acontece também na superfície da amostra relativa à deposição 03 (Figura 16), contudo nesta há ainda mais indefinição relativa à organização.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

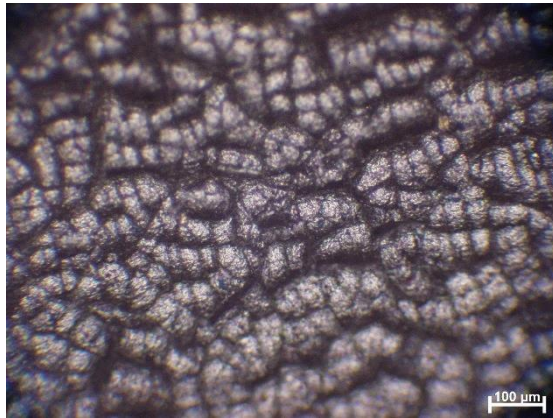


Figura 14 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 01.

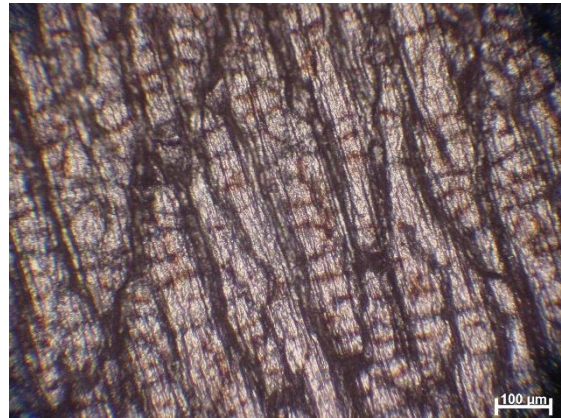


Figura 15 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 02.

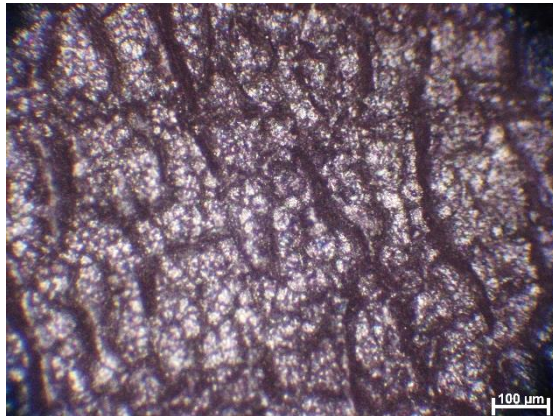


Figura 16 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 03.

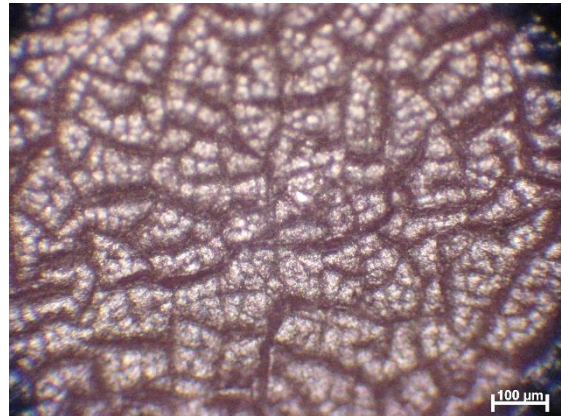


Figura 17 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 04.



Figura 18 - Micrografia relativa à amostra de NBR revestida sob condição 05.

Para se observar com maior detalhe as características morfológicas da superfície das borrachas revestidas, fez-se uso de uma técnica bastante utilizada para este fim e que é aceita como eficaz neste estudo em polímeros, a microscopia eletrônica de varrimento (MEV). Foram adquiridas imagens das amostras de NBR a nível superficial (zona revestida, não revestida e transição entre ambas) e transversal, utilizando diferentes ampliações, dependendo do pormenor desejado para cada zona observada.

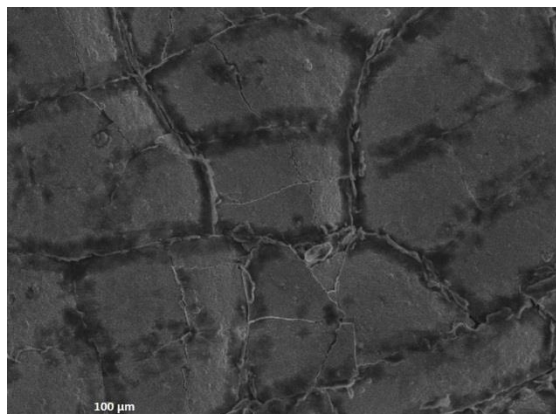


Figura 19 – Micrografia de uma zona revestida da amostra de NBR, revestida sob condição 01.

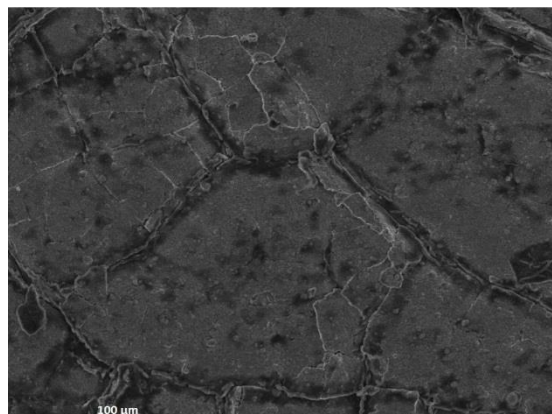


Figura 20 - Micrografia de uma zona revestida da amostra de NBR, revestida sob condição 04.

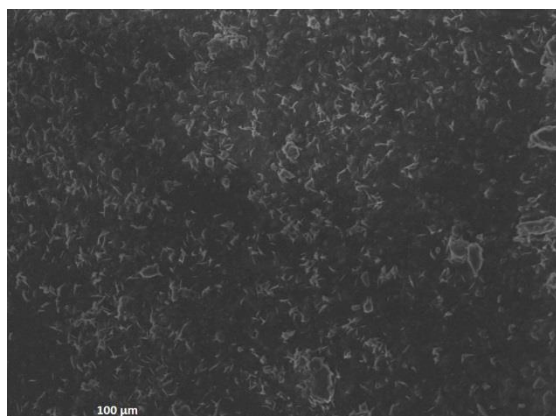


Figura 21 – Micrografia de uma zona não revestida da amostra de NBR.

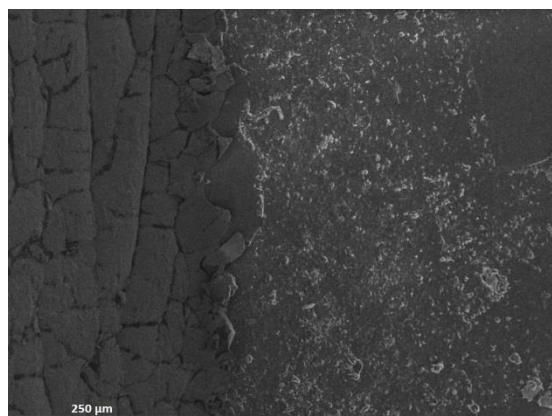


Figura 22 – Micrografia de uma zona de transição entre parte revestida e não revestida, da amostra revestida sob condição 01.

As Figuras 19, 20, 21 e 22 mostram de forma perceptível a diferença entre a zona do substrato que não está revestida e a que apresenta o filme, tendo esta última uma estrutura mais organizada, dividida em porções de diferentes tamanhos e uma superfície que parece ser mais áspera, devido a várias falhas que surgem nas amostras

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

revestidas. É ainda mais visível esta diferença na Figura 22, uma vez que se consegue perceber a transição entre as duas zonas: da esquerda para a direita, passa-se de uma estrutura constituída por porções bem delimitadas, para uma zona mais homogénea.

Relativamente ao corte transversal, este foi realizado não só na amostra de NBR revestida, mas também numa amostra de aço e numa de Al (em todas foi utilizada a condição de deposição 02), para avaliação da morfologia do revestimento depositado sobre diferentes substratos. As Figuras 23, 24 e 25 mostram micrografias onde o revestimento WS_2 tem um crescimento colunar, perpendicular ao substrato e típico de deposições pelo método de pulverização catódica. Este é mais visível nas micrografias do revestimento sobre aço e Al, após aumento da ampliação.

