JUAN SEBASTIÁN RUIZ ACERO

**INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO SUPERFICIAL NO DESEMPENHO DE
LUBRIFICANTES DE MOTOR NOVOS E USADOS EM AUTOMOVEIS
ABASTECIDOS COM E22 E E100.**

SÃO PAULO

2015

JUAN SEBASTIÁN RUIZ ACERO

INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO SUPERFICIAL NO DESEMPENHO DE
LUBRIFICANTES DE MOTOR NOVOS E USADOS EM AUTOMOVEIS
ABASTECIDOS COM E22 E E100.

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Mecânica

Orientador:
Prof. Dr. Amilton Sinatora

São Paulo

2015

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Acero, Juan Sebastián

INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO SUPERFICIAL NO DESEMPENHO DE LUBRIFICANTES DE MOTOR NOVOS E USADOS EM AUTOMÓVEIS ABASTECIDOS COM E22 E E100 / J. S. Acero -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

103 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Tribologia 2.Lubrificação 3.Atrito 4.Textura superficial I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

À minha família

Agradecimentos

Agradeço ao meu pai Hugo e à minha mãe Eloisa por todo seu amor, dedicação e incentivo constante nos meus estudos.

Aos meus irmãos e irmãs Jimmy, Alex, Carolina, Paola e Hernan pelo apoio e amizade.

A Juliana García pelo carinho, confiança e experiências que temos vivido juntos.

Ao Prof Amilton Sinatora pela oportunidade de vir ao Brasil, pela orientação e motivação para realizar este trabalho.

Ao meu amigo Tiago Cousseau, quem acompanhou este trabalho do começo ao fim, sua disposição e ajuda foram muito valiosas.

Aos meus amigos do LFS; Jimmy Penagos, Vanessa Seriacopi, Eleir Bortoleto, Alexander Zuleta, Luiz Alberto Franco, Pablo Correa, Marcos Ara, Roberto Oliveira, Paulo Machado, Gustavo Sieberg, Rafael Obara, Iramar Tertuliano, Ana Julia Oliveira, Juan Ignacio Pereira, Francisco Profito, Fabio do Nascimento, Franciso Faustino; que tem feito este mestrado uma experiência inesquecível.

Aos meus amigos Luis Varela, Beethoven Narvaez, Daniel Florez e Julian Escobar pelos bons momentos vividos desde o começo da minha graduação até agora.

Aos professores Roberto Martins de Souza, Izabel Machado e Deniol Tanaka pela sua disposição.

Ao Sidney Carneiro e à Silene Carneiro pela ajuda.

“Our knowledge can only be finite, while our
ignorance must necessarily be infinite”

Karl Popper

Resumo

Superfícies anisotrópicas lisas e rugosas foram usadas para avaliar o efeito da rugosidade e da direção de acabamento na formação de MoS_2 a partir de MoDTC em ensaios tribológicos lubrificados com óleos de motor completamente formulados. Igualmente foi avaliada a resposta de atrito de lubrificantes de motor usados em carros de passageiros e em testes de dinamômetro abastecidos com etanol (E100) e gasolina (E22).

Encontrou-se que tanto a direção de acabamento quanto a rugosidade foram fundamentais na reação MoDTC - MoS_2 . A direção de acabamento influenciou na medida que carregamentos tangenciais geram respostas diferentes nos ensaios quando são realizados paralelos e perpendiculares às linhas de acabamento, dado que para os últimos apresenta-se maior deformação plástica das asperezas, o qual favorece a obtenção de superfícies livres de óxidos, que tem sido indicada como uma condição necessário para que aconteça a reação MoDTC - MoS_2 . Por esta razão os valores de coeficiente de atrito próprios da formação de MoS_2 foram obtidos somente nas superfícies rugosas ensaiadas perpendiculares às marcas de acabamento. Para superfícies com valores de índice de plasticidade superiores a 1 e nos quais não são formados filmes com boas capacidades redutoras de atrito, como é o caso de ensaios realizados com óleos base (livres de aditivos), o coeficiente de atrito não depende da rugosidade e da direção de acabamento.

Nos ensaios lubrificados com óleos usado, encontraram-se valores de coeficiente de atrito similares aos obtidos nas condições de lubrificação com óleo livres de aditivos, devido provavelmente à redução do MoDTC no lubrificante como tem sido identificado por diferentes autores. Quando foram comparados os óleos usados contaminados com etanol com os óleos usados contaminados com gasolina, encontrou-se maior oxidação nestes últimos. Mesmo que estas diferenças de oxidação dos óleos não significaram diferenças em termos de atrito, estas podem ser importantes na medida em que óleos mais oxidados podem favorecer o desgaste oxidativo.

Abstract

Smooth and rough anisotropic surfaces were used to evaluate the influence of surface roughness and lay direction on the in-situ formation of MoS₂ from MoDTC in tribological tests. Also, this work evaluated the friction response of engine lubricants which were used in passenger cars and dynamometer tests fueled both with ethanol (E100) and gasoline (E22).

It was found that both the lay direction as the surface roughness were critical for the MoDTC -MoS₂ reaction. The lay direction influence due to tangential loads generate different responses when tests were conducted along and across the lay, since the latter showed higher asperities plastic deformation, which favors free oxides surfaces, which has been indicated as a condition for the sequence by MoDTC formed MoS₂. For this reason the friction coefficient values related to MoS₂ were obtained only for tests conducted on rough surfaces and across the lay. For surfaces with plasticity index values greater than 1 and which are not formed films with good friction-reducing capabilities, such as the tests lubricated with base oil (free additives), the friction coefficient does not depends on the surface roughness and lay direction.

For the tests conducted with used engine oils, the friction coefficient values were similar to those obtained on tests lubricated with free additives oils, this could be related by MoDTC depletion in the lubricants as have been identified by different authors. Comparing the used oils contaminated with ethanol with the used oils contaminated with gasoline, higher oxidation was founded in the latter. Even if these differences in oil oxidation not meant differences friction, these may be important as more oxidised oils can promote oxidative wear.

Listas de figuras

Figura 2-1- Descrição esquemática de um sistema tribológico.	3
Figura 2-2 – Esquema das regiões de dissipação da energia (BLAU, 2008).	5
Figura 2-3 - Mecanismos de atrito, a) adesão, b) sulcamento e c) deformação plástica devida a terceiro corpo.....	7
Figura 2-4 - Relação entre força de atrito e dureza do substrato, a) Metal duro em contato com metal mole, b) Dois metais em contato com durezas similares e c) Dois metais em contato com durezas similares separados por um filme fino de metal mole (ASM INTERNATIONAL,1978).	9
Figura 2-5 - Modelo do componente de deformação para uma aspereza cônica de semiângulo β (BHUSHAN, 2002)	11
Figura 2-6 - Resultados de coeficiente de atrito para, A) pino de cobre contra superfície lisa e B) pino de cobre contra superfície com canais (SUH apud ASM INTERNATIONAL, 1986).	13
Figura 2-7- Representação gráfica de uma superfície 3D.	14
Figura 2-8- Distribuição de pressões de contato de uma esfera carregada elasticamente contra um plano	16
Figura 2-9- Representação esquemática do contato entre uma superfície rugosa e uma lisa (BHUSHAN, 2002).	17
Figura 2-10- Influência do índice de plasticidade e área real de contato (BHUSHAN, 1998)	19
Figura 2-11- Coeficiente de atrito de ensaios por deslizamento cobre sobre cobre a 10N e 0.1 mm/s (RABINOWICZ, 1995).	20
Figura 2-12 - Registro de aspersão de lubrificante para ajudar no transporte de uma estatuária egípcia cerca de 1880 a.C encontrada na tumba de Djehutihotep.	21
Figura 2-13 – Sistemas com geometrias conformes e não conformes (ASM HANDBOOK, 1992).....	22
Figura 2-14- Curva de Stribeck relacionando viscosidade, velocidade e força normal	25
Figura 2-15- Mapa conceitual mostrando os principais componentes de um lubrificante.....	26
Figura 2-16- Tipos de hidrocarbonetos presente em óleos base minerais.	28
Figura 2-17- Esquema da estrutura dos aditivos.	29
Figura 2-18- Aumento localizado da viscosidade pelo alinhamento de moléculas lineares (STACHOWIAK, 1993).....	31

Figura 2-19-Esquema da formação de monocamadas de molécula polares sobre superfícies metálicas(STACHOWIAK, 1993)	32
Figura 2-20- Formação de monocamadas na presença de superfícies livres de óxidos (STACHOWIAK, 1993).....	33
Figura 2-21- Formação de tribofilmes em áreas livres de óxido (STACHOWIAK, 1993).	33
Figura 2-22- Esquema típico do dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC).....	34
Figura 2-23- Ativação do MoDTCs pela diferença de rugosidade com (a) 80°C e (b)160°C. .	35
Figura 2-24- Efeito da oxidação nas propriedades redutoras de atrito do MoDTC.	36
Figura 3-1 - Máquina de movimento alternado, (a) Vista geral, (b) detalhe do sistema esfera-plano.	38
Figura 3-2 – Esquema da câmara de teste do tribômetro SRV-4: (1) bloco de suporte; (2) sistema piezoelétrico de medição; (3) suporte do disco de teste; (4) resistência térmica; (5) termômetro de resistência; (6) haste de movimento alternado; (7) suporte de esfera de teste; (8) haste do carregamento da força; (9) disco de teste; (10) esfera de teste. (ASTM D7421, 2013).....	38
Figura 3-3 – Vista geral da máquina de movimento unidirecional usada.	39
Figura 3-4- Topografias medidas por interferometria ótica e perfis nas direções paralelas - // e perpendiculares - $\perp$ ao acabamento para: (a) discos lisos e (b) disco rugosos.....	41
Figura 3-5- Posição aproximada dos ensaios realizados por amostra.	43
Figura 3-6- Espessura de filme específica e velocidade vs. Curso percorrido.	45
Figura 4-1- Resultados de coeficiente de atrito ao longo do tempo nos discos lisos: (a) óleo base; (b) 5w30; (c) 5w30 E22; (d) 5w30 E100.	48
Figura 4-2- Resultados de coeficiente de atrito ao longo do tempo nos discos rugosos: (a) óleo base; (b) 5w30; (c) 5w30 E22; (d) 5w30 E100.	49
Figura 4-3- Curvas de coeficiente de atrito médias para as condições testadas em discos lisos.	50
Figura 4-4- Curvas de coeficiente de atrito médias para as condições testadas em discos rugosos.....	51
Figura 4-5- Curvas de espectroscopia Raman para Disco rugoso na condição de lubrificação 5w30.	52
Figura 4-6- Curvas de espectroscopia Raman para Disco rugoso na condição de lubrificação com óleo bas	53
Figura 4-7- Curvas de espectroscopia Raman para Disco rugoso na condição de lubrificação 5w30 E100.....	53

Figura 4-8- Curvas de espectroscopia Raman para Disco liso na condição de lubrificação Óleo base.	54
Figura 4-9- Espectros raman para: (a) MoS ₂ (LI <i>et al.</i> , 2012) (b) Hematita e (c) Magnetita (BELLOT-GURLET <i>et al.</i> , 2009)	55
Figura 4-10- Fotografias das marcas de desgaste para os ensaios em amostras rugosas e em direção perpendicular às marcas de acabamento para: (a) óleo base; (b) 5w30; (c) 5w30 E100; (d) 5w30 E22.	57
Figura 4-11- Análise de EDX em Discos rugosos na condição 5w30 Perpendicular.	58
Figura 4-12- Análise de EDX em Discos rugosos na condição 5w30 E22 perpendicular.	58
Figura 4-13- Curvas de coeficiente de atrito vs tempo para ensaios de movimento unidirecional. (a) LFS e (b) FEUP.	59
Figura 4-14- Espectros de FTIR de 5W30, 5W30 E100 Dinam, 5W30 E22 Dinam e misturas com E100 e E22.....	61
Figura 5-1- Pressão de contato levando em conta rugosidade para: (a) disco liso e (b) disco rugoso.	62
Figura 5-2- Superfícies desgastadas na condição de lubrificação com óleo base e direção de ensaio perpendicular às marcas de desgaste para um disco (a) liso e (rugoso).	64
Figura 5-3- Área real de contato vs índice de plasticidade para os discos lisos e rugosos lubrificados com óleo base.	64
Figura 5-4- Ensaios de movimento alternado testando um óleo base mineral e o mesmo óleo base adicionando diferentes MoDTC para (a) discos lisos e (b) discos rugosos (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001).	65
Figura 5-5- Tensão de Von Mises numa aspereza quando a força de atrito atua (a) perpendicular e (b) paralela às linhas de acabamento.	68
Figura 5-6- Imagens de microscopia eletrônica de varredura em discos rugosos ensaiados na condição (a) 5W30 $\perp$ e (b) 5W30 $\parallel$	68
Figura 5-7- Efeito da contaminação do combustível na atuação do MoDTC.	70

Listas de tabelas

Tabela 2-1 - Fatores que influenciam o comportamento do coeficiente de atrito (BLAU, 2008)	6
Tabela 2-2- Relevância do tipo de abordagem usada para cada regime de lubrificação	24
Tabela 3-1- Composição química dos materiais usados na esfera e no disco em ensaios de movimento alternado.	40
Tabela 3-2- Propriedades mecânicas dos materiais usados na esfera e no disco.	40
Tabela 3-3- Resultados de nove parâmetros de superfície das amostras antes de ensaiadas.	41
Tabela 3-4- Resumo de ensaios realizados.	43
Tabela 3-5- Condições operacionais usadas nos ensaios de movimento alternado	44
Tabela 4-1-Compostos identificados por espectroscopia Raman.	55
Tabela 4-2- Propriedades dos lubrificantes e elementos químicos identificados.	60
Tabela 5-1- Parâmetros de contato para todos os ensaios realizados na SRV	63
Tabela 5-2- Parâmetros de contato e espessura de filme para as superfícies depois de ensaiadas com óleo base.	63

Lista de abreviaturas e siglas

BL	Boundary lubrication
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EHD	Elastohydrodynamic lubrication
FEDT	Frictional Energy Dissipation Zones
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GW	Greenwood e Williamson
HD	Hydrodynamic lubrication
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ML	Mixed lubrication
MoDTC	Dialquilditiocarbamato de molibdênio
SRV	Schwingang Reibung Verscheleiß (atrito e desgaste oscilatório)
TAN	Total acid number
TBN	Total base number
ZDTP	Dialquilditiofosfato de zinco

Lista de símbolos

μ	coeficiente de atrito
F_f	força de atrito
F_a	força de atrito devido ao componente de adesão
A_r	área real de contato
τ_a	resistência ao cisalhamento da interface
τ_l	resistência ao cisalhamento do filme de lubrificante
δ	fração de área não lubrificada
η	viscosidade dinâmica do lubrificante
V	velocidade de escorregamento relativa entre dois corpos em contato
h	espessura do filme lubrificante
p_r	tensão real média
H_m	dureza do material mais mole
F_{def}	força de atrito devido ao componente de deformação de asperezas
a	porção do raio do cone que forma o sulco
d	profundidade do sulco
θ	ângulo de ataque entre as superfícies em contato
p	tensão normal
τ	tensão cisalhante
φ	constante da equação do crescimento de junção

p_m	tensão de escoamento a compressão
μ_p	componente do coeficiente de atrito relacionado a deformação plástica de asperezas
μ_e	componente do coeficiente de atrito relacionado a deformação elástica de asperezas
μ_{part}	componente do coeficiente de atrito relacionado ao material particulado na interface
r	raio da área calcula pela equação de Hertz
R	raio dos picos das asperezas
E^*	Modulo de elasticidade combinado
ν	coeficiente de Poisson
A_{re}	área real elástica
σ	desvio padrão das alturas das asperezas
F_{ae}	força de atrito devido ao componente de adesão calcula na região elástica
ψ	índice de plasticidade
Λ	espessura de filme especifica
h_{min}	espessura de filme minima
R_x	raio equivalente entre as duas superfícies
α	coeficiente de pressão – viscosidade
k	parâmetro de elipticidade

Sumario

1	Introdução	1
2	Revisão bibliográfica	3
2.1	Atrito por deslizamento	3
2.1.1	História e definições	3
2.1.2	Mecanismos de atrito por deslizamento.	7
2.2	Topografia e atrito	14
2.3	Lubrificação	20
2.3.1	Regimes de lubrificação	21
2.3.2	Curva de Stribeck	24
2.4	Lubrificantes	26
2.4.1	Óleo base	27
2.4.2	Aditivos	28
2.5	Mecanismo de lubrificação limítrofe	31
2.5.1	Aumento de viscosidade por múltiplas camadas	31
2.5.2	Mecanismo de adsorção.....	32
2.5.3	Mecanismo de formação de camadas amorfas	33
2.6	Modificadores de atrito –ênfase no MoDTC	34
2.6.1	Efeito da topografia e degradação de lubrificantes no MoDTC.....	35
3	Materiais e métodos.....	37
3.1	Ensaio tribológicos	37
3.2	Materiais usados	39
3.3	Lubrificantes	42
3.4	Procedimento experimental	43
3.5	Caracterização de lubrificantes e superfícies desgastadas	45
4	Resultados.....	47
4.1	Resultados de coeficiente de atrito em ensaios de movimento alternado	47

4.1.1	Resultados de coeficiente de atrito ao longo do tempo	47
4.2	Caracterização de superfícies de ensaios realizados na máquina de movimento alternado.	51
4.2.1	Resultados de espectroscopia Raman	51
4.2.2	Resultados de microscopia eletrônica de varredura.	56
4.3	Resultados de coeficiente de atrito em máquina de movimento unidirecional.....	58
4.4	Resultados de caracterização de lubrificantes.....	59
5	Discussão.....	62
5.1	Mecânica do contato	62
5.2	Efeito da rugosidade	65
5.3	Efeito da direção de acabamento na ativação do MoDTC.....	67
5.4	Efeito do uso dos óleos	69
6	Conclusões.....	71
7	Referencias	73
	APÊNDICE A – Medidas de espessura de filme e curva de Stribeck	77
	APÊNDICE B – Comparação entre curvas de coeficiente de atrito médio dada pela SRV-4 e os valores de coeficiente de atrito calcula usando as curvas de curso percorrido.....	81

1 Introdução

O movimento de uma superfície sólida sobre outra é de importância fundamental em diversos componentes, sejam artificiais ou naturais. Desde tempos pré-históricos o homem tem percebido os efeitos do contato entre superfícies, como se tem encontrado em diferentes pinturas rupestres nas quais se mostra o homem se aproveitando da dissipação de calor pelo contato entre superfícies, obtendo fogo (BLAU, 2009).

