UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

DYEGO MONTEIRO DE SOUZA

Estudo do comportamento tribológico de aços tratados termoquimicamente lubrificados com biofluidos e óleo mineral

São Carlos
2013

II

DYEGO MONTEIRO DE SOUZA

Estudo do comportamento tribológico de aços tratados termoquimicamente lubrificados com biofluidos e óleo mineral

Versão Original

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Materiais.

Orientador(a): Lauralice F. C. Canalle

São Carlos

2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Souza, Dyego Monteiro

S719. Estudo do comportamento tribológico de aços tratados termoquimicamente lubrificados com biofluidos e óleo mineral / Dyego Monteiro Souza; orientadora Lauralice Campos Franceschini Canale. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Tribologia. 2. Tratamentos termoquímicos. 3. Biofluidos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **DYEGO MONTEIRO DE SOUZA.**

Título da dissertação: "Estudo do comportamento tribológico de aços tratados termoquimicamente lubrificados com biofluidos e óleo mineral".

Data da defesa: 09/12/2013

Comissão Julgadora: **Resultado:** APROVADO

Prof. Associada **Lauralice de C. Franceschini Canale (Orientadora)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Antonio Moreira dos Santos**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Profa. Dra. **Rosamel Melita Muñoz Riofano**
(Faculdade de Tecnologia/FATEC)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materias:
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

AGRADECIMENTOS

A Deus por conduzir-me na realização deste trabalho;

A toda minha família, principalmente meus pais, pela educação que me deram e apoio em todos os momentos difíceis;

A professora Drª. Lauralice C. F. Canalle, pela orientação e paciência;

Ao Professor Dr. João Telésforo, pelo apoio;

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos;

Ao professor Dr. Luiz Carlos Casteletti por ceder o tribômetro que foi utilizado nesta pesquisa;

A Isoflama, na pessoa do eng. João Carmo Vendramim, pela realização dos tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação;

A todos integrantes do Grupo de Estudos em Tribologia (GET) da UFRN, pelo apoio e ajuda no final do trabalho;

Ao companheiro de curso Bruno Spirandeli pela ajuda na realização dos ensaios tribológicos;

A todos meus amigos em São Carlos e Natal que direta ou indiretamente contribuíram para conclusão deste trabalho.

“Termos consciência de sermos ignorantes é um grande passo para o conhecimento”

(Benjamin Disraeli)

RESUMO

SOUZA, D. M. **Estudo do comportamento tribológico de aços tratados termoquimicamente lubrificados com biofluidos e óleo mineral.** 105p. Dissertação (Mestrado)–Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Tratamentos termoquímicos são processos utilizados pela indústria em componentes de sistemas mecânicos com o intuito de melhorar as suas propriedades superficiais, em especial o desempenho em desgaste. Esses sistemas são utilizados em conjunto com lubrificantes em maquinas e equipamentos dos mais variados tipos. Normalmente os lubrificantes mais usados em função do seu bom desempenho, são de base mineral. Entretanto, há vários estudos propondo o uso de lubrificantes de base vegetal mas pouco se conhece da interação da superfície com esses biofluidos. Sendo assim é importante se identificar como uma superfície tratada ou não, irá interagir com os diferentes tipos de lubrificantes. Dentro deste escopo, este trabalho se propõe a comparar a resposta tribológica de superficies tratadas termoquimicamente ou não quando lubrificada com biofluidos e com óleos derivados de petróleo. O estudo foi realizado por meio do método “ball-cratering test”. Como corpos de prova, foram utilizados pastilhas de aço AISI 4140 submetidas aos tratamentos termoquímicos de nitretação e nitrocementação e também sem tratamento além de partilhas de aço LN28 cementadas, como contracorpo foi utilizado uma esfera de aço AISI 52100 adquiridas comercialmente. Três tipos de óleos lubrificantes foram utilizados: óleo mineral, óleo de mamona e óleo de soja epoxidado. Com intuito de analisar os resultados obtidos nestes ensaios, foi calculado o volume desgastado de material nas amostras, e após a realização destes ensaios foi análisada a superficie dos corpos de prova em microscopio optico, MEV e AFM. Foi medida também a molhabilidade dos lubrificantes nas superfícies estudadas. Os materiais submetidos a tratamento termoquímico apresentaram um melhor desempenho tribológico na maioria dos testes. Assim também, o óleo mineral, que apesar de possuir uma viscosidade inferior aos óleos vegetais utilizados, apresentou um melhor desempenho devido as propriedades inerentes a este tipo de lubrificante.

Palavras-chave: Tribologia, tratamentos termoquímicos, biofluidos.

ABSTRACT

SOUZA, D. M. **Study of the tribological behavior of thermochemically treated steels lubricated with mineral oil and biofluids.** 105p. Dissertação (Mestrado)–Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Thermochemical processes are used in the industry to improve the surface properties of the components of mechanical systems. In such systems lubrication are very important as well. Most common lubricants are mineral oil based but there are several studies analyzing performance of lubricants formulated from vegetable oils. However there are few studies about the interaction between surface and biofluids. It is important to know the behavior of the modified surface by thermochemical treatments interacting with different lubricants. In order to address this subject this study proposed to compare tribological behavior of surfaces modified by thermochemically and not modified when different lubricants are acting in the surface. Lubricants used were vegetable based (castor oil and epoxidized soybean oil) and mineral based (paraffinic oil). Tribological studies were performed by ball cratering test using samples from SAE 4140 submitted to nitriding and nitrocarburizing against AISI 52100 spheres. It was also tested samples from carburized LN 28 steel. Worn volume were calculated and characterization of the crater after test were made using SEM and AFM. Wetting was also measured for the different surface condition and lubricants. Results showed better performance of the modified surfaces using mineral oil as lubricant despite their lower viscosities.

Keywords: Tribology, thermochemical treatments, biofluid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aspecto real de uma superfície acabada: a) Esquema representativo das impurezas que afetam a superfície dos metais; b) Forma geométrica de uma superfície vista ao nível microscópico (CAGUNDO, 2009). 29
Figura 2 – Definição do parâmetro de rugosidade média (Ra) (GADELMAWLA et al, 2002). 30
Figura 3 – Comparação entre dois perfis de rugosidade, com mesmo valores de Ra 30
Figura 4 – Definição do parâmetro de rugosidade Rz (GADELMAWLA. et al, 2002). 31
Figura 5 – Mecanismos de desgaste (ZUM GAHR, 1987). 31
Figura 6 – Curva de Stribeck 36
Figura 7 – Osculação do contato, (a) contato conforme, (b) Limiar entre Conforme e não Conforme e (c) contato não conforme (SOUZA, 2011). 38
Figura 8 – Trincas na região da interface "indentação borda" (MEDEIROS,2002). 40
Figura 9 – Formação do triglicerol (FOGAÇA, 2012). 41
Figura 10 – Estrutura simplificada de um óleo vegetal epoxidado (PIAZZA; FOGLIA, 2006). 44
Figura 11 – Molécula do ácido ricinoleico (AZEVEDO et al, 2009)..... 46
Figura 12 – Esquema das formas dos ângulos de contato (SOUZA, 2011). 47
Figura 13 – Curvas representando a influência do tempo e da temperatura na penetração superficial do carbono (CHIAVERINI, 1986). 50
Figura 14 – Esquema típico de uma camada nitretada (PYE, 2003). 52
Figura 15 – Microestrutura AISI 4140 sem tratamento, nital 2%. 58
Figura 16 – Microestrutura AISI 4140 temperado e revenido, nital 2%. 58
Figura 17 – Forno para nitretação iônica. 59
Figura 18 – Goniômetro Krüss DAS 100 61
Figura 19 – Corpos de prova utilizados nos ensaios tribológicos. 63
Figura 20 – Tribômetro ("ball-cratering test"). 63
Figura 21 – Esboço da zona de contato esfera-superfície do corpo de prova (zona circular amarela), das linhas para perfilometria nanométrica, *ab* e *cd* e das áreas escolhidas vermelha e preta, diferentes entre si em uma ordem de grandeza, para análise por AFM..... 64
Figura 22 – Microscópio de força atômica. 65
Figura 23 – Microestrutura AISI 4140 nitretado, nital 2%. 67

Figura 24 Microestrutura AISI 4140 nitrocementado, nital 2%. 68
Figura 25 – Difração de raios-X: AISI 4140 temperado e revenido. 69
Figura 26 – Difração de raios-X: AISI 4140 nitretado. 69
Figura 27 – Difração de raios-X: AISI 4140 nitrocementado. 70
Figura 28 – Dureza superficial dos corpos de prova tratados e sem tratamento. 71
Figura 29 – Ângulo de contato entre os lubrificantes e as amostras. 72
Figura 30 – Volume desgastado em ensaios não lubrificados. 73
Figura 31 – Volume desgastado dos corpos de prova sem tratamento. 74
Figura 32 – Micrografias das escaras resultantes do ensaio tribológico "ball-cratering" para os corpos de prova sem tratamento. 75
Figura 33 – Volume desgastado dos corpos de prova cementados 76
Figura 34 – Micrografias das escaras resultantes do ensaio tribológico "ball-cratering" para os corpos de prova cementados. 77
Figura 35 – Volume desgastado dos corpos de prova nitretados 78
Figura 36 – Micrografias das escaras resultantes do ensaio tribológico "ball-cratering" para os corpos de prova nitretados. 79
Figura 37 – Volume desgastado dos corpos de prova nitrocementados. 80
Figura 38 – Micrografias das escaras resultantes do ensaio tribológico "ball-cratering" para os corpos de prova nitrocementados. 81
Figura 39 – Escaras de desgaste dos corpos de prova sem tratamento lubrificados com: óleo mineral (a e b), soja epoxidado (c e d) e mamona (e e f). 83
Figura 40 – Escaras de desgaste dos corpos de prova cementados lubrificados com: óleo mineral (a e b), soja epoxidado (c e d) e mamona (e e f). 85
Figura 41 – Escaras de desgaste dos corpos de prova nitretados lubrificados com: óleo mineral (a e b), soja epoxidado (c e d) e mamona (e e f). 86
Figura 42 – Escaras de desgaste dos corpos de prova nitrocementados lubrificados com: óleo mineral (a e b), soja epoxidado (c e d) e mamona (e e f). 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura dos ácidos mais comuns encontrados nos óleos vegetais (GUNSTONE, 2005). 42
Tabela 2 – Composição de ácido graxos (wt %) (GUNSTONE, 2005). 42
Tabela 3 – Composição química da liga AISI 4140. 57
Tabela 4 – Composição química da liga LN28 cementado. 57
Tabela 5 – Parâmetros utilizados nos tratamentos termoquímicos. 59
Tabela 6 – Propriedades dos óleos lubrificantes. 60
Tabela 7 – Volume médio desgastado para todas as condições ensaiadas. 82
Tabela 8 – Rugosidade (AFM) das superfícies tratadas e sem tratamento, ensaiadas em sistema “ball-cratering” lubrificadas. 90
Tabela 9 – Variação da rugosidade periódica Rsm nas zonas inferior e superior da escara de desgaste. 93
Tabela 10 – Variação da rugosidade não periódica Ra nas zonas inferior e superior da escara de desgaste. 94
Tabela 11 – Variação da rugosidade não periódica Rq nas zonas inferior e superior da escara de desgaste. 95
Tabela 12 – Variação da Rugosidade não periódica Rz nas zonas inferior e superior da escara de desgaste. 97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C.	Antes de cristo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
C.P.	Corpo de prova
DIN	Deutsches Institut für Normung
DP	Dispensed drop
DRX	Difração de Raio-X
DW	Drop weight
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EHD	Elastrohidrodinâmico
EUA	Estados Unidos da America
IV	Índice de viscosidade
MBP	Maximum bubble pressure
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PD	Pendant drop
PIB	Produto Interno Bruto
RPM	Rotação por minuto
SD	Sessile drop
SI	Sistema internacional
SP	São Paulo
TD	Transferred drop
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	Coeficiente de atrito
λ	Parâmetro lambda
µm	Micrometro
P	Poise
cP	Centipoise
γ_{sg}	energia interfacial sólido – gás
γ_{ls}	energia interfacial sólido – líquido
γ_{lg}	energia interfacial líquido - gás
θ	ângulo de contato entre o sólido e o líquido
CH_4	Metano
C_3H_3	Propano
C_4H_{10}	Butano
°C	grau celsius
°F	grau fahrenheit
Fe-N	nitreto de ferro
γ'	fase gama linha
ε	fase épsilon
Al	alumínio
Ti	titânio
H_2	hidrogênio
N_2	nitrogênio
Pa	pascal
kV	kilovolt
µs	microsegundo
P	fósforo
S	enxofre
Cr	cromo

Ni	níquel
Mo	molibdênio
Cu	cobre
Nb	nióbio
Ti	titânio
HRC	dureza Rockwell C
HRB	dureza Rockwell B
h	hora
CO	monóxido de carbono
CO_2	dióxido de carbono
N	Newton
V	volume de desgaste
D	diâmetro da calota
R	raio da esfera
GPa	Gigapascal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 23
1.1 OBJETIVO GERAL 25
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS 25
1.3 HIPÓTESE 25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 27
2.1 TRIBOLOGIA 27
2.1.1 ATRITO 27
2.1.2 DESGASTE 31
2.1.2.1 DESGASTE ADESIVO 32
2.1.2.2 DESGASTE ABRASIVO 32
2.1.2.3 FADIGA DE CONTATO 33
2.2.2.4 DESGASTE TRIBOQUÍMICO 34
2.1.3 LUBRIFICAÇÃO 34
2.1.3.1 REGIMES DE LUBRIFICAÇÃO 35
2.1.3.2 VISCOSIDADE 36
2.2 MECÂNICA DO CONTATO 37
2.3 ÓLEO VEGETAL 40
2.2.1 PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO 44
2.3.2 ÓLEO DE SOJA 45
2.3.3 ÓLEO DE MAMONA 45
2.4 MOLHABILIDADE 47
2.5 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS 49
2.5.1 CEMENTAÇÃO 49
2.5.2 NITRETAÇÃO 51
2.5.2.1 NITRETAÇÃO IÔNICA 52
2.5.2.2 CAMADAS FORMADAS 53
2.5.3 NITROCEMENTAÇÃO 55
3. MATERIAIS E MÉTODOS 57
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 57
3.2 LUBRIFICANTES 60
3.3 MOLHABILIDADE 61

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X 62
3.5 ENSAIO TRIBOLÓGICO 62
3.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA 64
4. RESULTADOS 67
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 67
4.2 MOLHABILIDADE 71
4.3 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS 72
4.3 RESULTADOS MEV 82
4.4 ÍNDICE DE PLASTICIDADE 88
4.5 RESULTADOS AFM 89
5. CONCLUSÕES 99
REFERÊNCIAS 100

1. **INTRODUÇÃO**

Falhas de componentes e paradas de produção podem gerar prejuízos financeiros consideráveis. Dois fatores são primordiais para uma boa conservação destes componentes: a resistência ao desgaste das peças utilizadas e a lubrificação. Em virtude da crescente preocupação com o meio ambiente, desenvolvem-se soluções que atendam às necessidades técnicas e provoquem mínimos danos ambientais.

As técnicas de endurecimento superficial de peças e ferramentas são empregadas na indústria por melhorarem propriedades mecânicas significativas ao contato, como a sua dureza, enquanto preservam a tenacidade original do material. Tais tratamentos resultam em uma combinação programada de propriedades, como a resistência ao desgaste, combinando-a com uma boa resistência ao impacto (SKONIESKI, 2008).

Dentre tais processos de adequação das propriedades dos materiais – como o aço, por exemplo – aos contatos de deslizamento e rolamento, situam-se a cementação gasosa, a nitretação e a nitrocementação iônica. O presente trabalho, que dá sequência ao que foi desenvolvido historicamente no Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP nas últimas décadas por diversos pesquisadores. Como por exemplo CANALE et al. (2000): estudaram a formação de filmes contendo partículas duras em substratos de ligas ferrosas com avaliação do desgaste abrasivo.

A cementação gasosa é uma técnica de cementação muito utilizada pela indústria. Ela proporciona uma maior uniformidade da camada cementada e possui vantagens econômicas e de energia quando comparada à cementação liquida e à cementação solida.

Os processos iônicos de nitretação e nitrocementação permitem atualmente um bom controle, das composições e estruturas das camadas. Assim, podem-se variar os parâmetros: mistura gasosa, temperatura, tempo, pressão e frequência. Destaca-se que taxas e condições de resfriamento afetam o perfil das camadas formadas (GONTIJO et al, 2001). Estes processos apresentam vantagens em relação aos processos convencionais, como por exemplo: menor consumo de energia, ausência de resíduos de processo e menor tempo de processamento (BELL; SUN; SUHADI, 2000).

Os tratamentos superficiais adéquam-se aos contatos de rolamento e deslizamento, os quais devem ser complementados com filmes lubrificantes, sólidos ou

líquidos. Esses filmes exercem um papel fundamental para uma funcionalidade confiável de um sistema mecânico.

A função primária de qualquer lubrificante é controlar o atrito, o desgaste e assim prefinir danos superficiais ao longo da vida util do sistema mecânico, como engrenagens e rolamentos. As funções secundárias são evitar a corrosão e eliminar calor, sujeira e partículas de desgaste. Lubrificantes também podem transferir força ou energia, como ocorre em sistemas hidráulicos. A escolha de um lubrificante adequado depende das necessidades do sistema e custo, bem como da segurança e meio ambiente (FEIN, 1992).

Biofluidos vêm sendo bastante estudados nos últimos anos com objetivo de aumentar a sua gama de utilização e assim substituir gradativamente os óleos minerais que além de serem provenientes de fontes não renováveis causam enormes danos ao meio ambiente. Estes óleos vegetais são extraídos principalmente de plantas e são constituídos principalmente por triacilgliceróis. Apesar de, em princípio, outras partes da planta poderem ser utilizadas na extração de óleo, na prática este é extraído na sua maioria (quase exclusivamente) das sementes. Além da questão ambiental (são biodegradáveis, são menos tóxicos, são renováveis) outros fatores fazem com que os óleos vegetais apareçam como uma boa alternativa para o uso como lubrificantes: excelente lubricidade, alto índice de viscosidade, elevado ponto de fulgor (ALUYOR; OBAHIAGBON; ORI-JESU, 2009). Porém a substituição dos óleos minerais por óleos vegetais ainda encontra grandes barreiras, entre elas destaca-se o custo elevado da produção dos biofluidos. Além disso, os óleos vegetais em sua forma natural apresentam baixa estabilidade oxidativa, devido à insaturação presente em sua cadeia, o que limita o seu uso como lubrificante.

O objetivo deste trabalho consistiu no estudo comparativo da resposta tribológica de superficies tratadas termoquimicamente ou não, lubrificadas com biofluidos e com óleos fósseis.

1.1 OBJETIVO GERAL

Comparar a resposta tribológica de superficies tratadas termoquimicamente ou não e lubrificadas com biofluidos ou com óleo mineral.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Relizar ensaios de desgaste das superficies estudas contra uma esfera de aço AISI 52100 usando lubrificação com biofluidos e óleo mineral;
2. Avaliar a integridade superficial de corpos de prova ensaiados em laboratório;
3. Avaliar índices de plasticidade, ψ das superficies tratadas termoquimicamente;
4. Avaliar a aderência e a molhabilidade dos biofluidos e óleo mineral às superfícies de aço, tratadas ou não.

1.3 HIPÓTESE

Superfícies de aços submetidas a diferentes tratamentos termoquímicos associam-se aos lubrificantes com respostas de molhabilidade e tribológicas distintas e podem ser diferenciaveis em ensaios de laboratório.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRIBOLOGIA

A palavra tribologia vem do grego “tribo” que significa friccionar, e “logos” que significa estudo ou ciência. É definida por Hutchings (1992) como sendo “a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo”, abrangendo o atrito, desgaste e a lubrificação.

O termo tribologia é relativamente novo, foi utilizado pela primeira vez em 1966, no relatório da comissão do governo da Grã-Bretanha, presidido por Peter Jost, com o objetivo de informar sobre a importancia da lubrificação industrial no Reino Unido (WILLIANS, 1994; HUTCHINGS, 1992).

Desde os primordios da origem humana, o homem sempre procurou maneiras de diminuir o atrito e o desgaste entre as superficies e assim facilitar seu trabalho, na sociedade moderna o estudo da tribologia vem sendo de suma importância, tanto em termos tecnológicos quanto econômicos. Nos EUA, a perda de energia nos automóveis, decorrentes do atrito ocasiona anualmente um prejuízo da ordem de US$ 500 bilhões; No Brasil, este desperdício está na ordem de 5% do PIB, e o impacto do desgaste na economia fica compreendido entre 1-10% do PIB (COZZA, 2011). Em setores industriais, em que o desgaste causa a parada, ou a diminuição da produção, ou envolve elevados custos de manutenção, é de suma importância pesquisar, estudar e entender não só os processos de desgaste que atuam em condições específicas, mas também, os conceitos envolvidos.

2.1.1 ATRITO

O atrito é a resistência ao movimento entre a superfície de dois corpos em movimento relativo ou na iminência do movimento, sendo o primeiro caso conhecido como atrito cinético e o segundo como atrito estático. Os corpos em questão podem ser

dois corpos sólidos, um gás e um sólido ou um líquido e um sólido ou pode ser devido há processos de dissipação de energia interna dentro de um corpo (atrito interno).

As leis fundamentais que regem o atrito de corpos sólidos são bastante simples. Estas leis são creditadas normalmente a Coulomb, que formulou-as em 1875, porém grande parte de sua obra foi baseada em trabalhos anteriores de Leonardo da Vinci e Amontons. As leis podem ser expressas em termos muito gerais como (LARSEN-BASSE, 1992):

- O atrito estático é maior do que o atrito cinético (ou dinâmico);
- A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento;
- A força de atrito é proporcional à carga aplicada;
- A força de atrito é independente da área aparente de contato.

Mesmo as superficies submetidas aos melhores tratamentos de acabamento, ainda não apresentam uma superficie completamente plana a nível microscópico. Estas irregularidades encontradas na superfície, são geralmente denominadas de asperezas, sendo que a sua origem pode ser atribuída à diversos fenômenos tais como: Fratura dos materiais, formação de óxidos, alterações metalúrgicas, deposição de material na superfície e solidificação de líquidos (CAGUNDO, 2009). Quando duas superficies são unidas só haverá o contato entre elas nas pontas das asperezas (confimando que a força de atrito é independente da área aparente de contato). A figura 1 mostra um esquema de como seria uma superfície real.

A força de atrito depende das propriedades específicas dos materiais envolvidos e da área de contato real estabelecida entre as superfícies. Em muitos casos as propriedades dos materiais podem ser diferentes em relação ao que era de se esperar, ou por diferenças entre a área real e a aparente ou por as asperezas apresentarem gradientes de dureza (devido ao fenômeno de encruamento na deformação plástica de materiais). A diferença entre a área real e a aparente pode ainda ser promovida pela existência de partículas encontradas entre as superficies em contato (camadas de óxidos, existência de bolsas de gás ou líquido, condensação de vapores, impurezas sólidas, etc) (THOMAS, 1999).

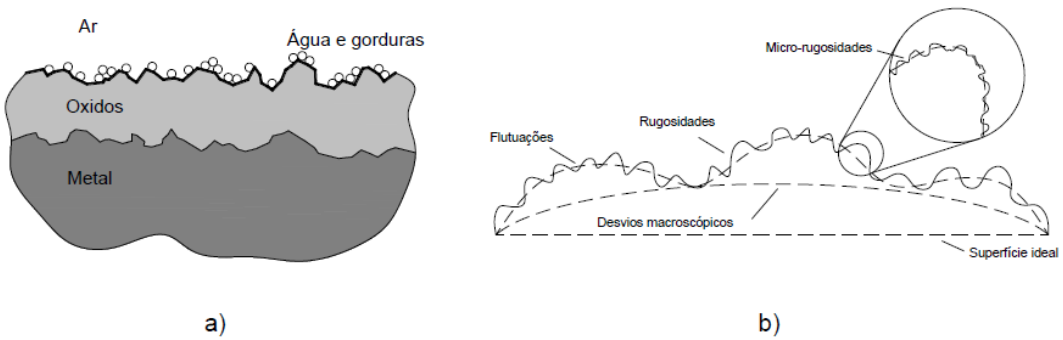


Figura 1 – Aspecto real de uma superfície acabada: a) Esquema representativo das impurezas que afetam a superfície dos metais; b) Forma geométrica de uma superfície vista ao nível microscópico (CAGUNDO, 2009).