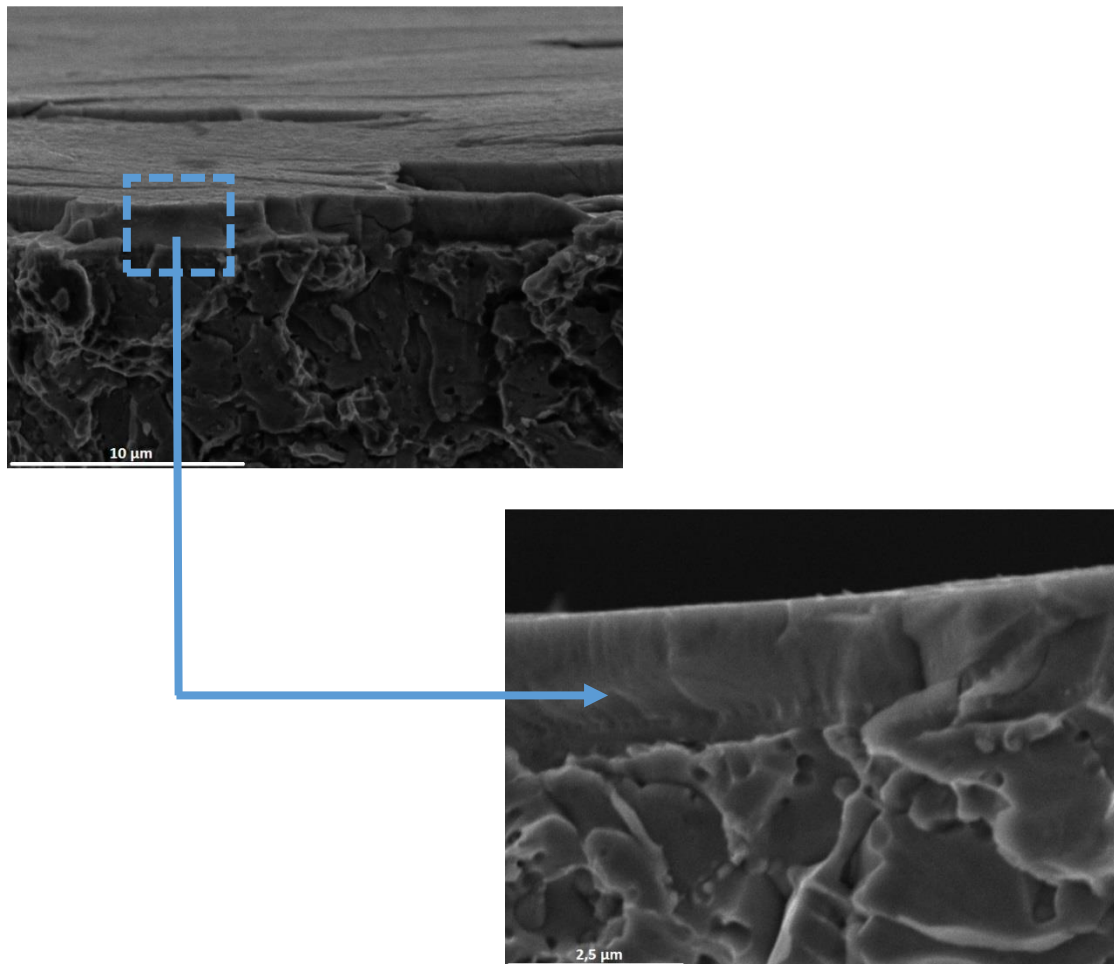


Figura 23 – Micrografias de um corte transversal na amostra de aço, revestida sob condição de deposição 02, em que da imagem superior para a inferior há uma ampliação da zona de revestimento.

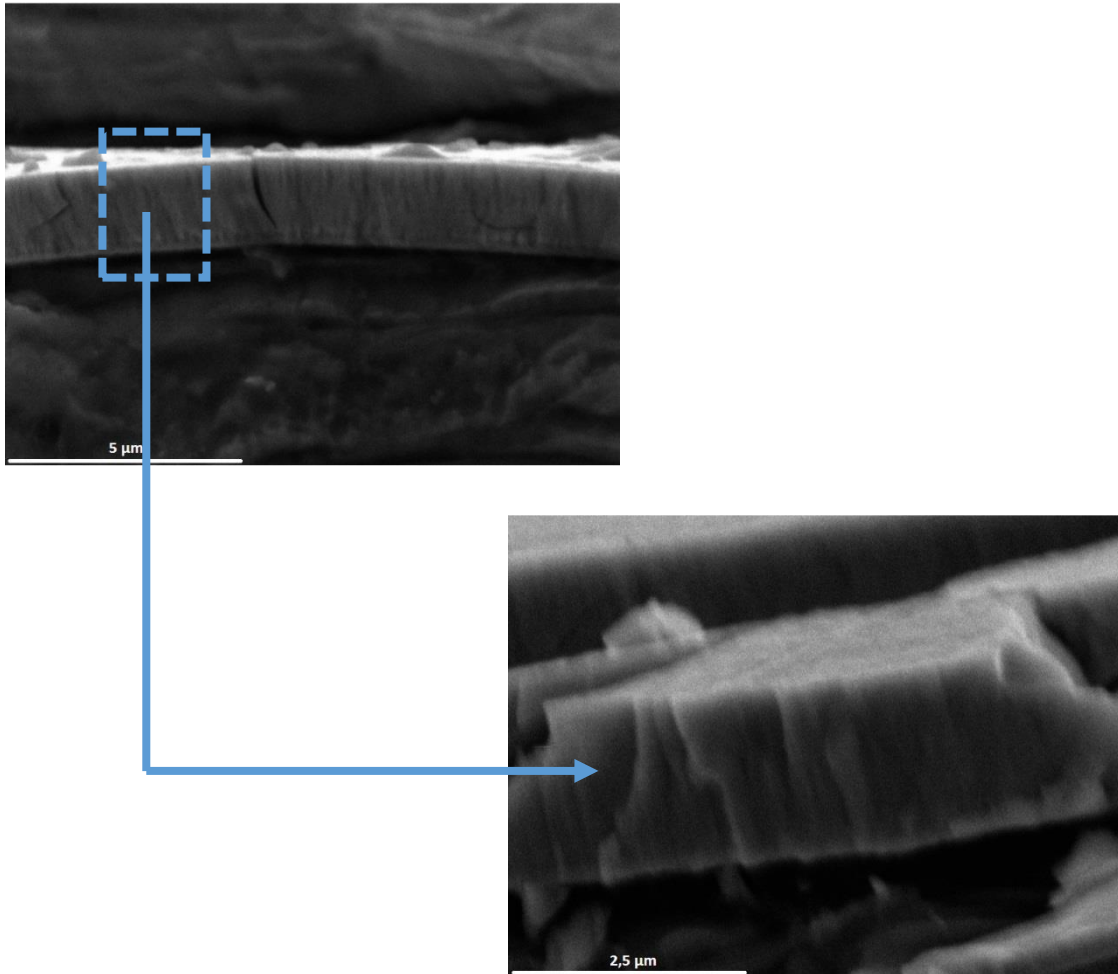


Figura 24 - Micrografias de um corte transversal na amostra de Al, revestida sob condição de deposição 02, em que da imagem superior para a inferior há uma ampliação da zona de revestimento.

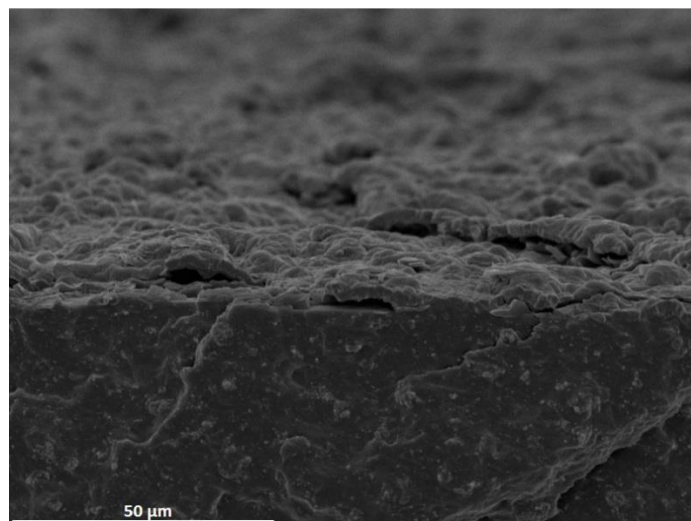


Figura 25 – Micrografia de um corte transversal da amostra de NBR revestida, sob condição de deposição 02.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

A observação das amostras superficialmente por ambas as técnicas acima mencionadas permite reforçar a grande similaridade existente entre os diferentes revestimentos, quer a nível superficial, quer a nível morfológico. Apesar das ligeiras diferenças consideradas, pode-se afirmar-se que as micrografias apresentadas são representativas do comportamento morfológico das cinco amostras em estudo.

3.3. Espessura

A espessura do revestimento foi avaliada pelo teste da calote. A visualização da cratera criada, utilizando a expressão (1) que se encontra definida no Capítulo 2, permite determinar o valor deste parâmetro.

Os resultados são indicados na Tabela e estes mostram que a espessura é da ordem dos $2 \mu m$, como também se observa nas micrografias a seguir apresentadas, nas Figuras 26, 27, 28, 29 e 30. Estas foram obtidas após o teste da calote nas cinco amostras de aço D2. Nestas, é perceptível que a forma circular da cratera criada divide-se em três partes distintas, representando respetivamente da parte mais interna para a mais externa, o substrato, intercamada e revestimento. Estes resultados são coerentes com o facto de todos os revestimentos terem sido produzidos com o mesmo tempo de deposição.

Tabela 9 - Valores obtidos para a espessura do revestimento, associado a cada amostra de aço M2, em que os valores das variáveis x e y foram retirados numa micrografia do microscópio ótico com ampliação de 20x.

