UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ANE CHEILA ROVANI

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DO REGIME DE DESGASTE MODERADO PARA O
DESGASTE SEVERO A SECO E SOB O REGIME DE LUBRIFICAÇÃO LIMÍTROFE

São Paulo

2014

ANE CHEILA ROVANI

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DO REGIME DE DESGASTE MODERADO PARA O
DESGASTE SEVERO A SECO E EM REGIME DE LUBRIFICAÇÃO LIMÍTROFE

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências.

São Paulo

2014

ANE CHEILA ROVANI

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DO REGIME DE DESGASTE MODERADO PARA O
DESGASTE SEVERO A SECO E SOB O REGIME DE LUBRIFICAÇÃO LIMÍTROFE

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Mecânica

Orientador: Profº. Dr.: Amilton Sinatora

São Paulo

2014

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, 30 de julho de 2014.

Assinatura do autor Ane Cheila Rovani

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Rovani, Ane Cheila

Estudo da transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo a seco e sob o regime de lubrificação limítrofe / A.C. Rovani. -- versão corr. -- São Paulo, 2014. 191 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Tribologia I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

Para Leandro,
...que de uma forma carinhosa me deu força e coragem.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Amilton Sinatora, pela orientação e pela oportunidade de compartilhar os conhecimentos e experiências.

À todos os professores/pesquisadores do LFS, em especial à Prof^a Izabel, pelos conselhos, risadas, e pelo bom humor de todos os dias.

À Prof^a. Isabel Guedes, pelo apoio e pela disposição, para o desenvolvimento e enriquecimento desse trabalho.

Ao Dr. Michel Mermoux, pelo apoio, amizade e pela oportunidade de poder realizar as análises por Espectroscopia Raman no *Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces* (LEPMI) - Grenoble.

À todos os colegas que passaram pelo laboratório neste período, em especial a Vanessa, Gil, Eduardo, Sebastián, Alexander, Jimmy, Franco, Renata, Eleir, Ana Júlia, Iramar, e Tiago pela amizade, trocas de experiências e risadas.

Aos técnicos do laboratório, Francisco, Fábio, Raquel e ao Leandro, que sempre colaboraram para o desenvolvimento do trabalho, pelas conversas e pela amizade.

Agradeço à Silene e ao Sidney, pela amizade e ajuda constante.

Agradeço em especial aos meus pais, Santino e Maria, pelo apoio constante em todas as minhas decisões, pelas longas conversas e por me incentivarem todos os dias.

Ao meu irmão Alexandre, com quem eu dividi os bons momentos da minha infância, e que hoje apesar de distantes, somos presentes.

À Fundação de amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro referente aos processos 2010/10623-7 (bolsa no país) e 2012/12987-3 (bolsa no exterior).

“Transportai um punhado de terra todos os dias e fareis uma montanha”

“Confúcio”

RESUMO

Os mecanismos do desgaste e atrito que ocorrem durante o desgaste por deslizamento, bem como, a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo, são influenciados pela força aplicada, rugosidade, temperatura e umidade, sendo estas variáveis frequentemente estudadas. Entretanto, a avaliação da remoção de debris durante o deslizamento e a influência do aditivo lubrificante, em regime limítrofe/quase seco (e.g. Ácido Esteárico $C_{18}H_{32}O_2$) ainda são necessários maiores entendimentos sobre os mecanismos de desgaste e também a força na qual ocorre a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo durante o deslizamento. Para os testes a seco, com e sem a remoção dos debris, foram realizados ensaios tribológicos convencionais com as duas durezas de disco, 435 e 530 HV₃₀. Os resultados mostraram que a transição do regime de desgaste é influenciada pela dureza e pela remoção dos debris. A influência da dureza é observada apenas quando os ensaios convencionais são realizados, nos quais foi observado que o aumento da dureza do contra corpo estende a transição do desgaste moderado para o severo em forças maiores. A remoção dos debris aumenta a extensão da força para ocorrer a transição moderado/severo. Para os testes lubrificados, foram realizados ensaios com a dureza de disco de 530 HV, variando a concentração do ácido esteárico. Os resultados mostram que o aumento da concentração do aditivo e da força normal aplicada são variáveis determinantes para a redução do coeficiente de atrito. A ação do aditivo lubrificante é fundamental nas forças baixas, sendo que nas forças elevadas apenas o aumento da força normal é suficiente para manter o baixo coeficiente de atrito. Adicionalmente, para as elevadas forças aplicadas, o filme lubrificante falha em função do tempo de deslizamento, e maiores concentrações de aditivo são necessárias para manter o coeficiente de atrito constante.

Palavras-chave: desgaste moderado e severo, debris, óleo, aditivo lubrificante, força normal.

ABSTRACT

The wear and friction mechanisms that occur during the sliding wear, as well as the transition from mild to severe wear regimes are influenced by the normal load applied, roughness, temperature and humidity, the variables more frequently studied. However, the assessment of debris removal during the sliding wear and oil influence with lubricant additive (e.g. Stearic Acid $C_{18}H_{32}O_2$) in the boundary/dry lubrication needs further understanding of the mechanisms and the load that occur a wear transition from mild to severe wear. The aim in this work is the characterization and evaluation the contact surface without debris in sliding surface (cleaning of the wear track) and the wear surface in boundary lubrication tests. The materials studied are: the pin AISI 4140 - 435 HV₃₀ steel and the disc AISI H13 - 435 e 530 HV₃₀ steel. Firstly were made conventional tribological tests with two disc hardness. Then, tests with the cleaning of the wear track were made. The results showed that the hardness and the absence of debris influence in the wear transition regime. The hardness influence is observed only when the conventional tests were made. When the counter body hardness increased, the transition from mild to severe wear extends to greater loads. The debris influence was evidenced in tests with the cleaning of the wear track, and showed that greater loads are needed from mild to severe wear transition. For the lubricated tests, the hardness of the disk was 530 HV. The results shown that the concentration of the lubricant additive and the normal load applied are determinant variables to decreasing the friction coefficient. The lubricant additive action is critical in low loads, and in high loads only the increasing of the load is needed to maintain the low friction. In addition, in the high load applied, the failure of the lubricant film occurs with the increase of the sliding time, and higher additive concentrations are needed to maintain constant the friction coefficient.

Key words: mild and severe wear, debris, oil, lubricant additive, normal load.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Modelo para o componente de deformação, para uma aspereza cônica de semiângulo α	28
Figura 2.2 - Curva típica do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento.....	30
Figura 2.3 - Transições do coeficiente de atrito devido à pressão de contato.....	31
Figura 2.4 - Curva ilustrando a transição do coeficiente de atrito em superfícies com a presença de um filme de óxido. O μ_0 representa o coeficiente de atrito inicial, t_i representa o ponto inicial de transição, t_m , o ponto médio de transição e μ_f o coeficiente de atrito final.....	32
Figura 2.5 – Curva esquemática da variação do volume de desgaste com a distância de deslizamento.....	34
Figura 2.6 - Mecanismos de desgaste por deslizamento: (a) desgaste adesivo, (b) fadiga superficial devido à deformação plástica repetitiva (c) fadiga superficial que resulta em trincamento (d) desgaste abrasivo.....	35
Figura 2.7 – Taxa de desgaste em função da força aplicada, para o deslizamento de pino de aço inoxidável ferrítico contra aço ferramenta com uma velocidade de 180 cm/s.....	38
Figura 2.8 - Taxa de desgaste em função da força aplicada. Aço 0,52%C com velocidade de deslizamento constante de 100 cm/s.....	41
Figura 2.9 – Variação da faixa do regime severo do desgaste com a quantidade de carbono e velocidade de deslizamento.....	42
Figura 2.10 – Efeito da adição de partículas de diferentes tipos de óxido na relação entre o desgaste e a distância de deslizamento sob a força de 35N.....	45
Figura 3.1 - Óleos minerais: (a) parafínico de cadeia linear, (b), parafínico de cadeia ramificada, (c), naftalênico e (d) aromático.....	52
Figura 3.2 - Valores de coeficiente de atrito em função do número de átomos de carbono do ácido graxo. Ensaio realizado sobre a superfície metálica.....	56
Figura 3.3 - Sustentação das superfícies pela interação do filme molecular.....	61
Figura 3.4 – (a) diagrama de transição IRG, regiões I (desgaste moderado) e II/III (desgaste severo), (b) coeficiente de atrito em função do tempo para a região I de desgaste, (c) região II e (d) região III.....	64
Figura 3.5 – Regimes de lubrificação e desgaste no deslizamento lubrificado de metais em função da espessura do filme lubrificante.....	65

Figura 3.6 – Forma geral da curva de Stribeck.....	66
Figura 4.1 - Fotografia do tribômetro utilizado nos ensaios de desgaste por deslizamento.....	75
Figura 4.2 – Visualização do ensaio de desgaste por deslizamento com a limpeza da pista do desgaste.....	77
Figura 4.3 - Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para o disco de menor dureza, 435 HV, com a presença de debris no meio interfacial, (a) 5 (b) 10, (c) 35, (d) 70 e (e) 140 N. A ampliação das curvas na faixa de tempo de 0 – 800 s mostra mais claramente o período de <i>running-in</i>	80
Figura 4.4 - Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para todas as forças (a) 5, (b) 10, (c) 35, (d) 70 e (e) 140 N, disco de maior dureza, 530 HV, com a presença de debris no meio interfacial. A ampliação do gráfico mostra as curvas para os primeiros 800 s de ensaio.....	81
Figura 4.5 - Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para todas as forças, (a), 5, (b) 10, (c) 35, (d) 70 e (e) 140 N, para o disco de menor dureza, 435 HV, sem a presença de debris no meio interfacial. A ampliação do gráfico mostra as curvas nos primeiros 800 s de ensaio.....	85
Figura 4.6 - Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento em todas as forças, (a) 5, (b) 10, (c) 35, (d) 70 e (e) 140 N, para o disco de maior dureza, 530 HV, sem a presença de debris no meio interfacial. A ampliação do gráfico mostra as curvas nos primeiros 800 s de ensaio.....	87
Figura 4.7 – Valores médios do coeficiente de atrito em função da força normal aplicada, para as duas durezas de disco (435 e 530 HV), sem a presença de debris no meio interfacial.....	88
Figura 4.8 – Valores médios de perda de massa do pino em função da força normal aplicada, com a presença dos debris, (a) valores médios no gráfico em escala normal e (b) valores médios no gráfico em escala logarítmica.....	90
Figura 4.9 – Valores médios da perda de massa do disco em função da força normal com a presença dos debris, (a) valores em escala normal e (b) valores em escala logarítmica.....	91
Figura 4.10 – Valores médios de perda de massa do pino para as duas durezas de disco sem a presença dos debris, (a) valores no gráfico em escala normal e (b) valores no gráfico em escala logarítmica.....	93
Figura 4.11 - Valores médios de perda de massa do disco para as duas durezas, 435 e 530 HV, sem a presença dos debris, (a) valores no gráfico em escala linear e (b) valores no gráfico em escala logarítmica.....	95
Figura 4.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura e análise de EDS das superfícies do disco e do pino após o desgaste por deslizamento, para a dureza de 435 HV, sem a remoção dos debris, na força de 35 N.....	100

Figura 4.13 – Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do disco e do pino após o desgaste por deslizamento, para a dureza de 530 HV, sem a remoção dos debrís, na força de 35 N.....	101
Figura 4.14 – Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do disco e do pino após o desgaste por deslizamento, para a dureza de 435 HV, com a remoção dos debrís, na força de 35 N.....	102
Figura 4.15 – Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do disco e do pino após o desgaste por deslizamento, para a dureza de 530 HV, com a remoção dos debrís, na força de 35 N.....	103
Figura 4.16 - Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies após o desgaste por deslizamento, com os debrís no meio interfacial, para a força de 70 N. (A e B) Par com o disco de menor dureza (435HV), (C e D) Par com o disco de maior dureza (530 HV).....	105
Figura 4.17 - Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies após o desgaste por deslizamento, sem os debrís no meio interfacial, para a força de 70 N. (A e B) Par com o disco de menor dureza (435HV), (C e D) Par com o disco de maior dureza (530 HV).....	106
Figura 4.18 - Rugosidade média do disco após o desgaste por deslizamento para as duas condições de dureza de disco (435 e 530 HV).....	108
Figura 4.19 – Rugosidade do disco após desgaste por deslizamento para as amostras sem debrís no meio interfacial, com as duas durezas de material (435 e 530 HV).....	108
Figura 5.1 – Composição química e estrutural dos óleos lubrificantes, o óleo éster e o óleo mineral e do aditivo lubrificante, o ácido esteárico.....	115
Figura 5.2 – Processo de lubrificação dos discos em regime de lubrificação limítrofe..	116
Figura 5.3 – Espectro Raman mostrando a influência da potência do laser e do tempo sobre a amostra.....	119
Figura 5.4 – Coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento, nas concentrações de aditivo de 0,001 % a 0,5 %: (A) na força de 10 N, (B) na força de 35 N, (C) na força de 70 N, (D) na força de 140 N, (E) na força de 240 N e (F) valores médios em todas as concentrações de aditivo e forças aplicadas.....	122
Figura 5.5 – Coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento de 3600 s, nas concentrações de aditivo de 0,001% a 0,5%: (a) na força de 10 N, (b) na força de 35 N, (c) na força de 70 N, (d) na força de 140 N, (e) na força de 240 N e (f) em todas as concentrações de aditivo e forças aplicadas.....	126
Figura 5.6 – Mecanismos de adsorção, simétrico e assimétrico, dos ácidos graxos sobre a superfície de aço.....	127
Figura 5.7 - Representação esquemática da adsorção do ácido graxo na superfície metálica. Na situação inicial a superfície está parcialmente coberta com óxidos e hidróxidos devido à exposição do ar ambiente (a). À 25°C, as moléculas do ácido	

graxo formam ligações de hidrogênio com a superfície metálica e óxidos/hidróxidos pelo mecanismo de fisissorção. Algumas moléculas podem ser quimissorvidas formando íons carboxilatos (b). Em 80°C, o aumento da temperatura aumenta a adsorção química e física (c). O deslizamento entre as superfícies induz o mecanismo de quimissorção e a formação do carboxilato de ferro que afetam as propriedades tribológicas (d).....	129
Figura 5.8 – Tempo aproximado em que ocorreu a falha do coeficiente de atrito em função da concentração de aditivo de lubrificante, para as forças de 140 e 240 N.....	130
Figura 5.9 – Perda de massa em função da força normal aplicada, nas concentrações de aditivo de 0,001% a 0,5% (a) do disco, (b) do pino e (c) coeficiente de atrito.....	132
Figura 5.10 – Imagens de MEV da superfície dos discos após desgaste por deslizamento, na força de 35 N, para as seguintes concentrações de aditivo lubrificante: (a) 0,001%, (b) 0,01%, (c) 0,05%, (d) 0,1% e (e) 0,5%.....	135
Figura 5.11 – Imagens de MEV das superfícies dos discos após desgaste por deslizamento, na força de 240 N, para as seguintes concentrações de aditivo lubrificante: (a) 0,001%, (b) 0,01%, (c) 0,05%, (d) 0,1% e (e) 0,5%.....	136
Figura 5.12 - Espectros Raman da superfície do disco após desgaste por deslizamento para as forças aplicadas de 10 a 240 N, para as concentrações de aditivo de (a) 0.001%, (b) 0.01%, (c) 0.05%, (d) 0.1% e (e) 0.5%.....	140
Figura 5.13 - Espectro Raman dos debrís de desgaste para as forças aplicadas de 10 a 240 N, para as concentrações de aditivo de (a) 0.001%, (b) 0.01%, (c) 0.05%, (d) 0.1% e (e) 0.5%.....	142
Figura 5.14 - Espectros Raman da superfície do pino após desgaste por deslizamento para as forças aplicadas de 10 a 240 N, para as concentrações de aditivo de (a) 0.001%, (b) 0.01%, (c) 0.05%, (d) 0.1% e (e) 0.5%.....	145
Figura 5.15 – Ajuste dos parâmetros à isoterma de Langmuir para o comportamento do aditivo lubrificante na força de 35N.....	148
Figura 6.1 – Curvas de coeficiente de atrito para as amostras com debrís, sem debrís e lubrificadas (A) 10N, (B) 35N, (C) 70N e (D) 140 e 240N.....	158
Figura 6.2 – Valores médios do coeficiente de atrito em função da força normal aplicada para os ensaios a seco, com e sem debrís e para os ensaios lubrificados. (A) 1500 s de ensaio, e (B) 3600 s de ensaio.....	161
Figura 6.3 - Valores médios de perda de massa em função da força normal aplicada, para as amostras realizadas a seco, com e sem debrís e para as amostras lubrificadas, (a) do disco e (b) do pino.....	164
Figura 6.4 – Imagens de MEV da superfície das amostras realizadas na força de 35 N, (a) seco, com debrís (b) seco sem debrís, (c) 0,001% (d) 0,01%, (e) 0,05% (f) 0,1% e (g) 0,5%.....	166

Figura 6.5 – Imagens das superfícies das amostras realizadas na força de 140 N, (a) seco, com debris (b) seco sem debris, e 240N (c) 0,001% (d) 0,01%, (e) 0,05% (f) 0,1% e (g) 0,5%.....

168

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição química dos aços comerciais.....	76
Tabela 4.2 – Parâmetros experimentais para os ensaios de desgaste a seco.....	76
Tabela 4.3 – Parâmetros de rugosidade adotados para a medição do perfil das superfícies.....	78
Tabela 4.4 – Valores médios de coeficiente de atrito para cada período de deslizamento. Os valores descritos na cor vermelha representam as forças em que ocorreram os dois regimes estacionários de atrito. Para as outras forças, considerou-se o mesmo regime estacionário para ambos os regimes, 1 e 2.....	84
Tabela 4.5 - Coeficiente de desgaste para o pino nas duas durezas de disco com e sem a presença dos debris no meio interfacial.....	96
Tabela 4.6 - Coeficiente de desgaste do disco para as duas durezas (435 e 530 HV) com e sem a presença dos debris no meio interfacial.....	98
Tabela 5.1 – Bandas de Raman das fases magnetita e hematita.....	138
Tabela 5.2 – Parâmetros e variáveis dos modelos de adsorção para a condição de força de 35N.....	147
Tabela 5.3 – Ajustes do modelo da isoterma de Langmuir e parâmetros obtidos.....	148
Tabela 5.4 – Valores de energia livre de adsorção encontrados na literatura, comparados com este trabalho.....	149

LISTA DE SÍMBOLOS

R^2	Ajuste linear
A_r	Área real de contato
μ	Coefficiente de atrito
k	Coefficiente de desgaste adimensional
f_a	Coefficiente de atrito do aditivo puro
f_b	Coefficiente de atrito do óleo puro
g_a	Coefficiente de interação lateral
f	Coefficiente de atrito para as devidas concentrações de aditivo
C	Concentração do adsorvato
K_{ads}	Constante de equilíbrio de adsorção
R	Constante dos gases ideais
$ZDDPs$	Dialquil ditiofosfato de zinco
H_d	Dureza do disco
H	Dureza do material mais mole
H_p	Dureza do pino
HV	Dureza Vickers
η	Eficiência do aditivo lubrificante
EDS	Espectroscopia dispersiva de Raios x
$EDTA$	Etilenodiaminotetraacético
F_a	Força de adesão

F_d	Força de deformação
F_N	Força Normal
W	Força normal aplicada
θ	Grau de cobertura do adsorvato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
x	Parâmetro que representa o número de moléculas no solvente
x	Profundidade de penetração
τ	Resistência ao cisalhamento
α	Semi ângulo para uma aspereza cônica
T	Temperatura
T_1	Transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo
Q	Volume de desgaste por unidade de distância de deslizamento

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução geral.....	21
1.1. Introdução.....	21
1.2. Estrutura da tese.....	23
1.3. Referências.....	24
 Capítulo 2 – Atrito e desgaste no deslizamento a seco.....	 26
2.1. Atrito no desgaste por deslizamento.....	26
2.1.1. <i>Mecanismos de atrito.....</i>	26
2.1.2. <i>Período de running-in no desgaste por deslizamento.....</i>	29
2.1.3. <i>Regime permanente de atrito.....</i>	31
2.2. Desgaste por deslizamento.....	33
2.2.1. <i>Transição nos regimes de desgaste.....</i>	35
2.2.2. <i>Transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo no trabalho de Welsh.....</i>	40
2.2.3. <i>Influência das partículas de desgaste (debris) no desgaste sob deslizamento...</i>	43
2.3. Referências.....	47
 Capítulo 3 – Desgaste lubrificado – Lubrificante e Lubrificação....	 51
3.1. Tribologia e lubrificação.....	51
3.2. Lubrificantes.....	51
3.2.1. <i>Classificação dos óleos básicos.....</i>	52
3.2.2. <i>Aditivos lubrificantes.....</i>	53
3.3. Adsorção.....	56

3.3.1. Adsorção física.....	57
3.3.2. Adsorção química.....	57
3.3.3. Equilíbrio de adsorção.....	57
3.3.4. Mecanismos de adsorção durante o desgaste por deslizamento.....	60
3.4. Desgaste por deslizamento em regime de lubrificação limítrofe.....	63
3.5. Regimes de lubrificação.....	65
3.5.1. Lubrificação Hidrodinâmica (HL).....	66
3.5.2. Lubrificação Elastohidrodinâmica (EHL).....	67
3.5.3. Lubrificação Mista.....	67
3.5.4. Lubrificação Limítrofe.....	68
3.7. Referências.....	69

Capítulo 4 - Avaliação da transição do regime de desgaste a seco... 73

4.1. Introdução.....	73
4.2. Procedimento experimental.....	74
4.2.1. Ensaios experimentais.....	74
4.2.2. Materiais empregados e parâmetros de ensaio.....	76
4.2.3. Caracterização da superfície das amostras.....	77
4.3. Resultados e discussão.....	79
4.3.1. Avaliação do coeficiente de atrito.....	79
4.3.2. Taxa de desgaste.....	89
4.3.3. Análise da superfície de desgaste.....	98
4.3.4. Rugosidade da superfície após o desgaste por deslizamento.....	107
4.3. Considerações finais.....	109
4.4. Referências.....	111

Capítulo 5 - Avaliação da transição do regime de desgaste sob lubrificação limítrofe.....	113
5.1. Introdução.....	113
5.2. Procedimento experimental.....	114
5.2.1. Desenvolvimento dos ensaios experimentais.....	114
5.2.2. Materiais estudados e parâmetros de ensaio.....	115
5.2.3. Caracterização da superfície das amostras.....	117
5.2.4. Espectroscopia Raman.....	117
5.2.5. Determinação da potência do laser na espectroscopia Raman.....	117
5.3. Resultados e discussão.....	120
5.3.1. Avaliação do coeficiente de atrito.....	120
5.3.2. Taxa de desgaste.....	130
5.3.3. Análise da superfície de desgaste.....	134
5.3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	134
5.3.3.2. Espectroscopia Raman.....	137
5.3.4. Isotermas de adsorção derivadas do coeficiente de atrito.....	146
5.4. Considerações finais.....	150
5.5. Referências.....	152
 Capítulo 6 – Comparação dos coeficientes de atrito e taxas de desgaste no deslizamento a seco e lubrificado.....	 156
6.1. Introdução.....	156
6.2. Resultados e discussão.....	157
6.2.1. Avaliação do coeficiente de atrito.....	157
6.2.2 Desgaste no deslizamento.....	162

6.2.3. <i>Análise da superfície de desgaste</i>	165
6.3. Considerações finais.....	169
6.4. Referências.....	171
 Capítulo 7 – Conclusões	 172
7.1. Conclusões finais.....	172
7.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	175
 Anexos	 176
Anexo I1.....	187
Anexo I2.....	181

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

O termo tribologia que vem do grego (tribo – esfregar) e (logos – estudo) foi utilizado, oficialmente, pela primeira vez em 1966 em um relatório feito por Jost em 1966 (Jost, 1990) para o comitê do departamento inglês de educação e ciência. Neste relatório, o termo foi definido como a ciência e tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo e de práticas relativas. No mesmo relatório, as perdas por desgaste e atrito foram estimadas em 0,5% do PNB da Inglaterra. Segundo estudos mais recentes, podem-se evitar perdas entre 1,0 e 1,4% do PNB de países industrializados mediante o emprego de tecnologias já existentes (Holmberg, Andersson and Erdemir, 2012).

Ganhos consideráveis de energia podem ser obtidos pelo controle do atrito nos sistemas automotivos. Estima-se que um terço (33%) da energia decorrente da queima do combustível são necessários para superar o atrito nos motores automotivos (Holmberg, Andersson and Erdemir, 2012). A lubrificação é um meio eficaz de controlar o desgaste e reduzir o atrito entre peças que realizam movimento entre si, em particular entre componentes metálicos, que são a maioria nos sistemas mecânicos atualmente.

Durante o desgaste por deslizamento a seco de aços, dois mecanismos atuam fortemente: o desgaste oxidativo e o desgaste adesivo (Archard and Hirst, 1956; Burwell and Strang, 1952). As taxas de desgaste dos dois mecanismos diferem substancialmente, e o regime de desgaste nos quais eles atuam predominantemente são designados por desgaste moderado e desgaste severo (Archard and Hirst, 1957). A operação destes regimes de desgaste depende fortemente das condições do sistema tribológico, tais como, carga normal, velocidade de deslizamento, dureza dos materiais, meio atmosférico, etc. Estudos mostraram que uma pequena variação de um destes fatores pode resultar em uma grande variação na taxa de desgaste, ocasionando uma transição do regime de desgaste, de moderado para severo, denominada transição T_1 (Welsh, 1965). O desgaste moderado foi caracterizado pelas baixas perdas de massa, com a presença de debris óxidos e finos, enquanto que o desgaste severo foi caracterizado pelas altas taxas de desgaste, debris metálicos com diâmetros maiores.

Entretanto, poucos estudos foram realizados no sentido de associar a presença de partículas de desgaste (debris) com os mecanismos e com as perdas de massa (Goto and Amamoto, 2003; Hiratsuka and Goto, 2000; Hiratsuka and Muramoto, 2005; Iwabuchi, Hori and Kubosawa, 1988; Jiang, Stott and Stack, 1998; Kato, 2003, 2008).

Estudos realizados por Viáfara e Sinatora (Viáfara and Sinatora, 2011) com a remoção parcial das partículas de desgaste durante os ensaios mostraram que quando as partículas foram removidas, o coeficiente de atrito diminuiu de aproximadamente 50% ou mais (Leite *et al.*, 2010). Entretanto, a extensão do regime do desgaste moderado em função da força normal aplicada, com a remoção dos debris desgaste não foi estudada.

Em regime de lubrificação limítrofe, no qual as camadas do lubrificante têm espessura de ordem de grandeza das moléculas, a carga é suportada pelas asperezas ao invés de ser suportada pelo lubrificante. Nesse regime, deve, também, ocorrer a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo, dependendo do aditivo lubrificante.

Dentre os aditivos redutores de atrito encontram-se os ácidos graxos saturados, como o ácido esteárico, que se adsorvem na superfície metálica, formando um filme molecular protetor, reduzindo a resistência ao atrito (Bowden, F. P., and Tabor, 1950; Jahanmir, 1985).

Tanto no desgaste por deslizamento a seco, como no desgaste lubrificado, a determinação dos regimes e mecanismos de desgaste e o conhecimento dos fatores que influenciam na transição do regime moderado para severo são de extrema importância para a previsão da vida útil dos componentes de engenharia, de acordo com a sua aplicação.

O objetivo acadêmico deste trabalho é entender a ação do ácido esteárico como aditivo modelo de lubrificante e da remoção dos debris de desgaste na força de transição do regime moderado para o regime severo, a transição T_1 .

Os objetivos específicos para o desenvolvimento deste trabalho foram:

- ❖ Estudo da transição do regime moderado para o regime severo a seco por meio da variação da dureza do contra corpo;
- ❖ Estudo da transição do regime moderado para o regime severo a seco pela variação de dureza do contra corpo com remoção de debris da pista de desgaste;
- ❖ Estudo da transição do regime moderado para o regime severo em regime de lubrificação limítrofe/quase seco, com a adição do ácido esteárico como aditivo lubrificante.

1.2. Estrutura da tese

No capítulo 2 desta tese é apresentada a revisão da literatura sobre a evolução dos estudos de atrito e desgaste, com foco principalmente no desgaste por deslizamento a seco, seus mecanismos, características e desafios para novas aplicações de componentes mecânicos mais eficazes para aplicações no mercado consumidor.

O capítulo 3 apresenta uma revisão sobre o desgaste e atrito em sistemas lubrificados, destacando principalmente o regime de lubrificação limítrofe. Nesse regime de lubrificação, apenas uma fina camada de óleo lubrificante (camada por vezes em nível molecular), protege as duas superfícies em contato e, por esse motivo, as características e as propriedades dos aditivos lubrificantes são o fator principal para obter maior durabilidade dos componentes mecânicos.

No capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados para a realização dos ensaios, os resultados e discussões do estudo da transição do regime de desgaste moderado para severo no deslizamento a seco, na presença e ausência dos debris no meio interfacial, para os materiais metálicos, o aço AISI 4140 contra o aço H13 em duas condições de dureza, 435 e 530 HV. O capítulo 5 apresenta os materiais e métodos e os resultados e discussões dos ensaios lubrificados, em decorrência da variação da concentração do aditivo no lubrificante e da força normal aplicada, em regime de lubrificação limítrofe. Ao final de cada capítulo são apresentadas as referências.

Uma comparação geral dos resultados foi feita no capítulo 6. Ainda neste capítulo foram discutidos os mecanismos de desgaste em cada condição de deslizamento. A conclusão geral é encontrada no capítulo 7.

1.3. Referências

- ARCHARD, J. F.; HIRST, W. The Wear of metals under unlubricated conditions. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 236, p. 397–410, 1956.
- ARCHARD, J. F.; HIRST, W. An Examination of a Mild Wear Process. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 238, n. 1215, p. 515–528, 1957.
- BOWDEN, F. P., et TABOR, D. **The friction and lubrication of solids**. New York: Oxford University Press, 1950. p. 424
- BURWELL, J. T.; STRANG, C. D. On the Empirical Law of Adhesive Wear. **Journal of Applied Physics**, v. 23, n. 1, p. 18, 1952.
- GOTO, H.; AMAMOTO, Y. Effect of varying load on wear resistance of carbon steel under unlubricated conditions. **Wear**, v. 254, n. 12, p. 1256–1266, 2003.
- HIRATSUKA, K.; GOTO, M. The role of changes in hardness of subsurfaces, transfer particles and wear particles in initial-steady wear transition. **Wear**, v. 238, n. 1, p. 70–77, 2000.
- HIRATSUKA, K.; MURAMOTO, K. Role of wear particles in severe–mild wear transition. **Wear**, v. 259, n. 1-6, p. 467–476, 2005.
- HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, p. 221–234, 2012.
- HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, v. 47, p. 221–234, 2012.
- IWABUCHI, A.; HORI, K.; KUBOSAWA, H. The effect of oxide particles supplied at the interface before sliding on the severe-mild wear transition. **Wear**, v. 128, p. 123 – 137, 1988.
- JAHANMIR, S. Chain length effects in boundary lubrication. **Wear**, v. 102, p. 331–349, 1985.
- JIANG, J.; STOTT, F. H.; STACK, M. M. The role of triboparticulates in dry sliding wear. **Tribology International**, v. 31, n. 5, p. 245–256, 1998.
- JOST, H. P. Tribology - Origin and future. **Wear**, v. 136, p. 1–17, 1990.
- KATO, H. Severe–mild wear transition by supply of oxide particles on sliding surface. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 426–429, 2003.

KATO, H. Effects of supply of fine oxide particles onto rubbing steel surfaces on severe–mild wear transition and oxide film formation. **Tribology International**, v. 41, n. 8, p. 735–742, 2008.

LEITE, M. V. *et al.* Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel. **Wear**, v. 269, n. 5-6, p. 466–472, 2010.

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, p. 1689–1700, 2011.

WELSH, N. C. The dry wear of steels I. The general pattern of behaviour. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 257, n. 1077, p. 31–50, 1965.

CAPÍTULO 2

Atrito e desgaste no deslizamento a seco

2.1. Atrito no deslizamento a seco

A palavra atrito é aplicada na literatura sobre tribologia de muitas formas diferentes, para descrever o movimento, confundindo-se com as palavras esfregamento ou deslizamento, como força ou energia e ainda para se referir ao coeficiente de atrito ou aos mecanismos que ocorrem e dissipam energia na interface real entre sólidos em deslizamento. Esses sentidos estão resumidos por Sinatora (Sinatora, 2005) e por Viáfara (Viáfara, 2010).

Quando a literatura aponta que o atrito é responsável pela dissipação e perda de energia na maioria dos componentes industriais e nos motores automotivos, nesses representando cerca um terço do consumo total de combustível (Holmberg, Andersson and Erdemir, 2012) ela associa a palavra atrito à dissipação de energia.

(Bowden, F. P., and Tabor, 1950) estudaram os fenômenos de atrito no deslizamento entre superfícies, estabelecendo as bases da tribologia contemporânea. Eles destacaram o papel da área real de contato no estudo da tribologia e propuseram que as dissipações de energia ocorrem principalmente pelos mecanismos de adesão e deformação plástica.

2.1.1 Mecanismos de atrito

O mecanismo de atrito é definido por Blau (BLAU, 2009) como um fenômeno físico que pode ser modelado ou quantificado com base nos princípios fundamentais. Os principais mecanismos responsáveis no fenômeno de atrito são: adesão, sulcamento e deformação plástica local devida a um terceiro corpo (Kim and Suh, 1991).

A adesão dos materiais consiste na formação de junções nos pontos de contato devido a interação física ou química entre as asperezas. O trabalho de Bowden e Tabor (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) apresenta fortes evidências da influência da adesão no atrito. O termo de

adesão foi modelado como a força associada ao cisalhamento das junções criadas pela adesão, e assim, a força de adesão ou cisalhamento Fa é modelada por Bowden e Tabor (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) como sendo o produto da área real de contato Ar e a resistência ao cisalhamento do material τ :

$$Fa = Ar.\tau \quad (\text{Equação 2.1})$$

Devido ao fato de as superfícies de engenharia não serem perfeitamente lisas, o contato entre elas ocorre em apenas uma fração pequena da área aparente de contato. Para Bowden e Tabor (Bowden and Tabor, 1942; Bowden, F. P., and Tabor, 1950) a área real de contato pode ser estimada considerando-se apenas a deformação plástica do material mais mole e pode ser calculada como:

$$Ar = F_N/H_m \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde Ar é a área real de contato, F_N é a força normal e H_m é a dureza do material mais mole.

A formação de junções ocorre nas áreas reais de contato e a energia dissipada decorre da necessidade de se realizar um trabalho para romper as ligações formadas nas junções. Em decorrência, ocorreria ruptura no material mais mole com transferência para ao material mais duro.

A parcela referente à adesão é responsável pela força de atrito, se encontra a determinação para o coeficiente de atrito, como sendo:

$$\mu = (F_f/F_N) = (Ar.\tau / Ar.H_m) = (\tau/H_m) \quad (\text{Equação 2.3})$$

A partir desta equação conclui-se que uma forma de diminuir o coeficiente de atrito é a diminuição da área real de contato, podendo ser feito pelo aumento da dureza do material mais mole. Outra forma é reduzir o coeficiente de atrito é diminuir a resistência ao cisalhamento na interface.

Ainda no trabalho de Bowden e Tabor (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) a força de atrito também foi atribuída à dissipação de energia devido à deformação plástica das asperezas. O termo de deformação plástica foi associado ao sulcamento das asperezas do material mais duro através da superfície do material mais mole. Esse termo pode ser assumido

a partir de um modelo simplificado de uma aspereza rígida do material mais duro. Assim, ocorreria a deformação plástica de uma superfície pelas asperezas da outra (mais dura) e a energia dissipada decorre da necessidade de se realizar trabalho para encruar o material (mais mole). Para uma aspereza cônica de semi ângulo α e profundidade de penetração x , conforme mostra a Fig. 2.1 a força de deformação plástica é modelada por (Bowden, F. P., and Tabor, 1950), como sendo:

$$Fd = Hmax \quad (\text{Equação 2.4})$$

Figura 2.1 - Modelo para o componente de deformação, para uma aspereza cônica de semiângulo α .

Fonte: (Hutchings, 1992).

A força de atrito modelada por Bowden e Tabor, (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) considera a soma dos termos associados à adesão e a deformação plástica. Entretanto, o coeficiente de atrito obtido com base nos modelos apresentados não está de acordo com os coeficientes de atrito experimentais. (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) atribuíram essa diferença às forças horizontais durante o deslizamento dos corpos que faz com que a área real de contato aumente (crescimento de junção) e, assim, aumente também o coeficiente de atrito.

A abordagem de Bowden e Tabor (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) embora amplamente aceita e difundida em livros texto (Hutchings, 1992; Stachowiak, G.W. and Batchelor, 1993) apresenta limitações como as listadas a seguir:

- ❖ Não considera o encruamento dos metais (Rigney and Hirth, 1979; Viáfara and Sinatora, 2009);
- ❖ Não considera que as superfícies reais não são limpas (Rabinowicz, 1965);
- ❖ Desconsidera a deformação elástica (Schnurmann, 1961);
- ❖ Desconsidera a deformação abaixo das superfícies (Rigney and Glaeser, 1978);
- ❖ Desconsidera o papel das partículas de desgaste (Blau, 2009; Suh, N.P., 1973);
- ❖ Desconsidera a transferência de material entre as superfícies de contato (Blau, 1981)

Estes pesquisadores propuseram novos mecanismos de atrito considerando os aspectos mencionados, mas ainda não existe uma teoria definitiva que explica de forma abrangente o fenômeno. Em que pese essas limitações, a abordagem de Bowden e Tabor (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) serve como primeira explicação nos estudos de desgaste por deslizamento.