Estudos referentes à resistência ao movimento por atrito começaram a ser realizados desde o século XV com os estudos de Leonardo Da Vinci. No entanto, foi só a partir do século XX que um comitê do Departamento Britânico de Educação e Ciência, com o fim de identificar os estudos vinculados à “interação de superfícies em movimento relativo”, usou a expressão tribologia para referir-se a esta ciência (JOST, 1990). Em geral pode-se dizer que a tribologia é a ciência que se dedica ao estudo do atrito, do desgaste e da lubrificação.

Recentes estudos têm demonstrado que num automóvel de passeio, em média, um terço da energia consumida é devida a perdas por atrito, sendo que um terço destas perdas se apresenta no motor (HOLMBERG; ANDERSSON; ERDEMIR, 2012). Portanto, dada a preocupação da indústria automobilística em aumentar a eficiência do motor, resulta-se que esta é uma das indústrias que mais investimento têm feito na área da tribologia.

Uma das formas de aumentar a eficiência dos motores de automóvel é utilizar um lubrificante apropriado. Nos estudos sobre redução de consumo de combustível a partir da lubrificação, encontram-se duas abordagens principais: a primeira consiste no uso de lubrificantes de menor viscosidade com o fim de diminuir perdas por arraste hidrodinâmico e a segunda na redução de atrito no regime de lubrificação limítrofe pela adição de aditivos redutores de atrito.

Uma importante classe de aditivos redutores de atrito são os compostos de molibdênio tais como o dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC). A capacidade deste aditivo já tem sido mostrada em diferentes trabalhos, obtendo valores de coeficiente de atrito tão baixos como 0,06 a 0,075 (DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005; ERDEMIR, 2005; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; HSU; GATES, 2005). No entanto, este aditivo precisa algumas

condições para sua ativação e, além disso, depois de algum tempo de uso seu efeito redutor de atrito se vê notavelmente reduzido (DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005).

Outros trabalhos tem mostrado a sinergia que pode existir entre a superfície e os aditivos a fim de diminuir o atrito (NEVILLE *et al.*, 2007). Esta sinergia permite que aditivos que não funcionam bem numa superfície, sejam muito eficientes em outras.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito da topografia na ativação do MoDTC de um óleo completamente formulado em amostras de aço, usando superfícies com acabamento anisotrópico (marcas de acabamento unidirecionais). Foram testadas duas condições tanto realizando ensaios paralelos e perpendiculares às linhas de acabamento. Além da topografia, o efeito da degradação dos óleos nesta ativação também é estudada.

2 Revisão bibliográfica

Tanto o atrito quanto o desgaste são propriedades que não dependem exclusivamente do material, mas sim do sistema no qual estes materiais estão envolvidos (CZICHOS, 1978). Este tipo de sistema é chamado de sistema tribológico ou tribossistema o qual é mostrado de forma genérica na Figura 2-1. Nesta figura identificam-se quatro elementos, o corpo, o contracorpo, o meio interfacial e o meio ambiente. Devido ao fato de que os fenômenos de atrito e desgaste são resposta deste sistema tribológico e tendo em conta que existem estudos que visam correlacionar os dois fenômenos se faz necessário realizar uma descrição do atrito no desgaste por deslizamento.

Figura 2-1- Descrição esquemática de um sistema tribológico (STOETERAU, 2004).

2.1 Atrito por deslizamento

2.1.1 História e definições

Ainda que a raça humana venha modificando as condições de atrito de diferentes tribossistemas desde as primeiras civilizações, foi a partir da Idade Média que se fez um estudo científico do fenômeno. Nos escritos de Leonardo da Vinci (1452-1519) se encontraram diferentes equipamentos que foram projetados para estudar o atrito por deslizamento embora a palavra *força de atrito* nunca fosse mencionada (DOWSON, 1979). Com base nestes estudos, da Vinci estabeleceu as duas primeiras leis clássicas do atrito; a **força de atrito é proporcional ao peso** e a **força de atrito é independente da área de contato aparente**; no entanto, os estudos sobre atrito realizados por da Vinci foram

conhecidos apenas a partir do século XX. As leis de atrito de Leonardo da Vinci foram redescobertas pelo francês Guillaume Amontons (1663-1705) em um trabalho apresentado na Real Academia Francesa de Ciência quase 200 anos depois, nesta apresentação somente foi aceito o fato que a força de atrito fosse proporcional ao peso, porém a lei na qual a força de atrito é independente da área aparente de contato apenas foi aceita após que De La Hire (1640-1718) validou o trabalho de Amontons (SEIREG, 1998).

Cem anos depois Charles Augustin Coulomb (1736-1806) confirmou as leis de Amontons. Um acréscimo de Coulomb foi considerar que o contato acontece unicamente nas asperezas, razão pela qual explicou o fenômeno de atrito como um intertravamento de asperezas (ASM HANDBOOK, 1992). Coulomb também estudou os efeitos da natureza dos materiais em contato e a porção de tempo que as superfícies permanecem em contato. Os trabalhos de Coulomb dominaram o conhecimento sobre atrito de sua época e sua influência se percebe ainda hoje em textos que usam o termo *atrito de Coulomb* para o atrito em condições a seco (BLAU, 2009).

John Desaguliers (1683-1744), em um texto de 1734, descreveu que o polimento das superfícies em contato pode aumentar a força de atrito e atribuiu este fenômeno à adesão das superfícies que ele chamou de *coesão*. Autores principalmente ingleses, como John Leslie (1766-1832) e Sir Benjamin Thompson (1753-1814) trataram de explicar o fenômeno de adesão identificado por Desaguliers, mas foi só a partir do século XX com o trabalho de Bowden e Tabor que a teoria de adesão teve suficiente evidência experimental. No trabalho de Bowden e Tabor (1950) também foi incluída a deformação plástica das asperezas como outro fator importante no atrito entre superfícies (BOWDEN; TABOR, 1950). Nos últimos anos, as leis de atrito citadas deixaram de ter tanta relevância devido ao fato que são muitas as condições nas quais elas não se cumprem. No entanto, elas consistiram na base para definir os mecanismos de atrito identificados atualmente.

Comparada com outras ciências, a tribologia e especificamente seu estudo direcionado ao atrito é uma ciência ainda muito recente; isto se percebe mesmo na forma como este é definido, encontrando-se diferentes formas para referir-se ao mesmo fenômeno (SINATORA, 2005). Uma das definições mais aceitas se refere ao atrito como uma força tangencial à interface e de sentido contrário ao movimento (BLAU, 2009; HUTCHINGS, 1992; LUDEMA, 1996) chamada *força de atrito*, que se define como a resistência ao movimento que experimenta um corpo que desliza sobre outro. Esta força de atrito é geralmente

considerada a partir do coeficiente de atrito μ que é definida como a constante de proporcionalidade entre a força de atrito F_f e a força normal F_N como se apresenta na Equação 2-1. Esta seria a primeira lei de atrito descrita por da Vinci e Amontons

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad \text{Equação 2-1}$$

Porém, são vários os cuidados que se deve ter com o uso do coeficiente de atrito, como discutido por Blau (BLAU, 2008). O principal problema destacado pelo Blau é o tratamento do coeficiente de atrito como uma propriedade do tribossistema e não como uma propriedade intrínseca dos materiais em contato devido aos diferentes mecanismos de atrito que são encontrados e os múltiplos fatores que podem afetar o comportamento do coeficiente de atrito do sistema como se apresenta na Tabela 2-1 traduzida diretamente do trabalho do Blau.

Outros autores têm definido o atrito como uma energia (STACHOWIAK, 1993), sendo que esta concepção de energia de atrito ajuda a diferenciar os processos de armazenamento e os processos de dissipação de energia por atrito. Blau (BLAU, 2008) propõe uma abordagem na qual representou as regiões potenciais para a dissipação ou armazenamento da energia de atrito, e para isso dividiu a interface em camadas que ele chamou de FEDZ (*Frictional Energy Dissipation Zones*) como se apresenta na Figura 2-2. A camada FEDZ 1 representa a região na qual o fluido tem o papel predominante. Na região FEDZ 2 a dissipação de energia ocorre a partir da deformação das camadas que cobrem os corpos em contato, por exemplo, camadas de óxidos ou modificadores de atrito. A dissipação de energia por deformações elásticas ou plástica dos sólidos em contato acontece na região identificada como FEDZ 3 e finalmente a região identificada como FEDZ 4 representa a influência das estruturas vizinhas no fenômeno de atrito.

Figura 2-2 – Esquema das regiões de dissipação da energia (BLAU, 2008).

Tabela 2-1 - Fatores que influenciam o comportamento do coeficiente de atrito (BLAU, 2008)

Categoria	Fator
Geometria de contato	<p>Tipo de contato (conforme ou não conforme)</p> <p>Rugosidade das superfícies (forma e distribuição das asperezas)</p> <p>Ondulação da superfície</p> <p>Tendência da superfície (direcionalidade) referente ao movimento relativo</p>
Propriedades do fluido e do escoamento	<p>Regime de lubrificação (tipo, espessura de filme e pressão)</p> <p>Características de viscosidade do fluido e como afeta o escoamento Newtoniano ou não Newtoniano</p> <p>Efeito da temperatura e pressão na viscosidade</p> <p>Efeito da tensão de cisalhamento em filmes ultra-finos</p>
Química do lubrificante	<p>Formação dos filmes de lubrificantes alterados pelo atrito</p> <p>Estabilidade dos modificadores de atrito com o tempo</p> <p>Oxidação e acidificação dos lubrificantes</p>
Movimento relativo	<p>Movimento unidirecional ou alternado</p> <p>Constância do movimento (acelerações, pausas, paradas-partidas)</p> <p>Magnitude da velocidade relativa das superfícies</p>
Forças aplicadas	<p>Magnitude da força normal (Pressão de contato)</p> <p>Constância da aplicação de forças</p>
Terceiro corpo	<p>Características das partículas que entram nos lubrificantes</p> <p>Características das partículas na interface (partículas de desgaste, partículas externas, camadas de pós sinterizados como lubrificantes)</p>
Temperatura	<p>Efeitos térmicos nas propriedades dos materiais (instabilidades termoelásticas)</p> <p>Efeitos térmicos nas propriedades dos lubrificantes (viscosidade, fluxo, possibilidades de cavitação)</p> <p>Combinação entre a temperatura induzida por atrito e da temperatura ambiente</p>
Rigidez e vibrações	<p>Tendência no contato (stick slip)</p> <p>Amortecimento da vibração e vibrações externas</p> <p>Realimentação entre o estímulo devido ao atrito e resposta da estrutura</p>

2.1.2 Mecanismos de atrito por deslizamento.

Blau (BLAU, 2009) define mecanismo de atrito como um *fenômeno físico que pode ser modelado ou quantificado com base em princípios fundamentais*. Neste sentido foram propostos diferentes mecanismos de atrito nos últimos cem anos. Entretanto, nesta revisão somente vão ser discutidos os mecanismos de adesão, deformação plástica de asperezas e sulcamento devido a um terceiro corpo, Figura 2-3, dado que estes três mecanismos tem apresentado maior relevância em materiais metálicos (KIM; SUH, 1991). Cabe destacar que nos processos de atrito atuam vários mecanismos; não obstante, geralmente um dos mecanismos é predominante.

Figura 2-3 - Mecanismos de atrito, a) adesão, b) sulcamento e c) deformação plástica devida a terceiro corpo.

A adesão dos materiais consiste na formação de junções nos pontos de contato devido à interação física ou química entre as asperezas. Este mecanismo é frequentemente atribuído a Bowden e Tabor ainda que eles não fossem os primeiros em dar uma descrição deste fenômeno; porém, foram os trabalhos de Bowden e Tabor os que ofereceram suficiente evidência da influência da adesão no atrito. O termo de adesão dos materiais foi modelado como a força associada ao cisalhamento das junções criadas pela adesão, assim a força de adesão ou cisalhamento (como é trabalhada originalmente no texto) F_a foi calculada como o

produto da área real de contato A_r e a resistência ao cisalhamento do material τ_a , conforme é visto na Equação 2-2 (BOWDEN; TABOR, 1950).

$$F_a = A_r \tau_a \quad \text{Equação 2-2}$$

Para superfícies lubrificadas nas quais parte do carregamento é suportado por um filme de óleo a equação é definida como:

$$F_a = A_r [\delta \tau_a + (1 - \delta) \tau_l] \quad \text{Equação 2-3}$$

Sendo:

$$\tau_l = \frac{\eta V}{h} \quad \text{Equação 2-4}$$

Onde τ_a e τ_l são a resistência ao cisalhamento do contato seco e do filme de lubrificante, respectivamente; δ é a fração de área não lubrificada; η é a viscosidade dinâmica do lubrificante; V é a velocidade de escorregamento relativa a h é a espessura de filme do lubrificante. Para o caso no qual δ é igual a 1 é usada a Equação 2-2.

Portanto, o coeficiente de atrito devido ao componente de adesão para contatos secos é:

$$\mu_a = \frac{F_a}{F_n} = \frac{A_r \tau_a}{F_n} = \frac{\tau_a}{p_r} \quad \text{Equação 2-5}$$

No qual p_r corresponde à tensão real média. Bowden e Tabor assumiram que as asperezas se deformam até acontecer o escoamento plástico do material mais mole atingindo-se uma pressão de contato igual à dureza do material mais mole. Desta forma expressaram a área real de contato como se mostra na Equação 2-6.

$$A_r = \frac{F_N}{H_m} \quad \text{Equação 2-6}$$

Deste modo o coeficiente de atrito por adesão quando as asperezas são deformadas plasticamente define-se na Equação 2-7.

$$\mu_a = \frac{F_a}{F_N} = \frac{A_r \tau_a}{A_r H_m} = \frac{\tau_a}{H_m} \quad \text{Equação 2-7}$$

Desta equação pode-se concluir que uma forma de diminuir o coeficiente de atrito consiste em reduzir a área real de contato, sendo que isso pode ser feito a partir do aumento da dureza do material mais mole. Outra maneira de diminuir o coeficiente de atrito é reduzir a resistência ao cisalhamento na interface. Este resultado foi comprovado experimentalmente a partir de ensaios feitos com esferas de aço (metal duro) contra uma superfície plana de índio (metal mole), contra uma superfície plana de aço e contra uma superfície plana de aço com um filme fino de índio na superfície respectivamente como é representado na Figura 2-4. Este modelo aplica-se em superfícies completamente lisas

Figura 2-4 - Relação entre força de atrito e dureza do substrato, a) Metal duro em contato com metal mole, b) Dois metais em contato com durezas similares e c) Dois metais em contato com durezas similares separados por um filme fino de metal mole (ASM INTERNATIONAL,1978).

Para o primeiro dos casos se obteve um coeficiente de atrito alto em função de o índio ter uma resistência ao cisalhamento baixa, mas a área real de contato é grande, no segundo caso a área real de contato é pequena, mas a resistência ao cisalhamento é alta; para os dois primeiros casos o coeficiente de atrito esteve entre 0,6 e 1,2. Já no terceiro caso o coeficiente de atrito foi pequeno, na ordem de 0,06, justificado pelo cisalhamento que se procede no filme fino de índio e a carga normal que é suportada pelo substrato mais duro de aço (BOWDEN; TABOR, 1950). Este é o princípio da lubrificação limítrofe, a formação de tribofilmes de baixa resistência ao cisalhamento sobre substratos duros (STACHOWIAK, 1993).

Nos trabalhos de Bowden e Tabor, a força de atrito também foi atribuída à dissipação de energia devido à deformação plástica das asperezas. Esta deformação pode dever-se a uma interação microscópica onde acontece deformação plástica ou elástica devido ao intertravamento das asperezas ou uma interação mais macroscópica onde as asperezas do material mais duro sulcam a superfície do material mais mole sendo que este sulcamento pode levar à fratura do material. O sulcamento de uma ou das duas superfícies pode ocorrer também devido à presença de partículas de desgaste na interface (RIGNEY; HIRTH, 1979).

Uma primeira aproximação relacionada ao mecanismo de deformação de asperezas parte por modelar a força de atrito devido ao sulcamento de uma aspereza rígida, de forma idealizada, deslizando sobre uma superfície plana. Para uma aspereza rígida de formato cônico de semiângulo β , Figura 2-5, a força tangencial necessária para o deslocamento será que permita o fluxo do material; a qual tem sido associada à dureza da superfície plana H_m multiplicada pela seção transversal do sulco; portanto se tem que:

$$F_{def} = H_m ad = H_m a^2 \tan \theta \quad \text{Equação 2-8}$$

A força normal suportada pela aspereza é:

$$F_n = \frac{H_m \pi a^2}{2} \quad \text{Equação 2-9}$$

Desta forma o coeficiente de atrito devido ao componente de sulcamento de asperezas, em termos do semiângulo do cone $\beta = 90^\circ - \theta$, pode ser definido como:

$$\mu_{def} = \frac{F_{def}}{W} = \frac{2 \tan \theta}{\pi} = \frac{2 \cot \beta}{\pi} \quad \text{Equação 2-10}$$

A partir desta equação percebe-se que o componente por sulcamento de asperezas depende principalmente das características geométricas das asperezas (ângulo de ataque das asperezas). Para a maior parte das superfícies usadas em aplicações de engenharia, o ângulo de ataque das asperezas é inferior a 10° e, portanto o componente de deformação plástica é pequena. Por exemplo, para asperezas cônicas com ângulo de ataque de 5° numa superfície muito rugosa, este componente é inferior a 0.056 (BHUSHAN, 2002). Entretanto, este componente é pequeno porque nestes modelos não se leva em conta a formação de proa na frente das asperezas; além disso, quando esta análise é realizado para partículas de desgaste, encontra-se que os ângulos de ataque de estas partículas podem atingir valores maiores obtendo-se assim maiores valores de coeficiente de atrito devido ao sulcamento.