Amostra (Aço M2)	Valor da espessura (s)
01	$s = 2,06 \mu m$
02	$s = 2,00 \mu m$
03	$s = 2,19 \mu m$
04	$s = 2,13 \mu m$
05	$s = 2,00 \mu m$

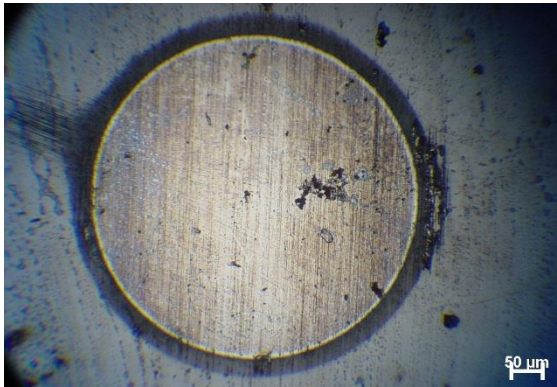


Figura 26 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 01.

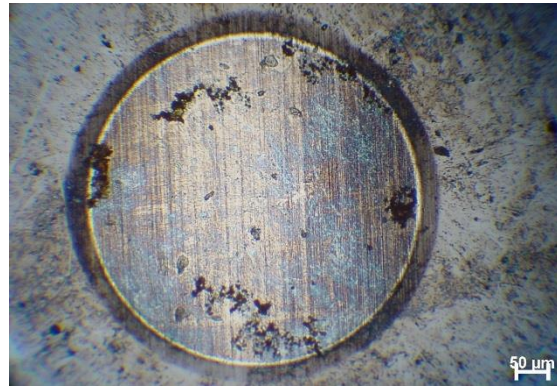


Figura 27 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 02.

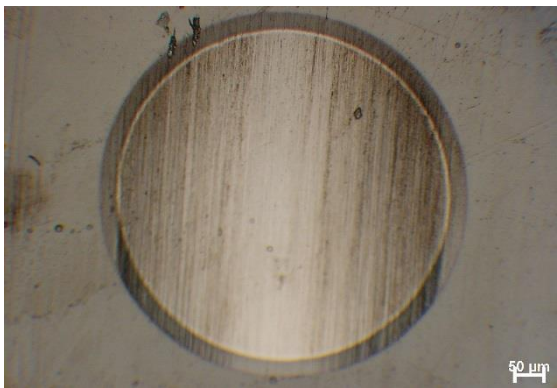


Figura 28 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 03.



Figura 29 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 04.

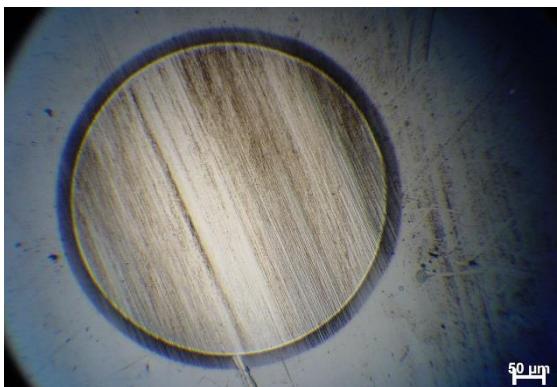


Figura 30 - Micrografia da cratera criada na amostra de aço D2 revestida sob condição 05.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

3.4. Adesão

A adesão é definida pela Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM D 907-70) como “o estado no qual duas superfícies estão ligadas através de forças interfaciais, que podem ser forças de valência, forças interligantes ou ambas”. Esta propriedade é fundamental nos revestimentos, sendo crucial uma boa adesão para que haja um bom desempenho tribológico do componente, sem haver descascamento do revestimento.

Este parâmetro foi avaliado, como referido no Capítulo 2, pelo ensaio de indentação deslizante nas cinco amostras de aço M2, com indentações de 5mm de comprimento. É possível concluir que as indentações paralelas, em cada amostra, bem como as indentações entre amostras apresentam características muito semelhantes. Deste modo, é apresentado nas imagens seguintes apenas uma das indentações de cada amostra característica de cada deposição, marcadas pela zona de início da Lc.

Relativamente ao tipo de falhas visíveis nas micrografias, pode afirmar-se que as falhas adesivas e coesivas têm início quase simultaneamente, e portanto optou-se por associar apenas um valor de Lc a estas. Em todas as indentações o tipo de falhas mais observado é o comportamento de descascamento lateral.

Tabela 10 - Valores determinados, por visualização no microscópio ótico, para a Lc de cada amostra. A cada um dos valores está associado um erro de $\pm 2N$.

	Lc
Amostra 01	$20N \pm 2N$
Amostra 02	$20N \pm 2N$
Amostra 03	$20N \pm 2N$
Amostra 04	$10N \pm 2N$
Amostra 05	$20N \pm 2N$

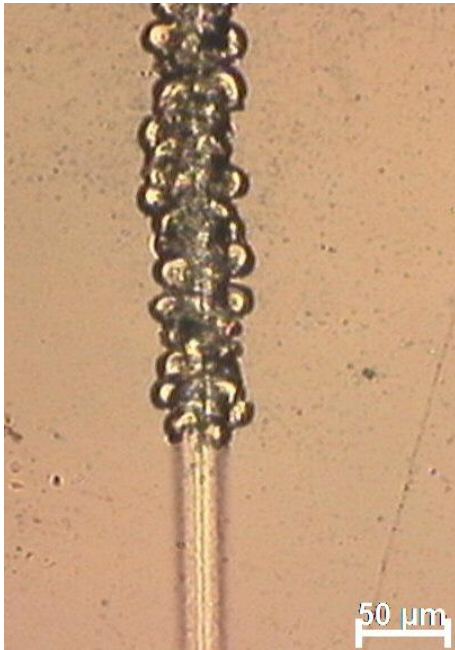


Figura 31 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 01.



Figura 32 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 02.



Figura 33 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 03.



Figura 34 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 04.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

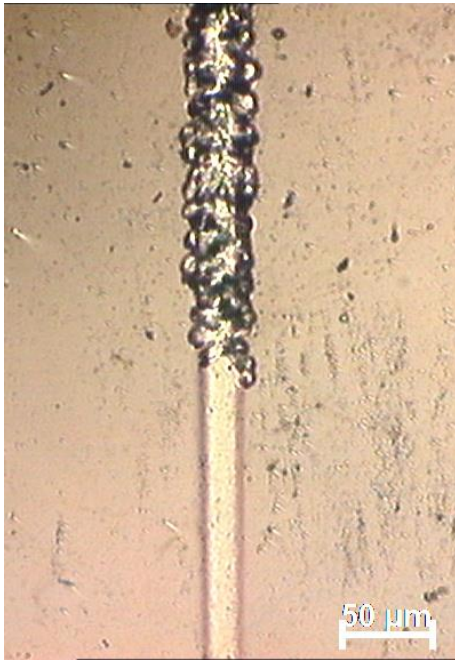


Figura 35 - Micrografia do início da Lc na amostra de aço D2 revestida sob condição 05.



Figura 36 - Micrografia de uma indentação completa, relativa à amostra de aço D2 revestida sob condição 01.

3.5. Caracterização Tribológica

Um estudo de grande interesse neste trabalho é o ensaio de pino disco, que como referido no Capítulo 2, permite avaliar o coeficiente de atrito e o desgaste do revestimento. A avaliação dos resultados é apresentada nos dois conjuntos de ensaios realizados separadamente, seguida de uma comparação entre ambos.

Para simplificar a descrição das amostras, considera-se:

- A) O pino (esfera) é designado pela letra E.
- B) O disco é designado pela letra D.
- C) Caso a amostra seja revestida associa-se às letras anteriores o número da deposição que lhe corresponde.

Antes da apresentação das micrografias, gráficos relativos à determinação do coeficiente de atrito e das tabelas com estes valores, é importante comentar que o primeiro conjunto de ensaios (pino de Aço ou Al não revestido contra disco de NBR revestida) foi realmente o primeiro a ser realizado e permitiu otimizar ainda mais os restantes ensaios.

As amostras NBR_D3 e NBR_D5 não apresentavam espaço suficiente revestido e, portanto no final do ensaio contra o pino de Al, a pista de desgaste aparecia sobre zona não revestida. Assim, as amostras 3 e 5 foram retiradas deste estudo, no conjunto de ensaios 2) e os valores obtidos nos ensaios do conjunto 1) não serão apresentados também.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

Conjunto de resultados 1):

Tabela 11 - Valores obtidos para o coeficiente de atrito, nos ensaios em que se utilizou discos revestidos de NBR contra pinos de aço ou alumínio não revestidos.

