ROBERTO PEREIRA DE OLIVEIRA

**ULTRA BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO NO DESLIZAMENTO
DE Al_2O_3 - Si_3N_4 : EFEITO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS (pH E
CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA COLOIDAL)**

São Paulo

2012

ROBERTO PEREIRA DE OLIVEIRA

**ULTRA BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO NO DESLIZAMENTO
DE $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$: EFEITO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS (pH E
CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA COLOIDAL)**

Dissertação entregue à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia

**São Paulo
2012**

ROBERTO PEREIRA DE OLIVEIRA

**ULTRA BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO NO DESLIZAMENTO
DE $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$: EFEITO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS (pH E
CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA COLOIDAL)**

Dissertação entregue à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia
Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Amilton Sinatora

São Paulo

2012

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

São Paulo, de abril de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Oliveira, Roberto Pereira de

Ultra baixo coeficiente de atrito no deslizamento de Al₂O₃-Si₃N₄: efeito das variáveis químicas (pH e concentração de sílica coloidal) / R.P. de Oliveira. -- ed.rev. -- São Paulo, 2012. 106 p.

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

1. Tribologia 2. Atrito 3. Desgaste 4. Alumina 5. Cerâmica 6. Lubrificação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II. t.

DEDICATÓRIA

*Para
Família e
Amigos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Titular Amilton Sinatora, pela orientação, amizade e confiança demonstrada durante todo este trabalho, além de transmitir sempre muito incentivo.

Aos Professores Roberto Martins de Souza, Izabel F. Machado e Deniol K. Tanaka, pelo incentivo e discussões.

Ao Professor Cherlio Scandian, pelas discussões proveitosas.

Aos Professores Luis A. Genova, Humberto Yoshimura e Sonia H. Mello pelas discussões e sugestões proveitosas.

Ao meu Amigo Eliel Santos pelo apoio em todas as etapas deste trabalho.

Ao Dr. Vanderlei Ferreira pelas discussões, apoio e o fato de ter acreditado no nosso trabalho.

Aos amigos e companheiros, Ane C. Rovani, Adriana Gómes, Cristiano Lagatta, Débora Marques, Eleir Bortoletto, Enio Soares, Fábio do Nascimento, Felipe Carneiro, Francisco Faustino, Luiz Alberto Franco, John Ferney, John Jairo Coronado Marin, Jose Jimmy Penagos, Leandro de Paula, Marcelo Bertolete Carneiro, Márcio Cuppari, Marco Aurélio, Maria Cristina Farias, Mario V. Leite, Patricia Barbosa, Philip Pritzelwitz, Sara Aida Rodriguez, Sidney Carneiro, Silene Carneiro, Vanessa Seriacopi. Corro o sério risco de injustamente esquecer alguém, mas enfim todos que de alguma forma contribuíram ou contribuem para a família do Laboratório de Fenômenos de Superfície.

Aos Pesquisadores e funcionários dos laboratórios do IPEN, que nos acolheram no início do trabalho.

A todos os meus amigos que de alguma forma me ajudaram nessa empreitada.

Aos meus amigos e companheiros membros do grêmio Arctg e Sociedade do Bolinho.

Aos meus familiares, que ajudaram a trilhar o caminho até aqui.

RESUMO

O objetivo deste trabalho, foi investigar o comportamento tribológico do par cerâmico alumina - nitreto de silício no deslizamento em água com pH controlado e em uma suspensão com diferentes concentrações de sílica coloidal em água, e verificar a possibilidade de atingir um coeficiente de atrito da ordem de milésimos ($\mu < 0,01$), aqui chamado de ultra baixo coeficiente de atrito (UBCA) e verificar se a mudança do pH do meio, ou a alteração da concentração de sílica na água, diminui o running-in, tempo necessário para o sistema entrar em regime estacionário, do coeficiente de atrito. Os ensaios foram realizados na configuração de ensaio tribológico esfera contra disco, no qual a esfera foi de nitreto de silício e o disco de alumina, sob carga normal de 54 N e velocidade de deslizamento de 1 m/s. A água utilizada nos ensaios foi destilada e deionizada, e a sílica coloidal amorfa, sem porosidade e de tamanho médio de partícula de 12 nanômetros foi a Aerosil® 200. A esfera de nitreto de silício, adquirida comercialmente, e o disco de alumina, foi proveniente de trabalhos anteriores. Todos os materiais foram caracterizados quanto a densidade. Algumas propriedades mecânicas como dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura foram determinadas. Nos ensaios lubrificados com água onde o pH foi controlado, o sistema atingiu o regime com valores de coeficiente de atrito da ordem de milésimos, exceto quando o pH da água era muito baixo ou muito alto. Em hidrossol o coeficiente de atrito chegou a unidades de milésimos, mas quando se aumenta a concentração de sílica coloidal, também, aumenta o desgaste nas superfícies. O disco de alumina sempre apresentou menor desgaste do que a esfera de nitreto de silício, em todas as condições estudadas.

Palavras-chaves: Ultra baixo coeficiente de atrito. Atrito. Alumina. Nitreto de silício. Cerâmica. Água. Desgaste.

ABSTRACT

The objective of this work was to investigate the tribological behavior of the ceramic pair alumina-silicon nitride, sliding on the water with controlled pH and in a suspension with different concentrations of colloidal silica in water, and verify the possibility of achieving a friction coefficient in the order of thousandths ($\mu < 0.01$), here called ultra low friction coefficient (ULFC) and verify if the change of pH or changing the concentration of silica in the water, decreases the running-in, time required for the system reach the steady state of friction coefficient. The tests were conducted in a pin on disc setup in which the ball was made on silicon nitride and the disc of alumina, under normal load of 54 N and a sliding velocity of 1 m/s. The water used in the experiments was distilled and deionized. The amorphous silica, without porosity and average particle size of 12 nanometers was Aerosil® 200. The ball of silicon nitride, was purchased commercially, and the alumina disk was recycled from previous works, all materials were characterized by density. Some mechanical properties such as hardness, elastic modulus and fracture toughness were determined. In tests with controlled pH water the system has reached the friction coefficient of the order of thousandths, except when the pH of the water was too low or too high. In hydrossol the friction coefficient reached units of thousandths, but when increasing the concentration of colloidal silica also increases the wear in the surfaces. The alumina disc always showed less wear than the ball of silicon nitride, in all conditions studied.

Key Words: Ultra low friction. friction. Alumina. Silicon nitride. Ceramics. Water. Wear.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Classificação, definição e terminologia dos materiais cerâmicos (12).	23
Figura 2.2: Célula unitária do corundum. Esferas pretas ânions O^{2-} e cinzas cátions Al^{3+} (14).....	24
Figura 2.3: Estrutura cristalina do alfa nitreto de silício (18).....	26
Figura 2.4: Estrutura molecular da imida.....	27
Figura 2.5: Micrografia da sílica pirogênica (22) (23).....	30
Figura 2.6: Diagrama de fases da água (Adaptado de 28).	32
Figura 2.7: Estrutura da água (esferas vermelhas representam oxigênio e esferas brancas o hidrogênio).....	33
Figura 2.8: Representação da distribuição de cargas ao redor de uma partícula em meio polar (adaptado de 33).....	37
Figura 2.9: Representação da dupla camada elétrica (32).....	38
Figura 2.10: Potencial elétrico ao redor da partícula (34).....	38
Figura 2.11: Esquema relacionando energia de interação e distância, conforme previsto pela teoria DLVO (27) (36).	40
Figura 2.12: a) Comportamento das cargas numa solução de sílica em função do pH e concentração do eletrólito, temperatura 25°C (32). b) Comparação entre as duplas camadas elétricas, em vários tipos de sílica (32).....	42
Figura 2.13: a) Efeito do pH sobre a estabilidade do sistema de sílica coloidal em água (38). b) Solubilidade da sílica em água (37).....	43
Figura 2.14: Modelo proposto por Zhuralev para a sílica pirogênica totalmente hidroxilada (5).....	43
Figura 2.15: Esquema de blocos para exemplificação do atrito.....	46
Figura 2.16: Efeito do ambiente no atrito do nitreto de silício (2).....	48
Figura 2.17: Geometrias usadas nos ensaios de determinação de coeficiente de atrito (2)..	50
Figura 2.18: Curva de Stribeck (44).....	51
Figura 2.19: Primeiro registro onde uma pessoa usa lubrificante (água) na frente de um transportados sem rodas de uma estatua (5).....	52
Figura 3.1: Sequência de preparação e caracterização das amostras.....	56

Figura 3.2: Superfície do disco após retificação com rebolo de diamante (rms - 350nm).....	57
Figura 3.3: Superfície do disco após polimento com suspensão de diamante.....	58
Figura 3.4: Aparato utilizado para determinação da massa aparente.....	60
Figura 3.6: Curva típica de obtida no ensaio de microdureza na determinação do módulo de elasticidade (4).....	63
Figura 3.7: Aparato experimental.....	65
Figura 3.8: Detalhes das esferas, dos discos e da cuba, antes da montagem do ensaio.	66
Figura 3.9: Marcas típicas das trilhas deixadas nos discos pelo deslizamento.....	68
Figura 3.10: Foto de uma calota típica deixada nas esferas.....	69
Figura 3.11: Exemplo de imagem usada para a determinação do volume desgastado nos discos.....	70
Figura 4.1: Ensaio preliminar de coeficiente de atrito no par dissimilar $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$	74
Figura 4.3: Ensaio para determinação do coeficiente de atrito do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, lubrificado com água pura.....	75
Figura 4.4: Ensaio para determinação do coeficiente de atrito do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, lubrificado com água pura realizados por Ferreira (5).....	76
Figura 4.5: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 3.....	77
Figura 4.6: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 4.....	78
Figura 4.7: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 5.....	78
Figura 4.8: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 6.....	79
Figura 4.9: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 7.....	79
Figura 4.10: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5.....	80
Figura 4.11: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 10.....	80
Figura 4.12: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$,	

sob água deionizada com pH 12.....	81
Figura 4.13: Valores médios de tempo de running-in em função do pH.....	81
Figura 4.14: a) Média dos valores do coeficiente de atrito em função do pH obtidos nos patamares de UBCA.....	83
Figura 4.14: b) Efeito do pH sobre a estabilidade do sistema de sílica coloidal em água. As áreas cinzas indicam o ponto de mínima e máxima estabilidade, e as áreas brancas as zonas de crescimento de estabilidade (38).....	83
Figura 4.15 : Perda volumétrica da esfera e do disco em função do pH (escala logarítmica).	86
Figura 4.16: Exemplo de Topografia dos discos em função do valor do pH. Figura a pH 3. Figura b pH 3, detalhe da região que não inclui o vale mais profundo, na mesma escala das figura c e d.....	88
Figura 4.17: Exemplo de Topografia de uma esfera.....	89
Figura 4.18: Calotas formadas pelo desgaste na esfera de nitreto de silício. a) pH 3; b) pH 5; c) pH 7; d) pH 12.....	90
Figura 4.19: Trilhas formadas nos discos após os ensaios tribológicos. a) e b) pH3; c) e d) pH7; e) e f) pH12.....	91
Figura 4.20: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e sem adição de sílica.....	92
Figura 4.21: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e com adição de sílica numa concentração de $0,014 \pm 0,001$ g/l.....	92
Figura 4.22: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e com adição de sílica numa concentração de $0,028 \pm 0,001$ g/l.....	93
Figura 4.23: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e com adição de sílica numa concentração de $0,056 \pm 0,001$ g/l.....	93
Figura 4.24: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e com adição de sílica na concentração de $0,112 \pm 0,001$ g/l.....	94
Figura 4.25: Média dos valores do coeficiente de atrito em função da concentração de sílica obtidos nos patamares de UBCA.....	95

Figura 4.26: Valores médios de tempo de running-in em função da concentração de sílica .	95
Figura 4.27: Perda volumétrica da esfera e do disco em função da concentração de sílica na água.	96
Figura 4.28: Exemplo de topografia dos discos em função do valor do pH e da concentração de sílica da água.	97
Figura 4.29: Exemplo de topografia de uma esfera, após o ensaio.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Sistemas coloidais (5) (26).....	31
Tabela 2.2: Produto iônico da água (30).....	35
Tabela 2.3: Propriedades da água à pressão constante (0,1015 MPa) – fase líquida.....	36
Tabela 3.1: Variáveis do processo de polimento.....	58
Tabela 4.1: Valores das densidades geométricas das esferas.....	71
Tabela 4.2: Densidades aparentes dos materiais obtidas pelo método de Arquimedes.....	71
Tabela 4.3: Dureza Vickers dos materiais.....	72
Tabela 4.4: Módulo de elasticidade dos materiais.....	73
Tabela 4.5: tenacidade à fratura dos materiais	73
Tabela 4.6: Valores individuais e médios dos coeficientes de atrito no regime permanente..	82
Tabela 4.7: Valores médios de perda de massa para a esfera e para o disco em função do pH.....	86

LISTA DE SÍMBOLOS

a	raio de uma partícula coloidal
A	área de impressão no ensaio de dureza Vickers
A_c	área da calota feita nas esferas após o ensaio
A_H	constante de Hamaker;
c	comprimento da trinca no ensaio de dureza Vickers
c_0	concentração de cargas elétricas em volume
d	média das diagonais do losango proveniente da impressão no ensaio de dureza Vickers
D	diâmetro da calota feita nas esferas após o ensaio
d_1, d_2	medida das diagonais do losango proveniente da impressão no ensaio de dureza Vickers
d_E	diâmetro médio das esferas
E	módulo de elasticidade
E_p	módulo de elasticidade do penetrador
E_r	módulo de elasticidade do sistema
F	força que imprime o movimento a um corpo
F_F	força de atrito
F_K	força de atrito cinético
F_S	força de atrito estático
h	espessura média dos discos de alumina
h_C	altura da calota
H_V	dureza Vickers
K_B	constante de Boltzmann;
K_a	constante de equilíbrio da água
K_{H_2O}	produto iônico da água
K_{IC}	tenacidade à fratura dada em (MPa.m ^{1/2})
L	carga aplicada durante o ensaio
m	massa média das amostras em gramas
m_i	massa imersa
m_S	massa seca
m_u	massa úmida
N	força normal aplicada
n	coeficiente de Poisson
n_d	número de perfis determinados no disco

n_p	coeficiente de Poisson do penetrador
P	carga aplicada num corpo
pH^0	pH do ponto de carga zero
ppm	parte por milhão
R	raio da trilha desgastada durante o ensaio
r	raio da esfera
r_d	raio médio do furo dos discos
R_d	raio externo médio dos discos
R_{ms}	rugosidade quadrática média
S	rigidez
S_i	i-ésima área obtida do i-ésimo perfil de rugosidade
T	temperatura absoluta
T_a	temperatura da água durante o ensaio
v	velocidade de deslizamento durante o ensaio
V_D	volume desgastado no disco
V_E	volume desgastado na esfera
V_{MD}	volume médio dos discos
V_{ME}	volume médio das esferas
W	carga aplicada
x	distancia de separação entre as partículas coloidais
δ	tamanho da camada fixa
ΔG_T	energia livre total
λ_D	comprimento de Debye
ζ	potencial zeta
θ	ângulo de inclinação do plano inclinado
κ	espessura da dupla camada
μ	coeficiente de atrito
μ_k	coeficiente de atrito cinético
μ_s	coeficiente de atrito estático
ρ_C	densidade do corpo
ρ_L	densidade do Liquido
σ^0	quantidade de cargas na superfície da partícula
σ^d	quantidade de cargas na camada difusa
σ^i	quantidade de cargas na camada fixa
ψ_0	Potencial de superfície de uma partícula

SUMÁRIO

1 Introdução.....	19
1.1 Objetivos.....	21
2 Revisão Bibliográfica.....	22
2.1 Materiais.....	22
2.1.1 Materiais Cerâmicos.....	22
2.1.2 Óxido de Alumínio (Alumina).....	23
2.1.2.1 Obtenção e Sinterização da Alumina.....	25
2.1.3 Nitreto de Silício.....	25
2.1.3.1 Obtenção do Si_3N_4	26
2.1.3.2 Sinterização do Si_3N_4	28
2.1.4 Sílica.....	29
2.1.4.1 Obtenção da Sílica.....	30
2.1.5 Sistemas coloidais	30
2.1.5.1 Hidrocoloides.....	31
2.1.7 Água.....	31
2.1.7.1 Viscosidade.....	35
2.1.8 Interação das partículas coloidais com a água.....	36
2.1.8.1 Óxidos.....	40
2.1.8.2 Sílica.....	41
2.1.8.3 Interação da sílica com a água.....	43
2.1.8.4 Interação da nitreto de silício com a água.....	44
2.2 Atrito e lubrificação.....	44
2.2.1 Superfícies.....	44
2.2.2 Coeficiente de atrito.....	45
2.2.3 Atrito em material cerâmico.....	47
2.2.4 Métodos para medição de atrito.....	49
2.2.5 Lubrificação.....	50
2.2.5.1 Lubrificação com água.....	52
2.3 Modelo Adotado.....	53
2.3.1 Obtenção de ultra baixo coeficiente de atrito no deslizamento de um par cerâmico (Nitreto de Silício) lubrificado com água no regime de atrito cinético	53
3 Materiais e Métodos.....	55