Figura 2-5 - Modelo do componente de deformação para uma aspereza cônica de semiângulo β (BHUSHAN, 2002)

Portanto, a força de atrito no modelo de Bowden e Tabor é a soma dos termos associadas à adesão F_a e à deformação plástica F_{def} (BOWDEN; TABOR, 1950). No entanto, os coeficientes de atrito obtidos com base nos modelos apresentados anteriormente não estão

de acordo com os coeficientes de atrito experimentais. O componente de deformação de asperezas pode aumentar pela presença de proas formada durante o sulcamento ou pela presença de partículas duras, como foi apresentado anteriormente. Já o componente de adesão, segundo Bowden e Tabor, pode aumentar pelo fenômeno identificado como crescimento de junção (junction growth) e pelo encruamento das superfícies que aumentaria a dureza da interface.

Há um aumento da área real de contato por influência de cargas combinadas normais e tangenciais, o qual é chamado de crescimento de junção. O aumento da área real ocorre porque o escoamento do material é controlado pelo efeito combinado de tensões normais p e cisalhantes τ de acordo com a Equação 2-11.

$$p^2 + \varphi \tau^2 = p_m^2 \quad \text{Equação 2-11}$$

Onde φ é uma constante determinada experimentalmente com um valor próximo a 9 (MCFARLANE; TABOR, 1950) e p_m é a tensão de escoamento a compressão. Sendo $p = F_n / A_r$ e $\tau = F_t / A_r$ (onde F_t é a força tangencial), substituindo se obtém:

$$F_n^2 + \varphi F_t^2 = A_r^2 p_m^2 \quad \text{Equação 2-12}$$

Em diferentes ensaios típicos de deslizamento o carregamento é feito por pesos morto de maneira que o termo F_n é constante e p_m é uma propriedade do material. Assim que a área real de contato aumentará com o aumento da força tangencial e, portanto, aumentará o coeficiente de atrito por adesão como se mostrou na Equação 2-5.

Os trabalhos de Bowden e Tabor têm sido muito importantes no estudo dos mecanismos atuantes no fenômeno de atrito, razão pela qual diferentes pesquisas em relação aos mecanismos de atrito partem dos trabalhos realizados por estes dois pesquisadores ingleses, ainda que vários destes trabalhos tenham destacado algumas limitações do modelo. Rabinowicz (RABINOWICZ, 1965), por exemplo, destaca que o efeito da adesão é limitado nas superfícies em condições ambientais dado que a formação de filmes finos de diferente natureza reduz a formação de junções por adesão. Por sua parte Suh (SUH, 1981) reconheceu o fator relacionado às partículas de desgaste como a principal fonte de dissipação de atrito e partiu de um modelo no qual o coeficiente de atrito é fruto da soma de quatro termos: um

termo associado à adesão, que é só importante em condições em vácuo, e três termos associados à deformação das asperezas como se apresenta na Equação 2-13.

$$\mu = \mu_a + \mu_p + \mu_e + \mu_{part} \quad \text{Equação 2-13}$$

Onde μ_a é o termo associado à adesão, μ_p é o termo associado à deformação plástica por parte das asperezas mais duras na superfície mais mole, μ_e é o termo associado à deformação elástica das asperezas e finalmente μ_{part} é o termo associado às partículas de desgaste ou um terceiro corpo preso entre as superfícies em contato.

A importância do termo μ_{part} foi comprovada a partir de ensaios pino-disco feitos por Suh (SUH, 1981) em um par cobre-cobre. Nos ensaios tipo A o pino de cobre deslizou sobre uma superfície lisa, nesta condição o coeficiente de atrito inicial foi da ordem de 0,2 e depois de certa distância percorrida teve um aumento até atingir um coeficiente de atrito da ordem de 0,8. Para os ensaios tipo B o pino de cobre deslizou em uma superfície na qual foram usinados canais que evitaram que as partículas de desgaste se aglomerassem na superfície, neste tipo de ensaio não se observou o aumento no coeficiente de atrito observado nos ensaios tipo A. O comportamento do coeficiente de atrito para os dois tipos de ensaios é observado na Figura 2-6 (SUH apud ASM INTERNATIONAL, 1986).

Figura 2-6 - Resultados de coeficiente de atrito para, A) pino de cobre contra superfície lisa e B) pino de cobre contra superfície com canais (SUH apud ASM INTERNATIONAL, 1986).

Rovani (ROVANI, 2012) por sua parte demonstrou através de ensaios pino disco de um par aço contra aço que quando eram retiradas as partículas de desgaste o coeficiente de atrito obedecia à primeira lei de atrito, porém, quando estas partículas ficavam na superfície o

coeficiente de atrito aumentava com o aumento da carga. Por outro lado, Viafara e Sinatora (VIÁFARA; SINATORA, 2011) mostraram que a remoção das partículas de desgaste em ensaios pino disco levaram a uma redução do coeficiente de atrito de até o 50%.

2.2 Topografia e atrito

As superfícies sólidas apresentam uma variedade de defeitos e distorções que exercem uma forte influencia no atrito como foi apresentado na seção 2.1. As superfícies reais tem uma topografia tridimensional que inclui rugosidade (nano e micro-rugosidade), ondulação (macro-rugosidade), direção de acabamento (identificado no inglês como *lay*) e defeitos; estes quatro elementos são apresentados na Equação 2-7 para uma superfície com um acabamento unidirecional.

Figura 2-7- Representação gráfica de uma superfície 3D.

Dado a estas irregularidades, quando duas superfícies planas e paralelas são colocadas uma sobre a outra, o contato acontece inicialmente em poucas asperezas razão pela qual a área

real de contato é muito menor comparada à área aparente; na medida em que a carga normal aumenta, o número de asperezas em contato também aumenta.

A área real de contato quando as asperezas são deformadas plasticamente foi definida na Equação 2-6 como $A_r = F_n/H_m$, portanto substituindo na Equação 2-2 se obtém que a força de atrito por adesão é:

$$F_a = \frac{F_n}{H_m} \tau_a \quad \text{Equação 2-14}$$

De acordo com Equação 2-14 a força de atrito não depende da rugosidade das superfícies. No entanto, esta análise parte da ideia que as asperezas são deformadas plasticamente, mas para algumas condições esta suposição não é real e as asperezas podem experimentar deformações elásticas. Além disso, quando as asperezas são deformadas plasticamente estas são encruadas sendo necessário maiores cargas para gerar maiores deformações plásticas. Deste modo é necessário fazer uma análise de área real de contato para asperezas deformadas elasticamente. Um dos modelos mais básicos para explicar esta deformação parte de uma aspereza esférica pressionada contra um plano sob uma carga normal F_n , o contato acontece numa área de raio r , calculada a continuação usando as teorias de Hertz (BHUSHAN, 2002).

$$\pi r^2 = \pi \left(\frac{3F_n R}{4E^*} \right)^{2/3} \quad \text{Equação 2-15}$$

Onde R é o raio da esfera e E^* é módulo de elasticidade combinado o qual depende dos módulos de elasticidade E_1 e E_2 , e dos coeficientes de Poisson ν_1 e ν_2 , dos materiais da esfera e do plano como segue a continuação:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2} \quad \text{Equação 2-16}$$

Na Figura 2-8 é mostrada a distribuição de pressões no contato, na qual a pressão média é $F_n/\pi r^2$ e varia em função de $F_n^{1/3}$. A máxima pressão de contato acontece no centro da área e é 3/2 vezes a pressão média. A teoria de Hertz parte de varias hipóteses; porém, algumas delas como a existência somente de cargas normais e contatos sem atrito são hipóteses que não são

validas em contatos deslizantes. Entretanto, este modelo pode ajudar na medida que permite comparar a severidade do contato entre duas superfícies.

Figura 2-8- Distribuição de pressões de contato de uma esfera carregada elasticamente contra um plano

Para o contato de múltiplas asperezas têm sido criados diferentes modelos, neste trabalho vai ser descrito o modelo de Greenwood e Williamson (GW) dado que é o modelo mais citado na literatura (HUTCHINGS, 1992). O modelo de GW também apresenta serias simplificações; no entanto, conceitualmente oferece ferramentas para compreender o contato entre asperezas. Algumas das principais hipóteses do modelo são: assumir que o contato se apresenta entre uma superfície rugosa e um plano rígido, que todas as asperezas são esféricas nos picos, trabalha-se com um raio médio das asperezas R , não existe interação entre as asperezas e as asperezas são deformadas elasticamente de acordo com a teoria de Hertz (GREENWOOD; WILLIAMSON, 1966).

O modelo de GW é um modelo estatístico o qual considera que as alturas dos picos tem uma função de probabilidade $p(z)$, como se mostra na Figura 2-9. Primeiro se traça um plano de referência da superfície rugosa; assim a altura de uma aspereza acima do plano de referência é z . Se a separação entre o plano de referência e a superfície plana, x , for menor que z então a aspereza entrará em contato com a superfície plana. Portanto, a probabilidade que uma aspereza entre em contato com a superfície oposta para qualquer aspereza de altura z é:

$$prob(z > x) = \int_x^{\infty} p(z) dz \quad \text{Equação 2-17}$$

Para um número N de asperezas, o número de contatos esperados é:

$$n = N \int_x^{\infty} p(z) dz \quad \text{Equação 2-18}$$

Dado que o deslocamento de asperezas é $\kappa = z - x$, a área real de contato elástica é :

$$A_{re} = \pi NR \int_x^\infty (z - x)p(z)dz \quad \text{Equação 2-19}$$

Para uma distribuição exponencial $p(z) = e^{-z}$ para $z > 0$ e se obtém que (BHUSHAN, 2002):

$$A_{re} \propto \left(\frac{F_n}{E^*}\right) \left(\frac{R}{\sigma}\right)^{1/2} \quad \text{Equação 2-20}$$

Onde R é o raio da aspereza e σ é desvio padrão das alturas das asperezas. Assim, percebe-se que a área real elástica tem uma dependência linear com a força normal e não depende da área aparente de contato. Igualmente, nota-se que uma forma de reduzir esta área real se obtém com um aumento do módulo de elasticidade dos materiais e uma redução do raio dos picos o qual acontece geralmente com o aumento da rugosidade. Portanto, a força de atrito devido a adesão quando a deformação é elástica é $F_{ae} = \tau_a A_{re}$, então:

$$F_{ae} \propto \tau_a \left(\frac{F_n}{E^*}\right) \left(\frac{R}{\sigma}\right)^{1/2} \quad \text{Equação 2-21}$$

Figura 2-9- Representação esquemática do contato entre uma superfície rugosa e uma lisa (BHUSHAN, 2002).

A partir das Equações 2-6 e 2-20 é possível calcular a área real de contato plástica e elástica, respectivamente. Para saber qual dos dois efeitos é predominante Greenwood e Williamson definiram o fator chamado índice de plasticidade (GREENWOOD; WILLIAMSON, 1966), ψ , definido como:

$$\psi = \frac{E^*}{H_m} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 2-22}$$

No qual H_m corresponde à dureza da superfície mais mole. O termo $(\sigma/R)^{1/2}$ é aproximadamente igual à inclinação das asperezas. A proporção de asperezas em contato que se deformam plasticamente é inicialmente determinado tanto pela pressão de contato quanto pelo índice de plasticidade, mas na prática o índice de plasticidade domina o comportamento plástico. Para $\psi < 0.6$ se diz que o contato é elástico dado que a deformação plástica somente acontece para pressões de contato extremadamente altas. Por outro lado, para $\psi > 1$ a deformação plástica das asperezas acontece com pequenas cargas e, portanto, recebe o nome de contato plástico. Para valores entre $0.6 < \psi < 1$ o contato é chamado elasto-plástico.

Um gráfico relacionando o índice de plasticidade e as áreas reais plásticas e elásticas das equações 2-6 e 2-20 é apresentado na Figura 2-10. Segundo esta figura o contato plástico apresenta menores áreas reais o que é ideal para reduzir o coeficiente de atrito por adesão. No entanto, os contatos plásticos são mais suscetíveis ao desgaste e dado que inclinação das asperezas é maior neste regime, espera-se também que o componente de atrito devido à deformação aumente. Portanto, a região ideal é a correspondente a contatos elasto-plásticos.

Figura 2-10- Influência do índice de plasticidade e área real de contato (BHUSHAN, 1998)

A importância da área real de contato no coeficiente de atrito é mais clara na Figura 2-11, na qual mostra-se o coeficiente de atrito em função da raiz quadrática média (R_q) das asperezas para ensaios de deslizamento cobre-cobre (RABINOWICZ, 1995). O comportamento desta Figura é similar ao mostrado na Figura 2-10; entretanto, para valores maiores de R_q o coeficiente de atrito aumenta devido ao intertravamento das asperezas.

Figura 2-11- Coeficiente de atrito de ensaios por deslizamento cobre sobre cobre a 10N e 0.1 mm/s (RABINOWICZ, 1995).

2.3 Lubrificação

Como se mencionou anteriormente na seção 2.1, o atrito e o desgaste são resposta de um sistema tribológico composto por diferentes fatores e, portanto, para seu controle são encontradas diferentes opções para se obter o resultado desejado. Na maioria das aplicações o homem tem precisado reduzir tanto o atrito quanto o desgaste e uma das formas mais intuitivas que tem encontrado é o uso de um meio interfacial de baixa resistência ao cisalhamento como tem sido encontrado no recorte da pintura egípcia apresentada na Figura 2-12, na qual uma estatua de grande tamanho é transportada usando esquis e se percebe a aspersão de um fluido para, aparentemente, diminuir o atrito (DOWSON, 1979)

Figura 2-12 - Registro de aspersão de lubrificante para ajudar no transporte de uma estatuária egípcia cerca de 1880 a.C encontrada na tumba de Djehutihotep (DOWSON, 1979)

As substâncias usadas para a redução da tensão de cisalhamento entre as superfícies são chamadas de lubrificantes, palavra derivada do latim *lubricus* que significa escorregadio, e são usadas com o fim de diminuir o atrito e o desgaste (DORINSON; LUDEMA, 1985). Segundo o glossário de termos encontrado no livro *Wear Control Handbook* (ASME, 1980) o lubrificante é uma substância *interposta* o que implica que se aplica intencionalmente. Note-se que alguns materiais como a grafita são auto-lubrificantes, no entanto, segundo esta definição, somente serão considerados lubrificantes se são colocadas na superfície intencionalmente.

As características do filme lubrificante vão depender das condições do sistema tribológico, a partir de ditas condições são encontrados diferentes regimes de lubrificação os quais são descritos na seção 2.3.1.

2.3.1 Regimes de lubrificação

A forma como o lubrificante interage física e quimicamente com as superfícies que são lubrificadas vai depender principalmente de condições de carregamento e velocidade, das propriedades do lubrificante, das geometrias em contato e do acabamento superficial (PROFITO, 2010). A partir destas condições são definidos diferentes regimes de lubrificação os quais, tradicionalmente, tem brindado uma ideia do tipo de abordagem (química, mecânica

dos sólidos, mecânica dos fluidos, etc) que precisa ser usada para mitigar as perdas/danos pelo atrito e o desgaste.

Em meados do século XX eram identificados geralmente dois regimes de lubrificação: regime de lubrificação hidrodinâmica e regime de lubrificação limítrofe (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004). Não obstante, na segunda metade do século XX, estudos mais detalhados destes dois regimes levaram a definir outros dois regimes que apresentavam diferenças conceituais consideráveis: regime de lubrificação elasto-hidrodinâmica e regime de lubrificação mista ou parcial.

O **regime de lubrificação hidrodinâmica (HD)** se caracteriza pela presença de um filme lubrificante entre as superfícies com uma espessura o suficientemente elevada que evita o contato entre asperezas. Este regime de lubrificação é geralmente encontrado em superfícies conformes (ver Figura 2-13). Este tipo de superfícies, junto com o movimento relativo entre as superfícies e o caráter viscoso do lubrificante, gera um campo de pressões hidrodinâmicas dentro do fluido o qual vai ser o responsável de suportar o carregamento externo (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004). Para a formação deste filme hidrodinâmico são necessárias principalmente altas velocidades e baixas pressões de contato.

Neste regime o coeficiente de atrito depende das forças cisalhantes no interior do filme produto do deslizamento entre se das moléculas que conformam o lubrificante. Assim, para atingir-se este regime, se deve evitar usar lubrificantes muitos viscosos com o fim de diminuir as perdas por arrasto hidrodinâmico. Ainda com estas perdas, este regime tem sido considerado como a forma ideal de lubrificação dado seus baixos coeficientes de atrito e alta resistência ao desgaste (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004).