	Valores do Coeficiente de Atrito	
	Aço_E	Al_E
NBR_D1	0,038	0,188
NBR_D2	0,027	0,079
NBR_D4	0,096	0,102
NBR	0,321	0,355

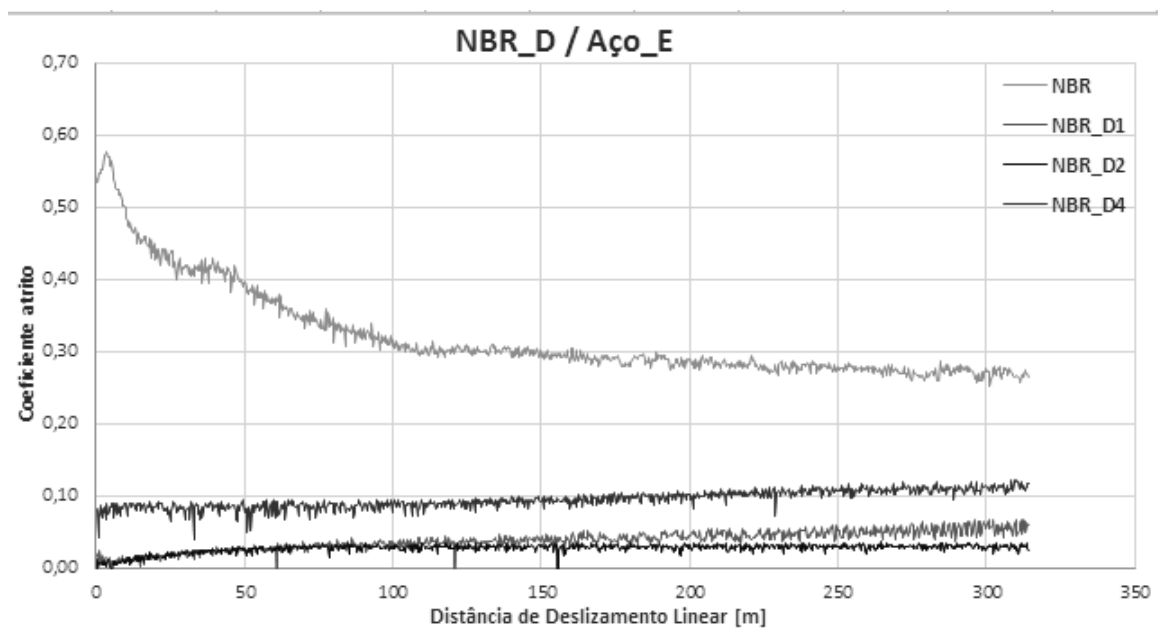


Figura 37 – Gráfico relativo aos ensaios em que se utilizou discos de NBR revestidos contra pino de aço não revestido.

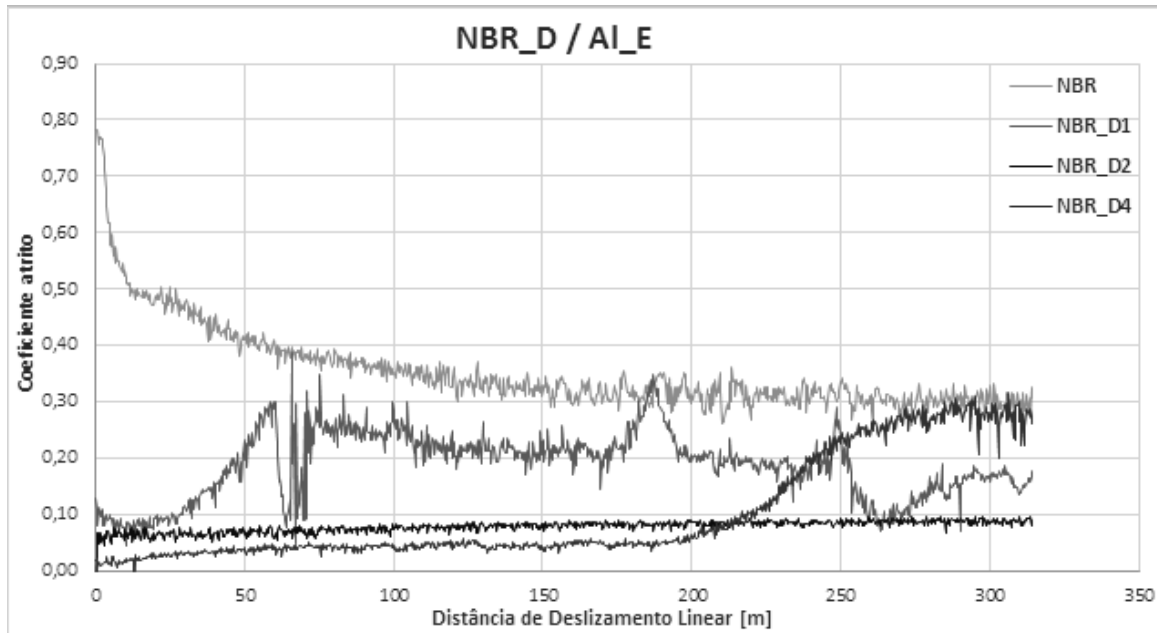


Figura 38 – Gráfico relativo aos ensaios em que se utilizou discos de NBR revestidos contra pino de Al não revestido.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

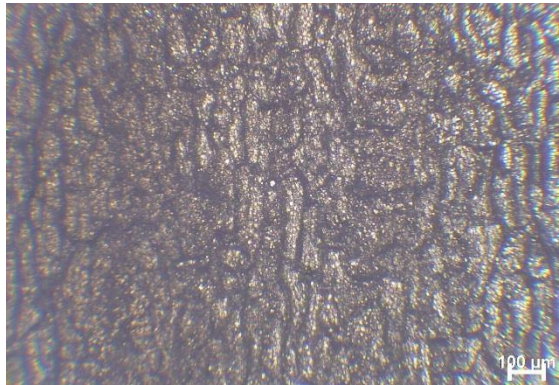


Figura 39 - Pista de desgaste (parte mais clara da micrografia) na superfície da NBR revestida, criada com o pino de aço.

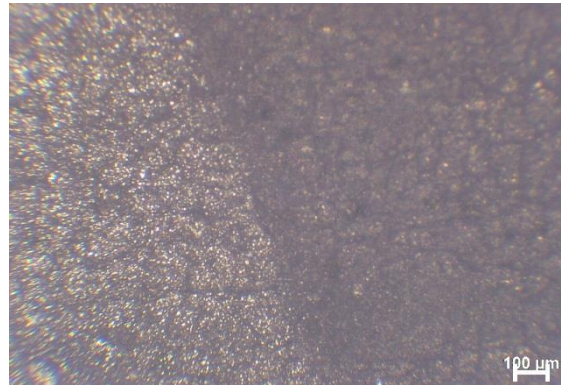


Figura 40 - Pista de desgaste (parte mais clara da micrografia) na superfície da NBR revestida, criada com pino de Al.

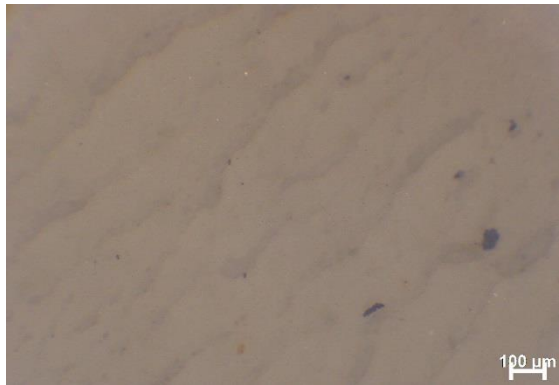


Figura 41- Pista de desgaste na superfície da NBR não revestida, criada com o pino de aço.



Figura 42 - Pista de desgaste na superfície da NBR não revestida, criada com o pino de Al.

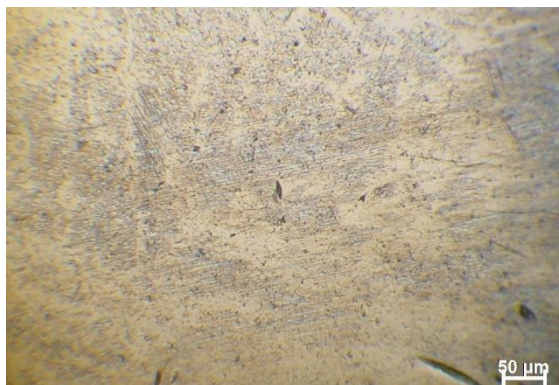


Figura 43 - Superfície do pino de aço, que esteve em contacto com a pista de NBR revestida.

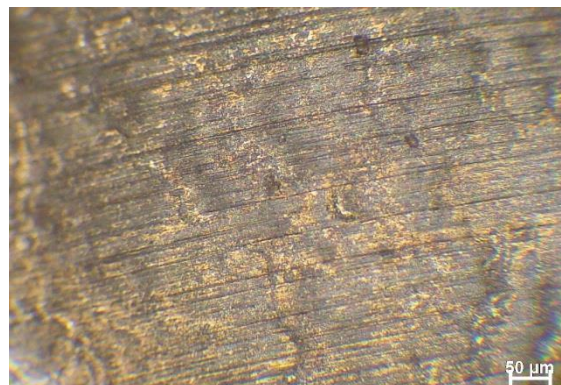


Figura 44 - Superfície do pino de Al, que esteve em contacto com a pista de NBR revestida.