3.1 Materiais.....	55
3.2 Métodos.....	55
3.2.1 Usinagem.....	56
3.2.2 Polimento.....	57
3.2.3 Caracterização das Propriedades Físicas e Mecânicas.....	58
3.2.3.1 Determinação das Densidades.....	59
3.2.3.1.1 Método Geométrico.....	59
3.2.3.1.2 Método de Arquimedes.....	60
3.2.3.2 Dureza.....	61
3.2.3.3 Tenacidade à fratura.....	62
3.2.3.4 Módulo de Elasticidade.....	63
3.2.4 Caracterização Tribológica.....	64
3.2.4.1 Preparação do tribômetro.....	64
3.2.4.2 Preparação das amostras.....	65
3.2.4.3 Preparação da Água.....	66
3.2.4.4 Ensaios Preliminares.....	67
3.2.4.5 Ensaios Tribológicos.....	67
3.2.4.6 Variação do pH do meio.....	67
3.2.4.7 Variação a concentração de sílica coloidal no meio.....	68
3.2.5 Caracterização dos materiais ensaiados.....	68
3.2.5.1 Determinação dos perfis de rugosidade.....	68
3.2.5.2 Determinação dos diâmetros das calotas formadas nas esferas.....	68
3.2.5.3 Determinação do volume desgastado nas amostras.....	69
4 Resultados e discussão.....	71
4.1 Determinação das densidades dos materiais.....	71
4.2 Determinação das propriedades mecânicas.....	72
4.2.1 Determinação da dureza Vickers (HV).....	72
4.2.2 Determinação do módulo de elasticidade (E).....	72
4.2.3 Determinação da tenacidade à fratura (KIC).....	73
4.3 Resultados dos ensaios tribológicos.....	74
4.3.1 Ensaios preliminares.....	74
4.3.2 Ensaios padrão.....	75
4.3.3 Deslizamento sobre água deionizada com pH controlado.....	77
4.3.3.1 Running-in.....	81

4.3.3.2 Valor do coeficiente de atrito no regime permanente no regime permanente.....	82
4.3.3.3 Desgaste.....	85
4.3.3.4 Topografia.....	87
4.3.3.4.1 Topografia dos discos.....	87
4.3.3.4.2 Topografia das esferas.....	89
4.3.3.5 Discussão sobre desgaste.....	89
4.3.4 Deslizamento sobre água deionizada com pH controlado e adição de sílica coloidal.....	91
4.3.4.1 Desgaste.....	95
4.3.4.2 Topografia.....	96
5 Conclusões.....	98
5.1 Conclusões relativas ao efeito do pH.....	98
5.1.1 Conclusões relativas ao efeito do pH na obtenção do regime de UBCA..	98
5.1.2 Conclusões relativas ao efeito do pH no tempo de running-in.....	98
5.2 Conclusões relativas a variação da concentração de sílica coloidal – Ensaios realizados com pH 8,5.....	99
5.2.1 Conclusões relativas ao efeito da concentração de sílica coloidal na obtenção do regime de UBCA.....	99
5.2.2 Conclusões relativas ao efeito da concentração de sílica coloidal no tempo de running-in.....	99
6 Sugestões para trabalhos futuros.....	100
7 Referências Bibliográficas.....	101

1 INTRODUÇÃO

Quando dois materiais estão em contato e há um movimento relativo entre eles, atua sobre esses corpos uma força dissipativa, que tende a retardar o movimento. A essa, damos o nome de força de atrito.

A força de atrito, pode ser extremamente benéfica, em tarefas simples como escovar os dentes ou tarefas mais complexas como parar um trem. Por outro lado, essa força pode ser extremamente prejudicial quando gera calor e desgaste em componentes de máquinas e tantos outros equipamentos, como é o caso dos mancais de deslizamento e rolamento.

Para diminuir o atrito nesses componentes, que usualmente são feitos de ligas metálicas, utilizam-se os lubrificantes. Os lubrificantes, na maioria dos casos óleos minerais ou sintéticos, de uma maneira geral prejudicam a sustentabilidade do nosso planeta.

Uma alternativa que vem sendo estudada (1), é a utilização de matérias-primas baseadas em materiais cerâmicos avançados em lugar dos tradicionais metais na construção de variados componentes, e onde o desgaste e atrito excessivo podem se tornar um problema. As cerâmicas avançadas são materiais cerâmicos sintéticos, produzidos a partir de matérias primas selecionadas e por processos muito bem controlados.

As cerâmicas avançadas estruturais, tais como, alumina, nitreto de silício, carbetos de silício e zircônia, feitas a partir de uma moderna tecnologia de fabricação, possuem uma alta dureza ($H_V > 15 \text{ GPa}$), boa tenacidade à fratura ($K_{IC} > 4 \text{ MPa m}^{1/2}$), ótima estabilidade química e excelente resistência a altas temperaturas (2) (3). Essas propriedades abrem perspectivas quanto ao uso desses materiais em diversas aplicações práticas. Uma vantagem adicional desses materiais está na possibilidade do uso da água como lubrificante, algo que diminuiria a quantidade de óleos e graxas produzidos e utilizados.

A utilização de materiais cerâmicos avançados em elementos utilizados no dia a dia, teve início na década de trinta do século XX, consolidando-se na época da segunda guerra mundial, com emprego de cerâmicas à base de alumina (Al_2O_3) em isoladores de velas de ignição em substituição à porcelana e, também, como material

de ferramenta de corte, devido ao valor estratégico do tungstênio na época e a potencialidade das cerâmicas no aumento da taxa de usinagem (4).

Nas últimas décadas, as cerâmicas avançadas têm despertado grande interesse na engenharia devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. O desempenho superior ao dos metais, sob condições de elevada temperatura e ambiente agressivo, viabilizou sua utilização em algumas aplicações como por exemplo, rotor de turbo compressores para motores de combustão interna, ferramenta de corte, anel de trefila, ferramenta de estampagem à quente, entre outras. Deste modo, esta classe de materiais já está consagrada em aplicações onde é necessária elevada resistência ao desgaste (5).

O coeficiente de atrito (μ), que é a razão entre a carga aplicada e a força tangencial sofrida pelo sistema, em sistemas cerâmicos deslizantes sem lubrificação podem variar de 0,2 a 1,0, dependendo do material, das condições da superfície e do sistema, como carga aplicada, velocidade, temperatura, entre outras. Em laboratório, sistemas cerâmicos lubrificados com água atingiram valores 100 vezes menores que os valores obtidos em ensaios a seco, atingindo valores da ordem de $\mu = 10^{-3}$, que podem ser chamados de ULTRA BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO ou UBCA (5).

O regime de UBCA tem sido observado por diversos autores, em cerâmicas a base silício e lubrificadas com água. Alguns desses autores atribuem o fato à lubrificação hidrodinâmica causada pela superfície ultra lisa adquirida após um tempo de deslizamento (1) (6) (7) (8). Outros autores dizem que uma camada de sílica coloidal formada por uma reação triboquímica, entre o nitreto de silício e a água, gera uma camada que possibilita uma lubrificação mista, auxiliada pela superfície polida (9) (10).

Esta última hipótese foi reforçada em 2008 com o trabalho de Ferreira (5), que atingiu o regime UBCA com um par dissimilar contendo Si_3N_4 - Al_2O_3 , comprovando que a sílica adsorvida na superfície da alumina e do nitreto de silício também foi associada a valores baixos de coeficiente de atrito.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito das variáveis químicas, **pH do lubrificante** e a **variação da concentração de sílica coloidal**, no comportamento tribológico de alumina, uma cerâmica difundida e de baixo custo, contra nitreto de silício no deslizamento lubrificado com água. As variáveis de saída empregadas para avaliar o efeito do pH e da concentração de sílica coloidal serão o tempo de running-in e a obtenção do regime UBCA.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para facilitar o entendimento a revisão bibliográfica foi dividida em três partes. A primeira faz uma apresentação detalhada sobre os materiais envolvidos. A segunda trata sobre Tribologia (atrito, desgaste e lubrificação) em materiais cerâmicos. A terceira faz um detalhamento do modelo adotado.

2.1 MATERIAIS

2.1.1 Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são sólidos inorgânicos, não-metálicos, geralmente compostos por elementos metálicos e não metálicos (11). Podem ter caráter predominantemente iônico ou predominantemente covalente, e uma estrutura cristalina, parcialmente cristalina ou podem ser amorfos.

Os materiais cerâmicos, quando comparados com metais e polímeros, têm algumas propriedades mais atraentes. Isso faz com que eles se tornem úteis para algumas aplicações específicas (12).

As características mais importantes de materiais cerâmicos são:

- baixa condutividade elétrica;
- baixa condutividade térmica;
- baixa densidade;
- resistência a altas temperaturas;
- resistência ao desgaste;
- resistência à corrosão;
- propriedades físicas específicas (ópticas, elétricas, magnéticas).

Uma outra possível classificação entre os materiais cerâmicos, seria distinguir entre:

- cerâmica à base de silício;
- cerâmica à base de óxidos;
- cerâmicos não-óxidos.

Esta é uma classificação baseada na composição química das cerâmicas.

O esquema da figura 2.1 mostra uma possível classificação geral para os materiais cerâmicos (13).

Figura 2.1: Classificação, definição e terminologia dos materiais cerâmicos (12).

* Frequentemente designado como “cerâmicas finas”. ** Frequentemente designado como “cerâmicas de engenharia”.

2.1.2 Óxido de Alumínio (Alumina)

O óxido de alumínio (Alumina – de fórmula química Al_2O_3), dentre os materiais cerâmicos, é um dos mais estudados devido a sua facilidade de obtenção e devido

suas características mecânicas, elétricas, térmicas, químicas e tribológicas.

A fase alotrópica mais estável recebe o nome de α -alumina e apresenta caráter predominantemente iônico. Na forma monocristalina a α -alumina é denominada safira.

O corundum ou α -alumina possui estrutura cristalina hexagonal descrita como sendo ânions O^{2-} arranjados num empacotamento hexagonal, no qual dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por cátions de Al^{3+} ficando, desta forma, rodeados por seis ânions O^{2-} , como mostrado na figura 2.2. Os íons de oxigênio encontram-se nas camadas A e B, na camada C encontram-se os íons de alumínio e os sítios desocupados(5).

Óxido de Alumínio - Alfa

Figura 2.2: Célula unitária do corundum. Esferas pretas ânions O^{2-} e cinzas cátions Al^{3+} (14).

Nessa estrutura hexagonal existem apenas dois sistemas de escorregamento, um no plano basal e outro no plano prismático, apresentando inerente fragilidade. Monocristais de alumina podem deformar-se plasticamente a partir de 1100 °C por meio de escorregamento no plano basal. Em elevadas temperaturas (1700 °C), pode ocorrer também, escorregamento no plano prismático. Outros sistemas de escorregamento podem ser acionados quando tensões muito altas são aplicadas em temperaturas mais baixas (4) (5).

Além de ter uma boa estabilidade química, alta dureza e sua técnica de

obtenção ser bastante difundida, este material possui propriedades tribológicas promissoras, por estes motivos, este será um dos materiais utilizados neste trabalho (4)(5).

2.1.2.1 Obtenção e Sinterização da Alumina

Um dos processos mais utilizados para obtenção do óxido de alumínio, o processo Bayer, utiliza os hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio provenientes da digestão¹ da bauxita.

A calcinação dos hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio em temperaturas acima de 1050 °C produz a alfa-alumina. Esta reação acarreta uma perda de massa de 33% e um aumento de densidade de 2,42g/cm³ para, aproximadamente, 3,98 g/cm³. Com o entendimento das relações entre estrutura e propriedades dos hidróxidos calcinados propiciou uma rápida expansão comercial destes materiais, tornando a alumina um material abundante e de baixo custo (5).

Muitos estudos têm sido conduzidos com objetivo de se obter peças com elevadas densidades, muito próximas a densidade teórica, de estrutura homogênea e refinada. Estes estudos aumentaram muito as possibilidades de aplicações de materiais feitos de alumina.

Com o objetivo de eliminar porosidades e crescimentos exagerado dos grãos, os estudos consagraram a adição do composto MgO (óxido de magnésio) à alumina, como um inibidor deste comportamento prejudicial às propriedades mecânicas.

Esse e outros aditivos geraram vários estudos para verificar as suas influências na taxa de sinterização, densificação, crescimento do grão e na resistência mecânica da alumina sinterizada, dentre eles, destacam-se NiO, FeO, TiO₂, Nb₂O₅, La₂O₃ e Y₂O₃ (5).

2.1.3 Nitreto de Silício

O nitreto de Silício é uma cerâmica predominantemente covalente de uso relativamente recente, a partir da década de 1950. Entretanto, somente a partir de

¹ A digestão da Bauxita consiste na adição de hidróxido de sódio, sob condições controladas, a fim de dissolver o hidróxido de alumínio na bauxita e reduzir o teor de sílica, para garantir pureza adequada aos produtos finais (15) (16).

um conhecimento mais profundo de sua microestrutura, de suas propriedades e a formulação de um processo de produção industrial, sua aplicação foi ampliada na década de 1980.

O nitreto de silício pode formar duas fases cristalinas hexagonais diferentes, a alfa e a beta. A diferença está no comprimento da célula unitária na direção do eixo c. Este parâmetro para o α - Si_3N_4 é quase o dobro em relação ao β - Si_3N_4 . Isto acarreta uma grande diferença quanto à quantidade de átomos por célula unitária, 28 para a alfa e 14 átomos para a beta (17) (5).

Figura 2.3: Estrutura cristalina do alfa nitreto de silício (18).

2.1.3.1 Obtenção do Si_3N_4

Existem variados métodos de síntese para obtenção de nitreto de silício, dentre eles destacam-se: nitretação direta do silício metálico; redução carbotérmica da sílica em nitrogênio; decomposição de imidas, que são os grupos funcionais caracterizados por duas carbonilas ligadas ao mesmo nitrogênio, figura 2.4; decomposição química da fase vapor por plasma (19).

No processo de *nitretação direta do silício metálico*, o nitreto de silício é produzido a temperaturas entre 1200 e 1400°C, de acordo com a reação exotérmica (2.1).

Na *redução carbotérmica da sílica em nitrogênio*, sílica (SiO_2) ultrafina e de alta pureza é aquecida em atmosfera de nitrogênio com presença de carbono, ocorrendo a nitretação a temperatura de aproximadamente 1450°C .

O excesso de carbono é removido por tratamento térmico posterior a uma temperatura de 650°C (19).

A reação geral pode ser expressa pela equação (2.2).

O método de fabricação de pós de nitreto de silício pela *decomposição de imidas* envolve as reações em fase gasosa ou líquida dependendo da temperatura de síntese:

Figura 2.4: Estrutura molecular da imida.

a) fase gasosa:

b) fase líquida:

A reação em fase gasosa, equação (2.3), ocorre a aproximadamente a 1200°C

°C, e a reação em fase líquida, equação (2.4), ocorre na presença do composto n-hexano (C_6H_{14}), posteriormente eliminado do material por destilação à temperatura ambiente. A reação ocorre sem atmosfera ou em atmosfera inerte, entre 1200 e 1400°C (19).

Pelo método de *Decomposição química da fase vapor*, o pó fino de nitreto de silício pode ser sintetizado por uma reação em fase vapor com jato de plasma. Tetracloreto de silício ($SiCl_4$) e amônia (NH_3) são misturados em um reator que, através de um resfriamento rápido, produz nitreto de silício amorfo. Os produtos da reação (NH_4Cl e HCl) são removidos por uma calcinação em atmosfera de nitrogênio, em temperaturas entre 500 e 1000°C por um tempo entre 4 a 10 horas. Pode ser realizado tratamento térmico, com temperaturas entre 1200 e 1550°C, para que se obtenha nitreto de silício cristalino (19)(20).

2.1.3.2 Sinterização do Si_3N_4

As técnicas de processamento utilizadas para a densificação de cerâmicas à base de nitreto de silício são: sinterização reativa (*reaction-bonded – RBSN*); sinterização sem pressão (*pressureless* ou *normal sintering – NSSN*); sinterização com pressão de gás (*gas pressure sintering – GPSSN*); prensagem a quente (*hot-pressing – HPSN*) e prensagem isostática a quente (*hot-isostatic pressing – HIPSN*) (20).

Sinterização reativa

Nitreto de silício é produzido pela nitretação direta de compactos de pó de silício em atmosfera de nitrogênio.

Sinterização sem pressão

A sinterização sem aplicação de pressão ocorre em temperaturas inferiores a 1800°C, devido à dissociação do nitreto de silício. Para que a sinterização ocorra em temperaturas mais elevadas, faz-se necessário o aumento da pressão de gás nitrogênio utilizada, ou um controle das pressões parciais dos reagentes na atmosfera de sinterização, através de relações termodinâmicas (19)(20).

Sinterização sob pressão de gás

Com o processo de sinterização sob pressão de gás, é possível a sinterização de nitreto de silício a altas temperaturas sem ocorrer sua decomposição térmica. O resfriamento do material ocorre mais rapidamente do que por prensagem a quente ou isostática a quente, a quantidade de aditivos necessária pode ser reduzida, além de ser permitido o uso de compostos mais refratários como aditivos, que podem melhorar as propriedades mecânicas a altas temperaturas (19)(20).