Nos ensaios tribológicos o coeficiente de atrito varia com o tempo e classicamente pode ser tratado em dois períodos ou regimes básicos. O período de *running-in* e um período de regime permanente.

2.1.2. Período de *running-in* no desgaste por deslizamento

O período de *running-in* é o primeiro regime de atrito observado durante o deslizamento. É neste regime que ocorre o início da interação entre as asperezas e acomodação das superfícies em contato. O conceito de *running-in* está associado com o estabelecimento de uma área real de contato que é aproximadamente constante ao atingir uma força de atrito constante (McFarlane, 1950). A transição que ocorre entre o período de *running-in* e o regime permanente de atrito se refere às mudanças no comportamento do deslizamento, que são influenciadas pelas mudanças das variáveis do sistema, dos materiais empregados, da geometria de contato, da temperatura e da velocidade de deslizamento (Blau, 1981). Na Fig. 2.2 observa-se uma curva esquemática de coeficiente de atrito no deslizamento a seco de metais.

No período de *running-in*, região I e II da Fig. 2.2 o coeficiente de atrito cresce, atinge um máximo e declina para um valor constante que se manterá até o fim do ensaio. A linha tracejada II indica o tempo de fim do *running-in*. Neste estágio existem descrições distintas dos fenômenos que ocorrem no *running-in*, como a evolução da área real de contato para um valor de equilíbrio (McFarlane, JS., Tabor, 1950). Segundo Blau (Blau, 1981) o máximo do coeficiente de atrito está relacionado com a máxima adesão, deformação das asperezas e crescimento do número de partículas de desgaste, relacionado com a alta taxa de desgaste decorrente das asperezas maiores. Pode ocorrer também a evolução do contato plástico para o contato elástico (Kapoor, Williams and Johnson, 1994) e a evolução das propriedades mecânicas como o encruamento da superfície (Rigney and Hirth, 1979).

Figura 2.2 – Curva típica do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento.

Fonte: (Blau, 1992).

Após o *running-in* inicia-se o regime permanente de atrito caracterizado por um decréscimo do coeficiente de atrito, que ocorre devido à formação de uma camada triboquímica protetora na superfície, ou por um decréscimo do processo de deformação das asperezas. Este período transiente muitas vezes pode ser considerado crítico para algumas

aplicações, podendo influenciar no desempenho dos componentes de máquinas. O estágio IV é caracterizado pelo estado estacionário interfacial, conduzindo a valores quase constantes do coeficiente de atrito, à medida que a superfície e as condições tribológicas tornam-se constantes (Mahdavian, Mai and Cotterel, 1982; Riahi and Alpas, 2003).

2.1.3. Regime permanente de atrito

O regime permanente de atrito é aquele no qual a força de atrito ou o coeficiente de atrito são constantes ao longo do tempo de deslizamento. O regime permanente é associado à operação de um mecanismo de atrito predominante (Blau, 2005; Rigney and Hirth, 1979; Suh and Sin, 1981; Viáfara and Sinatora, 2009) (Blau, 2005; Suh and Sin, 1981; Viáfara and Sinatora, 2009). Segundo Bowden e Tabor (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) os mecanismos que controlariam o regime permanente seriam apenas a adesão e a deformação plástica. Entretanto outros mecanismos que controlam o valor do coeficiente de atrito foram propostos. A Fig. 2.3 mostra três regimes de coeficiente de atrito constantes (Blau, 1992).

Figura 2.3 - Transições do coeficiente de atrito devido à pressão de contato.

Fonte: Traduzido de (Blau, 1992).

Na região da esquerda, em baixas pressões de contato, o coeficiente de atrito é determinado pelo contato entre óxidos e o coeficiente de atrito é baixo. Na região intermediária da curva, com maiores cargas ocorre a quebra do filme de óxido, e a superfície se deforma plasticamente o que causa maior interação entre as asperezas produzindo o segundo regime de atrito. Na terceira região o coeficiente de atrito tende a diminuir devido aos efeitos de plasticidade produzida nas superfícies (Blau, 1992).

Para superfícies oxidadas ou superfícies revestidas, uma curva esquemática do coeficiente de atrito mostra o comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo, conforme mostra a Fig.2.4. No primeiro estágio do deslizamento, a força de atrito é controlada por um filme fino, ou um lubrificante sólido, que sofre “falha” em um determinado tempo de deslizamento. Neste momento, ocorre a transição do regime do atrito, que, conforme indicado na figura t_m (ponto médio de transição pelo tempo), leva à adesão e neste caso a elevação do coeficiente de atrito em um curto período de tempo.

Figura 2.4 – Curva ilustrando a transição do coeficiente de atrito em superfícies com a presença de um filme de óxido. O μ_0 representa o coeficiente de atrito inicial, t_i representa o ponto inicial de transição, t_m , o ponto médio de transição e μ_f o coeficiente de atrito final.

Fonte: Adaptada de (Czichos, 1978).

O deslizamento de um corpo sobre o outro gera, como se viu, valores de força ou de coeficiente de atrito associados a mecanismos como a adesão, deformação plástica, oxidação

ou ação de óxidos. Em paralelo ocorre o desgaste, fenômeno que também está associado aos mecanismos, muitas vezes coincidentes com os responsáveis pelos valores do coeficiente de atrito. Uma breve análise do desgaste no deslizamento é feita a seguir.

2.2. Desgaste por deslizamento

O desgaste pode ser definido como o dano sofrido pelo material, muitas vezes envolvendo perda progressiva de massa ou de volume, devido ao movimento relativo de superfícies que se encontram em contato (Hutchings, 1992). O desgaste das superfícies dos materiais resulta em elevados custos associados não apenas a perda de material, mas também a perda de energia e tempo (Holmberg, 2001).

Cabe transcrever uma observação feita por (Viáfara, 2010) em sua tese de doutorado.

Serão evitadas neste texto as expressões: desgaste por atrito ou desgaste por fricção, uma vez que ambas parecem atribuir uma relação conhecida de causa e efeito entre os fenômenos de atrito e desgaste. A segunda tem ainda a agravante de importar a mesma confusão da língua inglesa, uma vez que naquela há uma distinção clara possível entre a descrição do movimento (sliding, rubbing) e o fenômeno de atrito (friction). Em português e espanhol cabe a mesma distinção. O movimento pode ser descrito pelas expressões, deslizamento alternado, esfregamento, entre outras, enquanto que a palavra atrito fica reservada, não sem problemas como se verá adiante para tratar dos processos de interação possíveis entre dois corpos. (Viáfara, 2010)

Uma forma de caracterizar o desgaste no deslizamento, bem como o seu desenvolvimento, é a variação do volume ou da massa em função do tempo de deslizamento. A Figura 2.5 mostra esquematicamente a variação da massa em função do tempo de deslizamento. A região I é considerada como o período de *running-in* de desgaste. A taxa de desgaste é variável no tempo. O período II é conhecido como regime permanente ou regime estacionário de desgaste. Nesse, a taxa de desgaste não varia significativamente com o tempo, ou com a distância de deslizamento e ela é, em geral, menor que no *running-in*. É por

meio deste período que é avaliada a aplicação do material. A relação entre perda de massa e tempo (ou distância) aparece na equação 2.5.

$$Q = k * W/H \quad (\text{Equação 2.5})$$

Onde: Q é o volume de desgaste por unidade de distância de deslizamento, k o coeficiente de desgaste, W é a força normal aplicada e H é a dureza do material de menor dureza. A constante de desgaste k usualmente é denominada como o coeficiente de desgaste adimensional. O coeficiente k tem sua importância pois determina a severidade do processo de desgaste em diferentes sistemas.

O último período III é conhecido como *run-out*, período este em que ocorre a falha do material.

Figura 2.5 – Curva esquemática da variação do volume de desgaste com a distância de deslizamento.

Fonte: (Czichos, 1976).

Nos regimes de desgaste, da mesma forma que nos regimes do coeficiente de atrito, ocorrem distintos fenômenos e operam distintos mecanismos. Para o regime permanente, mostram-se na Fig. 2.6 alguns dos possíveis mecanismos de desgaste.

Os mecanismos são:

- ❖ *Abrasão*: remoção de material por sulcamento e corte ocasionado por partículas desgaste;
- ❖ *Adesão*: formação e posterior rompimento de junções;
- ❖ *Fadiga*: formação e propagação de trincas na superfície devido a tensões cíclicas;
- ❖ *Reação triboquímica*: formação de produtos de reações químicas (frequentemente óxidos no caso dos metais) como resultado da interação entre os elementos do tribossistema e o meio ambiente.

Figura 2.6 - Mecanismos de desgaste por deslizamento: (a) desgaste adesivo, (b) fadiga superficial devido à deformação plástica repetitiva (c) fadiga superficial que resulta em trincamento (d) desgaste abrasivo.

Fonte: (Zun Ghar, 1987).

2.2.1. Transição nos regimes de desgaste

A atuação dos mecanismos de desgaste está associada às condições do ensaio. A força aplicada e a velocidade dos corpos têm papel importante na operação de mecanismos e na determinação da intensidade com que o desgaste ocorre (Bowden, F. P., and Tabor, 1950).

Alguns dos fatores controlam os mecanismos de desgaste por deslizamento como a temperatura, o fenômeno de oxidação e de deformação plástica. A complexidade do entendimento do desgaste por deslizamento surge do fato de que estes três fatores estão interligados e todos eles podem ser influenciados pela força e velocidade de deslizamento. O aumento da força provoca elevadas pressões de contato resultando em danos mecânicos severos. Tanto a força quanto a velocidade influenciam na temperatura da interface, e no calor dissipado por atrito. (Hutchings, 1992).

O trabalho realizado por (Burwell and Strang, 1952; Rabinowicz, 1951) determinou a proporcionalidade entre o desgaste e a força aplicada. Estes resultados foram obtidos em ensaios de desgaste por deslizamento, com o pino (SAE 1095 - 230 e 458 HV) de dureza de menor do que o disco. Os autores determinaram que com o aumento da carga na presença ou não de lubrificante, a quantidade de material transferido foi proporcional à força aplicada. Com o aumento da força foram identificadas mudanças nas características do desgaste, sendo que maiores durezas do pino obtiveram menor desgaste em forças mais elevadas. Os autores sugeriram que a diferença do comportamento do desgaste em função da força aplicada em baixas forças forma deformação plástica, mas as asperezas que suportam a força são isoladas, enquanto que para forças mais elevadas mais asperezas surgem no contato, o que causa um aumento da deformação plástica e do desgaste.

O estudo realizado por (Hirst and Lancaster, 1956), mostra como o desgaste é influenciado pela interação entre as asperezas da superfície e a natureza dos filmes de óxido na superfície. Neste estudo os autores verificaram que a presença do filme de óxido formado durante o deslizamento é muito importante na redução do desgaste. Durante o desgaste, os autores constataram que nos primeiros instantes o contato é totalmente metálico e ao longo do deslizamento ocorreram reações químicas e a formação de filmes óxidos próximos às asperezas de contato, onde a temperatura é maior devido ao aquecimento por atrito, favorecendo a oxidação. A magnitude destas temperaturas depende da velocidade relativa das superfícies de deslizamento e dos materiais envolvidos (Quinn, 2002; Zun Ghar, 1987). A temperatura é importante na determinação da estrutura do filme de óxido presente, que por sua vez, afeta as propriedades do desgaste nas interfaces de deslizamento (Quinn, 1983).

Adicionalmente, (Hirst and Lancaster, 1956) mostraram que para as regiões em que ocorre a formação do óxido e a área real de contato muda constantemente, e que a taxa de

formação do filme de óxido pode exceder a taxa de desgaste, dependendo do tipo de material e das variáveis do processo. A transição entre os regimes de desgaste esta associada com a quebra do filme de proteção da superfície promovendo a formação de junções e adesão nas superfícies em deslizamento (Hirst and Lancaster, 1956).

A influência da força normal aplicada na transição do regime de desgaste também foi estudada por (Archard and Hirst, 1956). Os testes experimentais foram realizados na configuração pino contra cilindro, com vários tipos de materiais. Os autores definiram o regime moderado como o que ocorre em baixas cargas e o regime severo, o que ocorre em cargas mais elevadas, conforme ilustra a Fig. 2.7. A transição foi explicada por meio da natureza da deformação elástica e plástica no contato entre as asperezas. Os regimes moderado e severo foram caracterizados pela deformação elástica e plástica respectivamente. Dados de perfilometria mostraram que os danos sofridos pela superfície aumentam com a força aplicada. Estudos recentes (Wang *et al.*, 2012) sobre a transição do desgaste moderado para desgaste severo, no regime de desgaste oxidativo, mostraram que com o aumento da força, velocidade e temperatura, o óxido de ferro formado passa por variações no contato entre as superfícies de total elástica para elástica e plástica e em seguida para total plástica. Na região parcialmente elástica e plástica ocorrem as transições (Wang *et al.*, 2012).

Segundo Blau, (Blau, 1981), a ocorrência da transferência metálica envolve mudanças que ocorrem durante o deslizamento, onde o material de uma superfície pode ser mecanicamente misturado com o material da outra superfície. Outra variação pode envolver a mistura do material transferido com o óxido formado na superfície. A transferência de material pode afetar o período transiente do desgaste, incluindo a alteração da área de contato, a mudança da dureza relativa e a composição dos materiais na superfície de deslizamento, se os pares são de materiais distintos (Blau, 1981).

Figura 2.7 – Taxa de desgaste em função da força aplicada, para o deslizamento de pino de aço inoxidável ferrítico contra aço ferramenta com uma velocidade de 180 cm/s.

Fonte: Traduzida de (Archard and Hirst, 1956).

Observações importantes sobre a transição do regime de desgaste foram feitas por (Lim, Ashby and Brunton, 1987). A transição do regime de desgaste foi evidenciada como dependente da força, da velocidade e do tempo de deslizamento. Os autores observaram que a transição do desgaste moderado para o desgaste severo, dependente da força, ocorre devido à ruptura do filme de óxido. Já para o aumento da velocidade de deslizamento, a transição do desgaste severo para o moderado ocorre devido à formação da fase martensita, isto é, devido ao endurecimento da superfície do material. Já em baixas velocidades a transição pode ser influenciada ou pela combinação de endurecimento da superfície ou pela formação de um filme de óxido resultando em uma superfície com menor rugosidade (Lim, Ashby and Brunton, 1987).

O desgaste moderado claramente envolve reações com o meio ambiente, em particular com o oxigênio do meio ambiente ou com moléculas de água presentes na atmosfera, isto é, o

desgaste moderado ocorre por meio de reações de oxidação, denominando o desgaste oxidativo (Quinn, 1983, 1983).

Entretanto, trabalhos recentes sobre a transição do regime de desgaste severo para o desgaste moderado, variando a dureza do contra corpo, determinaram que a temperatura gerada na superfície não explica a presença ou ausência do filme de óxido sobre as superfícies de deslizamento, sugerindo que o efeito térmico não influencia nas reações triboquímicas. A presença do óxido foi explicada como uma consequência do trabalho mecânico sobre as superfícies de contato. Esse efeito foi observado em função da distância de deslizamento, uma vez que antes da distância crítica para ocorrer a transição do desgaste, a presença de óxido não foi observada, e após a transição, a presença do óxido foi observada (Viáfara and Sinatora, 2011). Evidências sobre a energia mecânica na formação de óxidos também foram encontrados por (Fischer, 1988; Kalin, 2004), e alguns mecanismos foram propostos pelos quais as reações químicas são aceleradas sem a influência da elevação da temperatura na superfície. Da mesma forma, os autores afirmaram que as reações triboquímicas que ocorrem em baixas forças e velocidades de deslizamento devem ser uma consequência dos fatores mecânicos.

O desgaste oxidativo é o mecanismo de desgaste moderado em que um filme de óxido protetor é formado na área real de contato. Estes óxidos são formados preferencialmente nas regiões suportadas pela força, e quando alcançam uma espessura crítica são removidos como partículas de desgaste (Quinn, Rowson and Sullivan, 1980; Quinn, 1983). O filme de óxido que é formado na superfície metálica age como lubrificante, devido as suas baixas tensões de cisalhamento, reduzindo significativamente as perdas do material por desgaste (Zhang *et al.*, 2013).

Além do desgaste oxidativo, o mecanismo do desgaste adesivo evidenciado no desgaste por deslizamento é observado em condições mais extremas, onde ocorre a forte interação entre as asperezas das superfícies em contato e a deformação plástica que resulta na formação e rompimento de junção por adesão. Como a área de contato entre as asperezas é muito pequena, desenvolvem-se localmente altas pressões de contato que provocam deformação plástica, adesão e conseqüentemente a formação de junções localizadas. O deslizamento relativo entre duas superfícies em contato provoca a ruptura dessas junções acompanhada, normalmente, pela transferência de material de uma superfície para outra, e

que posteriormente, este material transferido pode se destacar formando partículas de desgaste e causando a perda de material por desgaste. Devido à formação destas partículas de desgaste, a superfície do material torna-se mais rugosa em relação à rugosidade inicial. Quando na ocorrência deste mecanismo de desgaste, as partículas geradas geralmente possuem aspecto metálico (Hutchings, 1992).

2.2.2. Transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo no trabalho de Welsh

Um dos primeiros resultados, e o mais importante, encontrado por *Welsh* é a curva modelo da transição do desgaste moderado para o desgaste severo no deslizamento a seco. O trabalho realizado por (Welsh, 1965) será evidenciado neste texto devido à sua importância sobre a transição do regime do desgaste por deslizamento. Os ensaios foram realizados, na configuração pino sobre anel, estudando a força aplicada, velocidade de deslizamento e a concentração de carbono (%C) na composição química do material. Os materiais foram de aço carbono, com diferentes tratamentos térmicos, sendo que o par dos materiais para todos os ensaios foi do mesmo aço. Todas estas variáveis foram estudadas de modo a causar efeito na transição no regime de desgaste.

A transição é observada pela taxa de desgaste do pino e do anel em função da força normal aplicada. A Figura 2.8 mostra os dois regimes de transição. A primeira, chamada de transição T_1 é a passagem do regime moderado para o regime severo de desgaste, e a segunda T_2 é a passagem do regime severo para o regime moderado novamente.

Abaixo da T_1 e acima da T_2 operam o regime moderado de desgaste, e entre estas transições ocorre o regime severo de desgaste. No regime moderado foram identificadas partículas de óxido escuras e finas, formadas junto à superfície de deslizamento com uma aparência superficial mais lisa do que na condição inicial. Já no desgaste severo, considerado como desgaste adesivo, foram identificadas partículas metálicas e maiores, e a superfície apresentou uma rugosidade final maior do que a inicial. É importante notar que abaixo de T_1 o pino e o anel seguem em uma taxa de desgaste similar, sendo proporcional com o aumento da força. O mesmo ocorre para o desgaste severo entre T_1 e T_2 . Para forças maiores de T_2 a taxa de desgaste apresentou um comportamento diferente, sendo que isto representa um terceiro

regime de desgaste, a transição T_3 . Esta diferença na taxa de desgaste foi explicada pela diferença da dinâmica dos corpos com o pino em contato constante no deslizamento. Devido às elevadas forças que representa o segundo regime moderado, a dissipação de calor por atrito aumenta divergindo assim o comportamento dos corpos do ponto de vista da temperatura durante o contato por deslizamento.

Figura 2.8 - Taxa de desgaste em função da força aplicada. Aço 0,52%C com velocidade de deslizamento constante de 100 cm/s.

Fonte: Traduzido de (Welsh, 1965).

Outra variável estudada foi a concentração de carbono no material, estudando diretamente a dureza. Neste caso, foi observado que o aumento da concentração do carbono no material desloca a transição T_1 para maiores forças e a transição T_2 para menores forças aplicadas. Aumentando a dureza do aço, as transições T_1 e T_2 tendem a se aproximar, inibindo a faixa do regime severo de desgaste. A figura 2.9 ilustra o mapa da transição da força com a

porcentagem de carbono para as velocidades de deslizamento de 33 cm/s e 100 cm/s. É possível identificar que para a maior velocidade de deslizamento, a concentração de carbono no aço entre 0,63 e 0,78 inibe o regime severo de desgaste.

Figura 2.9 – Variação da faixa do regime severo do desgaste com a quantidade de carbono e velocidade de deslizamento.

Fonte: Traduzido de (Welsh, 1965).

Em baixa velocidade de deslizamento, 33 cm/s, entretanto, a faixa do desgaste severo se estende para concentrações de carbono que excedem 0,98 %. Isto mostra que a dureza do material a partir de um valor crítico inibe completamente a transição do desgaste moderado para o desgaste severo.

Com os resultados obtidos no trabalho, foi confirmada a hipótese de que é necessária uma dureza relativamente alta para a sustentação do filme de óxido, e também de uma dureza ainda mais elevada do substrato sem a intervenção do filme de óxido. A dureza é obtida através do encruamento das superfícies de contato. Devido a estas hipóteses este estudo tornou-se referência em trabalhos que se seguiram.

2.2.3. Influência das partículas de desgaste (debris) no desgaste sob deslizamento

Durante o desgaste no deslizamento ocorre a formação das partículas de desgaste. Quando os debris estão presentes entre as superfícies de deslizamento aumentam a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito, podendo causar a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo (Blau, 1981). Segundo Blau (Blau 1981) dois tipos de debris são formados durante o desgaste por deslizamento: (1) debris passivos que são removidos da região de contato imediatamente após se formarem e (2) debris ativos que participam do processo de desgaste, como um abrasivo interfacial ou como um lubrificante (Halliday and Hirst, 1956). Debris passivos geralmente são compostos por partículas relativamente grandes que podem conter características da superfície de deslizamento inicial, enquanto que os debris ativos podem ser mais finos misturados com óxidos e outros componentes da interface (Blau, 1981).

A força, velocidade de deslizamento, temperatura, umidade, e também a geometria das superfícies de deslizamento afetam a formação das partículas de desgaste. As partículas afetariam o comportamento do coeficiente de atrito com o tempo. Nos anos 1980, alguns autores (Mahdavian, Mai and Cotterel, 1982; Suh and Sin, 1981) propuseram que o comportamento do coeficiente de atrito fosse afetado pelo desenvolvimento do desgaste em função de três componentes, sendo eles, deformação das asperezas, *ploughing* por partículas duras e o mecanismo de adesão.

O trabalho de Sherrington e Hayhurst (Sherrington and Hayhurst, 2001) estudou a evolução e o tamanho dos debris em função do tempo de deslizamento para diferentes durezas de materiais. Os autores mostraram que para a combinação (pino/disco) de aços duros (com dureza próxima de 400 HV) a formação de debris ocorre em menores quantidades, enquanto que com aços mais moles (150 a 250 HV), a formação de debris com o tempo de deslizamento é muito maior, o que sugere o desgaste abrasivo é mais efetivo em componentes mais moles.

A adição de partículas de óxido de ferro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) durante o deslizamento também foi estudada por Kato (Kato, 2003). No seu primeiro trabalho o autor estudou quatro tamanhos de partículas, de 30 nm a 1 μm para identificar a transição do regime severo para o regime moderado da passagem do *running-in* até o regime permanente, e mostrou que o diâmetro de

partículas entre 0,5 e 1 μm aceleram a transição do desgaste severo para o desgaste moderado. Além da taxa de desgaste ser menor após a transição, o coeficiente de atrito também apresentou uma queda (Kato, 2003). Foi identificado em seu segundo trabalho (Kato, 2008) que área relativa do filme de óxido aumenta com a força aplicada. Isto sugere que a transição ocorre quando uma área relativa do filme de óxido atinge um valor específico proporcional à área real de contato, e o aumento do tamanho das partículas de óxido até 1000 nm inibe o contato metal contra metal entre as superfícies durante o deslizamento (Kato, 2008).

O estudo da influência dos debris na transição do regime de desgaste severo para o desgaste moderado em função do tempo de deslizamento foi realizado por *Hiratsuka e Muramoto* (Hiratsuka and Muramoto, 2005). Esse estudo avaliou os debris antes e após a transição do desgaste severo para o moderado, para uma força constante de 5,9 N, em função da distância de deslizamento, e identificou que as partículas de desgaste antes da transição (regime severo) eram partículas grandes, metálicas e com um diâmetro maior do que 1 μm . Após a transição (regime moderado) as partículas eram finas e de coloração escura. Quando as partículas de desgaste são formadas, elas se oxidam facilmente, e se transformam em partículas oxidadas. Assim, os autores determinaram que no desgaste severo ambas as partículas oxidadas e metálicas eram formadas. Quando partículas do desgaste moderado são acumuladas e se aderem à superfície, o desgaste volta a ser moderado. Se as partículas de desgaste são removidas da superfície o desgaste severo continua. Dessa forma, os autores afirmam que a fixação das partículas oxidadas na superfície de deslizamento forma um filme de óxido levando à transição do desgaste severo para o moderado com o tempo de deslizamento.

Outro experimento realizado por (Hiratsuka and Muramoto, 2005) foi a mudança da configuração do ensaio. Três posições de disco foram empregadas, a posição vertical, posição inversa e posição horizontal com a remoção dos debris com ar e sem a remoção. Estes testes mostraram que com a remoção dos debris, a transição do desgaste severo para o desgaste moderado não ocorreu, enquanto que sem a remoção o desgaste moderado foi acelerado devido às partículas de desgaste se acumularem na superfície (Hiratsuka and Muramoto, 2005).

O estudo realizado por (Kato and Komai, 2007) mostra o efeito da adição de diferentes tipos de óxidos e do tamanho das partículas de óxido de ferro na transição do desgaste severo

para o desgaste moderado. A Figura 2.10 mostra o efeito das diferentes partículas de óxido indicando o volume de desgaste pela distância de deslizamento. De acordo com a figura, nota-se que para alguns tipos de óxidos ocorreu a transição do regime de desgaste severo para o desgaste moderado, como por ex. para o óxido de Fe_2O_3 . Nos ensaios realizados com esse óxido (e com óxidos de estanho, bismuto e cobre) a perda de massa foi mais de uma ordem de grandeza menor que nos ensaios para os óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio em que apenas o regime severo foi evidenciado. Isto ocorreu por que os óxidos que promovem a transição se aderem mais facilmente à superfície formando um filme protetor (Barrau *et al.*, 2007; Kato and Komai, 2007).

Figura 2.10 – Efeito da adição de partículas de diferentes tipos de óxido na relação entre o desgaste e a distância de deslizamento sob a força de 35N.

Fonte: Traduzido de (Kato and Komai, 2007).

A partir desses estudos realizados avaliando a interação das partículas de desgaste, nota-se que as mesmas foram investigadas apenas da forma em proporcionar a transição do desgaste severo para o moderado com o tempo de deslizamento, mas não se encontram trabalhos que estudem a transição do desgaste moderado para o desgaste severo evidenciando a transição T_1 , em função da força normal, com a limpeza total da pista, isto é, sem a presença dos debris de desgaste durante todo o deslizamento, na configuração pino contra disco.

De acordo com a revisão citada acima a formação e posterior oxidação dos debrís ou a adição de partículas óxidas podem agir de forma a acelerar o desgaste oxidativo pelo tempo, ou pela distância de deslizamento. Mas pesquisas de problemas de desgastes industriais muitas vezes destacam problemas de abrasão como sendo a principal preocupação. Este mecanismo ocorre quando o dano é causado por partículas provenientes do desgaste por deslizamento ou rolamento, sendo que estas partículas proporcionam um desgaste elevado do material, devido à deformação plástica causada na superfície (Williams, 2005). Estas ainda exercem o papel de sulcamento, conhecido como *ploughing*, nas superfícies em contato caracterizando o desgaste severo durante o deslizamento (Blau, 1981). Assim, a remoção das partículas de desgaste sugere ser uma forma de redução do desgaste e atrito em condições severas de elevadas forças aplicadas e de baixas velocidades de deslizamento.

2.3. Referências

ARCHARD, J. F.; HIRST, W. The Wear of metals under unlubricated conditions. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 236, p. 397–410, 1956.

BARRAU, O. *et al.* Wear mechanisms and wear rate in a high temperature dry friction of AISI H11 tool steel: Influence of debris circulation. **Wear**, v. 263, n. 1-6, p. 160–168, 2007.

BLAU, P. A simple method for cross-sectional examination of wear debris flakes. **Wear**, v. 66, p. 257–258, 1981.

BLAU, P. **Friction Science and Technology – From concepts to applications**. Second Edition. London: Taylor and Francis, 2009. p. 420

BLAU, P. J. Interpretations of the friction and wear break-in behavior of metals in sliding contact. **Wear**, v. 71, n. 1, p. 29–43, 1981.

BLAU, P. J. Mechanisms for transitional friction and wear behavior of sliding metals. **Wear**, v. 72, n. 1, p. 55–66, 1981.

BLAU, P. J. An investigation of the unlubricated friction and wear break-in behavior of a dual-phase steel. **Wear**, v. 72, n. 1, p. 67–80, 1981.

BLAU, P. J. On the nature of running-in. **Tribology International**, v. 38, n. 11-12, p. 1007–1012, 2005.

BLAU, P. J. Embedding Wear Models into Friction Models. **Tribology Letters**, v. 34, n. 1, p. 75–79, 2009.

BLAU, P.-M. H. **Friction, lubrication and wear technology**. Vol. 18 ed. USA: ASM International, 1992.

BOWDEN, F.; TABOR, D. Mechanism of metallic friction. **Nature**, v. 150, p. 197–199, 1942.

BOWDEN, F. P., AND TABOR, D. **The friction and lubrication of solids**. New York: Oxford University Press, 1950. p. 424

BURWELL, J. T.; STRANG, C. D. On the Empirical Law of Adhesive Wear. **Journal of Applied Physics**, v. 23, n. 1, p. 18, 1952.

CZICHOS, H. Failure criteria in thin film lubrication: investigation of the different stages of film failure. **Wear**, v. 36, p. 13–17, 1976.

CZICHOS, H. **Tribology-a systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear**. New York: Elsevier, 1978.

FISCHER, T. E. Tribochemistry. **Annual Reviews Material Science**, v. 18, p. 303–323, 1988.

GOTO, H.; AMAMOTO, Y. Effect of varying load on wear resistance of carbon steel under unlubricated conditions. **Wear**, v. 254, n. 12, p. 1256–1266, 2003.

GOTO, H.; AMAMOTO, Y. Improvement of wear resistance for carbon steel under unlubricated sliding and variable loading conditions. **Wear**, v. 270, n. 11-12, p. 725–736, 2011.

HALLIDAY, J. S.; HIRST, W. The Fretting Corrosion of Mild Steel. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 236, n. 1206, p. 411–425, 1956.

HIRATSUKA, K.; MURAMOTO, K. Role of wear particles in severe–mild wear transition. **Wear**, v. 259, n. 1-6, p. 467–476, 2005.

HIRATSUKA, K.; MURAMOTO, K. Role of wear particles in severe–mild wear transition. **Wear**, v. 259, n. 1-6, p. 467–476, 2005.

HIRST, W.; LANCASTER, J. K. Surface Film Formation and Metallic Wear. **Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 9, p. 1057, 1956.

HOLMBERG, K. Reliability aspects of tribology. p. 801 – 808, 2001.

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

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. re-edição ed. Cambridge: Butherworth Heinemann, 1992. p. 266

KALIN, M. Influence of flash temperatures on the tribological behaviour in low-speed sliding : a review. **Materials Science & Engineering**, v. 374, p. 390–397, 2004.

KAPOOR, A.; WILLIAMS, J. A.; JOHNSON, K. L. The steady state sliding of rough surfaces. **Wear**, v. 175, n. 1-2, p. 81–92, 1994.

KATO, H. Severe–mild wear transition by supply of oxide particles on sliding surface. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 426–429, 2003.

KATO, H. Effects of supply of fine oxide particles onto rubbing steel surfaces on severe–mild wear transition and oxide film formation. **Tribology International**, v. 41, n. 8, p. 735–742, 2008.

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

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

LIM, S.; ASHBY, M.; BRUNTON, J. Wear-rate transitions and their relationship to wear mechanisms. **Acta metallurgica**, v. 35, n. 6, 1987.

MAHDAVIAN, S.; MAI, Y.; COTTEREL, B. Friction, metallic transfer and debris analysis of sliding surfaces. **Wear**, v. 82, n. p. 221–232, 1982.

MCFARLANE, J. Relation between friction and adhesion. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 202, n. 1069, p. 244–253, 1950.

MCFARLANE, JS., TABOR, B. Adhesion of solids and the effect of surface films. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 202, n. 1069, p. 224–243, 1950.

QUINN, T. Review of oxidative wear: Part I: The origins of oxidative wear. **Tribology international**, v. 16, p. 257–271, 1983.

QUINN, T. Review of oxidative wear Part II: Recent developments and future trends in oxidative wear research. **Tribology international**, v. 16, p. 305–315, 1983.

QUINN, T. F. . The oxidative wear of low alloy steels. **Tribology International**, v. 35, n. 11, p. 691–715, 2002.

QUINN, T.; ROWSON, D.; SULLIVAN, J. Application of the oxidative theory of mild wear to the sliding wear of low alloy steel. **Wear**, v. 65, p. 1–20, 1980.

RABINOWICZ, E. Procurar Título. **Journal Applied Physics Supp.**, v. 1, p. 82, 1951.

RABINOWICZ, E. **Friction and wear of materials**. John Wiley ed. p. 336

RIAHI, A. R.; ALPAS, A. T. Wear map for grey cast iron. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 401–409, 2003.

RIGNEY, D.; GLAESER, W. The significance of near surface microstructure in the wear process. **Wear**, v. 46, p. 241–250, 1978.

RIGNEY, D.; HIRTH, J. Plastic deformation and sliding friction of metals. **Wear**, v. 53, p. 345–370, 1979.

SCHNURMANN, R. Friction and wear*. **Wear**, v. 5, p. 31–42, 1961.

SHERINGTON, I.; HAYHURST, P. Simultaneous observation of the evolution of debris density and friction coefficient in dry sliding steel contacts. **Wear**, v. 249, n. 3-4, p. 182–187, 2001.

SINATORA, A. **Tribologia: Um resgate histórico e o estado da arte**, 2005.

STACHOWIAK, G.W. AND BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. Austrália: Butterworth-Heinemann, 1993.

SUH, N.; SIN, H. The genesis of friction. **Wear**, v. 69, n. November 1980, p. 91–114, 1981.

SUH, N.P., ET AL. The delamination theory of wear. **Wear**, v. 25, p. 111–124, 1973.

VIÁFARA, C. C. **Transição no regime de desgaste por deslizamento dos aços: uma abordagem termodinâmica**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

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, p. 1689–1700, 2011.

VIÁFARA, C.; SINATORA, A. Influence of hardness of the harder body on wear regime transition in a sliding pair of steels. **Wear**, v. 267, p. 425–432, 2009.

WANG, S. *et al.* Mild-to-severe wear transition and transition region of oxidative wear in steels. **Wear**, v. 306, p. 311–320, 2012.

WANG, Y.; LEI, T.; LIU, J. Tribo-metallographic behavior of high carbon steels in dry sliding: I. Wear mechanisms and their transition. **Wear**, v. 231, p. 1–11, 1999.

WANG, Y.; LEI, T.; LIU, J. Tribo-metallographic behavior of high carbon steels in dry sliding: III. Dynamic microstructural changes and wear. **Wear**, v. 231, p. 20–37, 1999.

WANG, Y.; LEI, T.; LIU, J. Tribo-metallographic behavior of high carbon steels in dry sliding: II. Microstructure and wear. **Wear**, v. 231, n. 1, p. 20–37, 1999.

WELSH, N. The dry wear of steels II. Interpretation and special features. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 257, p. 51–70, 1965.

WELSH, N. C. The dry wear of steels I. The general pattern of behaviour. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 257, n. 1077, p. 31–50, 1965.

WILLIAMS, J. A. Wear and wear particles—some fundamentals. **Tribology International**, v. 38, n. 10, p. 863–870, 2005.

ZHANG, Q. *et al.* Characteristics of oxidative wear and oxidative mildwear. **Tribology International**, v. 61, p. 214–223, 2013.

ZUN GHAR, H. K. Microestrutture and wear of materials. **Tribology Series**, v. 10, p. 559, 1987.

Capítulo 3

Desgaste Lubrificado - Lubrificantes e Lubrificação

3.1. Tribologia e lubrificação

O estudo da tribologia inclui o estudo de lubrificantes além do estudo de desgaste e atrito das superfícies em movimento que interagem entre si, tanto em estado estático ou cinemático. O objeto desta ciência inter e multidisciplinar é o estudo do atrito que envolve conhecimentos da física e mecânica (*tribophysics*), bem como da química (*tribochemistry*), metalurgia e ciência dos materiais em geral e, mesmo, de vez em quando, da geologia (*tribogeology*) e biotecnologia (*biotribology*) (Stepina and Vesely, 1992).