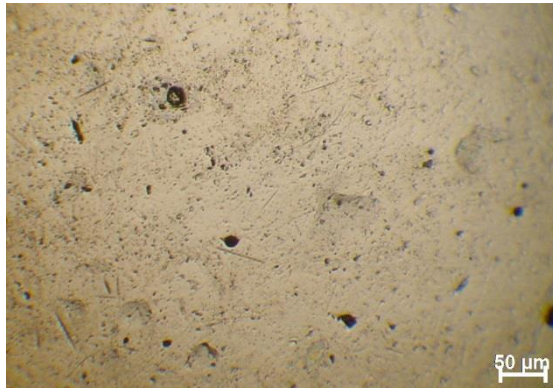


Figura 45 - Superfície do pino de aço, que esteve em contacto com a pista de NBR não revestida.

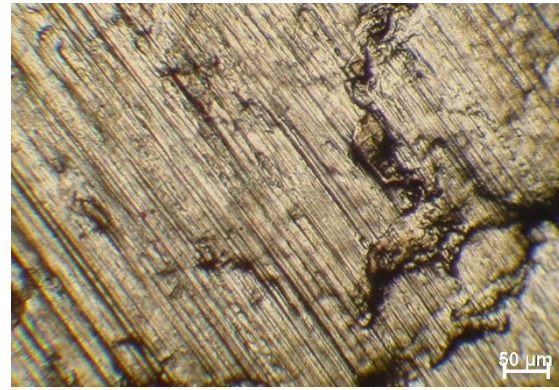


Figura 46 - Superfície do pino de Al, que esteve em contacto com a pista de NBR não revestida.

Conjunto de resultados 2):

Tabela 12 - Valores obtidos para o coeficiente de atrito, nos ensaios em que se utilizou discos revestidos de aço ou Al contra pinos de NBR não revestidos.

	Valores de Coeficiente de Atrito	
	Aço	Al
D1	0,437	0,383
D2	0,326	0,298
D4	0,543	0,517
Não Revestida	0,402	0,572

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

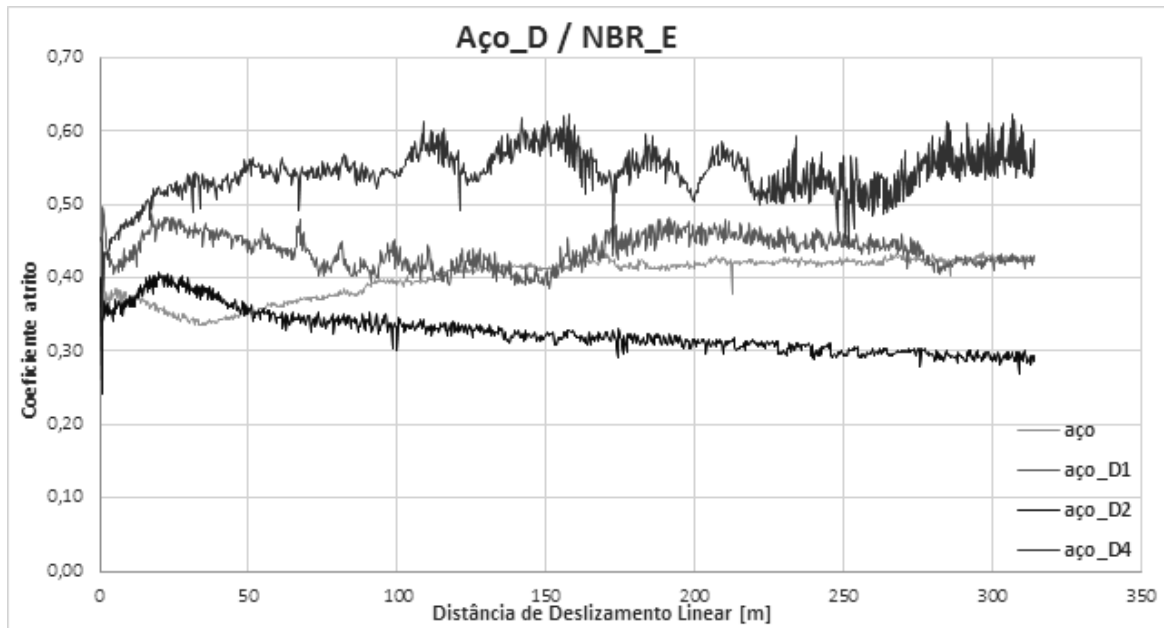


Figura 47 - Gráfico relativo aos ensaios em que se utilizou discos de aço revestidos contra pino de NBR não revestido.

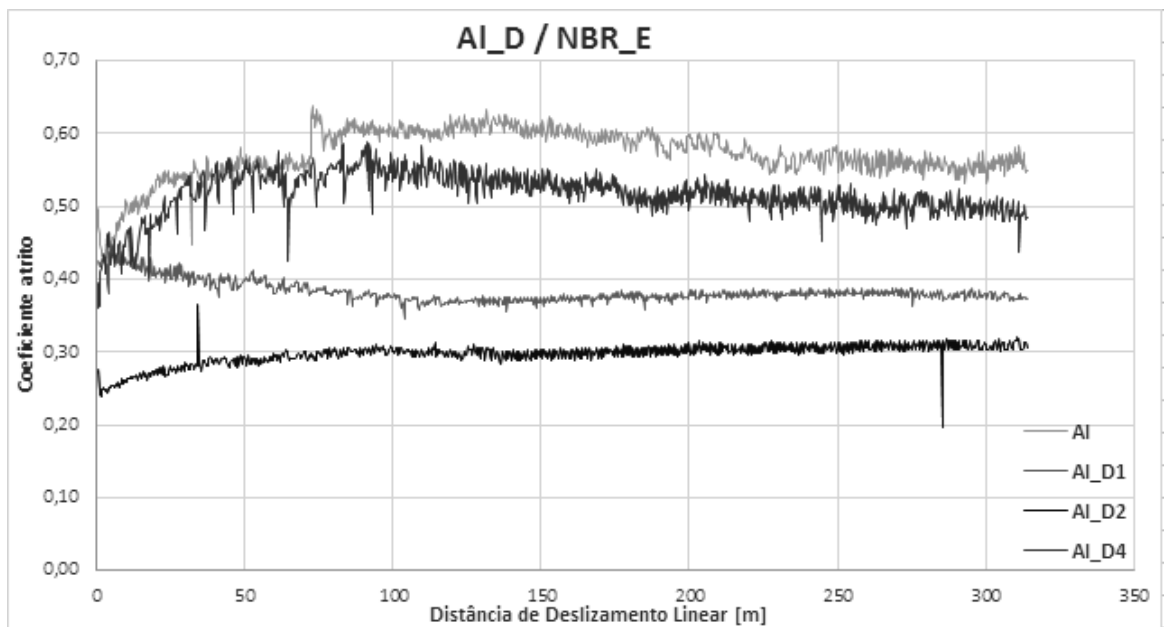


Figura 48 - Gráfico relativo aos ensaios em que se utilizou discos de Al revestidos contra pino de NBR não revestido.

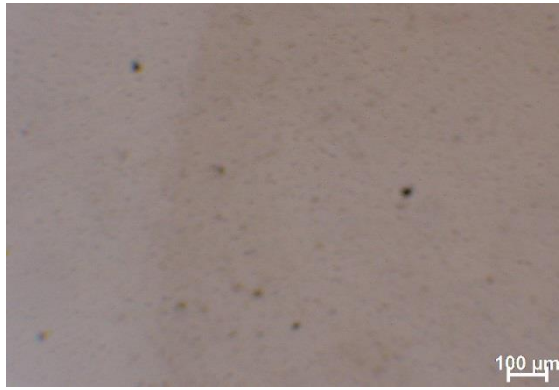


Figura 49 - Pista de desgaste (parte mais clara da micrografia) na superfície do disco de aço revestido, criada com pino de NBR.

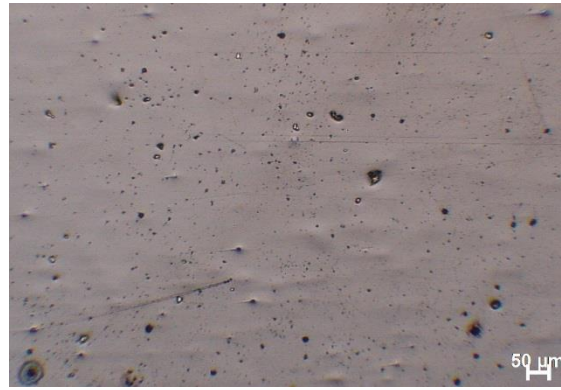


Figura 50 - Pista de desgaste (parte mais clara da micrografia) na superfície do disco de Al revestido, criada com pino de NBR.

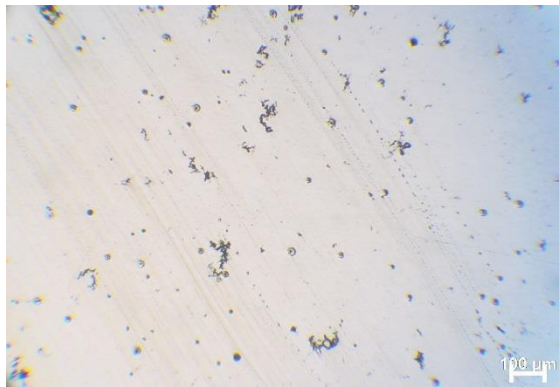


Figura 51 - Pista de desgaste na superfície do disco de aço não revestido, criada com pino de NBR.