Figura 2-13 – Sistemas com geometrias conformes e não conformes (ASM HANDBOOK, 1992)

O **regime de lubrificação elasto- hidrodinâmica (EHD)** tem sido considerado como um caso especial do regime de lubrificação hidrodinâmica, dado que neste regime também se encontra um filme lubrificante na interface que evita o contato entre os corpos. No entanto, a

característica principal deste regime que o diferencia da lubrificação hidrodinâmica são as altas pressões de contato, razão pela qual este regime é encontrado usualmente em situações de contato de superfícies não conformes. As elevadas pressões de contato induzem deformações elásticas significativas nas superfícies e contribuem ao aumento local da viscosidade e, por conseguinte, da espessura de filme (STACHOWIAK, 1993)

Podem encontrar-se dois tipos de lubrificação elasto - hidrodinâmica: dura (Hard EHL) e mole (Soft EHL). A primeira se apresenta em materiais com altos valores de módulo de elasticidade (e.g: aços); para os quais, deformações significativas somente acontecem com elevadas pressões de contato, ditas pressões obrigam a realizar uma correção na viscosidade devido a seu aumento local. Por outro lado, a lubrificação EHD mole se encontra em aplicações com materiais com baixo módulo de elasticidade, neste caso, baixas pressões de contato podem levar a altas deformações. Para este tipo, a correção de viscosidade por pressão pode ser desprezada.

Os regimes descritos anteriormente correspondem aos chamados regimes de filme completo, as espessuras de filme destes regimes rondam valores entre 1 e 1000 μm . Já no caso do **regime de lubrificação limítrofe (BL)**, não se tem este filme viscoso separando as superfícies se não uma camada de dimensão molecular que recobre as superfícies (espessuras inferiores aos 100 nm), na eventual ausência destas camadas o carregamento vai ser suportado pelas asperezas (SPIKES, 1993). O atrito neste regime depende principalmente das propriedades físico-químicas da camada adsorvida nas superfícies e não da viscosidade. Os valores de atrito neste regime são maiores que os encontrados nos regimes de filme completo, porém, menores aos encontrados em condições a seco. Dado sua importância neste trabalho, o regime de lubrificação limítrofe vai ser discutido com mais detalhes na seção 2.4.

Finalmente, o **regime de lubrificação misto ou parcial (ML)** se caracteriza por filmes viscosos de uma espessura que não evita por completo o contato de asperezas. Este regime é chamado de misto dado que se encontra uma combinação dos fenômenos próprios dos regimes de filme completo e os fenômenos do regime de lubrificação limítrofe.

Os estudos tribológicos podem ser abordados de diferentes formas; entretanto, estas podem dividir-se geralmente em: as abordagens usando as teorias da **mecânica dos fluidos**, as abordagens que partem da **mecânica dos sólidos**, estudos realizados tendo como ênfase o estudo dos **materiais** e estudos partindo de uma abordagem **química** (LUDEMA, 1996). Nos estudos de regime de lubrificação, encontra-se que tradicionalmente o tipo de regime brinda

uma ideia da abordagem que pode ser usada. Na Tabela 2-2 se apresenta uma tentativa da possível relevância de cada abordagem dependendo do tipo de regime de lubrificação.

Tabela 2-2- Relevância do tipo de abordagem usada para cada regime de lubrificação

Regime	Mecânica dos fluidos	Materiais	Mecânica dos sólidos	Química
Hidrodinâmico	xxx	x	x	x
EHD	xxx	xx	xx	x
Misto	xxx	xxx	xxx	xxx
Limítrofe	x	xxx	x	xxx

2.3.2 Curva de Stribeck

A Curva de Stribeck é uma forma gráfica de apresentar os diferentes regimes de lubrificação. O nome da curva é dado devido a Richard Stribeck (1861–1950), pesquisador alemão que realizou estudos envolvendo mancais entre finais do século XIX e começos do século XX (DOWSON, 1979). No entanto, curvas similares tinham sido obtidas quinze anos antes do trabalho de Stribeck pelo também pesquisador alemão Adolf Martens (1850–1914). A razão pela qual as curvas receberam o nome de Stribeck, pode dever-se a que este pesquisador publicou seu trabalho na revista científica alemã mais importante da sua época; enquanto Martens, publicou seus trabalhos numa revista de menor impacto.

Na Figura 2-14 apresenta-se um exemplo de Curva de Stribeck. Nas ordenadas do gráfico se encontra o coeficiente de atrito em regime estável; enquanto nas abscissas, vários parâmetros acostutam ser utilizados. A seleção do parâmetro usado vai depender das características do sistema. Dois dos parâmetros mais usados são:

- $\eta \cdot V / F_n$, onde η é a viscosidade dinâmica do lubrificante, V é a velocidade de deslocamento e F_n é a força normal aplicada. Outro parâmetro que também é muito utilizado é o chamado numero de Hersey, este parâmetro é similar ao apresentado anteriormente mudando somente a velocidade U por ω (velocidade angular).
- $\Lambda = h_{min} / \sigma$, onde h_{min} corresponde à menor espessura de filme lubrificante, σ é a rugosidade média quadrática combinada das duas superfícies em contato e Λ é um parâmetro adimensional que define a espessura relativa do filme.

Figura 2-14- Curva de Stribeck relacionando viscosidade, velocidade e força normal

O parâmetro Λ é usado como referencia para definir o regime no qual se esta trabalhando. Valores menores que a unidade são característicos do regime de lubrificação limitrofe, enquanto que valores maiores de três são associados a regimes de filme completo (hidrodinâmico e elasto-hidrodinâmico). Em valores entre um e três pode ser admitido um regime misto. Para calcular este parâmetro é necessário, como foi apresentado anteriormente, medir a espessura de filme. Atualmente tem sido adaptados diferentes métodos para medir esta espessura, sendo os métodos envolvendo interferometria os mais utilizados (MORINA *et al.*, 2005; NEVILLE *et al.*, 2007). No entanto, existem alguns modelos teóricos que permitem estimar o valor de Λ , com o fim de saber o regime de lubrificação que esta sendo trabalhado; neste sentido, uma das equações mais reconhecidas para calcular Λ é a equação de Hamrock-Downson dada por:

$$\Lambda = \frac{h_{min}}{\sigma} = R_x 3,63 \cdot \left(\frac{V \eta_0}{E^* r} \right)^{0,68} \cdot (\alpha E^*)^{0,49} \cdot \left(\frac{F_n}{E^* r^2} \right)^{-0,073} \cdot (1 - e^{-0,68 \cdot k}) \quad \text{Equação 2-23}$$

Onde h_{min} é a espessura mínima do filme; R_x é o raio equivalente entre as duas superfícies em contato; V é a velocidade relativa entre as superfícies, igual à média da velocidade dos dois corpos; η é a viscosidade dinâmica do fluido a pressão atmosférica; E^* o módulo de Young reduzido; r é o raio de curvatura reduzido; α é o coeficiente de pressão – viscosidade; σ é a rugosidade média quadrática combinada das duas superfícies em contato; F_n é carga de contato e k é o parâmetro de elipticidade, definido como $k=a/b$, onde a é corresponde ao semieixo de contato na direção transversal e b é o semieixo na direção do movimento. Dependendo das condições de operação, pode ser necessária a multiplicação do Λ calculado

por alguns fatores de correção relacionados a fatores térmicos, de alimentação e de rugosidade (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004). A equação de Hamrock-Downson mesmo sendo desenvolvida para lubrificação elasto-hidrodinâmica pode ser usada para determinar o regime desenvolvido em condição permanente dado que permite calcular as faixas de valores de Λ .

2.4 Lubrificantes

Um lubrificante é um produto composto de um óleo base e vários aditivos projetados para necessidades de desempenho específicas. A quantidade de aditivos num lubrificante pode estar entre 1 e 30 wt%, sendo que esta porcentagem vai depender da aplicação. As funções de um lubrificante são principalmente: reduzir o atrito e desgaste entre os corpos em contato, resfriar as superfícies e remover as partículas de desgaste. Na Figura 2-15 se mostra um mapa conceitual mostrando os principais aditivos e óleos base usados na formulação de lubrificantes.

Figura 2-15- Mapa conceitual mostrando os principais componentes de um lubrificante (TRINDADE; ZULETA; SINATORA, 2014).

2.4.1 Óleo base

Um bom óleo base, que pode ter origens tanto mineral quanto sintético, deve ser o suficientemente viscoso para manter um filme separando as superfícies em contato nas condições de operação requeridas; más deve fluir facilmente para remover calor das superfícies e evitar perdas por arrastro hidrodinâmico. Além disso, deve ser estável termicamente, ter baixa volatilidade e possuir habilidade de diminuir atrito e desgaste. Também é importante que permita diluir os aditivos facilmente (ASM HANDBOOK, 1992)

Os óleos de origem mineral tem sido as bases mais usadas na formulação de lubrificantes. Estes óleos são compostos de cadeias lineares e ramificadas com moléculas que contem entre 10 e 40 carbonos (BHUSHAN, 2002). Estas bases também contem pequenas porcentagens de heteroatomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio; entretanto, a pesar da pouca quantidade de heteroatomos, estes elementos tem uma influência significativa nos lubrificantes devido a que interferem física e quimicamente com as superfícies.

Existem três tipos de hidrocarbonetos em óleos minerais: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Na Figura 2-16 são apresentadas as estruturas moleculares características destes hidrocarbonetos (DORINSON; LUDEMA, 1985). Os óleos básicos minerais são classificados em parafínicos e naftênicos, dependendo da forma como se distribuem os hidrocarbonetos em sua composição. Os óleos parafínicos tem sido os mais usados como base nos lubrificantes devido a apresentarem alto índice de viscosidade, boa estabilidade à oxidação e baixa volatilidade quando comparados com os naftênicos. Os óleos naftênicos por apresentarem baixos pontos de fluidez e melhor solvência, são usados em aplicações criogênicas e fluidos de corte para usinagem de metais.

Figura 2-16- Tipos de hidrocarbonetos presente em óleos base minerais.

A estrutura dos óleos base sintéticos, i.e. a cadeia de carbonos e os grupos funcionais, pode ser projetada para ter propriedades específicas. Os óleos base sintéticos apresentam, em geral, melhores propriedades que os óleos minerais; todavia, seu alto preço e o progresso no refinamento do petróleo para a obtenção de óleos base minerais de melhor desempenho.

2.4.2 Aditivos

Os aditivos, como se mencionou anteriormente, são adicionados ao óleo base para melhorar o desempenho do lubrificante em algumas aplicações. Na Figura 2-15 se viu que estes aditivos podem ser divididos em aditivos que atuam no seio de óleo base, para melhorar as propriedades do óleo base em si, e aditivos que atuam nas interfaces com as superfícies sólidas.

Outra classificação que pode ser dada aos aditivos é a de aditivos ativos e inertes quimicamente. Os aditivos ativos quimicamente, tais como os dispersantes, detergentes, anti-desgaste, modificadores de atrito, inibidores de corrosão, extrema pressão e inibidores de oxidação; interagem com os metais e produtos de degradação. Os aditivos inertes quimicamente, tais como emulsificantes, antiespumantes, melhoradores do índice de viscosidade e abaixadores do ponto de fluidez; aumentam as propriedades físicas que são críticas para um bom desempenho do lubrificante (CASTLE; BOVINGTON, 2003).

A maioria dos aditivos lubrificantes, com exceção de alguns aumentadores de índice de viscosidade e abaixadores do ponto de fluidez, consistem em uma cadeia de hidrocarbonetos e um heteroatomo (N, O, S e P) de algum grupo funcional polar (Figura 2-17). A cadeia de hidrocarbonetos de alguns aditivos deve ser o suficientemente comprida para conseguir as características de solubilidade requeridas, sendo que os aditivos com cadeias mais compridas são os dispersantes, detergentes e aumentadores de índice de viscosidade dado que são os que precisam mais solubilidade. Outros aditivos, como os antiespumantes e extrema pressão, contem cadeias mais curtas dado que precisam baixa solubilidade ou grande reatividade com a superfície. O desempenho destes aditivos depende fortemente de um balance apropriado entre as características polares e não polares da molécula (DORINSON; LUDEMA, 1985)

Figura 2-17- Esquema da estrutura dos aditivos.

A seguir vai ser dada uma breve descrição para alguns dos aditivos mencionados anteriormente (DORINSON; LUDEMA, 1985)

Detergentes e dispersantes: Tem função de neutralizar produtos ácidos e de evitar a precipitação de contaminantes, mantendo-os em suspensão e evitando assim a formação de depósitos nas superfícies (nos motores de automóveis são usados para evitar a formação de borra). O balanço destes aditivos na formulação de óleos lubrificantes é crítico, dado que podem interferir com os aditivos modificadores de atrito e anti-desgaste.

Inibidores de oxidação: Estes aditivos, também chamados de antioxidantes, tem a função de prevenir a degradação por oxidação do óleo, já que se deseja que o lubrificante mantenha suas características estáveis tudo o tempo que seja possível. A oxidação dos óleos pode levar à degradação de propriedades físicas do lubrificante como a viscosidade e à formação de alguns produtos ácidos; estes produtos de oxidação podem interferir no desempenho dos aditivos.

Melhoradores de índice de viscosidade: É sabido que a viscosidade dos óleos lubrificantes diminui com o aumento da temperatura. Geralmente, espera-se que a variação de viscosidade ao longo das faixas de temperatura de operação seja o menor possível. Assim, os melhoradores de índice de viscosidade ajudam a diminuir esta variação; sendo os polimetacrilatos os mais usados com este fim.

Abaixadores de ponto de fluidez: As moléculas de parafinas, que são as mais usadas em lubrificantes comerciais, tendem a cristalizar em temperaturas baixas, formando assim estruturas sólidas que dificultam o fluxo de óleo. Portanto, tais aditivos são adicionados procurando que os lubrificantes fluam a baixas temperaturas.

Anti-espumantes: Usados para evitar a formação de espuma no lubrificante ao diminuir a tensão superficial das bolhas de espuma. A formação de espuma é indesejável porque ela impede a lubrificação efetiva, promove a oxidação do óleo e dificulta a troca térmica.

Inibidores de corrosão: São usados para proteger as superfícies contra o ataque de oxigênio, água, ácidos, bases e sais; formando uma barreira entre a superfície sólida e o ambiente. O mecanismo pelo qual são projetados é o mecanismo de adsorção, o qual vai ser discutido na seção 2.4.

Anti-desgaste e extrema pressão: Estes aditivos, assim como os aditivos inibidores de corrosão, são de atividade superficial, formando um filme protetivo de sacrifício que fica sujeito ao desgaste mecânico mas impede o desgaste dos materiais. O composto anti-desgaste mais usado é o dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP) em óleos automotivos; enquanto os agentes de extrema pressão costumam ser compostos de enxofre. Os ZDDPs, além de seu desempenho anti-desgaste, também tem demonstrado comportamento sinérgico com aditivos modificadores de atrito (DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005; MORINA *et al.*, 2005) .

Modificadores de atrito: São aditivos usados para reduzir o atrito. O MoDTC é o aditivo modificador de atrito mais utilizado e dada sua importância neste trabalho vai ser dedicado uma seção para sua descrição.

2.5 Mecanismo de lubrificação limítrofe

Spikes (SPIKES, 1993) num trabalho de revisão sobre lubrificação limítrofe, apontou três mecanismos de lubrificação limítrofe: adsorção em monocamada (modelo de Hardy), aumento de viscosidade em múltiplas camadas (modelo de Kingsbury) e formação de camadas viscosas por produtos de reação (modelo de Deeley). Uma descrição detalhada destes modelos é encontrada no livro de Stachowiak .

2.5.1 Aumento de viscosidade por múltiplas camadas

Neste mecanismo de lubrificação limítrofe, o contato entre as superfícies é prevenido por um aumento localizado da viscosidade. Este aumento se deve a um alinhamento de moléculas lineares, normal à superfície, formando uma camada protetora como se vê na Figura 2-18. Pela linearidade das moléculas que exige este modelo, as moléculas parafínicas (lineares) são mais efetivas na formação deste tipo de camadas quando comparadas com moléculas naftênicas e aromáticas (DORINSON; LUDEMA, 1985).

A efetividade deste mecanismo de lubrificação se restringe a baixas pressões de contato (menores a 2MPa) e baixas temperaturas (inferiores a 50°C), razão pela qual este mecanismo é pouco pratico em vários aplicações, as quais trabalham em condições de temperatura e pressão superiores

Figura 2-18- Aumento localizado da viscosidade pelo alinhamento de moléculas lineares (STACHOWIAK, 1993)

2.5.2 Mecanismo de adsorção

Contrário ao mecanismo de aumento localizado de viscosidade, o mecanismo de adsorção tem uma importância prática considerável, dado que funciona em faixas maiores de temperatura e pressão de contato (pressões de até um 1GPa e temperaturas de até 150 °C). Neste mecanismo, uma camada mono-molecular separa as superfícies em contato; no entanto, o filme formado é tão fino que as teorias de contato de asperezas a seco podem ser utilizadas (STACHOWIAK, 1993).

Para que aconteça este mecanismo é necessária a polaridade das moléculas. Polaridade significa que a molécula deve ser assimétrica, apresentando uma afinidade química diferente em cada extremo da molécula. Por exemplo, um extremo da molécula o compõe um grupo polar, como ácidos graxos e alcoóis, que tem uma forte atração com o substrato e o outro extremo o compõe um grupo apolar, que seja repelido por quase qualquer substância. Na Figura 2-19 se apresenta um esquema deste mecanismo, o grupo polar é o responsável de uma boa adsorção da molécula e a interface entre os grupos apolares a responsável de garantir um baixo coeficiente de atrito.

Do ponto de vista da lubrificação, a adsorção pode dividir-se em duas categorias: fisisorção e quimisorção. A fisisorção se encontra quando a ligação entre o grupo polar e o substrato é fraca (p.ex. forças de Van der Waals), enquanto que a quimisorção se dá quando se envolve algum tipo de ligação química. Na maioria de aplicação se deseja que aconteça quimisorção, dado que os filme ligados deste maneira se degradam menos com o aumento da temperatura e a pressão.