Prensagem a quente e prensagem isostática a quente

A prensagem a quente (HP) consiste em uma densificação do material com aplicação de uma carga mecânica, aplicada unidirecionalmente sobre o pó. Para que o nitreto de silício seja completamente densificado, utilizam-se aditivos de sinterização e temperaturas entre 1650 °C e 1800 °C.

Na prensagem isostática a quente tem-se como vantagens do processo de sinterização a utilização pequena (ou mesmo nula) de aditivos de sinterização para se obter corpos densos de nitreto de silício, utilizando-se várias temperaturas e pressões de gás (19)(20).

2.1.4 Sílica

O dióxido de silício (Sílica) é um óxido de silício com fórmula química SiO_2 , que é conhecido por sua dureza desde a antiguidade. A sílica é comumente encontrada na natureza como areia ou quartzo, e é o mineral mais abundante na crosta da Terra (21).

É muito comum ser encontrada na forma de silicatos, que é a combinação de vários óxidos metálicos.

Hoje, a sílica está intimamente ligada à nossa sociedade na forma de vários produtos, como por exemplo, os vidros, a sílica-gel, abrasivos e o cimento Portland.

A Sílica é fabricada em várias estruturas, incluindo cristalinas, como o quartzo e amorfas, como a sílica pirogênica, sílica gel e aerogel.

A estrutura cristalina da sílica é formada pela ligação Si-O, que é a mais estável de todas as ligações que o silício consegue fazer (5).

2.1.4.1 Obtenção da Sílica

A sílica coloidal fumed é o dióxido de silício amorfo sintético da alta pureza, em geral produzida sem qualquer porosidades, também é conhecida como sílica pirogênica devido ao processo de fabricação utilizar uma chama. É uma substância amorfa, que apresenta dimensões sub-micrométricas, e é proveniente do processo de reação em elevadas temperaturas do hidrogênio e do oxigênio com o tetracloreto de silício (SiCl_4) (5), representada pela equação (2.5):

Após esta reação o ácido clorídrico é retirado e retorna ao processo. A figura 2.5 (22) (23) apresenta a micrografia obtida da sílica pirogênica.

Figura 2.5: Micrografia da sílica pirogênica (22) (23).

2.1.5 Sistemas coloidais

Coloides são sistemas constituídos por uma substância sub-micrométrica, o domínio, dispersa em outra (fase contínua). Estes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, como apresentado na tabela 2.1 (24) (25).

Tabela 2.1: Sistemas coloidais (5) (26).

Nome	Fase Dispersa	Fase continua	Exemplo
Aerossol Sólido	Sólido	Gás	Fumaça, poeira fina
Sol	Sólido	Líquido	Tinta
Sol Sólido	Sólido	Sólido	Vidro e plástico pigmentado
Aerosol Líquido	Líquido	Gás	Neblina, desodorantes
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, maionese e manteiga
Gel	Líquido	Sólido	Margarina, opala e pérola
Espuma Líquida	Gás	Líquido	Espuma de sabão e de combate a incêndio
Espuma Sólida	Gás	Sólido	Isopor® e Poliuretano

Como a dimensão do domínio é em geral sub-micrométrica pode-se concluir que uma característica dos colóides é a grande superfície específica. É importante notar que o movimento das partículas coloidais não sofrem grandes influências geradas pela força gravitacional, suas interações são predominantemente regidas pelas interações eletrostáticas geradas pelo sistema (5)(27).

2.1.5.1 Hidrocolóides

Um hidrocoloide é definido como um sistema coloidal onde as partículas estão dispersas em água e dependendo da quantidade de água, ele pode apresentar diferentes estados, como por exemplo gel ou sol.

Um coloide disperso em água no estado líquido também é conhecido como aquasol ou hidrossol (5).

2.1.7 Água

A água é um recurso natural muito abundante e vem continuamente sendo estudada como lubrificante em sistemas cerâmicos, devido a sua disponibilidade, baixo custo, estabilidade em seu fornecimento e suas características ambientais.

A molécula de água contém um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio conectados por ligações do tipo covalentes. A água está na fase líquida à

temperatura ambiente, mas muitas vezes co-existe na Terra com o seu estado sólido, o gelo e seu estado gasoso, o vapor de água, como pode ser visto no diagrama de fases da água apresentado na figura 2.6.

Figura 2.6: Diagrama de fases da água (Adaptado de 28).

Uma característica importante da água é a sua natureza polar. As moléculas de água formam um ângulo, com os átomos de hidrogênio nas pontas e os átomos de oxigênio no vértice. Uma vez que o oxigênio tem maior eletronegatividade que o hidrogênio, o lado da molécula que contém o átomo de oxigênio tem uma carga mais negativa. Uma molécula com uma tal diferença de carga é chamada de molécula dipolar. As diferenças de carga fazem com que as moléculas de água sejam atraídas por outras moléculas polares. Essa atração é conhecida como pontes de hidrogênio. Embora as pontes de hidrogênio sejam interações relativamente fracas, comparadas com as ligações covalentes entre os átomos de hidrogênio e de oxigênio nas moléculas de água, são responsáveis por uma série de propriedades físicas da água. Uma propriedades importante é o relativamente alto ponto de fusão e de ebulição. As pontes de hidrogênio também são responsáveis pelo comportamento incomum da água ao congelar. Quando resfriada próximo ao ponto de

congelamento, a presença das pontes de hidrogênio faz com que as moléculas se reorganizem para minimizar a sua energia, formando uma estrutura cristalina hexagonal no gelo que tem baixa densidade (29).

Na figura 2.7 podemos observar a estrutura da água.

Figura 2.7: Estrutura da água (esferas vermelhas representam oxigênio e esferas brancas o hidrogênio).

A água também é um bom solvente, devido à sua polaridade. Quando um composto iônico ou polar entra na água é rodeado por moléculas de água. O tamanho relativamente pequeno das moléculas de água normalmente permitem que muitas moléculas de água se agreguem a uma molécula do soluto. Os dipolos parcialmente negativos em uma extremidade da água são atraídos para os componentes de carga positiva do soluto e vice-versa. Em geral, as substâncias, iônicas e polares como ácidos, álcoois e sais são relativamente solúveis em água e substâncias apolares, como gorduras e óleos, não são. Moléculas apolares ficam juntas na água, pois é energeticamente mais favorável para essas moléculas de água fazer pontes de hidrogênio entre si do que fazer interações de van der Waals com moléculas apolares. Um exemplo de um soluto iônico é o cloreto de sódio, NaCl, este separa-se em cátions Na^+ e ânions Cl^- , sendo cada um rodeado por moléculas de água. Os íons são então facilmente transportados para fora de sua

estrutura cristalina na solução. Um exemplo de um soluto não-iônico é o açúcar de mesa. Os dipolos da água fazem pontes de hidrogênio com as regiões polares da molécula de açúcar (grupos OH) e permitem que ele seja levado para a solução (29).

A água seria, à primeira vista, considerada não condutora de eletricidade. Entretanto, é possível detectar uma pequena corrente fluindo através da água quando aparelhos bastante sensíveis são usados. Esta pequena condutância evidencia a presença de íons que provém da própria dissociação da água (30).

A formação desses íons pode ser descrita pela equação (2.6).

A água pura é formada por moléculas H_2O , íons H_3O^+ e íons OH^- em equilíbrio, que pode ser descrito pela expressão (2.7).

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2.7)$$

Onde:

K – Constante de equilíbrio da água;

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ - Concentração da espécie H_3O^+ , em mol/l;

$[\text{OH}^-]$ - Concentração da espécie OH^- , em mol/l;

$[\text{H}_2\text{O}]$ - Concentração da espécie H_2O , em mol/l;

Como a concentração de água, $[\text{H}_2\text{O}]$, pode ser considerada constante em soluções diluídas, a mesma pode ser combinada com a constante K para termos uma nova constante, a $K_{\text{H}_2\text{O}}$, (31) definida pela expressão (2.8).

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (2.8)$$

Esta nova constante é chamada de “produto iônico da água” e seu valor é

$1,01 \times 10^{-14}$ a 25°C . Na tabela (2.2) tem-se alguns valores para o produto iônico da água em função da temperatura.

Tabela 2.2: Produto iônico da água (30).

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$K_{\text{H}_2\text{O}}$
0	$0,12 \times 10^{-14}$
5	$0,18 \times 10^{-14}$
10	$0,29 \times 10^{-14}$
15	$0,45 \times 10^{-14}$
20	$0,68 \times 10^{-14}$
25	$1,01 \times 10^{-14}$
30	$1,47 \times 10^{-14}$
50	$5,48 \times 10^{-14}$

O pH da água é determinado pela concentração de íons H_3O^+ em escala logarítmica, onde a diminuição dessa espécie leva ao aumento do valor do pH, dado pela expressão (2.9). O aumento da concentração de íons aumenta, também, a condutividade elétrica da água.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2.9)$$

De acordo com as expressões (2.6, 2.7 e 2.8), podemos inferir a concentração de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ na água pura a uma temperatura de 25°C como sendo(30):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,005 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Logo o valor do pH da água pura é muito próximo de 7.

2.1.7.1 Viscosidade

A viscosidade é a propriedade associada a resistência que o fluido oferece a deformação por cisalhamento. De outra maneira pode-se dizer que a viscosidade

corresponde ao atrito interno nos fluidos devido, basicamente, às interações intermoleculares sendo, em geral, função da temperatura. É comumente percebida a resistência ao escoamento.

Na tabela 2.3 são apresentadas algumas propriedades físicas da água (31).

Tabela 2.3: Propriedades da água à pressão constante (0,1015 MPa) – fase líquida

Temperatura (°C)	Densidade (kg/m ³)	Energia Interna (kJ/mol)	Viscosidade (Pa*s)	condutividade Térmica (W/m*K)
0,01	999,84	0,000034	0,00179	0,56
5,01	999,97	0,38	0,00152	0,57
10,01	999,70	0,76	0,00131	0,58
15,01	999,10	1,14	0,00114	0,59
20,01	998,21	1,51	0,00100	0,60
25,01	997,05	1,89	0,00089	0,61
30,01	995,65	2,27	0,00080	0,62
35,01	994,03	2,64	0,00072	0,62
40,01	992,21	3,02	0,00065	0,63
45,01	990,21	3,40	0,00060	0,64
50,01	988,03	3,77	0,00055	0,64
55,01	985,69	4,15	0,00050	0,65
60,01	983,19	4,53	0,00047	0,65
65,01	980,55	4,90	0,00043	0,66
70,01	977,76	5,28	0,00040	0,66
75,01	974,84	5,66	0,00038	0,67
80,01	971,78	6,04	0,00035	0,67
85,01	968,61	6,41	0,00033	0,67
90,01	965,30	6,79	0,00031	0,68
95,01	961,88	7,17	0,00030	0,68

2.1.8 Interação das partículas coloidais com a água

A maioria dos corpos adquire carga elétrica superficial ao serem postos em contato com um meio polar, aquoso ou não, principalmente devido às suas características iônicas e seus atributos dipolares. Sendo assim, são distintos três mecanismos que permitem justificar o surgimento dessas cargas: a ionização, a dissolução de íons e a adsorção de íons na superfície da partícula (26).

A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra íons junto à superfície, ou seja,

as partículas são cercadas por íons de carga oposta, e a isto chamamos camada fixa ou Camada de Stern (Stern Layer). Fora da camada fixa, separada pelo plano de Stern (Stern Plane), existe uma distribuição de íons, formando uma espécie de nuvem iônica denominada camada difusa, como é mostrado na figura 2.8. Nesta figura tem-se uma partícula de raio a que tem na sua superfície um potencial Ψ_0 junto a ela tem-se a camada fixa esquematicamente separada da camada difusa pela linha pontilhada. Tem-se, também, que κ é o comprimento da dupla camada e ζ é o potencial eletrocinético (10)(32)(33).

Figura 2.8: Representação da distribuição de cargas ao redor de uma partícula em meio polar (adaptado de 33).

A carga elétrica nesta camada difusa é igual em magnitude à carga líquida da superfície e da camada fixa, mas tem a polaridade oposta. Como resultado, a estrutura completa é eletricamente neutra, como é mostrado na figura 2.9 e descrito pela expressão 2.10. Essas distribuições de cargas acabam formando uma dupla camada elétrica na interface entre a partícula e o meio (32), a camada fixa e a camada difusa.

$$\sigma^0 + \sigma^i + \sigma^d = 0 \quad (2.10)$$

Onde: σ^0 – cargas na superfície da partícula

σ^i – cargas na camada fixa

σ^d – cargas na camada difusa

Figura 2.9: Representação da dupla camada elétrica (32).

Essa dupla camada elétrica divide-se em duas regiões: uma região interior que inclui íons fortemente ligados à superfície e uma região exterior onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimentação térmica. Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até uma distância suficientemente grande, onde atinge o potencial da solução. Esse potencial é convencionado como potencial zero (32).

Cada partícula, os íons mais fortemente ligados a ela e uma parte da camada difusa podem mover-se sob a influência de forças tangenciais, como por exemplo, a causada por um campo elétrico. Esse movimento gera um plano de cisalhamento entre os íons ligados à partícula e a camada difusa ou na camada difusa. O potencial elétrico neste plano é chamado potencial eletrocinético ou potencial Zeta. É também indicado como potencial ζ , como descrito na figura 2.10.

Figura 2.10: Potencial elétrico ao redor da partícula (34).

Quando uma camada de moléculas é adsorvida na superfície da partícula, ela move o plano de cisalhamento para longe da superfície e altera o potencial Zeta. Dessa forma, o potencial Zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda.

O ponto isoelétrico é dado quando o potencial ζ é zero. Geralmente, é determinado pelo valor de pH da solução, uma vez que os prótons e íons hidroxila são as cargas determinantes para a maioria de superfícies.

O mecanismo físico que é usado para estabilizar a maioria dos sistemas coloidais aquosos é a repulsão eletrostática. As partículas coloidais de interesse são carregadas, resultando em repulsão em longas distâncias. Idealmente, as forças repulsivas são suficientemente fortes para impedir a aproximação de partículas próximas umas das outras, onde forças atrativas de curto alcance do tipo Van der Waals dominam e conduzem a uma agregação (32) (33).

A interação das partículas no meio polar é basicamente governada pela parte difusa da dupla camada (32).

A estabilidade de um sistema coloidal pode ser interpretada a partir da curva de energia resultante da soma de termos atrativo e repulsivo em função da distância entre as partículas. Inicialmente, considera-se a contribuição atrativa devido às forças de Van der Waals e a repulsiva proveniente da ação da dupla camada, deixando de lado as considerações devido à entropia ou estabilização estérica². (26) (33) (34) (35).

Somando-se a energia atrativa de Van der Waals com a repulsiva de potencial eletrostático, podemos ter a energia livre total que é calculada pela equação (2.11), onde o primeiro termo representa a parte repulsiva e o segundo termo representa a parte atrativa.

$$\Delta G_T(x) = \left[\left(64 \cdot c_0 \cdot K_B \cdot T \cdot \lambda_D \right) \cdot \exp \left(\frac{-x}{\lambda_D} \right) \right] - \frac{A_H}{(12 \cdot \pi \cdot x^2)} \quad (2.11)$$

2 A estabilização estérica ocorre quando uma camada de polímero, proteína ou dendrímero reveste uma partícula. Essas cadeias longas formam uma barreira física impedindo que essa partícula alcance distâncias no campo das forças atrativas (34) (82) (83).

Onde: ΔG_T - Energia livre total;
 A_H - constante de Hamaker;
 c_0 - concentração de cargas em volume;
 K_B - constante de Boltzmann;
 $\lambda_D = \kappa^{-1}$ - Comprimento de Debye;
 x - distancia de separação entre as partículas;
 T - temperatura absoluta;

Esta teoria é conhecida como DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) e esta aproximação prediz com boa precisão o comportamento de sistemas coloidais.

A figura 2.11 exhibe, esquematicamente, a variação da energia livre total em relação à distância de separação entre duas superfícies ou partículas coloidais, considerando a ação combinada das forças repulsivas geradas pela dupla camada elétrica e das forças atrativas de van der Waals (25) (26) (32) (27) (36).

Figura 2.11: Esquema relacionando energia de interação e distância, conforme previsto pela teoria DLVO (27) (36).

2.1.8.1 Óxidos

Estudos sistemáticos em duplas camadas de óxidos insolúveis são mais recentes do que em outros materiais, mas por uma série de razões não são menos importantes.

Primeiro, muitos óxidos são de grande relevância prática. Na natureza eles podem ser encontrados na maioria dos minerais, nos solos e dispersas em lagos e mares. Óxidos sintéticos são usados em tintas e cerâmicas avançadas e de engenharia, em fitas magnéticas, como suportes para catalisadores, em baterias, colunas cromatográficas, etc.

Do ponto de vista da dupla camada, os óxidos constituem um grupo com um número de propriedades específicas, bastante diferentes dos outros materiais. Caracteristicamente, em óxidos cargas superficiais muito altas, positivas e negativas podem ser encontradas. Estas observações podem estar relacionadas a uma camada de alta capacitância interna, que por sua vez, está provavelmente ligado à natureza mais hidrofílica da maioria das superfícies dos óxidos, e que pode significar que muitos contraíons podem se aproximar da superfície (32).