A lubrificação pode ser entendida como uma forma de distribuição das cargas que atuam sobre o tribossistema, de modo que a força não seja suportada exclusivamente pelas asperezas das superfícies em contato. Também pode ser definida como uma forma de redução das tensões de cisalhamento que atuam na superfície (Blencoe and Williams, 1997; Hutchings, 1992)

3.2. Lubrificantes

Lubrificantes são produtos formulados a partir de um óleo base e vários aditivos especiais desenvolvidos para necessidades específicas de desempenho. Os níveis de aditivo variam entre zero e 40 % (em massa) dependendo da aplicação (Trindade, 2014). As funções de um lubrificante incluem a redução da força de atrito e do desgaste e também no resfriamento dos componentes e a remoção dos debris de desgaste (Suarez, 2011).

Os óleos utilizados em sistemas automotivos são compostos por uma mistura de óleos básicos e aditivos. Os óleos básicos podem ser parafínicos, naftalênicos ou aromáticos e a concentração do aditivo lubrificante são dependentes do nível de desempenho desejado. Uma revisão sobre óleos bases e aditivos foi feita por Trindade. (Trindade, 2014).

3.2.1. Classificação dos óleos básicos

Os óleos básicos podem ser classificados em dois grupos: óleos minerais derivados do petróleo e óleos sintéticos (Stachowiak, G.W. and Batchelor, 1993). Os óleos básicos minerais são obtidos pelos processos de destilação e do refino do petróleo, representando 2% do total de derivados.

Os óleos minerais são classificados pela sua composição química, como: óleos parafínicos de cadeia linear ou de cadeia ramificada, óleos naftalênicos e óleos aromáticos. A figura 3.1 mostra as estruturas moleculares para os diferentes tipos de óleos minerais.

Figura 3.1 – Óleos minerais: (a) parafínico de cadeia linear, (b), parafínico de cadeia ramificada, (c), naftalênico e (d) aromático.

Fonte: (Stachowiak, G.W. and Batchelor, 1993).

Conforme mostrado na figura 3.1, os óleos parafínicos contêm uma cadeia linear, com ou sem ramificação apresentando apenas moléculas de carbono e hidrogênio. Os óleos naftalênicos contêm moléculas de carbono cíclicas, sem ligações insaturadas, e os óleos aromáticos contêm compostos do tipo benzeno com ligações insaturadas. A oxidação do óleo base resulta na formação de compostos polares, tais como, lodo e resina, que prejudicam o funcionamento adequado do equipamento, além de serem insolúveis em óleo (Singh and Gulati, 1991).

Os óleos básicos sintéticos são produzidos para obter produtos com propriedades adequadas às funções dos lubrificantes. Dentre os óleos básicos sintéticos, os mais usados são as polialfaolefinas e as isoparafinas (alcanos ramificados) obtidos a partir da oligomerização

(formação de unidades de monômeros finitos) de hidrocarbonetos de cadeias curtas (Trindade, 2014).

3.2.2. Aditivos lubrificantes

O emprego de aditivos é fundamental na formulação de lubrificantes conferindo o desempenho necessário, como baixo coeficiente de atrito, baixa taxa de desgaste, resistência à oxidação, etc. O grande uso de aditivos de lubrificantes ocorre na indústria automotiva, como em óleo de motores a diesel e a gasolina, óleos para engrenagens e graxas. Os aditivos para óleos lubrificantes empregados na indústria automobilística geralmente são fornecidos como pacote de desempenho, no qual é feita uma formulação de mistura de óleo base e aditivos (Singh and Gulati, 1991).

Existem diversas classificações de aditivos de lubrificantes, categorizados de acordo com suas aplicações:

- Detergentes e dispersantes: estes aditivos apresentam duas funções principais, tais como, neutralizar os produtos ácidos, que são subprodutos de combustão e da oxidação do lubrificante, e evitar a precipitação de contaminantes minimizando a formação de depósitos nas peças do motor. Sais metálicos de ácidos orgânicos (formados a partir da substituição do H da carboxila por um cátion metálico) são comumente empregados como detergentes, e os derivados de poliisobutileno, como por ex. a poliamina, está entre os aditivos empregados como dispersantes (Rizvi, 2010).
- Inibidores de oxidação: Estes aditivos controlam a degradação oxidativa do óleo. A oxidação do óleo pode levar a degradação de propriedades como a viscosidade, a demulsibilidade (capacidade que o lubrificante tem para se separar da água) e a formação de produtos ácidos, de compostos polares e de depósitos, limitando assim o desempenho do lubrificante quanto ao tempo de uso e a capacidade de suportar as condições de trabalho. Os inibidores de oxidação são classificados em três grupos, de acordo com o mecanismo de atuação: decompositores de hidróxidos, como os compostos organossulfurados, capturadores de radicais livres, como o dialquil ditiofosfato de zinco (ZDDPs) e os apassivadores de metais, como etilenodiaminotetraacético (EDTA) que age na complexação (a reação de complexação envolve um íon metálico reagindo com o ligante) de espécies metálicas que poderiam atuar como catalisadores de oxidação (Rizvi, 2010).

- Inibidores de corrosão: Estes aditivos protegem a superfície dos materiais contra o ataque do oxigênio, água, ácidos, etc. Eles agem através do mecanismo de adsorção física, uma vez tendo o grupo funcional polar com suficiente afinidade pelo óleo básico que se adsorve na superfície e uma cadeia apolar, formando uma barreira física entre o material e o meio ambiente.

- Aditivos antidesgaste e de extrema pressão: Estes aditivos formam filmes protetores duráveis por meio de reações termoquímicas reagindo com a superfície metálica. Esses filmes podem resistir a extremas pressões e temperaturas minimizando o contato direto entre as superfícies. Tipicamente, os aditivos antidesgaste e de extrema pressão comumente usados são compostos orgânicos de enxofre e organofosforados, como polissulfetos, fosfatos, ditiofosfatos e ditiocarbamatos.

- Aditivos modificadores de atrito: Estes aditivos normalmente reduzem o atrito. Da mesma forma que nos aditivos antidesgaste e inibidores de corrosão, o seu mecanismo de atuação está relacionado com a formação de um filme protetor na superfície do material. Os aditivos modificadores de atrito atuam principalmente nas condições de lubrificação em regime limítrofe (Rizvi, 2010).

É importante destacar que Rudnick (Rudnick, 2010) descreve mecanismos diferentes para a formação de um filme/camada protetor na superfície e filmes adsorvidos de aditivos lubrificantes, conforme descritas abaixo:

Filmes/Camadas protetoras: as camadas protetoras são formadas por reações químicas do aditivo com a superfície do metal. No entanto a principal diferença é que a reação deva ocorrer em condições relativamente baixas de temperatura e carga no regime de lubrificação mista. Estas condições requer um nível elevado de atividade química, como por exemplo, o fósforo e o enxofre. Adicionalmente o autor cita uma exceção para o ácido esteárico. Teoricamente, o efeito de redução do atrito do ácido esteárico deve aumentar com o aumento da temperatura devido à dessorção da molécula a partir da superfície do metal. Portanto, o ácido esteárico mostra uma queda notável do coeficiente de atrito com o aumento da temperatura, o que apenas pode ser explicado pela formação de camadas protetoras que reagem com a superfície e não pelo mecanismo de adsorção.

Filmes adsorvidos: a formação de filmes adsorvidos ocorre devido à natureza polar das moléculas. As moléculas dos modificadores de atrito dissolvidos em óleo são atraídas para as superfícies metálicas por forças de adsorção, como as forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, etc. Durante a adsorção a cabeça polar é ancorada à superfície do metal, e a cauda

do hidrocarboneto fica perpendicular à superfície do metal. Neste caso, a adsorção pode ocorrer em temperaturas relativamente baixas. Em temperatura mais elevadas pode ocorrer a adsorção química. Se a temperatura aumentar ainda mais, ocorre a dessorção das moléculas da superfície (Rudnick, 2010).

Dessa forma, a expressão tribofilme/filmes tribológicos em tribologia está relacionada a formação de uma camada/filme protetor, formado como produto de reação entre o aditivo e a superfície (reação química), enquanto que a expressão adsorção deriva das forças de atração das moléculas do aditivo sobre a superfície. Esta definição será seguida para a apresentação dos resultados neste trabalho. A definição química para a camada/filme protetora também está relacionada ao produto de reação e o mecanismo de adsorção ocorre quando a molécula é atraída sobre a superfície, mas não há a formação de uma camada, apenas a presença de moléculas adsorvidas ou de um filme adsorvido.

Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos de cadeia normal que apresentam o grupo carboxila ($-\text{COOH}$) ligado a uma longa cadeia alquila, saturada ou insaturada. Dentre os ácidos graxos saturados, estudos mostraram que o ácido esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$), apresenta boas propriedades como aditivo de lubrificante no óleo mineral (Vinogradov, GV., Lyan, GL., Pavlovskaya, 1962). Essas propriedades são atribuídas ao comprimento da cadeia carbônica da molécula, que proporciona baixo coeficiente de atrito em condições de lubrificação limite, pela formação de um filme protetor entre as superfícies em contato. Devido à presença do grupo polar em sua estrutura, este ácido graxo tem a capacidade de se adsorver quimicamente sobre as superfícies dos materiais, formando um complexo metálico, apresentando boas propriedades de lubrificação (Bowden, Gregory and Tabor, 1945; Studt, 1989).

Evidências sobre a influência do número de átomos de carbono presentes no aditivo lubrificante no comportamento do coeficiente de atrito foram fortemente investigadas por (Bowden, Gregory and Tabor, 1945). Esse trabalho teve fundamental importância, uma vez que a base dos estudos dos ácidos graxos utilizados como aditivos de lubrificante é aplicada ainda hoje. A figura 3.2 mostra a variação do coeficiente de atrito com o aumento do número de átomos de carbono na molécula do ácido graxo. Pode-se notar que com cerca de seis átomos de carbono, é possível obter um baixo coeficiente de atrito. Entretanto, com 18 átomos de carbono o coeficiente de atrito apresenta um valor aproximado de 0,1 (Jahanmir, 1985; Studt, 1981, 1987, 1989).

Figura 3.2 – Valores de coeficiente de atrito em função do número de átomos de carbono do ácido graxo.

Fonte: Adaptado de (Studt, 1989).

3.3. Adsorção

A adsorção é um fenômeno de adesão de moléculas presentes no fluido (o adsorbato) a uma superfície sólida (o substrato). A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (Masel, 1996).

Durante o processo de adsorção, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas, tais como:

- Ligações de Hidrogênio;
- Interações Dipolo-Dipolo;
- Forças de Van der Waals.

Essas forças são determinadas pela energia de adsorção, na qual uma molécula específica será mais fortemente adsorvida em relação à outra do sistema (Suzuk, 1990). Se a adsorção das moléculas de um fluido sobre uma superfície for um fenômeno espontâneo significa, termodinamicamente, que há uma redução na energia livre de Gibbs, ou seja, $\Delta G_{ads} < 0$.

O tempo que a molécula do adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é atraída à superfície, ou seja, é uma relação entre

as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças das moléculas vizinhas. O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a mudança da temperatura e/ou pressão, pode provocar a remoção do soluto adsorvido no sólido. Essas diferenças que podem ocorrer no processo de adsorção irão definir se esse fenômeno é químico ou físico (Masel, 1996).

3.3.1. Adsorção física

A adsorção física é um processo reversível. O adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals e forças eletrostáticas (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos).

A interação adsorbato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e do composto a ser adsorvido. Como o processo é reversível, a substância adsorvida pode ser recuperada por dessorção e o adsorvente pode ser reutilizado. (Suzuk, 1990).

3.3.2. Adsorção química

A quimissorção, ou adsorção química, ocorre por interações químicas entre o substrato e a substância adsorvida. A força das ligações químicas varia consideravelmente de acordo com os compostos químicos envolvidos no processo, mas essa força de ligação é muito maior do que a encontrada na adsorção física. Este processo é frequentemente irreversível, e na dessorção a substância original frequentemente é encontrada com algumas alterações químicas (Suzuk, 1990). Na adsorção química ocorre a transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando na formação de pelo menos um novo composto químico (Brandão, 2006).

3.3.3. Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção ocorre quando a quantidade de solução adsorvida pelo adsorvente é igual à quantidade dessorvida. Neste ponto a concentração da solução mantém-se em equilíbrio. As isotermas de adsorção são modelos de equações que mostram a relação de

equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A partir de uma isoterma, pode-se, por exemplo, prever a eficiência do aditivo de lubrificante sobre uma determinada superfície. Em operações práticas, a capacidade máxima do adsorvente não pode ser completamente utilizada devido aos efeitos da transferência de massa envolvidos no processo de contato adsorvente/adsorbato. A isoterma de adsorção determina como o adsorbato interage com o adsorvente, e como a adsorção varia com a concentração do adsorbato em um dado valor de temperatura (Liu *et al.*, 2006; Suzuk, 1990).

Para examinar os dados de equilíbrio existem vários modelos de isotermas de adsorção e quatro delas foram selecionados para testar neste estudo, que foram: isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin, Frumkin e Flory-Huggins.

Isoterma de Langmuir: A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação das isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. Em 1918, Langmuir foi o primeiro a propor uma teoria coerente de adsorção em superfície plana, do ponto de vista cinético. Para esse modelo devem ser feitas algumas considerações, como: a superfície de um sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem; cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula; todos os sítios possuem a mesma energia de adsorção e não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Langmuir, 1918). O modelo proposto por Langmuir tem forma geral de acordo com a Eq. 3.1:

$$\theta/(1-\theta) = K_{ads} \cdot C \quad (3.1)$$

Onde C é a concentração do adsorbato expressa em termos de fração molar, θ é o grau de cobertura do adsorbato na superfície e K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção.

Isoterma de Temkin: A isoterma de Temkin pressupõe a existência de mais de uma camada e considera que o calor de adsorção de todas as moléculas contidas na camada diminui linearmente com a sua cobertura devido às interações adsorvente/adsorbato, e que os sítios ativos cobertos não influenciam no processo de adsorção de novas moléculas (Jahanmir and

Beltzer, 1986). A equação desta isoterma, para valores intermediários de grau de cobertura, entre 0,2 e 0,8 é dada pela Eq. 3.2:

$$\ln (\Theta/C) = \ln K_{ads} + ga.\Theta \quad (3.2)$$

Isoterma de Frumkin: A isoterma de Frumkin assume as hipóteses de que existe interação lateral entre as moléculas adsorvidas e de que, em consequência disso, a energia livre de adsorção é função do grau de cobertura. A isoterma de Frumkin pode ser modelada de acordo com a Eq. 3.3:

$$\ln [\Theta/(1-\Theta).C] = \ln K_{ads} + ga.\Theta \quad (3.3)$$

Nas equações 3.2 e 3.3, ga é o coeficiente de interação lateral: se o valor de ga for maior do que zero, isto indica que a interação lateral entre as moléculas é atrativa; por outro lado, se ga for menor do que zero indica que a interação lateral entre as moléculas é repulsiva; no entanto, se ga for igual a zero a obediência é da isoterma de adsorção de Langmuir (Guedes, I., 1996).

Isoterma de Flory-Huggins: O modelo da isoterma de adsorção de Flory-Huggins pressupõe o fenômeno de adsorção substitucional, em que cada sítio, uma molécula do adsorvente pode substituir determinado número de moléculas do solvente (Guedes, I., 1996). A equação matemática para este modelo é dada por:

$$\ln (\Theta/C) = \ln (x^*K_{ads}) + x^*\ln(1 - \Theta) \quad (3.4)$$

Onde, nessa equação, x é um parâmetro que representa o número de moléculas do solvente substituídas por cada molécula do adsorbato.

Análises de isotermas de adsorção, usando modelos de adsorção adequados fornecem os valores do ΔG_{ads} , que neste estudo é do aditivo lubrificante com as superfícies em deslizamento. Existem vários métodos de se obter as isotermas de adsorção. Neste trabalho, as isotermas de adsorção foram obtidas a partir das medidas de coeficiente de atrito, seguindo o método de (Jahanmir and Beltzer, 1986), e posteriormente usado por (Biresaw, Adhvaryu and

Erhan, 2003; Kurth *et al.*, 2007; Trindade, 2014). O grau de cobertura, Θ foi calculado a partir dos dados obtidos de coeficiente de atrito, de acordo com a equação 3.5 a seguir:

$$\Theta = \Theta_a = (f_b - f)/(f_b - f_a) \quad (3.5)$$

Onde, f_a é o coeficiente de atrito obtido com o aditivo puro sem lubrificante, f_b é o coeficiente de atrito do óleo puro e f é o coeficiente de atrito das concentrações de aditivo estudadas, variando de 0,001 % a 0,5 %.

O valor de Θ varia entre 0 e 1. Este valor é zero quando não há cobertura na superfície, e $\Theta=1$ quando a superfície está totalmente coberta.

3.3.4. Mecanismos de adsorção durante o desgaste por deslizamento

A análise de equilíbrio de adsorção determina o estado para o qual o sistema tende a se deslocar e é fundamental para avaliação da afinidade ou capacidade do adsorvente. A equação da isoterma para descrição do equilíbrio de adsorção de um componente simples é fundamental para o sucesso da representação da cinética da adsorção (Ding, Bhatia and Liu, 2002).

A polaridade do filme adsorvido é essencial na adsorção da molécula na superfície do material. Por exemplo, uma molécula com o grupo carboxila do ácido graxo (-COOH) é ligeiramente atraída pela superfície metálica, desde que a superfície seja reativa, ou seja, tenha cátions livres para formar ligações químicas, enquanto a outra extremidade da molécula, o grupo alquila (-CH₃) fica perpendicular à superfície formando uma camada molecular (Bowden, Gregory and Tabor, 1945).

A forte adsorção faz com que quase toda a superfície disponível seja ocupada pelo ácido graxo, produzindo um filme denso e resistente proporcionando baixa tensão de cisalhamento na interface e resultando em um baixo coeficiente de atrito se comparado com o deslizamento a seco. Este modelo de adsorção foi postulado pela primeira vez por *Hardy e Doubleday* (Hardy, W.B.; Doubleday, 1922) e posteriormente desenvolvido por *Bowden e Tabor* (Tabor, 1941). Os ácidos graxos são eficazes devido à sua forte polaridade, mas outros compostos orgânicos, tais como, alcoóis e aminas têm polaridade suficiente para se adsorver a

superfície metálica. Assumindo duas superfícies planas com uma camada de filme em cada superfície, quando as duas superfícies entram em contato sob uma determinada força as moléculas dos hidrocarbonetos interagem formando uma camada de proteção prevenindo o contato direto entre as superfícies. A Fig. 3.3 ilustra esse efeito no regime de lubrificação limítrofe.

Figura 3.3 - Sustentação das superfícies pela interação do filme molecular.

Fonte: (Stachowiak, G.W. and Batchelor, 1993)

As superfícies metálicas são geralmente cobertas com uma camada de óxido e também de contaminantes orgânicos contendo grupos polares, tais como $(-\text{OH})$. Em condições de lubrificação limítrofe durante o deslizamento as superfícies metálicas sofrem cisalhamento e são deformadas e /ou desgastadas, deixando expostos os sítios ativos da superfície do aço. Superfícies metálicas nascentes têm alta energia de superfície e alta reatividade com o oxigênio, com a umidade e moléculas orgânicas presentes na superfície. Aditivos funcionais em óleos formulados irão competir com os sítios ativos presentes na superfície para se adsorverem ou formar ligações químicas (Godfrey, 1968; Handbook, 1992).

Trabalhos da literatura destacam o papel do metal nascente na superfície que acelera o processo de adsorção. Este trabalho foi realizado por Simic e Kalin (Simič and Kalin, 2013) que descreveram o processo de adsorção em função da temperatura em estado estático e em movimento durante o tribocontato. As análises foram realizadas em um equipamento de AFM com um *software*, ProScan 1.8 Data Acquisition, acoplado para a análise da cobertura da

superfície pelas moléculas de aditivo adsorvidas. O estudo mostrou que a elevação da temperatura de 25°C para 80°C promovia a adsorção do ácido graxo devido ao aumento da mobilidade das moléculas em altas temperaturas. O limite do efeito da temperatura foi explicado pelo limite de sítios adsorvidos ativos bem como o aumento da taxa de dessorção em altas temperaturas. Já no tribocontato o efeito de adsorção foi mais significativo devido ao efeito do deslizamento, removendo o filme de óxido, hidróxidos e impurezas presentes na superfície, deixando a superfície exposta com o metal reativo e as moléculas do aditivo lubrificante. A temperatura de contato também é maior devido ao aquecimento por atrito, ativando o processo de adsorção por quimissorção, formando íons carboxilatos (Simič and Kalin, 2013).

(Kajdas, 2005) tentou explicar a adsorção por um modelo chamado NIRAM (negative-ion- radical action mechanism) que se baseia na ionização das moléculas polares de baixa energia, pela emissão de elétrons da superfície durante o esfregamento entre as superfícies. Esses elétrons de baixa energia podem quebrar as moléculas de OH do ácido graxo ou do álcool, produzindo um ânion alcóxido (RO^-) (consiste de um grupo orgânico e um átomo de oxigênio negativamente carregado) ou um ânion carboxilato (ROO^-) e um radical livre (H^*). Os ânions formam ligações com os átomos de ferro presentes na superfície e os radicais de hidrogênio se recombinaem formando moléculas de H_2 . Além disso, os autores destacaram que apenas nas condições de deslizamento entre as superfícies ocorreu a formação de sais carboxílicos monodentados e a formação de duplas ligações na cadeia de hidrocarbonetos e sais e bidentados simétricos (Przedlackia, M., Kajdas, 2007).

Outro trabalho interessante realizado por (Nehme, Mourhatch and Aswath, 2010) avaliou o volume do filme de óleo com a presença do aditivo ZDDP na superfície e a força normal aplicada. Este trabalho mostrou que o tempo de falha do filme lubrificante e a resistência ao desgaste são dependentes da quantidade de lubrificante utilizado e da força de contato. Nas forças menores de 297 N, o tribofilme mostrou ser rico em fósforo favorecendo a formação de um tribofilme estável com pequena quantidade de desgaste abrasivo causado por magnetita, enquanto que nas forças mais elevadas, 405 N, uma maior quantidade de enxofre foi encontrada e o desgaste adesivo foi caracterizado por um tribofilme com regiões estáveis e instáveis com a presença de uma grande quantidade de partículas abrasivas compostas pelas fases hematita e magnetita. Além disso, uma análise por FIB (*Focused Ion Beam*) mostrou

que nas forças mais elevadas a espessura do tribofilme era maior (até 1000 nm) do que a espessura do tribofilme formado nas forças mais baixas (entre 100 e 200 nm). Mas é evidente que as maiores espessuras do tribofilme não resultam em maior resistência ao desgaste, uma vez que nesse tribofilme tem-se uma maior quantidade de partículas abrasivas formadas pelas fases oxidadas de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , diferente da única fase oxida encontrada nas partículas de desgaste formadas em baixas forças, a fase Fe_3O_4 . A oxidação das partículas de desgaste e a formação da fase Fe_2O_3 é em grande parte dependente da força de contato e não da duração do teste (Nehme, Mourhatch and Aswath, 2010).

3.4. Desgaste por deslizamento em regime de lubrificação limítrofe

O desgaste por deslizamento, nas condições de lubrificação limítrofe é influenciado por vários fatores, como as características do óleo base e dos aditivos de lubrificante, a composição química do material, a pressão de contato, a velocidade de deslizamento e também as condições de ambiente, como temperatura e umidade (Hutchings, 1992).

Uma forma de representação dos dados de desgaste lubrificado é através do diagrama de transição IRG, desenvolvido no final de 1980 e início de 1990 pelo *International Research Group on Wear of Engineering Materials*. Esta representação apresenta os regimes de desgaste num gráfico com coordenadas de força normal em função da velocidade de deslizamento, a partir dos sinais de atrito obtidos. Entretanto a primeira abordagem do IRG foi feita por Salomon (Salomon, 1976) que já indica a construção do diagrama de IRG. A Fig. 3.4 ilustra o diagrama IRG realizado posteriormente por (Begelinger, A., de Gee, 1981). O diagrama de transição, IRG, diferencia entre as regiões de desempenho eficiente e ineficiente em contatos de deslizamento.

Figura 3.4 – (a) diagrama de transição IRG, regiões I (desgaste moderado) e II/III (desgaste severo), (b) coeficiente de atrito em função do tempo para a região I de desgaste, (c) região II e (d) região III.

Fonte: Adaptado de (Begelinger and Gee, 1982).

A região I é considerada uma região segura, onde o coeficiente de atrito é relativamente baixo (valores de coeficiente de atrito em $\mu \approx 0,15$ ou menos) e o desgaste também é relativamente baixo (taxa de desgaste, $k \approx 10^{-8} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). As condições de lubrificação nessa região é a lubrificação mista (parcial). Se as regiões de contato operam na região III, ocorre a falha do lubrificante por *scuffing*, com valores de coeficiente de atrito próximos a $\mu \approx 0,5$ e coeficiente de desgaste de $k \approx 10^{-3} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Nesta região terá lugar o desgaste adesivo (transferência de material) (Schipper and Gee, 1995). Na região intermediária, II, considerada como o regime de lubrificação limítrofe, os valores iniciais de coeficiente de atrito alcançam valores de $\mu = 0,35$ e a taxa de desgaste, $k \approx 10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, ambos diminuindo em função do tempo de deslizamento, (Lossie, Mens and Gee, 1989).

A Fig. 3.5 mostra a curva de Stribeck com um gráfico do coeficiente de desgaste, o que permite uma análise das mudanças relativas do regime de desgaste. Embora atrito e desgaste não estejam relacionados, observa-se, para superfície em contato no regime limítrofe e EHL uma tendência à diminuição, tanto do atrito quanto do desgaste com o aumento da espessura relativa do filme (aumento do contato direto entre as asperezas). Esta tendência, porém, não pode ser extrapolada para o regime hidrodinâmico, em que outros fenômenos

adquirem importância, como o desgaste passa a ser mais dependente da fadiga do material e o atrito, da viscosidade do lubrificante.

Figura 3.5 – Regimes de lubrificação e desgaste no deslizamento lubrificado de metais em função da espessura do filme lubrificante.

Fonte: Traduzida de (Hutchings, 1992)

3.5. Regimes de lubrificação

Uma forma de ilustrar os regimes de lubrificação é através da curva de Stribeck. A curva de Stribeck relaciona o coeficiente de atrito com a separação das superfícies que depende da velocidade e pressão, na relação com a espessura do filme de óleo lubrificante. A Fig. 3.6 mostra a curva de Stribeck, identificando os regimes de lubrificação, que são descritos a seguir.

Figura 3.6 – Forma geral da curva de Stribeck.

Fonte: Traduzida de (Hutchings, 1992).

3.5.1. Lubrificação Hidrodinâmica (HL)

No regime de lubrificação hidrodinâmica as superfícies são separadas por um filme ou um fluido de óleo com uma espessura maior do que a altura das asperezas. Dessa forma, todo o carregamento externo atuante no sistema é suportado pelo campo de pressões hidrodinâmicas desenvolvidas pelo fluido. Neste regime de lubrificação, a viscosidade é a propriedade mais importante do lubrificante (ANDRAS, 2001).

Nestas condições de lubrificação o desgaste e o atrito apresentam níveis bastante baixos, já que não ocorre contato entre as superfícies de deslizamento.

3.5.2. *Lubrificação Elastohidrodinâmica (EHL)*

A lubrificação elastohidrodinâmica pode ser definida como uma forma de lubrificação hidrodinâmica em que a deformação elástica dos corpos em contato e as mudanças de viscosidade com a pressão desempenham papéis fundamentais (Stolarski, 1990). Neste regime de lubrificação os contatos são do tipo não conforme, ou seja, a área de contato é muito pequena e as orientações dos raios de curvatura são diferentes para cada superfície. Este tipo de contato ocorre em dentes de engrenagens, esferas de rolamentos ou mesmo entre a cabeça femoral da prótese de quadril e acetábulo, envolvendo contatos concentrados de pequena área. O suporte da carga é resultado da contribuição entre as superfícies em contato e da pressão gerada no filme de óleo. A pressão local na região de contato geralmente é muito maior que a pressão encontrada na lubrificação hidrodinâmica. Além disso, com o aumento da pressão de contato, a viscosidade do filme aumenta. Mesmo em condições de EHL pode ocorrer a formação de um filme fluido que evita, efetivamente, o contato entre as asperezas das superfícies opostas.

O movimento relativo entre as duas superfícies faz com que um filme fino de lubrificação hidrodinâmico seja gerado, modificando a distribuição da pressão. As maiores mudanças de pressão ocorrem nas regiões de entrada e saída do contato. A espessura mínima do filme e a rugosidade da superfície são parâmetros importantes, pois controlam a probabilidade da interação das asperezas entre as duas superfícies.

3.5.3. *Lubrificação Mista*

O regime de lubrificação mista é caracterizado por espessuras de filme lubrificante insuficientes para garantir a completa separação entre as superfícies. Dessa forma, o carregamento exercido sobre o sistema é suportado em parte pelo lubrificante e em parte pelo contato entre o filme limítrofe que recobre as asperezas. Assim, pode-se dizer que há uma combinação de efeitos inerentes aos efeitos tanto hidrodinâmico quanto limítrofe, podendo-se dizer que há um efeito de ambas (Stachowiak, G.W. and Batchelor, 1993).

3.5.4. Lubrificação Limítrofe

O regime de lubrificação limítrofe, ou lubrificação limite, é caracterizado pela ausência de uma camada espessa de um lubrificante entre as superfícies, que ficam separadas entre si por um filme lubrificante adsorvido ou por uma camada protetora formada nas interfaces de contato. Neste caso, a espessura do filme de óleo é menor do que a rugosidade combinada (da ordem de micrometros) entre as duas superfícies em contato uma vez que as dimensões das moléculas são da ordem de nanometros. Usualmente este regime de lubrificação ocorre em condições de elevada força e baixa velocidade de deslizamento, e todo carregamento é suportado pelas interações entre o filme lubrificante e a superfície do material. As interações, ou colisões entre as asperezas produzem uma série de efeitos na superfície do material, como deformação elástica, deformação plástica, geração de partículas de desgaste (debris) e calor. Estes fenômenos serão os responsáveis pelas perdas de energia por atrito e pelo desgaste dos corpos. Reações triboquímicas entre o lubrificante e as asperezas também ocorrem podendo formar filmes orgânicos e inorgânicos na superfície do material (Hsu and Gates, 2005).

O trabalho realizado por (Campen *et al.*, 2012) mostra que a velocidade de deslizamento pode influenciar na variação do coeficiente de atrito dependendo do aditivo de lubrificante. No caso dos ácidos graxos saturados, estes apresentaram baixo coeficiente de atrito com o aumento da velocidade de deslizamento, mas para os ácidos graxos insaturados, o coeficiente de atrito foi independente da velocidade de deslizamento (Campen *et al.*, 2012).

3.7. Referências

- ANDRAS, Z. S. Hydrodynamic and Elastohydrodynamic Lubrication, CRC Press Handbook. *In: Handobook*, CRC, 2001. .
- BEGELINGER, A.; GEE, A. W. J. D. E. Failure of thin film lubrication - a detailed study of the lubricant film breakdown mechanism. v. 77, p. 57–63, 1982.
- BEGELINGER, A., DE GEE, A. W. J. Failure of Thin Film Lubrication—The Effect of Running-In on the Load Carrying Capacity of Thin-Film Lubricated Concentrated Contacts. **J. of Lubrication Tech**, v. 103, p. 203–208, 1981.
- BIRESAW, G.; ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Friction properties of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 7, p. 697–704, 2003.
- BLENCOE, K. A.; WILLIAMS, J. A. Friction of sliding surfaces carrying boundary films. **Wear**, v. 203-204, p. 722–729, 1997.
- BOVINGTON, C. H. **Friction, wear and the role of additive in their control, in Chemistry and technology of lubricants**. London and Glasgow: Blackie and Son, 1997. p. 371 – 383
- BOWDEN, F.; GREGORY, J.; TABOR, D. Lubrication of metal surfaces by fatty acids. **Nature**, v. 156, p. 97 – 101, 1945.
- BOWDEN, F. P., AND TABOR, D. **The friction and lubrication of solids**. New York: Oxford University Press, 1950. p. 424
- BRANDÃO, P. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**, Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- BUCKLEY, D. H. **Properties of Surfaces - CRC Handbook of Lubrication, Theory and Practice of Tribology, Vol. II: Theory and Design**. R. E. Boos ed. CRC Press, Boca Raton, 1988. p. 17–30
- CAMPEN, S. *et al.* On the increase in boundary friction with sliding speed. **Tribology Letters**, v. 48, p. 237–248, 2012.
- CZICHOS, H. **Tribology-a systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear**. New York: Elsevier, 1978.
- DING, L. P.; BHATIA, S. K.; LIU, F. Kinetics of adsorption on activated carbon: application of heterogeneous vacancy solution theory. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 3909–3928, 2002.

GODFREY, D. Boundary Lubrication, Interdisciplinary Approach to Friction and Wear. **P.M. Ku, Ed., NASA**, v. NASA Speci, p. 335–353, 1968.

GUEDES, I., C. **Eficiência dos Inibidores de Corrosão Benzotriazol, N-feniltiouréia e Cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para Ferro puro, Aço carbono e Aço de alta resistência e baixa liga**, 1996.

HANDBOOK, M. **Metals Handbook, Friction, lubrication and wear technology**. USA: ASM International, 1992.

HARDY, W.B.; DOUBLEDAY, I. Boundary Lubrication - The temperature coefficient. **Proc. Roy. Soc., London, Series A**, v. 101, p. 487–492, 1922.

HSU, S. M.; GATES, R. S. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. **Tribology International**, v. 38, n. 3, p. 305–312, 2005.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. re-edição ed. Cambridge: Butherworth Heinemann, 1992. p. 266

JAHANMIR, S. Chain length effects in boundary lubrication. **Wear**, v. 102, p. 331–349, 1985.

JAHANMIR, S.; BELTZER, M. An adsorption model for friction in boundary lubrication. **ASLE transactions**, v. 29, p. 423–430, 1986.

KAJDAS, C. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. **Tribology International**, v. 38, p. 337–353, 2005.

KLAUS, E.E. TEWKSbury, E. J. **Microcorrosion studies with frictional fluids**, v. 29

KURTH, T. L. *et al.* Non-linear adsorption modeling of fatty esters and oleic estolide esters via boundary lubrication coefficient of friction measurements. **Wear**, v. 262, n. 5-6, p. 536–544, 2007.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 345, n. 1914, 1918.

LIU, Y. *et al.* Friction and adhesion in boundary lubrication measured by microtribometers. **Tribology International**, v. 39, n. 12, p. 1674–1681, 2006.

LOSSIE, C.; MENS, J.; GEE, A. DE. Practical applications of the IRG transition diagram technique. **Wear**, v. 129, p. 173–182, 1989.

LU, R. *et al.* Investigation of decomposition of hydrocarbon oil on the nascent surface of steel. **Tribology Letters**, v. 27, n. 1, p. 25–30, 2007.

LU, R., NANAŌ, H., KOBAYASHI, K., KUBO, T., MORI, S. Effect of lubricant additives on tribochemical decomposition of hydrocarbon oil on nascent steel surfaces. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 53, n. 1, p. 55–60, 2010.

LU, R., NANAŌ, H., KOBAYASHI, K., KUBO, T., MORI, S. Effect of lubricant additives on tribochemical decomposition of hydrocarbon oil on nascent steel surfaces. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 53, n. 1, p. 55–60, 2010.

MASEL, R. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. Urbana, Illinois: A Wiley-Interscience Publication, 1996. p. 235

MATHIA, T. *et al.* Wear initiation of boundary lubricated surfaces. **Wear**, v. 50, p. 191–194, 1978.

NAIDU, S.K., ET AL. Comparison of the Oxidation Products of Mineral Oil and Synthetic Ester Base Stocks. **American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry**, v. 29(4), p. 1059–1064, 1984.

NEHME, G.; MOURHATCH, R.; ASWATH, P. B. Effect of contact load and lubricant volume on the properties of tribofilms formed under boundary lubrication in a fully formulated oil under extreme load conditions. **Wear**, v. 268, n. 9-10, p. 1129–1147, 2010.

PRZEDLACKIA, M., KAJDAS, C. Tribochemistry of fluorinated fluids hydroxylgroups on steel and aluminum surfaces. **Tribology Transactions**, v. 49, p. 202–214, 2007.

RIZVI, S. Q. A. **A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry , Technology , Selection , and Design**, p. 21

RUDNICK, L. **Lubricant additives: chemistry and applications**. Second edi ed. USA: CRC Press, 2010. p. 761

SALOMON, G. Failure criteria in thin film lubrication—the IRG program. **Wear**, v. 36, p. 1–6, 1976.

SCHIPPER, D.; GEE, A. DE. Lubrication modes and the IRG transition diagram. **Lubrication Science**, v. 8-1, p. 27–35, 1995.

SIMIČ, R.; KALIN, M. Adsorption mechanisms for fatty acids on DLC and steel studied by AFM and tribological experiments. **Applied Surface Science**, 2013.

SINGH, H.; GULATI, I. Tribological behaviour of base oils and their separated fractions. **Wear**, v. 147, p. 207–218, 1991.

STACHOWIAK, G.W. AND BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. Austrália: Butterworth-Heinemann, 1993.