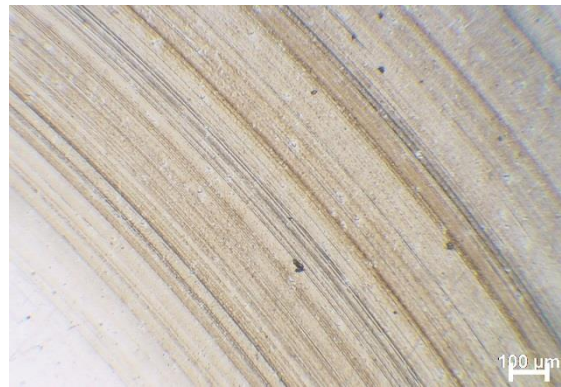


Figura 52 - Pista de desgaste na superfície do disco de Al não revestido, criada com pino de NBR.

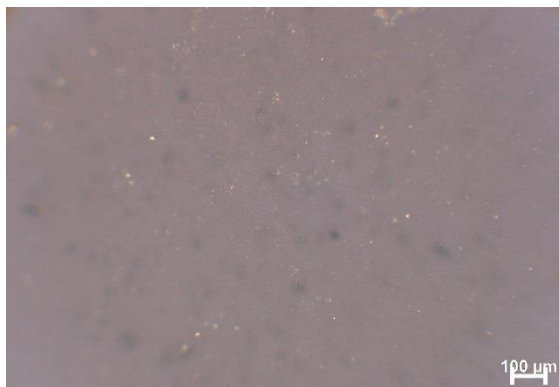


Figura 53 - Superfície do pino de NBR, que esteve em contacto com a pista de aço revestida.

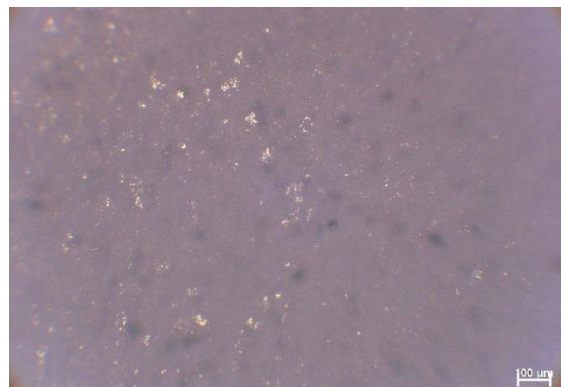


Figura 54 - Superfície do pino de NBR, que esteve em contacto com a pista de Al revestida.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

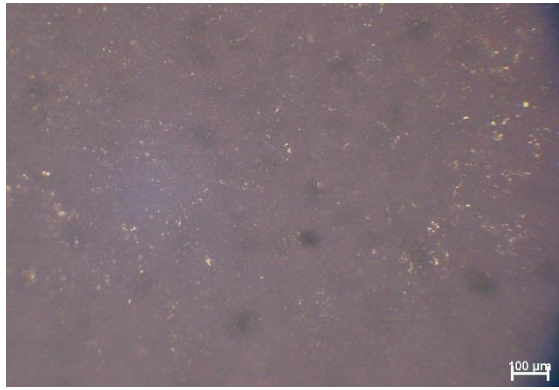


Figura 55 - Superfície do pino de NBR, que esteve em contacto com a pista de aço não revestida.

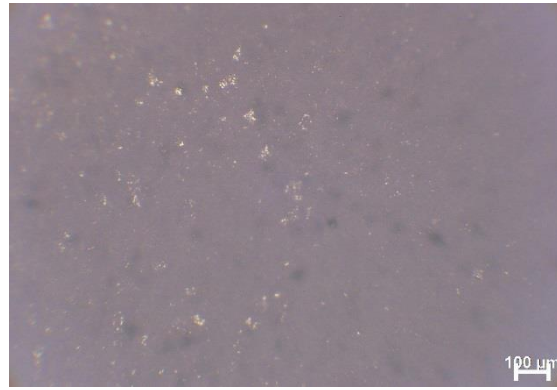


Figura 56 - Superfície do pino de NBR, que esteve em contacto com a pista de Al não revestida.

No final da realização dos ensaios de pino disco, foi escolhida a amostra D1 de NBR, para se realizar EDS, de modo a perceber o estado das pistas de desgaste após ensaio. Assim, apresentam-se os resultados onde se pode comprovar que, na pista associada ao pino de Al (Figuras 58, 59 e 60) houve alguma transferência de matéria (há um pico representativo de Al nas Figuras 59 e 60), contudo o revestimento não foi totalmente desgastado, facto comprovado pelos picos de W e S que surgem também nestes mesmos espetros, bem como o Cr representativo da intercamada. De notar que do espetro 5 para o 6 há um ligeiro aumento da percentagem de Al e, por conseguinte, uma diminuição da percentagem dos elementos indicadores da presença de revestimento. Relativamente à Figura 58 percebe-se claramente que está numa zona em que apenas há revestimento, fora da pista de desgaste.



Figura 57 – Micrografia de uma zona da pista de desgaste na amostra de NBR revestida, em que o pino utilizado para provocar o desgaste foi de Al.

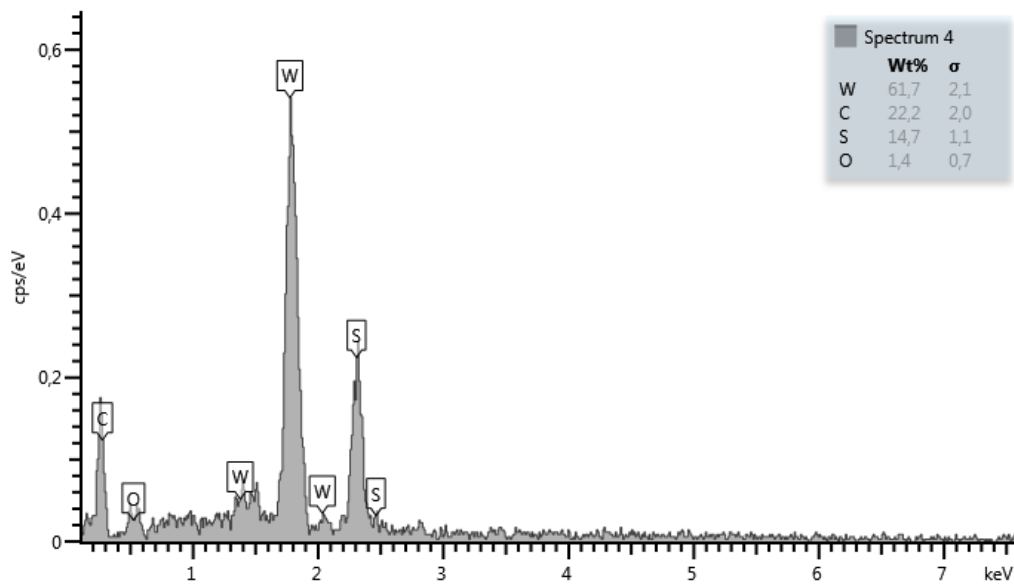


Figura 58 – Espectro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 57.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

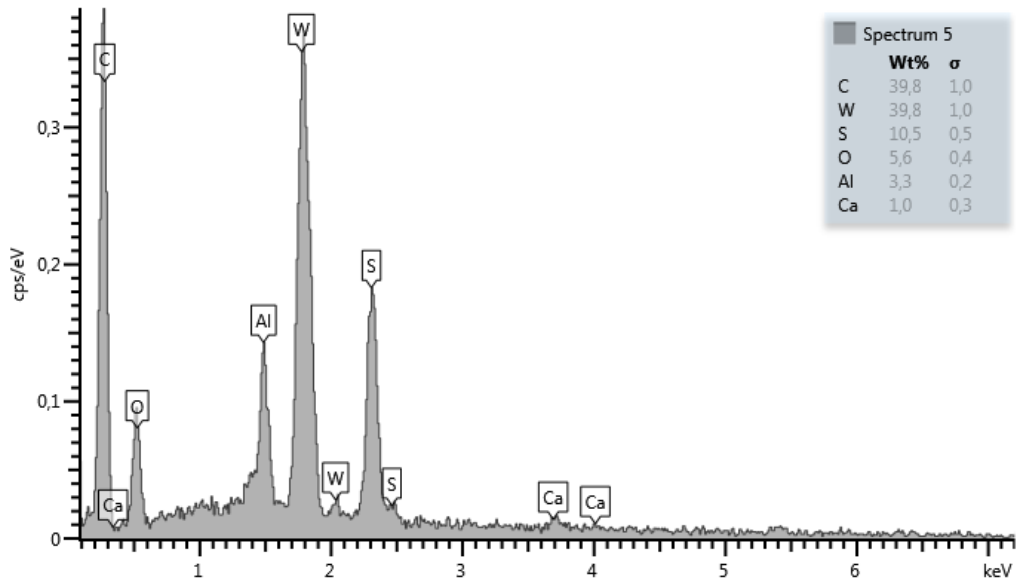


Figura 59 – Espectro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 57.