2.1.8.2 Sílica

Entre os óxidos as curvas de carga superficial σ^0 são bastante semelhantes. Porém por diversas razões, este não é o caso da sílica. As Figuras 2.12a e 2.12b ilustram as cargas superficiais das partículas de sílica em função do pH. Essas curvas são bastante representativas, embora existam alguns problemas experimentais que têm de ser mantidos em mente. Um deles diz respeito ao fato que o ponto de carga zero (PZC) não é facilmente estabelecido, pois para várias sílicas não foram observadas absorção ou liberação de prótons, logo a inversão do sinal do potencial eletrocinético é a única maneira de estabelecer um ponto de carga zero (PZC). No entanto, todos os autores concordam que se existir um pH^0 (pH do ponto de carga zero), ele é baixo e está entre 2 e 3, dependendo da amostra. Valores maiores do que este apontam para misturas ou impurezas (32).

O fato da sílica não ser inerte é outro problema. Em pH elevado todas elas reagem se dissolvendo em certa medida, como mostrado na figura 2.13 b). Um terceiro problema é a área específica de superfície. Várias sílicas são porosas para prótons, jogando pelos valores absolutos de σ^0 (32) (37).

Figura 2.12: a) Comportamento das cargas numa solução de sílica em função do pH e concentração do eletrólito, temperatura 25°C (32). b) Comparação entre as duplas camadas elétricas, em vários tipos de sílica (32).

Na figura 2.12a podemos perceber que para pH's abaixo de 2 a quantidade de cargas superficiais aumenta, aumentando as forças eletrostáticas de repulsão. Em pH's próximo a 3 a quantidade de cargas superficiais é praticamente nula fazendo com que haja precipitação, ou seja, o PZC. Com pH's acima de 4 a quantidade de cargas superficiais aumenta, aumentando as forças eletrostáticas de repulsão. Na figura 2.12b podemos perceber que o comportamento da sílica pirogênica é muito diferente do precipitado de sílica em função do pH. No caso deste trabalho usamos sílica pirogênica.

A figura 2.13a resume o comportamento do sol de sílica onde as linhas sólidas representam resultados experimentais. As áreas sombreadas e as áreas brancas no meio são zonas aproximadas correspondentes ao comportamento previsto pela teoria DLVO, que prediz uma estabilidade mínima com pH em torno de 2-3, aumento da estabilidade previsto para pH entre 3 e 6-8, e estabilidade máxima prevista para pH superior a 8 (38). Acima de pH 11, a sílica tende a se dissolver, como demonstrado na figura 2.13b (37), formando gel de sílica e íons H_2SiO_3^- e SiO_3^{2-} .(38)

Figura 2.13: a) Efeito do pH sobre a estabilidade do sistema de sílica coloidal em água (38).
b) Solubilidade da sílica em água (37)

2.1.8.3 Interação da sílica com a água

Com base na literatura e em resultados experimentais, Zhuravlev(39) propôs um modelo amplamente aceito pela literatura para hidroxilação, dehidroxilação e rehidroxilação da superfície da sílica pirogênica.

Segundo Zhuravlev, o modelo apresentado na figura 2.14 descreve a superfície da sílica totalmente hidroxilada. A superfície está recoberta com múltiplas camadas de moléculas de água adsorvidas fisicamente. Este modelo é válido para as condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente (5)(39).

Figura 2.14: Modelo proposto por Zhuravlev para a sílica pirogênica totalmente hidroxilada (5).

A sílica coloidal não pode ser definida apenas pelo formato de sua superfície, mas, também, deve ser considerada toda a camada que envolve a partícula e se desloca ligada a ela.

2.1.8.4 Interação da nitreto de silício com a água

O processo básico de interação entre o nitreto de silício e a água (10) (2) é amplamente aceito na literatura e descrito como:

A sílica amorfa produzida formará grupo Silanol $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ na superfície. Se o sistema não for fechado, a amônia produzida é expelida para a atmosfera, senão poderá alterar o pH do meio(5).

2.2 ATRITO E LUBRIFICAÇÃO

2.2.1 Superfícies

As superfícies dos sólidos tem papéis diferentes e importantes na área de tecnologia. Suas funções vão desde transmitir uma aparência agradável, proteger o material contra o desgaste e a corrosão até servir de substrato para revestimentos.

As propriedades das superfícies livres diferem daquelas onde os materiais estão em contato, portanto uma variedade de métodos especializados tem sido desenvolvido, especificamente, para caracterizar o comportamento mecânico das superfícies.

Em algumas aplicações de engenharia, como a colagem ou fixação de peças, as superfícies são colocadas em contato íntimo com a intenção de que elas não se moverão umas em relação as outras. Em outros casos, como em rolamentos,

engrenagens, freios e outros equipamentos, as superfícies são construídas com o intuito de movimentarem-se umas sobre as outras de forma suave e estável, enquanto ao mesmo tempo estão sujeitas a uma carga normal.

Às vezes, como no caso da superfície de contato de um sapato com o chão uma forte adesão é desejável, mas em outros casos, como no caso de um rolamento, uma forte adesão não é desejável. Da mesma forma, baixo atrito pode ser desejável para um mancal, mas indesejável para uma pastilha de freio. Por conseguinte, a adesão, o atrito, a lubrificação e o desgaste são muito importantes tanto para a estética quanto para as funções de engenharia e ciências em geral, e portanto devem ser medidos e controlados (41).

2.2.2 Coeficiente de atrito

A quantidade adimensional conhecido como coeficiente de atrito, evoluiu a partir do trabalho de muitos filósofos, cientistas e engenheiros, em particular, Da Vinci, Amontons, e Coulomb. Esses pensadores tentaram racionalizar a resistência ao deslizamento entre corpos sólidos em contato com uma lei universal que explicavam observações de seu dia (42).

A força de atrito pode ser definida como a resistência encontrada por um corpo ao se mover, ou tentar se mover sobre outro. Isto inclui superfícies sólidas, camadas de fluidos, elementos materiais em contato ou o atrito interno nos materiais.

Esta definição engloba duas importantes classes de movimento: deslizamento e rolamento. A distinção entre rolamento e deslizamento é útil, mas essas duas classes de atrito nem sempre são separáveis pois sempre em um rolamento há algum tipo de deslizamento(41).

Observações experimentais levaram a construção de três leis de atrito

1. A força de atrito é proporcional a carga normal.
2. A força de atrito é independente da área aparente de contato (Coulomb 1785).
3. A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

Estas três leis têm confiabilidade, exceto para alguns casos de observações empíricas (2).

O atrito é geralmente subdividido em diversas variedades:

- Atrito seco cria uma força que resiste ao movimento relativo de duas superfícies sólidas em contato. Exemplo figura 2.15, onde $W \rightarrow$ carga aplicada, $N \rightarrow$ Força Normal, $F \rightarrow$ força que imprime um movimento e $F_f \rightarrow$ Força de atrito, que retarda o movimento.
- Atrito Lubrificado cria uma força que resiste ao movimento relativo de duas superfícies sólidas separadas por uma camada de algum material (sólido, gás ou líquido). Como exemplo tem-se os óleos lubrificantes aplicados a um motor térmico.
- Atrito fluido também é usado para descrever o atrito entre as camadas dentro de um fluido que estão se movendo em relação ao outro. Como exemplo tem-se o atrito gerado pelo fenômeno da convecção de fluidos.
- Atrito interno cria uma força que resiste ao movimento entre os elementos que compõem um material sólido enquanto ela sofre uma deformação. Como exemplo podemos citar o efeito Joule.

Figura 2.15: Esquema de blocos para exemplificação do atrito.

Existem dois tipos de forças de atrito, a força devido ao atrito estático e a força devido ao atrito cinético.

A força de atrito estático, F_s , é uma força que é apenas suficiente para resistir ao início do movimento relativo entre dois corpos no qual atua uma força normal aplicada, N . A força de atrito estática, normalmente é maior do que a força de atrito cinético. A força de atrito cinético, F_k , é a força que deve ser superada para permitir a continuidade do movimento entre dois corpos. F_s e F_k atuam ao longo ou tangente à

superfície de contato ou interface em um sentido diretamente oposto ao movimento relativo. Assim, o coeficiente de atrito estático, μ_s e o coeficiente de atrito cinético, μ_k podem ser definidos como uma relação adimensional de forças, como segue (41):

$$\mu_s = F_s / N \quad (2.14)$$

e

$$\mu_k = F_k / N \quad (2.15)$$

Nas Equações 2.14 e 2.15, N e F_s e F_k são expressos em unidades de força.

Esta é uma solução empírica para o problema, pois o fenômeno do atrito não gera uma força fundamental, uma vez que esta pode ser descrita em função de forças eletromagnéticas entre as partículas carregadas nas proximidades das interfaces, tais como elétrons, prótons, átomos e moléculas, forças interatômicas ou forças gravitacionais, sendo assim uma solução analítica fica praticamente impossível devido à quantidade de variáveis envolvidas.

Quando duas ou mais superfícies movem-se em relação umas as outras, o atrito gerado converte energia cinética em energia térmica, ou calor.

Contrariamente às explicações anteriores, atrito cinético é agora entendido não ser causado pela rugosidade da superfície, mas pela ligação química entre as superfícies, no entanto rugosidade e área de contato, afetam o fenômeno tanto na micro como na nano escala onde as forças superficiais dominam as forças de inércia (41). Podemos resumir dizendo que o coeficiente de atrito não é uma propriedade dos materiais mas sim uma resposta dos sistemas.

2.2.3 Atrito em material cerâmico

Os materiais cerâmicas são conhecidos pela sua baixa tenacidade à fratura que normalmente fica no intervalo entre $4 \sim 8 \text{ GPam}^{1/2}$. Esta fragilidade funciona favoravelmente para reduzir o atrito causado por adesão na área de contato real por gerar uma baixa força de cisalhamento nas junções e gerar uma quantidade pequena de crescimento de junções que é um fator dominante no atrito de metais em ar e especialmente em vácuo (43).

Os materiais cerâmicos de maior interesse são as chamadas cerâmicas avançadas, que combinam baixa densidade com excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo dureza e rigidez, inclusive em altas temperaturas. Exemplos típicos são nitreto de silício, carbeto de silício, alumina e zircônia.

Cerâmicas que não contêm óxidos normalmente em contato com o ar formam camadas de oxido nas suas superfícies. Exemplo: nitreto de silício, carbeto de silício, nitreto de titânio e carbeto de titânio, sempre formam camadas de óxido nesses materiais após desgaste em ambiente com oxigênio, seja ar ou água. Os óxidos cerâmicos reagem com água, que podem estar na forma líquida (lubrificante) ou na forma de vapor. Alumina e zircônia, por exemplo, formam uma superfície hidratada na área de contato.

Esses efeitos triboquímicos são responsáveis pela influência da atmosfera na composição do atrito nas cerâmicas mais usadas. Exemplo é dado na figura 2.16.

Figura 2.16: Efeito do ambiente no atrito do nitreto de silício (2).

O coeficiente de atrito da figura 2.15 é derivado de um ensaio pino contra disco, com uma velocidade de deslizamento de 50 mm/s (2).

Em algumas cerâmicas o efeito dos filmes criados na superfície são bem acentuados, diamante e nitreto de titânio são bons exemplos.

Ambos mostram alto coeficiente de atrito quando deslizados contra eles

mesmos no vácuo, mas apresentam baixo coeficiente de atrito quando deslizados em ar.

A fragilidade e a baixa tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos tendem a gerar trincas na superfície e a delaminação sob condições severas de contato, que geram superfícies de desgaste extremamente rugosas e de elevado coeficiente de atrito (43).

A fragilidade dos materiais cerâmicos também gera uma alta taxa de desgaste mecânico ($> 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) quando a condição de contato é suficientemente severa para causar trincas e delaminação, isso normalmente ocorre quando o deslizamento acontece com outro material cerâmico. Materiais metálicos não são duros o suficiente para causar esses efeitos de desgaste em materiais cerâmicos no deslizamento (43).

2.2.4 Métodos para medição de atrito

Antes de conduzir qualquer tipo de teste de atrito, as superfícies devem estar preparadas, e o método de preparação deve estar documentado. Uma vez que a condição das superfícies e as condições de interface refletem o comportamento do atrito.

Um dos métodos mais comumente utilizados de medição do coeficiente de atrito exige a medição tanto da força de atrito quanto da força normal.

Muitos tipos de arranjos experimentais são utilizados para o estudo do atrito no deslizamento. Investigações em laboratório normalmente são utilizadas para examinar os mecanismos ou simular situações práticas onde ocorrem o atrito. Para ambos processos é muito importante o controle das variáveis do processo.

A figura 2.17 mostra os arranjos utilizados nos tipos mais comuns de aparato para o teste de atrito em laboratório (2). A palavra tribômetro, pela primeira vez utilizado em 1774 para um aparelho destinado à medida do atrito, é as vezes utilizado para descrever tal aparato, mais recentemente o termo tribotester esta associado a este tipo de equipamento (41).

Figura 2.17: Geometrias usadas nos ensaios de determinação de coeficiente de atrito (2).

2.2.5 Lubrificação

A lubrificação é o processo ou técnica empregada para reduzir o atrito e o desgaste de uma ou mais superfícies em contato, e que se deslocam em relação umas às outras. É feita pela interposição de uma substância chamada lubrificante entre as superfícies para transportar ou para ajudar a transportar a carga entre as faces opostas. O filme lubrificante interposto pode ser um sólido, grafite por exemplo, uma dispersão sólido-líquido, um líquido, uma dispersão líquido-líquido ou excepcionalmente um gás.

Uma lubrificação adequada permite um funcionamento contínuo dos equipamentos, apenas com desgaste moderado e sem tensões excessivas. Quando a lubrificação falha, os componentes podem ser desgastados, causando danos destrutivos, calor e falhas.

Com a variação da carga, velocidade de deslizamento e viscosidade do lubrificante ocorrem três situações que podem ser observadas, no que diz respeito ao modo de lubrificação, são os chamados regimes de lubrificação (2)(41):

Lubrificação por filme líquido: é o regime de lubrificação em que através de forças viscosas a carga é totalmente suportada pelo lubrificante que está no espaço ou intervalo entre as partes em movimento, o contato sólido-sólido é evitado. Existem

dois tipos de lubrificação por filme líquido, como descrito abaixo.

- Lubrificação hidrostática é quando uma pressão externa é aplicada no lubrificante, para manter o filme lubrificante entre as partes.
- Lubrificação hidrodinâmica é quando o movimento relativo entre as superfícies é usado para manter uma película lubrificante entre as superfícies.

Lubrificação elastohidrodinâmica: As superfícies estão separadas, mas ocorre alguma interação entre as asperezas. Com essas interações, ocorrem deformações elásticas sobre a superfície de contato ampliando a área de contato, fazendo com que a resistência viscosa do lubrificante torne-se capaz de suportar a carga .

Lubrificação limite: Os corpos estão em contato próximo, o calor desenvolvido pelas pressões e contatos locais provocam uma condição que é chamada de stick-slip (aderência e arrancamento), onde algumas asperezas são quebradas. Nesta temperatura mais elevada, as condições de pressão e alguns componentes quimicamente reativos do lubrificante reagem com a superfície de contato formando uma camada de alta resistência tenaz, ou um filme sobre a superfície sólida em movimento que é capaz de suportar a carga e maior desgaste. A lubrificação limite também é definida como o regime no qual o carregamento é transportado por asperezas da superfície, em vez do lubrificante.

Os regimes de lubrificação são exemplificados na figura 2.18 (curva de Stribeck).

Figura 2.18: Curva de Stribeck (44).

Além de suportar a carga o lubrificante pode ter de desempenhar outras funções, bem como esfriar as áreas de contato e remover os produtos do desgaste. Ao realizar essas funções o lubrificante é constantemente substituído, quer pelo movimento relativo (hidrodinâmica) ou pelas forças externamente induzidas.

A lubrificação é necessária para a correta operação de sistemas mecânicos de pistões, bombas, cames, rolamentos, turbinas, ferramentas de corte, etc, onde sem lubrificação a pressão entre as superfícies nas proximidades iria gerar calor suficiente para danificar as superfícies rapidamente (41).

2.2.5.1 Lubrificação com água

O primeiro registro do uso de um lubrificante é de 2.400 AC e ele descreve uma pessoa molhando, provavelmente com água, a frente de um trenó que transporta uma estátua de grande porte no antigo Egito como mostrado na figura 2.19. Atualmente, com a procura de materiais menos agressivos a natureza, a aplicação da água como lubrificante é altamente atraente, devido a sua abundância e pelo fato de não contribuir para a poluição do meio ambiente, como os lubrificantes tradicionais derivados do petróleo (5).

Figura 2.19: Primeiro registro onde uma pessoa usa lubrificante (água) na frente de um transportados sem rodas de uma estatua (5).

Já na segunda metade do século passado, Dunn e Rawcliffe (45) realizaram uma extensa revisão sobre a utilização da água como lubrificante em diversas configurações de sistemas mecânicos compostos por materiais metálicos. Nela, o deslizamento entre ligas à base de níquel, à base de cobalto e cromo (steallite) e aços inoxidáveis austeníticos resultou em coeficientes de atrito cinético na faixa de 0,20 a 0,40.

Entretanto, em sistemas deslizantes cerâmicos lubrificados com água, pode-se diminuir este coeficiente de atrito em até 100 vezes, isto é, obter o valor de 0,002 (46). Valores de coeficiente de atrito da ordem de milésimos na escala macroscópica podem ser chamados de ultra baixo coeficiente de atrito, UBCA, e sua ocorrência entre componentes mecânicos nas máquinas é de grande interesse, pois significa diminuição da perda de energia.