O atrito resultante da interação de metais corresponde ao estudo dos seus óxidos, pois, com exceção de casos onde as condições do ambiente são controladas, é impossível encontrar uma superfície completamente isenta de contaminantes. Na melhor hipótese, a superfície normal de um metal estará coberta de camadas adsorvidas de moléculas de gases e/ou outros contaminantes. Como resultado destes fatores a força de atrito é quase sempre inferior, pela a tendência que certos contaminantes possuem de se comportar como um lubrificante (MYERS, 1999). Quando estas condições especiais de ambiente são alcançadas e existe um bom contato entre superfícies de dois metais similares, e isentas de contaminantes, as duas superfícies de fato estarão soldadas fortemente, de tal forma que a ligação seja igual ou superior a dos próprios materiais envolvidos (CAGUNDO, 2009).

Uma maneira de se avaliar as características superficiais, e assim verificar se estas peças apresentam um acabamento minimo necessário para a qual ela vai ser utilizada, é através da rugosidade superficial. No brasil a norma utilizada para rugosidade é ABNT NBR 6405-1985, a qual utiliza o sistema M, no qual todas as grandezas são definidas a partir de uma linha média. A linha média é definida como uma linha disposta paralelamente à direção geral do perfil, dentro do percurso de medição, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendida entre ela e o perfil efetivo seja igual à soma das áreas inferiores (NASCIMENTO, 2010).

Alguns dos principais parâmetros utilizados para se medir a rugosidade de uma superfície são:

Ra – É a média aritmética dos afastamentos absolutos do perfil de rugosidade a partir da linha média, fig. 2.

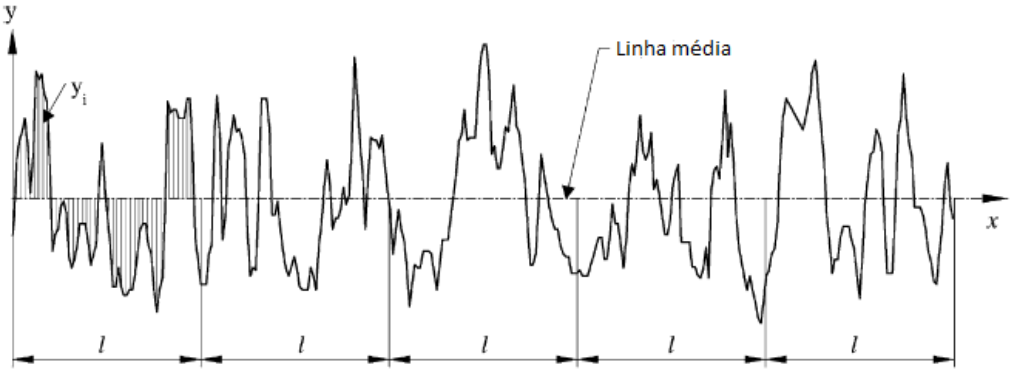


Figura 2 – Definição do parâmetro de rugosidade média (Ra) (GADELMAWLA et al, 2002).

É o parâmetro de rugosidade mais universalmente utilzado. Ele dá uma boa descrição geral das variações da rugosidade. Porém não dá qualquer informação sobre o comprimento de onda, e não é sensível a pequenas alterações no perfil, como é demonstrado na fig. 3.

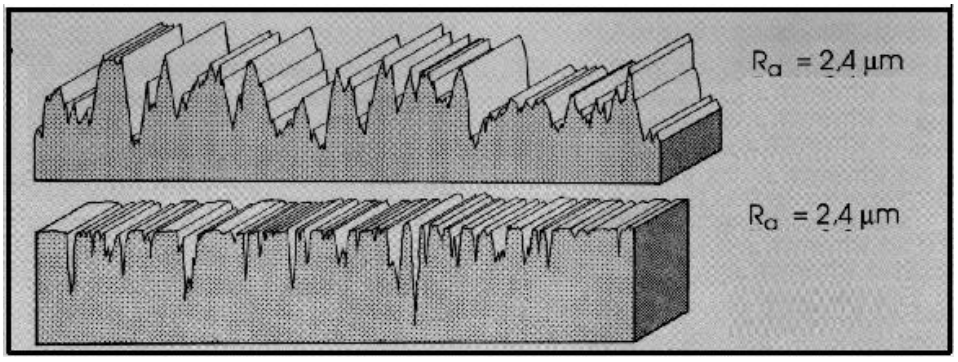


Figura 3 – Comparação entre dois perfis de rugosidade, com mesmo valor de Ra (MUMMERY, 1992)

Rq – Raiz média quadrática da rugosidade. Ele representa a média dos desvios de altura medidos, tomados dentro de um comprimento de avaliação ou área medida a partir da superfície média linear. Este parâmetro é mais sensível a desvios da linha principal que o Ra (SEDLACEK, PODGORNIK, VIZINTIN, 2009). Este parâmetro também é conhecido como RMS.

Rz – É a altura máxima pico a vale do perfil dentro de um comprimento de amostragem, fig. 4.

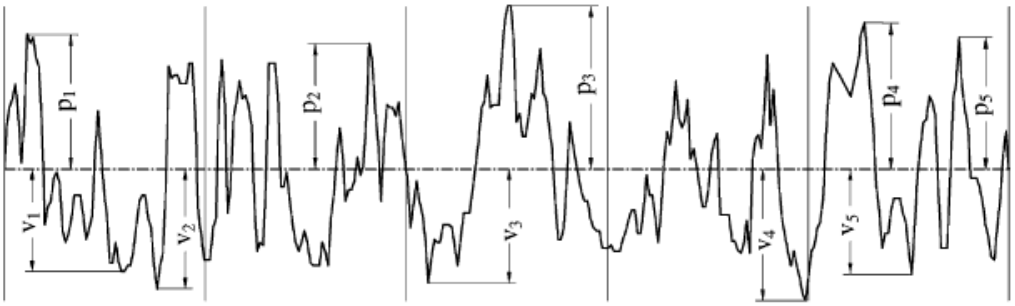


Figura 4 – Definição do parâmetro de rugosidade Rz (GADELMAWLA. et al, 2002).

2.1.2 DESGASTE

A DIN 50320 define desgaste como a perda progressiva de material da superfície de um corpo solido devido à ação mecânica, ou seja, o contato e o movimento relativo contra um contracorpo sólido, liquido ou gasoso (ZUM-GAHR,1987). Em algumas circunstâncias o desgaste pode ser benéfico, como é o caso do amaciamento (running-in) de superfícies novas, recém usinadas. Outro efeito benéfico é o caso da usinagem, na qual se objetiva a retirada de material propositalmente (OLIVEIRA, 2010). No entanto, em geral, o desgaste não é desejado provocando danos aos componentes mecânicos e consequentemente prejuízos econômicos. Só com o desgaste abrasivo estima-se um prejuízo de 1 a 4% do produto interno bruto para uma nação industrializada (LUDEMA, 1992).

Segundo Zum Gahr (1987) existem 4 tipos básicos de mecanismos de desgaste (fig. 5): adesão, abrasão, reação triboquímica e fadiga de superfície.

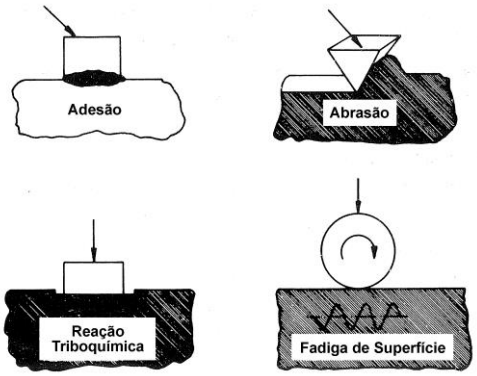


Figura 5 – Mecanismos de desgaste (ZUM GAHR, 1987).

2.1.2.1 DESGASTE ADESIVO

O desgaste adesivo se dá quando duas superfícies estão em contato direto e submetidas a uma alta pressão local apresentando um movimento relativo entre si, seja ele deslizamento ou rolamento. Ocorrerá uma adesão provocada pelas forças interatômicas provocando uma espécie de soldagem superficial localizada entre as partes. Com a permanência do movimento relativo entre as peças, ocorrerá a ruptura destas junções e frequentemente a transferência de material de uma superfície para outra.

A partícula que foi removida continuará presa à superfície de maior resistência, mas, com a continuidade do movimento, haverá a soltura da partícula desgastada entre as superfícies. Esta partícula de desgaste solta (debris) irá atuar como abrasivo e os dois mecanismos (adesão e abrasão) atuarão conjuntamente (OLIVEIRA, 2010).

2.1.2.2 DESGASTE ABRASIVO

O desgaste abrasivo ocorre quando há o riscamento de uma superfície por outra de maior dureza ou devido há presença de material particulado de alta dureza, provocando a remoção de material. A superfície submetida a este tipo de desgaste caracteriza-se pela presença de marcas de riscamento ou sulcos.

Existem dois tipos de mecanismos de desgaste abrasivo: a dois corpos e a três corpos. No desgaste abrasivo a dois corpos há a remoção de material da superfície por meio do deslizamento de asperezas e partículas de abrasivo fixas em outra superfície. Já no desgaste abrasivo a três corpos, as partículas estão livres e podem rolar ou se mover entre duas superfícies (YANG; GARRISON JR, 1989).

A resistência ao desgaste por abrasão pode ser medida por uma vasta gama de testes de laboratório e o valor obtido depende não só das propriedades intrínsecas do material, mas também do método de ensaio utilizado. Nos últimos anos o teste de desgaste microabrasivo vem sendo objeto de uma quantidade significativa de investigações, uma vez que, este tipo de teste vem se mostrando sensivel para a análise

do comportamento ao desgaste abrasivo de revestimentos finos e materiais não tratados (MATHEW et al, 2008).

Mathew et al (2008) em seu estudo sobre a resistência a micro-abrasão de corpos de prova tratados termoquimicamente, analisaram o desempenho do aços AISI 316L, AISI 316L nitrocementado e AISI 1060 com adição de vanádio (vanadizing). Os resultados indicaram que os corpos de prova nitrocementados demonstraram a menor resistência a microabrasão dentre os materiais testados. Os autores verificaram que as condições do processo de tratamento térmico antes da nitrocementação e as propriedades da camada endurecida (dureza e espessura) são extremamentes importantes na determinação na resistência a microabrasão de tais materiais.

Mathew e Stack (2004) realizaram o estudo da resistência à microabrasão de metais puros (alumínio e cobre) e do aço (0,2% C), em ensaios "ball-cratering" lubrificados com biofluidos e óleo mineral. Os autores demonstraram a eficiência do método de ensaio para o estudo da resistência a microabrasão em ensaios lubrificados, como também que os óleos vegetais testados apresentam comportamento semelhante ao óleo mineral testado na prevenção do desgaste nas condições ensaiadas.

2.1.2.3 FADIGA DE CONTATO

Fadiga é conhecida por ser uma mudança no estado do material devido a tensões repetidas (cíclicas), que resultam em fratura progressiva. O desgaste por fadiga de contato é caracterizado pela formação de trincas e esfoliação do material. Esta fadiga localizada pode ocorrer em escala microscópica devido ao deslizamento repetitivo entre as asperezas das superfícies em movimento relativo. As trincas podem surgir sobre ou abaixo da superfície, e sua formação ou propagação pode resultar em pites (ZUM GAHR, 1987).

Os materiais utilizados devem ser de qualidade muito elevada uma vez que quaisquer imperfeições presentes na peça podem atuar como sítios de iniciação de trincas. O acabamento da superfície também deve ser de alta qualidade, uma vez que as trincas podem se originar de imperfeições superficiais e outras irregularidades. Uma boa lubrificação também tem um efeito significativo sobre a fadiga de contato, impedindo um contato real entre os corpos rolantes (BLAU, 1992).

2.2.2.4 DESGASTE TRIBOQUÍMICO

Desgaste triboquímico (corrosivo e oxidativo) ocorre numa ampla variedade de situações, tanto lubrificadas como não lubrificadas. A causa fundamental destas formas de desgaste é uma reação química entre o material desgastado e um meio corrosivo que pode ser um reagente químico, um lubrificante reativo ou mesmo o ar. Desgaste corrosivo é um termo geral relativo a qualquer forma de desgaste, dependente de um processo químico ou corrosivo enquanto que o desgaste oxidativo refere-se ao desgaste causado pelo oxigênio atmosférico. Ambas formas de desgaste promovem uma rápida taxa de desgaste e uma diminuição no coeficiente de atrito. Esta divergência entre o atrito e o desgaste é um identificador muito útil destes processos de desgaste (MADSEN, 1992).

2.1.3 LUBRIFICAÇÃO

Segundo Gunther (1971) a lubrificação é a ciência que estuda a redução do atrito pela aplicação de uma substância (lubrificantes) entre as superfícies de atrito dos corpos que estão em movimento relativo. Basicamente qualquer substância capaz de reduzir o atrito é um lubrificante, mas aplicações práticas exigem a escolha de substâncias que possuam boas propriedades de lubrificação, e de viabilidade econômica. Estes lubrificantes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos (GUNTHER, 1971). Quanto a sua origem os lubrificantes podem ser classificados como: minerais (obtidos a partir do petróleo), vegetal (extraido de plantas, na sua grande maioria a partir das sementes destas), animal e sintéticos.

A função primaria de qualquer lubrificante líquido é controlar o atrito, o desgaste e assim prevenir danos superficiais ao longo da vida útil de sistemas mecânicos, como engrenagens e rolamentos. As funções secundárias são: evitar a corrosão e eliminar calor, sujeira e partículas de desgaste. Lubrificantes também podem transferir força ou energia, como ocorre em sistemas hidráulicos (FEIN, 1992). As principais limitações dos lubrificantes líquidos são a perda de capacidade de carga a alta temperatura e a degradação em serviço. O desempenho do lubrificante depende da sua

composição e das suas características físicas e químicas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005).

2.1.3.1 REGIMES DE LUBRIFICAÇÃO

Os lubrificantes líquidos apresentam três regimes de lubrificação: a lubrificação limite, elastrohidrodinâmica e hidrodinâmica.

A lubrificação hidrodinâmica acontece quando as superfícies estão separadas por uma película de fluido, a qual é normalmente espessa em comparação as asperezas das superfícies de contato. A pressão hidrostática no filme faz com que haja apenas uma pequena distorção elástica das superfícies que, em uma primeira aproximação, pode ser tratada como rígida (HUTCHINGS, 1992). Nestas condições, o desgaste pode ser considerado nulo, já que não há contato algum. O atrito por sua vez é muito baixo, pois a energia para provocar o deslizamento das camadas adjacentes de lubrificante é mínima (OLIVEIRA, 2010).

Elastohidrodinâmica descreve o caso em que as pressões locais são tão elevadas e a película lubrificante tão fina, que a deformação elástica das superfícies já não pode ser negligenciada (HUTCHINGS, 1992). O contato característico da lubrificação elastohidrodinâmica (EHD) é do tipo não conforme, ou seja, a área de contato é muito pequena e as orientações dos raios de curvatura são diferentes para cada superfície (OLIVEIRA, 2010).

Na lubrificação limítrofe, a espessura do filme de óleo é menor que a rugosidade combinada das superfícies sob contato. As superfícies serão separadas apenas pelo filme adsorvido na superfície, podendo haver o contato direto entre as superfícies, e formação de junções localizadas. Porem, tanto o atrito quanto o desgaste serão menores do que em um contato não lubrificado. Em sistemas que utilizam este tipo de lubrificação é importante que o lubrificante possua aditivos antidesgaste e de extrema pressão, pois estes são capazes de reagir com as superfícies sob contato e formar compostos de baixa tensão de cisalhamento, o que provoca redução do atrito e do desgaste (HUTCHINGS, 1992).

A curva de Stribeck, fig. 6, é um gráfico do coeficiente de atrito (μ), pelo parâmetro lambda (λ), que é definido como o produto da viscosidade absoluta e a

velocidade de rotação, dividido pela carga por unidade de área, onde pode se identificar a região referente a cada regime de lubrificação.

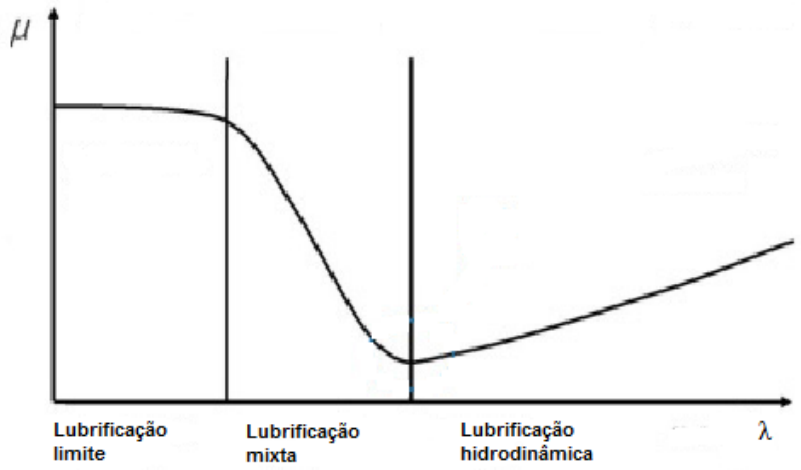


Figura 6 – Curva de Stribeck

Assim, em resumo, a lubrificação hidrodinâmica é caracterizada pela espessura do filme relativamente alta, tipicamente superior a 0,25 µm, que é substancialmente maior do que as alturas das aspereza da superfície. No caso da lubrificação elastrohidrodinâmica, ela é caracterizada pela formação de uma fina película de lubrificante com espessura de cerca de 0,025-0,25 µm. Embora estes filmes seja finos, eles são maiores do que a aspereza de contato. Finalmente a lubrificação limite é caracterizada por a espessura do filme de $\leq$ 0,025 µm, o que é inferior à altura das aspereza no contatos. Filmes mistos, ou de lubrificação EHD / lubrificação limite, ocorrem na transição entre os regimes EHD e limite (LANG et al, 2003).

2.1.3.2 VISCOSIDADE

A viscosidade é uma propriedade vital para qualquer lubrificante. Pode ser definida, em termos gerais, como a resistência de um líquido a fluir ou se deformar. Em termos comuns, quanto mais lento um material flui, mais elevada é a sua viscosidade. É

esta propriedade, que determina a capacidade de um lubrificante manter um película de óleo entre as peças em trabalho (ALEXANDER, 1992).

Pode-se definir dois tipos de viscosidade diferentes, a dinâmica e a cinemática. Dinâmica ou absoluta é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento do fluido, e é geralmente reportada pela unidade poise (P) que tem as dimensões $g/cm^3.s$ (gramas por centímetro cúbico por segundo). A unidade mais usada para esse tipo de viscosidade é, na verdade, o centipoise (cP), que equivale a 0,01P. No sistema internacional de unidades (SI) utiliza-se o segundo.Pascal (Pa.s), que corresponde a 10P. Já a viscosidade cinemática, é o quociente da divisão da viscosidade dinâmica pela densidade, medidas à mesma temperatura. A unidade de viscosidade cinemática mais utilizada é o Stoke, que tem as dimensões cm^2/s (centímetro quadrado por segundo). No sistema internacional essa viscosidade é apresentada em milímetro quadrado por segundo (mm^2/s).

A resistência que um lubrificante apresenta para modificar sua viscosidade com a variação de temperatura é indicado pelo seu índice de viscosidade (IV), cujo cálculo é baseado nas medidas da viscosidade cinemática às temperaturas de 40º C e 100 º C. Quanto mais alto o IV, menor o efeito da temperatura sobre a viscosidade do produto.

Em óleos vegetais, a viscosidade é diretamente proporcional ao comprimento das cadeias de ácidos graxos de triglicéridios, e diminui com a presença de insaturações, em outras palavras, a viscosidade aumenta com a hidrogenação. Assim, a viscosidade é uma função da dimensão da molécula e da sua orientação (SANTOS et al, 2005).

2.2 MECÂNICA DO CONTATO

Da Vinci apresentou a concepção de contato mecânico, para osculação de contatos entre dois corpos sólidos interceptados. E classificou-os como podendo ser do tipo conforme, limiar entre conforme e o não conforme e não conforme, fig. 7 (MEDEIROS,2002).

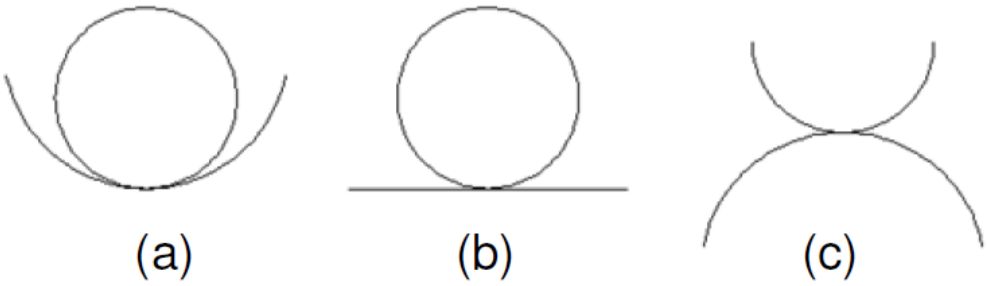


Figura 7 – Osculação do contato, (a) contato conforme, (b) Limiar entre Conforme e não Conforme e (c) contato não conforme (SOUZA, 2011).

O tema mecânica do contato teve início a partir da publicação do artigo “On the contact of elastic solids” por Heinrich Hertz em 1882. A questão surgiu quando se questionou a deformação elástica de lentes vítreas sob a ação da força que as mantinha em contato poderia ter uma influência significativa sobre o padrão das franjas de interferência. Ele estudou o contato entre dois *sólidos elásticos* com perfis de superfície lisa (sem rugosidade) as quais poderiam ser aproximadas como uma parábola perto da área de contato (NASCIMENTO, 2010).

Segundo Medeiros (2002), a contribuição efetiva de Hertz foi demonstrar matematicamente que, em contato de sólidos estáticos não-conformes comprimidos entre si e sem atrito, parâmetros geométricos e elásticos do material são necessários e suficientes para definir a área de contato e os estados de tensão e deformação atuantes.

Ao longo do tempo, outros pesquisadores começaram a desenvolver novas teorias e modelos que eliminassem parcialmente ou completamente algumas das hipóteses impostas pelo modelo pioneiro de Hertz na mecânica do contato. O modelo desenvolvido por Hertz acabou por se tornar uma base para o desenvolvimento de modelos mais complexos. Estes últimos adicionaram ao cálculo desses parâmetros, características das superfícies, tais como, o perfil de rugosidade de um dos corpos em contato (modelo de Greenwood e Williamson), e a adesão entre os corpos em contato (modelo de Johnson, Kendall e Roberts) (SOUZA, 2011).

O modelo de Greenwood e Williamson (GW) de 1966 propôs uma evolução natural ao modelo de Hertz que desenvolveu sua teoria baseada em condições ideais de contato (sem atrito, material isotrópico, estática). esse modelo usa uma teoria elástica na mecânica do contato de superfícies rugosas. A grande contribuição deste modelo foi

adicionar parâmetros estatísticos para um perfil de rugosidade aleatório de uma superfície rugosa em uma determinada área aparente.

Greenwood e Williamson também foram responsáveis por introduzir o conceito de índice de plasticidade (ψ) que é uma relação entre as propriedades mecânicas (razão entre o modulo de elasticidade e dureza), e um conjunto de propriedades relacionadas a textura da superfície (razão entre o desvio padrão da rugosidade e rugosidade média).

$$\psi = \left(\frac{E}{H}\right)\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{x} \quad (1)$$

E= Modulo de elasticidade
H= Dureza
σ= desvio padrão da rugosidade
r= rugosidade média

Se $\psi < 0{,}6$ prevalece o contato elástico, entretanto, se $\psi>1$, a deformação plástica se sobrepõe (HUTCHINGS, 1992). Porem os materiais não apresentam valores fixos para o índice de plasticidade, ou seja, este índice irá variar continuamente durante o contado, pois como foi demonstrado na equação 1, ψ é uma função de propriedades relacionadas a textura (rugosidade) do material e estas variam continuamente durante o contato.

Os materiais apesar de normalmente apresentarem um comportamento ou frágil (sofrem em geral somente deformação elástica) ou dúctil (suportam grande deformação plástica), a nível microscópico porém, podem apresentar ambos comportamentos. Medeiros (2002) demonstrou que um material dúctil, aço M2, quando submetido ao ensaio de indentação, alem de apresentar uma deformação plástica característica (marca da indentação através do deslocamento do material para as bordas) também apresentou microtrincas, características de um comportamento frágil, como visualizado na fig. 8.