Figura 2-19-Esquema da formação de monocamadas de moléculas polares sobre superfícies metálicas(STACHOWIAK, 1993)

Uma característica dos filmes formados por adsorção de monocamadas em aços é a necessidade da presença de óxidos de ferro na superfície para sua formação. As superfícies metálicas livres de óxidos são altamente reativas, sendo que esta reatividade chega a ser tão alta que desintegra as moléculas polares. Portanto, este tipo de mecanismo atua preferencialmente nas superfícies oxidadas, como se mostra na Figura 2-20

Figura 2-20- Formação de monocamadas na presença de superfícies livres de óxidos (STACHOWIAK, 1993)

2.5.3 Mecanismo de formação de camadas amorfas

Este mecanismo se apresenta pela reação entre os aditivos e a superfície, gerando camadas mais espessas que os filmes mono-moleculares gerados por adsorção. Contrário ao mecanismo de adsorção, este mecanismo é mais eficiente na presença de superfícies altamente reativas, como as superfícies livres de óxidos em aços (Figura 2-21). A formação de camadas amorfas tem sido a base da formulação de aditivos para extrema pressão, anti-desgaste e modificadores de atrito (STACHOWIAK, 1993)

Este tipo de mecanismo em metais tem maior relevância em condições de operação mais severa, que permitam a remoção dos filmes de óxido e gerem mais superfícies nascentes e altamente reativas. Elementos próprios de aditivos como enxofre, cloro e fósforo formarão, em superfícies livres de óxidos; sulfatos, cloratos e fosfatos.

Figura 2-21- Formação de tribofilmes em áreas livres de óxido (STACHOWIAK, 1993).

Como se mostrou, a ocorrência de cada mecanismo de lubrificação limítrofe vai depender das condições de operação do sistema. Assim, um bom lubrificante é aquele que seja capaz de oferecer uma lubrificação efetiva nas faixas de operação do sistema. No caso dos lubrificantes automotivos, estas faixas de operação são muito grandes, razão pela qual são adicionados aditivos de diferentes naturezas que permitam se desenvolver em todos os componentes e, portanto, em todos os mecanismos de lubrificação limítrofe possíveis.

2.6 Modificadores de atrito –ênfase no MoDTC

É sabido que o bissulfeto de molibdênio (MoS_2) pode funcionar como redutor de atrito quando usado em sistemas lubrificados, por esta razão este lubrificante solido é bastante utilizado na formulação de graxas. Contudo, este composto é insolúvel em óleos lubrificantes, o qual limita seu uso como aditivo modificador de atrito. Desde a década de 1970s, compostos de molibdênio solúveis em óleo têm sido estudados para seu uso como modificadores de atrito. Mitchell (MITCHELL, 1984) estudou diferentes compostos de molibdênio e encontrou que destes compostos, o dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) era o mais efetivo na redução de atrito.

Um esquema típico do dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) é apresentado na Figura 2-22. As moléculas de MoDTC contêm um núcleo composto por átomos de molibdênio e enxofre e uma parte apolar composta por cadeias de hidrocarbonetos. O núcleo de Mo-S é o responsável da redução de atrito num regime de lubrificação limitrofe; enquanto a cadeia de hidrocarbonetos é a responsável de conferir solubilidade ao produto. Estas características, e a boa estabilidade térmica desta molécula, conferem ao MoDTC sua grande aplicabilidade na formulação de lubrificantes.

Figura 2-22- Esquema típico do dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC)

2.6.1 Efeito da topografia e degradação de lubrificantes no MoDTC

Graham, Spikes e Korcek (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001) fizeram uma análise do uso do MoDTC como redutor de atrito em ensaios de movimento alternado. Neste estudo, os autores estudaram como diferentes variáveis podem influenciar no desempenho do MoDTC. Uma das variáveis estudadas foi a rugosidade dos corpos de prova. Na Figura 2-23 são apresentados os resultados de coeficiente de atrito vs tempo em ensaios realizados com disco lisos e discos rugosos. Encontra-se que a condição de disco rugoso apresentou o menor coeficiente de atrito em regime estável. A influência da temperatura também é observada, mostrando que com o aumento de temperatura ambiente o regime estável foi atingido mais rapidamente na condição de disco rugoso. Porém, na condição de disco rugoso, o aumento da temperatura levou também a uma perda da capacidade de reduzir atrito em tempos superiores aos 100 minutos. A redução de coeficiente de atrito nos ensaios realizado com discos rugosos foi atribuída à existência de um período de ativação do MoDTC, reagindo com a superfície e formando depósitos de MoS_2 , tal como foi identificado por espectroscopia Raman. Os autores destacaram que a ativação do MoDTC depende da temperatura, pressão de contato e concentração do aditivo.

Figura 2-23- Ativação do MoDTCs pela diferença de rugosidade com (a) 80°C e (b) 160°C.

Por outro lado, De Barros et al (DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005) estudaram o efeito da degradação de óleos lubrificantes no MoDTC. Neste trabalho os autores degradaram o óleo, que continha ZDTP (dialquilditiofosfato de zinco, antidesgaste e antioxidante comumente usado) e MoDTC, artificialmente num forno a 140 °C, numa atmosfera rica em

oxigênio e óxidos de nitrogênio, tentando simular a atmosfera dentro da câmara de combustão de um automóvel. Os autores descobriram que a tempos de oxidação superiores a 8 horas, o coeficiente de atrito atingia valores próprios de lubrificação com óleo base sem a presença de aditivos. Os mesmo autores realizaram medidas de cromatografia liquida, descobrindo que o Mo do lubrificante em tempos superiores a 8 horas tinha quase desaparecido na forma de MoDTC e se tinha degradados em outros produtos como óxidos de molibdenio os quais são menos estáveis. Neste trabalho também se discute o papel sinérgico do ZDTP com o MoDTC, dado que os lubrificantes com a presença deste aditivos demoraram mais em perder suas propriedades redutoras de atrito.

Figura 2-24- Efeito da oxidação nas propriedades redutoras de atrito do MoDTC.

Neste trabalho se pretende estudar o efeito da topografia na ativação do MoDTC. A diferença do trabalho de Graham, Spikes e Korcek, neste estudo se pretende estudar, além da rugosidade, o efeito da textura em condições de lubrificação limítrofe partindo de óleos de motor completamente formulados. Junto com a topografia, vai ser analisado também o efeito da degradação do óleo a partir de lubrificantes coletados diretamente de motores de automóvel e dinamômetros.

3 Materiais e métodos

Neste capítulo é apresentada uma descrição dos procedimentos experimentais usados com o objetivo de avaliar o efeito da rugosidade, textura superficial e degradação dos óleos no coeficiente de atrito para o regime de lubrificação limítrofe.

3.1 Ensaios tribológicos

Foram feitos ensaios tribológicos usando a máquina de movimento alternado (reciprocante) SRV-4 de fabricação da Optimol, instalada no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, uma vista geral da máquina é mostrada na Figura 3-1a. Foi usado um sistema esfera - plano com uma esfera de 10 mm de diâmetro e um disco como superfície plana de 24 mm de diâmetro e espessura de 8mm, na Figura 3-1b mostra-se em detalhe a disposição deste sistema na câmara de teste.

A máquina SRV-4 permite controlar parâmetros como temperatura (até 900°C), carga (até 2000N), frequência (até 511Hz) e amplitude de oscilação (até 5mm). Mais detalhes de máquinas similares à SRV-4, usadas em ensaios tribológicos lubrificados, podem ser encontrados em normas da ASTM International e DIN (ASTM D6425, ASTM D7421, DIN 51834). Um esquema da câmara de teste é mostrado na Figura 3-2.

a.

b.

Figura 3-1 - Máquina de movimento alternado, (a) Vista geral, (b) detalhe do sistema esfera-plano.

Figura 3-2 – Esquema da câmara de teste do tribômetro SRV-4: (1) bloco de suporte; (2) sistema piezoelétrico de medição; (3) suporte do disco de teste; (4) resistência térmica; (5) termômetro de resistência; (6) haste de movimento alternado; (7) suporte de esfera de teste; (8) haste do carregamento da força; (9) disco de teste; (10) esfera de teste. (ASTM D7421, 2013)

Outra série de ensaios foram realizados numa máquina unidirecional, modelo TE- 67 de fabricação Plint &Partners Ltda, também instalada no LFS. Assim como nos testes unidirecionais, foi usado um sistema esfera – plano com uma esfera de 10 mm de diâmetro e um disco como superfície plana de 75 mm de diâmetro. A máquina consta de uma base cilíndrica que tem um movimento de rotação induzido por um eixo que é acoplado a um motor elétrico, nesta base é posicionado o disco que vai ser testado. Uma esfera presa num

suporte é pressionada contra o disco em movimento e na parte superior da esfera é aplicada a carga normal na forma de peso morto. Na Figura 3-3 é apresentada uma vista geral desta máquina.

Figura 3-3 – Vista geral da máquina de movimento unidirecional usada.

No apêndice A, mostram-se ensaios de medida de espessura de filme de lubrificante e Curva de Stribeck realizados no equipamento EHD 2 instalado na Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto (FEUP). Neste mesmo equipamento foram realizados ensaios de escorregamento puro de movimento unidirecional similares aos realizados na modelo TE – 67 descrito anteriormente. Para estes ensaios foram usadas esferas de 3/4 de polegada (19.04 mm aproximadamente) e um disco como superfície plana de 100 mm. Contrário aos ensaios realizados na máquina TE – 67, o disco no modelo EHD 2 é colocado acima da esfera e o carregamento é feito sobre o disco. Mais detalhes deste equipamento são encontrados no apêndice A.

3.2 Materiais usados

Os materiais usados nos testes de movimento alternado foram aço AISI 52100 para a esfera e aço AISI H13 para os discos com as composições nominais mostradas na Tabela 3-1.

Foram feitas medidas de dureza tanto no disco quanto na esfera como se apresenta na Tabela 3-2.

Tabela 3-1- Composição química dos materiais usados na esfera e no disco em ensaios de movimento alternado.

% em peso	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)
AISI H13	0,4	1	0,35	5,2	1,5	0,9
AISI 52100	1	0,25	0,35	1,45	-	-

Tabela 3-2- Propriedades mecânicas dos materiais usados na esfera e no disco.

	Esfera	Disco
Módulo de Elasticidade (GPa)	213	213
Coefficiente de Poisson (-)	0,29	0,29
Dureza (HV₃₀)	750	580
Microdureza (HV)	755	620
Diâmetro (mm)	5	∞

Para a realização destes ensaios foram separadas oito amostras de disco e divididas em dois grupos de quatro amostras, com cada grupo apresentando níveis de rugosidade diferente. O primeiro grupo correspondente a amostras lixadas manualmente até lixa de granulometria 1200 de maneira que as amostras tiveram um acabamento fino e cuidando que as linhas de acabamento deixadas pela lixa tivessem um sentido preferencial (condição chamada “**disco liso**”). Já o segundo grupo correspondia a amostras de discos retificadas, novamente com linhas de acabamento num sentido preferencial (condição de “**disco rugoso**”)

A caracterização topográfica das amostras foi realizada utilizando o interferômetro Non-contact Surface Profiler System – Talysurf CCI de fabricação Taylor Hobson. Os resultados para nove parâmetros de superfície dos oito discos, antes de ensaiados, são apresentados na Tabela 3-3. Comparando-se parâmetros como Sa e Sq, encontram-se diferenças de uma ordem de grandeza entre os discos lisos e retificados. No caso das esferas, estas apresentaram uma rugosidade média, Sa, com valores ao redor de 0,005 µm. Na Figura 3-4 é apresentado as topografias medidas para os dois tipos de disco assim como os perfis paralelos e perpendiculares às linhas de acabamento.

Tabela 3-3- Resultados de nove parâmetros de superfície das amostras antes de ensaiadas.

Disco	Meio interfacial	Sa(μm)	Sq(μm)	Ssk(μm)	Sku(μm)
Liso	Disco 1-1	0,043	0,048	-1,026	20,94
	Disco 1-2	0,045	0,052	-1,184	21,19
	Disco 1-3	0,047	0,050	-1,491	30,10
	Disco 1-4	0,047	0,055	-0,970	27,600
	Média	0,046	0,051	-1,168	24,957
	Desvio padrão	0,002	0,003	0,234	4,610
Rugoso	Disco 2-1	0,285	0,367	-0,504	3,630
	Disco 2-2	0,297	0,375	0,497	3,318
	Disco 2-3	0,276	0,353	-0,543	3,791
	Disco 2-4	0,246	0,316	-0,594	3,949
	Média	0,276	0,353	-0,29	3,672
	Desvio padrão	0,022	0,026	0,523	0,270

a.

b.

Figura 3-4- Topografias medidas por interferometria ótica e perfis nas direções paralelas - // e perpendiculares - $\perp$ ao acabamento para: (a) discos lisos e (b) disco rugosos.

No caso dos ensaios de movimento unidirecional, a esfera foi a mesma usada nos ensaios de movimento alternado. Para os discos, o material e a topografia (dos discos retificados) foram os mesmos dos ensaios realizados na SRV-4; somente apresentaram-se variações geométricas (75 mm de diâmetro e 5 mm de espessura) devido à configuração do equipamento.

3.3 Lubrificantes

Foi ensaiado um óleo base tipo poliéster (sem aditivos), identificado ao longo do texto como **Óleo base**, e outro óleo completamente formulado (tendo, entre outros aditivos, MoDTC) SAE 5W30 SM utilizado em motor de automóvel, identificado como **“5W30”**. Este arranjo experimental permite analisar o efeito dos aditivos por separado do fluido em sim.

Para analisar o efeito da degradação dos óleos automotivos foram coletadas no serviço de manutenção da concessionária Fiat Amazonas na cidade de São Paulo amostras do mesmo óleo SAE 5w30 SM depois de usado em motores 1.0 flex utilizados no modelo Fiat Uno Vivace. Estes óleos foram usados em carros abastecidos com gasolina (E22) e etanol (E100). É necessário esclarecer que a gasolina brasileira contém entre 20 e 27% de etanol anidro (aproximadamente 99.5% de etanol puro e 0.5% de água) e o etanol contém até 7% de água (etanol hidratado). Assim, uma condição corresponde a amostras de óleo retiradas depois de 8300 km de uso num automóvel que foi abastecido com combustível gasolina (condição **“5W30 E22”**) ; enquanto a segunda destas condições corresponde a amostras retiradas depois de 7500 km de uso num automóvel abastecido com etanol (condição **“5W30 E100”**).

Também foram analisados óleos lubrificantes testados em dinamômetro, os quais permitem avaliar o efeito da degradação nas propriedades tribológicas em condições mais controladas. Os óleos coletados dos testes de dinamômetro foram usados por 100 h em ensaios abastecidos com gasolina (**“5W30 E22 Dinam”**) e ensaios abastecidos com etanol (**“5W30 E100 Dinam”**).

3.4 Procedimento experimental

Para os ensaios de movimento alternado foram realizados quatro ensaios em cada um dos oito discos escolhidos, sendo dois destes ensaios paralelos às marcas de acabamento e os outros dois perpendiculares a ditas marcas, conforme é apresentado na Figura 3-5. No caso das esferas, para cada um dos discos ensaiados foi usada a mesma esfera; no entanto, cuidou-se sempre não ensaiar sobre marcas de desgaste deixadas por ensaios anteriores.

As condições de lubrificação de óleo base, 5w30, 5w30 E22 e 5w30 E100 foram ensaiadas tanto na condição de disco liso quanto na condição de disco rugoso. Na Tabela 3-4 se apresenta um resumo dos ensaios realizados na máquina de movimento alternado. Considera-se que a quantidades de óleo, desde que não se presente falta de óleo, afetam pouco no processo de formação do tribofilme. Portanto, para os objetivos deste trabalho não se deveria ter muita diferença realizar ensaios com uma lubrificação por imersão ou aplicar uma quantidade reduzida de óleo. Para efeitos práticos, neste estudo foram aplicados 0.3 ml de lubrificante nas superfícies dos discos tal como recomenda a norma ASTM D6425.

Figura 3-5- Posição aproximada dos ensaios realizados por amostra.

Tabela 3-4- Resumo de ensaios realizados.

Superfície do disco	Direção de acabamento	Óleo base	5W30	5W30- E22	5W30- E100
Liso	Paralelo	Paralelo 1	Paralelo 1	Paralelo 1	Paralelo 1
		Paralelo 2	Paralelo 2	Paralelo 2	Paralelo 2
	Perpendicular	Perpend 1	Perpend 1	Perpend 1	Perpend 1
		Perpend 2	Perpend 2	Perpend 2	Perpend 2
Retificado	Paralelo	Paralelo 1	Paralelo 1	Paralelo 1	Paralelo 1
		Paralelo 2	Paralelo 2	Paralelo 2	Paralelo 2
	Perpendicular	Perpend 1	Perpend 1	Perpend 1	Perpend 1
		Perpend 2	Perpend 2	Perpend 2	Perpend 2

As condições de operação usadas na realização destes ensaios são apresentadas na Tabela 3-5. Na Figura 3-6 são apresentadas curvas mostrando a velocidade e espessuras de filme específica, calculadas a partir de equação de Hamrock – Dowson (Equação 2-23), em função do curso percorrido. No cálculo da espessura de filme específica, os fatores de correção de temperatura, alimentação e rugosidade não foram considerados dado que para as condições de operação usadas as diferenças de Λ devido a estes fatores foi sempre menor a 1%. Confirma-se com estes valores que durante todos os ensaios se trabalhou numa condição de lubrificação limítrofe.