2.3 MODELO ADOTADO

2.3.1 Obtenção de ultra baixo coeficiente de atrito no deslizamento de um par cerâmico (Nitreto de Silício) lubrificado com água no regime de atrito cinético

Quando nitreto de silício desliza contra si mesmo na água, um coeficiente de atrito muito baixo ($\mu < 0,002$) pode ser obtido, se as condições de ensaio forem dentro de certos parâmetros, como velocidade de deslizamento maior que 6 cm/s, carga 5N e temperatura 25°C (46). Mecanismos propostos têm atribuído este efeito a lubrificação hidrodinâmica após uma superfície ultra lisa ser obtida por desgaste triboquímico. Uma alternativa possível diz que uma reação triboquímica de nitreto de silício com água geraria sílica, levando a um baixo coeficiente de atrito devido às forças eletrostáticas de sustentação geradas pelo sistema (47). Neste contexto, a sílica poderia desempenhar um papel importante no deslizamento de materiais contendo nitreto de silício lubrificados com água.

Tendo em mente esses fatores, pode-se dizer que as reações triboquímicas são de fundamental importância na lubrificação de nitreto de silício com água por dois motivos. Primeiro, o desgaste triboquímico torna a superfície extremamente lisa,

e uma superfície lisa é necessária para a lubrificação hidrodinâmica. Segundo, um produto triboquímico (sílica coloidal) funciona como um bom lubrificante limítrofe e, conseqüentemente, aumenta a capacidade de sustentação e mantém um baixo coeficiente de atrito em níveis relativamente cujo número de Sommerfeld (número característico de mancal) fica extremamente baixo (5) (10) (48).

Estudos teóricos mostram que para a lubrificação hidrodinâmica, a viscosidade necessária do lubrificante deve ser, pelo menos, uma ordem maior do que a da água (10). Os cálculos foram feitos negligenciando a mudança de viscosidade devido o aquecimento da água, com os seguintes parâmetros: Carga 5N, viscosidade $1,01 \times 10^{-3}$ Pas, velocidade de deslizamento entre 0,03 m/s e 0,12 m/s.

A sílica coloidal adsorvida na superfície, também funciona como um lubrificante limítrofe. A superfície é recoberta com uma camada de sílica coloidal suspensa na água, e mantém o coeficiente de atrito baixo. Dois outros compostos suspensos na água que também possuem a propriedade de lubrificante limítrofe, o hidróxido de alumínio e o tri-hidróxido de alumínio, que são produzidos pela hidratação da alumina proveniente do desgaste da superfície e adsorvidos nas superfícies, poderiam contribuir para o baixo coeficiente de atrito (5). Essa proposta não será estudada nesse texto.

Logo o baixo coeficiente de atrito pode ser devido a uma lubrificação mista, ou seja, parcialmente hidrodinâmica, depois que uma superfície lisa é obtida, parcialmente limítrofe, quando uma camada de sílica coloidal, hidróxido de alumínio e tri-hidróxido de alumínio são depositadas na superfície (10). Portanto, segundo este modelo, durante o regime UBCA não haveria um contato mecânico entre as superfícies.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais foram desenvolvidos no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

3.1 MATERIAIS

Para os ensaios Tribológicos foi usada a configuração esfera sobre disco, onde foram utilizadas esferas de nitreto de silício adquiridas no mercado, com o diâmetro de 7/16" (11,112 mm). Os discos utilizados foram feitos de alumina com diâmetro de 51 mm. Foram produzidos com o pó (AKS-3030A, Sumitomo Chemical Co., Japan) ultra pura com 750 ppm de MgO, por Ferreira (5), no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Os discos e as esferas foram caracterizados quanto à, dureza, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, fases cristalinas e rugosidade.

A sílica pirogênica utilizada é de fabricação da Degussa, tipo Aerosil® 200, apresenta comportamento hidrofílico, com área específica de $200 \pm 25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ - medida pelo método BET, Brunauer, Emmet e Teller, tamanho médio da partícula primária 12 nm, pureza $\geq 99,8 \%$; dados do fabricante.

Para a lubrificação foi utilizada água destilada e deionizada.

3.2 MÉTODOS

O esquema abaixo (figura 3.1) mostra a sequencia de preparação e caracterização das amostras utilizadas no ensaio.

Figura 3.1: Sequência de preparação e caracterização das amostras.

3.2.1 Usinagem

Devido aos defeitos nos discos, causados pelos ensaios anteriores e a obtenção de um menor erro geométrico (paralelismo) entre suas faces, esses precisaram ser usinados numa retificadora plana de marca Mello modelo RTP-2. Foi utilizado, para tal trabalho, um rebolo D25 (com tamanho médio de grão de diamante entre 32-52 μm), marca Winter. Inicialmente foram retirados 60 μm em passes de 15 μm e, posteriormente, mais 15 μm em passes de 5 μm , com uma velocidade de corte menor, a fim de conseguir um melhor acabamento superficial. Após o processo de retificação, os discos foram lavados com água e detergente neutro. Após a lavagem foram observadas marcas longitudinais no sentido do movimento de rotação do rebolo, nas superfícies dos discos como mostra a figura 3.2.

Figura 3.2: Superfície do disco após retificação com rebolo de diamante (rms - 350nm).

3.2.2 Polimento

Para que a superfície apresentasse uma topografia de rugosidade isotrópica foi utilizado um processo de polimento, onde a amostra e o disco de polimento giravam em sentidos opostos. Deste modo os discos já retificados foram polidos numa politriz automática Struers Tegra Pol – 25 e Tegra Force – 5 sobre um disco de cobre metálico, com a adição de suspensão de diamante e lubrificante.

Foram produzidas superfícies com rugosidade quadrática média (Rms), com valores de 299 nm, segundo a norma ISO 4287 determinadas num rugosímetro Mitutoyo SJ-201P, utilizando uma suspensão de diamante com tamanhos médios de 15 µm. A suspensão foi adicionada ao disco de cobre na forma de spray, em intervalos de 120 segundos e a utilização do lubrificante (álcool etílico) foi em fluxo contínuo.

Na fotografia abaixo (figura 3.3) é possível observar a remoção total das marcas deixadas pelo rebolo, ou seja, uma superfície isotrópica.

Figura 3.3: Superfície do disco após polimento com suspensão de diamante.

Na tabela 3.1 estão descritas as variáveis do processo.

Tabela 3.1: Variáveis do processo de polimento

Velocidade do disco de cobre	40 rpm
Carga aplicada (pneumática)	15 Newtons
Intervalo de aplicação da suspensão de diamante	120 segundos
Diâmetro do disco de cobre	250 milímetros
Tempo de preparação de cada face	15 minutos
Rugosidade final da superfície	299 nanômetros (rms)

3.2.3 Caracterização das Propriedades Físicas e Mecânicas

Para a determinação das propriedades mecânicas as amostras foram cortadas e embutidas em baquelite, em seguida foram polidas com suspensão de diamante em ordem decrescente de tamanho médio de grão 15, 9, 6, 3, 1 μm , respectivamente. Para a determinação da densidade nenhuma preparação especial precisou ser feita nas amostras.

3.2.3.1 Determinação das Densidades

De maneira geral a densidade de materiais de geometria regular é medida pelo método geométrico que consiste na razão entre a massa e o volume das amostras.

No caso de materiais porosos, como é o caso dos materiais cerâmicos, um método mais eficiente para a determinação da densidade, deve ser utilizado.

O método de Arquimedes (287 a.C. - 212 a.C.), que utiliza os princípios do empuxo e da hidrostática, desconsidera fatores como porosidade e geometria irregular para determinar a densidade, determinando valores mais precisos e mais próximos aos valores encontrados nas densidades teóricas dos materiais.

3.2.3.1.1 Método Geométrico

As densidades das esferas e dos discos foram medidas pelo método geométrico, portanto, foram escolhidas aleatoriamente 12 esferas de Si_3N_4 e dois discos. Para cada esfera, e para cada disco foi adquirida sua massa numa balança Mettler Tolloed AB204 e suas dimensões com um micrômetro Mitutoyo modelo 293-801 e com um paquímetro Mitutoyo modelo CD-8" CX-B, as medidas foram realizadas 6 vezes em posições aleatórias para determinar o erro. Para determinar as densidades geométricas aparentes das amostras, foi utilizada as equações 3.1, 3.2 e 3.3.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

$$V_E = \frac{\pi \cdot d_E^3}{6} \quad (3.2)$$

$$V_D = \pi \cdot h \cdot (R^2 - r^2) \quad (3.3)$$

Onde:

m é a massa média das amostras em gramas;

V_E é o volume médio das esferas em cm^3 ;

V_D é o volume médio dos discos em cm^3 ;

V é o volume de um dos corpos;

d_E é o diâmetro médio das esferas medida em cm;

h é a espessura média dos discos medida em cm;

R é o raio externo médio dos discos medido em cm;

r é o raio médio do furo dos discos medido em cm.

3.2.3.1.2 Método de Arquimedes

As densidades das amostras, também foram determinadas pelo método de Arquimedes (ou densidade aparente) a título de comparação de resultados (49).

Esse método é tido como mais preciso, pois leva em consideração os poros existentes nas amostras, e não depende da geometria do corpo de prova.

Para o ensaio foi escolhida uma esfera de nitreto de silício e um pedaço de um dos discos de alumina. As amostras foram secas e pesadas numa balança analítica Mettler Tolleo AB204 (determinação da massa seca m_s). Em seguida, as amostras foram mergulhadas em água e aquecidas até o ponto de ebulição da água, permanecendo nessa temperatura por aproximadamente uma hora, para eliminação do restante do ar remanescente nos poros do material. O próximo passo foi a determinação da massa aparente ou massa imersa do material (m_i) através do aparato da figura 3.4.

Figura 3.4: Aparato utilizado para determinação da massa aparente.

A determinação da massa úmida (m_u) foi feita após a retirada do material da água.

Para a determinação da densidade foi utilizada a equação (3.4) (49).

$$\rho_C = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_L \quad (3.4)$$

Onde:

- ρ_C – Densidade do corpo;
- ρ_L – Densidade do líquido;
- m_s – Massa seca;
- m_u – Massa úmida;
- m_i – Massa imersa.

A densidade do líquido (água) foi obtido da tabela 2.3.

3.2.3.2 Dureza

A dureza dos materiais na escala Vickers é determinada segundo a norma ASTM E92, onde um penetrador piramidal de diamante é comprimido contra o material com uma força P . A dureza é determinada pela relação da força aplicada e a área de impressão dada pelas medidas das diagonais da impressão. A impressão, quando vista ao microscópio óptico, tem a geometria de um losango retangular de diagonal d , como mostrado na figura 3.5. A dureza Vickers (HV) é dada pelo quociente da carga P pela área de contato, segundo as equações 3.5 e 3.6 (50).

Figura 3.5: Exemplo de uma impressão Vickers típica no nitreto de silício.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3.5)$$

$$H_V = 2 \cdot P \cdot \frac{\sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2} \quad (3.6)$$

Onde:

H_V é a dureza Vickers dada em (Pa);

P é a carga aplicada dada em (N);

d é a média das diagonais, d_1 e d_2 dadas em (m).

As medidas foram realizadas 5 vezes em cada amostra, ou seja, 5 impressões foram realizadas, utilizando um macrodurômetro Buehler modelo 1900-2100. Foram utilizados carregamentos de 9,8, 49, 98 e 294 N com manutenção de cada carregamento por 10 segundos.

3.2.3.3 Tenacidade à fratura

Uma das formas de calcular a tenacidade à fratura é com base nas impressões do ensaio de dureza Vickers. Foram feitas 10 impressões com carga de 294 N de modo que fosse possível observar as trincas. Foi respeitado o critério de que as trincas tivessem, pelo menos, duas vezes e meia o comprimento da diagonal da impressão. Para a determinação do K_{IC} tomou-se a média dos comprimentos das trincas e foi aplicado a equação abaixo, segunda a norma JIS R 1607 de 1995.

Um exemplo de trinca pode ser visto na figura 3.7.

$$K_{IC} = 0,018 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.7)$$

Onde:

K_{IC} é a tenacidade à fratura dada em (Mpa.m^{1/2});

c é o comprimento da trinca dado em (m);

E é o módulo de elasticidade dado em (Pa);

H_V é a dureza Vickers dada em (Pa).

3.2.3.4 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade é determinado pela curva de carregamento e descarregamento num ensaio de dureza.

O módulo de elasticidade foi obtido em superfícies seleccionadas, com o uso de um microdurômetro Fischer modelo Fischerscope HC-100, que permite o uso de uma carga máxima de 1N com um penetrador tipo Vickers.

O módulo de elasticidade foi obtido por meio da curva carga em função da profundidade. A figura 3.6 apresenta uma curva típica. Uma reta é traçada tangente a curva de descarregamento passando pelo ponto da máxima carga, cujo coeficiente angular (S) é chamado rigidez e se relaciona com o módulo elástico do sistema (E_r) por meio da equação (3.8), onde a A é área de impressão. O módulo elástico (E) do material é obtido em função do seu coeficiente de Poisson (ν) e do módulo elástico e do coeficiente de Poisson do penetrador, (E_p) e (ν_p), respectivamente, por meio da equação (3.9).

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p} \quad (3.9)$$

Figura 3.6: Curva típica de obtida no ensaio de microdureza na determinação do módulo de elasticidade (4).

3.2.4 Caracterização Tribológica

3.2.4.1 Preparação do tribômetro

Os ensaios foram realizados num tribômetro da marca Plint, modelo Microcontroled TE67 PIN ON DISC MACHINE na configuração esfera contra disco lubrificados com água destilada e deionizada, utilizando uma cuba de aço inoxidável, originalmente construída para realizar o ensaio onde o contato entre os materiais seria submerso. Em todos os ensaios foram utilizados discos de alumina e esferas de nitreto de silício. A aquisição de dados foi realizada com software controlador do tribômetro COMPEND 2000.

Para a realização dos ensaios os discos foram fixados no tribômetro por meio de um parafuso protegido por uma arruela de politetrafluoretileno (PTFE). A água do ensaio permanecia em um erlenmeyer e uma bomba peristáltica mantinha um fluxo constante sobre a superfície do disco através de mangueiras de polietileno, uma vez que o pequeno volume da cuba (120 ml) e o fato da água não circular, dificultariam a homogeneização dos compostos formados durante o ensaio e a preparação do aquasol devido as baixas concentrações de sílica coloidal. Ao passar pela superfície do disco a água era retida na cuba (modelo TE67/LE Lubricant Enclosure) e retornava ao erlenmeyer, mantendo um circuito fechado. A esfera, presa a um suporte próprio era pressionada contra o disco em movimento, com uma carga de peso morto, de modo que a velocidade de deslizamento fosse de um metro por segundo. A força de atrito foi monitorada por uma célula de carga com precisão de 0,1 N e a aquisição de dados foi feita na frequência de um Hertz.

A figura 3.7 mostra fotos da montagem do equipamento. Nas fotos (a) e (c) é mostrado em destaque a bomba peristáltica e o erlenmeyer de vidro onde ficava armazenada a água. Na foto (b) tem-se em detalhe o peso morto e as mangueiras por onde passavam a água do ensaio. Na foto (d) tem-se um detalhe do cabeçote da máquina com o disco montado.

Na figura 3.8 tem-se uma visão mais detalhada do porta esferas e das esferas de nitreto de silício (a) (b) (e), assim como os discos de alumina (b) (c) (d) (f) e o suporte que acomodava o disco na máquina durante o ensaio (c) (d). Na figura (g) tem-se um detalhe geral da cuba. Na foto (f) tem-se um detalhamento do suporte

utilizado para retificação dos discos.

Figura 3.7: Aparato experimental.

3.2.4.2 Preparação das amostras

Com o intuito de retirar possíveis resíduos do sistema, deixados pelos processos precedentes, os materiais antes de serem montados no tribômetro passaram por um processo de limpeza. Tanto as esferas quanto discos, foram lavados com esponja e sabão neutro sob água corrente e secos. Em seguida foram realizados banhos ultrassônicos, com as amostras imersas em acetona, por 30 minutos. Após esse procedimento as amostras foram manipuladas sem contato manual.

Figura 3.8: Detalhes das esferas, dos discos e da cuba, antes da montagem do ensaio.

3.2.4.3 Preparação da Água

Uma vez que a intenção desses ensaios era medir a influencia das variáveis químicas, como a variação do pH ou a adição de concentrações diferentes de sílica coloidal no tempo de running-in do sistema e na manutenção do regime UBCA, a preparação da água se torna uma tarefa importante deste trabalho.

Foram estudados os fluidos água(destilada e deionizada), e aquasol de sílica coloidal com adição de varias concentrações do composto.

No sistema onde foi variado o pH da água, foi adicionado Hidróxido de sódio(0,1 M) e/ou ácido clorídrico (0,1 M) à solução. Para tanto foi utilizado um pH-metro Gehaka modelo PG2000 para executar a aferição do valor do pH.

No sistema onde foi adicionado sílica coloidal, a sílica foi pesada numa balança Mettler Tolleo AB204 e adicionada na água em um béquer e para a quebra

dos aglomerados, misturada com um agitador rotativo, sob alta rotação por aproximadamente 5 minutos, seguida de uma verificação do pH do meio.