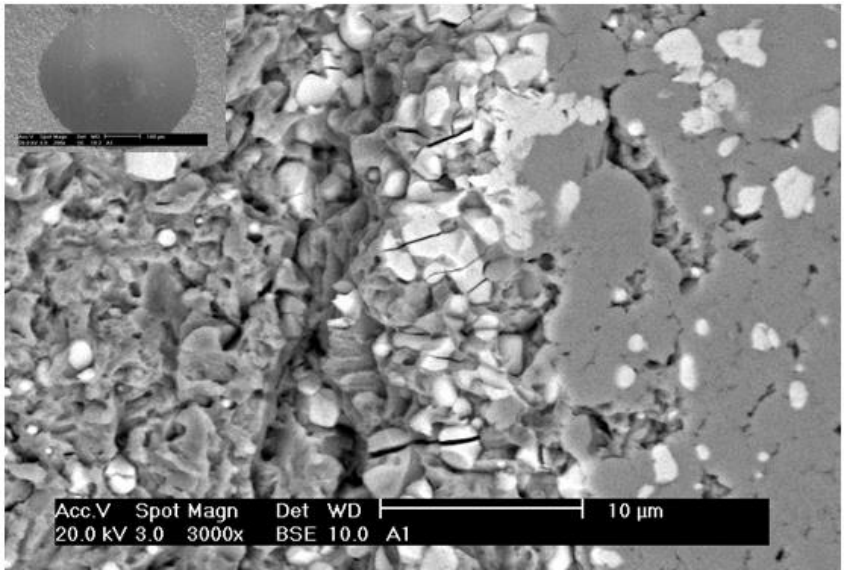


Figura 8 – Trincas na região da interface “indentação borda” (MEDEIROS,2002).

Johnson, Kendall e Roberts (1971) propuseram uma nova teoria que representou a adesão entre dois corpos elásticos. A principal diferença entre este e os modelos anteriores (Hertz e GW) está na consideração da influência da adesão no cálculo do raio de contato, caracterizado pela energia de superfície ou o trabalho de adesão. (NASCIMENTO,2010).

2.3 ÓLEO VEGETAL

Os óleos e gorduras vegetais podem ser de origem vegetal ou animal e são facilmente encontrados na natureza. O termo “gordura” é utilizado para substâncias que encontram-se no estado sólido à temperatura ambiente, e “óleo” é usado quando estas substâncias são líquidas nas mesmas condições de temperatura (OTERO, 2011).

Estes produtos vêm sendo utilizados pelo homem deste a antiguidade. Há registros do seu uso (provavelmente sebo de boi ou carneiro) para lubrificação de mancais das carruagens pelos egípcios antigos. Com a descoberta de petróleo e a disponibilidade dos óleos a baixo custo tornou-se desinteressante o uso dos óleos vegetais, e estes tipos de lubrificantes foram esquecidos. O interesse pelos óleos vegetais foi retomado durante as duas grandes guerras e situações de escassez de petróleo. Por exemplo, durante a I Guerra Mundial e a II Guerra Mundial, o uso de

óleos vegetais para combustíveis, lubrificantes, graxas e transferência de energia aumentou rapidamente. Além disso, o embargo do petróleo de 1973 trouxe necessidade de uma busca por alternativas para a substituição dos óleos derivados do petróleo (HONARY, 2001).

O óleo vegetal é um lipídeo extraído de plantas, formado principalmente por triacilgliceróis (cerca de 95%), juntamente com alguns ácidos livres, monoacilgliceróis e diacilgliceróis. Eles também contêm quantidades variáveis de outros componentes, como fosfolipídios, esteróis livres e esterificados, álcoois triterpenos, tocoferóis e tocotrienóis, carotenóides, clorofilas e outros matériais corantes, hidrocarbonetos, bem como traços de metais produtos de oxidação e etc (HONARY, 2001;MARSHALL; WU; RODGERS, 2004).

Os triacilgliceróis são ésteres de glicerol formados pela esterificação de uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos (fig.9).

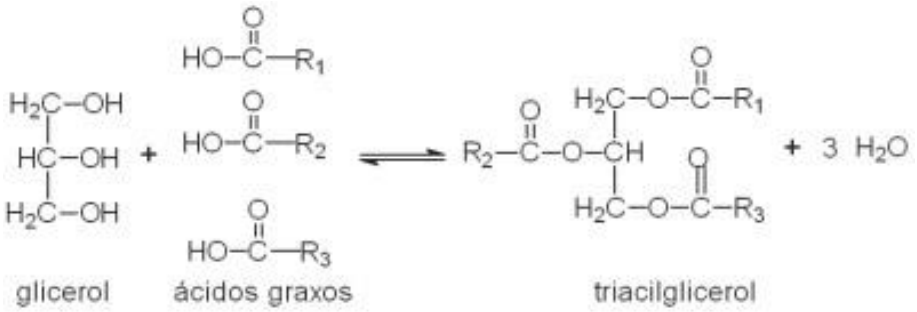


Figura 9 – Formação do triglicerol (FOGAÇA, 2012).

Os ácidos graxos mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono (TEIXEIRA,2006). Devido há enorme possibilidade de combinações possíveis entre o glicerol e os diferentes ácidos graxos, os óleos vegetais são compostos de muitos tipos de triglicerídeos com diferentes graus de insaturação, alguns dos mais comuns são apresentados na tabela 1. A tabela 2 apresenta a distribuição graxa de alguns óleos e gorduras.

Tabela 1 – Estrutura dos ácidos mais comuns encontrados nos óleos vegetais (GUNSTONE, 2005).

Nome	Símbolo	Insaturação
Láurico	12:0	-
Mirístico	14:0	-
Palmítico	16:0	-
Esteárico	18:0	-
Oléico	18:1	9c
Erúcico	22:1	13c
Linoléico	18:2	9c, 12c
Linolénico (a)	18:3	9c, 12c, 15c
Linolénico (g)	18:3	6c, 9c, 12c
Eleosteárico	18:3	9c, 11t, 3t
Ricinoléico	18:1	12-OH, 9c

Tabela 2 – Composição de ácido graxos (wt %) (GUNSTONE, 2005).

Fonte do óleo	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Milho	13	3	31	52	1
Algodão	27	2	18	51	Tr
Amendoim	13	3	38	41	Tr
Linhaça	6	3	17	14	60
Oliva	10	2	78	7	1
Palma	44	4	39	11	Tr
Colza	3	1	16	14	10
Cártamo	7	3	14	75	-
Sesame	9	6	41	43	-
Soja	11	4	22	53	8
Girassol	6	5	20	60	Tr

Apesar de, em princípio, outras partes da planta poderem ser utilizadas na extração do óleo, na prática é extraído, na sua maioria, (quase exclusivamente) das sementes. São fontes comuns de óleos vegetais: Abacate, abóbora, algodão, amêndoas, amendoim, arroz, azeitonas, avelã, babaçu, canola, castanha de caju, castanha-do-pará, coco, damasco, dendê, gergelim, girassol, linhaça, mamona, milho, mostarda, nozes, palma, papoula, uva, soja, entre outros.

O processamento industrial do óleo vegetal é subdividido em 3 etapas principais (GIOIELLI, 2006):

- Preparação da matéria-prima;
- Extração do óleo bruto,
- Refinação e modificação.

Após o processamento físico-químico, os biofluidos podem ser utilizado como lubrificante, óleo de cozinha, na produção de biocombustíveis, cosméticos, farmacêuticos, entre outros.

Além da questão ambiental (são biodegradáveis, são menos tóxicos, são renováveis), outros fatores fazem com quer os óleos vegetais apareçam como uma boa alternativa para o uso como lubrificantes, entre eles: excelente lubricidade, alto índice de viscosidade, elevado ponto de fulgor (ALUYOR; OBAHIAGBON; ORI-JESU, 2009).

Segundo Honary (2001), como lado negativo para a utilização destes óleos, pode-se citar o custo elevado da produção dos óleos vegetais. O custo inicial por volume de um lubrificante de base biológica é geralmente duas a três vezes a de um lubrificante de base mineral. Além disso, os óleos vegetais, em sua forma natural, apresentam baixa estabilidade oxidativa devido à insaturações presentes em sua cadeia, o que limita o seu uso como lubrificante. Baixa estabilidade oxidativa significa que, se não tratado, o óleo oxida muito rapidamente durante a sua utilização, tornando-se viscoso. Os óleos vegetais ricos em ácido oleico, como soja, colza e girassol têm se tornado as matérias-primas preferidas para biofluidos. Os óleos vegetais com alta concentração de ácidos oléico geram lubrificantes estáveis que oxidam mais lentamente. A modificação química de óleos vegetais e/ou o uso de antioxidantes pode atenuar este problema, porém aumenta o custo do produto final. Técnicas utilizadas para saturar os óleos vegetais são: transesterificação, hidrogenação seletiva e hidrogenação seletiva via epoxidação.

Adhvaryu et al.(2004) em seu estudo mostraram o efeito da estrutura química nas propriedades triboquímicas de óleos vegetais para uso em aplicações industriais. Eles demonstram que modificações na estrutura do óleo podem influenciar significativamente a resistencia ao desgaste em um regime de lubrificação limite bem como, aumentar a faixa de temperatura em que estes lubrificantes podem ser utilizados.

2.2.1 PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO

A epoxidação é um processo que ocorre em compostos insaturados no qual há a transferência de oxigênio. Neste tipo de processo geralmente ocorre à reação com perácidos orgânicos ou peróxidos de oxigênio, ocasionando a quebra da ligação PI e a formação de um éter cíclico chamado de epóxido. A figura 10 mostra a estrutura molecular apresentada por um óleo vegetal epoxidado.

Os principais métodos para obtenção de produtos epoxidados são: epoxidação com halodrinas, epoxidação com oxigênio molecular, epoxidação com perácidos (ácidos percarboxílicos) e epoxidação com peróxidos orgânicos e inorgânicos.

Em relação aos óleos vegetais, a epoxidação é uma reação importante porque os epóxidos obtidos destas fontes renováveis in natura e de oleatos de metila têm amplas aplicações, tais como: aditivos para lubrificantes, plastificantes e estabilizantes de polímeros, tintas e vernizes para madeiras, dentre outras (PEREIRA, 2010). Dentre os vários óleos que podem ser submetidos ao processo de epoxidação, os mais produzidos em escala industrial são os de soja, linhaça e palma. Estes óleos apresentam uma maior viscosidade, estabilidade térmica e oxidativa depois de epoxidados (Doll; Sharma; Erhan,2008).

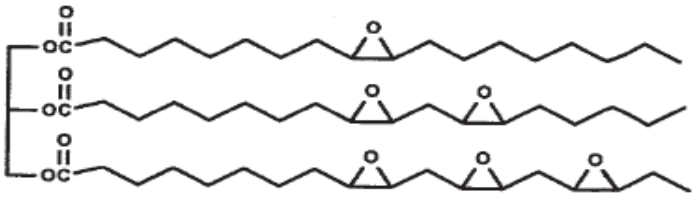


Figura 10 – Estrutura simplificada de um óleo vegetal epoxidado (PIAZZA; FOGLIA, 2006).

Industrialmente o principal método de obtenção de ácidos graxos epoxidados é o prileshajec (ING, 2009), o qual consiste na reação do óleo vegetal insaturado com um perácido, catalisada por ácidos minerais fortes como o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico ou por enzimas. Entretanto os reagentes utilizados são perigosos de serem manuseados e o processo produz ácido como refugo. Outra desvantagem que este tipo de processo apresenta é a baixa seletividade e a abertura do anel oxirano, aumentando assim a viscosidade e dificultando a separação dos produtos (PEREIRA, 2010).

2.3.2 ÓLEO DE SOJA

A soja (*Glycine max*) é uma leguminosa cultivada pelos chineses há cerca de cinco mil anos. Porém só a partir do inicio do século XX começou a ser cultivada comercialmente nos Estados Unidos. No Brasil a espécie foi introduzida oficialmente em 1882, por Gustavo Dutra, então professor da Escola de Agronomia da Bahia, (EMBRAPA, 2011).

O óleo de soja é extraído das sementes da planta e o seu conteúdo varia entre 17 e 20% (TEIXEIRA, 2006). Este óleo tem uma composição de triglicérideos rica em ácidos graxos monoinsaturados (23% de ácido oléico) e poliinsaturados (57% de ácido linoleico e 7% de ácido linolénico) (DEBRUYNE, 2004). Dentre as plantas utilizadas para extração de óleo, a soja ocupa o primeiro lugar na produção mundial (29%) e representa a fonte mais barata de óleo vegetal em todo o mundo **(**SHARMA et al, 2006). Devido à sua composição, a soja pode ser utilizada para diversos fins, tanto alimentar, como para vários produtos industriais e matéria-prima para agroindústrias.

A soja vem sendo também utilizada como matéria prima para produção de lubrificante devido principalmente a algumas de suas propriedade como: alta lubricidade, alto índice de viscosidade e principalmente devido ao fato de ser proveniente de uma fonte renovável. Porém, como todo óleo vegetal a soja apresenta uma baixa estabilidade térmica e oxidativa devido ao alto grau de insaturações na cadeia de ácidos graxos, o que limita a sua utilização como lubrificantes a uma baixa faixa de temperatura. Uma alternativa para essa limitação é o processo de epoxidação. Adhvaryu et al (2002) mostraram que que o óleo de soja epoxidado apresenta um melhor desempenho a altas temperaturas.

2.3.3 ÓLEO DE MAMONA

A mamona é cientificamente denominada *Ricinus communis* L., é uma planta da família das euforbiáceas de origem afro-asiática. No Brasil é conhecida como: mamoneira, rícino, carrapateira, bafureira, baga e palma-criste. Mundialmente é conhecida por castor bean ou castor seed. Ela cresce em estado selvagem em grandes

quantidades na maioria dos países tropicais e sub-tropicais. A mamona é tóxica para humanos e animais, pois ela contêm ricina, ricinina e certos alérgenos que são tóxicos (OGUNNIYI, 2005)

Os dois principais produtos extraídos da mamoeira são o óleo que é bastante utlizado pela indústria em diversas aplicações, e a torta (como sub-produto) utilizada na reparação de solos. A extração do óleo é realizado em duas etapas principais: a extração mecânica (no qual consegue-se retirar ate cerca de 45% do óleo) e através de solventes. Após a extração do óleo, é feito o seu refino com o objetivo de remover impurezas (matéria coloidal, ácidos graxos livres, corantes e etc) e outros componentes indesejáveis, tornando-o mais resistente à deterioração durante o armazenamento (OGUNNIYI, 2005).

O óleo de mamona é um óleo vegetal, conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como castor oil. Diferencia-se dos demais óleos vegetais pela grande quantidade de hidróxidos que contém especialmente o do ácido ricinoléico (fig.11).

Existem diferentes variedades de sementes de mamona, mas na média, elas contêm 46-55% em peso de óleo e este valor é pouco afetado pela qualidade das sementes. Segundo Ogunniyi (2005) cerca de 90% do óleo é composto por triglicerídeos, principalmente da ricinoleína, que é o componente do ácido ricinoléico. Os outros ácidos graxos presentes são: linoleico (4,2%), oléico (3,0%), esteárico (1%), palmítico (1%). O ácido ricinoléico possui em sua estrutura 18 átomos de carbono e difere-se dos outros ácidos graxos por apresentar uma hidroxila no carbono 12 de sua cadeia, e uma dupla ligação cis entre os carbonos 9 e 10. Estas características estruturais e funcionais conferem ao óleo de mamona algumas de suas propriedades intrínsecas, como a elevada viscosidade e miscibilidade em álcool, e também faz com que suas moléculas sejam acessíveis a muitas reações químicas (HURD,1996).

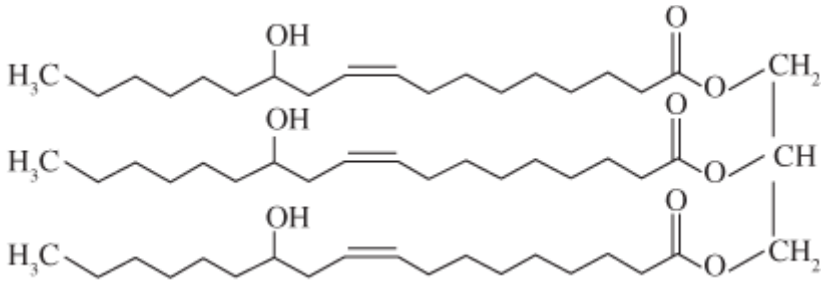


Figura 11 – Molécula do ácido ricinoleico (AZEVEDO et al, 2009)

2.4 MOLHABILIDADE

A molhabilidade é governada tanto pela energia livre de superfície como pela estrutura geométrica superficial. Portanto, a molhabilidade da superfície pode ser modulada pelas mudanças de um ou dois destes fatores (TANG ET AL, 2010 apud FARIAS, 2011).

O ângulo de contato determina se o líquido molha o sólido ou não. Por exemplo no caso da água, ela é fortemente atraída pela superfície do solido, ou seja, o solido é fortemente hidrofílico. Assim, a gota se espalhará completamente sobre a superfície sólida e o ângulo de contato será próximo de 0°. Sólidos menos hidrofílicos terão um ângulo de contato de até 90°. Se a superfície sólida é hidrofóbica, o ângulo de contato será superior a 90° (Fig. 12). Em superfícies altamente hidrofóbicas, os ângulos de contato são tão elevados como 150° ou até mesmo cerca de 180° (SOUZA, 2011).

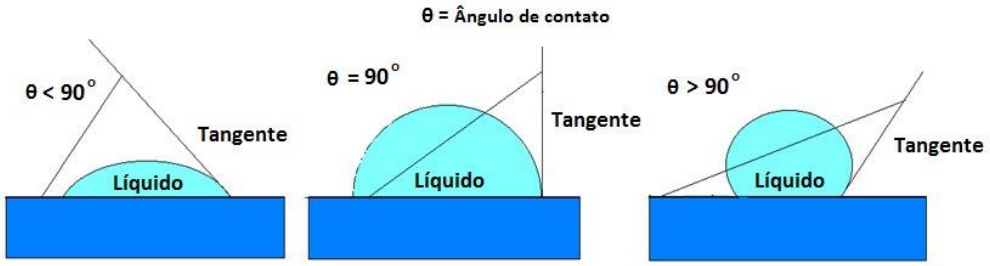


Figura 12 – Esquema das formas dos ângulos de contato (SOUZA, 2011).

A capacidade de molhamento de um líquido é função das energias de superfície da interface sólido - gás, líquido - gás e sólido - líquido. A energia de superfície através da interface ou da tensão superficial na interface é uma medida da energia necessária para formar, uma unidade de área de uma nova superfície na interface. As ligações intermoleculares ou forças de coesão entre as moléculas do líquido causam uma tensão de superfície. Quando o líquido encontra outra substância, geralmente há uma atração entre os dois materiais. Líquidos com fracas ligações coesivas e uma forte atração para outro material tenderão a se espalhar sobre o material. Líquidos com ligações coesivas fortes e forças adesivas fracas tenderão a formar uma gota quando em contato com outro material (SOUZA, 2011).

A energia de superfície pode ser relacionada com o ângulo de contato através da equação de Young, (equação 2):

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \qquad (2)$$

Onde: γ_{sg} = energia interfacial sólido – gás;

γ_{ls} = energia interfacial sólido – líquido;

γ_{lg} = energia interfacial líquido - gás;

θ= ângulo de contato entre o sólido e o líquido.

A molhabilidade pode ser estudada a partir de várias técnicas experimentais, sendo as mais conhecidas a elevação de um líquido em um capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida. Os métodos para caracterizar a molhabilidade são diversos e incluem algumas técnicas como a da gota séssil (sessile drop - SD), gota distribuída (dispensed drop - DP), gota transferida (transferred drop - TD), gota pendente (pendant drop - PD), máxima pressão da bolha (maximum bubble presure - MBP), peso da gota (drop weight - DW), entre outras (LUZ et al, 2008). A técnica utilizada neste trabalho foi a técnica da gota séssil.

As aplicações práticas da determinação do ângulo de contato incluem: a determinação da limpeza da superfície, molhabilidade, adesão, tratamento de superfície e avaliação de revestimentos.

Ashokkumar et al (2012) estudaram os fatores que afetam a molhabilidade de diferentes materiais com óleo vegetal em alta temperatura, e sua relação com a capacidade de limpeza de diferentes superfícies expostas a temperaturas elevadas em processos alimentares. Os autores concluirão que a molhabilidade é uma propriedade de suma importância para especificar a capacidade de limpeza de uma superfície, mas além da molhabilidade outras propriedades, tais como a rugosidade, desempenham um papel importante.

2.5 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS

Esses tratamentos, realizados em temperaturas elevadas, consistem em promover uma modificação parcial e localizada da composição química na superfície da peça, visando um aumento da dureza superficial, mantendo o núcleo dúctil. Esta modificação se dá por difusão termoquímica de elementos na superfície do aço, tais como: carbono, nitrogênio, boro entre outros. Estes tratamentos podem ser usados também para promover uma melhora em outras propriedades do material como: resistência à fadiga, à corrosão entre outras.

2.5.1 CEMENTAÇÃO

A cementação é um dos processos termoquímicos mais utilizados na indústria e também o mais antigo, já era utilizado na Roma antiga (CHIAVERINI, 1986).

O método consiste essencialmente no aquecimento da peça, acima da temperatura de austenitização, envolta em um meio carbonetante fazendo com que o carbono difunda para o interior da peça, aumentando assim, o teor deste na camada superficial. Após este processo de difusão realiza-se o tratamento térmico de tempera e revenimento, alcançando-se assim uma dureza máxima da peça tratada.

A espessura da camada cementada dependera diretamente da temperatura e tempo do processo bem como da concentração de carbono na peça (fig. 13). O teor de carbono decresce à medida que se penetra na peça tendo-se então um gradiente (CHIAVERINI, 1986).

Existem três tipos básicos de processos de cementação, os quais se diferem pela fonte de carbono, são eles: a cementação sólida, líquida e gasosa.

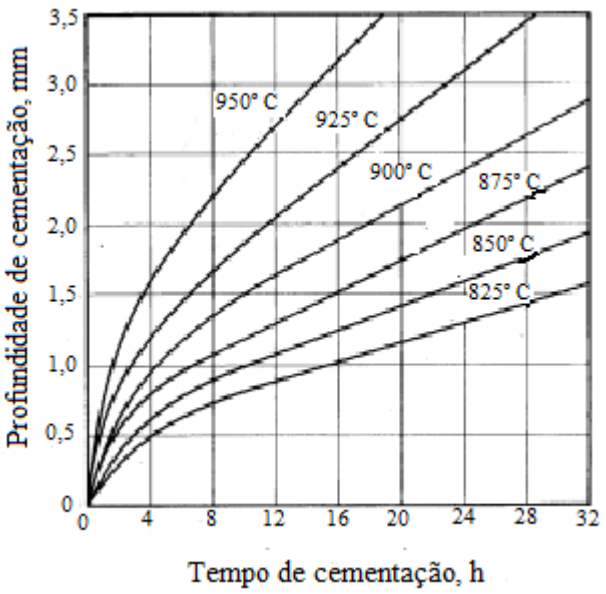


Figura 13 – Curvas representando a influência do tempo e da temperatura na penetração superficial do carbono (CHIAVERINI, 1986).

A cementação gasosa é o processo mais empregado pela indústria. Neste processo utiliza-se uma atmosfera rica em carbono, produzida apartir de hidrocarbonetos gasosos, como por exemplo: o metano (CH_4), propano (C_3H_3) e butano (C_4H_{10}) (STICKELS, 1991). A atmosfera rica em carbono é constituida por uma mistura formada por um gás de proteção (endogás) e um gás cementante, que serve como fonte de carbono.

O gás endotérmico (endogás) é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio (com pequenas quantidades de dióxido de carbono, vapor de água e metano) produzido pela reação de um hidrocarboneto como o gás natural.

Uma operação bem sucedida de cementação gasosa depende, sobretudo, do controle efetivo das três principais variáveis do processo: potencial de carbono na atmosfera , tempo, temperatura (STICKELS, 1991; OGATA, 2003).

A taxa máxima na qual o carbono pode ser adicionado ao aço é limitada pela taxa de difusão do carbono na austenita. Esta taxa de difusão aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura. A taxa de adição de carbono a 925°C é de cerca de 40% maior do que a 870 °C (STICKELS, 1991). A temperatura mais comumente utilizada para a cementação é 920 ºC, esta temperatura permite uma taxa eficiente para a cementação, sem causar deterioração excessiva no equipamento (forno) (OGATA, 2003).

Para que haja difusão do carbono em direção as peças tratadas o potencial de carbono na atmosfera do forno, deve ser maior do que o potencial de carbono da superfície das peças. É esta diferença de potencial, que fornece a força motriz para a transferência de carbono no sistema.

Caso haja uma quantidade excessiva de carbono na atmosfera do forno, ocorrerá a precipitação de carbono livre na forma de fuligem na superfície das peças, provocando deterioração e perda de controle do potencial de carbono. Este fenômeno pode ser controlado, em parte, pela escolha certa da atmosfera e/ou controle eficiente do potencial de carbono (OGATA, 2003).