STEPINA, V.; VESELY, V. **Lubricants and special fluids**. 23. ed. Czecho-Slovakia: Tribology Series - Elsevier, 1992.

STOLARSKI, T. A. **Tribology in machine design**. UK: Butterworth-Heinemann, 1990.

STUDT, P. The influence of the structure of isomeric octadecanols on their adsorption from solution on iron and their lubricating properties. **Wear**, v. 70, p. 329–334, 1981.

STUDT, P. Influence of lubricating oil additives on friction of ceramics under conditions of boundary lubrication. **Wear**, v. 115, n. 1-2, p. 185–191, 1987.

STUDT, P. Boundary lubrication: adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear. **Tribology International**, v. 22, n. 2, p. 111–119, 1989.

SUAREZ, A. N. **The Behaviour of Antiwear Additives in Lubricated Rolling-Sliding Contacts**, Lulea University of Technology, 2011.

SUZUK, M. **Adsorption engineering**. Tokyo: Elsevier, 1990.

TABOR, D. Desorption or 'Surface Melting' of Lubricant Films, Nature. **Nature**, v. 147, p. 609–610, 1941.

TRINDADE, E. **Efeito do tipo de óleo básico no desempenho tribológico de diaquiditiocarbamato de molibdênio como aditivo para lubrificantes**, Universidade de São Paulo, 2014.

VINOGRADOV, GV., LYAN, GL., PAVLOVSKAYA, N. Higher fatty acids as heavy-duty additives for mineral oils (use of stearic acid). **Petroleum** v. 2, p. 280–285, 1962.

CAPÍTULO 4

Avaliação da transição do regime de desgaste a seco

4.1. Introdução

A visão clássica de atrito entre metais é relativamente simples. Quando se tem duas superfícies metálicas em contato deslizando entre si, elas facilmente sofrem deformação elástica e plástica, na área real de contato. Segundo esta visão, se as superfícies estiverem livres, ou seja, em contato não mediado por filmes de óxido ou por lubrificantes, ocorrerá uma forte adesão durante o processo de deslizamento. Desta forma irá ocorrer deformação plástica e crescimento de junções e o desgaste e o atrito serão excessivos (Hutchings, 1992).

Estudos sobre o desgaste e atrito têm sido desenvolvidos desde as décadas de 50 e 60 para avaliar e entender a determinação da transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo, a transição T_1 , e mostram a transição a partir de testes convencionais de desgaste (Archard and Hirst, 1957; Hirst and Lancaster, 1956; Lancaster, 1957, 1962; Sullivan and Hodgson, 1988; Welsh, 1965, 1965). Alguns estudos relacionam o efeito da adição e da remoção das partículas na transição do desgaste severo para o desgaste moderado (Barrau *et al.*, 2007; Kato and Komai, 2007; Kato, 2008; Leite *et al.*, 2010; Viáfara and Sinatora, 2011). Da literatura encontrada, nenhum trabalho determina a transição do regime do desgaste moderado para o regime severo em função da força normal aplicada com a remoção dos debris durante todo o tempo de deslizamento.

Neste capítulo, são discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios de desgaste a seco variando a força aplicada, em ensaios tribológicos convencionais e também em ensaio com a remoção dos debris da pista de desgaste. Foram realizados testes a seco, com e sem a limpeza da pista de desgaste. O efeito da dureza do contra corpo (disco), na transição do regime de desgaste, mantendo constante a dureza do corpo (o pino) também foi avaliado.

4.2. Procedimento experimental

4.2.1. Ensaios experimentais

Os ensaios de desgaste por deslizamento a seco foram realizados na configuração pino contra disco. O tribômetro utilizado foi construído e calibrado no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), localizado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Os ensaios para as forças de 10 a 140 N foram realizados neste tribômetro. A Fig. 4.1 mostra a imagem do equipamento utilizado para os ensaios de desgaste. O tribômetro consiste de um disco com base de aço de 600 mm de diâmetro e um braço com uma guia linear que permite a fixação do pino. A aplicação da carga foi realizada por peso morto (massa fixa determinada), sendo que as faixas de carga do equipamento são de 7,5 a 340 N. O coeficiente de atrito foi calculado a partir da força tangencial medida por uma célula de carga dividida pela força normal aplicada. A taxa de aquisição dos dados foi de 1 mV.s^{-1} , sendo que os dados foram monitorados durante o ensaio. Os ensaios com a força de 5 N foram realizadas em um tribômetro *Plint & Partners Slim TE 79 Slim 2000*, com capacidade de realizar ensaios com cargas de 0,1 a 20 N e com taxa de aquisição de 1 mV.s^{-1} .

Para os ensaios a seco seguiu-se a norma ASTM G99-05, que descreve as condições de preparo, manuseio e as dimensões das amostras utilizadas. De acordo com a norma, as amostras foram limpas com acetona em banho de ultrassom durante 10 min antes e após os ensaios de desgaste por deslizamento. Após a limpeza, as amostras foram secas por um fluxo de ar quente de 2 min e um fluxo de ar frio de mais 2 min. A variação da massa foi obtida por meio da pesagem das amostras, pino e disco, em uma balança com precisão de $1 \times 10^{-5} \text{ g}$ antes e após os ensaios de desgaste.

Figura 4.1 – Fotografia do tribômetro utilizado nos ensaios de desgaste por deslizamento.

Para manter a mesma perpendicularidade do disco em todos os ensaios e de acordo com a norma, a inclinação do disco (batimento) foi medida com um relógio apalpador com precisão na escala de $0,1 \mu\text{m}$. A variação apresentada foi de aproximadamente $10 \pm 3 \mu\text{m}$, sendo que a norma permite uma variação de até $30 \mu\text{m}$. Além da perpendicularidade, em ensaios tribológicos é necessário assegurar o paralelismo entre o pino e o disco. Para isso foi realizado um assentamento com uma lixa de $600 \mu\text{m}$, sendo que cada pino foi assentado com o seu respectivo disco. Este assentamento foi realizado em uma velocidade de rotação de 40 rpm, e com uma velocidade de deslizamento de $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ com o tempo necessário para o pino ficar paralelo ao disco, podendo variar a cada par de pino e disco. Além disso, antes do início dos ensaios a velocidade constante de rotação do motor foi alcançada após 15 s de rotação. Em seguida, o pino e o disco entravam em contato com velocidade constante de deslizamento.

Para cada condição experimental, foram realizadas cinco repetições dos ensaios de forma a avaliar a reprodutibilidade dos ensaios, uma vez que os ensaios tribológicos apresentam dispersão de resultados.

4.2.2. Materiais empregados e parâmetros de ensaio

Os materiais empregados neste trabalho em todas as condições experimentais foram: o pino de aço AISI 4140 com dureza de 435 HV₃₀ e o disco de aço AISI H13 em duas condições de dureza, 435 HV₃₀ e 530 HV₃₀. Os discos foram submetidos a um tratamento de tempera e posterior revenimento variando as temperaturas e os tempos de revenimento para obter as diferentes durezas. As composições químicas desses aços comerciais estão descritas na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1 – Composição química dos aços comerciais.

Aço	C [%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Mo [%]	V [%]
AISI 4140	0,37	0,78	0,23	0,014	0,005	1,07	0,19	-
AISI H13	0,39	0,34	0,97	0,02	0,001	5,18	1,24	0,99

As condições experimentais para a realização dos ensaios foram definidas de modo a identificar a transição entre os regimes de desgaste por deslizamento para o par de materiais estudados. A Tabela 4.2 mostra os parâmetros experimentais adotados neste estudo.

Tabela 4.2 – Parâmetros experimentais para os ensaios de desgaste a seco.

Força normal aplicada (manual)	5 – 140 N
Velocidade de rotação	40 rpm
Raio do disco	25 mm
Velocidade de deslizamento	0,1 m.s ⁻¹
Tempo de deslizamento	3600 s
Distância percorrida	360 m

O uso de baixas velocidades de deslizamento teve por finalidade diminuir o efeito térmico, permitindo a dissipação do calor gerado pelo deslizamento entre os materiais.

Além da variação de dureza dos discos (contra corpo), a transição do regime de desgaste foi estudada na presença e ausência dos debris de desgaste durante o deslizamento. Na presença dos debris os ensaios tribológicos foram realizados de forma convencional. Já para os ensaios sem a presença dos debris foi realizada a limpeza da pista de desgaste com o auxílio de uma vassourinha rotativa, de modo que a cada novo ciclo de deslizamento a pista estivesse novamente limpa. A Fig. 4.2 mostra um ensaio que foi realizado com a limpeza da pista de desgaste.

Figura 4.2 – Visualização do ensaio de desgaste por deslizamento com a limpeza da pista do desgaste.

4.2.3. Caracterização da superfície das amostras

Inicialmente os materiais foram caracterizados com medidas de rugosidade e dureza. A caracterização inicial foi realizada de modo a identificar as propriedades mecânicas e superficiais do material e, também, para obter a padronização das amostras quanto a dureza e a rugosidade. As medições de dureza foram realizadas em um macrodurômetro digital, modelo *VMT 7*, aplicando uma carga de 30 Kgf. Foram realizadas 10 medições para cada amostra e, posteriormente, foi calculado o valor médio.

As medidas de rugosidade foram realizadas em um rugosímetro mecânico modelo *Kosaka SE 1700a*, obtendo-se os perfis e também os parâmetros de rugosidade, tais como rugosidade média (Ra), e rugosidade quadrática média (Rq), da superfície das amostras. O perfilômetro 2D é equipado com uma ponta cônica de diamante com um raio igual a 2 μm . Os parâmetros operacionais do rugosímetro estão descritos na tabela 4.3. Os valores médios de rugosidade foram obtidos após a realização de 10 medições para cada amostra. A rugosidade média da superfície dos discos foi de $\pm 0,3 \mu\text{m}$. Após os ensaios de desgaste, as medidas de rugosidade foram realizadas no sentido perpendicular à trilha de desgaste.

Tabela 4.3 – Parâmetros de rugosidade adotados para a medição do perfil das superfícies.

Parâmetros	Valores
Cut-off	0,8 mm
Comprimento amostral	4 mm
Filtro	Gauss
Amplitude Vertical	800 μm
Velocidade de deslocamento do apalpador	0,05 mm/s
Normas	ISO97/ JIS2001/ ASME95

A análise da morfologia, da microestrutura e da composição química das amostras foi feita por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura equipado com um EDS da marca *Phillips* localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. A caracterização por meio da análise de EDX teve por objetivo avaliar a superfície de desgaste e os mecanismos de desgaste. Por meio das medidas de rugosidade e pela taxa de desgaste do material foi possível avaliar a transição do regime de desgaste moderado para o desgaste severo.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Avaliação do coeficiente de atrito

A Figura 4.3 apresenta as curvas com os valores de coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento na condição de dureza do disco de 435 HV (menor dureza), sem a limpeza dos debris de desgaste. Para as discussões aqui apresentadas apenas uma curva de cada força normal aplicada dos ensaios experimentais será mostrada (a cada condição experimental foram realizadas cinco repetições). Os ensaios realizados para as forças de 70 N e 140 N tem o tempo de deslizamento menor, devido ao elevado desgaste que ocorreu. Para a força de 70 N o tempo de ensaio foi de 1800 s e para 140 N o tempo foi de 480 s.

De acordo com a Fig. 4.3, em todas as condições de força estudadas as curvas apresentam um período de *running-in* em tempos iniciais e posteriormente um estado estacionário de atrito. O período de *running-in* foi considerado como sendo aquele em que acaba o comportamento crescente do coeficiente de atrito, equivalente ao período de acomodação das asperezas entre o corpo e o contra corpo (Viáfara, 2010). A cada curva experimental, para cada força de deslizamento, a duração do período de *running-in* foi diferente. Nas forças de 5 N, 10 N e 35 N (Figura 4.3 (a, b, c)), o período de *running-in* foi de aproximadamente 150 s. Nas forças mais elevadas, 70 N e 140N (Figura 4.3 (d, e)), esse período foi de aproximadamente 200 s e 50 s, respectivamente. Após o período de *running-in*, o ruído (variação do coeficiente de atrito) diminuiu drasticamente. Esse comportamento sugere que ocorreu a acomodação entre as asperezas do corpo e do contra corpo atingindo posteriormente o estado estacionário de atrito.

Os valores médios do coeficiente de atrito para as forças de 5 N e 10 N foram entre 0,45 e 0,48 (valores individuais e valores médios no Anexo 1). Já para a força de 70 N o valor médio aumentou para aproximadamente 0,8. Para a força normal aplicada de 140 N, o coeficiente de atrito aumentou para 1,0. Esse comportamento mostra que o coeficiente de atrito é proporcional à força normal aplicada. Adicionalmente, para os testes realizados com a força normal aplicada de 35 N foi possível identificar dois estados estacionários de atrito após o período de *running-in*. No primeiro regime permanente de atrito, o valor do coeficiente de atrito foi de aproximadamente de 0,51, este valor diminui para 0,45 no segundo regime permanente de atrito, o que sugere uma mudança do regime de desgaste.

Figura 4.3 - Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para o disco de menor dureza, 435 HV, com a presença de debris no meio interfacial, (a) 5 (b) 10, (c) 35, (d) 70 e (e) 140 N. A ampliação das curvas na faixa de tempo de 0 – 800 s mostra mais claramente o período de *running-in*.

A presença de dois estados estacionários de atrito foi associada experimentalmente ao desgaste severo (valores médios maiores – primeiro estado estacionário de atrito) e ao desgaste moderado (valores médios menores – segundo estado estacionário de atrito). Um comportamento semelhante já foi observado na literatura (Viáfara and Sinatora, 2009). É importante ressaltar que para todas as repetições de ensaios nessa condição de força de 35 N foi evidenciada a presença dos estados estacionários de atrito. Na ampliação das curvas do gráfico da Fig. 4.3, com o tempo de ensaio de 800 s, observa-se claramente a presença dos dois estados estacionários de atrito para os ensaios com 35 N. Para as outras forças estudadas, foi observado apenas um estado estacionário de atrito. Dessa forma, considerou-se que a força de 35 N é a força que delimita os regimes de desgaste, sendo que nas forças abaixo de 35 N o desgaste é moderado e acima de 35 N o desgaste é severo, como se verá mais adiante no tópico referente ao desgaste.

A Figura 4.4 mostra as curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento, para as amostras com o disco de maior dureza, 530 HV, sem a limpeza da pista

de desgaste. Será apresentada apenas uma curva de coeficiente de atrito para cada condição experimental. Para todas as curvas estudadas observa-se um período de *running-in* e posteriormente o estado estacionário de atrito. Os valores médios do período de *running-in* foram de aproximadamente 100 s em todas as condições de deslizamento. Foi possível observar que após esse período de *running-in* o ruído diminuiu, o que sugere a acomodação das asperezas durante o desgaste por deslizamento. Os valores de coeficiente de atrito em regime permanente de atrito nas forças de 5, 10 e 35 N (Figuras 4.4. (a, b, c)), apresentaram valores médios entre 0,4 e 0,5. Na força mais elevada, 140 N (Fig. 4.4. (e)), o coeficiente de atrito apresentou um valor médio próximo de 0,75. As amostras na força de 140 N foram ensaiadas com um tempo de deslizamento menor (1800 s), devido ao elevado desgaste. A ampliação das curvas do gráfico da Fig. 4.4 mostra com maior clareza o período de *running-in* e o estado estacionário de atrito das curvas de coeficiente de atrito.

Figura 4.4 - Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para todas as forças (a) 5, (b) 10, (c) 35, (d) 70 e (e) 140 N, disco de maior dureza, 530 HV, com a presença de debris no meio interfacial. A ampliação do gráfico mostra as curvas para os primeiros 800 s de ensaio.

Nessa condição experimental com a maior dureza do contra corpo, também foram observados que para a força de 70 N existem dois estados estacionários de atrito após o período de *running-in*. Novamente, nesse caso a ocorrência dos dois estados estacionários de

atrito sugere que nesta força ocorreu a transição do regime de desgaste moderado para o severo. Na ampliação do gráfico da Fig. 4.4, na força de 70N é possível observar o período de *running-in* até 100 s de ensaio. Para os tempos de deslizamento entre 100 s a 600 s o coeficiente de atrito é de aproximadamente 0,65, o que sugere um primeiro estado estacionário de atrito. Para o tempo de deslizamento maior do que 600 s o valor cai para 0,55, o que sugere um segundo estado estacionário de atrito.

Aqui neste trabalho, a presença de dois estados estacionários de atrito foi evidenciada para o tribosistema com pino de dureza de 435 HV e o disco com dureza de 435 HV (força de transição de 35N) e também para o sistema com o pino de dureza de 435 HV e o disco de 530 HV (força de transição de 70N). É importante ressaltar que este resultado foi encontrado para todas as repetições dos ensaios realizados nestas forças. Para as outras forças, foi observado apenas um regime permanente de atrito.

Esse resultado sugere que o aumento da dureza do contra corpo aumentou a força transiente (força em que ocorreram os dois estados estacionários de atrito) para o regime de desgaste severo. Adicionalmente, nas forças de transição (35 N para 435 HV e 70 N para 530 HV) foram obtidos valores médios do coeficiente de atrito próximos para as duas durezas de disco.

Estudos obtidos na literatura mostram que a transição do regime de desgaste ocorre com pouca variação do coeficiente de atrito com uma elevada variação na taxa de desgaste (até três ordens de grandeza) (Archard and Hirst, 1957). Uma relação entre a variação do coeficiente de atrito em função da força normal aplicada, associando os mecanismos de desgaste foi realizada por (Blau, 1992). Os autores mostram que um maior coeficiente de atrito está associado ao regime de deformação plástica e um menor coeficiente de atrito está associado à presença de óxidos na superfície e pelo contato elástico entre as asperezas.

A elevada intensidade dos picos observados nas curvas do coeficiente de atrito é resultado da interação entre as asperezas das superfícies, onde as maiores vibrações estão relacionadas às maiores interações entre as asperezas do corpo e do contra corpo (Blau, 2001) e também está relacionado à rigidez do equipamento. Por outro lado, o ruído também pode estar relacionado com o fenômeno de *stick-slip*. Esse fenômeno é caracterizado pelo processo

de adesão elevando o coeficiente de atrito e após com a quebra das junções devido ao deslizamento, o coeficiente de atrito diminui (Bhushan, 2002).

A Tabela 4.4 mostra os valores médios do coeficiente de atrito com os desvios padrões para as duas condições de dureza de disco, sem a remoção dos debris. Nesta tabela estão descritos os valores médios para cada período de deslizamento, iniciando primeiro regime estacionário, segundo regime estacionário (para o caso do disco de 435 HV em 35 N e 530 HV em 70 N) e o coeficiente de atrito médio durante todo o tempo de deslizamento incluindo o período de *running-in*.

Para os ensaios realizados com o disco de menor dureza os valores médios do coeficiente de atrito variaram entre 0,4 e 0,5 nas forças entre 5 N e 35 N. Por outro lado, para os ensaios com o disco de maior dureza, essa mesma variação do coeficiente de atrito foi observada para as forças de 5 N a 35 N durante todo o período de deslizamento e para 70 N após o período de *running-in*. Assim, é possível dizer, juntamente com uma análise das curvas do coeficiente de atrito, que os valores do coeficiente de atrito foram próximos para as forças correspondentes ao regime do desgaste moderado. A força de transição para o disco com dureza de 435 HV, foi em 35 N e para o disco com dureza de 530 HV (Fig. 4.4), a força de transição foi em 70 N. As respectivas forças de transição estão destacadas e sublinhadas em vermelho na tabela, onde é possível observar a variação do coeficiente de atrito no primeiro e segundo regime estacionário. Após a força de transição, o coeficiente de atrito aumentou com o aumento da força normal aplicada. Foi possível verificar também que os valores médios do coeficiente de atrito, após o período de *running-in*, para o disco de menor dureza foram maiores do que os valores encontrados para o disco de maior dureza. Isso mostra que o aumento da dureza do contra corpo influenciou na diminuição do coeficiente de atrito e também na força de transição do regime de desgaste, representado por dois regimes permanentes de atrito.

Tabela 4.4 – Valores médios de coeficiente de atrito para cada período de deslizamento. Os valores descritos na cor vermelha representam as forças em que ocorreram os dois regimes estacionários de atrito. Para as outras forças, considerou-se o mesmo regime estacionário para ambos os regimes, 1 e 2.

Disco 435 HV			
Força (N)	Regime estacionário-1	Regime estacionário-2	Valores médios (total)
5	0,41 ± 0,14	0,41 ± 0,14	0,40 ± 0,14
10	0,44 ± 0,04	0,44 ± 0,04	0,44 ± 0,04
35	0,52 ± 0,04	0,48 ± 0,02	0,48 ± 0,02
70	0,74 ± 0,03	0,74 ± 0,04	0,71 ± 0,04
140	0,98 ± 0,04	0,98 ± 0,04	0,96 ± 0,04
Disco 530 HV			
5	0,43 ± 0,04	0,43 ± 0,04	0,43 ± 0,04
10	0,42 ± 0,01	0,42 ± 0,01	0,42 ± 0,01
35	0,41 ± 0,03	0,41 ± 0,03	0,42 ± 0,03
70	0,65 ± 0,03	0,53 ± 0,02	0,55 ± 0,01
140	0,67 ± 0,07	0,67 ± 0,07	0,73 ± 0,07

Para uma melhor abordagem dos fenômenos que ocorrem no processo de desgaste por deslizamento, além da variação da dureza do contra corpo em ensaios convencionais, foram realizados ensaios com a limpeza da pista de desgaste removendo os debrís formados durante o desgaste por deslizamento, e com a variação da dureza do disco. As condições de força normal aplicada e dos materiais ensaiados foram às mesmas dos ensaios sem a limpeza da pista de desgaste.

As curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para as amostras com a limpeza da pista de desgaste para o disco com menor dureza 435 HV, são apresentadas na Fig. 4.5. O gráfico mostra apenas uma curva das cinco repetições experimentais realizadas para cada condição de força normal. Os resultados mostram que com

a remoção dos debris de desgaste, o coeficiente de atrito manteve-se constante em função do tempo de deslizamento, sem a presença do período de *running-in* e, também, apresentou baixos valores de coeficiente de atrito, entre 0,2 e 0,4, em todas as forças aplicadas. A ampliação do gráfico da Fig. 4.5 mostra as curvas do coeficiente de atrito nos primeiros 800 s de ensaio. O período de *running-in* não foi observado, mas identificou-se que nas forças maiores, a partir de 35 N (Fig. 4.5. (c)), o ruído ou a amplitude do sinal foi maior, o que sugere uma maior interação entre as asperezas com o aumento da pressão de contato.

Figura 4.5 - Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para todas as forças, (a), 5, (b) 10, (c) 35, (d) 70 e (e) 140 N, para o disco de menor dureza, 435 HV, sem a presença de debris no meio interfacial. A ampliação do gráfico mostra as curvas nos primeiros 800 s de ensaio.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a limpeza da pista durante o desgaste por deslizamento influencia diretamente o comportamento do coeficiente de atrito em função da força normal aplicada, comparando-se com os resultados nas mesmas condições sem a limpeza da pista de desgaste. O gráfico com as curvas do coeficiente de atrito com a remoção dos debris de desgaste mostra que o coeficiente de atrito nas forças de 5 N a 140 N obedecem à lei de *da Vinci/Amontons/Coulomb*, mantendo-se constante com a força normal aplicada (Hutchings, 1992), o que sugere que a lei de *Amontons/Coulomb* pode não ter

considerado a presença dos debrís durante o desgaste por deslizamento e possivelmente os fenômenos de adesão e deformação plástica (Bortoleto *et al.*, 2013). A não variação do coeficiente de atrito com a remoção das partículas de desgaste pode ser explicada pela força normal que é aplicada diretamente sobre as asperezas em contato, mantendo o coeficiente de atrito constante durante o deslizamento. Diferente do que foi observado sem a limpeza da pista de desgaste em que a força normal aplicada sobre as asperezas de contato e, também, sobre as partículas de desgaste formadas durante o deslizamento, o que causa maior deformação plástica e perda de material, e leva também o aumento do coeficiente de atrito.

A Figura 4.6 mostra as curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento, com a remoção dos debrís no meio interfacial, para o disco com dureza de 530 HV. Nota-se que para as forças de 5 N a 35 N (Fig. 4.6 (a, b, c)), as curvas apresentam um valor médio aproximado de 0,20 - 0,40, e não apresentam o período de *running-in*. Para as forças de 70 N e 140 N (Fig. 4.6(d, e)), foi possível observar a presença de um extenso período de *running-in* antes do regime permanente de atrito. Para a força de 70 N (Fig. 4.6 (d)), o coeficiente de atrito no período de *running-in* foi de aproximadamente 0,49, até 1400s, valor que diminui para 0,41 no regime permanente de atrito. Na força de 140 N (Fig. 4.6 (e)), no início do ensaio o coeficiente de atrito foi de aproximadamente 0,42 até 1000 s, valor que diminui para 0,31 no regime permanente de atrito. Essa transição do período de *running-in* para o regime permanente de atrito sugere a acomodação entre as asperezas de contato. As curvas mostram também que o aumento da força normal diminui o período de *running-in*, período esse que apresenta o maior coeficiente de atrito para as curvas de coeficiente de atrito nas forças de 70 e 140 N. A Fig. 4.7 ampliada no gráfico, com até 1800 s de ensaio mostra com maior clareza o comportamento do coeficiente de atrito nos primeiros minutos de ensaio.

Figura 4.6 - Curvas do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento em todas as forças, (a) 5, (b) 10, (c) 35, (d) 70 e (e) 140 N, para o disco de maior dureza, 530 HV, sem a presença de debris no meio interfacial. A ampliação do gráfico mostra as curvas nos primeiros 800 s de ensaio.

De acordo com os resultados obtidos com a limpeza da pista de desgaste, na menor dureza do contra corpo, o período de *running-in* não foi observado, e o coeficiente de atrito foi constante em função do tempo de deslizamento e independente da força normal aplicada. Já com o aumento da dureza do contra corpo, com a remoção dos debris, o comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo mudou, apresentando um extenso período de *running-in* nas maiores forças (70 e 140N).

A Figura 4.7 mostra os valores médios do coeficiente de atrito para as duas durezas de disco sem a presença dos debris no meio interfacial. É possível observar que a limpeza da pista é um procedimento importante para a redução do coeficiente de atrito. Para ambas as durezas do disco, 435 HV e 530 HV, os valores médios do coeficiente de atrito ficaram entre 0,2 e 0,4, valores estes muito menores que os encontrados sem a limpeza da pista.

Figura 4.7 – Valores médios do coeficiente de atrito em função da força normal aplicada, para as duas durezas de disco (435 e 530 HV), sem a presença de debris no meio interfacial.

Adicionalmente, o aumento da força normal aplicada não influenciou no aumento do coeficiente de atrito para ambas as durezas de disco, apresentando valores entre 0,2 e 0,4. Este comportamento sugere que o coeficiente de atrito, com a limpeza da pista de desgaste está de acordo com a primeira lei atrito, (lei de *Amontons/Coulomb*), lei esta que descreve o coeficiente de atrito sendo independente da força normal aplicada (Hutchings, 1992). Pode-se dizer que esta lei pode ser aplicada para condições específicas de desgaste.

De acordo com os resultados obtidos, a remoção das partículas de desgaste reduziu o coeficiente de atrito. Adicionalmente, com a remoção dos debris o aumento da dureza do contra corpo não influenciou nos valores médios de coeficiente de atrito. Entretanto, quando se observa o comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento é possível identificar as mudanças durante o desgaste por deslizamento. O aumento da dureza do contra corpo ocasionou o aparecimento do período de *running-in* nas forças elevadas, sugerindo maior interação entre as asperezas de contato, o que pode ser atribuído à diferença de dureza entre o pino e o disco.

4.3.2. Taxa de desgaste

A Fig. 4.8 mostra a variação média da massa do pino em função da força normal aplicada, para as duas condições de dureza do disco (435 e 530 HV), sem a limpeza da pista de desgaste (tabelas com os valores individuais do coeficientes de atrito médio estão no anexo 1). A Fig. 4.8 (a) mostra os valores em escala normal e a Fig. 4.8 (b) mostra os mesmos valores médios em escala logarítmica, para melhor visualização. Observa-se que a perda de massa do pino aumentou com o aumento da força normal aplicada.

Quando o nível de dureza do contra corpo aumentou de 435 para 530 HV, a perda de massa do pino diminuiu consideravelmente. No gráfico em escala logarítmica, Fig. 4.8 (b), é possível observar esse comportamento. Nas forças de 5 N e 10 N as perdas de massa apresentaram valores na mesma ordem de grandeza para as duas durezas do contra corpo, mostrando uma tendência em aumentar com o aumento da força normal. Nos ensaios de 5 e 10 N, o regime de desgaste atuante é o regime moderado. Já para a força de 35 N, entretanto, a perda de massa do pino foi aproximadamente 5 vezes maior para os ensaios com o disco de 435 HV do que nos ensaios com o disco de 530 HV. Adicionalmente, nas demais forças, a perda da massa aumentou gradualmente com o aumento da força aplicada. Assim, os resultados sugerem que a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo para o pino nos ensaios com os discos com menor dureza ocorreu entre as forças de 10 N e 35 N.

Já para o par com o disco de maior dureza (530 HV), os resultados mostram que a transição do regime de desgaste do pino ocorreu em forças maiores, entre as forças de 35 e 70 N. Além disso, é possível notar que os valores da perda de massa nas forças de transição, 35 e 70N, foram próximos, mesmo com a variação de dureza do contra corpo. Esse mesmo comportamento também foi observado nos valores de coeficiente de atrito, que apresentaram valores médios parecidos para as forças que apresentaram os dois regimes permanentes de atrito, que também sugerem essa transição do regime de desgaste moderado para o regime severo de desgaste.

Figura 4.8 – Valores médios de perda de massa do pino em função da força normal aplicada, com a presença dos debris, (a) valores médios no gráfico em escala linear e (b) valores médios no gráfico em escala logarítmica.

Os valores médios da perda de massa do disco para as duas condições de dureza do contra corpo (430 e 530 HV), sem a remoção dos debris, são mostrados no gráfico da Fig. 4.9, em escala linear (a) e em escala logarítmica (b). É importante observar que para o disco de maior dureza, na força de 35 N (-0.0033 mg/m), houve ganho de massa, ou seja, a média da variação de massa das amostras apresentaram um ganho de massa, representada pelo valor negativo no gráfico 4.9 (a), e o para o gráfico 4.9 (b) o ponto em 35 N não aparece no gráfico devido ao gráfico estar em escala logarítmica. Esse ganho de massa no disco pode ser atribuído aos mecanismos de adesão ou oxidação na superfície do contra corpo durante o desgaste por deslizamento.

Na Fig. 4.9 (b), o gráfico está representado em escala logarítmica e observa-se para a condição experimental de menor dureza do disco um aumento da perda de massa em função da força normal aplicada. Os valores da perda de massa aumentaram lentamente nas menores forças e a partir de uma força crítica, força em que ocorreu a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo, a perda de massa aumentou bruscamente, com o aumento da força normal. Esse comportamento, também, foi observado para a condição de maior dureza do disco, mas com valores menores de perda de massa.

Figura 4.9 – Valores médios da perda de massa do disco em função da força normal com a presença dos debris, (a) valores em escala linear e (b) valores em escala logarítmica.

A variação de força de 5 N para 140 N elevou a perda de massa do disco de cerca de 4 ordens de grandeza, Fig. 4.9 (b). Esta variação de massa sugere que as menores perdas correspondem ao regime moderado de desgaste enquanto que as maiores perdas de massa ao regime severo de desgaste, como já foi evidenciado para o pino. A elevada perda de massa para as maiores forças aplicadas é atribuída a uma maior pressão de contato sobre as asperezas, o que aumenta a deformação plástica e a adesão na superfície de deslizamento e, consequentemente, aumenta o desgaste.

Observa-se que o disco de maior dureza (Fig. 4.9 (b)), apresenta menor perda de massa comparada com o disco de menor dureza. Esse comportamento pode ser justificado pela dureza do material. Estudos mostram (Viáfara and Sinatora, 2009; Welsh, 1965) que para materiais com valor de dureza acima de um determinado valor sofrem menor desgaste, podendo até inibir o desgaste severo, em durezas bastante elevadas. Esse comportamento já foi observado primeiramente por (WELSH, 1965), que avaliou o desgaste em velocidade constante de deslizamento mostrando que há um valor limite da força aplicada entre o desgaste moderado e o desgaste severo. Esse valor da força crítica é evidenciado por uma mudança de até três ordens de magnitude do volume de desgaste durante o deslizamento, chamada de transição T_1 , conforme foi descrito na Fig. 2.12 do Cap. 2 desta tese.

O trabalho realizado por Viáfara e Sinatora (Viáfara and Sinatora, 2009), sobre a influência do corpo mais duro na transição do regime de desgaste, mostrou que quando a dureza do material é reduzida em 15% ocorre à transição do regime de desgaste moderado

para severo. Já o trabalho de (Bian, Maj and Borland, 1993) mostrou que a taxa de desgaste depende da dureza do contra corpo, e pode influenciar na taxa de desgaste tanto do pino quanto do disco. Assim, o aumento da dureza causa uma maior extensão do regime moderado, isto é, maiores forças são necessárias para que ocorra a transição durante o desgaste por deslizamento, conforme foi evidenciado nos resultados de perda de massa do pino e do disco. Esse comportamento ocorre devido à ocorrência de deformação plástica e adesão que são mais acentuadas para os materiais que apresentam menor dureza do contra corpo, como será visto adiante pelas análises de MEV, que implica na menor resistência ao desgaste.

Para os ensaios sem a presença dos debrís de desgaste, a Fig. 4.10 mostra o gráfico com os resultados da perda de massa do pino. A Fig. 4.10 (a) mostra perda de massa do pino no gráfico em escala linear e a Fig. 4.10 (b) mostra os valores no gráfico em escala logarítmica.

A perda de massa média do pino apresenta valores próximos até a força de 35 N, tanto para a condição de disco de maior dureza como para a condição de disco de menor dureza, conforme observado na (Fig. 4.10 (a)). Para as maiores forças aplicadas, 70 N e 140 N os valores de perda de massa do pino aumentaram com a força normal aplicada. Esse comportamento também pode ser visualizado mais claramente no gráfico em escala logarítmica, Fig. 4.10 (b). Neste caso a variação da perda de massa sugere que as menores perdas de massa correspondem a um regime moderado de desgaste enquanto que as maiores perdas de massa representam um regime severo de desgaste. Entretanto, podemos observar que os valores de perda de massa obtidos com a remoção dos debrís são baixos, comparados com os valores de perda de massa do disco sem a remoção dos debrís, da Fig. 4.8. Neste caso, a possível transição observada no pino a partir das forças de 35 e 70 N, sugere uma transição no desgaste oxidativo, possivelmente de ultra moderado para moderado, conforme sugerido por (Riahi and Alpas, 2003; Wang *et al.*, 2012). Nesta mesma condição de dureza do disco, 435 HV, a perda de massa do pino apresentou a transição moderado-severo para as forças entre 70 e 140 N.

Figura 4.10 – Valores médios de perda de massa do pino para as duas durezas de disco sem a presença dos debrís, (a) valores no gráfico em escala linear e (b) valores no gráfico em escala logarítmica.

Já na condição de maior dureza de disco (530 HV), é importante notar que a perda de massa do pino foi maior do que a perda de massa do pino na condição do disco de menor dureza, 435 HV, para as forças de 70 e 140 N. É importante ressaltar que esse comportamento de perda de massa foi observado apenas para o pino com a limpeza da pista de desgaste, na condição de maior dureza de disco. Neste caso observa-se a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo a partir da força de 70 N. Esse comportamento pode ser atribuído ao endurecimento final da superfície após os ensaios de desgaste, de acordo com os resultados obtidos por (Viáfara and Sinatora, 2009), que estudaram a importância da dureza relativa do disco, para os mesmos materiais empregados no presente trabalho.

Viáfara e Sinatora, (Viáfara and Sinatora, 2009) mostraram que após ensaios de desgaste por deslizamento a dureza final do corpo e do contra corpo de menor dureza alcançou valores maiores do que a dureza final obtida no disco e pino de alta dureza. Esse fenômeno foi atribuído ao endurecimento da superfície dos materiais durante o desgaste por deslizamento devido a elevada interação entre as asperezas no desgaste severo, ao contrário do que ocorre no desgaste oxidativo, onde a ocorrência de deformação plástica é baixa. Através destas observações, podemos sugerir que os menores valores de perda de massa para o disco de menor dureza são atribuídos ao endurecimento por deformação na superfície (elevadas forças de contato) durante o desgaste por deslizamento. Já para o disco de maior

dureza, sugere-se que o endurecimento superficial final tenha sido menor do que para o disco de menor dureza, o que aumentou o desgaste do pino.

Outro fator importante é a relação das durezas do disco e do pino. Quando esta relação do valor inicial de H_d/H_p (dureza do disco/dureza do pino) é inferior a um, o desgaste severo ocorre logo após o início do ensaio e, o coeficiente de atrito é elevado apresentando maiores valores de ruído. Quando o valor inicial de H_d/H_p é maior do que um, podem ocorrer dois casos (Rigney, 1994). No primeiro, o desgaste por deslizamento é moderado e o coeficiente de atrito é baixo durante todo o tempo de ensaio. O segundo caso inicia da mesma maneira das condições de desgaste moderado, e, em seguida ocorre uma transição com comportamento de desgaste severo, comportamento esse semelhante ao observado quando a relação H_d/H_p é menor do que um (Rigney, 1994). Para este trabalho, os valores da relação H_d/H_p para o disco de menor dureza é 1 e para a condição de disco de maior dureza é 1,21.