Tabela 3-5- Condições operacionais usadas nos ensaios de movimento alternado

Condições de operação	
Força [N]	35
Pressão máx de Hertz [GPa]	1,54
Pressão média de Hertz [GPa]	1,03
Semi-largura de Hertz [mm]	0,1
Temperatura da interface [C]	40
Amplitude de oscilação [mm]	5
Frequência [Hz]	10
Velocidade média [mm/s]	100
Velocidade máxima [mm/s]	150
Tempo [min]	20
Espessura de filme na velocidade máxima [μm]	0,034
Parâmetro lamda Λ na velocidade máxima	0,13

Figura 3-6- Espessura de filme específica e velocidade vs. Curso percorrido.

Já os ensaios de movimento unidirecional permitem lubrificantes avaliar o comportamento dos lubrificantes mudando a cinemática do sistema (passar de velocidade variável a velocidade constante). Assim para estes testes a velocidade tangencial usada foi a máxima velocidade atingida nos ensaios na SRV-4 (no meio do curso). A lubrificação foi realizada por imersão aquecendo o lubrificante até uma temperatura de 40 °C. As condições de pressão de Hertz, espessura de filme, parâmetro Λ (no meio do curso) e tempo de ensaio foram as mesmas dos ensaios de movimento alternado. Os lubrificantes usados para realizar estes testes foram os lubrificantes coletados em testes de dinamômetro.

3.5 Caracterização de lubrificantes e superfícies desgastadas

As amostras foram caracterizadas depois de ensaiadas usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-6010LA, com o fim de identificar os possíveis mecanismos de desgaste. O MEV usado também tinha um detector de dispersão de raios X (EDS), o qual permitiu o análise dos elementos químicos próprios de filmes formados pelos aditivos o pela formação de óxidos devidos ao contato de asperezas. A análise das superfícies se complementou com medidas num espectrômetro Raman, Horiba XploRA, o que permitiu

identificar o tipo de composto que formaram cada um dos elementos químicos encontrados nas trilhas de desgaste (p.ex. Mo na forma de MoS_2)

Para a caracterização dos lubrificantes foi usada espectrometria de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Para estas análises foi usado um equipamento Thermo Nicolet Nexus 670. Com estas análises se podem identificar desde alguns componentes dos lubrificantes até a avaliação de mudanças nos lubrificantes por oxidação, consumo de aditivos, adsorção de água, etc. Foram realizados pelo menos dois espectros por amostra de lubrificante para ter certeza que os resultados obtidos fossem representativos. Igualmente foram realizadas medidas de metais de desgaste e contaminantes a partir de espectroscopia de emissão ótica e, além disso, foram medidas propriedades como viscosidade, acidez e basicidade.

4 Resultados

4.1 Resultados de coeficiente de atrito em ensaios de movimento alternado

4.1.1 Resultados de coeficiente de atrito ao longo do tempo

Na Figura 4-1 são apresentadas as curvas de coeficiente de atrito para os discos lisos ao longo dos 1200 segundos de ensaio para as quatro condições de meio interfacial. Encontra-se nestas figuras que as diferenças entre ensaios feitos paralelos e perpendiculares as linhas deixadas pela lixa não são significativas para atribuir algum efeito à direção de acabamento. A Figura 4-1a, que apresenta os resultados correspondentes aos ensaios realizados com óleo base, mostra que nesta condição, aparentemente, não se atingiu um regime estável. Para as outras condições de lubrificação identifica-se uma estabilização do coeficiente de atrito depois de alguns segundos de ensaio. No entanto, destaca-se que na condição 5w30 E22 este regime estável foi atingindo mais rápido, embora o período de running-in nunca fosse superior aos 100 segundos nas condições com 5w30 e 5w30 E100. Cabe destacar que na condição 5w30 E100 os ensaios feitos em direção perpendicular apresentaram um período de running-in de maior duração com respeito aos ensaios feitos em direção paralela às linhas de acabamento.

a.

b.

c.

d.

Figura 4-1- Resultados de coeficiente de atrito ao longo do tempo nos discos lisos: (a) óleo base; (b) 5w30; (c) 5w30 E22; (d) 5w30 E100.

Na Figura 4-2 são apresentadas as curvas de coeficiente de atrito para os discos rugosos ao longo dos 1200 segundos de ensaio para as quatro condições de meio interfacial. A maior diferença encontra-se na condição lubrificada com 5w30, obtendo-se um coeficiente de atrito significativamente menor quando os ensaios foram feitos perpendiculares às linhas de acabamento. Nesta condição com 5w30 percebe-se que os ensaios feitos paralelos às linhas de retifica atingiram o regime estável já nos primeiros segundos de ensaio; no caso dos ensaios feitos perpendiculares a ditas linhas, o coeficiente de atrito começou em valores similares ou

superiores aos feitos em direção paralela; no entanto, este coeficiente de atrito começou diminuir consideravelmente até atingir o regime estável depois de transcorridos aproximadamente 250 s (Perpendicular 1) e 600 s (Perpendicular 2) até valores de 0,06 e 0,08, respectivamente. Igualmente, nos ensaios perpendiculares às linhas de retifica com 5w30 se encontrou a maior variação dentro do mesmo ensaio, mesmo no regime estável. Contrário à condição com 5w30, nas outras condições de lubrificação não se encontrou um efeito considerável da direção de acabamento

a.

b.

c.

d.

Figura 4-2- Resultados de coeficiente de atrito ao longo do tempo nos discos rugosos: (a) óleo base; (b) 5w30; (c) 5w30 E22; (d) 5w30 E100.

Para ajudar na comparação entre as condições testadas, apresentam-se as curvas obtidas a partir das médias entre replicas para os ensaios realizados em discos lisos (Figura 4-3) e discos rugosos (Figura 4-4). Para estas curvas foi aplicada uma pequena correção que é realizada a partir do análise do coeficiente de atrito por curso percorrido, a forma das curvas não foi alterada com esta correção acontecendo somente uma pequena redução do coeficiente de atrito para todas as condições ensaiadas. A descrição deste correção é apresentada no Apêndice B.

Quando são comparadas as Figura 4-3 e Figura 4-4, encontra-se que os ensaios realizados em discos lisos apresentaram valores menores de coeficiente de atrito para varias das condições de lubrificação testadas. As únicas condições nas quais isto não se percebeu esta diferença foram nos ensaios com óleo base e na condição 5W30 Perpendicular em disco rugoso. Excetuando esta última condição, a direção do ensaio (Paralelo o Perpendicular) não mostrou influência no coeficiente de atrito. Estas Figuras serão analisadas detalhadamente no Capítulo 5.

Figura 4-3- Curvas de coeficiente de atrito médias para as condições testadas em discos lisos.

Figura 4-4- Curvas de coeficiente de atrito médias para as condições testadas em discos rugosos.

4.2 Caracterização de superfícies de ensaios realizados na máquina de movimento alternado.

4.2.1 Resultados de espectroscopia Raman

Para realizar as medidas de espectrometria Raman, se escolhe a região da amostra que vai ser analisada usando o microscópio do equipamento e depois se escolhe o ponto que vai ser medido. As fotografias das regiões analisadas e as curvas de Raman obtidas são apresentadas na Figura 4-5 para os discos rugosos na condição de lubrificação 5w30. Nos ensaios rodados perpendiculares às linhas de acabamento se encontraram manchas, aparentemente, sobre as linhas de retifica. Estas manchas foram divididas em regiões mais escuras e em regiões mais claras. Estas duas regiões apresentaram picos nas mesmas localizações mudando somente sua intensidade. Analisou-se uma terceira região, correspondente as regiões brancas da amostra; nesta região não se obteve sinal Raman. Lembre-se que a espectroscopia Raman não identifica compostos com ligações metálicas, sendo esta a principal razão para não ter se identificado nenhum pico nas regiões brancas. Já nos ensaios realizados paralelos às linhas de retifica, somente se identificaram regiões brancas. Este procedimento se repetiu em diferentes lugares da trilha de desgaste, dando um

ênfase às regiões de meio de curso e final de curso; nestas duas regiões não se encontraram diferenças.

Figura 4-5- Curvas de espectroscopia Raman para Disco rugoso na condição de lubrificação 5w30.

Nas Figuras 4-6 e 4.7, analisaram-se as amostras de disco rugoso para as condições de lubrificação de óleo base e 5W30 E100. Na condição de óleo base (Figura 4-6), tanto nos ensaios perpendiculares quanto nos ensaios paralelos, se encontram duas regiões. Das regiões brancas não foram detectados sinais. As regiões escuras das trilhas de desgaste paralelas e perpendiculares às linhas de acabamento apresentaram picos nas mesmas regiões do espectro, mas com intensidades diferentes. Na condição de lubrificação 5W30 E100 (Figura 4-7), se encontram regiões escuras maiores às encontradas nas outras condições de lubrificação em disco rugoso. Novamente, a aparência das superfícies na condição paralela e perpendicular foi similar e se encontraram alguns picos nas mesmas regiões, porém, intensidades diferentes (a condição perpendicular apresenta picos que a região paralela não apresenta). Já na condição disco rugoso 5W30 E22 não se obteve nenhum sinal de Raman (regiões brancas).

Perpendicular

Paralelo

Figura 4-6- Curvas de espectroscopia Raman para Disco rugoso na condição de lubrificação com óleo bas

Perpendicular

Figura 4-7- Curvas de espectroscopia Raman para Disco rugoso na condição de lubrificação 5w30 E100.

Na Figura 4.8 se apresentam as curvas de Raman para a condição disco liso óleo base. Ao igual que nas curvas apresentadas anteriormente, as condições perpendicular e paralela às linhas de acabamento somente se diferencia na intensidade dos picos. Esta foi a única condição de disco liso na qual se encontraram picos característicos. As outras regiões apresentaram principalmente regiões brancas sem sinal Raman.

Figura 4-8- Curvas de espectroscopia Raman para Disco liso na condição de lubrificação Óleo base.

Na Figura 4-9 se apresentam os espectros Raman de alguns óxidos de ferro (hematita e magnetita) e do MoS_2 . Comparando estes espectros com as análises de Raman mostrados anteriormente, encontra-se que na condição disco rugoso 5W30 perpendicular se teve formação de MoS_2 , responsável dos menores coeficiente de atrito nesta condição. A formação de MoS_2 como produto de reação do MoDTC já tinha sido comprovado por outros autores em ensaios de movimento alternado (DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005; HSU; GATES, 2005; MORINA *et al.*, 2005; NEVILLE *et al.*, 2007). Os compostos identificados nas superfícies das outras condições ensaiadas se encontram na Tabela 4-1.

a.

b.

c.

Figura 4-9- Espectros raman para: (a) MoS₂ (LI *et al.*, 2012) (b) Hematita e (c) Magnetita (BELLOT-GURLET *et al.*, 2009)

Tabela 4-1-Compostos identificados por espectroscopia Raman.

Disco	Direção de acabamento	Óleo base	5W30	5W30 E22	5W30 E100
Rugoso	Perpendicular	Hematita	MoS ₂	-	Magnetita
	Paralelo	Hematita	-	-	Magnetita
Liso	Perpendicular	Hematita + Magnetita	-	-	-
	Paralelo	Hematita + Magnetita	-	-	-

[-] Não se identificou filme o suficientemente espesso para ser identificado.

4.2.2 Resultados de microscopia eletrônica de varredura.

Percebeu-se nas curvas de coeficiente de atrito da seção 4.1 que a única condição que apresentou um coeficiente de atrito (em regime estável) consideravelmente diferente foi a condição disco rugoso – 5W30 Perpendicular. As marcas de desgaste deixadas nesta condição são comparadas na Figura 4-10 com as marcas de desgaste nas outras condições de lubrificação para as amostras com a mesma condição de topografia no meio do curso (disco rugoso e perpendicular às linhas de acabamento).

Na condição de lubrificação com óleo base (Figura 4-10a) se encontra a marca de desgaste mais acentuada, com riscos similares aos encontrados no modo de desgaste por abrasão; tais riscos foram o suficientemente acentuados para apagar quase qualquer rastro das linhas de retifica. Estes riscos encontram-se também, de maneira menos acentuada, na condição de lubrificação 5W30 E100, Figura 4-10c. Para as condições de lubrificação 5W30 E22 e 5W30 não se encontraram marcas de abrasão.

Alguns resultados de EDS são apresentados nas Figura 4-11 e Figura 4-12. A Figura 4-11 corresponde a análises feitos num disco rugoso na condição 5W30 perpendicular, encontra-se em dita figura os resultados para duas regiões, um dos resultados correspondente a um sulco e a outra a uma região mais alta da aspereza. Percebe-se a presença de elementos próprios de aditivos usados na formulação de lubrificantes automotivos, como Zn, P, Ca e Mo, nos cumes das asperezas, enquanto que nos sulcos não se encontrou a presença destes aditivos.

Na Figura 4-12, apresenta-se as análises de EDS feitos numa amostra de disco rugoso na condição 5W30 E22 perpendicular; para esta amostra, encontra-se a presença dos elementos citados anteriormente próprios de lubrificantes comerciais; contudo, as porcentagens são menores quando comparadas à condição 5w30 perpendicular em discos rugosos (p.e: Zn de de 0,02% a 1,65%). Estes resultados se repetiram em todas as outras condições ensaiadas.

a.

b.

c.

d.

Figura 4-10- Fotografias das marcas de desgaste para os ensaios em amostras rugosas e em direção perpendicular às marcas de acabamento para: (a) óleo base; (b) 5w30; (c) 5w30 E100; (d) 5w30 E22.

Figura 4-11- Análise de EDX em Discos rugosos na condição 5w30 Perpendicular.

Figura 4-12- Análise de EDX em Discos rugosos na condição 5w30 E22 perpendicular.

4.3 Resultados de coeficiente de atrito em máquina de movimento unidirecional.

Na Figura 4-13 se apresentam as curvas de coeficiente de atrito para a máquina de movimento unidirecional localizada no LFS e a máquina localizada no FEUP (na condição de escorregamento puro). A principal diferença dos ensaios realizados em cada máquina foi a pressão média de contato, sendo de 1.1 GPa nos ensaios realizados no LFS e de 0.75 GPa nos ensaios realizados no FEUP. Nestas duas máquinas se testaram a condição de lubrificação

5W30 e os lubrificantes testados em dinamômetro para um teste rodado com etanol e outro com gasolina (para tempos similares). Encontra-se que somente na condição de maior pressão se obteve uma curva significativamente diferente das outras. Esta condição, assim como nos ensaios de movimento alternado, corresponde à condição de lubrificação com 5w30. Cabe destacar, que nos ensaios realizados na FEUP se aumentou a temperatura de 40°C (temperatura dos ensaios na máquina de movimento alternado) até 120 °C; no entanto, o comportamento das curvas nunca se modificou.

Figura 4-13- Curvas de coeficiente de atrito vs tempo para ensaios de movimento unidirecional. (a) 1,1 GPa e (b) FE0,75 GPa.

4.4 Resultados de caracterização de lubrificantes

Na Tabela 4-2 são apresentadas medidas de algumas propriedades dos lubrificantes usados, além de medidas de metais e contaminantes. Estas medidas foram feitas no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello da Petrobras (CENPES). As medidas de viscosidade cinemática (ν) foram feitas de acordo com a norma ASTM D445; enquanto as medidas de acidez (TAN) e basicidade (TBN) foram realizadas de acordo com as normas ASTM D664 e ASTM D2896, respectivamente. Nesta tabela mostra-se que todos os valores medidos encontram-se entre os requerimentos especificados de acordo com as normas ASTM – D6278, ASTM 2896 e ASTM 4739. Com respeito as propriedades medidas, mesmo não tendo mudado muito, pode-se perceber que o lubrificantes da condição 5W30 E22 Dinam

apresentaram maiores valores de acidez que os da condição 5W30 E100 Dinam, indicando uma degradação um pouco mais acentuada da condição 5W30 E 22 Dinam.

Em termo de metais de desgaste o lubrificante 5W30 E100 Dinam apresentou maior concentração de Ferro e Alumínio, mas menor concentração de Cobre quando comparado com a condição 5W30 E22 Dinam. Em relação a contaminantes a condição 5W30 E100 Dinam apresentou maiores valores de Sódio; isto pode ser atribuído ao sulfato de sódio, o qual é um componente usado durante o tratamento da cana de açúcar (MUNOZ *et al.*, 2004). Enquanto ao alto conteúdo de Silício, este pode vir de diferentes meios, sendo um deles os vedantes a base de Silício segundo a norma ASTM D6837.

Tabela 4-2- Propriedades dos lubrificantes e elementos químicos identificados.

Óleos ensaiados	5W30	5W30 E100 Dinam	5W30 E22 Dinam
Viscos, 40°C, cSt	53.2	53.3	58.3
Viscos, 100°C, cSt	9.9	9.6	10.4
TBN, mg KOH/gr	7.5	7.8	8.2
TAN, mg KOH/gr	1.8	4.7	5.4
Metais de desgaste (mg/kg)			
Ferro	2	17	11
Cobre	0	24	32
Alumínio	2	33	6
Contaminantes (mg/kg)			
Silício	7	50	16
Sódio	5	136	11

Os espectros de FTIR para a condições 5W30, 5W30 E22 Dinam e 5W30 E100 Dinam; assim como os espectros para as misturas de 5W30 com 5% de etanol (5W30 +5% E100) e 5W30 com 5% de gasolina (5W30 +5% E22) podem ser vistos na Figura 4-14 nas faixas entre 4000 – 600 cm⁻¹. Os aspectos mais relevantes destes espectros são:

Area A- Compostos de radical hidroxila (O –H), bandas absorvidas entre 3670 e 3620 cm⁻¹ caracterizada por um pico agudo: associado à depleção de aditivos antioxidantes fenólicos observados por uma redução do pico nos óleos usados (HERGUTH; WARNE, 2001). Esta redução não foi observada nas misturas de combustível com 5W30 o qual sugere que aditivos anti-oxidantes foram consumidos devidos ao envelhecimento e não à contaminação por combustível.