2.5.2 NITRETAÇÃO

A nitretação é um processo de endurecimento superficial, o qual consiste na incorporação de átomos de nitrogênio no material submetido ao tratamento. Existem três tipos de processos de nitretação de peças utilizadas industrialmente: a nitretação líquida com sais fundidos, a gasosa com amônia e a nitretação iônica que utiliza como meio nitretante o plasma contendo nitrogênio.

Este processo é usado normalmente para o tratamento de superfícies metálicas, aumentando sua dureza, resistência à corrosão, fadiga, desgaste e diminuindo o atrito pela incorporação de átomos de nitrogênio na estrutura do material.

Considerando o sistema Fe-N simples, a microestrutura típica na superfície nitretada é formada por uma camada de compostos (camada branca) mais externa, com espessura de 5 a 10 μm e formada pelos nitretos γ' (Fe_4N) e/ou ε ($Fe_{2-3}N$). Essa camada é seguida logo abaixo por uma região de maior profundidade denominada zona de difusão, na qual ocorre a precipitação fina e homogênea de nitretos que promovem um forte endurecimento da matriz (PINEDO, 2004). A estrutura típica de uma peça nitretada é mostrada na figura 14.

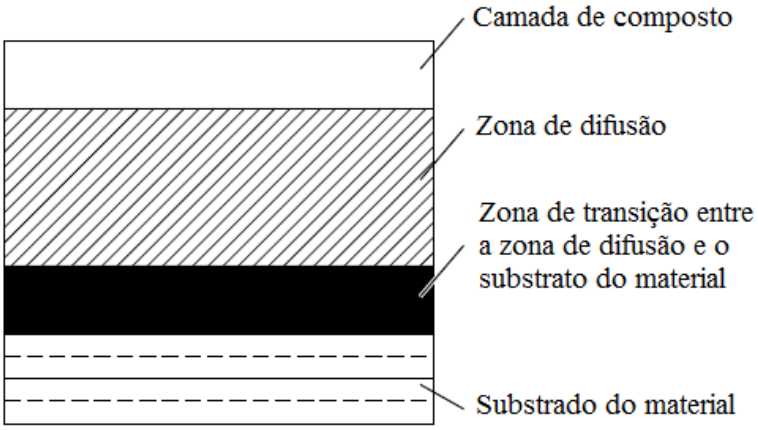


Figura 14 – Esquema típico de uma camada nitretada (PYE, 2003).

2.5.2.1 NITRETAÇÃO IÔNICA

A nitretação a plasma é um processo físico-químico de endurecimento superficial, obtido através da introdução de nitrogênio no substrato. É um processo utilizado em ligas ferrosas e não ferrosas (algumas ligas de Al e Ti também são submetidas ao tratamento) sendo realizado, geralmente, em atmosferas contendo H_2 e N_2 a baixas pressões (RAMOS, 2003).

O processo de nitretação sob plasma foi desenvolvido por Berghaus no início dos anos 30, do século XX, não tendo sido continuado em função das restrições tecnológicas encontradas na época em controlar os principais parâmetros do processo. Os avanços tecnológicos, principalmente relacionados à eletrônica, automação e informatização, permitiram o pleno desenvolvimento da tecnologia do plasma, a partir do final do século XX. Esse processo é realizado em níveis de vácuo que variam entre 100 Pa e 1.000 Pa. A tensão de operação, da ordem de 0,2 kV a 1 kV, é fornecida ao sistema por uma fonte pulsada, com forma de onda quadrada de duração entre 50 µs e 200 µs e repetição do ciclo entre 50 µs e 2.000 µs (RAMOS, 2003).

A nitretação a plasma é um processo bem aceito industrialmente, sendo utilizado na melhoria de várias propriedades físicas de superfícies metálicas, como dureza, resistência ao desgaste e à corrosão, o que resulta em um aumento da vida útil das peças tratadas. Além disto, apresenta vantagens em relação aos processos de nitretação convencionais a gás ou em banho de sais, como (SOUSA, 2006):

- A não emissão de poluentes;
- A economia de energia (toda potência térmica é utilizada para aquecer as peças e não a parede do reator, como acontece em um forno elétrico convencional);
- Tempos de tratamento mais curtos.

Em princípio, todas as peças que eram submetidas aos processos convencionais, podem ser tratadas atualmente por nitretação iônica. Este processo é utilizado em diversas áreas tais como: indústrias de componentes aeronáuticos, mecânica de alta precisão, mecânica geral, extrusores, matrizes de forjamento a quente, matrizes para injeção de plástico, matrizes de conformação a frio, equipamentos agrícolas, ferramentas, engrenagens, bielas de ferro sinterizado, buchas, válvulas, molas, rolamentos, entre outros. O tipo de tratamento e as propriedades atingidas são as mais diversas e dependem de sua aplicação (ALVES JUNIOR, 2001).

Podgornik e Vizintin (2001) estudaram a resistência ao desgaste do aço AISI 4140 e A355 submetidos a nitretação iônica, neste trabalho eles demonstraram que a nitretação a plasma melhora a resistência ao desgaste dos aços estruturais investigados em ambas as condições de ensaio, a seco e lubrificado, e esta resistência torna-se cada vez mais evidente, quando as condições tornam-se mais severas.

2.5.2.2 CAMADAS FORMADAS

Conforme já comentado a estrutura de um aço nitretado, é constituída por uma zona de difusão, com ou sem zona de composto, dependendo do tipo e concentração de elementos de liga e o tempo de exposição à temperatura de nitretação. Além disso, a formação de uma zona de compostos e/ou uma zona de difusão depende da concentração de nitrogênio, o mecanismo usado para gerar nitrogênio nascente na superfície da peça de trabalho também afetará a estrutura da peça.

A camada, ou zona de compostos é a região onde precipitam predominantemente os nitretos e/ou carbonitretos de ferro. Também conhecida como camada branca devido ao fato de ser inerte ao ataque de reagentes químicos e apresentar cor branca ao microscópio óptico após ser submetida a ataque químico, é formada na região mais superficial do material. A zona de compostos é uma mistura de nitretos do tipo ε ($Fe_{2-3}N$) e γ'(Fe_4N), podendo ser formada por apenas uma das fases de nitretos ou pelas duas simultaneamente (RAMOS, 2003).

Os nitretos começam a sua formação pela nucleação da fase γ' na interface imediata da superfície do aço com a atmosfera de nitretação. Este processo de nucleação progride e continua até a nucleação subsequente de ε na interface da superfície do aço. (PYE, 2003).

A espessura desta camada irá variar de acordo com o tempo, temperatura e pressão utilizados durante o processo sendo pouco influenciado pelo teor de carbono existente na peça, que definirá a composição da camada de composto (determinando se a camada será predominantemente γ' ou ε, ou quantidades iguais de cada fase) (PYE, 2003).

Segundo Alves Junior (2001). uma das maneiras da camada de compostos ser completamente evitada durante o processo é reduzir a concentração de nitrogênio na mistura para valores abaixo de 10%.

De acordo com PYE (2003) a fase *γ*' é mais dúctil e resistente ao impacto e mais tolerante em situações de carga intensa (desde que a camada de composto não seja muita espessa). Já a fase *ε* apresenta uma boa resistência ao desgaste.

A camada branca também fornece um aumento na lubrificação. Além de propriedades mecânicas, por ser relativamente inerte, proporciona maior resistência à corrosão em uma variedade de ambientes (O'BRIEN, 1991), exceto nos aços inoxidáveis (PYE, 2003).

A zona de difusão de nitrogênio pode ser entendida como uma matriz de ferro com nitrogênio em solução sólida e finos precipitados de nitretos (carbonitretos) de ferro ou dos elementos de liga presentes no material. Para matrizes ferrosas, o nitrogênio fica em solução sólida até que o limite de solubilidade seja alcançado (RAMOS, 2003). O nitrogênio existe como átomos em solução sólida em locais de rede ou posições intersticiais até o limite de solubilidade de nitrogênio. A profundidade da zona de difusão depende do gradiente de concentração de nitrogênio, o tempo a uma dada temperatura, e a composição da peça (O'BRIEN, 1991).

A concentração de nitrogênio aumenta em direção à superfície da peça, deste modo precipitados coerentes bastante finos são formados quando se excede o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz. Os precipitados formados são fases de elevada dureza, e sua precipitação ainda provoca uma distorção da rede cristalina, o que promove um maior efeito no aumento de resistência (RAMOS, 2003).

2.5.3 NITROCEMENTAÇÃO

O processo de nitrocementação é um tratamento termoquímico que envolve a adição por difusão de átomos de nitrogênio e carbono para a superfície de materiais ferrosos. Dependendo da temperatura do tratamento (abaixo ou acima da temperatura eutetoide), o processo pode ser classificado como ferrítico ou austenítico. O principal objetivo de tais tratamentos é geralmente obter uma melhora nas características anti-desgaste da superficie da peça, para isso é necessario se obter uma "camada de compostos" (fase ε) na superfície, a qual apresenta boas propriedades tribológicas. Além disso, as características de fadiga do material podem ser consideravelmente melhoradas, principalmente quando o nitrogênio é retido em solução sólida na "zona de difusão" abaixo da camada de composto (BELL, 1991).

A nitrocementação a plasma é basicamente uma variante do método de nitretação a plasma. Ao contrário do processos por banho de sais e gasoso, onde o nitrogenio e carbono são gerados por meio de decomposição térmica e de reações químicas dentro dos meios de tratamento, a nitrocementação a plasma envolve várias reações físicas no plasma e na superfície do componente, incluindo: a ionização, a ativação, a colisão, transferência de carga, o bombardeamento de ions e sputtering. O processo a plasma oferece diversas vantagens ambientais e de processamento comparado com os processos tradicionais de banho de sais e gasoso. Estas incluem: (BELL et al, 2000):

- Não há geração de resíduos;
- Sem risco de explosão;
- Baixa geração de ruído e calor;
- Menor tempo de processamento;
- Baixo consumo de energia;
- Baixo consumo de gás de tratamento.

Para que a peça submetida a nitrocementação apresente uma boa qualidade superficial é desejavel a formção de uma camada de composto monofasica formada pela fase ε (Fe_{2-3} (N, C)), a qual apresenta boas propriedades tribológicas. Porem verifica-se que durante o processo de nitrocementação a plasma, a camada de composto é normalmente constituída por um mistura heterogênea de fases ε (Fe_{2-3} (N, C)) e γ'(Fe_4(N,C) (SOHI, 2010).

Sohi et al. (2010) estudaram efeito da temperatura no processo de nitrocementação a plasma nas propriedades tribológicas do aço AISI 4140. Eles concluiram que o processo de nitrocementação aumentou a resistência ao desgaste do aço devido à formação de uma camada de composto compacta que aumentou a dureza superfícial e diminuiu o coeficiente de atrito. A dureza da superfície mais elevada e a mais baixa taxa de desgaste foram alcançada na amostra que tinha sido nitrocementada a 570°C.

Neste contexto, o que deseja-se verificar é o desempenho de superficies submetidas a diferentes tratamentos termoquímicos, ensaidos com diferentes óleos lubrificantes, mineral e biofluidos. e assim verificar como estas condições superficiais atuam na prevenção do desgaste e assim melhorando a vida util de possiveis equipamentos utilizados em tais condições

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram utilizadas corpos de prova do aço AISI 4140 adquiridos comercialmente (90 HRB), e corpos de prova do aço LN28 cementados. A composição de ambos os materiais é descrita nas tabelas 3 e 4 respectivamente. Como contracorpo foram utilizadas esferas de rolamento de uma polegada de diâmetro de aço AISI 52100 também adquiridas comercialmente.

Tabela 3 – Composição química da liga AISI 4140.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,39	0,84	0,33	0,02	0,01	0,94	0,03	0,18

Tabela 4 – Composição química da liga LN28 cementado.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	Ti
0.87	0.92	0.05	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.04	0.03	0.04

Antes de serem submetidos ao processo de nitretação ou nitrocementação os corpos de prova do aço AISI 4140 foram temperados e revenidos. Neste processo os C.P. foram aquecidos até uma temperatura de 850 °C durante 30 minutos e resfriados em óleo. Após a têmpera foi realizado o processo de revenimento a temperatura de 460 °C por 2 horas. Após estes processos foi atingido um valor de dureza superficial de 33 HRC. A microestrutura do aço AISI 4140 antes e após o tratamento térmico é apresentado nas Fig. 15 e 16 respectivamente. A amostra sem tratamento apresenta uma microestrutura formada por ferrita (área branca) e perlita. Já nas amostras temperadas e revenidas, é possível visualizar uma microestrutura formada por matensita revenida, o que comprova, juntamente com o aumento da dureza superficial, a eficiência do tratamento térmico.

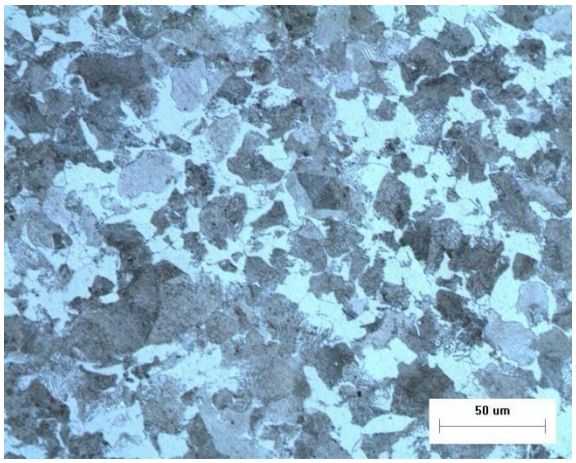


Figura 15 – Microestrutura AISI 4140 sem tratamento, nital 2%.

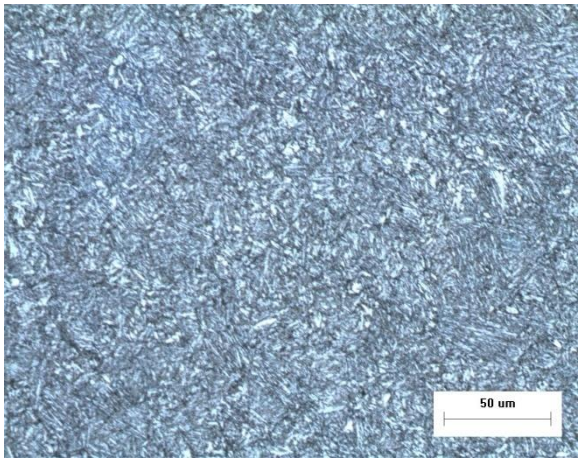


Figura 16 – Microestrutura AISI 4140 temperado e revenido, nital 2%.

Os processos de nitretação e nitrocementação iônicos foram realizados na empresa Isoflama Tratamentos Térmicos, localizada em Indaiatuba-SP. Nestes tratamentos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Forno para nitretação iônica com fonte pulsante da Plateg (fig. 17);
- Máquina para limpeza das amostras com desengraxante alcalino (projeto Isoflama).

Os parâmetros que foram utilizados nos tratamentos são descritos na tabela 5.

Figura 17 – Forno para nitretação iônica.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados nos tratamentos termoquímicos.

Tipo de Processo	Composição de Gases			Temperatura [ºC]	Tempo [h]
	N_2 [l/min]	H_2 [l/min]	CH_4 [ml/min]		
Nitretação	3,12	0,78	0,00	520	12
Nitrocementação	3,12	0,78	45	520	12

Com o objetivo de realizar a caracterização da microestrutura obtida, após os tratamentos, foi realizada a análise metalográfica antes e após os tratamentos. Foram realizados os procedimentos padrões para este tipo de análise, sendo eles: lixamento dos corpos de prova, em lixas de #100, #240, #400, #600 e #1200, após este processo foi feito o polimento em uma solução de alumina (1 μm). Posteriormente realizou-se o ataque químico das amostras com nital 2 %.

Os corpos prova do aço LN28 foram recebidos já cementados, o processo de cementação gasosa foi realizado na Mercedes-Benz do Brasil LTDA. O tratamento foi realizado em um forno contínuo Aichelin, na temperatura de 920°C. O procedimento de tratamento foi realizado seguindo as seguintes etapas: Primeiramente foi realizado o aquecimento do forno até a temperatura de 920°C por 4 horas, durante o processo de cementação das amostras foi mantida esta temperatura por 8 horas, em seguida foi realizado o resfriamento gradual do sistema sendo reduzido 40°C durante a primeira hora, 20°C durante a segunda, e em seguida a redução até a temperatura ambiente utilizando-se óleo a 70°C.

O forno foi alimentado com uma mistura de endogás (gás gerado a partir do craqueamento do propano, obtendo-se uma mistura de CO, CO_2, CH_4, N_2 e H_2), com

uma vazão de 4,5 m^3/h em cada zona (Z1, Z2, Z3 e Z4), e propano em vazão necessária para garantir o potencial de carbono entre 0,85-0,90%. Após a cementação os corpos de prova foram retirados e temperados (por imersão) em água.

3.2 LUBRIFICANTES

Os óleos lubrificantes utilizados neste estudos foram: Óleo mineral sem aditivos, óleo de mamona e óleo de soja epoxidado ambos também sem aditivos.

As propriedades dos óleos utilizados são descritas na tabela 6. Os dados dos óleos foram analisados na Quimifort Indústria e Comercio LTDA localizada em São Carlos-SP. As medidas de viscosidade foram realizados no Laboratório do Departamento de Materiais EESC-USP através de um viscosímetro automático hvu480/481 – Herzog.

Tabela 6 – Propriedades dos óleos lubrificantes.

	Mineral	**Mamona**	**Soja Epoxidado**
Aspecto	liquido límpido	liquido límpido	pastoso
Cor	amarelo claro	amarelo claro	branco opaco
Viscosidade (40ºC) (cSt)	143,71	250,17	162,25
Viscosidade (100ºC) (cSt)	10,01	19,44	19,85
Densidade 20/4ºC	0,916	0,955	0,960 a 60ºC
Índice de acidez (mg HCl/g)	1,65	2,80	1,48
Índice de saponificação (mgKOH/g)	0,0	175,86	177,95
Índice de iodo	-	52,8	0,41
Índice de peróxido	0,4	5,0	32,08
Ponto de fulgor ºC	200	310	306
Ponto de fluidezºC	-	-	53

O elevado índice de peróxido do óleo de soja epoxidado (32,08), indica que o processo de epoxidação deste óleo foi feito através da reação com epóxidos, porém não se pode afirmar este fato, pois o óleo foi comprado já epoxidado, e o fabricante não forneceu esta informação.

O baixo índice de iodo (0,41 g de I_2/100g) indica a eficiência do processo de epoxidação utilizado no óleo de soja.

3.3 MOLHABILIDADE

Com o intuído de medir a compatibilidade dos lubrificantes ensaiados com os materiais utilizados neste trabalho, foram realizadas medidas do ângulo de contato.

As medidas dos ângulos de contato foram analisadas através do gotejamento. Foi utilizado o goniômetro Krüss DAS 100 com câmera fotográfica integrada (Fig. 18). Este equipamento dispõe de uma seringa que armazena o liquido, o qual é posteriormente depositado sobre a superfície em análise.

Figura 18 – Goniômetro Krüss DAS 100

Os ensaios de molhabilidade foram realizados medindo-se os ângulo de contato dos diferentes fluidos sobre as superfícies analisadas neste trabalho. Estas medidas foram realizadas a 25° C e os valores de ângulo de contato foram armazenados no computador através da utilização de uma câmera com interface gráfica.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Com o intuito de se fazer uma análise qualitativa das fases presentes nas amostras nitretadas e nitrocementadas, foi realizado a difração de Raio-X. Como a radiação Cu-Kα fornece informações de menores profundidades que a radiação Cr-Kα, a primeira foi preferida para o estudo em questão. Neste trabalho foi utilizado um equipamento marca Shimadzu modelo LabX XRD – 6000, com radiação CuKα (λ = 1,5418Å).

3.5 ENSAIO TRIBOLÓGICO

Os ensaios de desgaste foram realizados em um equipamento de esfera fixa (ball-cratering) com o uso de lubrificante. Os ensaios foram realizados no laboratório de engenharia de superfícies do Departamento de Engenharia de Materiais na Escola de Engenharia de São Carlos – USP, o tribômetro utilizado é mostrado na figura 20. Os corpos de prova utilizados possuíam 2 cm de altura 3 cm de largura e 1 cm de espessura e as esferas (contracorpo) 1 polegada de diâmetro (fig. 19). A velocidade de rotação e pressão de contato de Hertz foram de 600 rpm e 4,2 GPa, respectivamente e duração de 2 horas.

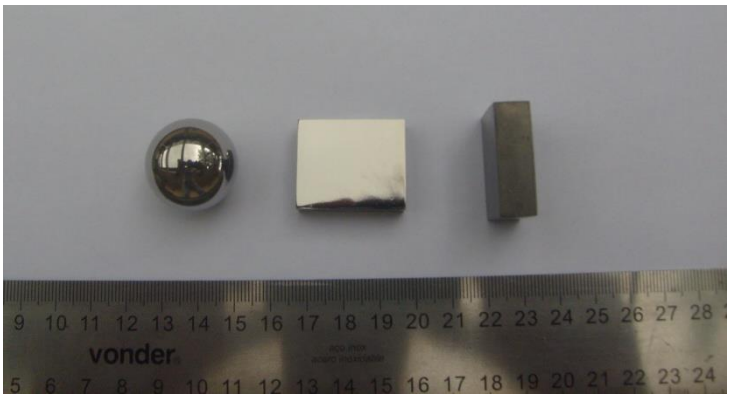


Figura 19 – Corpos de prova utilizados nos ensaios tribológicos.

O lubrificante utilizado foi introduzido na região de contado entre o C.P. e a esfera e para isso foi utilizado uma seringa comum. No inicio de cada ensaio foi colocado 0,5 ml de óleo lubrificante acrescentando-se 0,1 ml a cada meia hora de ensaio. Antes de cada ensaio os corpos de prova foram lixados em #100, #240, #400, #600 e #1200 e em seguida polidos com uma solução de alumina (1 μm). Tanto as pastilhas como as esferas foram lavados em banho ultrassônico com álcool isopropílico por 10 minutos antes da realização de cada ensaio.

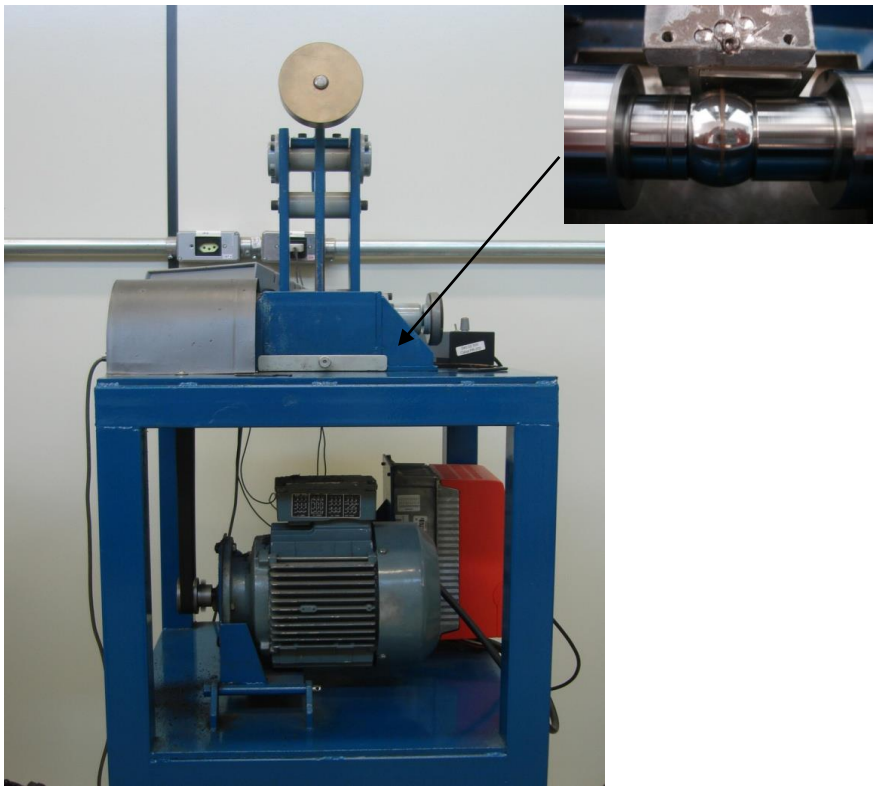


Figura 20 – Tribômetro (“ball-cratering test”).

Após os testes, os corpos de prova foram limpos, também em banho ultrassônico com álcool isopropílico por 10 minutos, e examinados em microscópio óptico com o objetivo de fazer as medidas das escaras.

O desgaste resultante nos corpos de prova foi avaliado através do volume retirado (v) de cada cratera de desgaste e este valor foi calculado através da equação 3 (RUTHERFORD; HUTCHINGS, 1997).

$$v \approx \frac{\pi \times d^4}{64 \times R}, \text{Para } d \ll R \qquad (3)$$

Onde d e R são o diâmetro da cratera e o raio da esfera, respectivamente.