Esses resultados reforçam a hipótese de que quando os debris são removidos, as superfícies do pino e do disco estão em contato direto, aumentando o endurecimento da superfície e, assim, deslocando a transição do desgaste moderado para o desgaste severo para forças maiores. Assim, os materiais dependem da capacidade/taxa de encruamento, e os materiais com durezas menores sofrem maior deformação plástica e o endurecimento final da superfície é maior do que nos materiais de dureza mais elevada (Viáfara and Sinatora, 2009). Além disso, a remoção dos debris diminui a perda de massa em até 10 ordens de grandeza, quando forças elevadas são aplicadas, comparadas com os ensaios sem a limpeza da pista de desgaste.

A Figura 4.11 mostra os valores individuais da perda de massa do disco com a limpeza da pista de desgaste. Os valores médios de perda de massa para as forças de 5 a 140 N mostrou baixos valores de perda de massa, valores esses menores, comparando com as perdas de massa do disco sem a remoção dos debris (Fig. 4.9). Observa-se que os valores médios de perda de massa do disco em escala logarítmica, Fig. 4.11 (b), até a força de 70 N, mantiveram-se na mesma ordem de magnitude, entre 10^{-3} e 10^{-2} mg/m. Na força de 140 N, os valores de perda de massa foram maiores, entre 10^{-2} e 10^{-1} mg/m. Neste caso novamente a variação da perda de massa sugere a transição do desgaste oxidativo, em ambas as condições de dureza do disco.

Figura 4.11 - Valores médios de perda de massa do disco para as duas durezas, 435 e 530 HV, sem a presença dos debrís, (a) valores no gráfico em escala linear e (b) valores no gráfico em escala logarítmica.

A transição do regime de desgaste também pode ser evidenciada pelo cálculo do coeficiente de desgaste adimensional do material, segundo a equação de *Archard*, $Q=k (W/H)$ (descrita no Cap. 2 seção 2.2), onde k é definido em termos da probabilidade da interação de cada aspereza, resultando na produção de partículas de desgaste. De um modo geral, o k implica em uma constante, onde o volume de desgaste (ou perda de massa) do material pode ser proporcionado pela distância de deslizamento, e se a força normal varia a taxa de desgaste varia proporcionalmente (Hutchings, 1992).

A transição entre o desgaste moderado e o desgaste severo é resultado das mudanças que ocorrem durante o desgaste por deslizamento (Riahi and Alpas, 2003). A maior distinção entre os dois regimes do desgaste está na natureza dos debrís e na taxa de desgaste que difere de valores por um fator de uma ou duas ordens de grandeza. A taxa de desgaste para o desgaste severo é completamente inaceitável para aplicações, com coeficiente de desgaste adimensional, k , maior de 10^{-2} e 10^{-3} . Até mesmo em condições de desgaste moderado no deslizamento a seco com coeficientes de desgaste menor de 10^{-4} e 10^{-5} podem ser intoleráveis em determinadas aplicações (Hutchings, 1992).

Assim, o coeficiente de desgaste adimensional foi calculado tanto para o pino, quanto para o disco com e sem a limpeza dos debrís de desgaste, nas duas condições de dureza do contra corpo e em todas as forças estudadas. A Tabela 4.5 apresenta o coeficiente de desgaste adimensional para o pino nas duas durezas de disco, na presença e ausência dos debrís.

Tabela 4.5 - Coeficiente de desgaste para o pino nas duas durezas de disco com e sem a presença dos debris no meio interfacial.

Força aplicada (N)	k (par de dureza 435 HV, com debris)	k (par de dureza 530HV, com debris)	k (par de dureza 435 HV, sem debris)	k (par de dureza 530 HV, sem debris)
5	1,47E ⁻⁴	1,36E ⁻⁴	8,45E ⁻⁵	3,22E ⁻⁵
10	1,29E ⁻⁴	1,45E ⁻⁴	9,48E ⁻⁵	1,33E ⁻⁴
35	1,30E ⁻³	1,96E ⁻⁴	3,60E ⁻⁵	1,96E ⁻⁵
70	1,13E ⁻¹	1,27E ⁻³	6,55E ⁻⁴	9,21E ⁻⁴
140	2,61E ⁻¹	8,85E ⁻³	2,56E ⁻⁴	1,04E ⁻³

Pelos valores descritos na Tabela 4.5, é possível observar também que com a presença dos debris no meio interfacial, para a menor dureza do contra corpo, o coeficiente de desgaste do pino apresentou valores na ordem de grandeza de 10^{-4} para as forças de 5 N e 10 N, e para as outras forças ocorreu um aumento gradativo com o aumento da força normal. Nesse caso, foi observada a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo entre as forças de 10 N e 35 N, onde o coeficiente de desgaste passou da ordem de magnitude 10^{-4} para 10^{-3} , também evidenciado nos gráficos da perda da massa. Já para o par com o disco de maior dureza, o pino sofreu menor desgaste, e a transição ocorreu em forças maiores conforme foi evidenciado anteriormente nas perdas de massa do pino. Dessa forma, foi possível verificar que a dureza do contra corpo influenciou na transição do regime do desgaste, sem a remoção dos debris, de forma a estender o limite de força aplicada para que ocorra a transição T_I .

Com a limpeza da pista de desgaste, os valores da taxa de desgaste mostraram que para o par com disco de menor dureza, a transição do regime do desgaste moderado severo para o pino não ocorreu, conforme a Tabela 4.5. Para o par com o disco de maior dureza, foi observada a transição do regime do desgaste na força de 70 N. Os resultados sugerem que, sem a limpeza da pista de desgaste, o aumento da dureza do contra corpo contribui para o aumento da força para a transição do regime de desgaste moderado para o regime de desgaste severo. Por outro lado, os resultados com a limpeza da pista de desgaste durante o deslizamento mostram que o aumento da dureza do contra corpo não influencia na extensão

do regime de desgaste moderado e em alguns casos a perda de massa do pino foi maior para a condição de maior dureza de disco que na condição de menor dureza do contra corpo. Adicionalmente, a maior perda de massa do pino para a amostra com o disco de maior dureza não foi observada para a amostra com a presença dos debris. Este resultado pode ser atribuído à ação dos debris no meio interfacial que aumenta o fenômeno de deformação plástica da superfície, e leva a um aumento da severidade do desgaste.

A Tabela 4.6 apresenta os valores de coeficiente de desgaste do disco, com e sem a limpeza da pista de desgaste. Para os discos sem a limpeza da pista, com dureza de 435 HV, os valores apresentaram uma variação de duas ordens de grandeza para as forças aplicadas de 35 N para 70 N, o que sugere que a transição do regime de desgaste do disco ocorre entre essas forças. Com o aumento da dureza do disco para 530 HV (Tab. 4.6), a taxa de desgaste na força de 35 N apresenta um valor negativo, o que indica um ganho de massa do material. Esse ganho de massa pode ser atribuído à adesão e/ou oxidação da superfície do contra corpo durante o ensaio desgaste por deslizamento. Entre as forças de 70 e 140 N é possível observar que os valores da perda de massa variam da ordem de grande de 10^{-4} para 10^{-3} , o que sugere uma transição do regime de desgaste moderado para o regime severo. Nesse caso, novamente observa-se que o aumento da dureza do contra corpo influenciou na extensão do regime moderado de desgaste, o que aumenta a força de carregamento para ocorrer a transição do regime de desgaste.

Ainda na Tabela 4.6 a taxa de desgaste mostra os valores de coeficiente de desgaste para o disco com limpeza da pista de desgaste. O disco com dureza de 435 HV mostrou valores nas ordens de grandeza de 10^{-5} e 10^{-4} , o que sugere que não ocorre uma transição do regime de desgaste. Para o disco de 530 HV, os valores do coeficiente de desgaste também foram da ordem de 10^{-5} e 10^{-4} em todas as forças, o que também sugerem que a transição não ocorreu para o disco, permanecendo o regime moderado de desgaste.

Tabela 4.6 - Coeficiente de desgaste do disco para as duas durezas (435 e 530 HV) com e sem a presença dos debris no meio interfacial.

Força aplicada [N]	k (dureza de disco 435 HV, com debris)	k (dureza de disco 530HV, com debris)	k (dureza de disco 435 HV, sem debris)	k (dureza de disco 530 HV, sem debris)
5	2,35E ⁻⁴	2,35E ⁻⁴	2,47E ⁻⁴	2,72E ⁻⁴
10	1,90E ⁻⁴	5,87E ⁻⁴	9,79E ⁻⁵	6,67E ⁻⁵
35	5,46E ⁻⁴	-6,20E ⁻⁵	2,23E ⁻⁵	5,57E ⁻⁵
70	1,25E ⁻²	2,28E ⁻⁴	3,02E ⁻⁴	8,46E ⁻⁵
140	2,1E ⁻²	1,52E ⁻³	1,51E ⁻⁴	1,26E ⁻⁴

De acordo com os valores de perda de massa apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, foi possível observar que existem duas variáveis que atuam no processo desgaste por deslizamento, uma é dureza do disco e a outra é remoção dos debris do meio interfacial. Quando a dureza do disco é aumentada com presença dos debris de desgaste, este aumento da dureza contribui para a extensão da transição T_1 para maiores forças aplicadas. Quando as duas variáveis, a dureza e a limpeza da pista de desgaste foram combinadas, a remoção dos debris foi o fator dominante para determinar a transição, ainda que para o regime de desgaste moderado e a dureza não mostrou forte influência. A remoção dos debris durante o deslizamento resultou em uma menor taxa de desgaste dos materiais, sendo que apenas para a maior força (140N) foi evidenciada a transição do desgaste moderado para o desgaste severo para o pino de maior dureza.

4.3.2. *Análise da superfície de desgaste*

A morfologia das superfícies das amostras após os ensaios de desgaste por deslizamento foi analisada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com análise de EDS. Foram analisadas as amostras correspondentes às forças de 35 e 70 N para as duas condições de dureza (435 e 530HV) com e sem a presença dos debris durante o desgaste por deslizamento. Inicialmente serão apresentadas as imagens sem a remoção dos debris, para

as duas durezas de disco na força de 35N e em seguida serão apresentadas as imagens com a remoção dos debrís para as duas durezas do disco.

A Figura 4.12 (A) e (B) apresenta as imagens de MEV das superfícies do disco e do pino, respectivamente, com suas respectivas análises de EDS, após os ensaios de desgaste por deslizamento, na força de 35 N, para a condição experimental de menor dureza do disco (435 HV), com a presença dos debrís no meio interfacial. Nessa condição de força de 35 N, podemos observar que na superfície do disco, na Fig. 4.12 (A) há regiões típicas com deformação plástica e acúmulo de junções, sendo essas as características de um material que sofreu um desgaste severo. Em outras regiões distintas também foi observado a presença de pequenas partículas de desgaste, o que sugere a incrustação das partículas de desgaste na superfície de deslizamento.

A superfície do pino, na Fig. 4.12 (B) também apresentou acúmulo de deformação plástica, característica do desgaste severo. Na superfície do pino também foi observado em algumas regiões a presença do óxido de ferro, de acordo com as análises por EDS. Estas regiões oxidadas, similares às partículas de desgaste sugere que estas partículas foram aderidas na superfície do pino. Estas partículas de desgaste, inicialmente oxidadas, podem ocasionar deformação plástica durante o ensaio de desgaste por deslizamento, formando partículas abrasivas. O regime de desgaste dominante que atuou nessas condições de deslizamento foi o desgaste severo, caracterizado por deformação plástica e acúmulo de junções, observado nas superfícies de deslizamento. Nessas mesmas condições o desgaste severo também foi observado nos resultados obtidos de coeficiente de atrito e taxa de desgaste, mostrando a transição do regime moderado para o regime severo de desgaste discutido nas seções acima, neste capítulo.

Figura 4.12 – Microscopia Eletrônica de Varredura e análise de EDS das superfícies do disco e do pino após o desgaste por deslizamento, para a dureza de 435 HV, sem a remoção dos debris, na força de 35 N.

As Fig. 4.13 (A) e (B) mostram as morfologias das superfícies de desgaste do disco e do pino, respectivamente, com a presença dos debris de desgaste na condição em que foi empregada a maior dureza do contra corpo (530 HV), com a força de 35 N. Na superfície do disco, na Fig. 4.13 (A), é possível observar algumas marcas de retífica perpendiculares às marcas de deformação plástica e adesão o que indica que a severidade do desgaste não foi tão elevada comparando com as amostras para o disco de menor dureza da Fig. 4.12 (A). É possível observar regiões em que ocorreu deformação plástica e adesão e também a formação de óxido de ferro na superfície do disco, conforme as análises de EDS. A superfície do pino também apresenta regiões em que ocorreu deformação plástica e regiões mais escuras que

correspondem à formação do óxido de ferro. De acordo com os resultados de coeficiente de atrito e taxa de desgaste, nessa condição de força e dureza do contra corpo, o regime de desgaste ainda é considerado moderado.

Figura 4.13 – Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do disco e do pino após o desgaste por deslizamento, para a dureza de 530 HV, sem a remoção dos debrís, na força de 35 N.

A Figura 4.14 apresenta as micrografias com suas respectivas análises de EDS da superfície de desgaste do disco e do pino, na força de 35 N, sem a presença dos debrís no meio interfacial. Para o par de materiais com disco de menor dureza (435 HV), Fig. 4.14 (A) observa-se a presença de regiões escuras na superfície do disco, o que sugere a presença do óxido de ferro na superfície do material. É possível determinar com certeza que a limpeza da

pista de desgaste contribui na atuação do desgaste moderado e também na formação de um filme de óxido resultando em baixa taxa de desgaste. Os danos ocasionados na superfície, como, a deformação plástica e a adesão foram menores, em comparação aos observados para amostra com a presença dos debris da Fig.4.12 (A). Podemos observar também que a formação do filme de óxido de ferro na superfície do disco, pode ter induzido a um regime de desgaste oxidativo.

Figura 4.14 – Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do disco e do pino após o desgaste por deslizamento, para a dureza de 435 HV, com a remoção dos debris, na força de 35 N.

A Fig. 4.15 (A) e (B) apresenta as micrografias da superfície de desgaste das amostras, disco e pino e suas respectivas análises de EDS com a dureza do disco de 530 HV sem a presença dos debris no meio interfacial para a força de 35 N. Na superfície do disco pode-se

observar que há as marcas de retífica na superfície das amostras, juntamente com regiões oxidadas. A superfície do pino apresenta regiões com deformação plástica e também regiões mais escuras, o que indica a presença de óxido de ferro, conforme mostra a análise de EDS. De acordo com as análises das superfícies, a remoção dos debris durante o desgaste por deslizamento proporcionou menor deformação plástica e adesão, mesmo em baixa força (35 N), o que contribui para a formação do filme de óxido, mantendo o desgaste em regime moderado. Nesse caso também o desgaste é considerado moderado, de acordo com os resultados da perda de massa e coeficiente atrito, discutidos neste Cap. 4 seção 4.3.1 e 4.3.2.

Figura 4.15 – Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies do disco e do pino após o desgaste por deslizamento, para a dureza de 530 HV, com a remoção dos debris, na força de 35 N.

As imagens da superfície das amostras com os debris no meio interfacial para o disco de menor dureza (435 HV) e disco, em maiores forças (70 N) são apresentadas na Fig. 4.16 (A) e (B). As superfícies do disco e do pino apresentam um excesso de deformação plástica, crescimento de junções e adesão na superfície de deslizamento típico do regime severo de desgaste.

Para o par de materiais com o disco de maior dureza, nas superfícies da Fig. 4.16 (C) e (D), é possível observar que há um acúmulo de junções nas superfícies acompanhadas por regiões com a presença de óxido de ferro. O aumento da dureza do contra corpo diminuiu a severidade do desgaste com a redução da formação de deformação plástica e crescimento de junções na superfície do material. Nessa força (70 N) em que ocorreu a transição do regime de desgaste moderado para o regime severo mostra que tanto o mecanismo de desgaste oxidativo que representa o regime moderado de desgaste como o mecanismo adesivo que representa o regime severo de desgaste foram dominantes, isto é, ambos atuaram durante o desgaste.

Entretanto, com a remoção dos debris de desgaste, as imagens da Fig. 4.17 mostram a morfologia das superfícies das amostras com a remoção dos debris para a força de 70 N. Para o par com o disco de menor dureza, representados na Figura 4.17 (A) e (B). Podemos observar que tanto para a superfície do disco quanto para a do pino, há a presença de óxido de ferro em extensas regiões da amostra. Na superfície do pino ainda é possível observar a presença de regiões com deformação plástica, mas o mecanismo predominante de desgaste foi o mecanismo oxidativo, mantendo o regime moderado de desgaste.

Figura 4.16 - Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies após o desgaste por deslizamento, com os debris no meio interfacial, para a força de 70 N. (A e B) Par com o disco de menor dureza (435HV), (C e D) Par com o disco de maior dureza (530 HV).

As superfícies de desgaste para o par com o disco de maior dureza são apresentadas nas Fig. 4.17 (C) e (D). As micrografias mostram regiões com maior predominância de deformação plástica do que foi observado para as amostras com o par de menor dureza. Regiões com a presença de óxido de ferro também são visíveis, principalmente na superfície do pino. Com essas micrografias foi possível visualizar que a presença de óxido de ferro na superfície é mais acentuada para as amostras no par com menor dureza, e a deformação plástica no par com maior dureza. Esses resultados estão de acordo com os resultados de taxa de desgaste discutidos na seção 4.3.2, que apresentam maiores valores da perda de massa para o pino nas condições de maior dureza. O período de *running-in* observado nas curvas de coeficiente de atrito, nesta mesma condição de dureza de disco (530 HV), com a remoção dos debris (Fig. 4.7), agora pode ser explicado pela deformação plástica observada nas imagens

das superfícies do disco e do pino, pois o óxido de ferro na superfície pode ter sido formado após o período de *running-in*, no regime permanente de atrito, este argumento é atribuído ao óxido estar sobre as regiões na superfície deformadas plasticamente.

As micrografias mostram que tanto a variação da dureza do contra corpo, nos testes sem a remoção dos debrís, como a limpeza da pista de desgaste proporcionam a redução da deformação plástica, adesão, e proporcionam o aumento de regiões com a presença de óxido na superfície, mantendo o regime moderado de desgaste. Com a limpeza da pista, as superfícies de deslizamento apresentam regiões predominantes de óxido, indicando o mecanismo de desgaste oxidativo.

Figura 4.17 - Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies após o desgaste por deslizamento, sem os debrís no meio interfacial, para a força de 70 N. (A e B) Par com o disco de menor dureza (435HV), (C e D) Par com o disco de maior dureza (530 HV).

A predominância do regime de desgaste moderado com a remoção dos debris em todas as condições de força normal aplicada mostra que mesmo no desgaste a seco é possível obter baixos valores de coeficiente de atrito e de taxa de desgaste sem alterar as condições de trabalho. Ainda, dentro do limite de forças estudadas, os resultados mostram que quando as partículas de desgaste não estão presentes a resistência ao desgaste dos materiais mais moles é igual ou maior aos materiais de maior dureza.

4.3.3. Rugosidade da superfície após o desgaste por deslizamento

A Figura 4.18 mostra os valores médios das medidas de rugosidade quadrática média (R_q), da pista de desgaste após os ensaios de deslizamento para as duas durezas de disco (435 e 530 HV), sem a remoção dos debris de desgaste. Para as forças de 5 N e 10 N a rugosidade final apresenta valores próximos para as duas durezas de disco. Entretanto, nas forças maiores observou-se um aumento da rugosidade com o aumento da força. A rugosidade da superfície do disco de menor dureza, após os ensaios de desgaste, foi muito maior do que a rugosidade da superfície do disco de maior dureza. Este resultado sugere que para o disco de menor dureza ocorre um maior acúmulo de deformação plástica e adesão, típicos do desgaste severo. É importante observar que os valores médios de rugosidade, para as forças em que ocorreu a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo na força de 35 N para o disco de menor dureza e 70 N para o disco de maior dureza, apresentam valores próximos. Esse comportamento mostra que independente da força de transição, para o mesmo material com durezas diferentes, os valores de rugosidade tendem a ser parecidos. Esse mesmo efeito foi discutido para os valores de coeficiente de atrito e de perda de massa apresentados neste capítulo.

A Figura 4.19 mostra os valores de rugosidade da pista de desgaste nas duas condições de durezas de disco com a remoção dos debris. Nas forças de 5 e 10N a rugosidade final apresentou valores próximos para as duas durezas de disco (435 e 530 HV), o que mostra uma tendência em não aumento da rugosidade quando forças mais elevadas são aplicadas. Observa-se também que a rugosidade da superfície do disco com menor dureza (435HV) foi maior do que a rugosidade da superfície do disco com maior dureza (530HV), independente se houve

ou não a limpeza da superfície. Este resultado sugere que a superfície do disco de menor dureza sofreu mais adesão e deformação plástica, o que leva a um desgaste mais acentuado.

Figura 4.18 - Rugosidade média da trilha de desgaste do disco após o desgaste por deslizamento para as duas condições de dureza de disco (435 e 530 HV).

Figura 4.19 – Rugosidade média da trilha de desgaste do disco após desgaste por deslizamento para as amostras sem debris no meio interfacial, com as duas durezas de material (435 e 530 HV).

Os resultados para as medidas de rugosidade sem a remoção dos debrís mostra que no regime moderado de desgaste (forças de 5 e 10 N) os valores de rugosidade final são próximos para as duas durezas de disco. Quando a força foi aumentada a partir de 35 N ocorreu uma maior dispersão entre os valores de rugosidade para as duas durezas de disco. Este efeito mostra que o aumento da dureza do contra corpo, contribui para uma menor deformação plástica e adesão na superfície. Com a remoção dos debrís, esse efeito também é observado, onde o contra corpo com maior dureza apresentou menor rugosidade na superfície após o desgaste.

De acordo com os valores médios de rugosidade, pode-se dizer que há uma correlação entre a rugosidade final da trilha de desgaste com os regimes moderado/severo de desgaste. Os valores de rugosidade que correspondem ao regime moderado, de acordo com os valores obtidos de perda de massa, apresentam valores de até 4 μm . Valores acima representam o regime severo de desgaste, que correspondem aos valores de perda de massa.

4.4. Considerações finais

As conclusões para este capítulo 4, a partir dos resultados e discussões para os ensaios de desgaste por deslizamento são apresentadas abaixo:

- ❖ Sem a remoção dos debrís de desgaste, o aumento da dureza do contra corpo aumentou a força para qual ocorre à transição do regime do desgaste moderado para o severo, enquanto que com a remoção dos debrís a transição ocorreu em forças ainda maiores para o pino, e para o disco a transição não ocorreu, sendo que testes em forças maiores de 140 N são necessários para determinar a força de transição para os ensaios com a remoção dos debrís.
- ❖ Sem a remoção dos debrís, a variação da dureza do disco influencia nos valores de coeficiente de atrito. Para durezas menores do contra corpo os valores de coeficiente de atrito foram maiores do que para maiores durezas do contra corpo.
- ❖ Sem a remoção dos debrís, na força em que ocorreu a transição a presença de dois regimes de atrito foi evidenciada, independente da dureza do disco para o mesmo material. Com a limpeza da pista de desgaste, o coeficiente de atrito apresentou

valores baixos, aproximadamente entre 0,2 e 0,4 e não variou com a força normal aplicada, obedecendo à lei de *Amontons/Coulomb*. Nesse caso, é possível dizer que a determinação dessa lei de atrito não considerou os debris de desgaste, uma vez que o coeficiente de atrito foi independente da força normal aplicada;

- ❖ A morfologia das superfícies das amostras observadas por MEV após ensaios de desgaste por deslizamento, sem a remoção dos debris, mostra que a redução da dureza do contra corpo sugere um maior acúmulo de deformação plástica e adesão na superfície do disco e do pino. A rugosidade da superfície do disco também mostrou maiores valores com a menor dureza do contra corpo, sugerindo maior severidade no desgaste por deslizamento;
- ❖ As superfícies de desgaste após o desgaste por deslizamento mostraram que sem as partículas de desgaste a superfície apresentou menor deformação plástica e adesão, favorecendo a formação de óxido na superfície. A rugosidade da superfície do disco também foi menor, o que sugere menor deformação de superfície.

4.5. Referências

- ARCHARD, J. F.; HIRST, W. An Examination of a Mild Wear Process. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 238, n. 1215, p. 515–528, 1957.
- BARRAU, O. *et al.* Wear mechanisms and wear rate in a high temperature dry friction of AISI H11 tool steel: Influence of debris circulation. **Wear**, v. 263, n. 1-6, p. 160–168, 2007.
- BIAN, S.; MAJ, S.; BORLAND, D. W. The unlubricated sliding wear of steels: The role of the hardness of the friction pair. **Wear**, v. 166, n. 1, p. 1–5, 1993.
- BLAU, P. The significance and use of the friction coefficient. **Tribology International**, v. 34, p. 585–591, 2001.
- BLAU, P.-M. H. **Friction, lubrication and wear technology**. Vol. 18 ed. USA: ASM International, 1992.
- BORTOLETO, E. M. *et al.* Experimental and numerical analysis of dry contact in the pin on disc test. **Wear**, v. 301, n. 1-2, p. 19–26, 2013.
- HIRST, W.; LANCASTER, J. K. Surface Film Formation and Metallic Wear. **Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 9, p. 1057, 1956.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. re-edição ed. Cambridge: Butherworth Heinemann, 1992. p. 266
- KATO, H. Effects of supply of fine oxide particles onto rubbing steel surfaces on severe–mild wear transition and oxide film formation. **Tribology International**, v. 41, n. 8, p. 735–742, 2008.
- KATO, H.; KOMAI, K. Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces. **Wear**, v. 262, p. 36–41, 2007.
- LANCASTER, J. The influence of temperature on metallic wear. **Proceedings of the Physical Society. Section B**, v. 112, p. 112 – 118, 1957.
- LANCASTER, J. K. The formation of surface films at the transition between mild and severe metallic wear. **Proc. Roy. Soc., London, Series A**, v. A273, p. 250–264, 1962.
- LEITE, M. V. *et al.* Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel. **Wear**, v. 269, n. 5-6, p. 466–472, 2010.
- RIAHI, A. R.; ALPAS, A. T. Wear map for grey cast iron. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 401–409, 2003.

RIGNEY, D. A. The roles of hardness in the sliding behavior of materials. **Wear**, v. 175, p. 63–69, 1994.

SULLIVAN, J.; HODGSON, S. A study of mild oxidational wear for conditions of low load and speed. **Wear**, v. 121, p. 95–106, 1988.

VIÁFARA, C. C. **Transição no regime de desgaste por deslizamento dos aços: uma abordagem termodinâmica**, Universidade de São Paulo, 2010.

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, p. 1689–1700, 2011.

VIÁFARA, C.; SINATORA, A. Influence of hardness of the harder body on wear regime transition in a sliding pair of steels. **Wear**, v. 267, p. 425–432, 2009.

WANG, S. *et al.* Mild-to-severe wear transition and transition region of oxidative wear in steels. **Wear**, v. 306, p. 311–320, 2012.

WELSH, N. The dry wear of steels II. Interpretation and special features. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 257, p. 51–70, 1965.

WELSH, N. C. The dry wear of steels I. The general pattern of behaviour. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 257, n. 1077, p. 31–50, 1965.

CAPÍTULO 5

Avaliação da transição do regime de desgaste sob o regime de lubrificação limítrofe

5.1. Introdução

A lubrificação em regime limítrofe é o modo de lubrificação que depende tanto da ação de uma camada do filme lubrificante adsorvido fisicamente quanto do produto de reação química formado entre as superfícies de contato. A lubrificação limítrofe é comum em muitos sistemas de engenharia mecânica como anel-camisa em motores de combustão interna, êmbolo-camisa, sistema sede-válvula, anéis de pistão, rolamentos e também em sistemas biológicos como as articulações acetábulo-cabeça de fêmur ou em implantes destas articulações (Hsu and Gates, 2005).

Em virtude das várias aplicações de materiais metálicos na indústria que envolvem contato entre as superfícies em deslizamento ocasionando o desgaste, vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de compreender os mecanismos de desgaste e as reações químicas envolvidas entre o lubrificante e a superfície metálica nas condições de lubrificação limítrofe. Trabalhos da literatura (Biresaw *et al.*, 2002; Blencoe and Williams, 1997; Bowden, F. P., and Tabor, 1950) observaram que as reações formadas na superfície durante o desgaste lubrificado podem causar efeito nas propriedades tribológicas do aditivo lubrificante. Alguns dos aditivos comumente utilizados como lubrificantes que atuam em regime de lubrificação limítrofe (*e.g.* modificadores de atrito) são moléculas de cadeias longas, com um grupo terminal polar, tipicamente composta de ácidos graxos, alcoóis ou amidas (Bowden, Gregory and Tabor, 1945; Bowden, F. P., and Tabor, 1950; Jahanmir, 1985; Studt, 1989). Bowden e Tabor (Bowden, F. P., Tabor, 1950) estudaram a estrutura molecular dos aditivos lubrificantes a base de ácidos graxos, alcoóis e amidas e puderam observar que para as moléculas do ácido graxo, inicialmente dispersas em solução de óleo, eram adsorvidas na superfície metálica formando uma barreira molecular, e que esta barreira reduz o contato entre o corpo e o contra corpo. A partir das observações propostas pelos autores, outros trabalhos na literatura sugeriram um mecanismo de adsorção das moléculas na superfície metálica, com a formação

de um filme tribológico a partir de reações químicas entre a superfície metálica e o aditivo lubrificante (Bigelow, Glass and Zisman, 1947; Bigelow, Pickett and Zisman, 1946; Bowden, Gregory and Tabor, 1945; Hardy and Doubleday, 1922; Jahanmir, 1985; Jahanmir, S., Suh, N.P., Abrahamson, 1974; Sahoo and Biswas, 2009; Studt, 1981, 1989).

Do ponto de vista tribológico, é necessário analisar separadamente as diferentes mudanças que ocorrem durante o desgaste por deslizamento, desde efeitos mecânicos em macro e em micro escala, efeitos químicos e transferência de material, para uma melhor compreensão das interações que ocorrem. Além disso, devido aos tribofilmes apresentarem a espessura em escala nanométrica, algumas ferramentas analíticas de análise de superfície com grande sensibilidade são necessárias para a análise dos fenômenos de desgaste. Dentre as técnicas de análise de superfície, destacamos a espectroscopia Raman que aparece como um método de análise adequado para identificar desde a formação de camadas oxidadas até a formação de novas fases orgânicas (Faria, D.L.A De; Silva, S.V; Oliveira, 1997; Schöfer *et al.*, 2001; Thierry, Persson and Leygraf, 1991).

Os mecanismos de formação do tribofilme, durante o contato lubrificado, pelo aditivo de lubrificante, o ácido esteárico em solução no óleo base e óleo éster e a resposta dada em coeficiente de atrito ainda não são bem claras, e poucos estudos são encontrados na literatura até o momento que abordam este tópico. Este capítulo 5 apresenta os resultados dos mecanismos de formação do tribofilme, em regime limítrofe/quase seco, com o objetivo de mostrar de uma forma mais clara os mecanismos de desgaste que envolve o regime de lubrificação limítrofe.

5.2. Procedimento experimental

5.2.1. Desenvolvimento dos ensaios experimentais

Os ensaios de desgaste por deslizamento lubrificado foram realizados na configuração pino contra disco, empregando o mesmo equipamento (tribômetro) utilizado nos ensaios de desgaste a seco, conforme descrito anteriormente no Cap. 4. A aplicação da carga foi realizada por peso morto, sendo que os limites de carga do equipamento variaram de 7,5 a 340 N.

5.2.2. Materiais empregados e parâmetros de ensaio

Os materiais empregados neste trabalho foram os seguintes: disco de aço AISI H13 com dureza de 530 HV e pino de AISI 4140 com dureza de 435HV. A composição química dos aços foi apresentada nos materiais e métodos do Capítulo 4.

Os discos foram lubrificados a partir de uma mistura de dois óleos básicos, o óleo mineral e o óleo éster, este último em uma concentração fixa de 22% em massa, ambos fornecidos pela Petrobrás. A mistura com o óleo básico éster foi realizada para aumentar a polaridade do óleo base mineral, de forma a dissolver o aditivo lubrificante (ácido esteárico).

O aditivo lubrificante empregado neste trabalho foi o ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), sendo este um ácido graxo saturado. A escolha desse aditivo como lubrificante foi em virtude de ele apresentar uma elevada lubricidade e, também, devido às suas características de resistência a temperatura. Os ácidos graxos apresentam temperatura de degradação elevada (temperatura de ruptura da estrutura molecular), sendo estas acima da sua temperatura de fusão. Por exemplo, o ácido esteárico apresenta uma temperatura de transição próxima de 145 °C, e seu ponto de fusão de 69,6 °C (Bowden, Gregory and Tabor, 1945).

A concentração de 22 % (em massa) do óleo éster em óleo base foi a concentração mínima para a dissolução da máxima concentração do aditivo lubrificante utilizada, que foi de 0,5 % (em massa). Para os ensaios tribológicos, a concentração do ácido esteárico utilizada na solução do óleo variou entre 0,001% a 0,5% em massa. A composição química e a estrutura molecular dos óleos lubrificantes e do aditivo estão ilustradas na Fig. 5.1.

Figura 5.1 – Composição química e estrutural dos óleos lubrificantes, o óleo éster, óleo mineral e do aditivo lubrificante, o ácido esteárico.

Como os ensaios foram realizados em regime de lubrificação limítrofe, para obter um filme de lubrificante em regime “limítrofe/quase seco”, os discos foram lubrificados de modo a obter um filme fino de óleo na superfície, isto é, deixar a superfície lubrificada “quase seca”. Primeiramente a solução foi preparada com a mistura dos óleos básicos e em seguida o ácido esteárico foi diluído em sua concentração adequada, com variação do peso em massa de 0,001% a 0,5%. Após a mistura, a solução de óleo/aditivo foi homogeneizada em um agitador magnético por 15 min em temperatura ambiente, para a completa dissolução do aditivo lubrificante no óleo. Em seguida, os discos foram imersos na solução do lubrificante durante o tempo de 1min. Após a imersão, os discos foram retirados da solução e pendurados para a retirada do excesso do óleo durante 12 h em temperatura ambiente, e umidade realativa controlada, entre 40-50%. A Fig. 5.2 mostra o detalhe do procedimento de lubrificação dos discos. Após o procedimento os ensaios de desgaste foram realizados em todas as amostras.

Figura 5.2 – Processo de lubrificação dos discos em regime de lubrificação limítrofe.

5.2.3. Caracterização da superfície das amostras

As análises da morfologia das superfícies das amostras após o desgaste por deslizamento foram realizadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com um microscópio modelo *Jeol*, disponível no *Laboaratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)*, de Grenoble – France

As fases orgânicas e óxidas presentes na superfície do material após o ensaio de desgaste por deslizamento foram analisadas em parceria com o mesmo laboratório citado acima, empregando a técnica de espectroscopia Raman, com um espectrômetro modelo *Renishaw in Via* com um software acoplado, o *Wire 3.4*.

5.2.4. Espectroscopia Raman

As superfícies de desgaste foram analisadas pela técnica de espectroscopia Raman com o comprimento de onda de 785 nm. O feixe de laser foi focalizado na amostra com um microscópio óptico, com uma lente de aumento de 50 x. A potência do laser foi mantida sempre inferior a 5 mW para evitar a transformação das fases e degradação dos compostos orgânicos, de acordo com os ensaios realizados. O tempo de exposição foi de cerca de 100 s. A faixa do comprimento de onda analisado foi entre 100 e 4000 cm^{-1} , permitindo nesse intervalo de bandas a identificação de ambas as fases, orgânicas e óxidas. Outro ponto importante da análise por espectroscopia Raman é que a análise é pontual, sendo que cada ponto abrange uma região de aproximadamente $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Dessa forma, as superfícies das amostras foram analisadas em diferentes pontos da superfície de desgaste. Os parâmetros de Espectroscopia Raman foram determinados conforme descrição a seguir.

5.2.5. Determinação da potência do laser na espectroscopia Raman

Antes do início das análises das amostras, foi necessário realizar alguns testes para adequar alguns aspectos e condições de análise da técnica de espectroscopia Raman para o trabalho proposto. A intensidade da potência do laser direcionado sobre a amostra é um fator muito importante e foi avaliado para cada tipo de amostra. Por exemplo, o laser com uma

potência incidente de 10 mW focado em um diâmetro amostral de 1 μm , induz uma radiação sobre a superfície da amostra com uma densidade de potência de cerca de 10^{11} W/m^2 . Isto sugere que é necessário considerar o aquecimento gerado na superfície do material induzido pela luz do laser incidente, podendo ocorrer transformação de fases na região analisada, dependendo do material. (Faria, D.L.A De; Silva, S.V; Oliveira, 1997) estudaram o efeito do laser sobre compostos de óxido de ferro da wustita, derivada do óxido de ferro, FeO. De acordo com os autores ocorre uma mudança estrutural da wustita em hematita (Fe_2O_3), com uma potência do laser de 7 mW, em apenas 3 s de radiação. Os autores mostraram também que a magnetita (Fe_3O_4) pode ser transformada de acordo com as seguintes reações:

O trabalho de (Bersani, Lottici and Montenero, 1999) também avaliou o efeito da variação da potência do laser sobre o óxido de magnetita. Os autores verificaram que a magnetita pode ser transformada em hematita sem a formação da fase gama - magmita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), fase intermediária entre as fases de magnetita e hematita. Esse fenômeno ocorre devido ao aquecimento elevado da região analisada. Os resultados indicam que para a determinação da potência do laser deve-se considerar os aspectos como o material utilizado, a morfologia e a textura da superfície das amostras empregadas.