Area B - Compostos de radical hidroxila (O–H) e aminas (N–H), bandas absorvidas entre 3000 e 3500 cm^{-1} , aproximadamente: associado a presença de álcool devidas a reações de oxidação e absorção de água/combustível observados como um aumento da região (CARRÉ; BAUER; FLEISCHAUER, 1983). Estas observações concordam com os espectros das misturas de combustível com 5W30, os quais contem água e etanol.

Area C - Compostos de radical carboxila (C=O), bandas absorvidas entre 1500 e 1800 cm^{-1} : alta absorção devido à formação de produtos de oxidação como ésteres (1750-1740 cm^{-1}), lactona (1717 cm^{-1}), ácidos carboxílicos entre outros (CANN *et al.*, 2007). A forma aguda a 1610 cm^{-1} é geralmente atribuída a óxidos de nitrogênio no óleo (HERGUTH; WARNE, 2001).

Area D – Banda absorvida entre 1000 e 1330 cm^{-1} : nesta região podem encontrar-se diferentes tipos de aditivos, além de produtos de oxidação do óleo (C=O e C-OH) os quais são geralmente ácidos carboxílicos, hidroxilas e outros compostos de ester (COATES; SETTI, 1986).

Figura 4-14- Espectros de FTIR de 5W30, 5W30 E100 Dinam, 5W30 E22 Dinam e misturas com E100 e E22.

5 Discussão.

5.1 Mecânica do contato

A partir do cálculo de área usando a equação de Hertz, observa-se que a pressão máxima de contato é inferior à dureza do material mais mole, que neste caso é o disco ($P_0=1.5 \text{ GPa} < H=5.8 \text{ GPa}$), o qual mostra que macroscopicamente, todos os testes foram realizados no campo elástico. No entanto, quando a rugosidade é levada em conta, a pressão de contato dos ensaios realizados com discos rugosos superam o valor da dureza e, portanto, apresenta-se deformação plástica ao nível das asperezas como é apresentado na Figura 5-1.

a.

b.

Figura 5-1- Pressão de contato levando em conta rugosidade para: (a) disco liso e (b) disco rugoso.

A Figura 5-1 concorda com as análises de índice de plasticidade ψ mostrados na Tabela 5-1. Isto indica que os ensaios realizados com superfícies rugosas estão numa região de contato plástico ($\psi > 1$), enquanto os realizados com superfícies lisas estão numa região de contato elasto-plástico ($0.6 < \psi < 1$). Os parâmetros usados para o cálculo do índice de plasticidade foram obtidos a partir da metodologia proposta por Tomanik (TOMANIK, 2005).

Tabela 5-1- Parâmetros de contato para todos os ensaios realizados na SRV

Tipo de superfície	Discos lisos	Discos rugosos
Raio médio dos picos - R [μm]	56	~ 8
Desvio padrão dos picos - σ [μm]	0.035	~0.25
Índice de plasticidade - ψ	0.85	6.1
Ângulo de ataque - $(\sigma/R)^{1/2}$	0.025	0.117

No entanto, os parâmetros de índice de plasticidade calculados e os valores de espessura de filme específica que foram mostrados na Figura 3-6 estão restritos às condições de rugosidade inicial dos ensaios, sendo necessário aplicar os mesmos procedimentos de cálculo ao longo dos ensaios dado que o desgaste das superfícies muda as condições de contato. Neste sentido foram feitas as mesmas análises de espessura de filme específica e índice de plasticidade ao final dos ensaios nos discos lisos e rugosos ensaiados com óleo base (Tabela 5-2). Estas análises não foram realizadas para as condições de lubrificação com óleos completamente formulados novos e usados dado que nestes apresentou-se pouco desgaste.

Percebe-se na Tabela 5-2 que as mudanças de topografia nos ensaios realizados com discos lisos e óleo base promoveram uma alteração significativa nas condições de lubrificação e mecânica de contato, obtendo-se nestas condições valores de $\Lambda < 1$ e $\psi > 1$ nas amostras depois de ensaiadas. No caso dos discos rugosos ensaiados com óleo base, mesmo existindo um desgaste evidente, os valores de espessura de filme específica e índice de plasticidade continuaram nas mesmas faixas ($\Lambda < 1$ e $\psi > 1$). Na Figura 5-2 mostram-se as marcas de desgaste para os discos lisos e rugosos nos ensaios lubrificados com óleo base.

Tabela 5-2- Parâmetros de contato e espessura de filme para as superfícies depois de ensaiadas com óleo base.

Tipo de superfície (Ensaaiadas com óleo base)	Discos lisos	Discos rugosos
Raio médio dos picos - R [μm]	10.4	~9.6
Desvio padrão dos picos - σ [μm]	0.23	~0.22
Índice de plasticidade - ψ	5.2	5.3
Ângulo de ataque - $(\sigma/R)^{1/2}$	0.15	0.15
Sa [μm]	0.22	~0.25
Sq [μm]	0.32	~0.35
Espessura de filme específica (no meio do curso) - Λ	0,05	0,05

a.

b.

Figura 5-2- Superfícies desgastadas na condição de lubrificação com óleo base e direção de ensaio perpendicular às marcas de desgaste para um disco (a) liso e (rugoso).

O descrito anteriormente, mostra-se na Figura 5-3 com um esquema da área real de contato em função do índice de plasticidade (similar ao mostrado na Figura 2-10), incluindo o valor de área real calculado a partir da teoria de Hertz (usando superfícies completamente lisas) e os pontos relacionados aos discos lisos e rugosos antes e depois de ensaiados com óleo base. Na região elástica, o carregamento é suportado pelo Módulo de Elasticidade composto E^* e a geometria dos picos $(\sigma/R)^{1/2}$, enquanto na região plástica o carregamento é suportado pela dureza do disco H .

Figura 5-3- Área real de contato vs índice de plasticidade para os discos lisos e rugosos lubrificados com óleo base.

A transição de contato elasto-plástico a contato plástico pode ser a razão pela qual na Figura 4-3 percebe-se um aumento do coeficiente de atrito ao longo do tempo nos ensaios realizados com óleo base. Espera-se que o crescimento do coeficiente de atrito continue até atingir-se um nível no qual a topografia não apresente mudanças significativas. Graham et al (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001), mostraram isto em condições de lubrificação com óleo base mineral como se apresenta na Figura 5-4 . Em ensaios de movimento alternado, estes autores analisaram um óleo mineral com diferentes tipos de MoDTC em superfícies lisas e rugosas. Nas superfícies lisas, o coeficiente de atrito nos ensaios com óleo base aumentou até estabilizar-se em valores similares aos obtidos nos discos rugosos.

Para os outros ensaios com disco liso o fato de não ter aumentado o coeficiente pode dever-se à presença de aditivos anti-desgaste que diminuem a variação das características topográficas da superfície e, conseqüentemente, o coeficiente de atrito é mais estável no tempos de duração do teste.

Figura 5-4- Ensaios de movimento alternado testando um óleo base mineral e o mesmo óleo base adicionando diferentes MoDTC para (a) discos lisos e (b) discos rugosos (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001).

5.2 Efeito da rugosidade

As principais fontes de dissipação de energia em forma de atrito num sistema lubrificado são: a dissipação viscosa, deformação elástica e plástica das asperezas com e sem sulcamento e a adesão das asperezas. Cada componente de atrito depende das condições de operação e, portanto, do regime de lubrificação e a mecânica do contato.

No caso de superfícies rugosas, nas quais a espessura de filme específica é $\Lambda \ll 1$ e o índice de plasticidade é $\psi > 1$, a dissipação de energia devido a dissipação viscosa é muito pequena dado que nestas condições o valor do coeficiente de atrito é regido pelo contato de asperezas e formação de tribofilmes. Já no componente de adesão, o coeficiente de atrito depende da área real de contato a qual permanece constante em contatos plásticos como se mostrou na Figura 5-3. A direção de acabamento (ensaios paralelos e perpendiculares) poderia ter um efeito significativo no componente de adesão devido ao crescimento de junção, dado que em ensaios realizados paralelos às marcas de acabamento o crescimento de junção é maior que nos ensaios realizados perpendiculares a ditas marcas. Isto é devido à estrutura de vales, as quais favorecem a quebra das junções e, portanto, os ensaios realizados perpendiculares às marcas de acabamento tem maior potencial para a quebra das junções obtendo-se assim menores coeficientes de atrito nesta condição quando a adesão for significativa (POON; SAYLES, 2000). No entanto, os valores de coeficiente de atrito nas Figuras 4-3 e 4-4, a exceção da condição Disco rugoso 5W30-Perpendicular, não mostraram diferenças significativas entre os ensaios realizados paralelos e perpendiculares às linhas de acabamento, o qual sugere que o crescimento de junção não foi expressivo.

No caso das componentes relacionadas ao sulcamento, este fator depende principalmente do ângulo de ataque das asperezas do material mais duro com a superfície do material mais mole como se tinha apresentado na seção 2-1. No entanto, neste trabalho a esfera usada apresentou maior dureza que o disco e dado que a rugosidade das esferas foi constante para todos os ensaios é de esperar-se que o componente de sulcamento seja similar para todos os testes.

Para o caso das superfícies lisas, a principal diferença com as superfícies rugosas encontra-se em valores de espessura de filme específica próximos a 1 (para os ensaios com óleo completamente formulado e óleos usados), razão pela qual nestes ensaios o componente de dissipação viscosa pode ter maior influência. O componente de dissipação viscosa pode ver-se afetado pela direção de acabamento como mostra a teoria do flow factors (PATIR; CHENG, 1978), segundo a qual a espessura de filme específica tende a aumentar localmente, no nível das asperezas, nos ensaios realizados perpendiculares às linhas de acabamento diminuindo desta forma o coeficiente de atrito. Entretanto, na Figura 4-3 esta tendência não foi comprovada, sugerindo desta maneira que o crescimento de espessura de filme pela teoria dos flow factors foi pequena.

Quando são comparadas as Figuras 4-3 e 4-4, encontra-se que o coeficiente de atrito obtido nos discos rugosos é aproximadamente 17% maior que o coeficiente de atrito obtido nos discos lisos (excetuando novamente a condição Disco rugoso-5W30 Perpendicular). Estas diferenças podem dever-se às maiores espessuras de filme nos discos lisos (Λ até 15 vezes maior quando comparados com disco rugosos), assim como a maiores ângulo de ataque de ataque entre as asperezas das superfícies em contato no caso do disco rugoso.

5.3 Efeito da direção de acabamento na ativação do MoDTC.

A dependência do coeficiente de atrito em função da direção de deslizamento em contatos lubrificados anisotrópicos tem sido observada por diferentes autores, no entanto esta dependência tem sido encontrada principalmente em regimes de filme misto e completo e, portanto, são relacionados ao fluxo de lubrificante entre as asperezas. O presente trabalho mostrou que em ensaios realizados em regime de lubrificação limítrofe, o coeficiente de atrito também depende da direção de acabamento, dado que esta direção pode facilitar a ativação do pacote de aditivos no lubrificante, no caso de estudo isto foi mostrado para o modificador de atrito conhecido como MoDTC.

A principal diferença entre os ensaios realizados perpendiculares e paralelos às linhas de acabamento é a maior deformação das asperezas no primeiro. Isto pode ocorrer devido ao crescimento de junção quando a adesão é significativa (não é o caso deste trabalho) ou devido à condição de carregamento das asperezas, a qual muda com a direção da força de atrito dada a assimetria das asperezas como mostra a Figura 5-5. Esta Figura apresenta uma única aspereza idealizada na forma de prisma triangular na qual se mostra a distribuição de tensão de Von Misses quando uma carga tangencial é imposta perpendicular e paralela à aspereza. Mesmo com este modelo simplificado, percebe-se que a distribuição de tensões é maior quando a carga é feita perpendicular às linhas de acabamento, sendo esta condição mais susceptível a deformação plástica.

Figura 5-5- Tensão de Von Mises numa aspereza quando a força de atrito atua (a) perpendicular e (b) paralela às linhas de acabamento.

Uma maior deformação de asperezas permite maior remoção de óxidos das superfícies, sendo que este fator é fundamental na ativação do MoDTC dado que superfícies livres de óxidos têm sido indicadas como um requerimento necessário para a reação a partir da qual o MoDTC forma MoS_2 (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001). Isto é mostrado na Figura 5-6, na qual se mostra uma maior deformação das asperezas na condição $5\text{W}30^\perp$ e mais regiões escuras que, como tinha sido mostrado na Figura 4-5, indicam a formação de um tribofilme de MoS_2 nos picos das asperezas.

O efeito da direção de acabamento na formação do MoS_2 não foi observado no caso dos discos lisos lubrificados com óleo novo completamente formulado, devido às características topográficas do disco, as quais geram maiores valores de espessura de filme e menor deformação das asperezas.

a.

b.

Figura 5-6- Imagens de microscopia eletrônica de varredura em discos rugosos ensaiados na condição (a) $5\text{W}30^\perp$ e (b) $5\text{W}30^\parallel$.

5.4 Efeito do uso dos óleos

Em termos de coeficiente de atrito, os óleos usados não mostraram valores relacionados à atuação de aditivos modificadores de atrito para nenhuma das condições testadas. Este fato foi confirmado asando as análises de espectroscopia Raman, nos quais não se encontrou a presença de nenhum filme de baixo atrito tal como MoS_2 .

Ensaaios de degradação de óleos em condições de laboratório já tinham demonstrado como a oxidação dos lubrificantes afetava rapidamente o papel do MoDTC como redutor de atrito (DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005). Os autores mostraram que os lubrificantes que passaram por processos de oxidação, apresentavam em ensaios tribológicos, coeficientes de atrito similares aos encontrados em ensaios realizados com lubrificantes sem aditivos. Este efeito foi relacionado a um consumo do MoDTC, depois de algumas horas de degradação do óleo, formando filmes com baixas propriedades redutoras de atrito tais como MoO_3 ou óxidos de ferro. A degradação realizada por estes autores foi realizada por aquecimento do óleo numa atmosfera rica em oxigênio e óxidos de nitrogênio. O mesmo comportamento foi comprovado por De Feo et al (DE FEO *et al.*, 2015) somente aquecendo o óleo, mostrando que esta degradação se apresenta principalmente por fatores térmicos.

No entanto, outra fonte de degradação dos óleos de motor de automóvel pode encontrar-se na contaminação do óleo por combustível e água. No caso de etanol, Costa e Spikes (COSTA; SPIKES, 2015) mostraram que a presença de etanol, tanto anidro quanto hidratado, no lubrificante impede a formação de filmes de ZDDP. No presente trabalho foram feitos alguns ensaios de movimento alternado, com as mesmas condições de operação dos testes mostrados anteriormente, adicionando duas porcentagens tanto de etanol quanto de gasolina no lubrificante 5W30 SM, as curvas de atrito vs tempo são mostradas na Figura 5-7. Percebe-se que a adição dos combustíveis evitou a queda do coeficiente de atrito devido à formação de MoS_2 . No caso dos ensaios nos quais se adicionou 8% etanol, encontra-se que o coeficiente de atrito começa a reduzir a aproximadamente 800 s de ensaio; porém, com o aumento da porcentagem de etanol esta redução não se apresenta.

Figura 5-7- Efeito da contaminação do combustível na atuação do MoDTC.

Quando são comparados os ensaios realizados nas condições de lubrificação com 5W30E22 e 5W30E100, não são encontradas grandes diferenças em termos de coeficiente de atrito. Entretanto, os valores de TAN (Tabela 4-2) e as curvas de FTIR (Figura 4-14) mostraram uma maior acidez do óleo 5W30E22, igualmente a presença de cobre em este óleo foi maior. A maior acidez ajuda a promover desgaste oxidativo em componentes que trabalham em condições de filme completo como sucede em varios componentes de cobre no motor.

Para condições de lubrificação limitrofe, como as usadas neste trabalho, os ensaios realizados com 5W30E100 aparentaram ser mais severos que os realizados com 5W30E22 devido à presença de óxidos de magnetita no primeiro. Mesmo que isto pode relacionar-se com a maior quantidade de água no combustível E22, as razões claras deste comportamento não são ainda compreendidas.

6 Conclusões

Ensaaios tribológicos foram realizados com amostras nas quais foram variadas tanto a rugosidade quanto a direção do ensaio com respeito às linhas de acabamento, com o fim de avaliar as capacidades redutoras de atrito de lubrificantes de motor novos e usados em carros e dinamômetros abastecidos com etanol e gasolina. Baseado nos resultados experimentais uma serie de conclusões tem sido elaboradas:

- Para valores baixos de espessura de filme especifica ($\Lambda \ll 1$) e altos valores de indice de plasticidade ($\psi > 1$), o coeficiente de atrito é pouco dependente da rugosidade e direção de acabamento do corpo mais mole, sendo o coeficiente de atrito relacionado à topografia do material mais duro. Isto somente acontece quando filmes gerados por aditivos modificadores de atrito não estão presentes na superfície.
- Para valores de espessura de filme especifica próximos a 1 e valores de índice de plasticidade menores a 1, o componente de dissipação viscosa pode ser importante dado que parte da carga é suportada pelo filme fluido, levando desta forma a uma redução do coeficiente de atrito.
- A ocorrência de desgaste pode mudar significativamente as condições de lubrificação e mecânica do contato entre duas superfícies, sendo esta mudança maior em superfícies lisas, nas quais qualquer desgaste, mesmo moderado, pode mudar consideravelmente a área real de contato, a espessura de filme especifica e consequente, a resposta de atrito como se observe nos ensaios realizados com óleo base.
- A formação de tribofilmes de MoS_2 mostrou ser dependente da direção do ensaio com respeito às linhas de acabamento em superfícies anisotrópicas. Isto ocorre porque a direção da força de atrito pode afetar a deformação das asperezas devido à assimetria das mesmas. Esta deformação promove a formação de superfícies livres de óxidos nas quais o MoS_2 vai-se formar.
- Os óleos lubrificantes usados mostraram valores de coeficiente de atrito similares aos obtidos com lubrificante base (livres de aditivos). Este comportamento tem sido atribuído por diferentes autores ao consumo de MoDTC no lubrificante.
- Os óleos usados apresentaram propriedades físico-químicas diferentes às encontradas em óleos novos. Estas diferenças mostraram relacionar-se com o tipo de combustível

usado na operação do lubrificante. Os ensaios de FTIR e as análises de TAN mostraram que os óleos da contaminados com gasolina (5W30E22) oxidaram mais que os contaminados com etanol. Estas diferenças, no entanto, não afetaram a resposta de atrito, mas pode ser importante dado que pode favorecer o desgaste oxidativo.