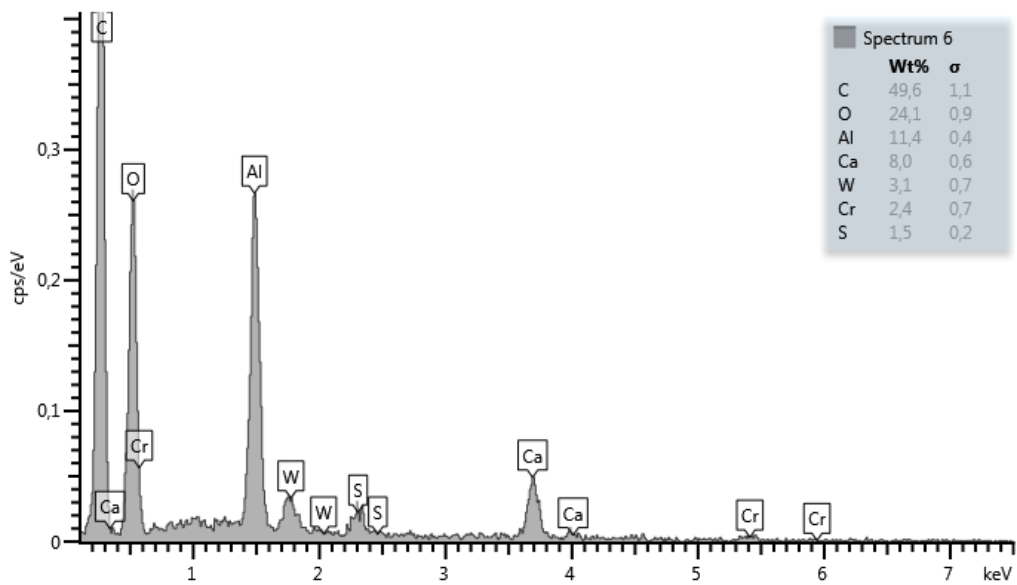


Figura 60 – Espectro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 57.

Relativamente à pista de desgaste associada ao pino de Aço, percebe-se que não há marcas da presença do revestimento no local em estudo, o que indica que o desgaste foi total. Nesta surgem picos relativos a elementos que podem ter origem na transferência de matéria do pino de aço (Mo, Zn). Pela micrografia associada a este EDS é possível verificar-se na zona mais clara, que representa a pista de desgaste, um arranque do revestimento.

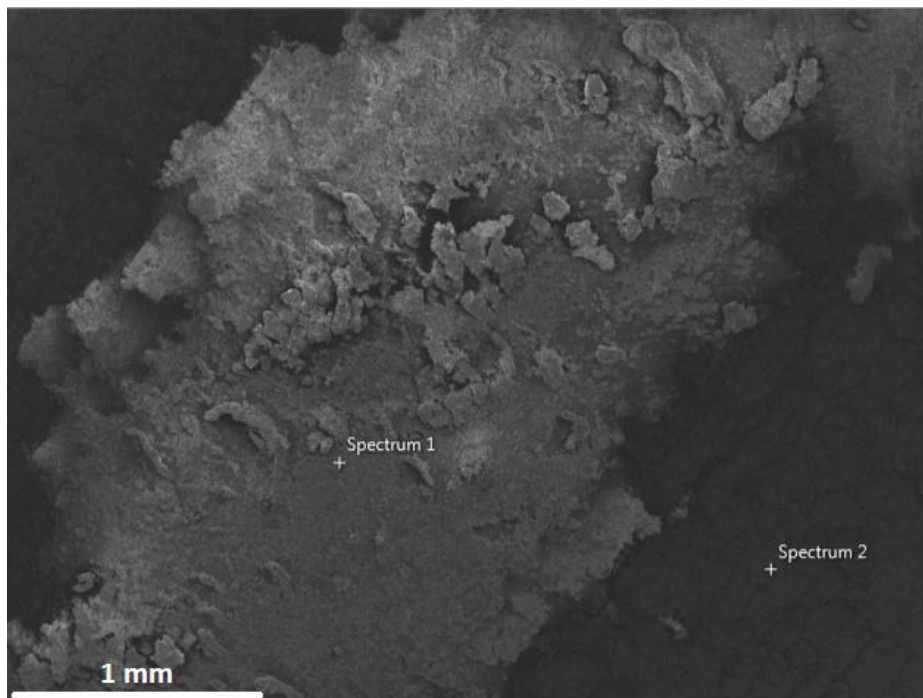


Figura 61 - Micrografia de uma zona da pista de desgaste na amostra de NBR revestida, em que o pino utilizado para provocar o desgaste foi de aço.

Capítulo 3 – Análise e Discussão dos Resultados

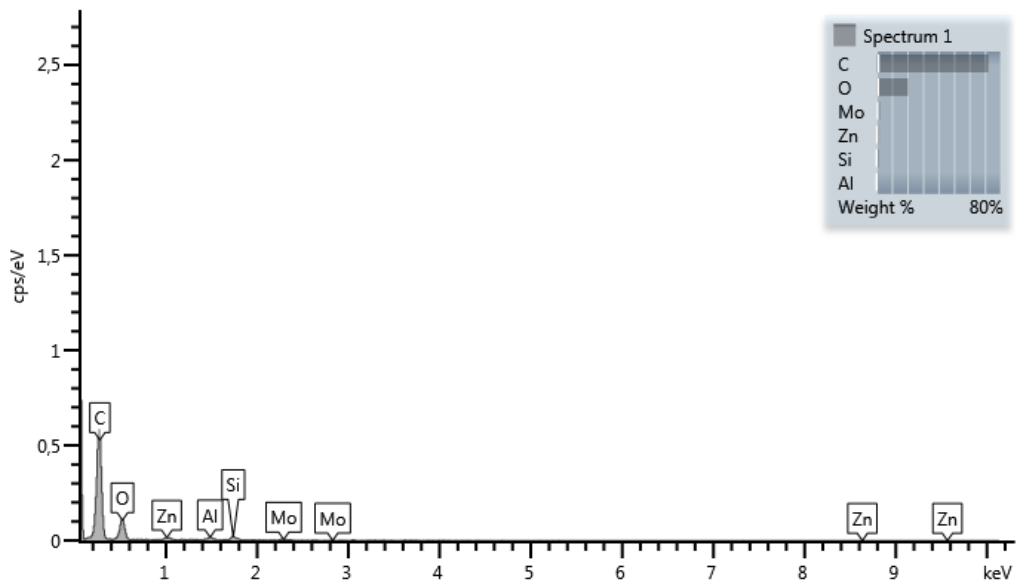


Figura 62 – Espectro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 61.

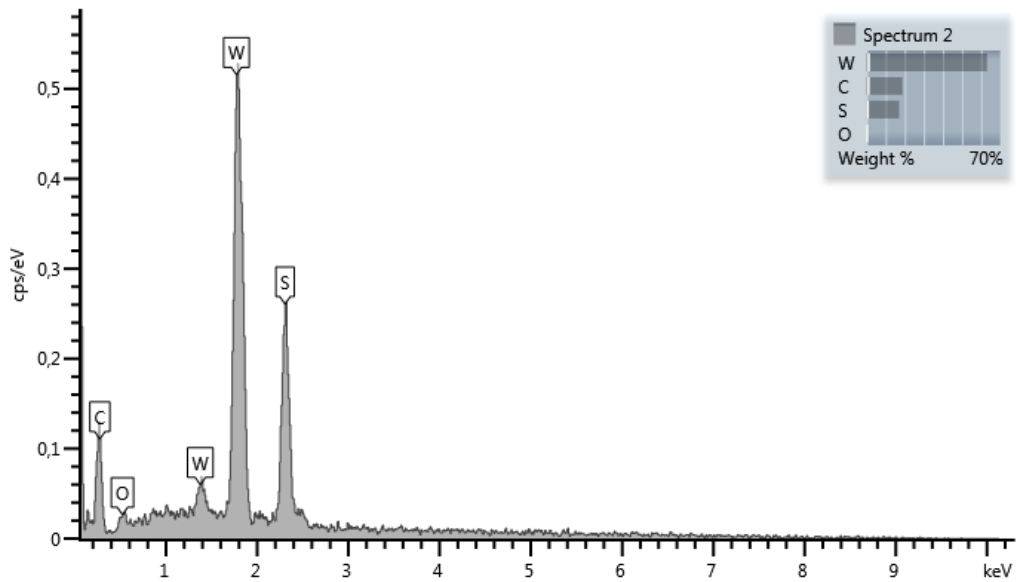


Figura 63 - Espectro obtido pelo processo de EDS, a partir da Figura 61.

Conclusões

Neste trabalho foi estudada a variação de dois parâmetros fundamentais, a polarização da limpeza e da intercamada, que ocorrem antes do processo de deposição do revestimento auto-lubrificante WS₂. Foram revestidos diferentes substratos e realizados vários ensaios, de modo a estudar as propriedades do revestimento utilizado, com o fim deste ser aplicado em componentes biomédicos.