No presente trabalho, foram obtidos resultados similares aos relatados na literatura, tanto para a formação dos óxidos de ferro, quanto para as fases orgânicas do óleo presente na superfície da amostra. A Fig. 5.3 mostra o efeito da intensidade do laser aplicado sobre a superfície, na trilha de desgaste. O espectro da Fig. 5.3 (a) apresenta a análise do espectro Raman normal da superfície com intensidade do laser de 1 mW. É possível observar a presença da fase magnetita com maior intensidade no comprimento de onda próximo a 669 cm^{-1} . Em 542 e 303 cm^{-1} também observa-se a fase magnetita em suas bandas secundárias, de menor intensidade. Com o aumento da potência do laser de 1 para 5 ou 10 mW (Fig. 5.3 (b) e (c)) os espectros mostram claramente a transformação da fase magnetita para a fase hematita, com intensidade elevada. Podemos observar também o surgimento de um pico no

comprimento de onda próximo de 1600 cm^{-1} que pode ser atribuída a estrutura desordenada do carbono.

Figura 5.3 – Espectro Raman mostrando a influência da potência do laser e do tempo sobre a amostra.

Além da potência do laser, o tempo de radiação também influencia na transformação das fases, sendo que maiores tempos de exposição contribuem para a transformação das fases, conforme o espectro observado na Fig. 5.3 (d), em que ocorre a formação da fase de hematita e um aumento da intensidade da banda correspondente à estrutura do carbono desordenado.

A escolha do comprimento de onda do laser também é um fator importante para a análise por Raman. Alguns materiais apresentam o efeito de fotoluminescência. No processo de fotoluminescência a luz incide sobre um meio, onde esta é absorvida gerando um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação (Nakamoto and Brown, 2003). A foto-excitação faz com que os elétrons do material sofram transições para estados excitados com energias maiores que as dos estados de equilíbrio. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é expelido do material e pode incluir a emissão de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo. Compostos orgânicos, como por exemplo os óleos, apresentam esse efeito de

fotoluminescência ao serem analisados em comprimentos de onda de 530 nm ou menos, sendo este visível no comprimento de onda do laser de 785 nm, portanto, o comprimento de onda para os quais se buscou a presença de fases orgânicas e óxidas.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Avaliação do coeficiente de atrito

A Fig. 5.4 mostra as curvas de coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento para as amostras lubrificadas para os primeiros 600 s de ensaio, com a variação da concentração do aditivo de 0,001% a 0,5%. Estes ensaios foram realizados para avaliar o período de *running-in* e a ação do aditivo lubrificante nos tempos iniciais do ensaio. A Fig. 5.4 (A) mostra que para as curvas do coeficiente de atrito nos ensaios com a força de 10 N, para os primeiros 600 s de deslizamento, não apresentam variação no período de *running-in*. Este comportamento sugere que não ocorreram mudanças nas asperezas de contato na superfície de deslizamento. Entretanto, os valores de coeficiente de atrito observados nesta condição de força normal apresentam valores próximos aos valores de coeficiente de atrito obtidos nos ensaios a seco (discutidos no Cap. 4), sendo estes considerados elevados para o atrito lubrificado no regime de lubrificação limítrofe. Observa-se também que para as maiores concentrações de aditivo lubrificante, 0,1 e 0,5% foram obtidos os menores valores de coeficiente de atrito. Já para as concentrações de aditivo de 0,001, 0,01 e 0,05% não foi observada uma correlação com o aumento da concentração de aditivo.

Com o aumento da força normal aplicada para os ensaios realizados com 35 N na Fig. 5.4(B), observa-se que em todas as concentrações de aditivo, o coeficiente de atrito foi menor do que o observado nos ensaios com 10 N, mostrando uma redução do coeficiente de atrito com o aumento da força normal aplicada. Para o aumento da concentração de aditivo até 0,05% novamente não foi observada uma correlação. Entretanto para as concentrações a partir de 0,1% ocorreu uma redução do coeficiente de atrito com o aumento da concentração de aditivo. Da mesma forma como foi observado na força de 10 N, em 35 N não foram observados períodos de *running-in*. Para a força de 70 N, Fig.5.4(C), os coeficientes de atrito são menores que nos ensaios realizados com 35 N. Para a força de 140 N Fig. 5.3(D), o coeficiente de atrito foi menor que nos ensaios com 70 N e foi observado o período de

running-in nos primeiros 50 s de ensaio para todas as concentrações de aditivos o que também ocorreu nos ensaios realizados com 240 N.

Os valores médios de coeficiente de atrito, no tempo total de 600 s de ensaio, são mostrados na Fig. 5.4(F). É possível observar pelo gráfico que ocorre uma diminuição do coeficiente de atrito médio, com o aumento da força normal aplicada e, também, com o aumento da concentração de aditivo a partir da concentração de 0,1%. Para as menores concentrações observa-se que o aumento da concentração de aditivo não tem influência na redução do coeficiente de atrito, ou seja, não há uma correlação de redução do coeficiente de atrito com o aumento da concentração de aditivo lubrificante. A dispersão entre os valores médios de coeficiente de atrito observados foi menor quando maiores forças de contato foram aplicadas. Este comportamento sugere que o efeito da concentração do aditivo, para as maiores concentrações, 0,1 e 0,5% é mais atuante nas baixas forças aplicadas, enquanto que o efeito da força é mais expressivo nas elevadas pressões de contato. Assim, tanto a força, como a concentração do aditivo, são importantes para a redução do coeficiente de atrito.

Adicionalmente, no tempo de deslizamento de até 600 s foi observado que o coeficiente de atrito manteve-se constante em função do tempo exceto para as duas maiores forças normais estudadas. Na força de 240 N, para a concentração de 0,001% observa-se que a partir de 500 s o coeficiente de atrito apresenta oscilações e tem uma tendência em aumentar com o tempo de deslizamento.

As curvas do coeficiente de atrito para o tempo total de deslizamento de 0 a 3600 s são mostradas na Fig. 5.5. Conforme a Fig.5.5 (A) na força de 10 N os ensaios geraram coeficientes de atrito aproximadamente constantes com o tempo e o aumento da concentração de aditivo de 0,001% a 0,5% levou a uma redução de até aproximadamente 50% do valor do coeficiente de atrito. Nos ensaios com a força normal de 35N, Fig. 5.5 (B), o coeficiente de atrito diminuiu em relação à força aplicada de 10 N (Fig. 5.5(A)). Este efeito também foi observado nos ensaios realizados com 70N, na Fig. 5.5 (C). Observa-se, também, que nas forças de 10, 35 e 70 N (Fig. 5.5 (A), (B), e (C)) o coeficiente de atrito foi aproximadamente constante em função do tempo de deslizamento, o que sugere a ação do aditivo lubrificante nestas condições de trabalho.

Figura 5.4 – Coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento, para as concentrações de aditivo de 0,001 % a 0,5 %: (A) na força de 10 N, (B) na força de 35 N, (C) na força de 70 N, (D) na força de 140 N, (E) na força de 240 N e (F) valores médios em todas as concentrações de aditivo e forças aplicadas.

A Figura 5.5(D) mostra as curvas de coeficiente de atrito nos ensaios com 140 N para uma hora de ensaio. Pode-se observar que as curvas de coeficiente de atrito não são constantes durante todo o tempo de ensaio. Nas concentrações de 0,001% e 0,05% as curvas apresentam um repentino aumento do coeficiente de atrito após aproximadamente 1800 s, sugerindo a falha do filme lubrificante. Com os resultados obtidos em concentrações do aditivo tão baixas, isto é, 0,001 a 0,05%, pode-se supor que o filme formado pelo aditivo não é homogêneo e portanto as falhas podem ser mais frequentes. Nas concentrações de 0,01 e 0,1 % as curvas apresentam uma sensível oscilação do coeficiente de atrito após aproximadamente os 1800 s e 3000 s de deslizamento, respectivamente. Finalmente, para a concentração de 0,5% de aditivo, o coeficiente de atrito foi constante durante todo o tempo de deslizamento.

Nos ensaios com a força normal de 240 N, na Fig. 5.5 (E), as curvas apresentam um repentino aumento do coeficiente de atrito a partir de aproximadamente 1200 s de ensaio, para a menor concentração de aditivo (0,001%). Com o aumento da concentração do aditivo lubrificante, a variação do coeficiente de atrito ocorreu em tempos maiores, exceto para a concentração de aditivo de 0,05%, o que sugere que o aumento da concentração de aditivo contribui para o aumento do tempo de ação do filme sobre a superfície para as outras concentrações de aditivo lubrificante. Para a concentração de 0,5% o coeficiente de atrito não sofreu aumento brusco, mas é possível observar pequenas oscilações durante o período de deslizamento. Observa-se também que as curvas de coeficiente de atrito sofreram sensíveis oscilações antes do aumento elevado dos valores de coeficiente de atrito, o que sugere uma possível ruptura das moléculas do filme formado pelo aditivo lubrificante causado provavelmente pela irregularidade do movimento de *stick-slip*, que pode ter conduzido a falhas no filme lubrificante levando a um aumento do coeficiente de atrito (Jahanmir, 1985).

A redução do coeficiente de atrito com o aumento da força normal aplicada também foi observada por (Sahoo and Biswas, 2009). Entretanto os autores observaram esse comportamento para o ácido esteárico puro, sem a presença do óleo lubrificante. Neste caso, os autores descrevem apenas que o aumento repentino do coeficiente de atrito, após um determinado tempo de deslizamento, é devido à remoção das camadas aderidas na superfície. Aqui neste trabalho a falha do aditivo lubrificante é observada quando ocorre tanto a variação da força aplicada como a concentração do aditivo. Para os ensaios realizados na maior

concentração do aditivo, 0,5%, o filme lubrificante não apresenta falha até a força de 240 N, ao contrário do que foi observado nas menores concentrações, de 0,001 a 0,1%. Portanto, pode-se concluir que o filme formado pelo ácido esteárico, usado como aditivo, na concentração de 0,5% e com aplicação de uma força de 240 N é provavelmente uma condição favorável para aplicação prática. Esse comportamento também foi observado por (Nehme, Mourhatch and Aswath, 2010), que avaliaram a quantidade de óleo adicionada à superfície de contato. Os autores mostraram que o aumento da quantidade de óleo em regime limítrofe, favorece uma região estável de deslizamento mesmo em forças de contato elevadas. Bowden e Tabor (Bowden, F. P., and Tabor, 1950) também observaram que o efeito da adição de camadas do aditivo aumenta o tempo de ação sobre a superfície.

O comportamento do coeficiente de atrito em função da força normal aplicada mostra que o coeficiente de atrito depende fortemente da força normal aplicada e das maiores concentrações de aditivo adicionado ao óleo lubrificante. O aumento da força proporciona menores valores de coeficiente de atrito, enquanto que o aumento da concentração do aditivo, a partir da concentração de 0,1% também reduz o coeficiente de atrito e mantém a estabilidade do filme lubrificante em função do tempo de deslizamento.

Os resultados obtidos empregando o ácido esteárico como redutor de atrito mostrou que os valores de coeficiente de atrito, para as condições de maiores forças aplicadas, estão próximos aos valores descritos na literatura ($\sim 0,2 - 0,3$), onde os ácidos graxos são descritos como bons redutores de atrito em superfícies metálicas no regime de lubrificação limítrofe (Bowden, Gregory and Tabor, 1945; Hardy, W.B.; Doubleday, 1922; Lundgren *et al.*, 2008; Sahoo and Biswas, 2009; Simič and Kalin, 2013; Studt, 1981). Além disso, observou-se que para a concentração de 0,1% do ácido esteárico os valores de coeficiente de atrito foram muito próximos aos valores obtidos para a concentração de 0,5%. Para a concentração de 0,5% foi possível obter um valor constante de coeficiente de atrito, sugerindo que uma quantidade maior de moléculas é necessária para manter o filme lubrificante estável em função do tempo de deslizamento. Esses resultados mostram que o aumento da força normal aplicada ajuda a reduzir o coeficiente de atrito, mas é necessária uma concentração mínima do aditivo para manter o baixo coeficiente de atrito com um maior período de deslizamento (Cann and Cameron, 1984; Nehme, Mourhatch and Aswath, 2010).

Adicionalmente, os menores valores de coeficiente de atrito obtidos para as maiores concentrações de aditivo, 0,1 e 0,5% e em elevadas forças de contato sugere uma relação direta com o mecanismo de adsorção do ácido esteárico na superfície metálica. O trabalho realizado por (Trindade, 2014) mostrou que para o aditivo lubrificante, o dialquilditiocarbamato de molibdênio, é necessário um tempo mínimo para que ocorra a adsorção na superfície e que o aditivo inicie a ação de redução do atrito, diferente dos resultados obtidos neste trabalho, onde a ativação do mecanismo de adsorção não é dependente do tempo, uma vez que o coeficiente de atrito não varia em função do tempo de deslizamento desde o início do ensaio, comportamento esse também observado por Sahoo e Biswas (Sahoo and Biswas, 2009) para o mesmo ácido esteárico disperso em n-hexadecano. Os autores mostraram que quando a superfície foi lubrificada apenas com o ácido esteárico, sem o óleo base, o comportamento do coeficiente de atrito foi semelhante ao encontrado no presente trabalho, onde o aumento da força causa a redução do coeficiente de atrito.

Os valores médios de coeficiente de atrito obtidos durante os 3600 s de ensaio em todas as concentrações do aditivo são mostrados na Fig. 5.5(F). Observa-se, inicialmente, que os valores para as menores forças são elevados, e com o aumento da força normal ocorre uma redução considerável do coeficiente de atrito até a força de 70 N. Após esta força, em 140 e 240 N os valores médios tendem a aumentar e é possível observar que a dispersão dos valores médios de coeficiente de atrito são maiores do que foi observado para menores tempos de deslizamento (600 s). Este aumento na dispersão e dos valores médios está relacionado com a falha do filme lubrificante.

Figura 5.5 – Coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento de 3600 s, nas concentrações de aditivo, o ácido esteárico, de 0,001% a 0,5%: (a) na força de 10 N, (b) na força de 35 N, (c) na força de 70 N, (d) na força de 140 N, (e) na força de 240 N e (f) em todas as concentrações de aditivo e forças aplicadas.

A redução do coeficiente de atrito com o aumento da força normal aplicada pode ser explicada pela remoção do filme superficial composto naturalmente por óxidos e hidróxidos,

expondo o metal nascente da superfície metálica e possibilitando a formação de reações químicas entre o aditivo lubrificante, o ácido esteárico, com os átomos de metais reativos Fe^+ (Mori, 1987; Simič and Kalin, 2013). De acordo com Sahoo e Biswas (Sahoo and Biswas, 2009) a adsorção espontânea dos ácidos graxos de longas cadeias sobre a superfície metálica ocorre por reações do tipo ácido - base entre o ânion carboxilato e os cátions expostos na superfície do metal. Quando o ácido graxo está em contato com a “zona ativa” as reações do tipo ácido – base são formadas rapidamente com a superfície metálica.

Os ânions carboxilatos podem se adsorver na superfície metálica por meio de dois mecanismos (Figura 5.6), de modo simétrico, onde dois átomos de oxigênio do ácido graxo (RCOOH) podem formar ligações com o metal da superfície, ou assimetricamente, onde apenas um átomo de oxigênio se liga com o metal e a ligação C=O permanece inalterada (Sahoo and Biswas, 2009). Outra contribuição seria a redução do coeficiente de atrito com o aumento da força normal aplicada que pode estar associada com o aumento da temperatura, responsável pela ativação térmica das reações de adsorção (Simič and Kalin, 2013).

Figura 5.6 – Mecanismos de adsorção, simétrico e assimétrico, dos ácidos graxos sobre a superfície de aço.

Fonte: Traduzido de (Sahoo and Biswas, 2009).

De acordo com (Michael, Rabinowicz and Iwasa, 1996) as elevadas pressões de contato envolvem o aumento da temperatura na região de contato, conhecidas como *flashes* de temperatura que ocorrem geralmente nos picos das asperezas. Esse efeito térmico pode aumentar a mobilidade das moléculas do aditivo lubrificante acelerando o mecanismo de adsorção das moléculas próximas às asperezas e a formação do filme adsorvido o que diminui as tensões de cisalhamento (Kalin and Gutierrez Mora, 2011; Kalin, M., Roman, E., and Vižintin, 2007; Philippon and Barros-Bouchet, 2011). A eficiência dos compostos polares, com características lubrificantes, como os ácidos graxos redutores de atrito, depositados em monocamadas ou em solução apresentam uma temperatura crítica característica para obter boa lubrificação, sendo estes dependentes da temperatura do sistema de operação (Bowden, Gregory and Tabor, 1945; Bowden, F. P., and Tabor, 1950; Jahanmir, 1985; Kalin and Gutierrez Mora, 2011; Kalin, M., Roman, E., and Vižintin, 2007).

A Fig.5.7 mostra os possíveis mecanismos que podem ocorrer pelo efeito do aumento da temperatura e também durante o tribocontato (Simič and Kalin, 2013). Primeiramente, em condições estáticas (Fig. 5.7 (a)), a superfície do metal que está exposta à atmosfera ambiente e umidade está constantemente coberta de óxidos e hidróxidos (Tingle, 1950), o que pode interferir na adsorção dos ácidos graxos com as moléculas da superfície de contato.

Quando as moléculas do ácido graxo estão sobre a superfície metálica em temperatura ambiente, estas moléculas são adsorvidas por ligações de hidrogênio com os óxidos e hidróxidos, conforme a Fig. 5.7 b (2a). Adicionalmente, quando há a presença de sítios ativos na superfície as moléculas do ácido graxo podem se dissociar a um ânion carboxilato (-R-COO^-) e um próton (H^+), formando ligações químicas com os átomos de ferro da superfície. Esta ligação ocorre entre ânion carboxilato e o átomo de ferro, formando o carboxilato de ferro (Fig. 5.7 b (2b)). Com o aumento da temperatura, acima de 80 °C, por exemplo, na Fig. 5.7 (c), onde há uma melhor mobilidade das moléculas dos ácidos graxos e ocorre o favorecimento da adsorção. O efeito da temperatura é limitado, pois a quantidade de sítios adsorvidos livres na superfície do metal é menor do que a taxa de adsorção em elevadas temperaturas (Simič and Kalin, 2013).

Figura 5.7 - Representação esquemática da adsorção do ácido graxo na superfície metálica. Na situação inicial a superfície está parcialmente coberta com óxidos e hidróxidos devido à exposição do ar ambiente (a). À 25°C, as moléculas do ácido graxo formam ligações de hidrogênio com a superfície metálica e óxidos/hidróxidos pelo mecanismo de fisissorção. Algumas moléculas podem ser quimissorvidas formando íons carboxilatos (b). Em 80°C, o aumento da temperatura aumenta a adsorção química e física (c). O deslizamento entre as superfícies induz o mecanismo de quimissorção e a formação do carboxilato de ferro que afetam as propriedades tribológicas (d).

Fonte: Adaptada de (Simič and Kalin, 2013).

Fischer, *et. al.* (Fischer, Hu and Hsu, 1997) investigaram as reações triboquímicas e termoquímicas dos ácidos graxos em condições de lubrificação limítrofe e mostraram uma diferença entre essas reações. Os autores mostraram que a adsorção das moléculas do ácido graxo ocorre por reações chamadas de triboquímicas, reações estas que dependem do efeito mecânico gerado pelo deslizamento entre as superfícies para que ocorram as reações. Adicionalmente, o trabalho mostra que o aquecimento gerado pelos *flashes* de temperatura

não iniciam as reações químicas devido ao curto tempo de aquecimento (Fischer, Hu and Hsu, 1997).

A figura 5.8 mostra o gráfico com o tempo para a falha do filme lubrificante adsorvido (aumento brusco do coeficiente de atrito) para as forças de 140 e 240 N. O tempo de falha tem uma tendência geral para diminuir com o aumento da força normal. Já com o aumento da concentração de aditivo, para as concentrações de 0,001, 0,01 e 0,1% observa-se uma tendência em ocorrer a falha com o aumento da concentração do aditivo. O efeito da força normal ocorreu para as três concentrações de aditivos enquanto que o efeito do aumento da concentração de aditivo não teve um comportamento monotônico para a concentração de 0,05% de aditivo. Esse resultado não pode ser explicado.

Figura 5.8 – Tempo aproximado em que ocorreu a falha do coeficiente de atrito em função da concentração de aditivo de lubrificante, para as forças de 140 e 240 N.

5.3.2. Taxa de desgaste

A Fig. 5.9 (a) mostra os valores da perda de massa do disco em função da concentração do aditivo. Todos os valores estão na mesma ordem de grandeza, entre 1×10^{-3} e 1×10^{-2} mg/m, exceto para a menor concentração de aditivo, 0,001% e maior força normal

aplicada, 240N, em que a perda de massa do disco foi duas ordens de grandeza maior, caracterizando o regime de desgaste severo. É importante ressaltar que na força de 140N, a perda de massa para a concentração de 0,5% não aparece, devido ao eixo da ordenada do gráfico estar em escala logarítmica e o valor ser negativo (-0.00583 mg/m). Observa-se também que o valor de perda de massa do disco, na maior concentração do aditivo (0,5%), manteve-se constante com o aumento da força normal aplicada. Para as concentrações do aditivo lubrificante de 0,001% a 0,1% os valores das perdas de massa mostraram-se dispersos, o que sugere uma mudança do mecanismo de desgaste na superfície de deslizamento após a quebra do filme lubrificante, observado nas curvas do coeficiente de atrito. Mesmo com a dispersão dos valores de perda de massa, a transição do regime do desgaste moderado para o regime severo foi observada apenas na força de 240N, para a concentração de 0,001%. Para as outras concentrações de aditivo lubrificante e condições de força normal não foram observadas transições.

A variação de massa do pino em função da força normal aplicada pode ser observada na Fig. 5.9 (b). É possível observar que as perdas de massa do pino são diferentes das perdas de massa observadas para o disco. No pino, a perda de massa apresenta um aumento quando a força normal aplicada é aumentada, enquanto que as perdas de massa observadas no disco estão na mesma ordem de grandeza em todas as condições de força normal. Os valores de perda de massa do pino mostram uma variação de três ordens de grandeza, com o aumento da força normal aplicada, de 10 a 240N, para as menores concentrações do aditivo, de 0,001% a 0,05%. Essa variação da perda de massa sugere que as menores forças representam o regime moderado de desgaste e as maiores forças, 140 e 240 N o regime severo de desgaste. Para a concentração de 0,5% não ocorre a transição do regime de desgaste moderado para o regime severo. Na concentração de 0,1%, a transição é observada na passagem da força de 140 para 240N. Para as outras concentrações, de 0,001% a 0,05%, a transição é observada na passagem da força de 70 para 140 N.

Figura 5.9 – Perda de massa em função da força normal aplicada, nas concentrações de aditivo de 0,001% a 0,5% (a) do disco, (b) do pino.

Os maiores valores de perda de massa do pino em relação aos valores de perda de massa do disco sugere que o pino está em contato permanente com o disco durante todo o tempo de deslizamento, e com o aumento da força a superfície do pino sofre maior deformação plástica na superfície durante o deslizamento, enquanto que o disco está em contato intermitente, e, portanto a perda de massa é menor, mesmo com a falha do filme lubrificante.

O aumento da pressão de contato conduz também a um aumento da temperatura na superfície de deslizamento, o que pode levar a falha do lubrificante e consequentemente a transição do regime de desgaste. (Fox, Tyrer and Stachowiak, 2004) observaram que para o ácido esteárico, em baixas temperaturas os valores da taxa de desgaste eram menores do que em temperaturas maiores. O aumento da taxa de desgaste em maiores temperaturas foi relacionado com a temperatura de transição do óleo lubrificante (nesse caso o óleo de girassol - 150°C), que causa a falha do lubrificante. De acordo com (Jahanmir, 1985) pode haver também um efeito da temperatura no desempenho da lubrificação limítrofe dos ácidos graxos e do álcool em óleo minerais, dependendo do número de átomos de carbono presentes na cadeia carbônica (maior número de átomos de carbono, maior o efeito de lubricidade). Assim, o aumento da perda de massa do pino, com o aumento da força normal aplicada nas baixas concentrações do aditivo pode estar relacionado às elevadas temperatura geradas na superfície de contato, após um limite de temperatura crítica de adsorção.

Além disso, os valores de perda de massa para o pino e disco em 0,5% de ácido esteárico foram menores em todas as forças, não evidenciando a transição do regime de desgaste moderado para o desgaste severo, e mostram que as maiores concentrações do aditivo diminuíram efetivamente o desgaste e o atrito melhorando as condições de deslizamento.

A inter-relação dos resultados aqui apresentados sugere que a adsorção das moléculas do aditivo é controlada por dois efeitos: o efeito da concentração do aditivo lubrificante, para as maiores concentrações, 0,1 e 0,5% evidenciado na redução do coeficiente de atrito nas menores forças (10 N a 70 N), como foi observado na Fig. 5.4 (f). O segundo efeito é o efeito da força que pode ser observado fortemente nas condições de 140 e 240N, que mantém os valores de coeficiente de atrito baixos, independente da concentração de aditivo. Entretanto o efeito da concentração do aditivo também foi evidenciado com o aumento do tempo de deslizamento, em que as maiores concentrações proporcionaram maior tempo de ação do aditivo lubrificante na superfície de deslizamento, mantendo o baixo coeficiente de atrito.

5.3.3. *Análise da superfície de desgaste*

5.3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Após os ensaios de desgaste as superfícies dos discos foram limpas em banho de ultrassom por 10 min e em seguida a morfologia foi analisada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Fig. 5.10 mostra as imagens da superfície dos discos desgastados na força de 35 N, com concentrações do aditivo variando de 0,001 % a 0,5 %.

Para as amostras com baixas concentrações do aditivo, 0,001 % e 0,01 % (Fig. 5.10 (a) e (b)) é possível observar poucas regiões que sofreram aração ou deformação plástica. As superfícies dos discos nas maiores concentrações do aditivo (0,05 a 0,5%) mostradas na Fig. 5.10 (c,d,e) não apresentaram deformação plástica, adesão ou formação de óxido. Esse comportamento sugere que mesmo em baixas forças (*e.g.* 35 N), a concentração de aditivo mostra um efeito na proteção das superfícies, sendo que o regime moderado de desgaste foi predominante em todas as condições de deslizamento.

A Fig. 5.11 apresenta a imagem da morfologia das superfícies dos discos após os ensaios de desgaste realizados na força de 240 N. Podemos observar que para baixas concentrações do aditivo (0,001 a 0,01%) ocorre uma transferência de material e deformação plástica na superfície, caracterizando o mecanismo de desgaste adesivo. Além disso, é possível observar a presença de regiões com tonalidade mais escuras o que sugere a presença de óxido de ferro.

Figura 5.10 – Imagens de MEV da superfície dos discos após desgaste por deslizamento, na força de 35 N, para as seguintes concentrações de aditivo lubrificante: (a) 0,001%, (b) 0,01%, (c) 0,05%, (d) 0,1% e (e) 0,5%.

Figura 5.11 – Imagens de MEV das superfícies dos discos após desgaste por deslizamento, na força de 240 N, para as seguintes concentrações de aditivo lubrificante: (a) 0,001%, (b) 0,01%, (c) 0,05%, (d) 0,1% e (e) 0,5%.

A presença do óxido de ferro sugere que mais de um mecanismo de desgaste atuou na superfície de deslizamento, porém, o mecanismo de adesão atuou mais fortemente, caracterizando o regime severo de desgaste. Este mecanismo de desgaste foi evidenciado nas concentrações do aditivo entre 0,001% a 0,1 %, diminuindo a presença de deformação plástica e adesão com o aumento da concentração do aditivo. Estes resultados confirmam as elevadas taxas de desgaste evidenciadas para as baixas concentrações do aditivo de lubrificante utilizadas. Na concentração de 0,5 % do aditivo foram observadas apenas as regiões com a formação de um filme de óxido não contínuo na superfície, sem a presença de deformação plástica ou adesão de material. Neste caso o regime de desgaste predominante foi o desgaste oxidativo caracterizando o regime moderado de desgaste (Viáfara and Sinatora, 2011). A atuação deste regime de desgaste em forças elevadas está relacionada à alta concentração de aditivo adicionada ao óleo base. As superfícies com deformação plástica e adesão podem ter se formado após a falha do filme lubrificante de acordo com os resultados obtidos de coeficiente de atrito.

5.3.3.2. Espectroscopia Raman

Para as análises pela técnica de espectroscopia Raman das fases óxidas e hidróxidas e uma melhor interpretação dos resultados, uma vasta busca na literatura foi realizada (Bersani, Lottici and Montenero, 1999; Dünnwald and Otto, 1989; Faria, D.L.A De; Silva, S.V; Oliveira, 1997; Neff, 2003; Oh, S. J., Cook ,D. C. et Townsend, 1998; Ohtsuka, T., Kubo, K. et Sato, 1986; Sousa, M. H., Rubim, J. C., Sobrinho, P. G. et Tourinho, 2001; Thibeuau, R. J., Brown, C. W. et Heidersbach, 1978; Thierry, Persson and Leygraf, 1991). A Tabela 5.1 apresenta uma lista de trabalhos da literatura com resultados que representam a fase magnetita (Fe_3O_4) e a fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), as mesmas fases que foram encontradas na superfície dos materiais aqui estudados.

Os dados da Tabela 5.1, abrangem os resultados citados na literatura no período de 1970 até 2003, tornando-se difícil comparar os espectros dada a disparidade dos equipamentos utilizados e dada a forte evolução da tecnologia dos espectros Raman. Além disso, a partir das amostras identificadas na literatura (pós-comerciais sintéticos ou minerais naturais), podem introduzir variações adicionais sobre os deslocamentos das bandas de Raman e na intensidade

das mesmas. Entre as publicações citadas, o trabalho realizado por (Neff, 2003) apresentam as condições experimentais e o mesmo equipamento empregado neste trabalho para a identificação das fases óxidas. O trabalho de (Faria, D.L.A De; Silva, S.V; Oliveira, 1997) também obtiveram os resultados nas mesmas condições citadas. Dessa forma, esses trabalhos foram na maioria das vezes a base de referência para os resultados aqui obtidos.

Tabela 5.1 – Bandas de Raman das fases magnetita e hematita.

Ref. Bibliog.	(Oh, S. J., Cook, D. C. et Townsend, 1998)	(Faria, D.L.A De; Silva, S.V; Oliveira, 1997)	(Sousa, M. H., Rubim, J. C., Sobrinho, P. G. et Tourinho, 2001)	(Ohtsuka, T., Kubo, K. et Sato, 1986)	(Neff, 2003)	(Thibeau, R. J., Brown, C. W. et Heidersbach, 1978)	(Thierry, Persson and Leygraf, 1991)	(Bersani, Lottici and Montenero, 1999)	(Dünnwald and Otto, 1989)
Magnetita – Fe₃O₄									
Comprimento de onda (cm⁻¹)		302	302		308			311	298
									319
		513	513						418
	532	534	534	540	542		550	541	550
						613			
	667	663	663	665	669	666	670	666	676
			1322						
	Hematita - α-Fe₂O₃								
	226	225		225	223	227	225	227	
	245	247		245	241	245	247	246	
	292	293		295	289	293	299	294	
		299				298		300	
	411	412		415	404	414	412	413	
	497	498		500	494	501	500	499	
	612	613		615	604	612	613	613	
								659	
								818	
								1049	
								1103	
				1320	1310			1318	

Na Fig. 5.12 são apresentadas as bandas do espectro Raman das superfícies dos discos após desgaste por deslizamento para as diferentes concentrações do aditivo (0,001 % a 0,5 %) e para as forças de 10 a 240 N. Podemos observar que para a menor concentração de aditivo lubrificante (0,001%) em baixas forças, de 10 a 70 N, observa-se apenas a presença da fase magnetita, Fe_3O_4 , representada no comprimento de onda próximo a 669 cm^{-1} (Fig. 5.12 (a)). Para as forças de 35 e 70 N é possível identificar as bandas nas regiões de 542 e 303 cm^{-1} , que também correspondem à fase magnetita (Faria, D.L.A De; Silva, S.V; Oliveira, 1997; Neff, 2003). Para forças maiores, foram observadas em 140 e 240N, a fase magnetita (Fe_3O_4), na região de comprimento de onda de 669 cm^{-1} , e a fase hematita (Fe_2O_3) nas regiões de comprimento de onda de 225 , 295 e 411 cm^{-1} . Da mesma forma, as bandas que representam estas fases oxidas no espectro Raman também foram identificadas por (Faria, D.L.A De; Silva, S.V; Oliveira, 1997; Oh, Cook and Townsend, 1998; Thibeuau, Brown and Heidersbach, 1978; Thierry, Persson and Leygraf, 1991). É importante destacar que as bandas da fase hematita em 295 cm^{-1} e da fase magnetita em 303 cm^{-1} , estão muito próximas no espectro. A banda que corresponde à fase magnetita normalmente aparece em 303 cm^{-1} quando há a presença da banda em 542 cm^{-1} (Neff, 2003).

A presença de duas fases óxidas para as forças maiores sugere uma mudança do mecanismo de desgaste durante o deslizamento. A formação de novas fases está associada ao aumento da temperatura (Faria, D.L.A De; Silva, S.V; Oliveira, 1997) nas regiões de contato durante o desgaste por deslizamento e o contato entre as superfícies metálicas devido à falha do filme do lubrificante.

Na região do comprimento de onda entre 1350 e 1600 cm^{-1} também foi observado uma banda no espectro Raman, o que sugere a formação do carbono com uma estrutura desordenada (Ferrari, A.C. Robertson, 2001), apesar de a superfície ter sido limpa após o ensaio. A presença da fase do carbono com estrutura desordenada está associada com a degradação dos compostos orgânicos presentes no lubrificante.

Figura 5.12 - Espectros Raman da superfície do disco após desgaste por deslizamento para as forças aplicadas de 10 a 240 N, para as concentrações de aditivo de (a) 0.001%, (b) 0.01%, (c) 0.05%, (d) 0.1% e (e) 0.5%.

A Fig. 5.12 (b) mostra as curvas dos espectros Raman da superfície de desgaste dos discos realizados na concentração do aditivo de 0,01% para as forças de 10 a 240 N. Nesta concentração de aditivo foi observado o mesmo comportamento descrito anteriormente. Para as baixas forças, apenas a fase magnetita foi identificada na região de 669 cm^{-1} , e nas forças elevadas, 140 e 240N, as fases magnetita e hematita foram observadas. Da mesma forma nas Fig. 5.12 (c) e (d), que representa as concentrações de 0,05 e 0,1% de aditivo, as fases magnetita e hematita foram visíveis no espectro na força de 240N. Nas forças de 10 e 35 N observam-se as bandas referentes à fase do carbono.

A Fig. 5.12 (e) mostra os espectros de Raman para as amostras analisadas na superfície do disco para a concentração de 0,5% de aditivo. Observa-se que nessa concentração do aditivo lubrificante, apenas a presença da fase magnetita, desde as forças mais baixas até as mais elevadas. Dessa forma, poderíamos inferir que o aumento da concentração do aditivo inibe a formação da fase hematita. Entretanto, é importante observar que a presença da fase hematita foi identificada apenas para as forças mais elevadas (a partir de 70N), forças em que ocorreu a falha do filme adsorvido sobre a superfície. Adicionalmente, sugere-se que a formação da fase hematita está relacionada ao início do contato metálico entre as superfícies, enquanto que a fase magnetita está presente durante o desgaste em condições lubrificadas (Nehme, Mourhatch and Aswath, 2010).

As análises de Raman referentes aos debris (coletados da trilha de desgaste com a mistura de lubrificante após os ensaios) presentes no meio interfacial entre o pino e o disco durante o desgaste por deslizamento são apresentadas na Fig. 5.13. Em todas as condições de força normal e concentração do aditivo lubrificante a fase magnetita foi observada na região de comprimento de onda próximo a 669 cm^{-1} . A banda correspondente ao carbono, formado como produto de reação também foi observado na região entre 1300 e 1600 cm^{-1} . Neste caso o carbono apresenta bandas com menor intensidade do que foi observado nos discos e nos pinos. As bandas que representam o óleo e o aditivo lubrificante não foram observadas nos espectros, o que sugere a degradação do óleo devido à presença de bandas que correspondem à estrutura desordenada do carbono.

Figura 5.13 - Espectro Raman dos debris de desgaste para as forças aplicadas de 10 a 240 N, para as concentrações de aditivo de (a) 0.001%, (b) 0.01%, (c) 0.05%, (d) 0.1% e (e) 0.5%.