3.6 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Os ensaios "ball-cratering" aplicados a esta investigação produzem crateras cuja área de contato nominal concerne a um círculo de diâmetro da ordem de 80 µm. Assim, a escara de desgaste tem uma área nominal de 5 x10^3 µm^2 (zona amarela na figura 21).

Associada a cada tratamento e a cada lubrificante, na análise por AFM, selecionaram-se em cada população de 5 x10^3 µm^2, duas varreduras nanométricas lineares, ***ab*** e ***cd***, em zonas cujas dimensões micrométricas são diferentes em uma ordem de grandeza entre elas. As linhas ***ab*** e ***cd*** são perpendiculares aos riscos abrasivos decorrentes do ensaio tribológico.

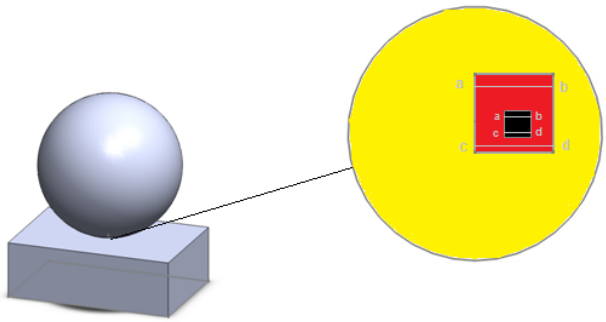


Figura 21 – Esboço da zona de contato esfera-superfície do corpo de prova (zona circular amarela), das linhas para perfilometria nanométrica, *ab* e *cd* e das áreas escolhidas vermelha e preta, diferentes entre si em uma ordem de grandeza, para análise por AFM.

Essa avaliação amostral da textura superficial foi executada por AFM, em um equipamento SPM 9600 (Shimadzu, Japão) demonstrado na figura 22, em zonas de 30x30 = 0,9x10^3 µm^2 (vermelha) e de 10x10 = 10^2 µm^2 (preta), fig. 21. Selecionaram-se parâmetros da rugosidade periódica (Rsm) e não-periódica (Ra, Rq e Rq), seguindo-se procedimento adotado no trabalho de doutorado de MELO (2012) quando avaliou o desgaste de viajantes nitretados em sistemas têxteis de fiação.

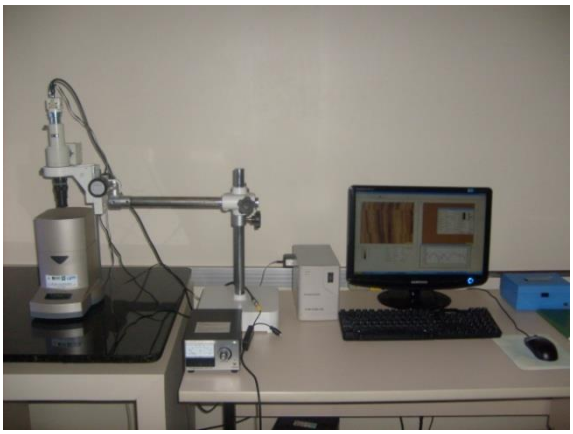


Figura 22 – Microscópio de força atômica.

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após os processos de nitretação e nitrocementação, foi realizada a caracterização das amostras com o intuído de avaliar a eficiência destes tratamentos. Esta avaliação foi feita através da análise metalográfica, difração de raio-X (DRX) e microdureza superficial.

A análise metalográfica foi realizada na seção transversal das amostras, fig. 23 e 24. Em ambas as amostras pode-se perceber a formação da camada branca e logo abaixo a zona de difusão formada por uma estrutura martensítica. Nas amostras nitretadas, esta camada possui uma espessura média de 7,5 µm, superior a apresentada nas amostras nitrocementadas, que é de 5 µm. Este fato esta de acordo com o resultado obtido por SKONIESKI et al (2008) que demonstraram, que há uma redução na profundidade da camada branca, com o aumento da quantidade de CH_4 na nitrocementação a plasma e segundo o autor, este fato se deve a uma diminuição da atividade do nitrogênio na atmosfera durante o processo.

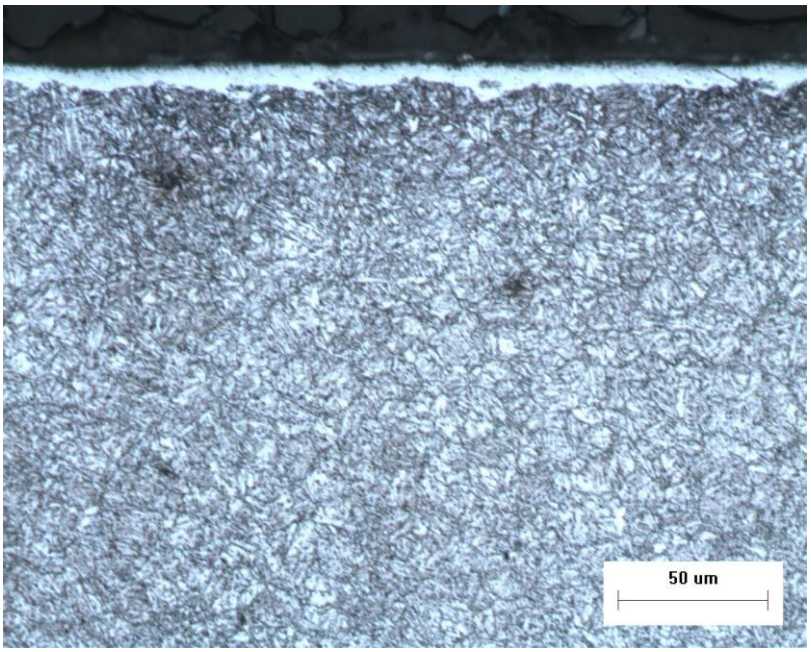


Figura 23 – Microestrutura AISI 4140 nitretado, nital 2%.

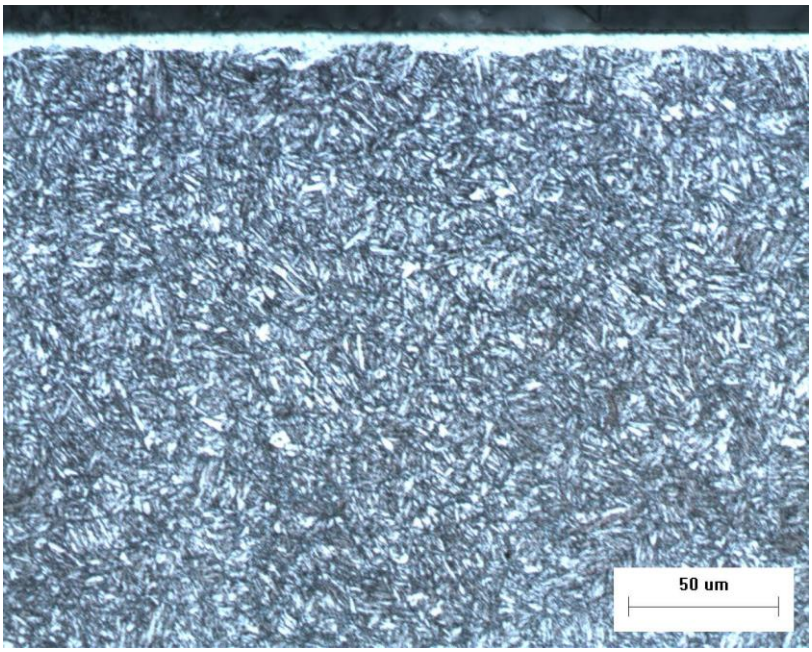


Figura 24 Microestrutura AISI 4140 nitrocementado, nital 2%.

As figuras 25, 26 e 27 apresentam os gráficos das intensidades relativas captadas pelo detector de Raios-X, em função do ângulo de análise, para as amostras dos aços temperado e revenido, nitretado e nitrocementado respectivamente. O corpo de prova temperado e revenido fig. 25, apresenta picos referentes a fase martensítica (α'), a qual já foi possível comprovar sua formação através da análise microestrutural, como foi citado anteriormente.

As fig. 26 e 27, apresentam os resultados de DRX para os corpos de prova nitretados e nitrocementados. Podemos perceber picos referentes à fase α' e o surgimento das fases ε e γ', as quais possuem propriedades mecânicas diferentes, como foi explanado na revisão da literatura.

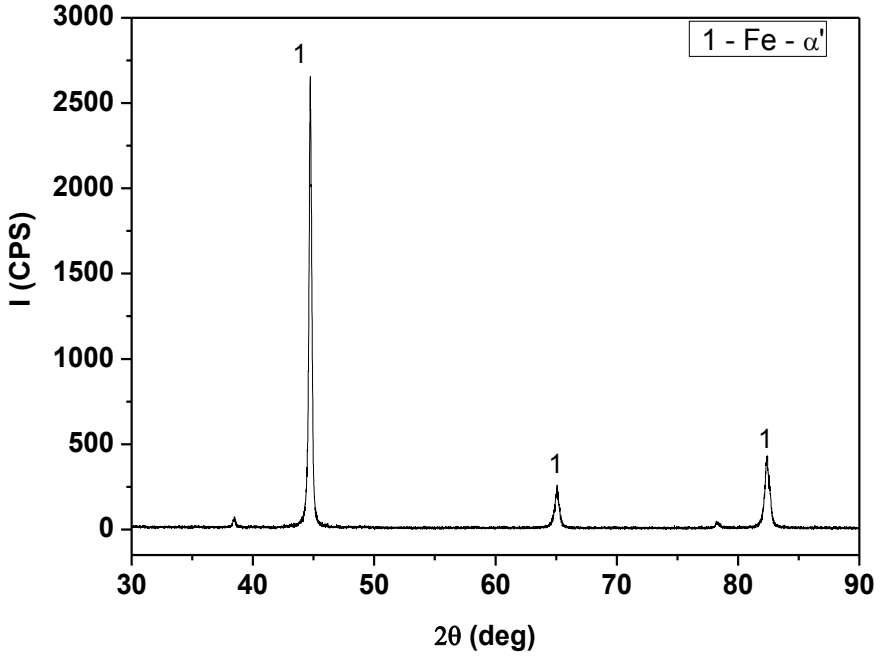


Figura 25 – Difração de raios-X: AISI 4140 temperado e revenido.

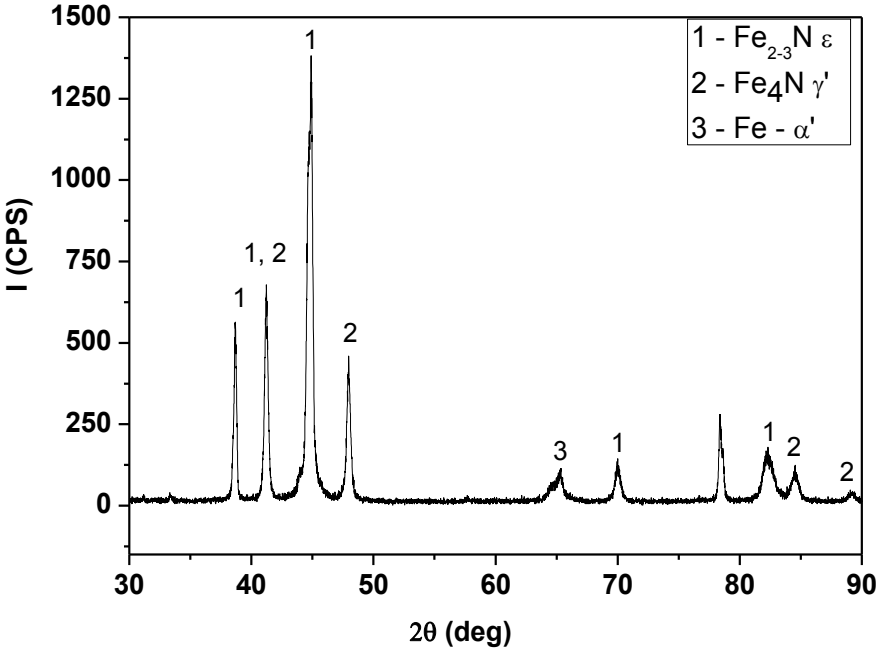


Figura 26 – Difração de raios-X: AISI 4140 nitretado.

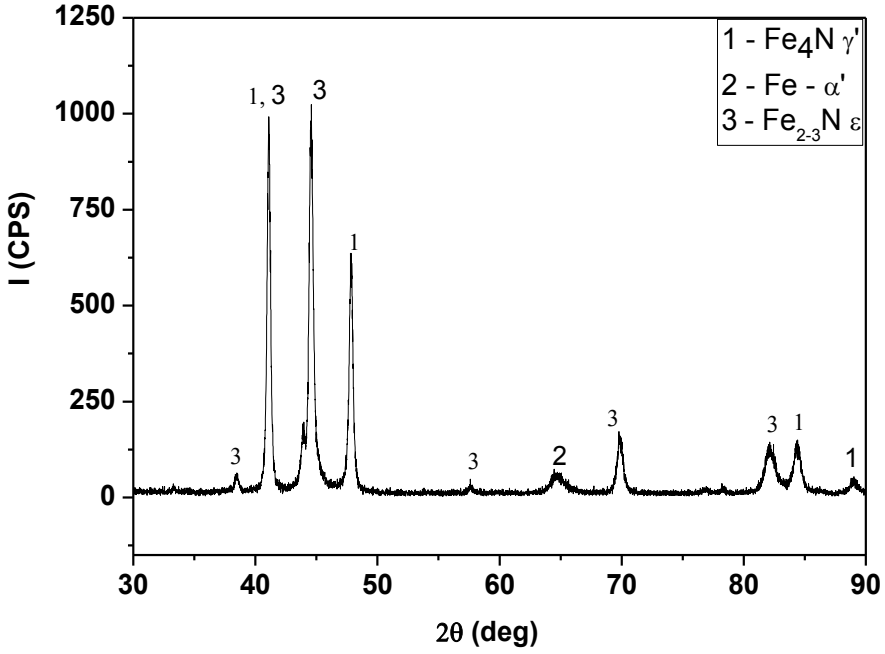


Figura 27 – Difração de raios-X: AISI 4140 nitrocementado.

A dureza superficial das amostras foi realizada antes e após os tratamentos, fig. 28. Os corpos de prova sem tratamento apresentaram, como esperado, uma menor dureza superficial média. Todas as amostras tratadas tiveram um aumento significativo em sua dureza superficial média, tendo os corpos de prova nitretados e nitrocementados aumentado este valor em 3,5 vezes, o que comprova juntamente com os dados metalográficos a eficiência dos tratamentos utilizados neste trabalho. Já corpos de prova cementados apresentaram uma dureza superficial 3 vezes maior que os corpos de prova sem tratamento. A dispersão apresentada nos valores de dureza para as amostras nitretadas e nitrocementadas se deve a formação das fases ε e γ', as quais possuem propriedades mecânicas distintas.

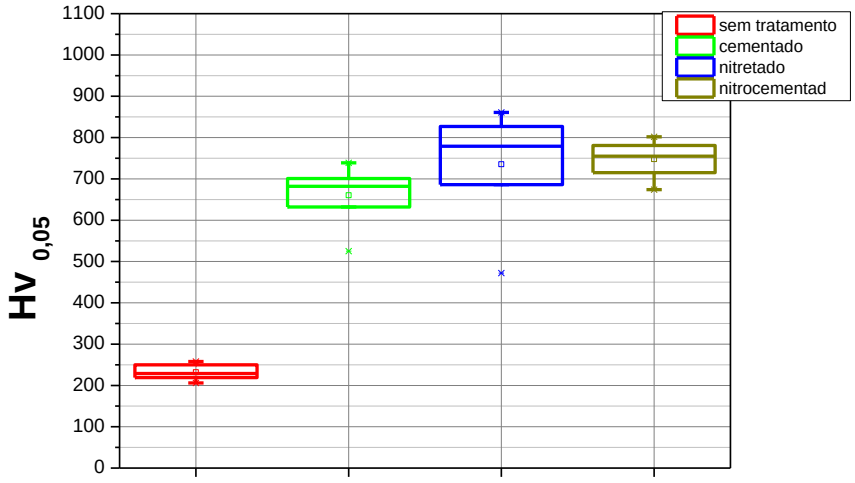


Figura 28 – Dureza superficial dos corpos de prova tratados e sem tratamento.

4.2 MOLHABILIDADE

Foi realizado o estudo da molhabilidade com o intuito de avaliar a compatibilidade das superfícies tratadas ou não com os óleos lubrificantes testados neste trabalho.

Analisando-se os resultados do ensaio de molhabilidade, fig. 29, percebe-se que todos os óleos testados apresentaram uma boa aderência com todos as amostras, apresentando um ângulo de contato inferior a 48°, o que indica o caráter de oleoficidade das superfícies utilizadas neste trabalho.

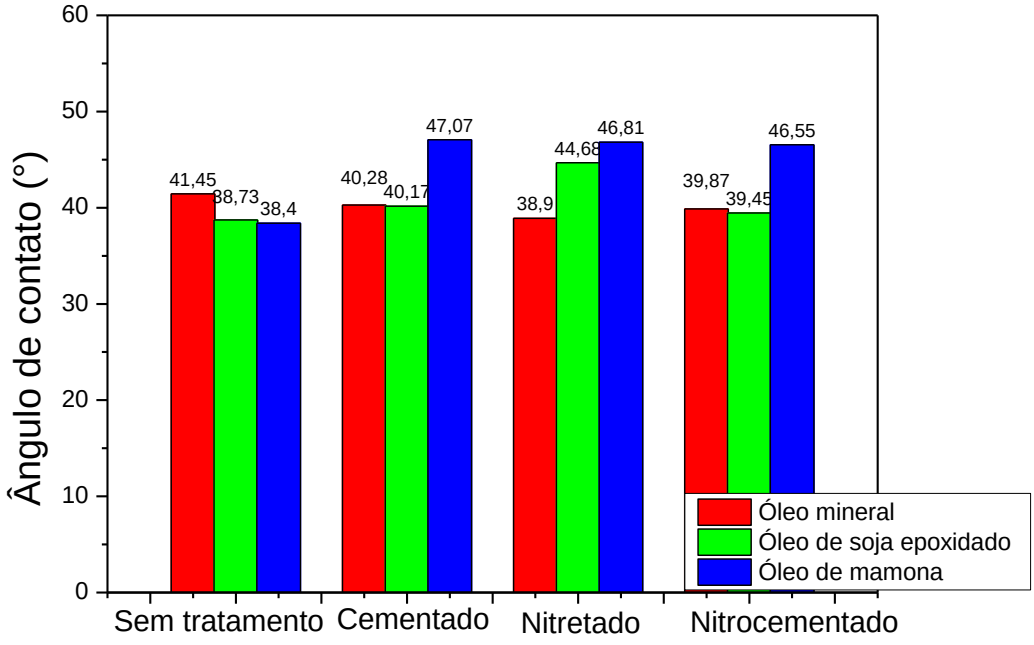


Figura 29 – Ângulo de contato entre os lubrificantes e as amostras.

4.3 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Após um percurso equivalente de 5,7 Km, foi calculado o volume desgastado dos corpos de prova submetidos a ensaios “ball-cratering” à temperatura ambiente, a um dado par PV ensaiado, através do algoritmo empírico desenvolvido por Hutchings (1997), descrito na eq. 2.

Apesar de não fazer parte do escopo deste trabalho o estudo do desgaste em condições não lubrificadas, foram realizados ensaios nesta condição com o intuito de avaliar a eficiência tribológica dos tratamentos termoquímicos utilizados, e os resultados são apresentados na Fig. 30.

Os corpos de prova não tratados apresentaram o desgaste superior aos corpos de prova submetidos a tratamentos termoquímicos, o que comprova a eficiência antidesgaste dos tratamentos superficiais utilizados.

Os C.P. nitretados apresentaram um volume desgastado uma ordem de grandeza inferior aos C.P sem tratamento, já os corpos de prova cementados e nitrocementados

apresentaram um volume desgastado três vezes menor quando comparados com os corpos de prova sem tratamento.

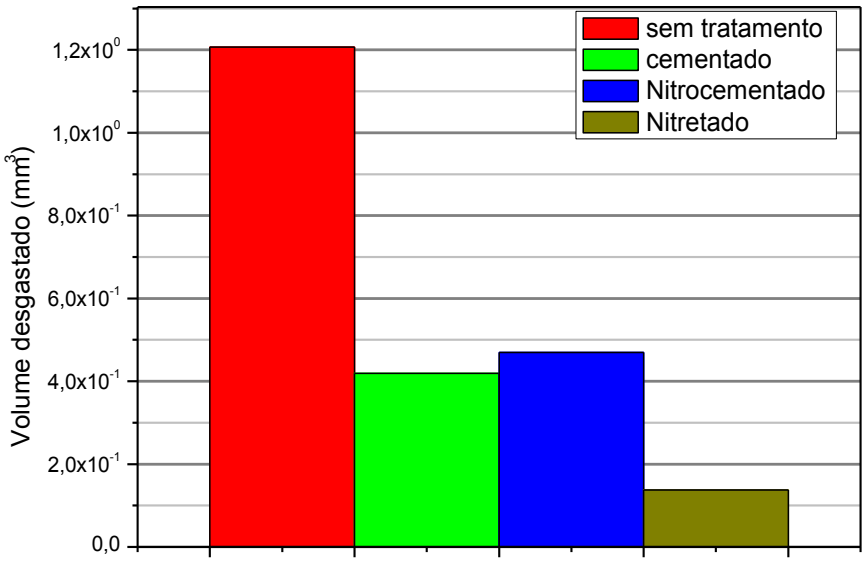


Figura 30 – Volume desgastado em ensaios não lubrificados.

Para o mesmo ensaio lubrificado, fig. 31, os corpos de prova sem tratamento apresentaram um melhor desempenho quando lubrificados com óleo mineral, que além de apresentar um menor volume desgastado médio, apresentou uma menor dispersão nos resultados. Já os ensaios que utilizaram biofluidos como lubrificante, demonstram um desempenho inferior ao óleo mineral para esta condição superficial, tendo um valor desgastado médio cerca de uma ordem de grandeza superior, quando utilizou-se o óleo de soja epoxidado e aproximadamente 3 vezes maior quando foi lubrificado com óleo de mamona.

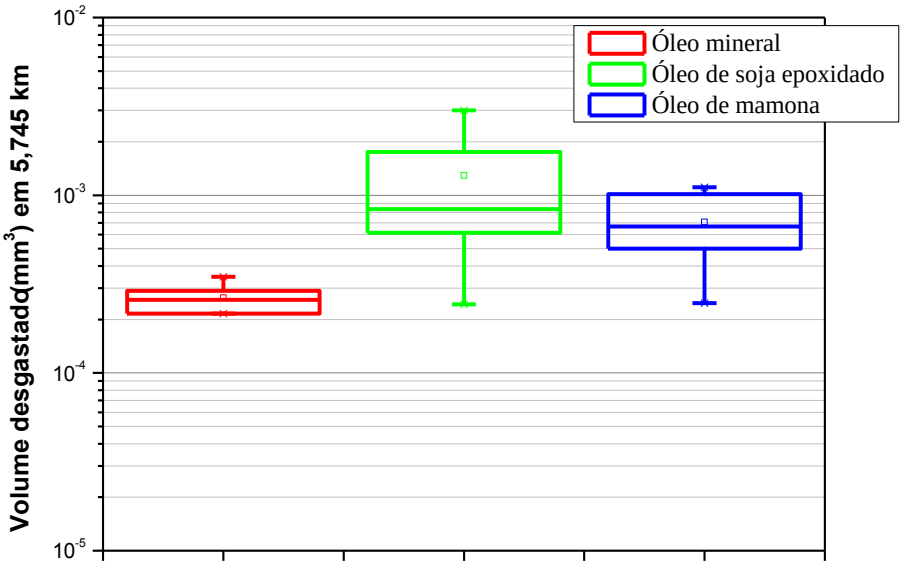


Figura 31 – Volume desgastado dos corpos de prova sem tratamento.

Os C.P. sem tratamento lubrificados com óleo de soja epoxidado além de apresentarem o maior volume desgastado médio apresentaram uma maior dispersão nos resultados, apresentando valores entre 2,5 x 10^{-4} e 2 x 10^{-3} mm^3. Esta variação nos resultados dos ensaios com corpos de prova sem tratamento lubrificados com óleo de soja epoxidado pode ser confirmado através da micrografia das escaras resultantes fig. 32.