3.2.4.4 Ensaios Preliminares

Primeiramente, foram realizados ensaios para verificar a possibilidade de se atingir o regime de ultra baixo coeficiente de atrito no deslizamento lubrificado com água das cerâmicas dissimilares $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas mesmas condições de Ferreira 2008 (5), e também para instituir um parâmetro para os demais ensaios. Nesses primeiros ensaios, denominados ensaios padrão, o sistema se comportou de maneira semelhante aos conseguidos na literatura, logo os testes continuaram.

3.2.4.5 Ensaios Tribológicos

Antes de começar o ensaio, o disco foi colocado em rotação e a bomba peristáltica foi ligada, como intuito de retirar o ar no interior das mangueiras.

O ensaio era iniciado colocando o disco em rotação e esperando a velocidade se estabilizar (velocidade de deslizamento fixa em $1,00 \pm 0,03$ m/s), quando esta se estabilizava, a esfera era colocada em contato com o disco suavemente, evitando o impacto. Em seguida foi adicionada a carga, em forma de peso morto, no valor de 49 N, que somado à carga gerada pelos componentes internos da máquina atinge a marca de $54,25 \pm 0,17$ N.

O ensaio ocorria por 6000 segundos, e após esse tempo o peso morto era retirado do aparato, a esfera era retirada do contato com o disco e a bomba peristáltica era desligada nessa ordem.

O ensaio foi registrado em arquivos de microcomputador em padrão ASCII (*American Standard Code for Information Interchange*), para posterior análise.

3.2.4.6 Variação do pH do meio

Para avaliar o efeito do valor do pH da água no processo de running-in, os testes foram realizados com a adição de hidróxido de sódio e/ou ácido clorídrico à solução e os valores de pH foram de 3, 4, 5, 6, 7, 8,5, 10 e 12.

3.2.4.7 Variação a concentração de sílica coloidal no meio

Para avaliar o efeito da adição de sílica pirogênica no lubrificante (água), foram realizados vários ensaios, com varias concentrações de sílica coloidal em eletrolito de NaCl (1 mMol).

Nos testes foram usados concentrações de sílica de 0,014 g/L, 0,028g/L , 0,056 g/L e 0,112g/L. O pH em todos os ensaios foi mantido em 8,5.

3.2.5 Caracterização dos materiais ensaiados

Após os ensaios tribológicos os materiais foram caracterizados pela determinação dos perfis de rugosidade e pela determinação do volume desgastado. A figura 3.9 mostra aspectos típicos dos discos na região da trilha, após ensaio.

3.2.5.1 Determinação dos perfis de rugosidade

Após os ensaios foram determinados os perfis de rugosidade e a rugosidade quadrática média Rms da trilha formada no disco e das calotas formada nas esferas.

Para isso foi utilizado um rugosímetro Surfcometer SE 1700 α da marca Kosakalab sem uso de filtros. Para determinar a rugosidade rms das superfícies desgastadas foi utilizado o software do equipamento segundo a norma ISO 4287.

Figura 3.9: Marcas típicas das trilhas deixadas nos discos pelo deslizamento.

3.2.5.2 Determinação dos diâmetros das calotas formadas nas esferas

Foram feitas imagens das calotas formadas nas esferas em um estereoscópio

NIKON SMZ 800, como exemplificado na figura 3.10. O diâmetro das calotas foi determinado por análise de imagem, utilizando o software ImageJ (51). Foram adquiridos 10 valores da área da calota para cada imagem. Com isso foi calculado uma média desses valores de área, e com o valor médio foi determinado o diâmetro da calota pela equação (3.10).

$$D = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (3.10)$$

onde D é o diâmetro da calota e A é a área da calota.

Figura 3.10: Foto de uma calota típica deixada nas esferas

3.2.5.3 Determinação do volume desgastado nas amostras

O volume desgastado na esferas foi calculado segundo a norma ASTM G 99. Com o valor do diâmetro da calota determinado foram utilizadas as equações 3.11 e 3.12:

$$V_E = \frac{\pi h}{6} \left(\frac{3}{D^2} + h^2 \right) \quad (3.11)$$

e

$$h = r - \sqrt{r^2 - \frac{D^2}{4}} \quad (3.12)$$

Onde:

V_E - volume desgastado na esfera;

D - diâmetro da calota;

r - raio da esfera;

h - altura da calota.

O volume desgastado nos discos foram determinados com o uso dos perfis (perfilometria de contato) das trilhas desgastadas. Com o perfil e o conhecimento da escala do gráfico do perfil constrói-se uma área de valor conhecido em uma certa unidade. Gera-se uma imagem desse gráfico com essa área conhecida e, com o auxílio de um analisador de imagem, faz-se a contagem de pixel da área conhecida e da área S que se deseja conhecer. Então faz-se a conversão da área desejada de pixel para uma certa unidade. Neste trabalho foram determinados dois ou três perfis em cada disco e então calculados os desgastes nos discos com a equação (3.13).

$$V_D = \frac{2\pi R}{n} \sum_{i=1}^{i=n} S_i \quad (3.13)$$

Onde:

V_D é o volume desgastado no disco;

R é o raio da trilha desgastada;

S_i é i-ésima área obtida do i-ésimo perfil;

n é o numero de perfis determinados no disco.

Figura 3.11: Exemplo de imagem usada para a determinação do volume desgastado nos discos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados na seguinte ordem: determinação da densidade dos materiais, determinação das propriedades mecânicas e resultados dos ensaios tribológicos (running-in, coeficiente de atrito, desgaste e topografia).

Todos os valores dos erros, são calculados segundo a teoria de erros (52) (53).

4.1 DETERMINAÇÃO DAS DENSIDADES DOS MATERIAIS

Os valores da densidade calculada pelos parâmetros geométricos das esferas e dos discos cerâmicos são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores das densidades geométricas das esferas.

Material	Densidade (g/cm ³)
Si ₃ N ₄ (Esfera)	3,2489 ± 0,0011
Al ₂ O ₃ (Disco)	3,938 ± 0,025

Na tabela 4.2 são apresentados os resultados das densidades aparentes dos materiais obtidos pelo método de Arquimedes.

Tabela 4.2: Densidades aparentes dos materiais obtidas pelo método de Arquimedes.

Material	Densidade (g/cm ³)
Si ₃ N ₄ (Esfera)	3,183 ± 0,015
Al ₂ O ₃ (Disco)	3,908 ± 0,010

Nos resultados das tabelas 4.1 e 4.2 nota-se que há uma diferença entre os valores verificados pelo método geométrico e pelo método de Arquimedes, este fato está relacionado ao método geométrico não considerar a porosidade do material, ao contrario do método de Arquimedes.

Segundo a literatura a densidade da alumina é de 3,984 ± 0,002 g/cm³ (54).

Já o nitreto de silício, tem uma densidade entre $3,01 \text{ g/cm}^3$ e $3,29 \text{ g/cm}^3$ (55) , dependendo do método de fabricação e dos aditivos empregados, para o nitreto de silício prensado a quente comercial a densidade dada é de $3,18 \text{ g/cm}^3$ (55). Com isso podemos perceber que os valores de densidade da alumina estão um pouco abaixo dos valores teóricos, principalmente devido a defeitos na superfície do disco e a porosidade esperada nos materiais. Já os valores para o nitreto de silício estão dentro do esperado.

4.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Determinaram-se os valores de dureza Vickers, do módulo de elasticidade e da tenacidade à fratura, apresentados a seguir.

4.2.1 Determinação da dureza Vickers (H_V)

Os resultados obtidos na determinação da dureza Vickers estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 4.3: Dureza Vickers dos materiais.

Material	Dureza Vickers (GPa)
Si_3N_4	$14,79 \pm 0,10$
Al_2O_3 (Disco)	$16,32 \pm 0,16$

Segundo a literatura a dureza da alumina pode variar numa faixa muito grande (entre 13 GPa e 17 Gpa) (54) dependendo da composição e método de sinterização. Já o nitreto de silício, prensado a quente tem uma dureza entre 13,9 e 15,8 Gpa (55).

4.2.2 Determinação do módulo de elasticidade (E)

Os valores dos módulos de elasticidade são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Módulo de elasticidade dos materiais.

Material	E (GPa)
Si ₃ N ₄	287,97 ± 13,70
Al ₂ O ₃ (Disco)	445,28 ± 16,17

Os valores do módulo de elasticidade tanto da alumina quanto do nitreto de silício, variam muito dependendo do método de sinterização e dos aditivos. Segundo a literatura o módulo de elasticidade da alumina pode estar entre 344 e 446 (56) (54) GPa. Já o nitreto de silício, prensado a quente, pode variar entre 250 e 325 Gpa (56) (55). Com isso pode-se perceber que o valor do módulo de elasticidade das esferas de nitreto de silício estão dentro do esperado, assim como o valor do módulo de elasticidade do disco de alumina, mesmo levando em consideração o fato do disco ter sido fabricado sob condições especiais.

4.2.3 Determinação da tenacidade à fratura (K_{IC})

Os resultados obtidos na determinação da tenacidade à fratura dos materiais são mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: tenacidade à fratura dos materiais

Material	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Si ₃ N ₄	6,00 ± 1,30
Al ₂ O ₃ (Disco)	4,36 ± 0,40

Na figura 3.4 foi apresentada uma impressão típica de um endentador Vickers, essa impressão também pode ser usada para a medida de tenacidade à fratura.

Devido a grande variedade de métodos de sinterização e à grande variedade de aditivos, as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, assim como a tenacidade à fratura, variam dentro de uma extensa faixa de valores.

Para alumina os valores da literatura estão entre 3 e 4 MPa.m^{1/2} (57) (54), já para o nitreto de silício os valores estão entre 2,7 e 8,3 MPa.m^{1/2} (58) (55), dentro da faixa de valores encontrados na literatura.

4.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Aqui são apresentados os resultados dos ensaios tribológicos realizados com a variação do pH da água, e com várias concentrações de sílica pirogênica em água.

Nos gráficos apresentados abaixo, a temperatura da água durante o ensaio foi de $22 \pm 2^\circ\text{C}$, a velocidade de deslizamento foi de $1,00 \pm 0,03 \text{ m/s}$ e a carga aplicada foi de $54,25 \pm 0,17 \text{ N}$.

4.3.1 Ensaios preliminares

Com o intuito de verificar a possibilidade de se obter um regime de UBCA no par dissimilar $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$ e determinar as melhores condições para o ensaio, foram realizados alguns testes preliminares, como o mostrado na figura abaixo.

Figura 4.1: Ensaio preliminar de coeficiente de atrito no par dissimilar $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$.

É possível perceber que após aproximadamente 3000 segundos foi atingido um regime UBCA, comprovando o resultado obtido por Ferreira (5), viabilizando o estudo das variáveis propostas nesse trabalho.

Com estes testes também foi possível determinar algumas condições para o ensaio, como, por exemplo, um volume mínimo necessário de água de aproximadamente 400 ml.

A partir destes testes iniciais também foi possível verificar que a limpeza dos discos era de fundamental importância para a obtenção dos dados, uma vez que,

quando os discos ficavam muito tempo guardados em sacos plásticos ou manuseados sem luvas de látex, uma pequena deposição de polímeros e gorduras na superfície alteravam o comportamento tribológico do sistema. Fazendo com que o período de running-in diminuísse e o valor do coeficiente de atrito aumentasse (59) (2).

Também, foi possível verificar que a resposta do sistema é dependente da temperatura, logo os testes foram todos feitos em temperatura ambiente, entre 19°C e 24°C.

Além disso, foi verificado que o erro geométrico na montagem do sistema (batimento) interfere no tempo de running-in, uma vez que demorou mais tempo para obtermos uma trilha uniforme. Portanto foi estipulado um erro máximo batimento de 20 micrômetros.

4.3.2 Ensaios padrão.

Os denominados ensaios padrão, são ensaios para comparação com os ensaios onde se adiciona algo na água. Nesses ensaios nenhum aditivo foi incorporado à água, ou seja, água pura foi utilizada.

Na figura 4.3 tem-se uma compilação de alguns resultados de ensaios padrão.

Figura 4.3: Ensaios para determinação do coeficiente de atrito do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, lubrificado com água pura.

Pode-se perceber uma repetibilidade nos ensaios, que num tempo entre 2700

4000 segundos o sistema entra no regime de UBCA. Antes de atingir o regime os ensaios tem comportamentos diferentes, mas todos apresentam picos no coeficiente de atrito, devido ao contato sólido-sólido. A interpretação dos sinais de atrito da figura 4.3 requer notar que cada ponto da figura espelham aproximadamente seis rotações da esfera contra o disco. Adicionalmente, o programa que controla o equipamento não permite saber se cada um dos pontos representa a média dos coeficientes de atrito adquiridos nas seis rotações ou se o ponto é um valor particular (o ultimo valor, talvez) de coeficiente de atrito. Ou seja cada pico da figura não retrata, certamente, o contato individual entre asperezas da esfera e do disco.

As seis curvas apresentam características parecidas, pois todas tem um valor alto de coeficiente de atrito no começo e num tempo médio de 3500 segundos esse valor cai bruscamente para valores de μ da ordem 10^{-3} e nesta região a curva não apresenta as oscilações do valor de coeficiente de atrito da região anterior da curva. Esse resultado é diferente dos obtidos por Tomizawa e Fischer, Laurente Jordi, Kato e Ferreira para os quais o valor do coeficiente de atrito cai de maneira gradual (1) (5) (10), mas é parecido com os resultados de Jahanmir (61) onde o coeficiente de atrito cai rapidamente. Os ensaios realizados por Ferreira com os mesmos discos e esferas de mesmo fabricante que os empregados nesta dissertação resultaram em quedas menos bruscas do coeficiente de atrito, como mostra a figura 4.4 (5). Nesta se compara a evolução do coeficiente de atrito em condições similares.

Figura 4.4: Ensaios para determinação do coeficiente de atrito do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, lubrificado com água pura realizados por Ferreira (5).

Uma das possíveis explicações para esta diferença de comportamento é que nos presentes experimentos empregou-se um batimento máximo de 20 micrômetros contra 40 micrômetros empregados no trabalho anterior. Este aspecto do trabalho não foi estudado.

Este aspecto, o tempo entre o fim das oscilações no coeficiente de atrito e o atingimento do regime de UBCA, não foi comentado pelos diversos autores mesmo diante da possibilidade da análise deste período fornecer informações para elucidar o fenômeno de UBCA.

Em 2000 Xu e Kato (10) atribuíram o regime de UBCA para o par Si_3N_4 - Si_3N_4 a diminuição da pressão de contato devido ao desgaste da esfera que faz com que aumente a área de contato. Com essa redução na pressão as superfícies se distanciam de modo que a ausência de contatos do tipo sólido-sólido permite a adsorção de sílica nas superfícies formando um tribofilme lubrificante. Então o sistema passa a deslizar num regime de lubrificação mista, limítrofe formada pela adsorção da sílica e das aluminas hidratadas nas superfícies e hidrodinâmica proporcionada pelo filme de água.

4.3.3 Deslizamento sobre água deionizada com pH controlado

Nas figuras de 4.5 à 4.12 são apresentados os resultados de coeficiente de atrito, do par alumina - nitreto de silício lubrificados com água e com pH controlado.

Figura 4.5: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par Al_2O_3 – Si_3N_4 , sob água deionizada com pH 3.

Figura 4.6: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 4.

Figura 4.7: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 5.

Figura 4.8: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 6.

Figura 4.9: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 7.

Figura 4.10: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5.

Figura 4.11: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 10.

Figura 4.12: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 12.

Discute-se a seguir a duração do running-in, o valor do coeficiente de atrito no regime permanente que em dois casos não atingiu o regime de UBCA, o desgaste da esfera e do disco, bem como as alterações na topografia dos mesmos.

4.3.3.1 Running-in

Na figura 4.13 resume-se os valores de tempo de running-in em função do pH.

Figura 4.13: Valores médios de tempo de running-in em função do pH.

Como podemos ver no gráfico da figura 4.13, os tempos médios de running-in nos ensaios com pH entre 3 e 10 estão dentro da faixa de 3700 a 5300 segundos, sendo que o valor mais alto está relacionado ao valor de pH igual a 7 e o menor está relacionado ao pH 4, excluindo-se o tempo de running-in do ensaio com pH 12. Não podemos perceber uma tendência e sim uma dispersão uniforme, confirmada pela análise de resíduos, indicando que os valores de tempo running-in flutuam nessa faixa. No ensaio com pH 12 o tempo de running-in é consideravelmente menor que os outros.

4.3.3.2 Valor do coeficiente de atrito no regime permanente no regime permanente

Na tabela 4.6 e na figura 4.14a mostram-se os valores de coeficiente de atrito no regime permanente. A figura 4.14b resume uma possível explicação para o fenômeno que descreve o comportamento do sistema.

Tabela 4.6: Valores individuais e médios dos coeficientes de atrito no regime permanente.

pH	Coeficiente de atrito médio no regime permanente				
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Média

3	0,0235	0,0328	0,0301		$0,0288 \pm 0,0009$
4	0,0061	0,0048			$0,0054 \pm 0,0008$
5	0,0076	0,0077	0,0083	0,0095	$0,0082 \pm 0,0007$
6	0,0082	0,0069			$0,0075 \pm 0,0006$
7	0,0074	0,0091	0,0076		$0,0080 \pm 0,0007$
8,5	0,0080	0,0112	0,0096		$0,0095 \pm 0,0012$
10	0,0057	0,0210	0,0096		$0,012 \pm 0,006$
12	0,0426	0,0473	0,0469		$0,0465 \pm 0,0020$

Figura 4.14: a) Média dos valores do coeficiente de atrito em função do pH obtidos nos patamares de UBCA.