Para a concentração com 0,5% do aditivo lubrificante, apenas a fase magnetita foi observada em todas as condições de força aplicada. Nesta mesma concentração, foram obtidos baixos valores de coeficiente de atrito, onde o filme lubrificante apresentou melhores condições de lubrificação ao longo do tempo de ensaio, mantendo as superfícies lubrificadas. A ausência da fase hematita sugere que essa concentração de aditivo proporcionou melhores condições de deslizamento, com baixos valores de coeficiente de atrito. Segundo (Quinn, 2002) a fase do óxido de magnetita auxilia na redução do coeficiente de atrito o que não ocorre com a fase hematita.

Estudos de desgaste considerando a oxidação na superfície de deslizamento realizados por (Bisson *et al.*, 1955) para os materiais aço/aço, do tipo pino contra disco, mostraram que a redução do coeficiente de atrito, desgaste e danos na superfície estão associadas com a formação de um filme de óxido constituinte das fases FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ em uma ou em ambas as superfícies de deslizamento e a formação dos óxido na superfície segue a seguinte ordem, FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃. O autor citam também que a redução do coeficiente de atrito pode ser resultado do aumento da espessura do óxido “bom”, no caso o FeO e o Fe₃O₄, que foi obtido pelo aumento da velocidade de deslizamento. Adicionalmente, este trabalho mostrou que a formação de diferentes óxidos de ferro nas superfícies de deslizamento influencia no desgaste sendo que os óxidos FeO e Fe₃O₄ são benéficos para a redução do atrito e o Fe₂O₃ é prejudicial. Assim, a formação de filmes com baixa tensão de cisalhamento pode reduzir o atrito, o desgaste e o dano na superfície durante o deslizamento.

Em outro trabalho realizado sobre o efeito da temperatura na transição do regime de desgaste em função da força normal aplicada mostrou que quando ocorre a predominância da fase óxida de magnetita, a taxa de desgaste e os danos sofridos na superfície são menores, comparados com a presença da fase óxida de hematita ou o óxido de ferro II (Sullivan and Athwal, 1983). A formação de diferentes tipos de óxidos na superfície está relacionada com as diferentes temperaturas geradas por atrito e também da reatividade do metal (Sullivan and Hodgson, 1988; Sullivan and Athwal, 1983). O trabalho realizado por (Quinn, 1983, 1994), também mostra que a mudança da temperatura na superfície de contato é influenciada pela força normal aplicada sobre as asperezas, formando diferentes fases óxidas (óxido de ferro) na superfície de deslizamento (Quinn, Rowson and Sullivan, 1980; Sullivan, Quinn and Rowson, 1980).

Os autores (Nehme, Mourhatch and Aswath, 2010) mostraram que durante o deslizamento em regime de lubrificação limítrofe, para baixas pressões de contato, debris óxidos formados na superfície eram compostos pelo óxido de magnetita, enquanto que para forças elevadas (acima de 400N) ambas as fases óxidas, magnetita e hematita, foram encontradas. Esse resultado indica que quando na presença da fase magnetita ocorre o baixo coeficiente de atrito, comportamento esse não encontrado quando na presença da fase hematita.

As análises de espectroscopia Raman da superfície de desgaste na superfície dos pinos são mostradas na Fig. 5.14. Observa-se na Fig. 5.14 (a) a análise da superfície do pino na concentração do aditivo de 0,001 % a formação da fase magnetita no comprimento de onda próximo a 669 cm^{-1} . A fase hematita também foi encontrada, mas apenas na força correspondente a 240 N, conforme foi observado na superfície do disco da Fig. 5.12 (a). Já para a concentração de 0,01% da Fig. 5.14 (b) a fase hematita foi observada a partir da força de 70N, força essa em que não ocorreu a falha do lubrificante. Para a concentração de 0,5% mostrada na Fig. 5.14 (e) a fase hematita também foi observada para as forças de 10, 35, e 140N em que a falha do lubrificante não ocorreu. Esse comportamento foi observado apenas na superfície do pino.

A presença da fase hematita na superfície do pino para as forças em que não ocorreu a falha do lubrificante é contraditória aos resultados encontrados para o disco e para os debris. Uma hipótese seria uma relação sobre a composição química do material, uma vez que o material do pino é um aço carbono, AISI 4140, e a sua resistência à oxidação é menor do que o disco, o aço ferramenta AISI H13, que possui cromo na sua composição, o que melhora a resistência à oxidação. Assim, uma análise mais detalhada para o pino, com ensaios interrompidos ao longo do deslizamento são necessários para avaliar o início da formação das fases óxidas na superfície do pino.

Figura 5.14 - Espectros Raman da superfície do pino após desgaste por deslizamento para as forças aplicadas de 10 a 240 N, para as concentrações de aditivo de (a) 0.001%, (b) 0.01%, (c) 0.05%, (d) 0.1% e (e) 0.5%.

Adicionalmente, os valores do coeficiente de atrito são maiores para as forças mais baixas e menores para as forças mais elevadas nos primeiros 600s de ensaios, ambos inicialmente com a presença da mesma fase óxida na superfície, a magnetita. Mesmo com a presença da mesma fase, esse comportamento pode ser explicado a partir do aumento da temperatura nas regiões de contato pelo aumento da força normal, o que acelera o processo de adsorção do aditivo devido à maior mobilidade das moléculas sobre a superfície. Além disso, o aumento da força normal causa o desgaste e a remoção das impurezas presentes na superfície, deixando a superfície metálica propícia a formar ligações com o aditivo lubrificante, devido à formação do Fe^+ na superfície nascente que tem elevada energia de superfície. Entretanto, o desgaste (após 3600s) aumentou com a força normal, ao menos para o pino, a partir da força de 70 N, força a partir desta que ocorreu a falha do filme lubrificante, observada pelo coeficiente de atrito, que apresentou valores médios maiores para 3600s de deslizamento, o que levou também ao aumento da perda de massa do pino. Ensaios interrompidos em tempos de até 600s são necessários para confirmar esta hipótese.

5.3.4. Isotermas de adsorção obtidas a partir dos resultados de coeficiente de atrito

Com os resultados de coeficientes de atrito que foram obtidos em função de diferentes concentrações de aditivo lubrificante para a força normal de 35 N permitiram modelar algumas isotermas de adsorção, dentre elas: Langmuir, Temkin, Frumkin e Flory-Huggins.

Na Tabela 5.2 são apresentadas para cada concentração de aditivo lubrificante na força de 35 N todas as variáveis envolvidas para testar as isotermas de adsorção de Langmuir, Frumkin, Temkin e Flory-Huggins. A partir dos dados obtidos foi realizado o ajuste por regressão linear das variáveis envolvidas em cada um dos modelos de isoterma de adsorção. Das as isotermas de adsorção testadas neste trabalho, foi observada a obediência dos resultados apenas à isoterma de adsorção de Langmuir, conforme ilustrado na Fig. 5.15.

O valor de θ foi calculado de acordo com o modelo proposto por Jahamir e Beltzer (Jahanmir and Beltzer, 1986) e posteriormente usado também por (Biresaw *et al.*, 2002; Trindade, 2014), conforme equação à seguir:

$$\theta = \Theta_a = (f_b - f)/(f_b - f_a)$$

Onde, f_a é coeficiente de atrito da cobertura do aditivo puro sem óleo lubrificante (0,2), f_b é o coeficiente de atrito do óleo puro sem aditivo (0,5) e f é o coeficiente de atrito das concentrações de aditivo estudadas, variando de 0,001 % a 0,5 % e η é a eficiência do aditivo lubrificante.

Tabela 5.2 – Parâmetros e variáveis dos modelos de adsorção para a condição de força de 35N.

Concentração de aditivo [%]	f	Θ	$\Theta/(1-\Theta)$	$\ln (\Theta/C)$	$\ln (1-\Theta)$	$\ln C$	$\ln (\Theta/((1-\Theta)*C))$	C/Θ	η (%)
0,001	0,37	0,32	0,48	5,78	-0,39	-6,9	-7,64	0,003	32
0,01	0,4	0,25	0,33	3,21	-0,28	-4,6	-5,70	0,04	25
0,05	0,32	0,45	0,81	2,19	-0,60	-3,0	-3,20	0,11	45
0,1	0,3	0,50	1	1,61	-0,69	-2,	-2,30	0,20	50
0,5	0,17	0,82	4,71	0,50	-1,74	-0,69	0,80	0,60	82

Na Fig. 5.15 observa-se a obediência dos resultados obtidos à isoterma de adsorção de Langmuir. Para esta isoterma o ajuste dos dados apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,99, o que indica a obediência a esta isoterma. Os valores da energia livre de adsorção foram obtidos através do coeficiente de adsorção, K_{ads} , determinado pela inclinação da reta e são mostrados na tabela 5.3.

$$\Delta G_{ads} = -R.T.\ln K_{ads}$$

onde, ΔG_{ads} é a energia livre de adsorção.

O ajuste dos resultados ao modelo da isoterma de adsorção de Langmuir sugere que: o mecanismo de adsorção das moléculas ocorre em sítios ativos e localizados; que há a formação apenas de uma camada; que a interação ocorre apenas entre a molécula e a superfície metálica. Portanto, este modelo de isoterma de adsorção considera a adsorção finita.

Figura 5.15 – Ajuste dos dados à isoterma de Langmuir para o comportamento do aditivo lubrificante na força de 35N.

Tabela 5.3 – Parâmetros obtidos da isoterma de adsorção de Langmuir para a força de 35N.

Parâmetros	
R^2	0,99
$\Delta G_{ads} (KJ/mol)$	-5,28

A energia livre de adsorção calculada a partir do ajuste da isoterma de adsorção de Langmuir foi de $-5,28 \text{ KJ/mol}$ para a força de 35 N, o que indica que o mecanismo de adsorção é por fisissorção. Esse comportamento sugere que ocorreu adsorção do aditivo na superfície do material. A literatura mostra que o resultado de energia livre de adsorção igual a $-5,28 \text{ KJ/mol}$, embora caracterize o mecanismo de adsorção como um processo espontâneo, este valor em módulo é inferior 25 KJ/mol , logo o mecanismo de adsorção é por fisissorção. (Kurth *et al.*, 2007) (Guedes, I., 1996). O mecanismo de adsorção por fisissorção sugere que ligações fracas ocorrem entre a superfície metálica e o aditivo lubrificante.

Outros trabalhos da literatura (Bayrak, 2006; Biresaw, Adhvaryu and Erhan, 2003; Biresaw *et al.*, 2002; Jahanmir and Beltzer, 1986) também estudaram a aplicação dos modelos

de isothermas de adsorção para alguns aditivos de lubrificante, como os ácidos graxos e os ácidos carboxílicos. Para fins de comparação com os resultados obtidos no presente trabalho, são apresentados na Tab. 5.4 a energia livre de adsorção para alguns dos aditivos lubrificantes encontrados na literatura onde mostra que o valor de energia livre de adsorção encontrado para a força de 35 N que foi de 5,28 *KJ/mol* em módulo apresentou valores próximos aos encontrados na literatura.

Tabela 5.4 – Valores de energia livre de adsorção encontrados na literatura, comparados com este trabalho.

Adsorbato	Conf. de ensaio	Materiais	ΔG_{ads} (KJ/mol)	Referência
Ácido esteárico	Pino/disco (35N)	aço/aço	-5,28	Presente trabalho
Ditridecil adipato	Esfera/disco (oscilação) (50N)	aço/aço	-3,4±1,2	(Trindade, 2014)
	Esfera/disco (oscilação) (150N)		-4,3±1,3	(Trindade, 2014)
Óleo de cártamo oleico	-10,6		(Biresaw, Adhvaryu and Erhan, 2003)	
Óleo de cártamo	-8,4		(Biresaw, Adhvaryu and Erhan, 2003)	
Óleo de soja oleico	-8,8		(Biresaw <i>et al.</i> , 2002)	
Óleo de soja	-8,8		(Biresaw <i>et al.</i> , 2002)	
Óleo de jojoba	-5,5		(Biresaw, Adhvaryu and Erhan, 2003)	
Oleato de metila	-4,3		(Biresaw, Adhvaryu and Erhan, 2003)	
Laureato de metila	-2,5		(Biresaw <i>et al.</i> , 2002)	
Ácido esteárico	Esfera/cilindro (translação)	cobre/cobre	-23	(Jahanmir and Beltzer, 1986)
Estearato de metila			-5,5	(Jahanmir and Beltzer, 1986)

5.4. Considerações finais

Neste capítulo, a influência da variação da concentração de aditivo de lubrificante e da força normal aplicada foi estudada.

- ❖ O coeficiente de atrito é influenciado por ambas as variáveis, força e concentração do aditivo. Os resultados mostraram que as maiores concentrações de aditivo (0,1 e 0,5%) estudadas proporcionaram a redução do coeficiente de atrito. Adicionalmente, o aumento da força normal aplicada também mostrou efeito na redução dos valores do coeficiente de atrito. Este comportamento foi atribuído à remoção das camadas de óxidos e hidróxidos devido ao deslizamento o que leva a um aumento do processo de adsorção, pela ativação das moléculas do aditivo de lubrificante na superfície.
- ❖ A perda de massa do disco (corpo mais duro) não sofreu variação com o aumento da força normal aplicada, e os valores de perda de massa mantiveram-se na mesma ordem de grandeza. A perda de massa do pino (corpo mais mole) mostrou uma transição do regime de desgaste moderado para o regime severo obtido também nos ensaios de desgaste a seco com a remoção dos debris para a faixa de força de 70 a 140 N, para as concentrações de 0,001% a 0,05% do aditivo. Para a concentração de 0,1% a transição ocorreu na passagem da força de 140 para 240N. Na concentração de 0,5% não ocorreu a transição do regime moderado para o regime severo de desgaste.
- ❖ As análises por Raman mostraram a presença de fases óxidas na superfície do material após ensaios de desgaste. Foram identificadas as fases da magnetita (Fe_3O_4) e da hematita (Fe_2O_3). A fase magnetita foi observada em todas as condições de ensaio. Já a fase hematita foi observada apenas na superfície do disco e nos debris para as maiores forças de contato (140 e 240N). Já na superfície do pino, ambas as fases, hematita e magnetita foram evidenciadas.
- ❖ As análises das superfícies das amostras após o desgaste por deslizamento sugerem que as maiores concentrações do aditivo proporcionam superfícies com uma menor deformação plástica e adesão e também a presença de um filme de óxido na superfície.
- ❖ A obediência dos resultados à isoterma de adsorção de Langmuir mostrou que o aditivo lubrificante se adsorve na superfície metálica por interações fracas,

consideradas como ligações físicas, ou de fisissorção, obtidas pelo cálculo de energia livre de adsorção.

5.5. Referências

- BAYRAK, Y. Application of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption. **Microporous and mesoporous materials**, v. 87, p. 203–206, 2006.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A. Micro-Raman Investigation of Iron Oxide Films and Powders Produced by Sol – Gel Syntheses. v. 360, 1998, p. 355–360, 1999.
- BIGELOW, W.; GLASS, E.; ZISMAN, W. Oleophobic monolayers. II. Temperature effects and energy of adsorption. **Journal of colloid science**, 1947.
- BIGELOW, W.; PICKETT, D.; ZISMAN, W. Oleophobic monolayers: I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. **Journal of Colloid Science**, p. 513–538, 1946.
- BIRESAW, G. *et al.* Friction and adsorption properties of normal and high-oleic soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 1, p. 53–58, 2002.
- BIRESAW, G.; ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Friction properties of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 7, p. 697–704, 2003.
- BISSON, E. *et al.* Friction, wear, and surface damage of metals as affected by solid surface films. **National Advisory Committee for Aeronautics**, v. 1254, p. 93–111, 1955.
- BLENCOE, K. A.; WILLIAMS, J. A. Friction of sliding surfaces carrying boundary films. **Wear**, v. 203-204, p. 722–729, 1997.
- BOWDEN, F.; GREGORY, J.; TABOR, D. Lubrication of metal surfaces by fatty acids. **Nature**, v. 156, p. 97 – 101, 1945.
- BOWDEN, F. P., AND TABOR, D. **The friction and lubrication of solids**. New York: Oxford University Press, 1950. p. 424
- CANN, P.; CAMERON, A. Studies of thick boundary lubrication — influence of ZDDP and oxidized hexadecane. **Tribology International**, v. 17, n. 4, p. 205–208, 1984.
- DÜNNWALD, J.; OTTO, A. An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 29, n. 9, p. 1167–1176, 1989.
- FARIA, D.L.A DE; SILVA, S.V; OLIVEIRA, M. . Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman spectroscopy**, v. 28, p. 873–878, 1997.
- FERRARI, A.C. ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. **Physical Review B**, v. 64, 2001.
- FISCHER, D.; HU, Z.; HSU, S. Tribochemical and thermochemical reactions of stearic acid on copper surfaces in air as measured by ultra-soft X-ray absorption spectroscopy. **Tribology Letters**, v. 3, p. 35–40, 1997.

FOX, N.; TYRER, B.; STACHOWIAK, G. Boundary lubrication performance of free fatty acids in sunflower oil. **Tribology Letters**, v. 16, p. 275–281, 2004.

GUEDES, I., C. **Eficiência dos Inibidores de Corrosão Benzotriazol, N-feniltiouréia e Cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para Ferro puro, Aço carbono e Aço de alta resistência e baixa liga**, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 1996.

HARDY, W.; DOUBLEDAY, I. Boundary lubrication. The paraffin series. **Royal Society of London**, v. 6, p. 550–574, 1922.

HARDY, W.B.; DOUBLEDAY, I. Boundary Lubrication - The temperature coefficient. **Proc. Roy. Soc., London, Series A**, v. 101, p. 487–492, 1922.

HSU, S. M.; GATES, R. S. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. **Tribology International**, v. 38, n. 3, p. 305–312, 2005.

JAHANMIR, S. Chain length effects in boundary lubrication. **Wear**, v. 102, p. 331–349, 1985.

JAHANMIR, S. Chain length effects in boundary lubrication. **Wear**, v. 102, p. 331–349, 1985.

JAHANMIR, S.; BELTZER, M. An adsorption model for friction in boundary lubrication. **ASLE Transactions**, v. 29, p. 423–430, 1986.

JAHANMIR, S., SUH, N.P., ABRAHAMSON, E. P. Microscopic observations of the wear sheet formation by delamination wear. **Wear**, v. 28, p. 235–249, 1974.

KALIN, M.; GUTIERREZ MORA, F. Advances in boundary lubrication and boundary surface films. **Tribology International**, v. 44, n. 6, p. 669, 2011.

KALIN, M., ROMAN, E., AND VIŽINTIN, J. The effect of temperature on the tribological mechanisms and reactivity of hydrogenated, amorphous diamond-like carbon coatings under oil-lubricated conditions. **Thin Solid Films**, p. 3644–3652, 2007.

KURTH, T. L. *et al.* Non-linear adsorption modeling of fatty esters and oleic estolide esters via boundary lubrication coefficient of friction measurements. **Wear**, v. 262, n. 5-6, p. 536–544, 2007.

LUNDGREN, S. M. *et al.* Effects of unsaturation on film structure and friction of fatty acids in a model base oil. **Journal of colloid and interface science**, v. 326, n. 2, p. 530–6, 2008.

MICHAEL, P. C.; RABINOWICZ, E.; IWASA, Y. Thermal activation in boundary lubricated friction. **Wear**, v. 193, n. 2, p. 218–225, 1996.

MORI, S. Adsorption of benzene on the fresh steel surface formed by cutting under high vacuum. **Applied surface science**, v. 27, p. 401–410, 1987.

NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**, Elsevier, 2003. p. 406–421

NEFF, D. **Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les**, Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), 2003.

NEHME, G.; MOURHATCH, R.; ASWATH, P. B. Effect of contact load and lubricant volume on the properties of tribofilms formed under boundary lubrication in a fully formulated oil under extreme load conditions. **Wear**, v. 268, n. 9-10, p. 1129–1147, 2010.

OH, S.; COOK, D.; TOWNSEND, H. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. **Hyperfine interactions**, p. 59–65, 1998.

OH, S. J., COOK, D. C. ET TOWNSEND, H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. **Hyperfine Interaction**, v. 112, p. 59 – 65, 1998.

OHTSUKA, T., KUBO, K. ET SATO, N. Raman spectroscopy in thin corrosion films on iron at 100 to 150°C in air. **Corrosion-NACE**, v. 42, p. 476–481, 1986.

PHILIPPON, D.; BARROS-BOUCHET, M. DE. Role of nascent metallic surfaces on the tribochemistry of phosphite lubricant additives. **Tribology International**, v. 44, p. 684–691, 2011.

QUINN, T. Review of oxidative wear: Part I: The origins of oxidative wear. **Tribology international**, v. 16, p. 257–271, 1983.

QUINN, T. Oxidative wear modelling: Part II. The general theory of oxidative wear. **Wear**, v. 175, p. 199–208, 1994.

QUINN, T. F. . The oxidative wear of low alloy steels. **Tribology International**, v. 35, n. 11, p. 691–715, 2002.

QUINN, T.; ROWSON, D.; SULLIVAN, J. Application of the oxidative theory of mild wear to the sliding wear of low alloy steel. **Wear**, v. 65, p. 1–20, 1980.

SAHOO, R. R.; BISWAS, S. K. Frictional response of fatty acids on steel. **Journal of colloid and interface science**, v. 333, n. 2, p. 707–18, 2009.

SCHÖFER, J. *et al.* Formation of tribochemical films and white layers on self-mated bearing steel surfaces in boundary lubricated sliding contact. **Wear**, v. 248, p. 7–15, 2001.

SIMIČ, R.; KALIN, M. Adsorption mechanisms for fatty acids on DLC and steel studied by AFM and tribological experiments. **Applied Surface Science**, 2013.

SOUSA, M. H., RUBIM, J. C., SOBRINHO, P. G. ET TOURINHO, F. A. Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructure. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 67–72, 2001.

STUDT, P. The influence of the structure of isomeric octadecanols on their adsorption from solution on iron and their lubricating properties. **Wear**, v. 70, p. 329–334, 1981.

STUDT, P. Boundary lubrication: adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear. **Tribology International**, v. 22, n. 2, p. 111–119, 1989.

SULLIVAN, J.; HODGSON, S. A study of mild oxidational wear for conditions of low load and speed. **Wear**, v. 121, p. 95–106, 1988.

SULLIVAN, J. L.; ATHWAL, S. S. Mild wear of a low alloy steel at temperatures up to 500°C. **Tribology International**, v. 16, n. 3, p. 123–131, 1983.

SULLIVAN, J.; QUINN, T.; ROWSON, D. Developments in the oxidational theory of mild wear. **Tribology International**, v. 13, n. 4, p. 153–158, 1980.

THIBEAU, R.; BROWN, C.; HEIDERSBACH, R. Raman spectra of possible corrosion products of iron. **Applied spectroscopy**, v. 32, p. 532–535, 1978.

THIBEAU, R. J., BROWN, C. W. ET HEIDERSBACH, R. H. Raman spectra of possible corrosion products of iron. **Applied Spectroscopy**, v. 32, p. 532–535, 1978.

THIERRY, D.; PERSSON, D.; LEYGRAF, C. Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on FeMo alloys in alkaline solutions. **Corrosion science**, v. 32, p. 273–284, 1991.

TINGLE, E. D. The importance of surface oxide films in the friction and lubrication of metals. Part I. **Transactions of the Faraday Society**, v. 46, p. 93–102, 1950.

TRINDADE, E. **Efeito do tipo de óleo básico no desempenho tribológico de diaquiditiocarbamato de molibdênio como aditivo para lubrificantes**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 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, p. 1689–1700, 2011.

CAPÍTULO 6

Comparação dos coeficientes de atrito e taxas de desgaste no deslizamento a seco e lubrificado

6.1. Introdução

O desgaste é uma propriedade sistêmica do material, ou seja, não é possível determinar o valor exato da resistência ao desgaste de um material, sem descrever as condições que este material fora submetido. De acordo com (Czichos, 1978), a resistência ao desgaste de um determinado grupo de materiais pode diferir de acordo com as condições de desgaste que é exposto e a sua aplicação.

As aplicações para um mesmo grupo de materiais podem ser encontradas em diferentes sistemas, *i.e.* a seco, ou em sistemas lubrificados em diferentes regimes de lubrificação. As variações nas transições nos regimes de desgaste podem depender tanto do sistema tribológico como das variáveis aplicadas ao sistema, o que torna complexa a obtenção de uma sistematização do seu estudo. Além disso, a previsão da ocorrência das transições e dos mecanismos de desgaste engloba diversas variáveis capazes de promover modificações na topografia e nas propriedades físico-químicas, das superfícies de contato dos materiais. As variáveis mais importantes são a dureza dos materiais, a temperatura, a carga e a velocidade deslizamento, bem como as variáveis microestruturais e também as condições de deslizamento, tais como, lubrificadas ou não e tipos de aditivos e de lubrificantes (Blau, 1992; Hutchings, 1992).

Este capítulo apresenta o estudo comparativo do desgaste e atrito em condições de desgaste seco, com e sem a remoção dos debris e lubrificadas com a adição de diferentes concentrações de aditivo lubrificante.

6.2. Resultados e discussões

6.2.1. Avaliação do coeficiente de atrito

Os resultados de coeficiente de atrito para as condições experimentais estudadas: a seco com debris, a seco sem debris e para os testes lubrificados, são apresentados na Fig. 6.1. Os resultados foram confrontados para o par com a dureza do disco de 530 HV e do pino 435 HV. A Fig. 6.1 (A) mostra as curvas de coeficiente de atrito para a força de 10 N. Observa-se, que os valores do coeficiente de atrito lubrificado para as concentrações de 0,001% a 0,05% (Fig. 6.1(A) c, d, e) são próximos ou maiores que os valores obtidos para os ensaios a seco, (Fig. 6.1(A) a), com a presença dos debris no meio interfacial. Para as maiores concentrações de aditivo, 0,1% e 0,5%, (Fig. 6.1(A) f, g), os valores do coeficiente de atrito são próximos aos valores com a limpeza da pista de desgaste. Observa-se que para todas as condições de ensaio em 10 N ocorreu uma forte oscilação do sinal do coeficiente de atrito. Os valores de coeficiente de atrito foram aproximadamente constantes durante todo o tempo de teste para todas as condições de ensaio.

A Fig. 6.1 (B) mostra as curvas do coeficiente de atrito na condição experimental de força normal aplicada de 35 N. Para esta força normal, observa-se que o coeficiente de atrito para as amostras lubrificadas foram menores que na força de 10 N. Entretanto, para as amostras a seco sem a remoção dos debris, (Fig. 6.1 (B) a), o coeficiente de atrito mostrou uma tendência em aumentar comparando a força de 10 N para 35N. Observa-se que nesta mesma condição, 35N, o coeficiente de atrito nos primeiros 1500 s de ensaios apresenta uma maior amplitude do sinal, sugerindo maior interação entre as asperezas no período de *running-in*. Com a remoção dos debris de desgaste, na Fig.6.1(B) b o coeficiente de atrito não variou com o aumento da força normal de 10 para 35N. Com a limpeza da pista de desgaste, na Fig. 6.1(B) b, o coeficiente de atrito foi menor do que sem a limpeza da pista. Com a adição do aditivo lubrificante, na Fig. 6.1(B) (c, d, e, f, g), para 0,001%, 0,01%, 0,05%, 0,1% e 0,5% respectivamente, observa-se que as curvas do coeficiente de atrito mantiveram-se constantes em função do tempo de deslizamento. É observado também que a amplitude do sinal do coeficiente de atrito e o coeficiente de atrito na força de 35 N foram menores que para a força de 10 N para todas as condições experimentais.

Figura 6.1 – Curvas de coeficiente de atrito para as amostras com debris, sem debris e lubrificadas (A) 10N, (B) 35N, (C) 70N e (D) 140 e 240N.

Com o aumento da força normal aplicada para 70 N na Fig. 6.1 (C) nota-se que coeficiente de atrito a seco sem a remoção dos debris observados na Fig. 6.1 C (a) foi maior do que para as outras condições de deslizamento, sem debris e lubrificado. Nessa condição experimental, para a força de 70 N, sem a remoção dos debris, foram observados dois regimes permanentes de atrito após o período de *running-in*. Conforme já foi discutido no Cap. 4, a ocorrência desses dois regimes sugere que nesta força ocorreu a transição de regime do desgaste moderado para o desgaste severo. Para a condição com a remoção dos debris (6.1(C) b), o coeficiente de atrito foi menor que para o ensaio a seco sem a remoção dos debris de desgaste, e maior do que todas as condições de ensaios lubrificadas. A curva de coeficiente de atrito mostra ainda o período de *running-in* até o tempo de deslizamento de aproximadamente 1500 s de ensaio, o que sugere a interação entre as asperezas durante esse período. Para os testes lubrificados na força de 70 N, Fig. (6.1 (C) c, d, e, f, g), os valores de coeficiente de atrito foram menores que nos ensaios a seco com debris e sem debris, mantendo-se constante em função do tempo de deslizamento. Neste caso observa-se também que o coeficiente de atrito para a força de 70 N foi menor que o coeficiente de atrito observado nas forças de 10 e 35N, efeito esse explicado anteriormente no Cap. 5.

A Fig. 6.1 (D) mostra as curvas de coeficiente de atrito para a força de 140 N. Novamente neste caso, o coeficiente de atrito a seco, (Fig. 6.1 (D) a), sem a remoção dos debris foi maior que nas condições de desgaste por deslizamento a seco com a remoção dos debris e lubrificado. A curva do coeficiente de atrito a seco, com os debris no meio interfacial foi apresentada com o tempo menor de deslizamento, devido ao elevado desgaste que ocorreu nas superfícies do disco e do pino. A remoção dos debris de desgaste proporcionou uma redução de aproximadamente 50% do coeficiente de atrito (Fig. 6.1 (D) b). Nesta condição de força também foi observado o período de *running-in* nos primeiros 1000 s de ensaio. Observou-se que o tempo de *running-in* nesta força, 140 N, foi menor que na força de 70N. Esse comportamento sugere que em maiores pressões de contato o tempo de acomodação das asperezas é menor. Para os ensaios lubrificados os valores de coeficiente de atrito, inicialmente, foram menores que para as condições de ensaio a seco com a remoção dos debris de desgaste. Outra observação importante é que para os ensaios lubrificados, o aumento da força normal causa uma redução da amplitude do sinal do coeficiente de atrito. Esse comportamento sugere a uma maior acomodação das superfícies em deslizamento em elevadas forças.

Na Fig. 6.1. (D) para os ensaios lubrificados observa-se também que o coeficiente de atrito aumentou para valores próximos ao coeficiente de atrito a seco com debris após um determinado tempo de deslizamento, para as menores concentrações de aditivo lubrificante, 0,001% a 0,05% (Fig. 6.1 (D) c, d, e). Para as maiores concentrações de aditivo lubrificante o coeficiente de atrito foi aproximadamente constante com o tempo de deslizamento. Essa variação de aumento do coeficiente de atrito foi atribuída à falha do filme lubrificante na superfície de deslizamento.

As curvas do coeficiente de atrito mostraram que para diferentes sistemas de deslizamento, diferentes comportamentos de coeficiente de atrito são obtidos. O fato de que em baixas forças de contato (10 N), o coeficiente de atrito lubrificado ser maior que o coeficiente de atrito a seco, e para a força de 35 N o coeficiente de atrito apresentar valores próximos aos valores obtidos a seco sugere que pode haver uma desordem na estrutura molecular do aditivo lubrificante, o que eleva a resistência ao deslizamento. Mais análises são necessárias para explicar o elevado coeficiente de atrito em baixas forças. Dessa forma, o aditivo lubrificante não mostra efeito na redução do coeficiente de atrito em baixas pressões de contato (10 N) comparando com o deslizamento a seco. Já para elevadas pressões de contato (acima de 35N) o aditivo lubrificante mostrou um forte efeito na redução do coeficiente de atrito. Adicionalmente, não apenas o aumento da força, mas as maiores concentrações de aditivo também diminuíram o coeficiente de atrito. Para as maiores concentrações de aditivo, o filme lubrificante não sofreu falha durante o deslizamento, o que sugere que o aumento da concentração de aditivo mantém o coeficiente de atrito constante por um tempo maior de deslizamento.

Os valores médios do coeficiente de atrito em todas as condições de deslizamento, a seco e lubrificado são apresentados na Fig. 6.2. A Fig. 6.2 (A) mostra os valores médios de coeficiente de atrito para 1500 s de deslizamento. Observa-se que para a força de 10 N o coeficiente de atrito a seco com debris é menor que os valores de coeficiente de atrito lubrificado, para as menores concentrações de aditivo (0,001%, 0,01% e 0,05%). Com o aumento da força normal, ocorreu um aumento do coeficiente de atrito. Com a remoção dos debris, para a força de 10N, os valores médios de coeficiente de atrito foram menores que nos ensaios a seco e para os ensaios lubrificados nas maiores concentrações de aditivo. Com o aumento da força normal, o coeficiente de atrito manteve-se parcialmente constante. Para os

ensaios lubrificados os valores médios do coeficiente de atrito diminuíram com o aumento da força normal e também com as maiores concentrações de aditivo, 0,1 e 0,5%. Os maiores valores de coeficiente de atrito foram obtidos para as menores forças, em 10 e 35N, em todas as concentrações de aditivo lubrificante, onde o coeficiente de atrito apresentou valores próximos aos ensaios a seco, com e sem a remoção dos debris. Ainda para os ensaios lubrificados, o coeficiente de atrito médio foi menor para a condição experimental de maior concentração de aditivo, 0,5%.

Figura 6.2 – Valores médios do coeficiente de atrito em função da força normal aplicada para os ensaios a seco, com e sem debris e para os ensaios lubrificados. (A) 1500 s de ensaio, e (B) 3600 s de ensaio.

A Fig. 6.2 (B) mostra os valores médios do coeficiente de atrito para o tempo total de deslizamento de 3600 s. Observa-se que ocorreu uma maior dispersão dos valores médios para os ensaios lubrificados. Essa maior dispersão observada foi devido à falha do filme lubrificante que ocorreu nas maiores forças, conforme observado na Fig. 6.1 (D), o que levou ao aumento da variação do coeficiente de atrito. Neste caso, observa-se que devido a falha do filme lubrificante, os valores médios de coeficiente de atrito apresentaram valores próximos ou iguais aos obtidos para os ensaios a seco com a remoção dos debris. Entretanto, para a maior concentração de aditivo lubrificante (0,5%), condição em que não ocorreu a falha do filme lubrificante, o coeficiente de atrito manteve-se baixo em todas as condições experimentais. Assim, pode-se dizer que o aumento da concentração de aditivo evita a falha do filme lubrificante durante o desgaste por deslizamento.

Para o tempo de deslizamento de 1500 s observou-se o efeito do aditivo lubrificante no coeficiente de atrito. Este efeito foi fortemente observado para as maiores pressões de contato, onde o coeficiente de atrito diminuiu com o aumento da força normal aplicada. Já para o tempo total de 3600 s, observou-se o efeito do aumento da concentração de aditivo, sendo que apenas para a maior concentração de aditivo, o coeficiente de atrito manteve-se constante com o aumento da força normal.

Adicionalmente, para os testes a seco, sem a remoção dos debris, o coeficiente de atrito aumentou com a força normal aplicada. Esse comportamento sugere um aumento de deformação plástica e adesão nas superfícies de deslizamento. Quando os debris foram removidos, o coeficiente de atrito não mostra uma tendência definida em relação ao aumento da força normal, mas apresentou valores de menores de coeficiente de atrito, comparado com a condição a seco sem a remoção dos debris.

6.2.2. *Desgaste no deslizamento*

A Fig. 6.3 mostra o gráfico com os valores médios da taxa de perda de massa do disco (material mais duro) e do pino (material mais mole), após os ensaios de desgaste por deslizamento, para todas as condições de desgaste a seco e lubrificado. Para o disco, na Fig. 6.3 (a), observa-se que os maiores valores da perda de massa correspondem aos ensaios realizados a seco sem a remoção dos debris do meio interfacial. O valor da perda de massa do

disco, a seco sem a remoção dos debris, na força de 35N (-0,00328 mg/m) não é observado no gráfico, pois o valor é negativo e o gráfico está em escala logarítmica. Os valores de perdas de massa para os ensaios a seco foram maiores que as outras condições experimentais a partir das forças de 35 N. Nesse caso, como foi observada na discussão do Cap. 4, a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo ocorreu na passagem da força de 70 para 140N. A perda de massa do disco com a remoção dos debris de desgaste durante o deslizamento apresentou valores menores que os ensaios a seco sem a remoção dos debris. Com a remoção dos debris de desgaste a perda de massa do disco apresentou valores na ordem de grandeza entre 10^{-3} e 10^{-2} mg/m não sendo evidenciada a transição do regime moderado para o regime severo de desgaste. Neste caso foi evidenciada uma transição no desgaste moderado para a força de 140N, conforme discutido no Cap. 4. Entretanto, comparando-se com os testes lubrificados, os valores de perda de massa a seco foram maiores para as forças de 70 e 140N.

As perdas de massa do disco para os ensaios lubrificados não variaram com o aumento da força normal. Apenas para a menor concentração de aditivo, 0,001%, e para a maior força, 240N, a perda de massa do disco foi maior, alcançando valores próximos aos ensaios a seco o que levou a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo. Os menores valores de perda de massa do disco foram obtidos para os ensaios com a maior concentração de aditivo, 0,5%.