7 Referências

ASM HANDBOOK. *ASM Handbook, Vol. 18. Friction, lubrication and wear technology*. [S.l.: s.n.], 1992.

ASME. *ASME Wear Control Handbook*. [S.l.: s.n.], 1980.

ASTM D7421. Standard Test Method for Determining Extreme Pressure Properties of Lubricating Oils Using High-Frequency , Linear-Oscillation (SRV) Test. p. 11–16, 2013.

BELLOT-GURLET, L. *et al.* Raman Studies of Corrosion Layers Formed on Archaeological Irons in Various Media. *Journal of Nano Research*, v. 8, p. 147–156, 2009.

BHUSHAN, B. Contact mechanics of rough surfaces in tribology: multiple asperity contact. *Tribology Letters*, v. 4, p. 1–35, 1998. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1019186601445>>.

BHUSHAN, B. *Introduction to tribology*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2002.

BLAU, P. J. *Friction Science and Technology*. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2009.

BLAU, P. J. The significance and use of the friction coefficient. *Wear*, v. 34, n. 2001, p. 585–591, 2008.

BOWDEN, F. .; TABOR, D. *The friction and lubrication of solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1950.

CANN, P. *et al.* Grease degradation in bearing tests. *Tribology Transactions*, v. 50, p. 187–197, 2007.

CARRÉ, D. J.; BAUER, R.; FLEISCHAUER, P. D. Chemical analysis of hydrocarbon grease from spin - bearing tests. *ASLE Transactions*, v. 23, 1983.

CASTLE, R. C.; BOVINGTON, C. H. The Behaviour of Friction Modifiers under Boundary and Mixed EHD Conditions. *Lubrication Science*, v. 15, n. May, p. 253–263, 2003.

COATES, J. P.; SETTI, L. C. Infrared spectroscopy methods for the study of lubrication oxidation products. *ASLE Transactions*, v. 29, p. 394–401, 1986.

COSTA, H. .; SPIKES, H. Effects of ethanol contamination on friction and elastohydrodynamic film thickness of engine oils. *Tribology Transactions*, v. 58, n. 1, p. 158–168, 2015.

CZICHOS, H. *Tribology: a systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear*. [S.l.]: Tribology series-Elsevier, 1978.

DE BARROS BOUCHET, M. I. *et al.* Mechanisms of MoS₂ formation by MoDTC in presence of ZnDTP: Effect of oxidative degradation. *Wear*, v. 258, p. 1643–1650, 2005.

DE FEO, M. *et al.* Ageing impact on tribology properties of MoDTC-containing base oil. *Tribology International*, v. 92, p. 126–135, 2015.

DORINSON, A.; LUDEMA, K. C. *Mechanics and chemistry in lubrication*. [S.l.]: Elsevier, 1985.

DOWSON, D. *History of tribology*. [S.l.]: Longman, 1979.

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

GRAHAM, J.; SPIKES, H.; KORCEK, S. The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkyldithiocarbamate Additives: Part I — Factors Influencing Friction Reduction. *Tribology Transactions*, v. 44, n. March 2001, p. 626–636, 2001.

GREENWOOD, J. A.; WILLIAMSON, J. B. P. Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 295, p. 300–319, 1966.

HAMROCK, B.; SCHMID, S.; JACOBSON, B. *Fundamental of Fluid Film Lubrication*. [S.l.]: Marcel Dekker, 2004.

HERGUTH, W.; WARNE, T. *Turbine Lubrication in the 21 st Century*. [S.l.]: Technology & Engineering, 2001.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International*, v. 47, p. 221–234, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>>.

HSU, S. M.; GATES, R. S. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. *Tribology International*, v. 38, n. 3, p. 305–312, mar. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X04001719>>. Acesso em: 9 jan. 2015.

HUTCHINGS, I. . *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 1992.

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

KIM, D. E.; SUH, N. P. On microscopic mechanisms of friction and wear *. v. 149, p. 199–208, 1991.

LI, H. *et al.* From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials*, v. 22, p. 1385–1390, 2012.

LUDEMA, K. C. *Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*. [S.l.]: CRC Press, 1996. p. 263

MCFARLANE, J. S.; TABOR, D. *Adhesion of Solids and the Effect of Surface Films. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. [S.l.: s.n.], 1950

MITCHELL, P. C. H. Oil-soluble MO-S compounds as lubricant additives. *Wear*, v. 100, p. 281–300, 1984.

MORINA, A. *et al.* Additive/additive interactions in boundary lubrication — a study of film formation and tenacity. [S.l.]: Elsevier Masson SAS, 2005. v. 48. p. 757–767Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016789220580077X>>.

MUNOZ, R. A. *et al.* Determination of inorganic ions in ethanol fuel by capillary electrophoresis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, p. 523–526, 2004.

NEVILLE, A. *et al.* Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives-How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. *Tribology International*, v. 40, p. 1680–1695, 2007.

PATIR, N.; CHENG, H. An Average Flow Model for Determining Effects of Three-Dimensional Roughness on Partial Hydrodynamic Lubrication. *Journal of lubrication technology*, v. 100, n. 1, p. 12–17, 1978.

POON, C. Y.; SAYLES, R. S. The classification of rough surface contacts in relation to tribology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 25, p. A249–A256, 2000.

PROFITO, F. *Modelagem unidimensional do regime misto de lubrificação aplicada a superfícies texturizadas*. 2010. Universidade de São Paulo, 2010.

RABINOWICZ, E. *Friction and Wear of Materials*. 2da edição ed. [S.l.]: Wiley, New York, 1995.

RIGNEY, D. A.; HIRTH, J. P. Plastic deformation and sliding friction of metals. *Wear*, v. 53, n. 2, p. 345–370, abr. 1979. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164879900875>>. Acesso em: 4 ago. 2015.

SEIREG, A. A. *Friction and Lubrication in Mechanical Design*. [S.l.]: Marcel Dekker, 1998.

SINATORA, A. *Tribologia : Um resgate histórico*. 2005. Universidade de São Paulo, 2005.

SPIKES, H. A. Boundary Lubrication and Boundary Films. *Tribology Series*, v. 25, p. 331–346, 1993.

STACHOWIAK, G. . *Engineering tribology*. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 1993.

STOETERAU, R. *Apostilha da disciplina sobre tribologia*. . [S.l.: s.n.], 2004.

SUH, N. A. M. P. The genesis of friction*. v. 69, n. November 1980, p. 91–114, 1981.

TOMANIK, E. Modelling of the asperity contact area on actual 3D surfaces. *SAE Technical Paper*, 2005.

TRINDADE, E.; ZULETA, A.; SINATORA, A. Friction and wear performance of MoDTC-containing and ester-containing lubricants over steel surfaces under reciprocating conditions. *Lubrication Science*, 2014.

VIÁFARA, C. C.; SINATORA, A. Unlubricated sliding friction and wear of steels: An evaluation of the mechanism responsible for the T1 wear regime transition. *Wear*, v. 271, n. 9-10, p. 1689–1700, jul. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164811003504>>. Acesso em: 24 set. 2013.

APÊNDICE A – Medidas de espessura de filme e curva de Stribeck

Medidas de espessura de filme foram realizadas para diferentes lubrificantes usando o equipamento de medição de filmes ultrafinos EHD 2 de fabricação PCS Instruments, instalado na Unidade de Tribologia, Vibrações e Manutenção Industrial, na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). O equipamento permite medir por interferometria ótica a espessura de filme de lubrificante entre uma esfera de aço AISI 52100 de 3/4 de polegada (aproximadamente 19.05 mm) e a superfície de um disco de vidro de 100 mm de diâmetro recoberto com um filme de Cr. Este equipamento permite medir espessuras de filmes entre 1 e 1000 nm, trabalhar com cargas entre 0 e 50 N (o carregamento é feito do disco à esfera), velocidades de deslizamento entre 0 e 4m/s e temperaturas ambiente entre 17 e 150 °C. Além disso, tanto o disco quanto a esfera podem girar, razão pela qual é possível trabalhar desde a condição de rolamento puro até a condição de escorregamento puro. Uma vista detalhada do sistema esfera – disco é mostrada na Figura A-1. Este equipamento também permite medir o coeficiente de atrito; portanto, foram realizados testes com os óleos usados nos ensaios de medida de espessura de filme medindo o coeficiente de atrito para cada óleo em função da velocidade numa tentativa de desenhar Curvas de Stribeck para cada óleo testado. Para o desenho das Curvas de Stribeck o disco de vidro foi substituído por um disco de aço AISI H13 100 mm de diâmetro

Para medir a espessura de filme, uma luz branca emitida por um microscópio desce através do disco de vidro e o filme de Cr até chegar ao contato. Parte da luz é refletida pelo filme de Cr e outra parte vai através do disco de vidro e o filme lubrificante e é refletida quando atinge a esfera. Recombinando os dois feixes de luz emitidos se forma uma imagem de interferência que é levada a um espectrômetro e a uma câmera CCD. A imagem emitida é analisada pelo software do equipamento e é calculada a espessura de filme. Na Figura A-2 se apresenta uma descrição gráfica do processo.

Figura A-1- Vista geral do equipamento usado para medir espessura de filme.

a.

b.

c.

Figura A-2- Procedimento usado para medir espessura de filme: (a) obtenção de imagem por interferometria; (b) aquisição de imagem de alta resolução no contato; (c) uso da informação dada pelas cores para analisar no software e obter a espessura de filme.

Procedimento experimental

Para os ensaios de espessura de filme foram usados discos de vidro de 100 mm de diâmetro, 60 GPa de Módulo de Elasticidade, Coeficiente de Poison de 0,2 e um S_a aproximadamente de 0,005 μm . Para as esferas foi usado aço AISI 52100 com um S_a de aproximadamente 0,005 μm e diâmetro de 19,03 mm. No caso dos ensaios realizados para o desenho de curva de Stribeck foram usados discos de aço de AISI H13 retificados com um S_a de aproximadamente 0,2 μm .

Para os ensaios realizados para medir espessura de filme se usou uma condição de rolamento puro (velocidade tangencial da esfera e disco iguais). A espessura de filme se mediu em função da velocidade, razão pela qual esta foi variada de 1 a 3000 m/s. Para os ensaios de Curva de Stribeck trabalhou-se com um escorregamento de 50% (disco girando ao dobro da velocidade da esfera). Foram feitos também ensaios de escorregamento puro realizados travando a rotação da esfera, estes ensaios foram realizados com o fim de comparar com os resultados obtidos nos ensaios realizados em escorregamento puro na máquina-TE-67 localizada no LFS (seção 3.1). A Tabela A-1 resume as condições de operação destes ensaios realizados na FEUP.

Tabela A-1- Condições de operação usadas nos ensaios realizados na FEUP.

Parâmetros	Ensaio espessura de filme	Ensaio Curva de Stribeck	Escorregamento puro
Velocidade (mm/s)	1 a 3000	1 a 3000	150
Porcentagem de escorregamento (%)	0	50	100
Carga (N)	50	50	50
Pressão máxima (GPa)	0,6	1,12	1,12
Pressão média (GPa)	0,4	0,75	0,75
Semi-largura de Hertz (mm)	0,19	0,14	0,14

Resultados de ensaios de espessura de filme e Curva de Stribeck

Na Figura A-3 se apresenta os resultados de espessura de filme em função da velocidade para varias condições de lubrificação, no caso da condição 5W30 E100 foram testadas três amostras diferentes. Encontra-se que em velocidades superiores aos 10^{-2} m /s a curvas tendem a ter um comportamento diretamente proporcional com o aumento da velocidade e a espessura de filme obtida depende principalmente da viscosidade dos lubrificantes. Em velocidades inferiores, dita espessura de filme varia pouco com a velocidade, sendo que a condição de lubrificação 5w30 foi a condição que apresentou maior espessura de filme (8nm) e a menor (2nm) se obteve para uma experiência realizada na qual se tomou uma amostras de 5w30 e se adiciono 5% com combustível etanol. Já na Figura A-4 se apresentam os resultados de Curva de Stribeck para os mesmos óleos testados nos ensaios de medida de espessura de filme. Como se esperava, os resultados de Curva de Stribeck se relacionam com os resultados de espessura de filme, na medida em que mostram que, em geral, em cada região da curva o menor coeficiente de atrito correspondeu ao lubrificantes

com maior espessura de filme. Os resultados dos ensaios de escorregamento puro são apresentados na seção 4 do texto.

Figura A-3- Medidas de espessura de filme me função da velocidade.

Figura A-4- Curva de Stribeck em função da velocidade.

APÊNDICE B – Comparação entre curvas de coeficiente de atrito médio dada pela SRV-4 e os valores de coeficiente de atrito calcula usando as curvas de curso percorrido.

A máquina de movimento alternado SRV – 4 possui uma alta taxa de aquisição de dados (máxima de 1kHz) que permite analisar o coeficiente de atrito ao longo de cada ciclo de oscilação. No entanto, devido a otimização da memória do computador, a máquina faz um tratamento de todos os dados e entrega ao usuário o valor RMS (raiz quadrática média) por segundo (estes foram os dados usados para construir as curvas da seção 4.1). No entanto, para realizar as análises de coeficiente de atrito o ideal é usar o valor médio por segundo dos resultados obtidos com a máxima taxa de aquisição. Além disso, a partir do uso das curvas de coeficiente de atrito médio foi possível perceber diferenças entre ensaios realizados com diferentes rugosidades as quais não são percebidas usando os valores RM. O procedimento usado para realizar esta correção é descrito a continuação.

Na Figura B-1a apresenta-se um ensaio realizado na condição Disco rugoso – 5w30 Perpendicular na forma convencional, salvando um dado de coeficiente de atrito por segundo. Já na Figura B-1b se mostra os dados que foram salvados usando a máxima taxa de aquisição da máquina, i.e, 1024 dados por curso durante 0.2 segundos repetindo este processo a cada 300 segundos. A Figura B-1c mostra uma vista ampliada quando o tempo foi de 300 segundos, permitindo ver o comportamento do coeficiente de atrito por ciclo. Os valores positivos e negativos são devidos à mudança de direção durante o curso percorrido, razão pela qual as curvas na parte superior da figura são aproximadamente simétricas com respeito às curvas da parte inferior.

Figura B-1- Curva de coeficiente de atrito na condição Disco rugoso – 5w30 perpendicular para: (a) coeficiente de atrito médio; (b) dados salvados com máxima taxa de aquisição e (c) vista ampliada em $t=300$ s com máxima taxa de aquisição.

Partindo da Figura B-1, calculou-se o coeficiente de atrito médio usando as curvas por curso percorrido com o fim de comparar estes valores com os valores dados pela máquina. Para isso, as curvas foram trasladadas de maneira que tanto as curvas superiores quando comparadas com as curvas inferiores ficassem equidistantes do zero como se mostra na Figura B-2. Assim mesmo foram removidos os pontos sobre as linhas verticais vermelhas, os quais acontecem na inversão do movimento.

Figura B-2- Translação das curvas da Figura 4-3 com o fim de se ter simetria com respeito ao zero.

Finalmente, o coeficiente de atrito médio foi calculado usando o valor absoluto do coeficiente de atrito obtido das curvas por curso percorrido como se apresenta na Figura B-3. Observa-se uma linha verde tracejada que corresponde ao coeficiente de atrito médio obtido a partir deste procedimento, enquanto a linha preta indica o coeficiente de atrito dado pela máquina como se mostrou na Figura B-1a. Percebe-se que a partir do coeficiente de atrito médio por curso percorrido são obtidos valores um pouco menores.

Figura B-3- Cálculo de coeficiente de atrito médio a partir das curvas por curso percorrido.

Os valores calculados de coeficiente de atrito médio usando o método anteriormente descrito são mostrados a continuação para todas as condições testadas junto com as curvas de coeficiente de atrito realizadas com os dados dados pela máquina.

Figura B-4 - Curvas de coeficiente de atrito RMS para a condição Disco liso – óleo base com os valores de coeficiente de atrito médio

Figura B-5 - Curvas de coeficiente de atrito RMS para a condição Disco liso – 5W30 com os valores de coeficiente de atrito médio

Figura B-6 - Curvas de coeficiente de atrito RMS para a condição Disco liso – 5W30E22 com os valores de coeficiente de atrito médio

Figura B-7 - Curvas de coeficiente de atrito RMS para a condição Disco liso – 5W30E100 com os valores de coeficiente de atrito médio

Figura B-8 - Curvas de coeficiente de atrito RMS para a condição Disco rugoso – Óleo base com os valores de coeficiente de atrito médio

Figura B-9 - Curvas de coeficiente de atrito RMS para a condição Disco rugoso – 5W30 com os valores de coeficiente de atrito médio

Figura B-10 - Curvas de coeficiente de atrito RMS para a condição Disco rugoso – 5W30E22 com os valores de coeficiente de atrito médio

Figura B-11 - Curvas de coeficiente de atrito RMS para a condição Disco rugoso – 5W30E100 com os valores de coeficiente de atrito médio