Figura 4.14: b) Efeito do pH sobre a estabilidade do sistema de sílica coloidal em água. As áreas cinzas indicam o ponto de mínima e máxima estabilidade, e as áreas brancas as

zonas de crescimento de estabilidade (38).

No ensaio com pH 3 o comportamento das curvas de atrito em função do tempo de ensaio foi semelhante daquelas mostradas na figura 4.3. Para os ensaios com pH 3, os valores de coeficiente atrito no regime permanente variaram entre 0,0235 e 0,0328, acima de 0,01 valor limite para os UBCA.

Nos ensaios com pH 12 as curvas de atrito em função do tempo de ensaio foram diferentes das mostradas como curvas típicas de ensaios nos quais se obtinha UBCA, figura 4.3. Nestes ensaios após um breve período inicial, onde o coeficiente de atrito atingiu valores de até 0,4, o coeficiente de atrito diminuía progressivamente até que para tempos entre 700 e 1500 segundos atingia-se o regime permanente. No regime permanente não se atingiu o ultra baixo coeficiente de atrito ($\mu < 0,01$) em nenhuma repetição do ensaio.

Para todos os outros ensaios (pH 4, 5, 6, 7, 8,5 e 10) no regime permanente atingiram-se valores no coeficiente de atrito da ordem de 10^{-3} , como mostrado na figura 4.14a. Estes valores são todos compatíveis entre si devido aos erros experimentais, devido à precisão máxima da célula de carga (0,1N) e devido aos valores do coeficiente de atrito dos rolamentos do mancal do tribômetro, que quando lubrificados estão na ordem de 10^{-3} .

Em resumo, o coeficiente de atrito no regime permanente é maior para os ensaios realizados com pH's extremos (3 e 12) e permanece constante para os demais. Os valores de coeficiente de atrito podem ser justificados empregando-se a teoria de coloides apresentada na revisão bibliográfica.

Para esta teoria, em pH's em torno de três, próximo ao ponto de zero carga, há muito poucas cargas elétricas aderidas às partículas de sílica, como foi visto nas figuras 2.12a e 2.12b, logo há menor sustentação eletrostática do que nos pH's de 4 a 10. Segundo a teoria de coloides as cargas elétricas voltariam a se adsorver sobre as partículas de sílica, para pH 1, por exemplo, porém as cargas teriam sinal oposto as dos experimentos acima realizados. Esta hipótese não foi testada neste trabalho. A ausência de cargas elétricas foi associada a elevação do atrito considerando que a sustentação elétrica seria um mecanismo auxiliar para elevar a separação entre a superfície de deslizamento da esfera e a pista. Nos estudos sobre tribologia de

cerâmicas associa-se o regime de UBCA à lubrificação mista (10), e considera-se que as cargas elétricas contribuiriam para a ocorrência deste regime e no experimento com pH 3, sua não existência associada aos maiores valores de coeficiente de atrito sugere que a lubrificação mista não ocorreu e que sua ocorrência depende da existência das cargas elétricas.

Em pH elevado acima de dez, a sílica além de formar vários subprodutos, ela se dissolve quase que totalmente (32) (37) (38), não mais possibilitando a formação de um sistema coloidal, como podemos ver na figura 2.13. Em decorrência não há mais cargas elétricas que possam promover sustentação eletrostática, e, como na discussão sobre o pH 3, não ocorreria o regime de lubrificação mista ao qual a literatura atribui os UBCA.

Em todos os outros ensaios (pH 4, 5, 6, 7, 8,5 e 10) no regime permanente atingiram-se valores no coeficiente de atrito da ordem de 10^{-3} e nesta faixa de pH's, segundo a teoria dos coloides, a sílica está na forma coloidal e portanto, recoberta de cargas elétricas de mesmo sinal o conferiria maior sustentação eletrostática para o sistema. A figura 4.14b resume uma possível explicação, maiores detalhes estão no capítulo 2.1.8.

4.3.3.3 Desgaste

Na tabela 4.7 e na figura 4.15 tem-se valores do volume desgastado em função do pH do meio. Os valores são calculados a partir das imagens das esferas e das trilhas formadas nos discos. Exceto para os experimentos realizados com pH 12, o desgaste da esfera de nitreto de silício é muito maior que o desgaste no disco de alumina. Uma hipótese para esta diferença é que a esfera de nitreto de silício tem uma dureza menor que o disco de alumina. No caso do pH 12 uma hipótese pode ser atribuída ao fato de um tempo de running-in menor gera um desgaste menor, além dos compostos (não estudados) formados na solução de sílica poderiam ter criado um filme ou camada que impediu o contato mais direto entre as superfícies.

Outra hipótese, no caso do pH 12, também não verificada é da formação de um tribofilme com características distintas dos formados em outros pH's. Este tribofilme levaria ao desgaste preferencial do disco de alumina provavelmente por

que o seu destacamento removeria material do disco, ao mesmo tempo em que o filme seria mais mole que a esfera.

Tabela 4.7: Valores médios de perda de massa para a esfera e para o disco em função do pH.

pH	Volume Desgastado (mm ³)	
	Disco	Esfera
3	0,86 ± 0,05	1,9 ± 0,5
4	0,122 ± 0,009	0,98 ± 0,04
5	0,327 ± 0,023	1,67 ± 0,31
6	0,278 ± 0,019	1,08 ± 0,11
7	0,296 ± 0,022	1,24 ± 0,16
8,5	0,178 ± 0,014	1,19 ± 0,14
10	0,243 ± 0,013	1,46 ± 0,11
12	0,083 ± 0,005	0,053 ± 0,012

Figura 4.15 : Perda volumétrica da esfera e do disco em função do pH (escala logarítmica).

Para os ensaios realizados com pH 3, a perda de volume da esfera foi maior do que a perda de volume do disco. Nestes ensaios a sílica estava precipitada, não provendo sustentação eletrostática, o tempo de running-in foi de aproximadamente 4000 segundos, para os ensaios realizados parece que as oscilações do valor do coeficiente de atrito são as maiores dentre as observadas nos ensaios e o coeficiente de atrito no regime permanente foi acima de 0,01.

Para os ensaios realizados com pH entre 4 e 10 , a perda de volume da esfera foi maior do que a perda de volume do disco. Nestes ensaios o running-in teve comportamento semelhante, todos atingiram, no regime permanente, coeficientes de atrito menores que 0,01, em todos eles a oscilação no running-in foi de grande amplitude e em todos eles a sílica esteve na forma coloidal propiciando sustentação eletrostática para os corpos.

Para os ensaios realizado com pH 12, a perda de volume da esfera foi menor do que a perda de volume do disco. Nestes ensaios a sílica estava em solução não provendo sustentação eletrostática, o running-in foi o menor dentre todos os experimentos, foi o que teve menores oscilações e o coeficiente de atrito em regime permanente foram os mais altos.

4.3.3.4 Topografia

Após a apresentação dos resultados de rugosidade sera feita a discussão dos resultados de desgaste.

4.3.3.4.1 Topografia dos discos

Na figura 4.16 são apresentadas algumas topografias típicas do disco de alumina com a trilha gerada pelo desgaste.

Figura 4.16: Exemplo de Topografia dos discos em função do valor do pH. Figura a pH 3. Figura b pH 3, detalhe da região que não inclui o vale mais profundo, na mesma escala das figura c e d.

Nota-se que para pH 3 o desgaste do disco foi bastante acentuado em toda a região de contato com a esfera. A trilha de desgaste tem aproximadamente 3 milímetros de largura. Nota-se um sulco mais profundo do que os demais, atingindo -10 micrômetros, o que obrigou ao uso de uma escala diferente das dos demais gráficos para representar este perfil.

Para os pH's entre 4 e 10, figura 4.16 c, as pistas de desgaste tem larguras em torno de 3 milímetros, semelhantes a observada para pH 3. Verifica-se que os vales são menos acentuados, diferentes aos vales menores mostrados no detalhe b. Para o pH 12, o perfil obtido, a pista de desgaste tem menor largura e menor profundidade. Neste ensaio os vales também são menos profundos.

Através das topografias podemos confirmar que o maior desgaste está no valor de pH igual a 3 e o menor desgaste está no valor de pH igual a 12. Todas as outras topografias mostram sulcos e desgaste parecido com a de pH 7.

Pode-se ver que onde há trilhas de desgaste há uma diminuição da rugosidade, mas praticamente em todos os valores de pH há formação de vários

sulcos na trilha de desgaste, formados provavelmente durante o regime de desgaste, que ocorre principalmente durante o running-in. Estes sulcos não influenciam o regime de ultra baixo coeficiente de atrito.

4.3.3.4.2 Topografia das esferas

Na figura 4.18 é apresentada uma topografia típica da parte desgastada na esfera após o ensaio.

Figura 4.17: Exemplo de Topografia de uma esfera.

Podemos perceber através da ilustração 4.17 que o desgaste na esfera não causa uma superfície uniforme, com picos e vales como os encontrados nas topografias dos discos.

4.3.3.5 Discussão sobre desgaste

Uma primeira tentativa para explicar os resultados de desgaste considera que para os ensaios com pH entre 3 e 10 (independentemente de se atingir ou não o regime de UBCA) a oscilação da força de atrito no período de running-in é de maior amplitude quando comparadas as oscilações que ocorrem no ensaio com pH 12. Isto sugere maior interação entre os corpos e permite supor que o desgaste da esfera é maior pois sua dureza é menor que a dureza do disco de alumina. Esta tentativa de explicação não soluciona o fato de o desgaste do disco no ensaio com

pH 3 ser significativamente maior que o desgaste dos discos para os pH's entre 4 e 10. Esta explicação sugere que o desgaste ocorra no período de running-in e seja severo, o que não foi verificado neste trabalho.

Os resultados de desgaste no ensaio com pH 12 não podem ser explicados pela menor dureza da esfera visto seu desgaste ser menor que o do disco de alumina. O resultado talvez possa ser explicado pela formação de um filme entre os corpos e pelo controle do desgaste por reação triboquímica, aspectos que não foram investigados neste trabalho. São evidências neste sentido o menor tempo de running-in e a menor oscilação do coeficiente de atrito neste período de ensaio.

Figura 4.18: Calotas formadas pelo desgaste na esfera de nitreto de silício. a) pH 3; b) pH 5; c) pH 7; d) pH 12.

Com valores de pH entre 4 e 10 a perda de volume na esfera tem valores um pouco menores, quando comparados ao pH 3. Entretanto os valores de desgaste no disco são substancialmente menores quando comparados ao pH 3, e se mantem numa faixa aproximadamente constante até o pH 10.

Em pH 12 os valores de perda volumétrica na esfera e no disco são bem menores que em outros valores de pH, sendo uma ordem de grandeza menor no disco e até duas ordens de grandeza menor na esfera. Este comportamento esta

diretamente ligado ao menor tempo de running-in, e um running-in com pouco contato entre as superfícies que indica que um regime severo de desgaste tem menor influência no sistema e um regime moderado, onde o desgaste é bem menor, domina o por mais tempo.

As micrografias das figuras 4.18 e 4.19 mostram as superfícies tanto da esfera quanto do disco após o ensaio. Nos ensaios com desgaste maior formam-se calotas maiores e maior densidade de sulcos nos discos e por outro lado a recíproca é verdadeira. A figura 4.19 mostra várias imagens do disco após o ensaio, em algumas imagens há partes da trilha de desgaste que sofreram algum tipo de arrancamento durante o período de running-in. Estes sulcos não interferiram no processo de obtenção do UBCA.

Figura 4.19: Trilhas formadas nos discos após os ensaios tribológicos. a) e b) pH3; c) e d) pH7; e) e f) pH12.

4.3.4 Deslizamento sobre água deionizada com pH controlado e adição de sílica coloidal

Nas figuras de 4.20 à 4.24 são apresentados os resultados de coeficiente de atrito, do par alumina - nitreto de silício lubricados com água, com pH controlado e adição de sílica coloidal. Foram feitos testes sem adição de sílica para controle.

Figura 4.20: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e sem adição de sílica.

Figura 4.21: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e com adição de sílica numa concentração de $0,014 \pm 0,001$ g/l.

Figura 4.22: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e com adição de sílica numa concentração de $0,028 \pm 0,001$ g/l.

Figura 4.23: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e com adição de sílica numa concentração de $0,056 \pm 0,001$ g/l.

Figura 4.24: Comportamento do coeficiente de atrito no deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, sob água deionizada com pH 8,5 e com adição de sílica na concentração de $0,112 \pm 0,001$ g/l.

As figuras de 4.20 a 4.24 mostram o comportamento tribológico do par $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, lubrificado com água deionizada com adição de sílica. Podemos perceber na figura 4.21 que uma pequena adição de sílica não altera o comportamento do sistema com relação ao caso sem a adição. Na figura 4.22 podemos ver que nessa concentração de sílica a dispersão no tempo de running-in, e os valores médio de patamar de coeficiente de atrito diminuem levemente, deixando transparecer que hipoteticamente essa seria uma concentração ideal para o experimento.

Na figura 4.23 e 4.24 vemos que o aumento da concentração de sílica, aumenta consideravelmente as oscilações existentes na curva, além do barulho durante os ensaios.

A figura 4.25 mostra que a concentração de sílica também influencia no valor final do coeficiente de atrito. Elevando-se a concentração de sílica até 0,028 g/l o coeficiente de atrito tem o valor mínimo obtido nestes testes durante o regime permanente, por volta de 0,0075. Quando esse valor é aumentado (0,056 g/l ou 0,112 g/l) o coeficiente de atrito se eleva, para valores entre 0,015 e 0,02 e o sistema não atinge o chamado ultra baixo coeficiente de atrito, mas fica numa região muito próxima. Isto provavelmente porque uma grande quantidade de partículas fazem com que as mesmas se aglomerem não permitindo uma lubrificação mista, esta hipótese não foi testada.

Figura 4.25: Média dos valores do coeficiente de atrito em função da concentração de sílica obtidos nos patamares de UBCA.

Apesar de uma dispersão bem grande nos resultados a figura 4.26 mostra que os tempos de running-in estão dentro de uma mesma faixa.

Figura 4.26: Valores médios de tempo de running-in em função da concentração de sílica .

4.3.4.1 Desgaste

Na figura 4.26 estão os valores de perda volumétrica das esferas e dos discos

durante o ensaio com lubrificação com água e adição de sílica.

Figura 4.27: Perda volumétrica da esfera e do disco em função da concentração de sílica na água.

Na Figura 4.27 vemos que o desgaste dos discos ocorre em duas regiões distintas. Uma para o ensaio com a adição da menor quantidade de sílica (0 g/l e 0,014 g/l) esse desgaste vai aumentando até atingir uma região de maior perda volumétrica no disco, onde justamente tem-se concentrações mais altas (0,056 g/l e 0,112 g/l), essa perda volumétrica pode ser até 10 vezes maiores que para os ensaios com menor concentração. Isso está ligado ao fato de que em altas concentrações a sílica funciona como abrasivo aumentando o desgaste nos discos de alumina. Isto explica também a maior quantidade de picos nas curvas com altas concentrações de sílica.

No ensaio com 0,028 g/l de sílica o desgaste do disco tem valor intermediário ao dos dois grupos.

A perda de volume das esferas tem valores muito próximos aos encontrados nos ensaios onde a variável estudada foi o pH controlado, e variam numa faixa entre 1 mm³ e 2 mm³.

4.3.4.2 Topografia

Na figura 4.28 são apresentadas algumas topografias típicas do disco de alumina com a trilha gerada pelo desgaste em função da concentração de sílica.

Figura 4.28: Exemplo de topografia dos discos em função do valor do pH e da concentração de sílica da água.

Através destes perfis da figura 4.28 pode-se confirmar o maior desgaste com o aumento da concentração de sílica na água. Quando a concentração de sílica é de 0,014 g/l é possível ver que o comprimento da trilha de desgaste é menor, cerca de 2 mm, assim como a quantidade de sulcos encontrados na superfície. Quando a concentração de sílica é de 0,112 g/l o comprimento da trilha é de aproximadamente 3 mm e quantidade de sulcos na superfície aumenta em numero e profundidade, Fazendo com que seja necessário alterar a escala da figura. Em experimentos onde a concentração de sílica adicionada à água foi de 0,028 g/l, a quantidade de sulcos e a profundidade dos mesmos ficou em um patamar aproximadamente médio.

Na figura 4.29 é apresentada uma topografia típica do perfil de desgaste formado na esfera após o ensaio. É possível ver que assim como nos ensaios com pH modificado as topografias das esferas não são planas ou uniformes, mas sim irregulares, como no caso dos discos.