Figura 6.3 - Valores médios de perda de massa em função da força normal aplicada, para as amostras realizadas a seco, com e sem debris e para as amostras lubrificadas, (a) do disco e (b) do pino.

Os valores da perda de massa dos pinos são apresentados na Fig. 6.3 (b). A perda de massa do pino para as condições de desgaste a seco aumentou com o aumento da força normal

aplicada. Entretanto, para o pino com a remoção dos debris de desgaste na força de 35 a perda de massa do pino foi menor que nos ensaios lubrificados. Esse baixo valor pode ser atribuído ao mecanismo de oxidação ou adesão na superfície do pino, o que aumenta a massa do material. Observa-se que para a força de 10 N, os valores de perda de massa do pino foram próximos tanto para os ensaios a seco como para os ensaios lubrificados. Para as outras concentrações de aditivo lubrificante, as perdas de massa do pino foram menores que para os ensaios a seco com e sem a remoção dos debris. Neste caso, foi possível observar o efeito da adição de aditivo lubrificante na superfície de deslizamento.

Para os testes a seco, sem a remoção dos debris, a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo do pino (material mais mole) ocorreu na força de 70 N. Com a remoção dos debris de desgaste o desgaste severo foi observado a partir da força de 70 N. Para os testes lubrificados foi observada a transição do regime de desgaste para a menor concentração de aditivo lubrificante e para a força de 240N.

6.2.3. Análise da superfície de desgaste

As imagens da superfície do disco, em todas as condições de deslizamento, na força de 35 N são apresentadas na Fig. 6.4. As imagens de MEV foram apresentadas em 35 N, devido aos valores do coeficiente de atrito a seco e lubrificados serem próximos para esta força normal aplicada. Para a condição sem a remoção dos debris, Fig. 6.4 (a) observa-se a presença de adesão e deformação plástica na superfície, e também pontos escuros, que indicam a presença de óxido. Com a remoção dos debris de desgaste, na Fig. 6.4 (b) ainda foi possível observar as marcas de retífica na superfície do disco após o desgaste por deslizamento. Adicionalmente, sobre as marcas de retífica ocorreu a formação de um filme de óxido. Neste caso, não foi observada a presença de adesão ou deformação plástica na superfície do disco. Para as amostras lubrificadas, Fig. 6.4 (c, d, e, f, g) para as concentrações de 0,001%, 0,01%, 0,05%, 0,1% e 0,5% respectivamente, não foram observadas deformação plástica, adesão ou regiões com a presença de óxido nas superfícies de deslizamento. Esses resultados não explicam os elevados valores de coeficiente de atrito obtidos para essa condição de força normal.

Figura 6.4 – Imagens de MEV da superfície das amostras realizadas na força de 35 N, (a) seco, com debris (b) seco sem debris, (c) 0,001% (d) 0,01%, (e) 0,05% (f) 0,1% e (g) 0,5%.

Dessa forma, pode-se dizer que o efeito do elevado coeficiente de atrito obtido nas baixas forças de deslizamento pode ter influência do aditivo lubrificante, devido à ausência de adesão ou deformação plástica na superfície de deslizamento. Estudos mostram que a ação do ácido esteárico ocorre apenas quando uma variável, como a velocidade de deslizamento, é alterada durante o deslizamento (Sahoo and Biswas, 2009). Dessa forma pode-se dizer que inicialmente as moléculas do ácido graxo formam uma estrutura desordenada, e com o aumento da força normal, devido ao aquecimento nas regiões de contato, as moléculas tendem a se adsorver na superfície, formando um filme com uma orientação determinada, com a parte polar ligada à superfície e o restante da molécula fica de forma perpendicular à superfície formando um filme molecular. Entretanto, nada se pode afirmar, e uma análise experimental mais detalhada é necessária para explicar esse comportamento.

A Fig. 6.5 mostra as imagens das superfícies do disco após o desgaste por deslizamento com a força normal aplicada de 140 N para os ensaios a seco e 240 N para os ensaios lubrificados. As imagens em 240N foram comparadas de forma a mostrar a severidade do desgaste a seco, sem a remoção dos debris para forças menores de deslizamento, comparadas em forças maiores para o desgaste lubrificado. Para a superfície do disco sem a remoção dos debris de desgaste, Fig. 6.5 (a), mostrou um acúmulo de junções e deformação plástica acentuada, características do regime severo de desgaste. Com a remoção das partículas de desgaste, na Fig. 6.5 (b), as superfícies do disco apresentaram regiões com tonalidades mais escuras, caracterizando a presença de óxido de ferro na superfície, o que sugere um regime de desgaste moderado. Para a condição de desgaste lubrificado, na superfície do disco, Fig. 6.5 (c, d, e, f, g) para as concentrações de 0,001%, 0,01%, 0,05%, 0,1% e 0,5%, respectivamente, observa-se que com o aumento da concentração de aditivo, a presença de deformação plástica e adesão diminuem. Para a maior concentração de 0,5% foi observada apenas a presença de óxido de ferro na superfície do material.

Figura 6.5 – Imagens das superfícies das amostras realizadas na força de 140 N, (a) seco, com debris (b) seco sem debris, e 240N (c) 0,001% (d) 0,01%, (e) 0,05% (f) 0,1% e (g) 0,5%.

De acordo com os resultados obtidos, o regime do desgaste severo foi evidenciado na condição de desgaste a seco com a presença dos debris no meio interfacial. O mecanismo de desgaste nesta condição experimental foi caracterizado pelo acúmulo de junções, adesão e deformação plástica na superfície, típicas do desgaste severo. Com a remoção dos debris de desgaste, o mecanismo de desgaste observado foi o desgaste oxidativo, devido à presença de oxido na superfície de deslizamento. Para os testes lubrificados o desgaste severo foi observado para a menor concentração de aditivo. Para as outras concentrações de aditivo o desgaste oxidativo foi atuante.

6.3. Considerações finais

- ❖ Com os resultados e discussões apresentadas neste capítulo, podemos concluir que os valores de coeficiente de atrito são elevados quando não ocorre a remoção dos debris de desgaste, e estes aumentam significativamente com a força normal aplicada. Com a remoção dos debris de desgaste os valores de coeficiente de atrito foram menores do que sem a remoção dos debris de desgaste, em todas as condições de força normal. Nos ensaios lubrificados os valores do coeficiente de atrito foram menores apenas para as condições de maiores forças aplicadas, 70 e 140N. Para as baixas forças aplicadas (10 e 35N), o coeficiente de atrito lubrificado apresentou valores próximos e até maiores aos valores obtidos a seco sem a remoção dos debris. Apenas para a maior concentração de aditivo, o coeficiente de atrito foi menor em todas as condições de força aplicada, comparado com os resultados a seco com e sem debris. Além disso, o aumento da força normal ocasionou a redução do coeficiente de atrito.
- ❖ O efeito do aditivo lubrificante comparado com as amostras a seco, com e sem a remoção dos debris foi observado quando maiores forças foram aplicadas. O aumento da concentração de aditivo também mostrou efeito em manter o coeficiente de atrito constante em função do tempo de deslizamento.
- ❖ A perda de massa do disco e do pino, para as condições de desgaste a seco, em ambas as condições, com e sem debris, aumentou com o aumento da força normal aplicada.

Para os ensaios lubrificados as perdas de massa do disco apresentaram valores na mesma ordem de grandeza com o aumento da força normal aplicada. Já para o pino, ocorreu um aumento da perda de massa com o aumento da força normal aplicada. A transição do regime de desgaste moderado para o desgaste severo foi evidenciada sem a remoção dos debris. Quando os debris foram removidos, foi observada a transição para o disco e para o pino. Já para os ensaios lubrificados a transição do regime de desgaste foi observada apenas para a menor concentração de aditivo (0,001%) na maior força aplicada (240N). Para as outras concentrações de aditivo não foram evidenciadas transições do regime de desgaste;

- ❖ As análises de MEV mostraram que as superfícies do disco e do pino sem a remoção dos debris de desgaste apresentaram deformação plástica e adesão na força de 140N. Quando os debris foram removidos, os sinais de adesão foram menos visíveis e foi evidenciada a presença do óxido de ferro na superfície, o que indica o desgaste oxidativo. Nos testes lubrificados, para a força de 240N foi evidenciada adesão e deformação plástica na superfície de desgaste, para a menor concentração de aditivo, 0,001%. Para as outras concentrações de aditivo o mecanismo do desgaste oxidativo foi dominante.

6.4. Referências

BLAU, P.-M. H. **Friction, lubrication and wear technology**. Vol. 18 ed. USA: ASM International, 1992.

CZICHOS, H. **Tribology-a systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear**. New York: Elsevier, 1978.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. re-edição ed. Cambridge: Butherworth Heinemann, 1992. p. 266

SAHOO, R. R.; BISWAS, S. K. Frictional response of fatty acids on steel. **Journal of colloid and interface science**, v. 333, n. 2, p. 707–18, 15 maio. 2009.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

7.1. Conclusões finais

O presente trabalho abordou o estudo do desgaste por deslizamento a seco e lubrificado em um equipamento do tipo pino contra disco com o objetivo de caracterizar as respostas dadas em coeficiente de atrito e a transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo (transição T_1) mediante variações de força normal aplicada, remoção de debris e adição de aditivo lubrificante, introduzidas no sistema de deslizamento. As principais conclusões obtidas neste trabalho foram:

- Sobre o efeito da adição de ácido esteárico no óleo formulado com 22% de óleo éster diluído em óleo mineral em regime de lubrificação limítrofe.

1. O aumento da força normal diminui o coeficiente de atrito;

- Nos primeiros 600 segundos, com o aumento da força normal o aumento da concentração de aditivo teve um efeito menor no coeficiente de atrito. Ou seja, para as maiores forças as menores concentrações de aditivo levaram a coeficientes de atrito numericamente próximos dos obtidos para as maiores concentrações.

2. A falha do filme lubrificante com elevação do coeficiente de atrito ocorreu em tempos menores para as menores concentrações de aditivo.

3. Nos ensaios lubrificados, a perda de massa do disco foi menor que nos ensaios a seco. A perda de massa do disco (corpo mais duro) não foi afetada pela elevação de força exceto nos ensaios realizados com 0,001% de ácido esteárico com 240N de força normal. Para a maior concentração de aditivo a eficiência do aditivo foi de 82% e a perda de massa do disco foi menor do que nas demais concentrações em todas as forças.

4. A perda de massa do pino nos ensaios lubrificados foi menor do que nos ensaios a seco a partir da força de 70 N, exceto para a menor concentração, 0,001% em 240N de força. Nas

forças menores, 10 e 35N, a perda de massa do pino apresentou valores parecidos aos obtidos no desgaste a seco.

5. Para as menores forças (10, 35, 70 N) a variação da concentração de aditivo não teve correlação com a perda de massa do pino (corpo mais mole). Para as maiores forças (140 e 240N) as perdas de massa foram maiores nos ensaios nos quais ocorreu a ruptura da camada lubrificante, o que resultou na transição do regime moderado de desgaste para o regime severo. Para 10 e 35 os mecanismos de desgaste são semelhantes, não ocorrendo deformação plástica ou adesão na superfície de deslizamento. Já para as maiores forças, nas concentrações de 0,001 a 0,1% os mecanismos de desgaste foram característicos do desgaste severo, com a formação de deformação plástica e adesão. Na concentração de 0,5% a superfície apresentou regiões com a presença de óxido, sem deformação plástica.

6. As análises por Raman mostraram a presença de fases oxidadas na superfície dos materiais após ensaios de desgaste lubrificado. As fases identificadas nos espectros foram a fase magnetita (Fe_3O_4) e a fase hematita (Fe_2O_3). A fase magnetita foi observada em todas as condições experimentais. Já a fase hematita foi observada nas superfícies do disco e nos debris para as maiores forças de contato, em 140 e 240N, o que sugere que a fase hematita se forma após a falha do lubrificante. Para o pino essa relação não foi encontrada, e a fase hematita esteve presente também nas baixas forças de contato. Análises detalhadas em função do tempo são necessárias para identificar a formação das fases.

7. A adequação dos resultados de coeficiente de atrito ajustados ao modelo de adsorção da isoterma de Langmuir mostrou que o comportamento do aditivo lubrificante com a superfície metálica, medido pelo coeficiente de atrito para 35 N, sugere que não há interação lateral entre as moléculas, e a adsorção do aditivo sobre a superfície metálica é espontânea, com um valor em módulo de $5,28 \text{ KJ/mol}$, o que indica o mecanismo de fisissorção.

- Para os ensaios a seco, sem a remoção dos debris de desgaste, as seguintes conclusões foram obtidas:

8. Sem a limpeza da pista de desgaste, o aumento da dureza do disco influencia nos valores de coeficiente de atrito. Para durezas menores o coeficiente de atrito foi maior do que para

maiores durezas do contra corpo. Adicionalmente, foi possível identificar a presença de dois regimes de atrito na força de transição do desgaste moderado para o desgaste severo;

9. Os resultados de taxa de desgaste mostraram que o aumento da força aplicada aumenta a perda de massa. O aumento da dureza do disco diminui a perda de massa tanto para disco quanto para o pino, e aumenta a força de transição do regime de desgaste moderado para o desgaste severo;

10. A morfologia das superfícies das amostras observadas por MEV após ensaios de desgaste por deslizamento, sem a remoção dos debris, mostrou que as amostras com menor dureza do contra corpo apresentam maior acúmulo de deformação plástica e adesão na superfície do disco e do pino. A rugosidade da superfície do disco também mostrou maiores valores com a menor dureza do contra corpo, sugerindo maior severidade no desgaste por deslizamento;

- As conclusões dos ensaios a seco com a remoção dos debris de desgaste são apresentadas abaixo:

11. A remoção dos debris de desgaste causa a extensão da transição do regime do desgaste moderado para o desgaste severo para forças maiores, e em alguns casos pode inibir o desgaste severo (contra corpo), quando comparado com o regime de transição do desgaste a seco sem a remoção dos debris de desgaste.

12. Com a limpeza da pista de desgaste, o coeficiente de atrito apresentou valores na faixa de 0,2 a 0,4 e não variou com a força normal aplicada, obedecendo à lei de *Amontons/Coulomb*. Nesse caso, é possível dizer que a determinação dessa lei de atrito pode não ter considerado os debris de desgaste e os fenômenos de deformação plástica e adesão, uma vez que o coeficiente de atrito foi independente da força normal aplicada;

13. O efeito da limpeza da pista de desgaste também influenciou na diminuição das perdas de massa, que foram em geral menores que nos ensaios sem a remoção dos debris. A força de transição entre o desgaste moderado e o desgaste severo foi maior do que nos ensaios sem a remoção dos debris. Essa transição não foi observada para o contra corpo, e para o corpo (pino) só ocorreu nos ensaios com maior dureza de disco (70 e 140 N) e menor dureza de disco (140 N).

14. O aumento da dureza do contra corpo mostrou maior efeito na redução do coeficiente de atrito e taxa de desgaste com a presença dos debrís de desgaste. Quando os debrís foram removidos, o coeficiente de atrito e as taxas de desgaste para os discos foram próximos em ambas as durezas do contra corpo.

15. As superfícies de desgaste após o deslizamento mostraram que sem as partículas de desgaste a superfície apresentou menor deformação plástica e adesão, favorecendo a formação de óxido na superfície estendendo a ação do desgaste moderado. A rugosidade das superfícies do disco também foi menor, sugerindo menor deformação de superfície.

16. A comparação dos resultados a seco e lubrificado mostrou que com a remoção dos debrís o coeficiente de atrito diminui e a transição do desgaste moderado para o severo ocorreu em forças maiores. Já a adição de aditivo lubrificante mostrou efeito apenas nas forças elevadas, acima de 35N. Já para as baixas forças, o aditivo lubrificante não teve efeito na redução do coeficiente de atrito e a taxa de desgaste compara com os ensaios a seco com e sem debrís.

7.2. Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se propor:

(a) Análise detalhada para as mesmas condições de desgaste por deslizamento em regime limítrofe/quase seco com as técnicas de Raman e FTIR, em ensaios interrompidos ou *in-situ*, de modo a verificar os produtos de reação formados, bem como a formação das fases oxidadas e a variação da espessura do filme em função do tempo de deslizamento.

(b) Avaliação das amostras em regime de lubrificação limítrofe/quase seco para outra dureza do contra corpo, 435 HV, para verificar se há o mesmo comportamento da redução do coeficiente de atrito com o aumento da força normal, observado neste trabalho.

(c) Para o desgaste a seco com a remoção dos debrís de desgaste, sugere-se a realização de ensaios interrompidos para a avaliação da taxa de desgaste com o tempo de deslizamento. Além da taxa de desgaste, medições de microdureza da superfície para avaliar o encruamento do material são necessárias para melhor compreender os mecanismos de desgaste durante o deslizamento.

Anexo II

I.1. Valores individuais de perda de massa e do coeficiente de atrito para os ensaios sem a remoção dos debris

Tabela I.1 – Perda de massa do pino e do disco e coeficiente de atrito para os ensaios sem limpeza de pista, com pino com 435 HV e o disco com 435 HV.

Força [N]	Taxa da perda de massa do pino [mg/m]	Taxa da perda de massa do disco [mg/m]	Coefficiente de atrito
5	0,002	0,0047	0,26
5	0,0016	0,0041	0,58
5	0,0014	0,0013	0,50
5	0,0009	0,0005	0,26
5	0,0008	0	0,43
Média	0,0013	0,0041	0,40
10	0,006	0,0083	0,45
10	0,0004	0,0014	0,40
10	0,0007	0,0008	0,48
10	0,0025	0,0033	0,45
10	0,002	0,0041	0,47
Média	0,0023	0,0035	0,44
35	0,08	0,038	0,49
35	0,118	0,051	0,50
35	0,017	0,006	0,46
35	0,072	0,032	0,46
35	0,131	0,047	0,50
Média	0,083	0,035	0,48
70	3,502	1,633	0,76
70	3,198	1,576	0,70
70	3,439	1,582	0,69
70	3,789	1,729	0,72
70	3,218	1,587	0,64
Média	0,450	1,621	0,70
140	16,145	5,247	0,95
140	15,235	5,241	0,94
140	15,876	6,135	0,95

140	16,090	5,210	0,92
140	15,944	5,204	1,04
Média	15,858	5,407	0,96

Tabela I.2 – Perda de massa do pino e do disco e coeficiente de atrito para os ensaios sem a limpeza da pista de desgaste com pino com 435 HV e o disco com 530 HV.

Força [N]	Perda de massa do pino [mg/m]	Perda de massa do disco [mg/m]	Coeficiente de atrito
5	0,0034	0,0005	0,42
5	0,0010	0,0027	0,43
5	0,0008	-0,0002	0,48
5	0,0004	0,0055	0,36
5	0,0005	0,0002	0,46
Média	0,0012	0,0017	0,43
10	0,0023	0,005	0,41
10	0,003	0,0083	0,43
10	0,0031	0,013	0,43
10	0,004	0,0072	0,40
10	0,0027	0,001	0,42
Média	0,0027	0,0088	0,42
35	0,016	0,0075	0,44
35	0,013	-0,0061	0,44
35	0,006	-0,0008	0,39
35	0,011	-0,0086	0,43
35	0,0161	-0,0083	0,37
Média	0,016	-0,0032	0,42
70	0,129	0,028	0,55
70	0,231	0,039	0,56
70	0,107	0,013	0,52
70	0,185	0,022	0,57
70	0,175	0,018	0,56
Média	0,166	0,024	0,55
140	1,758	0,466	0,69
140	0,946	0,227	0,54

140	3,301	0,941	0,72
140	2,145	0,553	0,68
140	3,388	1,04	0,73
Média	2,308	0,645	0,67

I.2. Valores individuais de perda de massa e de coeficiente de atrito para os ensaios com a remoção dos debris

Tabela I.3 - Perda de massa do pino e do disco e coeficiente de atrito para os ensaios com limpeza da pista com pino com 430 HV e o disco com 435 HV.

Força [N]	Perda de massa do pino [mg/m]	Perda de massa do disco [mg/m]	Coeficiente de atrito
5	0,0001	-0,0002	0,21
5	0,001	0,003	0,40
5	0,0005	0,003	0,24
5	0,0007	0,001	0,20
5	0,002	0,003	0,21
Média	0,0007	0,0022	0,25
10	0,0012	0,0025	0,31
10	0,0006	0,0011	0,30
10	0,0008	0,0001	0,37
10	0,0004	0,002	0,28
10	0,0015	0,0002	0,32
Média	0,0007	0,001	0,31
35	0,0045	0,002	0,45
35	0,004	0,006	0,41
35	0,0008	0	0,27
35	0,0003	-0,0008	0,30
35	0,002	-0,0008	0,31
Média	0,002	0,001	0,35
70	0,006	0,003	0,28

70	0,003	0,0005	0,24
70	0,008	0,004	0,25
70	0,010	0,006	0,34
70	0,395	0,180	0,44
Média	0,006	0,038	0,28
140	0,106	0,054	0,32
140	0,185	0,098	0,34
140	0,0122	0,022	0,28
140	0,015	0,012	0,28
140	0,009	0,006	0,28
Média	0,065	0,038	0,30

Tabela I4 - Perda de massa do pino e do disco e coeficiente de atrito para os ensaios com limpeza da pista com pino com 430 HV e o disco com 530 HV.

Força [N]	Perda de massa do pino [mg/m]	Perda de massa do disco [mg/m]	Coeficiente de atrito
5	-0,001	-0,002	0,30
5	0,0005	0,004	0,40
5	0,0009	0,003	0,37
5	0,0006	0,0008	0,32
5	0,0007	0,004	0,40
Média	0,0003	0,002	0,36
10	0	0,0009	0,26
10	0,005	0,001	0,30
10	0,002	0,0008	0,28
10	0,003	0,002	0,32
10	0,003	0,004	0,29
Média	0,0026	0,002	0,29
35	0,002	-0,001	0,29
35	0,0016	-0,0002	0,26
35	0,0010	0,0025	0,15
35	0,0010	0,002	0,22
35	0,0007	0,011	0,25
Média	0,0007	0,0029	0,23

70	0,098	0,0017	0,44
70	0,130	0,0025	0,48
70	0,002	0,0014	0,40
70	0,221	0,030	0,36
70	0,148	0,008	0,40
Média	0,12	0,009	0,42
140	0,249	0,024	0,34
140	0,293	0,044	0,15
140	0,161	0,03	0,34
140	0,164	0,014	0,36
140	0,235	0,202	0,39
Média	0,271	0,026	0,25

Anexo I.2

I.2.1. Espectroscopia Raman

I.2.1.1. Análise dos óleos e do aditivo lubrificante

A análise das composições químicas do óleo base, do óleo éster e do ácido esteárico foi realizada, sendo que os óleos básicos e o aditivo foram analisados individualmente. Os perfis dos espectros do ácido esteárico na Fig. I.2.1 A (a), do óleo éster na Fig. I.2.1 A (b) do óleo base Fig. I.2.1 A (c) e da mistura óleo base/óleo éster em solução de 22%, e com a adição do aditivo de lubrificante e do ácido esteárico na concentração de 0,5 %, na Fig. I.2.1 A (d). Esta análise foi realizada de forma a avaliar as bandas presentes em cada matéria-prima empregada neste trabalho, antes e após a mistura das mesmas. O gráfico da Fig. I.2.1 (A) mostra os espectros para a faixa de comprimento de onda de 500 a 2000 cm^{-1} , já o gráfico da Fig. I.2.1 (B) mostra a continuação está para a faixa de comprimento de onda de 2600 a 3200 cm^{-1} .

Figura I.2.1 – Espectros Raman do óleo base, óleo éster, do ácido esteárico e da mistura com 0.5% de ácido esteárico, (A), comprimento de onda de 500 a 200 cm^{-1} e (B), comprimento de onda de 2600 a 3200 cm^{-1} .

As bandas observadas na região do comprimento de onda de 3000 a 2800 cm^{-1} correspondem às ligações C-H. Na região do espectro entre 1673 e 1738 cm^{-1} o óleo éster

apresenta a dupla ligação C=O. Esta dupla ligação também foi identificada para o ácido esteárico em aproximadamente 1673 cm^{-1} . Estas duas ligações químicas conferem a característica polar das moléculas, sendo estas que ajudam na dissolução do ácido esteárico na solução em óleo. Ao contrário do óleo base que apresentou apenas ligações do tipo C-H, de acordo com a sua estrutura molecular apresentada na Fig. I.2.1, dos materiais e métodos deste capítulo. Finalmente, o espectro na região de $1500\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$, os óleos base e éster apresentam mais ou menos as mesmas características de ligações do tipo C-H. O espectro da mistura dos óleos e o aditivo de lubrificante correspondem a uma combinação linear da fase pura do espectro (Verma, S., Wallach, 1977).

A Tab. I.2.1 mostra a faixa de comprimento de ondas das bandas observadas em cada espectro e suas prováveis atribuições. Observa-se que as atribuições da solução dos óleos com o aditivo não correspondem exatamente a todas as atribuições de cada óleo e do aditivo. Esse comportamento pode ser explicado pela dissolução das moléculas. É importante notar que não ocorreu formação de novas fases, apenas a recombinação das moléculas de C-H.

Tabela I.2.1 – Faixa de comprimento de onda das bandas de Raman para o óleo base, óleo éster, ácido esteárico e da mistura dos óleos com 0,5% de aditivo.

Atribuições	Faixa de comprimento de onda			
	Óleo base	Óleo éster	Ácido esteárico	Mistura 0.5% (após 48h sobre o disco)
CH ₂		832		
CH ₂	848		848	848
CH ₂	867	867	867	867
CH ₃ – C-C estiramento		891	891	
C-C			911	
C-C estiramento + C-C-C deformação	1068	1068	1068	1068
C-C			1101	
C-C			1130	

CH ₂	1161	1150		1150
CH ₂			1174	
CH ₂	1298	1298	1297	
CH ₂		1303		1304
CH ₂ flexão	1410 - 1464	1410	1410	
CH ₂ flexão	1410 - 1464	1440-1464	1441	1448
CH ₂	1410 - 1464	1440-1464	1464	
C=O estiramento		1673		
C=O		1738		1738
C-H	2715	2715	2715	2715
C-H	2849 - 2942	2849 - 2942	2849	2849 – 2942
C-H			2878	
C-H			2885	

Fonte: (Hu, ZS, Hsu, S.M, Wang, 1992; Koyama, Y. and Ikeda, 1980; Namba, T. and Martin, 1983; Rabolt, 1984)

A Fig. I.2.2 a, b e c mostra o espectro Raman das soluções com a mistura do óleo base, do óleo éster, e das soluções com 0,1, 0,5 e 10% do aditivo. Os espectros que contém aditivo lubrificante não apresentam bandas referentes ao aditivo, desde as baixas concentrações até 0,5%, em relação ao espectro sem o aditivo lubrificante. Assim, de modo a identificar a presença do aditivo lubrificante, realizou-se uma análise de Raman com uma solução teste com uma concentração do aditivo em 10%, Fig. I.2.2 a. Nesse caso, com 10% de aditivo foi possível identificar contribuições de banda mais intensas na região entre 1650 e 1750 cm⁻¹, correspondentes às ligações C=O. Entretanto, essas contribuições podem também estar relacionadas ao óleo éster, uma vez que para a dissolução de 10% do ácido esteárico, uma concentração maior de óleo éster foi adicionada à solução. A ausência da banda que corresponde ao aditivo lubrificante em solução, não significa que o aditivo não está presente, mas sim de que a técnica utilizada para a análise não tem sensibilidade suficiente para analisar alguns níveis de ligações moleculares. Neste caso, uma análise empregando a técnica de FTIR (Espectroscopia no infravermelho), que apresenta uma maior sensibilidade seria indicada.

Figura I.2.2 - Espectros Raman das soluções com óleo base e óleo éster nas diferentes concentrações de aditivo lubrificante.

I.2.1.2. Análise da superfície de desgaste sem a remoção do óleo e dos debris

Em virtude da não identificação das fases orgânicas do filme de óleo pela espectroscopia Raman, para a análise dos debris foram realizadas análises da superfície do disco após o ensaio de desgaste sem a limpeza da amostra. Assim, realizou-se um ensaio, em uma determinada condição de força e concentração de aditivo, 140 N e 0,1% de aditivo respectivamente, com objetivo de avaliar a superfície de desgaste após o ensaio, sem a limpeza da amostra. Primeiramente foram realizadas as análises de Raman e posteriormente as superfícies foram observadas por MEV.

A Fig. I.2.3 mostra as imagens de MEV da superfície do disco nas condições de ensaio de 140 N de força e 0,1% do aditivo lubrificante e os espectros de Raman correspondentes às diferentes regiões analisadas na superfície de desgaste sem a limpeza da superfície após ensaios de desgaste. Para efeito de comparação, a solução padrão do lubrificante contendo 0,1% de aditivo também foi analisada.

De acordo com o gráfico que ilustra as análises de Raman da superfície de desgaste, o espectro da Fig. I.2.3E (padrão) mostra as bandas visíveis no espectro para a solução do óleo com o aditivo lubrificante antes do ensaio. Neste espectro é possível identificar na região de

2900 cm^{-1} a presença da banda que representa às ligações de C-H. O espectro na região de 1500 a 700 cm^{-1} também representam as contribuições de C-H do tipo estiramento.

Analisando as diferentes regiões da superfície de desgaste, o espectro da Fig. I.2.3E(c) que representa a Fig. I.2.3 C(c) da superfície de desgaste, não apresenta contribuições nas bandas de Raman analisadas. Isso indica que a superfície nesta região (clara) não apresenta fases oxidas e nem compostos orgânicos oriundos do lubrificante. O espectro da Fig. I.2.3E(a) representa a análise na borda da trilha de desgaste, também identificada na imagem de MEV, da Fig. I.2.3A(a). Este espectro mostra uma pequena contribuição da fase magnetita, na região próxima a 660 cm^{-1} . O espectro Raman da Fig. I.2.3E(b) representa a análise na região da Fig. 2.38B(b) que ocorreu possível adesão de material na superfície do disco. As contribuições observadas neste espectro foram no comprimento de onda de 660 cm^{-1} , referentes à fase de magnetita e uma pequena contribuição com baixa intensidade foi identificada na região do comprimento de onda de 1500 cm^{-1} , referente ao carbono.

Figura I.2.3 – Imagens de MEV da superfície de desgaste e as respectivas análises de Raman em diferentes regiões da superfície. As condições da amostra foram com 140 N de força e a concentração de aditivo de 0,1%. A superfície da amostra não foi limpa após o ensaio de desgaste.

Para os espectros da Fig.I.2.3E (d) que correspondem aos pontos escuros em forma de esferas e de agulhas identificadas nas imagens de MEV da Fig. I.2.3C(d) e Fig. I.2.3D(e), respectivamente, observa-se na região do comprimento de onda de aproximadamente 2800 cm^{-1} uma banda referente às ligações C-H. Em relação à análise de todas as regiões da superfície, apenas nesses espectros as contribuições de bandas nas ligações C-H foram encontradas. Em outras regiões da superfície de desgaste os espectros não mostraram evidências das ligações C-H nessa região de comprimento de onda. A presença destas moléculas na superfície de deslizamento sugere a presença do óleo lubrificante, mesmo em pontos isolados. A fase magnetita também foi observada na região do espectro de 660 cm^{-1} , com alta intensidade das bandas, sugerindo uma elevada quantidade desta fase de óxido na superfície do disco. Além do óxido de magnetita, foi identificada a presença do óxido de hematita na região de $222, 294$ e 407 cm^{-1} . Essas contribuições são normalmente visíveis nessa região do espectro. Adicionalmente observa-se na região de comprimento de onda entre 1100 e 1700 cm^{-1} a presença de três bandas. De acordo com o espectro base, as duas primeiras bandas, referentes às regiões de 1304 e 1455 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração C-H, e possivelmente de carbono como produto de reação.

1.1.1.3. Avaliação da degradação do óleo lubrificante em função da temperatura, analisada in situ por espectroscopia Raman

Em paralelo com as análises da superfície de desgaste, para determinar a temperatura de degradação do lubrificante, testes *in situ* a partir do aquecimento do óleo, em condições estáticas, foram realizados e analisados por espectroscopia Raman. A temperatura foi controlada por um termopar acoplado à superfície do disco. As análises Raman foram realizadas a cada etapa de aumento da temperatura de 10°C , a partir da temperatura ambiente, de 25°C até 250°C . É importante lembrar que o óleo lubrificante foi analisado na superfície do disco, para a observação de possíveis mudanças ou formação de fases (oxidas) na superfície com o aumento da temperatura. A Fig. I.2.4 (a) mostra os espectros obtidos em temperatura ambiente da mistura do óleo base e óleo éster e da solução com $0,1$ e $0,5\%$ de aditivo lubrificante. Observa-se que não há diferenças claras entre os três espectros, com ou sem a adição de aditivos lubrificantes.

Figura I.2.4 – Avaliação da degradação do óleo lubrificante pelo aumento da temperatura. Os testes foram realizados para a mistura dos dois óleos, e com diferentes concentrações de aditivo lubrificante.

Em temperaturas maiores, a 90°C, nos espectros Raman da Fig. I.2.4 (b) observa-se uma rápida diminuição da intensidade das bandas. Sem a adição de aditivo lubrificante e na menor concentração de aditivo a intensidade das bandas Raman foi menor do que na maior concentração de aditivo lubrificante, em 0,5%. Este comportamento é fortemente observado nos espectros Raman na temperatura de 130°C, da fig. I.2.4 (c). Nesta temperatura a degradação do óleo foi mais acentuada, principalmente nas contribuições de C-H referentes aos menores comprimentos de onda. Adicionalmente observou-se a diminuição da intensidade das bandas referentes às ligações C=O. Esse comportamento sugere que uma menor

quantidade de ligações do aditivo com a superfície do metal se formam, a falha do lubrificante pode ocorrer.

A Tab. I.2.2 mostra a faixa de comprimento de ondas das bandas observadas em cada espectro e suas prováveis atribuições. Observa-se que as atribuições da solução da mistura dos dois óleos e dos óleos com o aditivo as contribuições de bandas são as mesmas. Esse comportamento pode ser explicado pela dissolução das moléculas do aditivo em óleo. É importante notar que não ocorreu formação de novas fases, apenas a recombinação das moléculas de C-H.

O aumento da concentração de aditivo mostrou um aumento da resistência à degradação do óleo lubrificante. Este comportamento explica a resistência do filme lubrificante em altas pressões de contato. Dessa forma, em condições práticas de desgaste por deslizamento, a resistência à temperatura é certamente um fator importante a ser controlado. (Barman, 2002).

Adicionalmente, observa-se que as bandas referentes às ligações C=O nos comprimentos de onda de 1595 e 1743 cm^{-1} diminuem a intensidade com o aumento da temperatura. Esta ligação representa a parte polar da molécula, parte essa, que forma a ligação com a superfície metálica. Dessa forma sugere-se que a redução da intensidade está associada à falha do lubrificante.

Tabela I.2.2 – Faixa de comprimento de onda das bandas de Raman para a mistura do óleo éster em óleo base se aditivo e com 0,1% e 0,5% de aditivo para 25, 90 e 130°C.

Atribuições	Região do comprimento de onda (cm^{-1})		
	Óleo base + óleo éster	0,1% aditivo	0,5% aditivo
Temperatura: 25°C e 90°C			
CH ₂	445	445	445
CH ₂	847	847	847
C-C estiramento + C-C-C deformação	1068	1068	1068
CH ₂	1152	1152	1152

CH ₂	1306	1306	1306
CH ₂	1352	1352	1352
CH ₂ flexão	1444	1444	1444
C=O	1595	1595	1595
C=O	1743	1743	1743
C-H	2727	2727	2727
C-H	2854 - 2819	2854 – 2819	2854 - 2819
Temperatura: 130°C			
CH ₂	445	445	445
CH ₂	847	847	847
C-C estiramento + C-C-C deformação	1068	1068	1068
CH ₂	1152	1152	1152
CH ₂	1306	1306	1306
CH ₂	1352	1352	1352
CH ₂ flexão	1444	1444	1444
C=O			1595
C=O			1743
C-H	2727	2727	2727
C-H	2854 - 2819	2854 – 2819	2854 - 2819

Fonte: (Hu, ZS, Hsu, S.M, Wang, 1992; Koyama, Y. and Ikeda, 1980; Namba, T. and Martin, 1983; Rabolt, 1984).

I.2.2. Referências

BARMAN, B. . Behavioral differences between group I and group II base oils during thermo-oxidative degradation. **Tribology International**, v. 35, n. 1, p. 15–26, 2002.

HU, ZS, HSU, S.M, WANG, P. S. Tribochemical reaction of stearic acid on copper surface studied by surface enhanced raman spectroscopy. **Tribology Transactions**, v. 3, p. 417–422, 1992.

KOYAMA, Y. AND IKEDA, K. Raman spectra and conformation of the cis-unsaturated fatty-acid chains. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 26, 1980.

NAMBA, T. AND MARTIN, T. P. Raman scattering from metal smokes. **Physics of the Solid State**, v. 76, 1983.

RABOLT, J. F. Frequency and intensity patterns of LAM progression in weakly coupled chains. **Journal of Chemical Physics**, v. 81, 1984.

VERMA, S., WALLACH, D. Raman spectra of some saturated, unsaturated and deuterated C18 fatty acids in the HCH-deformation and CH-stretching regions. **Biochimica et Biophysica acta**, v. 486, p. 217–227, 1977.