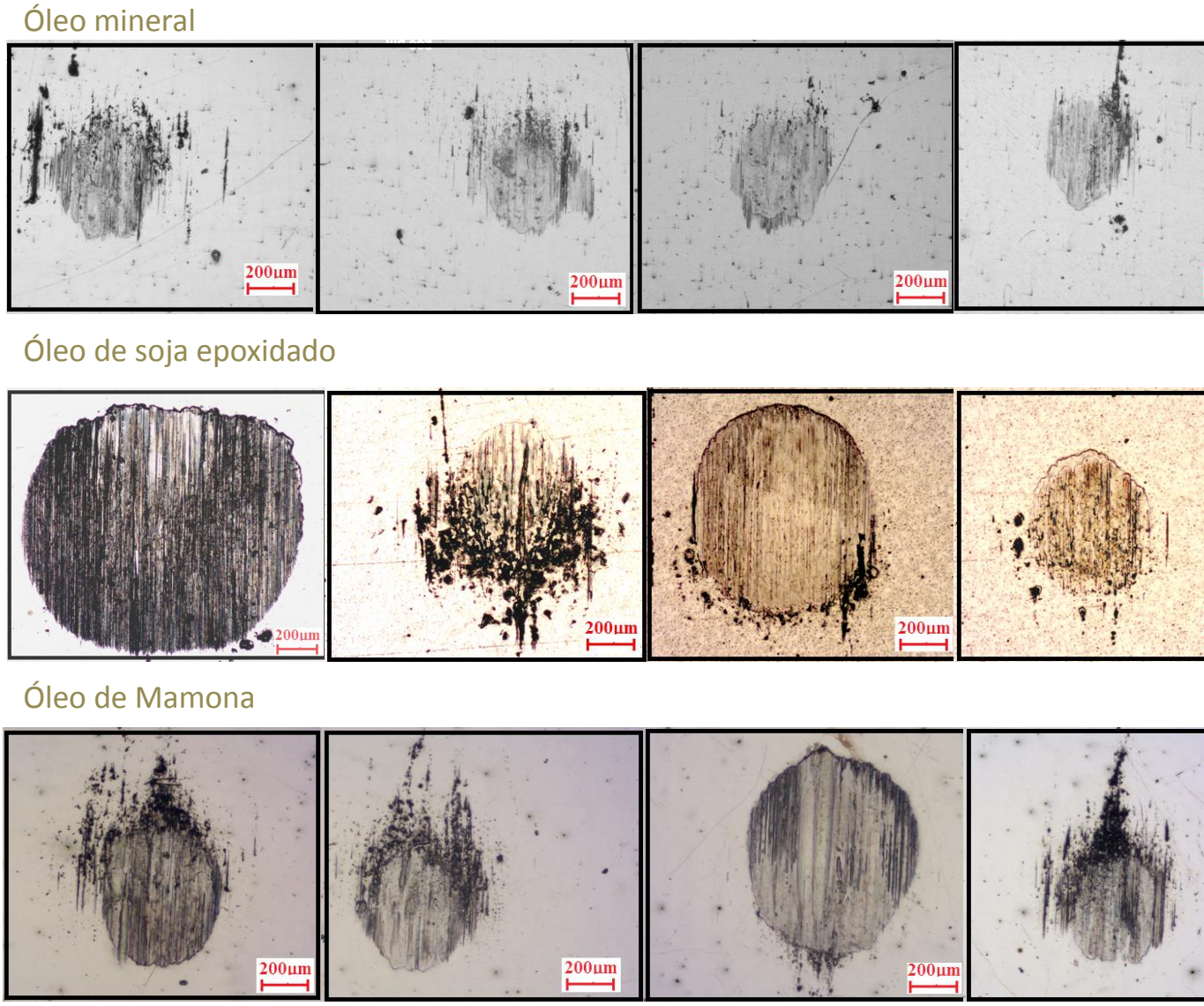


Figura 32 – Micrografias das escaras resultantes do ensaio tribológico "ball-cratering" para os corpos de prova sem tratamento.

Apesar de ter um desempenho inferior ao óleo mineral, o óleo de mamona tem um comportamento bem diferenciado do óleo de soja epoxidado. O tamanho das crateras e a sua forma tem uma maior semelhança com as crateras obtidas nos corpos de prova ensaiados com óleo mineral (fig. 32). Isso já seria um indicativo de que o óleo de mamona poderia servir de base para formulação de biofluidos lubrificantes, para peças com esta condição superficial.

Os corpos de prova cementados lubrificados com óleo mineral apresentaram um menor volume desgastado médio, este valor foi de aproximadamente três vezes menor que o resultado obtido para o óleo de soja epoxidado e quatro vezes menor que os ensaios lubrificados com óleo de mamona fig. 33.

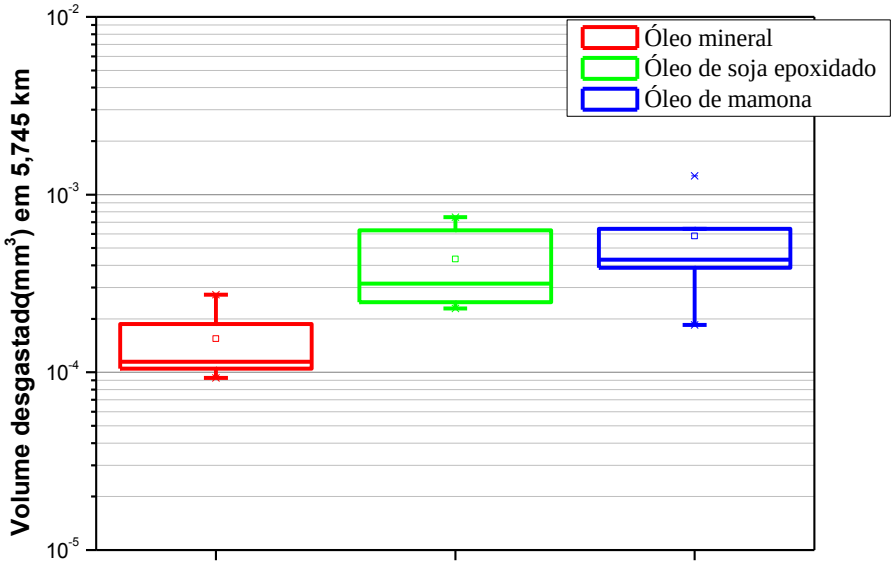


Figura 33 – Volume desgastado dos corpos de prova cementados

Comparando os ensaios com C.P. cementados em que se utilizou biofluidos como lubrificante, percebe-se que apesar dos resultados com óleo de soja epoxidado apresentarem uma grande dispersão no terceiro quartil, os corpos de prova nestas condições superficiais quando lubrificados com óleo de mamona apresentaram 80% dos resultados de volume desgastado acima da maioria (60%) dos resultados obtidos para o óleo de soja epoxidado, indicando um desempenho inferior do óleo de mamona, dentre os lubrificantes ensaiados. Pela figura 34 percebe-se que há uma certa dificuldade em se medir com precisão o diâmetro das crateras o que pode ter acarretado esta dispersão

Aparentemente, com a superfície cementada a discrepância entre o tamanho das crateras é menor, indicando uma melhor interação entre a superfície tratada e o lubrificante.

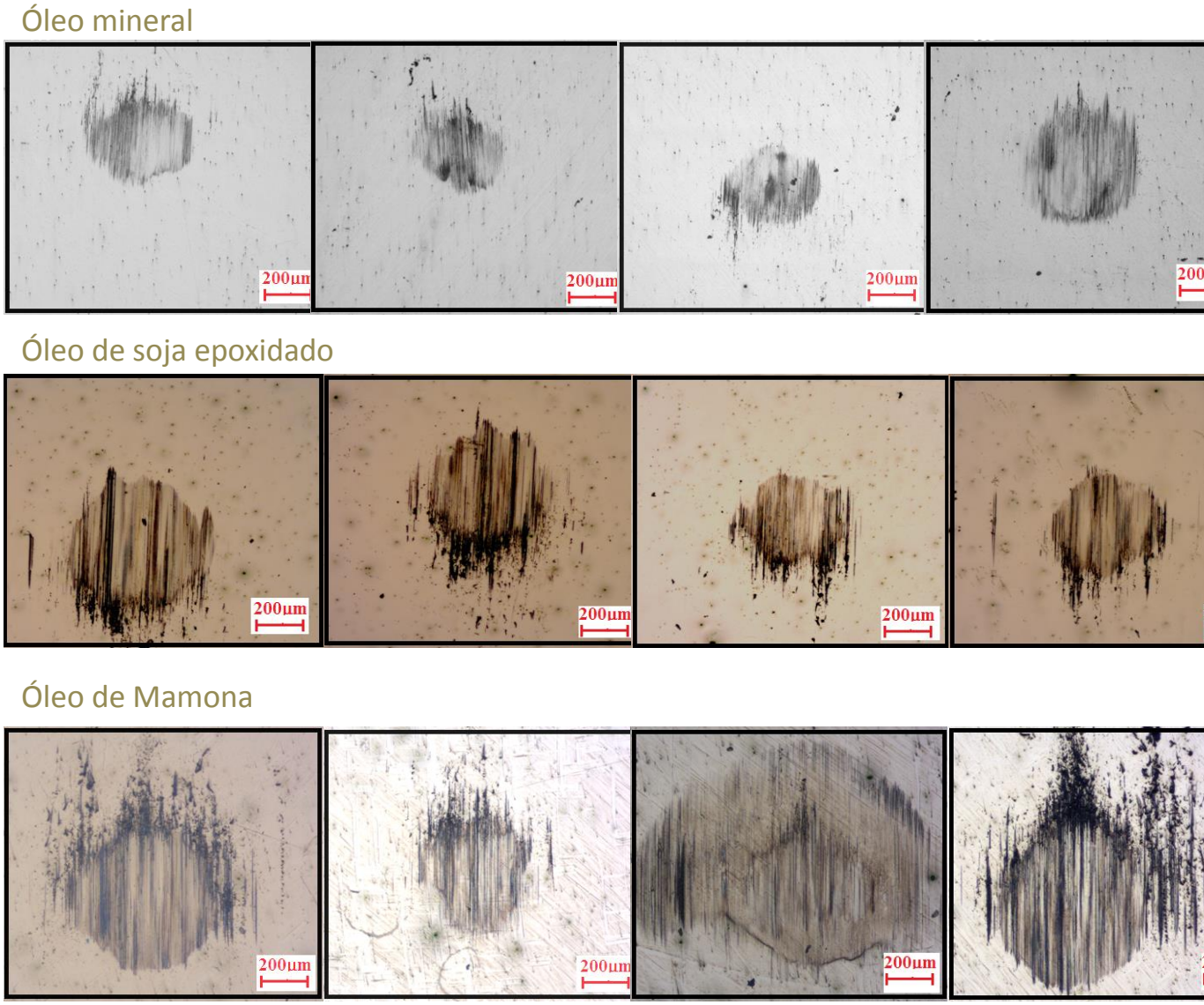


Figura 34 – Micrografias das escaras resultantes do ensaio tribológico "ball-cratering" para os corpos de prova cementados.

Corpos de prova nitretados em ensaios lubrificados através do método “ball-cratering”, fig. 35, apresentaram um melhor desempenho quando lubrificados com óleo mineral, apesar do valor de volume desgastado médio ser superior aos valores obtidos para as demais condições de lubrificação, devido a grande dispersão entre os resultados dos últimos quartis, porém a maioria (60%) dos corpos de prova ensaiados nesta condição apresentaram valores inferiores aos resultados obtidos nas condições de lubrificação com óleos de origem vegetal.

Já os corpos de prova lubrificados com óleo de soja epoxidado apresentaram uma melhor resposta tribológica que os lubrificados com óleo de mamona, tendo 80%

dos resultados apresentado um menor desgaste que metade dos corpos de prova lubrificados com óleo de mamona.

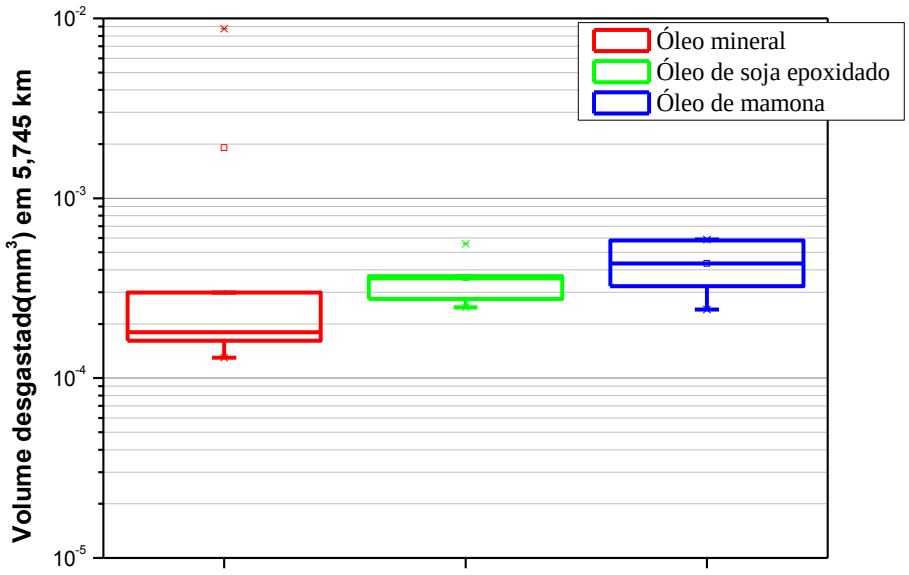
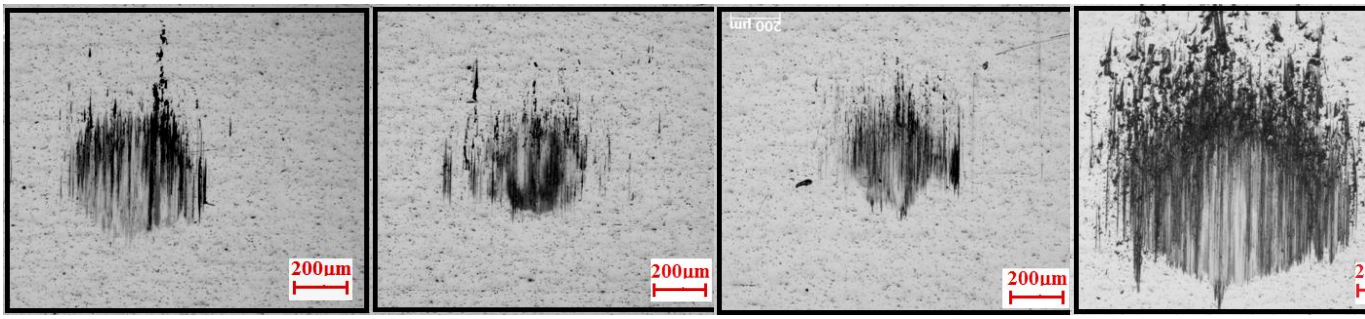


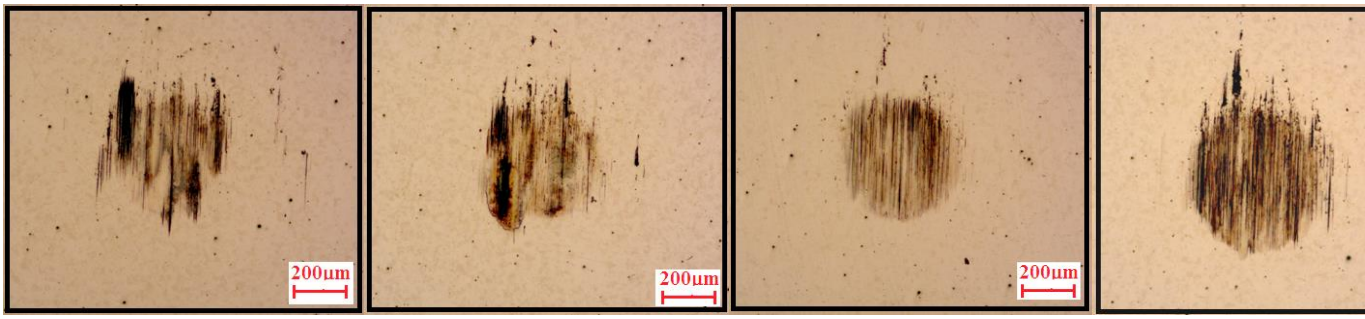
Figura 35 – Volume desgastado dos corpos de prova nitretados

Como já observado no caso das superfícies cementadas a diferença do tamanho das crateras diminui acentuadamente para os diferentes tipos de lubrificantes na superfície nitretada. A figura 36 indica também que os volumes desgastados estão mais próximos nas diferentes situações.

Óleo mineral



Óleo de soja epoxidado



Óleo de Mamona

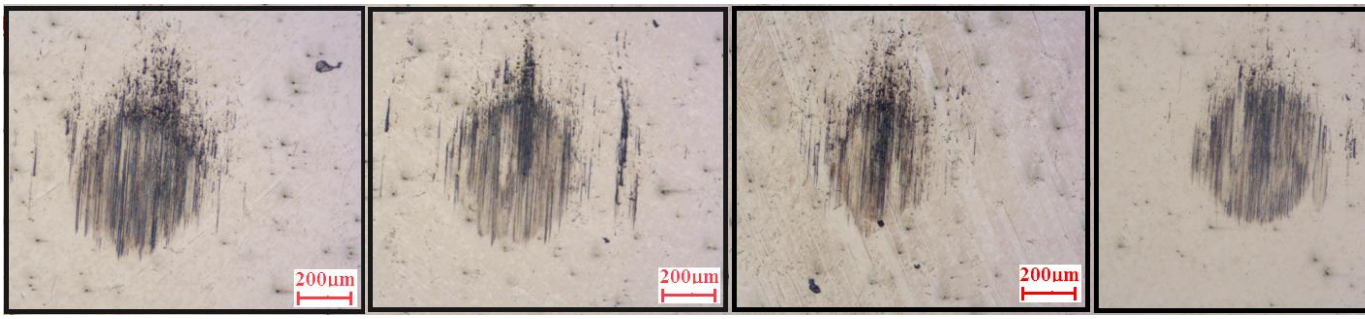


Figura 36 – Micrografias das escaras resultantes do ensaio tribológico "ball-cratering" para os corpos de prova nitretados.

Os corpos de prova nitrocementados lubrificados com óleo mineral, assim como os demais corpos de prova ensaiados, apresentaram um melhor desempenho entre todos os óleos ensaiados, fig. 37, tendo em todos os ensaios demonstrado um menor volume desgastado que 80% dos resultados obtidos nas demais condições de lubrificação. O volume desgastado médio para o óleo mineral foi três vezes inferior ao volume desgastado médio para os corpos de prova lubrificados com óleo de mamona e quatro vezes menor que o óleo de soja epoxidado.

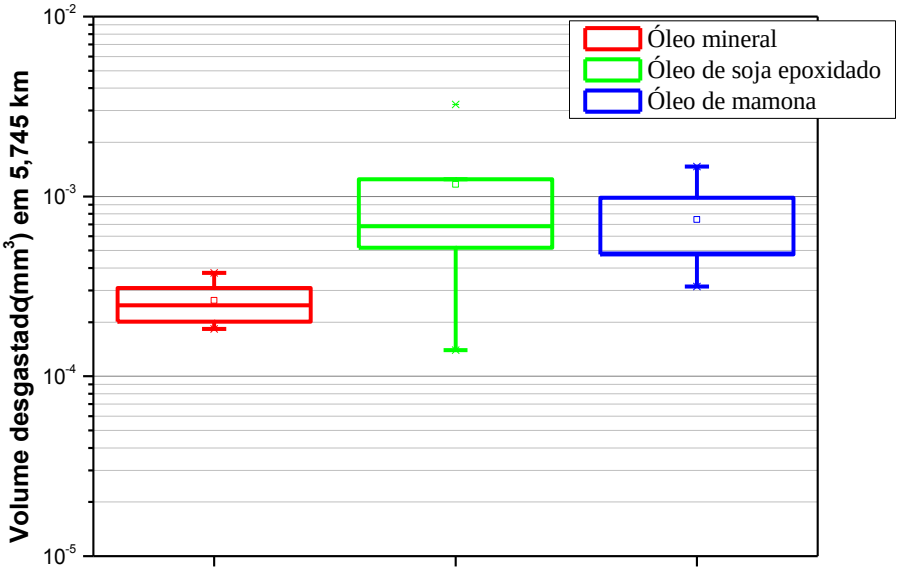


Figura 37 – Volume desgastado dos corpos de prova nitrocementados.

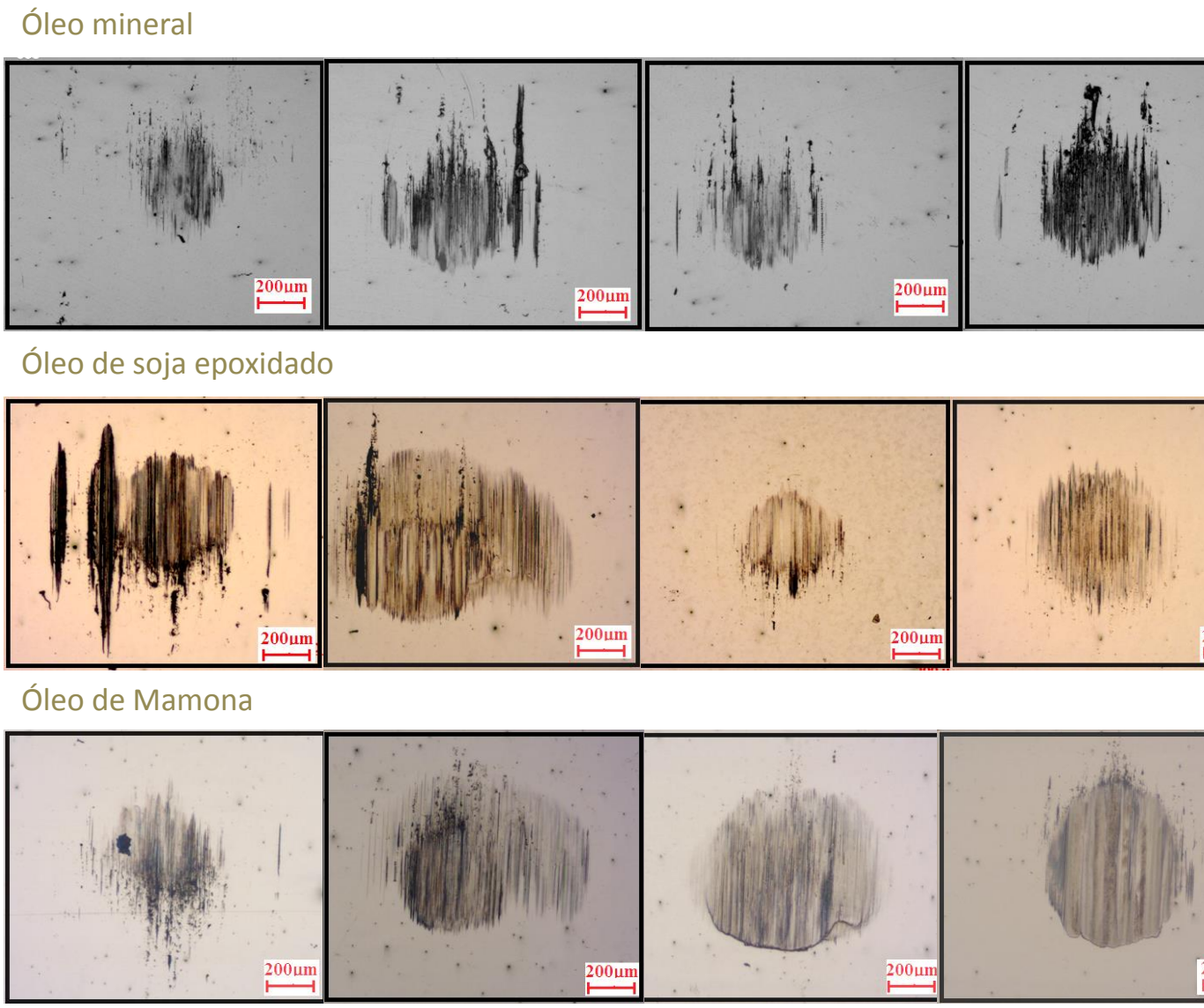


Figura 38 – Micrografias das escaras resultantes do ensaio tribológico "ball-cratering" para os corpos de prova nitrocementados.

A tabela 7 mostra os valores do volume desgastado médio para todas condições lubrificadas, testadas neste trabalho. Como foi demonstrado anteriormente todas as condições superficiais testadas apresentaram um melhor desempenho quando lubrificado como óleo mineral, o valor médio que não seguiu esta tendência, foi o nitretado, porém ao se observa a fig. 35 vê-se que este valor médio elevado se deve a um ensaio que não seguiu a tendência dos demais, realizados para esta condição, como discutido anteriormente.

Com relação aos ensaios realizados com biofluidos, os corpos de prova sem tratamento e nitrocementado apresentaram um melhor desempenho quando lubrificados

com óleo de mamona, já os corpos de prova cementados e nitretados obtiveram um melhor desempenho quando lubrificados com óleo de soja epoxidado.