Figura 4.29: Exemplo de topografia de uma esfera, após o ensaio.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES RELATIVAS AO EFEITO DO PH

5.1.1 Conclusões relativas ao efeito do pH na obtenção do regime de UBCA

- O UBCA foi obtido para pH's entre 4 e 10. O Regime de UBCA foi associado a perdas de volume da esfera entre $(0,98 \pm 0,04) \text{ mm}^3$ e $(1,67 \pm 0,31) \text{ mm}^3$. E perdas de volume do disco entre $(0,121 \pm 0,009) \text{ mm}^3$ e $(0,326 \pm 0,022) \text{ mm}^3$;
- Para pH igual a 3 atingiu-se um regime permanente de coeficiente de atrito sem, entretanto, se atingir o regime de UBCA, o valor do coeficiente de atrito médio foi de aproximadamente 0,03 e o desgaste da esfera e do disco foi maior que nos ensaios realizados com pH entre 4 e 10, sendo que a maior diferença foi no disco;
- Para pH igual a 12 atingiu-se um regime permanente de coeficiente de atrito sem entretanto, se obter o regime de UBCA. O valor do coeficiente de atrito médio no patamar foi de aproximadamente 0,05 e o desgaste da esfera e do disco foi, surpreendentemente, muito menor (até duas ordens de grandeza) do que o obtido no regime de UBCA.

5.1.2 Conclusões relativas ao efeito do pH no tempo de running-in

- Para pH's entre 4 e 10, no regime de UBCA, o tempo de running-in variou bastante, ficando entre 3700 e 5300 segundos. Esta dispersão foi atribuída as condições iniciais do ensaio como pequenas diferenças no batimento dos discos, na rugosidade e na composição dos mesmos.
- Para pH 3 o tempo de running-in para se atingir o regime permanente de coeficiente de atrito médio de 0,03, variou entre 3300 e 5000 segundos.
- Para pH 12 o tempo de running-in para se atingir o regime permanente de coeficiente de atrito próximo a 0,05, variou entre 700 e 1500 segundos.

5.2 CONCLUSÕES RELATIVAS A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SÍLICA COLOIDAL – ENSAIOS REALIZADOS COM PH 8,5.

5.2.1 Conclusões relativas ao efeito da concentração de sílica coloidal na obtenção do regime de UBCA

- A adição de 0,014g/l ou 0,028g/l, diminui o coeficiente de atrito do sistema no regime de UBCA e o desgaste da esfera manteve-se no mesmo patamar dos obtidos nos ensaios sem a adição de sílica coloidal, com um leve aumento no valor de 0,028g/l. O desgaste do disco se manteve praticamente constante com a adição de 0,014g/l, mas apresentou um aumento gradual para valores a partir de 0,028g/l;
- Para adição de teores mais elevados de sílica coloidal (de 0,056g/l ou 0,112g/l), o valor do coeficiente de atrito em regime permanente esteve sempre acima do valor 0,01. Nos ensaios realizados nestas condições as perdas de volume da esfera ficaram no mesmo patamar dos obtidos sem a adição de sílica, entretanto as perdas de volume do disco foram muito maiores(até duas ordens de grandeza) do que os obtidos na condição sem a adição de sílica coloidal (pH 8,5).

5.2.2 Conclusões relativas ao efeito da concentração de sílica coloidal no tempo de running-in

- Para os teores de 0,014g/l ou 0,028g/l não houve variação significativa no tempo de running-in em relação aos ensaios sem adição de sílica coloidal, ficando entre 3700 e 5300 segundos.
- Para os teores de 0,056 ou 0,112g/l o regime permanente de coeficiente de atrito não estava no campo de valores de UBCA e não houve variação significativa no tempo de running-in.

A partir dessas conclusões podemos perceber que a teoria apresentada prediz com boa satisfação, apesar de ser necessários novos ensaios para comprovação direta, os fenômenos apresentados e discutidos nesse trabalho.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Melhorar as técnicas de caracterização das superfícies, através de técnicas avançadas como: Raio-x, MEV, etc.
- Aumentar a amostragem de ensaios para caracterizar melhor os fenômenos descritos
- Utilizar outros materiais para comparação e/ou descoberta de potenciais substitutos aos materiais empregados nesse trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) FISCHER, T.E. AND TOMIZAWA, H.; Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride, *Wear*, v. 105, 1985, p. 29-45.

(2) HUTCHINGS, I. M.; *Tribology Friction and wear of engineering Materials*, 1992

(3) KATO, K., ADACHI K.; *Wear of advanced ceramics*; *Wear* 253 (2002) 1097–1104

(4) FERREIRA, V.; *Processamento, Caracterização Mecânica e Tribológica do Compósito $Al_2O_3 - NbC$* ; Dissertação de Mestrado, IPEN-USP, 2001.

(5) FERREIRA, V.; *Ultra Baixo Coeficiente de Atrito Entre o Par Cerâmico $Al_2O_3-Si_3N_4$ em Água*; Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, 2008.

(6) MING CHEN, KOJI KATO, KOSHI ADACHI; the difference in running-in period and friction coefficient between self mated Si_3N_4 and Sic under water lubrication; *Tletters*; vol 11, n°1, 2001; 23-27.

(7) MING CHEN, KOJI KATO, KOSHI ADACHI; Friction and wear of self mated Si_3N_4 and Sic sliding in water; *Wear* 250 ; 246-255.

(8) D. AMUTHA RANI, Y. YOSHIKAWA, H. HYUGA, K. HIRAO, Y. YAMAUCHI; Tribological behavior of ceramic materials Si_3N_4 , Sic and Al_2O_3 in aqueous medium; *journal of the European ceramic society* 24; 2004; 3279-3284.

(9) RICHARD S. GATES AND STEPHEN M. HSU; Tribochemistry between water and Si_3N_4 and Sic: Induction time analysis; *Tribology letters*; vol 17, n°3, October 2004; 399-407.

(10) JUNGUO XU, KOJI KATO; Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction; *Wear*; 2000; 61-75.

(11) CTIOA – Ceramic Tile Institute of America – pesquisado em 01/2011 <http://www.ctioa.org/index.cfm?pi=GL&gaction=list&grp=C> .

(12) ALDINGER, F. AND WEBER, V. A.; *Advanced Ceramics and Future Materials*; Wiley-VHC GmbH & CO; 2010; page 2

(13) MUNZ D. AND FETT T.; *Ceramics Mechanical Properties, Failure Behavior, Materials Selection*; Springer-Verlag; 2001; pg 1-5

(14) FindIt; ICSD - Inorganic Crystal Structure Database; <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>

(15) SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M.; *Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas*; *Revista Matéria* vol.12 no.2 2007

(16) ALCOA NO BRASIL; Em http://www.alcoa.com/brazil/pt/custom_page/mercados_alumina_processo.asp; Acesso em 14/ 03/ 2012.

- (17) R. ATILIO, F.J. OLIVEIRA, R.F. SILVA; Caracterização de cerâmicos de nitreto de silício produzidos por prensagem a quente em forno industrial; 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006
- (18) XU, Y. N. And CHING, W. Y.; Electronic structure and optical properties of α and β phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide; Physical review B; Volume 51, number 24; June 1995
- (19) SILVA, C.C.G.; Estudo de sinterização de nitreto de silício com adições dos óxidos de lantânio, gadolínio e alumínio; dissertação de mestrado, IPEN-USP, 2000
- (20) MARCHI, J.; Sinterização de Cerâmicas à Base de Nitreto de Silício Utilizando-se Como Aditivos Óxidos de Cério e Alumínio; Dissertação de Mestrado, IPEN-USP, 1999
- (21) ILER, R.K. ;The Chemistry of Silica 1979. Press.
- (22) LEPEK, D.; Enhanced Fluidization of Nanopowders for Pharmaceutical Applications. Integrative Graduate Education and Research Trainee ship
- (23) PROGRA2 database, ICARE, Université Lille 1
- (24) "COLLOID". Britannica Online Encyclopedia. Pesquisado em 17-09-2010. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/125898/colloid>.
- (25) A.T. FLORENCE, D. Attwood; Princípios Físico-químicos em Farmácia; Capítulo 7; EDUSP, 3ª Edição, 2003.
- (26) RANGEL R. N.; Coloides Um estudo introdutório;Capítulos 1 e 5; LCTE editora; 1ª Edição, 2006.
- (27) BUTT H. J., KAPPL M.;Surface and interfacial forces; Wiley- VHC Verlag GmbH & Co. KgaA; 1ª ed – 2010.
- (28) WAGNER, W.; PRUSS, A.; The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use; J. Phys. Chem. Ref. Data, 2002, 31, 2, pag. 387-535.
- (29) Water, What is Water? About its Science, Chemistry and Structure <http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=234>(; acessado em 23/11/2010
- (30) BACCAN, N., ALEIXO, L. M., STEIN, E., GODINHO, O. E. S.; Introdução à Semimicroanálise Qualitativa; 6ª Edição; Editora da Unicamp; 1995.
- (31) E.W. LEMMON, M.O. MCLINDEN AND D.G. FRIEND, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, acessada 19 setembro 2011).
- (32) LYKLEMA J.; Fundamentals of Interface and Colloid Science;Volume 2 Academic Press inc.; First Edition, 1995

- (33) COSGROVE T. ; Colloid Science Principles, methods and applications ; John Wiley & Sons Ltd ; Second Edition -2010.
- (34) HOTZA D.; ARTIGO REVISÃO: Colagem de Folhas Cerâmicas (REVIEW ARTICLE: Tape Casting) ; Cerâmica vol.43 no.283-284 São Paulo Sept./Oct./Nov./Dec. 1997
- (35) PONTES CUNHA R. E.; Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo; Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju 2007
- (36) JUNIOR R. B. ; ESTUDO DO ULTRABAIXO COEFICIENTE DE ATRITO NO PAR CERÂMICO $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ EM ÁGUA; Projeto de Graduação, Universidade Federal do Espírito Santo – 2011
- (37) ALEXANDER G. B., HESTON W. M., ILER R.K.; The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, 1954, 58 5, pp 453–455
- (38) BERGNA H. E. AND ROBERTS W. O.; Colloidal Silica: Fundamentals and Applications; CRC Press 2006, 1ª ed.
- (39) ZHURAVLEV L.T.; The surface chemistry of amorphous silica. Zuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 173; 2000; Pag 1-38
- (41) ASM HANDBOOK; Volume 8, Mechanical testing and evaluation, ASM International
- (42) BLAU, P. J.; The significance and use of the friction coefficient; Tribology International 34 (2001) 585–591
- (43) KATO, K.; Tribology of Advanced Ceramics and Hard Coatings; Key Engineering Materials Vols. 264-268 (2004) pp 449-452; Online available since 2004/May/15 at www.scientific.net© (2004) Trans Tech Publications, Switzerland
- (44) DRESSELHUIS D. M., ET. AL.; Tribology of o/w Emulsions Under Mouth-like Conditions: Determinants of Friction; Food Biophysics 2007) 2:158–171.
- (45) DUNN J.T., AND RAWCLIFFE H.S.; Literature survey of water lubricated bearing materials; Technical Report; Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River (Ontario), Canada, 1964
- (46) TOMIZAWA, H.; FISCHER, T.E. Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water: hydrodynamic lubrication at low sliding velocity obtained by tribochemical wear. STLE Trans., v. 30, 1987, p. 41–46.
- (47) J. XU, K. KATO, T. HIRAYAMA; The transition of wear mode during the running-in process of silicon nitride sliding in water, Wear 205 1997) 55–63
- (48) SHIGLEY J. E., MISCHKE C. R.; Projeto de Engenharia Mecânica; 7ª Edição, Artmed Editora S.A.; 2004- Capítulo 12
- (49) MAZALI, I. O.; Determinação da densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes; Métodos, Processos e Técnicas, LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – Unicamp – <http://lqes.igq.unicamp.br/>.

- (50) PADILHA A. F.; Materiais De Engenharia; Editora: Hemus; edição 1
- (51) IMAGE J; anlysis and processing images software: <http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html>
- (52) VUOLO J. H.; Fundamentos Da Teoria De Erros; Editora: EDGARD BLUCHER; 2ª Edição - 1996
- (53) INMETRO; Guia para expressão da incerteza da medição, Rio de Janeiro, 1998, 2ª Versão Brasileira do Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization for Standardization, Geneva 1993.
- (54) NIST Property Data Summaries; Ceramics WebBook; Sintered Alumina (Al_2O_3); Date created: 08 February 2001; Last updated: 08 February 2001; <http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary/scdaos.htm> – 10/11/2011
- (55) NIST Property Data Summaries; Ceramics WebBook; Silicon Nitride (Si_3N_4); Date created: 08 February 2001; Last updated: 08 February 2001; <http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary/ftgsin.htm> – 10/11/2011
- (56) SHACKELFORD, J. F.; Materials Science and Engineering Handbook, ed J.F. Shackelford e W.Alexander, Boca Raton, CRC Press, 2001
- (57) McCOLM, I. J., Ceramic Hardness, Plenum press, New York, 1990, p 324
- (58) MIYAZAKI, H.; HYUGA, H. ; HIRAO, K; OHJI, T.; Comparison of fracture resistance as measured by the indentation fracture method and fracture toughness determined by the single-edge-precracked beam technique using silicon nitrides with different microstruture. Journal of the European Ceramic society, 27, 2007, p.2347-2354
- (59) P. STUDDT. Boundary lubrication: adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear. Original Research Article Tribology International, Volume 22, Issue 2, April 1989, Pages 111-119
- (60) CHENGFENG YE, WEIMIN LIU, YUNXIA CHEN, ZHONGWEN OU. Tribological behavior of Dy-sialon ceramics sliding against Si_3N_4 under lubrication of fluorine-containing oils. Wear 253 2002 pag 579–584
- (61) JAHANMIR, ., OZMEN Y. AND IVES L.K.; Water lubrication of silicon nitride in sliding; Letters, Vol. 17, No. 3, October 2004
- (62) SATOSHI KITAOKA, TOSHIHIDE TSUJI, YOSHIMI YAMAGUSHI, KAZUMI KASHIWAGI. Tribochemical wear theory of non-oxide ceramics in high-temperature and high pressure water. Wear 205 (1997) 40-46.
- (63) LÖFFELBEIN, B., WOYDT, M., AND HABIG, K. H.; Sliding friction and wear of ceramics in neutral, acid and basic aqueous solution. Wear, 162-164(1993) 220-228
- (64) GANT A.J., GEE M.G.; Sliding wear corrosion of ceramics . Wear 267 (2009) 599–607.
- (65) BELMONTE M. , MIRANZO P. , OSENDI M.I. , GOMES J.R.; Wear of aligned silicon nitride under dry sliding conditions . Wear 266 (2009) 6–12.

- (66) OLOFSSON J., JOHANSSON S. , JACOBSON S.; Influence from humidity on the alumina friction drive system of an ultrasonic motor . Tribology International 42 (2009) 1467–1477 .
- (67) MIN-SOO SUH , YOUNG-HUN CHAE, SEOCK-SAM KIM; Friction and wear behavior of structural ceramics sliding against zirconia . Wear 264 (2008) 800–806 .
- (68) A. F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, 4th. edition 1975, Oxford University Press.
- (69) A.V. DELGADO, F GONZALEZ-CABALLERO, R.J. HUNTER, L.K. KOOPAL AND J. LYKLEMA.; Measurement and interpretation of eletrokinetic phenomena IUPAC Technical report); Pure Appl. Chem., Vol 77, n°10, pp 1753-1805; 2005
- (70) G. V. FRANKS; Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction; Journal of Colloid and interface Science 249, 44-51, 2002
- (71) SASTRY, SRIKANTH; Water structure: Order and oddities; Nature 409, pag. 300-301; 2001
- (72) Mononuclear hydrides in *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds Recommendations* 1993) online version by ACDLabs http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/93/r93_185.htm ; acessado em 23/11/2010
- (73) REID, ROBERT N.; Water Quality and Systems: A Guide for Facility Managers; 2nd Edition; The Fairmont Press, INC; 2003
- (74) HUNTER R. J.; Zeta Potential in Colloid Science Principles and Applications; Academic Press Inc.; 2^a edition, 1981
- (75) A.Z. SZERI, Tribology: Friction, Lubrication, and Wear, Hemisphere Publishing Corp., 1980, p 2
- (76) MAREK KOSMULSKI, "Chemical Properties of Material Surfaces", Marcel Dekker, 2001.
- (77) ANDERSON, P.; Water-lubricated pin-on-disc tests with ceramics, Wear, v. 154, 1992, p. 37-47.
- (78) Engineering-ABC; History of science friction; 20/09/2010 <http://www.tribology-abc.com/abc/history.htm>
- (79) DOWSON, D.; History of Tribology, Longman, 1979
- (80) SANTOS, E.; OLIVEIRA, R.; SINATORA, A.; Influence of fluid temperature lubricant (water) in the friction coefficient in sliding of Si₃N₄-Al₂O₃. First International Brazilian Conference on Tribology - TriboBr, 2010, Rio de Janeiro. First International Brazilian Conference on Tribology - TriboBr. São Paulo : ABM, 2010.
- (81) OLIVEIRA, R.; SANTOS, E.; SINATORA, A.; Influence of pH lubricant (water) in the friction coefficient in sliding of Si₃N₄-Al₂O₃ ; Cobem 2011(congresso brasileiro de engenharia mecânica), Natal, Brasil, 2011.

(82) BORBA L. R.; VIABILIDADE DO USO DA MORINGA OLEIFERA LAM NO TRATAMENTO SIMPLIFICADO DE ÁGUA PARA PEQUENAS COMUNIDADES; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal da Paraíba, 2001.

(83) Cunha R. E. P.; Modelagem Matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo; Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, 2007.