Os estudos deste projeto centraram-se na análise da estrutura da superfície e morfologia, nas amostras de borracha NBR, no estudo da espessura e adesão do revestimento ao substrato, nas amostras metálicas e, por fim, num estudo do comportamento tribológico utilizando amostras de borracha NBR, Al e aço D2.

As micrografias relativas à superfície das amostras de NBR revestidas, bem como as representativas da morfologia das mesmas, revelam que não há uma diferença significativa na característica observada dos revestimentos, podendo mesmo selecionar-se uma micrografia de uma deposição como sendo a representativa de todas. Pelo estudo da espessura do revestimento e adesão do revestimento ao substrato, percebe-se também que a ideia anteriormente referida ganha ainda mais força, pois todos os revestimentos têm uma espessura da ordem dos 2 μ m e as falhas provocadas pelo ensaio de *scratch*, apresentam todas um descascamento lateral com início simultâneo de falhas coesivas e adesivas.

Assim, quer os resultados obtidos pelo teste da calote e indentação deslizante, quer as características observadas por microscopia ótica e eletrónica de varrimento, corroboram a ideia de que não há uma deposição que possa ser selecionada como preferencial, uma vez que as pequenas alterações que foram feitas durante as fases de limpeza e deposição da intercamada, no processo de *sputtering*, não levam a alterações significativas entre as diferentes amostras revestidas.

Por fim, no ensaio de pino disco observa-se pelos gráficos apresentados que quando os discos de NBR se encontram revestidos há uma diminuição do valor de coeficiente de atrito, quando comparado com a utilização de um disco não revestido nos ensaios. Contudo, esta diferença é mais acentuada com a utilização de esferas de aço do que quando se utilizam esferas de Al.

Conclusões

Relativamente ao conjunto 2), não há uma diminuição tão grande dos valores do coeficiente de atrito quando se utilizam discos de aço e Al revestidos, comparativamente com os ensaios com discos não revestidos. Pode assim afirmar-se que os melhores resultados obtidos neste ensaio são para um revestimento da borracha e esta se encontra em contacto com outra superfície e não quando esta outra superfície é revestida, neste caso as superfícies de Al ou aço.

Juntando toda a informação obtida na parte experimental deste projeto, e em forma de conclusão, é perceptível que será sem dúvida uma vantagem revestir a borracha com um revestimento fino auto-lubrificante, pois há uma diminuição do valor do coeficiente de atrito quando esta é colocada em contacto com uma outra superfície não revestida. Contudo, relativamente ao ponto de partida de otimização da adesão do revestimento ao substrato, não há uma das cinco deposições realizadas que apresente melhores características, que a façam ser a escolhida em detrimento de uma das outras.

Claro que, como todos os estudos no mundo dos materiais biomédicos, este projeto é apenas o início de um processo, que para avançar necessita que sejam realizados mais estudos e ensaios.

Relativamente a trabalhos futuros, um tópico que seria relevante de estudar, principalmente pela área em que surge este projeto, são os testes de biocompatibilidade ao revestimento. Verificar se há ou não crescimento de colónias em volta de uma amostra revestida, poderá indicar se o revestimento pode ou não estar em contacto com a superfície do corpo humano. É de referir que foram realizados alguns testes prévios neste sentido, mas os resultados finais não estão ainda disponíveis.

Referências Bibliográficas

- [1] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen e J. E. Lemons, *Biomaterials Science*, EUA: Elsevier, 1997.
- [2] R. Narayan, *Biomedical Materials*, Nova Iorque: Springer, 2009.
- [3] “How Products are made,” [Online]. Available: <http://www.madehow.com/Volume-3/Syringe.html>. [Acedido em Maio 2014].
- [4] P. J. Kelly e R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, pp. 159-172, 2000.
- [5] D. Mayers, *Surfaces, Interfaces and Colloids - Principles and Applications*, Nova Iorque: Wiley-VCH, 1999.
- [6] T. Stolarski, *Tribology in Machine Design*, Oxford: Elsevier, 1990.
- [7] “Prirev - Engenharia de Superfícies,” [Online]. Available: <http://www.prirev.com/pt/revestimentos/ws2>. [Acedido em 16 Junho 2014].
- [8] T. W. Scharf, S. V. Prasad, M. T. Dugger, P. G. Kotula, R. S. Goeke e R. K. Grubbs, “Growth, structure, and tribological behavior of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS,” *Acta Materialia*, p. 4731–4743, 2006.
- [9] J. S. Zabinski, M. S. Donley e S. V. Prasad, “Synthesis and characterization of tungsten disulphide films grown by pulsed-laser deposition,” *Journal of Materials Science*, vol. 29, p. 4834-4839, 1994.
- [10] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook*, Ohio: CRC Press, 2000.
- [11] R. McLeod, “Entropy Production,” [Online]. Available: <http://entropyproduction.blogspot.pt/2006/04/wasting-time-with-catalysts.html>. [Acedido em Fevereiro 2014].
- [12] “Micro Surface Corporation,” [Online]. Available: <http://www.ws2coating.com/ws2dryfilmlubricant.aspx#d>. [Acedido em 16 Junho 2014].
- [13] J. F. Clauss, *Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids*, Nova Iorque: Academic Press, 1972.

Referências Bibliográficas

- [14] X. L. Bui, Y. T. Pei e J. T. M. Hosson, "Magnetron reactively sputtered Ti-DLC coatings on HNBR rubber: The influence of substrate bias," *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, p. 4939–4944, 2008.
- [15] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, New Jersey: Noyes Publications, 1998.
- [16] A. Cavaleiro e M. T. Vieira, *Textos de apoio às disciplinas: Engenharia de Superfícies e Degradação e Protecção de Superfícies*, Coimbra, 1995.
- [17] J. Musil, "Recent advances in magnetron sputtering technology," *Surface and Coatings Technology*, Vols. %1 de %2100-101, pp. 280-286, 1998.
- [18] C. J. Tavares, *Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 1997.
- [19] J. D. Costa, *Estudo e Caracterização de Filmes Finos à base de Nitreto de Crómio*, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2011.
- [20] "Sputtering," [Online]. Available: http://users.wfu.edu/ucerkb/Nan242/L07-Sputtering_a.pdf. [Acedido em Agosto 2014].
- [21] G. Braüer, B. Szyszka, M. Vergöhl e R. Bandorf, "Magnetron sputtering – Milestones of 30 years," *Vacuum*, vol. 84, p. 1354–1359, 2010.
- [22] A. Matthews, "Plasma Assisted PVD: The Past and Present," *SVC Bulletin*, pp. 24 - 27, 2013.
- [23] A. L. J. Pereira, J. V. Lopez e J. H. D. Silva, "Construção de um sistema de RF Magnetron Sputtering para preparação de filmes de GaAs Amorfo," *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, vol. 22, pp. 50-53, 2003.
- [24] A. T. Manaia, *Os baixos teores de azoto em filmes do sistema Ti-Al-N*, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2008.
- [25] "Portal da Indústria da Borracha," [Online]. Available: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-nitrilica.php>. [Acedido em Junho 2014].
- [26] J. V. Garbim, "Copolímeros, Butadieno, Acrilonitrila, NBR," em *Tecnologia da Borracha*, Brasil, Elastotec.

- [27] A. L. Meyer e G. P. e. a. Souza, “Avaliação das Propriedades Termo-Mecânicas de Borracha Nitrílica após Ensaio de Compatibilidade de acordo com ASTM D 3455,” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, pp. 230-234, 2006.
- [28] F. R. Passador, Desenvolvimento de blendas poliméricas PVC/NBR através de processamento reativo e vulcanização dinâmica in situ, Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [29] “CTB,” [Online]. Available: http://www.ctb.com.pt/?page_id=4355. [Acedido em Junho 2014].
- [30] “Élite Gomma,” [Online]. Available: <http://www.elitegomma.it/Proprietamescole/tabid/63/language/pt-PT/Default.aspx>. [Acedido em Junho 2014].
- [31] CSM Instruments, “The expert for Indentation, Scratch and Tribology testing,” pp. 1-32.
- [32] “PVD Coatings,” [Online]. Available: <http://www.pvd-coatings.co.uk/pvd-coating-technology/testing-equipment/scratch-tester/>. [Acedido em Junho 2014].
- [33] L. d. C. Duarte e e. all, “Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros,” *Pesquisas em Geociências*, vol. 30, pp. 3-15, 2003.
- [34] J. N. P. Borges, Otimização do processo de deposição de oxinitretos metálicos por pulverização reativa magnetron, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2013.
- [35] ASTM International, “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus,” pp. 1-5, Maio 2008.
- [36] E. M. Cangundo, Avaliação experimental da condição tribológica no processo de corte por arranque de aparamento, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2009.
- [37] [Online]. Available: <http://www.livrohcm.com.br/invencoes-e-descobertas/seringa-descartavel/>. [Acedido em 05 Fevereiro 2014].

Referências Bibliográficas

- [38] C. P. M. Sá, Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento - SEM e microanálise por raios X - EPMA: EDS/WDS, Universidade do Porto, 2006.