Tabela 7 – Volume médio desgastado para todas as condições ensaiadas.

	sem tratamento	**cementado**	**nitretado**	**nitrocementado**
mineral	$2,65x10^{-04}$	$1,55x10^{-04}$	$1,91x10^{-03}$	$2,64x10^{-04}$
s. epoxidado	$1,29x10^{-03}$	$4,34x10^{-04}$	$3,62x10^{-04}$	$1,16x10^{-03}$
mamona	$7,07x10^{-04}$	$5,83x10^{-04}$	$4,34x10^{-04}$	$7,43x10^{-04}$

4.3 RESULTADOS MEV

As imagens a seguir foram obtidos pela análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos de prova sem tratamento e tratados termoquimicamente, ensaiados com os três tipos de lubrificantes. A região da escara de desgaste foi analisada por sinais de elétrons secundários – (topográfico) para caracterização do mecanismo/morfologia do desgaste.

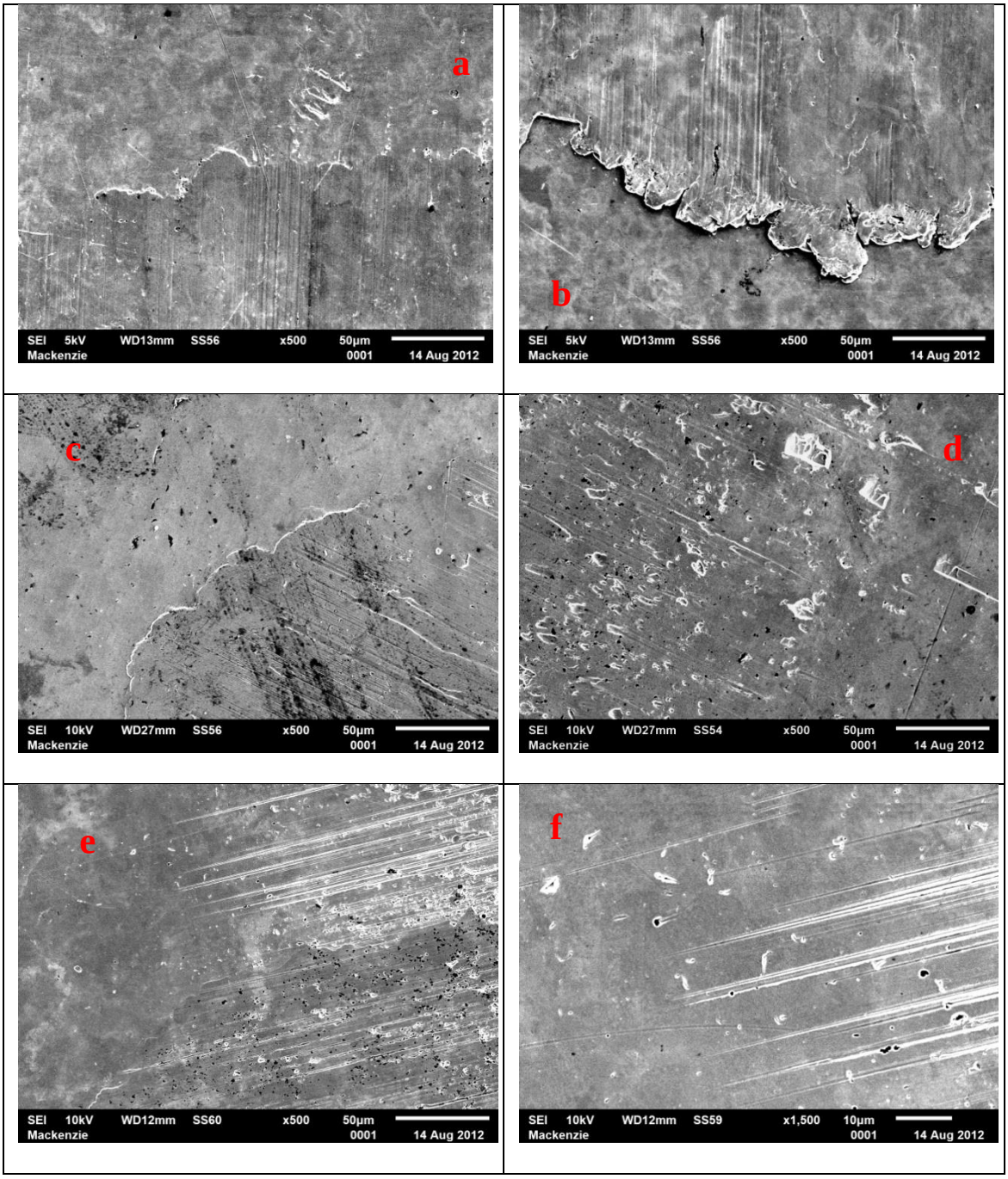


Figura 39 – Escaras de desgaste dos corpos de prova sem tratamento lubrificados com: óleo mineral (**a** e **b**), soja epoxidado (**c** e **d**) e mamona (**e** e **f**).

As imagens da figura 39 foram obtidas pela análise dos corpos de prova sem tratamento. As figuras 39a e 39b correspondem a escara de desgaste formada na superfície do corpo de prova lubrificado com óleo mineral. Há formação de sulcos (ploughing) de profundidade e espessuras variadas assim como formação de proa e delaminação

As figuras 39c e 39d correspondem a escara de desgaste formada na superfície do corpo de prova lubrificado com óleo de soja epoxidado. A escara apresenta riscos não uniformes em toda extensão da cratera, também há formação de proa na parte superior da imagem (fig. 39c). Os C.P lubrificados com óleo de mamona, figuras. 39e e 39f, assim como os outros corpos de prova nesta condição superficial, apresentaram riscos característicos de desgaste abrasivo, bem como deformação plástica, na região superior da área desgastada (fig. 39e).

Na figura 40 estão as escaras de desgaste formadas na superfície dos corpos de prova cementados. Nos corpos de prova cementados lubrificados com óleo mineral, figura 40a e 40b, a escara formada não apresenta uma geometria bem definida, sendo difícil identificar a área de contato por completo, o mecanismo de desgaste predominante foi o abrasivo, com sulcos pouco profundos, o que demonstra a eficiência do tratamento e lubrificação na redução do desgaste.

As figuras 40c e 40d correspondem a escara de desgaste resultante do ensaio tribológico dos corpos de prova cementados lubrificados com óleo de soja epoxidado. Pode-se perceber mais uma vez a predominância do mecanismo de desgaste abrasivo com riscos escleromètricos bem definidos, com profundidade e comprimento variados.

As figuras 40e e 40f correspondem as escaras formadas na superfície dos corpos de prova lubrificados com óleo de mamona, pode-se notar que nestes C.P. houve um riscamento mais homogêneo, e os riscos apresentam uma espessura e profundidade semelhantes. Também é possível visualizar marcas provenientes do contato com partículas aderidas ao contracorpo.

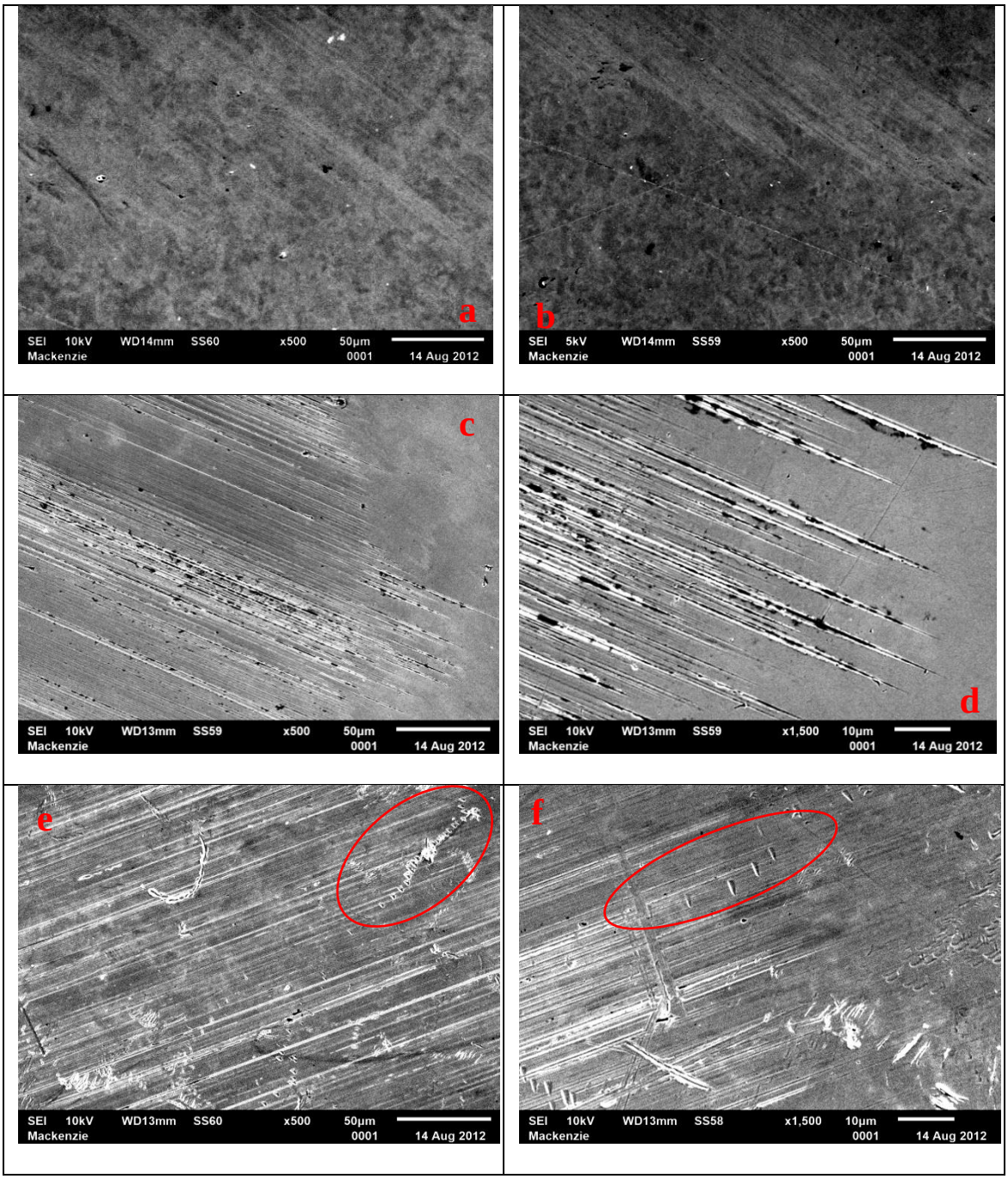


Figura 40 – Escaras de desgaste dos corpos de prova cementados lubrificados com: óleo mineral (**a** e **b**), soja epoxidado (**c** e **d**) e mamona (**e** e **f**).

As ilustrações da figura 41 correspondem as escaras resultante do ensaio "ball-cratering" dos corpos de prova nitretados. A escara formada nos ensaios com corpos de prova lubrificado com óleo mineral, figuras 41a e 41b, não apresentou uma geometria bem definida, com predominância de desgaste abrasivo, com sulcos pouco profundos. A figura 41c e 41d correspondem a escara resultante do ensaio lubrificado com óleo de soja epoxidado. Pode-se perceber que a cratera apresentou riscos escleromètricos de

profundidade e comprimento variado, há também a formação de proa. Nota-se que no centro da escara houve o arrancamento de material, fig. 41c, o que indica falha no filme lubrificante, gerando um desgaste mais severo.

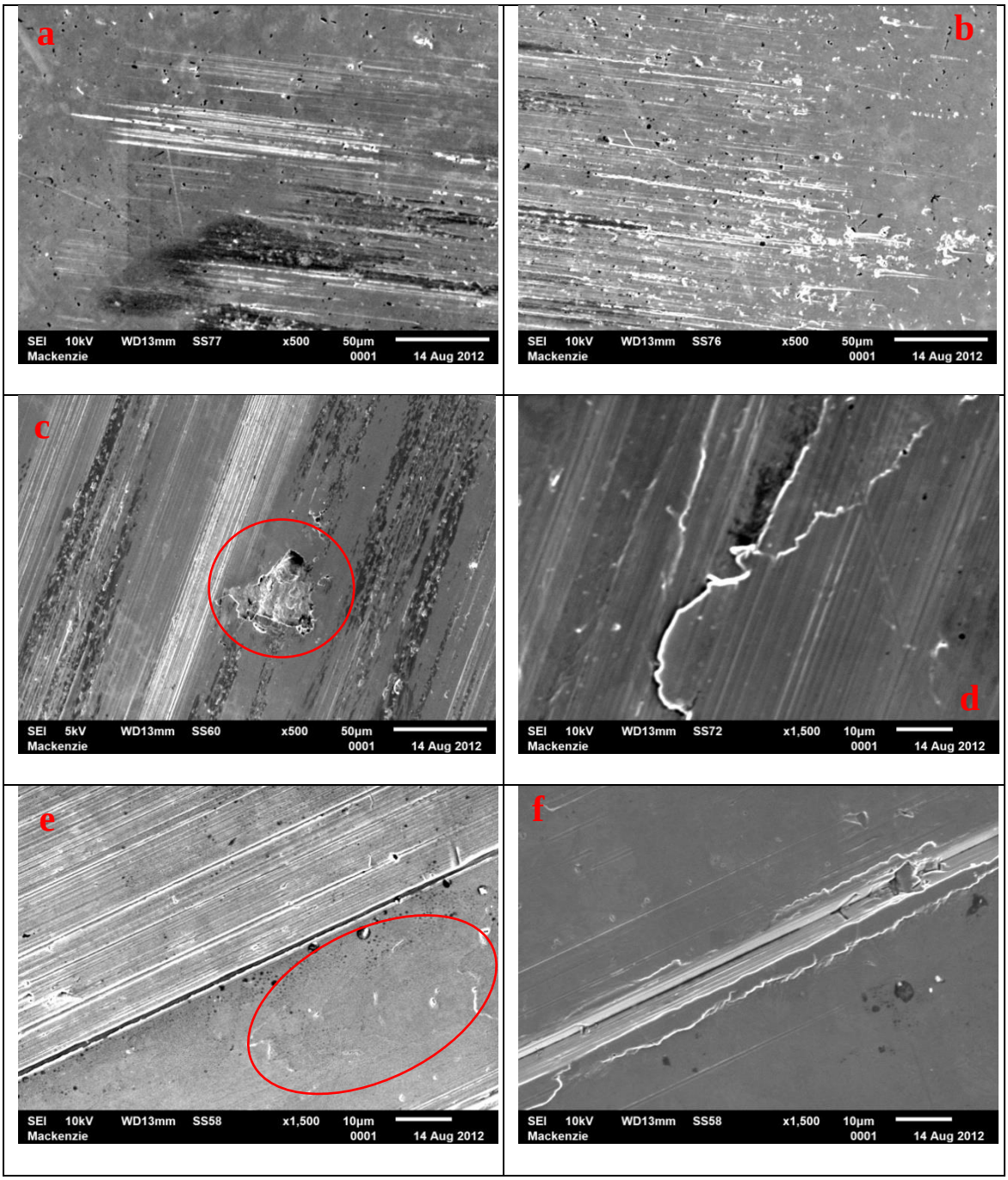


Figura 41 – Escaras de desgaste dos corpos de prova nitretados lubrificados com: óleo mineral (**a** e **b**), soja epoxidado (**c** e **d**) e mamona (**e** e **f**).

As figuras 41e e 41f correspondem a escara de desgaste formada na superfície do corpo de prova nitretado ensaiado com óleo de mamona. A escara apresenta riscos espalhados e pouco uniformes. Há presença de delaminação na região onde não há riscos (área marcada na figura 41e). Pode-se perceber alguns riscos profundos, provavelmente decorrentes do contato com um terceiro corpo.

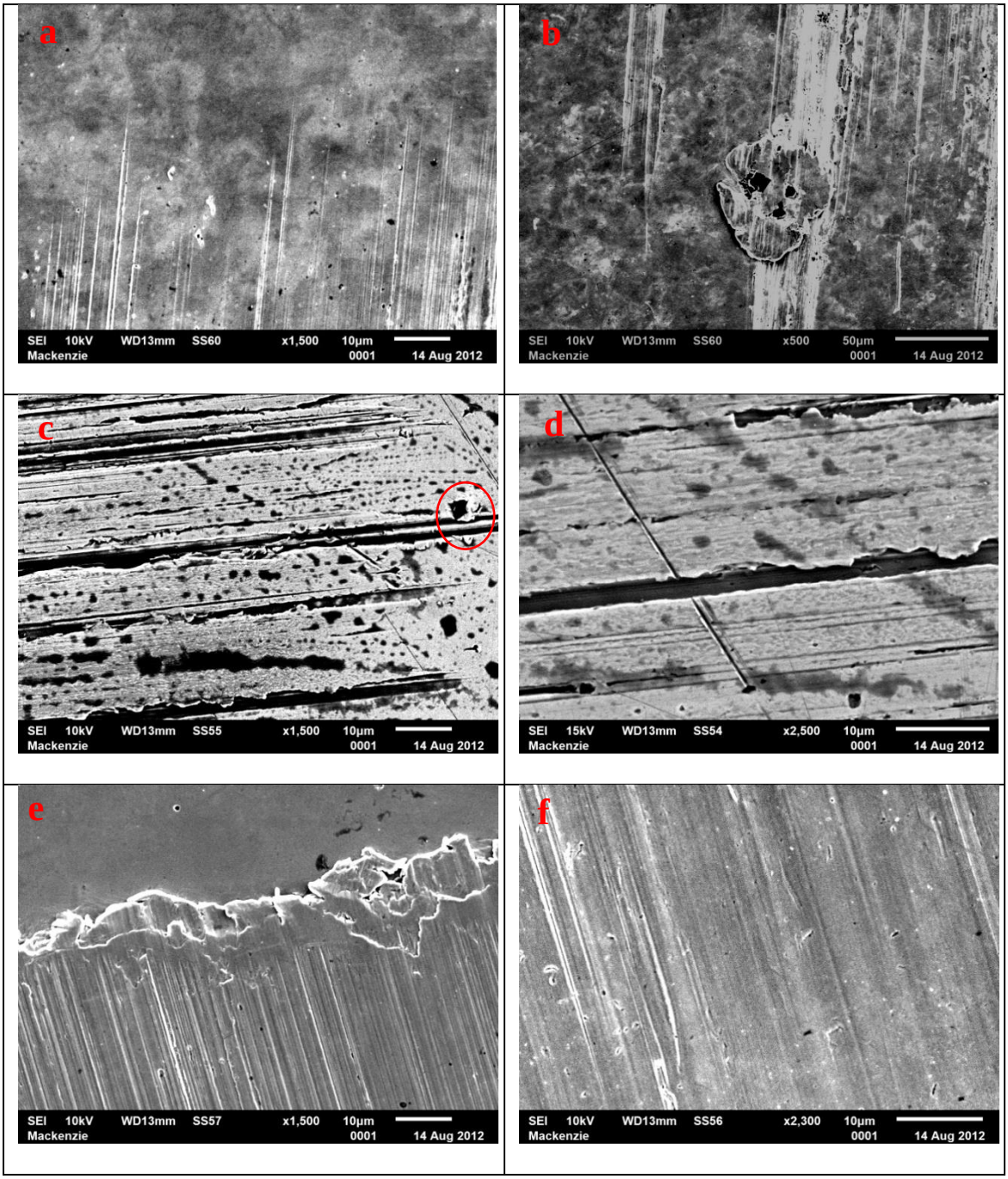


Figura 42 – Escaras de desgaste dos corpos de prova nitrocementados lubrificados com: óleo mineral (**a** e **b**), soja epoxidado (**c** e **d**) e mamona (**e** e **f**).

As escaras de desgaste formadas na superfície dos corpos de prova nitrocementados estão ilustrados na figura 42. As figuras 42a e 42b correspondem a escara de desgaste formada na superfície do corpo de prova lubrificado com óleo mineral. Nota-se um desgaste abrasivo severo, com sulcos bem definidos. A figura 42b apresenta uma partícula responsável pela formação do risco o que caracteriza mecanismo de desgaste abrasivo por 3 corpos.

As figuras 42c e 42d correspondem a escara de desgaste resultante do ensaio tribológico dos corpos de prova nitrocementados lubrificados com óleo de soja epoxidado. Pode-se perceber a formação de uma marca de desgaste bem definida, onde houve predominância de desgaste abrasivo, a presença de riscos esclerométricos profundos e bem definidos decorrentes de desgaste abrasivo por três corpos. Pode-se notar as regiões de onde houve arrancamento de material que deu origem as partículas do terceiro corpo, fig. 42c. As figuras 42e e 42f correspondem a escara de desgaste formada na superfície ensaiada do corpo de prova nitrocementado lubrificado com óleo de mamona. A escara apresenta riscos abrasivos em toda sua extensão, na parte superior da cratera ocorreu a formação do mecanismo de formação de proa bem como delaminação.

4.4 ÍNDICE DE PLASTICIDADE

O índice de plasticidade dos corpos de prova utilizados neste trabalho foi calculado em função das propriedades relacionadas a textura, pois, como foi explicado, estas variam constantemente durante o contato. Assim sendo tenta-se mapear, baseado no módulo de elasticidade encontrado na literatura e microdureza, apresentada na figura 28, em quais faixas de valores encontram-se o índices de plasticidade dos materiais em estudo.

Como é conhecido o módulo de elasticidade do aço é em torno de 200 GPa. Já para peças tratadas termoquimicamente (cementadas, nitretadas ou nitrocementadas) este módulo comumente apresenta valores entre 300 a 400 GPa (T. MORITA et al, 2012; J.F. LIN et al, 2005). Assim foi calculada a faixa em que o índice de plasticidade variará como uma função dos parâmetros de rugosidade.

Corpo de prova sem tratamento

$$\psi_{200GPa} = 87{,}96\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{x}$$

Corpo de prova cementados

$$\psi_{300GPa} = 46{,}32\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{x} \qquad \psi_{400GPa} = 61{,}76\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{x}$$

Corpo de prova Nitretados

$$\psi_{300GPa} = 41{,}59\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{x} \qquad \psi_{400GPa} = 55{,}45\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{x}$$

Corpo de prova Nitrocementados

$$\psi_{300GPa} = 40{,}90\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{x} \qquad \psi_{400GPa} = 54{,}54\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{x}$$

Como era esperado o índice de plasticidade dos corpos de prova submetidos a tratamentos termoquímicos apresentaram um valor inferior aos corpos de prova sem tratamento, o que indica um caráter menos plástico destas superfícies. Isto se deve a formação da camada de nitretos e/ou carbonitretos presentes na superfície tornando-os mais frágeis.

4.5 RESULTADOS AFM

Como apresentado no capítulo de materiais e métodos, foram quantificados por AFM parâmetros representativos da rugosidade da superfície micrométrica dos corpos de prova ensaiados através do método “ball-cratering”. Os resultados estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Rugosidade (AFM) das superfícies tratadas e sem tratamento, ensaiadas em sistema “ball-cratering” lubrificadas.

Óleo MINERAL				
	C.P s/tratamento térmico			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
	Rugosidade Não-Periódica			
Ra [nm]	20	22	24	24
Rq[nm]	25	31	32	30
Rz[nm]	123	186	156	141
	Rugosidade Periódica			
Rsm[µm]	3,05	2,30	3,72	3,86

Óleo MINERAL				
	C.P cementados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
	Rugosidade Não-Periódica			
Ra [nm]	14	18	20	16
Rq[nm]	18	24	26	19
Rz[nm]	107	123	129	89
	Rugosidade Periódica			
Rsm[µm]	3,46	2,12	1,8	4

Óleo MINERAL				
	C.P. nitrocementados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
	Rugosidade Não-Periódica			
Ra [nm]	26	22	12	17
Rq[nm]	33	27	15	20
Rz[nm]	147	159	70	89
	Rugosidade Periódica			
Rsm[µm]	4,25	3,42	2,13	0

Óleo MINERAL				
	C.P nitretados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
	Rugosidade Não-Periódica			
Ra [nm]	29	34	19	24
Rq[nm]	39	47	26	38
Rz[nm]	291	363	150	249
	Rugosidade Periódica			
Rsm[µm]	1,99	1,27	1,55	1,1

Óleo Mamona				
	C.P s/tratamento			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
	Rugosidade Não-Periódica			
Ra [nm]	25	19	17	17
Rq[nm]	35	27	23	23
Rz[nm]	220	231	125	149
	Rugosidade Periódica			
Rsm[µm]	2,06	1,83	1,42	0,82

Óleo Mamona				
	C.P cementados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
	Rugosidade Não-Periódica			
Ra [nm]	96	101	78	91
Rq[nm]	112	123	83	96
Rz[nm]	423	540	40	289
	Rugosidade Periódica			
Rsm[µ]	6,99	4,54	0	0

Óleo Mamona				
	C.P. nitrocementados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
	Rugosidade Não-Periódica			
Ra [nm]	37	30	72	82
Rq[nm]	48	41	88	99
Rz[nm]	268	247	355	384
	Rugosidade Periódica			
Rsm[µm]	2,48	2,47	1,88	4,21

Óleo Mamona				
	C.P nitretados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
	Rugosidade Não-Periódica			
Ra [nm]	23	23	34	48
Rq[nm]	32	34	41	62
Rz[nm]	176	219	149	215
	Rugosidade Periódica			
Rsm[µm]	2,15	2,15	2,13	2,44

Óleo de Soja epoxidado				
	C.P s/tratamento			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
Rugosidade Não-Periódica				
Ra [nm]	51	72	49	43
Rq[nm]	59	93	55	49
Rz[nm]	223	440	200	154
Rugosidade Periódica				
Rsm[µm]	5,02	5,17	4,34	0,74

Óleo de Soja epoxidado				
	C.P cementados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
Rugosidade Não-Periódica				
Ra [nm]	14	17	11	9
Rq[nm]	18	20	16	13
Rz[nm]	108	99	126	79
Rugosidade Periódica				
Rsm[µm]	2,03	1,84	0,80	1,03

Óleo de Soja epoxidado				
	C.P nitrocementados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
Rugosidade Não-Periódica				
Ra [nm]	14	14	22	23
Rq[nm]	18	17	27	28
Rz[nm]	104	92	122	120
Rugosidade Periódica				
Rsm[µm]	1,42	1,5	1,43	1,07

Óleo de Soja epoxidado				
	C.P nitretados			
	Espaço amostral			
	30x30 µm²		10x10µm²	
	ab	cd	ab	cd
Rugosidade Não-Periódica				
Ra [nm]	102	84	20	17
Rq[nm]	126	110	24	22
Rz[nm]	448	466	92	98
Rugosidade Periódica				
Rsm[µm]	0	1,45	1,29	1,31

Determinou-se inicialmente uma área Hertziana nominal de contato no sistema esfera-plano, calculando-se em 140 µm o seu valor nominal, como descrito na metodologia – área nominal de $5x10^3$ µm². Este valor esta de acordo com os resultados das escaras dos ensaios tribológicos, as quais apresentaram um valor nominal a partir de 160 µm. Calculada a ordem de grandeza desta grandeza – área de contato esfera-corpo de prova - determinou-se o tamanho da área superficial a ser mapeada por microscopia de força atômica, AFM, na zona da escara após ensaio de "ball-cratering". Fixou-se esta amostra da superfície de contato em cerca de 6% da área nominal, adotando-se 30x30 µm².

Uma segunda zona para avaliação da textura da zona desgastada por AFM, uma ordem de grandeza menor, de área 10x10 µm², representativa de 1% da zona de contato esfera-plano e, assim, assumindo-se que o contato esfera-plano seria, em algum momento e em algum lugar da zona de contato, susceptível à presença de terceiros corpos ou inclusões, por exemplo.

Através da interpretação dos resultados obtidos nas medidas da rugosidade das superfícies micrométricas integrantes da zona de contato desgastada, tentou-se identificar tendências comportamentais para as diversas condições ensaiadas.

As tabelas 9 à 12 contêm os resultados quantificados nessas medições e as inequações associadas, respectivamente, às variações da rugosidade periódica (Rsm) e não-periódica (Ra, Rq, Rz) nas zonas inferior e superior da escara de desgaste nas amostras de (30x30µm^2) e (10x10µm^2).

Os corpos de prova sem tratamento e nitretados apresentaram uma tendência semelhante dos resultados de rugosidade para todos os parâmetros medidos, e em todas as condições ensaiadas, assim como, os C.P. cementados e nitrocementados.

Para todos os parâmetros, os corpos de prova ensaiados com óleo mineral apresentaram uma maior similaridade, em todas as condições ensaiadas. Com exceção da rugosidade periódica, Rsm, os menores valores da rugosidade não-periódica, em uma área amostral de 900 µm^2 foram obtidos para os corpos de prova cementados quando lubrificados com óleo mineral ou óleo de soja epoxidado. Já os ensaios em que se utilizou como lubrificante o óleo de mamona os menores valores de rugosidade foram obtidos pelos corpos de prova nitretados.

Do ponto de vista da rugosidade periódica Rsm, tabela 9, constatou-se uma variabilidade inferior a 13% para os corpos de prova sem tratamento, cementado e nitrocementado quando lubrificados com óleo de soja epoxidado. Os corpos de prova sem tratamento e nitrocementados mantiveram este comportamento quando lubrificados com óleo de mamona. Os corpos de prova nitretados apresentaram uma variabilidade inferior a 5% entre as regiões de inicio e fim dos riscos escleromètricos quando lubrificados com óleo de mamona.

Tabela 9 – Variação da rugosidade periódica Rsm nas zonas inferior e superior da escara de desgaste.

Condição superficial	Δ(Rsm)	Óleo lubrificante
	30x30 µm²	
Sem tratamento	X<13	s. epoxidado, mamona
	X>48	mineral
Cementado	X<11	s. epoxidado
	X>53	mineral, mamona
Nitretado	X<5	mamona
	X>56	mineral, s. epoxidado
Nitrocementado	X<6	s. epoxidado, mamona
	X>24	mineral
	10x10 µm²	
Sem tratamento	X<5	mineral, mamona
	X>450	s. epoxidado
Cementado	0<X<28	s. epoxidado, mamona
	X>122	mineral
Nitretado	X<15	s. epoxidado, mamona
	X>40	mineral
Nitrocementado	X<35	s. epoxidado
	X>120	mineral, mamona

Os corpos de prova cementado, nitretado e nitrocementado apresentaram uma variabilidade na rugosidade periódica Rsm em uma área amostral de 100 µm^2, tabela 9, inferior a 35% entre as regiões de inicio e fim dos riscos escleromètricos. Quando lubrificados com óleo de mamona os corpos de prova sem tratamento, cementado e nitretados apresentaram um variabilidade inferior a 28 %.

A tabela 10 mostra a variação da rugosidade não periódica Ra entre a região superior e inferior dos riscos escleromètricos, em uma região amostral de 900 µm^2 das crateras de desgaste. Os corpos de prova submetidos aos tratamentos termoquímicos de cementação e nitretação lubrificados com óleo de mamona apresentaram uma variabilidade inferior a 5,5%. Os corpos de prova sem tratamento apresentaram uma menor variabilidade quando lubrificados com óleo mineral (<10). Já os corpos de prova

nitrocementados lubrificados com óleo de soja epoxidado apresentaram uma variabilidade inferior a 5%.

Tabela 10 – Variação da rugosidade não periódica Ra nas zonas inferior e superior da escara de desgaste.

Condição superficial	Δ(Ra)	Óleo lubrificante
	30x30 μm²	
Sem tratamento	X<10	mineral,
	X>30	s. epoxidado, mamona
Cementado	X<5,5	mamona
	X>20	mineral, s. epoxidado
Nitretado	X<5	mamona
	17<X<22	mineral, s. epoxidado
Nitrocementado	X<5	s. epoxidado
	18<X<24	mineral, mamona
	10x10 μm²	
Sem tratamento	X<5	mineral, mamona
	10<X<15	s. epoxidado
Cementado	16<X<25	mineral, s. epoxidado, mamona
Nitretado	15<X<27	mineral, s. epoxidado
	X>40	mamona
Nitrocementado	X<14	s. epoxidado, mamona
	X>40	mineral

Do ponto de vista do parâmetro de rugosidade não periódicos Ra, os corpos de prova sem tratamento apresentaram uma variabilidade inferior a 5 % quando lubrificados com óleo mineral e óleo de mamona, quando foi analisada uma área amostral de 100 μm^2, tabela 10. Os corpos de prova nitrocementados quando lubrificados com óleo de mamona também apresentaram uma pequena variância entre a região superior e inferior dos riscos (<14%).

Os corpos de prova nitretados e cementados apresentaram resultados semelhantes quando lubrificados com óleo mineral e soja epoxidado, porém quando lubrificados com óleo de mamona esta similaridade nos resultados não foi observada,

tendo os corpos de prova nitretados apresentado valores bem mais altos (>40) quando lubrificados com este óleo que os corpos de prova cementados (<20).

Tabela 11 – Variação da rugosidade não periódica Rq nas zonas inferior e superior da escara de desgaste.

Condição superficial	Δ(Rq)	Óleo lubrificante
	30x30 μm²	
Sem tratamento	X<13 X>48	s. epoxidado, mamona mineral
Cementado	X<11 X>53	s. epoxidado mineral, mamona
Nitretado	X<5 X>56	mamona mineral, s. epoxidado
Nitrocementado	X<6 X>24	s. epoxidado, mamona mineral
	10x10 μm²	
Sem tratamento	X<5 X>450	mineral, mamona s. epoxidado
Cementado	0<X<28 X>122	s. epoxidado, mamona mineral,
Nitretado	X<15 X>40	s. epoxidado, mamona mineral
Nitrocementado	X<35 X>120	s. epoxidado mineral, mamona

Do ponto de vista do parâmetro de rugosidade não periódico Rq (rugosidade média quadrática) tabela 11. Os corpos de prova sem tratamento e nitrocementados apresentaram uma variabilidade entre as regiões de inicio e fim dos riscos escleromètricos, semelhantes (<30%) quando lubrificados com óleo mineral e óleo de mamona, esta semelhança não se repetiu nos ensaios em que se utilizou como lubrificante o óleo de soja epoxidado em uma região amostral de 900. μm^2.

Os corpos de prova cementados e nitretados quando ensaiados com óleo de mamona apresentaram uma variabilidade entre as regiões de inicio e fim dos riscos escleromètricos inferior a 11 %. Para os corpos de prova cementados, este resultado

também foi obtido quando utilizou-se como lubrificante o outro óleo de origem vegetal estudado neste trabalho.

Do ponto de vista do parâmetro de rugosidade não periódico Rq, para uma região amostral de 100 μm^2, tabela 11, todos os corpos de prova estudados com exceção aos submetidos ao processo de nitretação, apresentaram uma variabilidade entre as regiões de inicio e fim dos riscos escleromètricos inferior a 15%.

Somente os corpos de prova sem tratamento apresentaram uma pequena variabilidade entre as regiões de inicio e fim dos riscos escleromètricos, inferior a 7%, quando lubrificado com óleo mineral, os demais corpos de prova tiveram uma variabilidade entre 30 a 50 %.

A tabela 12 mostra a variabilidade na rugosidade não periódica Rz apresentada entre as zonas de inicio e fim dos riscos escleromètricos em uma região amostral de 900 μm^2. Os corpos de prova cementados e nitretados quando lubrificados com óleo de soja epoxidado apresentaram resultados inferiores a 15%, já quando lubrificados com óleo de mamona apresentaram uma variabilidade superior a 22%. Os corpos de prova nitrocementados apresentaram uma variabilidade inferior a 13% em todas as condições de lubrificação estudadas.

Para uma região amostral de 100 μm^2, tabela 12. Os corpos de prova com superfície tratadas ionicamente apresentaram resultados de variabilidade inferior a 8% quando lubrificados com óleo de mamona. Todos os C.P. tratados termoquimicamente tiveram uma variabilidade superior a 27% quando lubrificados com óleo mineral, já os corpos de prova sem tratamento apresentaram uma variabilidade inferior a 11% quando lubrificados com este mesmo óleo.

Tabela 12 – Variação da Rugosidade não periódica Rz nas zonas inferior e superior da escara de desgaste.

Condição superficial	Δ(Rz)	Óleo lubrificante
	30x30 µm²	
Sem tratamento	X<5	mamona
	X>51	mineral, s. epoxidado
Cementado	X<15	mineral, s. epoxidado
	X>27	mamona
Nitretado	X<5	s. epoxidado
	X>22	mineral, mamona
Nitrocementado	8<X<13	s. epoxidado, mineral, mamona
	10x10 µm²	
Sem tratamento	10<X<20	mineral, mamona
	X>37	s. epoxidado
Cementado	X<60	mineral, s. epoxidado
	X>600	mamona
Nitretado	X<7	mamona
	X>44	mineral, s. epoxidado
Nitrocementado	X<8	s. epoxidado, mamona
	X>27	mineral

Comparando-se a variabilidade da rugosidade, para os parâmetros medidos neste trabalho, entre as regiões amostrais de 30x30 µm² e 10x10 µm², apresentadas pelos corpos de prova com mesma condições superficiais e mesmo tipo de lubrificante, percebe-se diferenças de comportamento. Estas podem ser atribuídas provavelmente à presença de terceiros corpos na região de contato. Isto tende a gerar riscos escleromètricos em diversas escalas (nano, micro, milimétrica), constituindo-se em um desgaste severo, não mais moderado e, conseqüentemente, uma intensificação na dispersão da textura.

Outra hipótese plausível para um desempenho insatisfatório do lubrificante para algumas condições superficiais em níveis diferentes, nano ou micrométrico, é baseada na proposição de HSIAO et al., 2011. Texturas superficiais nanométricas "engenheiradas" por esses autores funcionam como bolsas que encapsulam o fluido lubrificante entre as suas paredes, em um primeiro momento e, num segundo, sob a ação

friccional do contato, esvaziam-se em decorrência de mecanismos (a) triboquímicos ou (b) de transferência de calor e massa. A dimensão ao nível molecular dos constituintes do lubrificante, da textura superficial, das fases microestruturais e tensões residuais presentes nas superfícies em contato compõem um cenário de elevada complexidade.

A resposta da superfície ao contato de deslizamento em uma zona de 100 μm^2 pode diferir, portanto, da resposta de uma mesma superfície numa zona cuja área seja uma ou mais ordens de grandeza maior – e a técnica de AFM demonstrou que consegue captá-las.

5. CONCLUSÕES

- Contrariando as expectativas, as superfícies de aço tratadas termoquimicamente e submetidas a ensaios de resistência ao desgaste abrasivo "ball-cratering" a seco ou lubrificados, nem sempre se comportaram melhor que as superfícies de aço não tratadas, apresentando escaras de desgaste ora menores, ora maiores, numa distância de deslizamento de 5,7 km;
- As superficies tratadas e as não tratadas apresentaram um menor desgaste quando lubrificadas com óleo mineral, de natureza fóssil;
- Nos ensaios em que foram utilizados biofluidos, as superficies submetidas ao tratamento termoquimico de nitretação apresentaram os melhores desempenhos;
- Todas as condições superficiais ensaiadas se mostraram compatíveis com os óleos lubrificantes utilizados neste trabalho;
- A não-linearidade nas respostas das superfícies ao deslizamento lubrificado constatou-se vincular-se ao parâmetro da mecânica do contato, índice de plasticidade ψ, o qual correlaciona dureza e módulo de Young, dispersão e tendência central da rugosidade integrante da textura superficial;
- A análise por Microscopia de Força Atômica (AFM) se mostrou sensível na identificação de respostas das superfícies de aço tratadas e não tratadas, lubrificadas, ao desgaste abrasivo em níveis micrométricos e nanométricos.

REFERÊNCIAS

ADHVARYU, A.; ERHAN, S.Z. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial Crops and Products,** v. 15, p. 247–254, 2002.

ADHVARYU, A.; ERHAN, S.Z.; PEREZ, J.M. Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants. **Wear**, v. 257, ed. 3–4, p. 359-367, 2004.

ALEXANDER, D. L. The viscosity of lubricants. **Lubrication (Texaco).** v. 78, n. 2, 1992.

ALUYOR, E. O.; OBAHIAGBON, K. O.; ORI-JESU, M. Biodegradation of vegetable oils: A review. **Scientific Research and Essay**, vol.4, p. 543-548, 2009.

ALVES JUNIOR, C. **Nitretação a plasma - Fundamentos e Aplicações**. Natal. EDUFRN, 2001.

ASHOKKUMAR, S.; ADLER-NISSEN, J.; MØLLER, P. Factors affecting the wettability of different surface materials with vegetable oil at high temperatures and its relation to cleanability. **Applied Surface Science,** v. 263, p. 86-94, 2012.

AZEVEDO, E. C. et al. Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona. **Polímeros,** v. 19, n. 4, 2009.

BELL, T. Gaseous and Plasma Nitrocarburizing of Steels. In: ASM International handbook committee (Eds) **ASM Handbook - Heat Treating**. Utah, ASM International, 1991, v. 4.

BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59, p. 14-23, 2000.

BLAU, J. P. Rolling Contact Wear. In: ASM International handbook committee (Eds) **ASM Handbook - Friction, Lubrication, and Wear Technology**. Utah, ASM International, 1992. v. 18.

CAGUNDO, E.M. **Avaliação experimental da condição tribológica no processo de corte por arranque de apara.** 2009. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

CANALE L.C.F.; CRNKOVIC O.R.; FARAH A.F. Abrasive Wear Resistance of a Fe Based Hard Coating Containing Cr and Nb. ***Heat Treating 2000: Proceedings of the 20th Conference (ASM International).*** p. 353-358.

CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica: processos de fabricação e tratamento.** São Paulo, McGraw-Hill, 1986, vol.2.

COZZA, R.C. **Estudo do desgaste e atrito em ensaios micro-abrasivos por esfera rotativa fixa em condições de força normal constante e pressão constante.** 2011. 290 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

DOLL, K. M.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z. Friction Reducing Properties and Stability of Epoxidized Oleochemicals. **Clean – Soil Air Water**, v. 36, n. 6. p. 700–705, 2008.

EMBRAPA. **Tecnologias de Produção de Soja Região Central do Brasil 2004.** Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>. Acesso em: 16 mar. 2011.

FARIAS, A. C. M. **Análise da lubricidade do biodiesel brasileiro de ésteres etílicos de soja e girassol.** 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FEIN, R. S. Liquid Lubricants. In: ASM International handbook committee (Eds) **ASM Handbook - Friction, Lubrication, and Wear Technology**. Utah, ASM International, 1992. v. 18.

FOGAÇA, J. **Composição Química das Gorduras.** Disponível em: <http://www.brasilescola.com/saude-na-escola/conteudo/composicao-quimica-das-gorduras.htm>. Acesso em: 03 jun 2012.

GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, p. 133-145, 2002.

GIOIELLI, L. A**.** Óleos e gorduras vegetais: Composição e tecnologia. **Revista Brasileira de farmacognosia**, São Paulo, vol.5, n. 2, p. 211-232, 1996.

GONTIJO, L. C.; MACHADO, R.; MIOLA, E. J.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. P. Caracterização de Filmes Finos Formados na Superfície de Ferro Nitretado à Plasma**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 20, n.1 e 2, 2001.

GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils**.** In: SHAHIDI, F.(ed). **Bailey's industrial Oil and fat products**. John Wiley & Sons, 2005. Cap. 6, p. 213-267.

GUNTHER, R. C. **Lubrication.** 1 st ed., Chilton Book, 1971.

HURD, P. W. The chemistry of castor oil and its derivatives. **National Lubricating Grease Institute,** v. 60, p. 14-23, 1996.

HUTCHINGS, I.M. **Tribology:** Friction and Wear of Engineering Materials. UK: Edward Arnold, 1992.

HSIAO, E.; BARTHEL, A.J.; KIM, S.H. Effects of Nanoscale Surface Texturing on Self-Healing of Boundary Lubricant Film via Lateral Flow. ***Tribology Letters* 44**: p. 287–292. 2011.

LARSEN-BASSE, J. Introduction to Friction. In: ASM International handbook committee (Eds) **ASM Handbook - Friction, Lubrication, and Wear Technology**. Utah, ASM International, 1992. Vol.18.

LIANG, H.; TOTTEN, G. E.; WEBSTER G. M. In: TOTTEN, G. E. (ed) **Lubrication and Tribology Fundamentals Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing.** West Conshohocken, ASM International, 2003.

LUDEMA, K.C. Introduction to Wear. In: ASM International handbook committee (Eds) **ASM Handbook - Friction, Lubrication, and Wear Technology**. Utah, ASM International, 1992. v. 18.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54**,** p. 174-183, 2008.

MADSEN, B. W. Corrosive Wear In: ASM International handbook committee (Eds) **ASM Handbook - Friction, Lubrication, and Wear Technology**. Utah, ASM International, 1992, v.18.

MARSHALL, A. G.; WU, Z.; RODGERS, R. P. Characterization of Vegetable Oils: Detailed Compositional Fingerprints Derived from Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural Food Chemistry,** v. *52*, p. 5322-5328. 2004.

MATHEW, M. T.; STACK, M. M. Some Comments on Micro-abrasion Interactions of Pure Metals in Bio-oils. **Journal of Synthetic Lubrication.** v. 21, n. 2, p. 105-128, 2004.

MATHEW, M.T. el al. Micro-abrasion resistance of thermochemically treated steels in aqueous solutions: Mechanisms, maps, materials selection. **Tribology Internationa**l. v. 41, p. 141-149, 2008.

MEDEIROS, J.T.N. **Fadiga de contato de discos metálicos não-conformes submetidos a ensaio a seco de rolamento cíclico.** 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MUMMERY, L. ***Surface Texture Analysis the Handbook.*** Mühlhausen: Hommelwerke GmbH, 1992. p. 106.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, And Colloids, Principles And Applications**, New York: Willey, 1999.

NASCIMENTO, I.V. **Avaliação dos parâmetros de contato e desgaste superficial do par tribológico metal-polímero sob carregamento normal em ensaio de deslizamento.** 2010. 43 f. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

O'BRIEN, J. M. Plasma (Ion) Nitriding of Steels. In: ASM International handbook committee (Eds) **ASM Handbook - Heat Treating**. Utah, ASM International, 1991. Vol. 4.

OGATA, H. T. S. **Determinação da influência das tensões residuais nas propriedades de fadiga em aço SAE 8620 processado com diferentes profundidades de camada de cementação.** 2003. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Biosource Technology,** v. 97, p. 1086-1091, 2005.

OLIVEIRA, A. M. **Desenvolvimento e avaliação de um lubrificante, com partículas magnéticas, destinado a redução de atrito em motores de combustão interna.** 2010. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PIAZZA, G. J.; FOGLIA, T. A. One-pot synthesis of fatty acid epoxides from triacylglycerols using enzymes present in oat seeds. **JAOCS,** v. 83, n. 12, p. 1021-1025, 2006.

PINEDO, C. E. Tratamentos superficiais para aplicações tribológicas. **Caderno técnico metalurgia e materiais**. 2004.

PODGORNIK, B.; VIZINTIN, J. Wear resistance of pulse plasma nitrided AISI 4140 and A355 steels. **Materials Science and Engineering,** p. 28-34, 2001.

RAMOS, F. D. **A influência das tensões sobre a difusão de nitrogênio no processo de nitretação a plasma.** 2003. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2003.

RUTHERFORD, K. L.; HUTCHINGS, I. M. Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 25, N. 2, p. 250-260, 1997.

SANTOS et al. Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils. **Journal of Food Engineering,** vol. 67, p. 401 - 405, 2005.

SHARMA, B. K. et al. Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, n. 2, p. 129-136, 2006.

SOHI, M. H. et al. Effect of plasma nitrocarburizing temperature on the wear behavior of AISI 4140 steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 84–89, 2010.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação iônica sem efeito de borda: desenvolvimento e avaliação de uma nova técnica.** 2006. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de ciências exatas e da terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2006.

SOUZA, J. R. **Avaliação do comportamento tribológico de compósitos poliéster/fibra de vidro utilizando resíduos de poliéster/fibra de vidro e carbonato de cálcio como carga.** 2011. 102 p. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica) – programa de pós-graduação em Engenharia mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2011.

SKONIESKI, A. F. O. **Influência da Mistura Gasosa na Nitretação e Nitrocarbonetação a Plasma do Aço 4140.** 2008. 95 f. Dissertação (mestrado em Engenharia). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais. UFRS. Porto Alegre, 2008.

SKONIESKI, A.F.O. et al. Influência da mistura gasosa em processos de nitretação e nitrocarbonetação a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 4, p. 175-182, 2008.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A.W. Engineering Tribology. Butterworth Heinemann, 2005.

STICKELS, C.A. Gas Carburizing of Steels. In: ASM International handbook committee (Eds) **ASM Handbook - Heat Treating**. Utah, ASM International,1991. v.4.

TANG, L. N. YAN, M. F. Microstructure and corrosion resistance of quenched AISI 4140 steel plasma nitride and nitrocarburised with and without rare earths. **Materials Science and Technology**, v.29, n. 5, p. 610-615, 2013.

TEIXEIRA, S. **Modificações catalíticas de óleos vegetais para produção de insumos químicos**. 2006. 107 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2006.

THOMAS. T.R. **Rough surfaces**. London: Imperial College Press, 1999.

YANG, G. H.; GARRISON JR, W. M. A. Comparison of microstructural effects on two-body and three-body abrasive wear. **Wear,** v. 129, n. 1, p. 93-103, 1989.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam: Elsevier, 1987. v. 10.