

ANEXO C: Resultados da análise do óleo

Análise do óleo

Amostras de óleos ensaiados foram analisadas por espectrometria na região do infravermelho³⁹, notando que não foi possível detectar mudanças na morfologia dos espectros de transmitância, como era de se esperar, por exemplo, para o caso de que os óleos tivessem sido oxidados durante o ensaio de deslizamento. Mudanças não foram aparentes nem mesmo nas condições de ensaio mais severas.

Foi realizada também uma análise através da técnica da ferrografia analítica⁴⁰ (vide Tabela C-1) em amostras de óleos ensaiados somente sob maior carregamento mecânico com os dois sistemas de ensaio. Os números referem-se a graus de ocorrência, ou taxas de incidência, relativizados de 0 a 10, em 1 ml da amostra.

Tabela C-1: Elementos e/ou características de morfologias encontradas nas lâminas preparadas das amostras de óleos (ferrogramas) analisadas por microscópio óptico.

| ensaio | esfoliação | abrasão | laminares | óxido vermelho | corrosão | polímero de fricção | gel/borra | grafite |
|--------|------------|---------|-----------|----------------|----------|---------------------|-----------|---------|
| P3 SA | 3.5 | - | - | - | - | 10 | - | - |
| Pc SA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| D1 SA | 0.7 | - | 0.1 | - | - | 0.5 | - | - |
| Dc1 SA | 3 | - | - | - | - | 3 | 0.5 | - |
| P CA | 6.3 | - | 1.2 | - | - | 6.5 | - | - |
| Pc CA | 2.1 | 0.3 | 0.4 | 0.1 | - | 5 | - | 0.3 |
| D8 CA | 5 | 0.5 | 0.5 | 10 | 5 | - | 5 | 0.5 |
| Dc4 CA | 5 | 0.5 | - | 10 | - | 3 | - | 0.5 |

NA: não analisado. Morfologias microscópicas típicas estão mostradas na Figura 3-4 (Capítulo 3).

Nos resultados da análise na Tabela C-1, não é mencionada a ocorrência de desgaste severo ou contato metal-metal, nem de rompimento de filme de lubrificante. O rompimento de filme é identificado nesse tipo de análise pela presença de partículas de coloração azulada, ou seja, relacionadas a fenômenos como a micro-soldagem. Esse tipo de fenômeno tem maior possibilidade de ocorrer em situações de alta temperatura de

³⁹ Análise realizada no Centro de Pesquisas da Petrobrás.

⁴⁰ Análise microscópica das partículas do óleo ensaiado que foram depositadas sobre uma lâmina de vidro (ferrograma). Realizado pela empresa Tribolab.

contato, como por exemplo em um sistema operando sob altas velocidades, o que não é o caso dos ensaios do presente estudo.

Ressalta-se por outro lado que, na observação do comportamento do atrito ao longo dos ensaios com maior carregamento com óleo não aditivado, foram notados picos instantâneos ocorrendo em alguns momentos durante os ensaios, ou seja, instantes de atrito intenso entre as superfícies em contato. Além disso, a análise microscópica das superfícies das amostras desses ensaios mostrou evidências de mecanismos severos como a deformação plástica. Entretanto, mesmo assim, não se detectou rompimento de filme lubrificante na análise ferrográfica, lembrando que isso também foi indicado na observação do comportamento do potencial de contato elétrico.

A técnica da espectrometria de emissão óptica foi realizada para detectar a quantidade, em unidades de $\mu\text{g/g}$, dos elementos químicos presentes nos óleos ensaiados, em especial o elemento ferro. Essa técnica possui sensibilidade para detecção de elementos químicos em partículas de até um limite superior de $10\ \mu\text{m}$.

Também realizou-se a ferrografia quantitativa⁴¹, que fornece como resultado a quantidade relativa de partículas sólidas não translúcidas presentes no óleo analisado. Para cada amostra analisada, o equipamento fornece leituras de DS (partículas menores que $5\ \mu\text{m}$) e de DL (partículas maiores que $5\ \mu\text{m}$), cada uma variando de 0 a 100, proporcionalmente com a quantidade de partículas.

Os resultados com ambas as técnicas estão apresentados na Tabela C-2 e na Figura C-1. Notam-se tendências similares dos valores na maioria das condições. Uma relação direta entre a leitura do espectrômetro e do ferrógrafo utilizados existiria somente se todas as partículas geradas tivessem tamanho $> 0,1\ \mu\text{m}$ (limite inferior da ferrografia) e $< 10\ \mu\text{m}$ (limite superior do espectrômetro). Um exemplo de caso onde a leitura do ferrógrafo $>$ leitura do espectrômetro ocorre quando óxidos de ferro são gerados: há certos óxidos que possuem natureza higroscópica e se “incham”; assim, apesar de um pequeno teor de ferro, a leitura do ferrógrafo acusaria grande quantidade

⁴¹ Os resultados apresentados foram obtidos de análises (espectrometria e ferrografia) realizadas pela empresa Tribolab. A ferrografia quantitativa também foi realizada com o equipamento do Centro de Pesquisas da Petrobrás com amostras diferentes das apresentadas na Tabela C-2, cujos resultados obtidos confirmaram as tendências observadas na Figura C-1.

de partículas grandes. No caso contrário, ou seja, quando a leitura do ferrógrafo < leitura do espectrômetro, é possível que tivesse ocorrido migração iônica do metal para o óleo por contato ‘sem desgaste’, ou, mais comumente, ocorrência de reação química (INFORMAÇÃO PESSOAL⁴²).

Tabela C-2: Quantidades de partículas DS e DL e de ferro [$\mu\text{g/g}$] detectadas na ferrografia quantitativa e na espectrometria óptica de amostras de óleo ensaiado.

| Código | DL | DS | Fe | Código | DL | DS | Fe |
|---------|----|----|----|--------|----|----|----|
| DD5 SA | 9 | 5 | 1 | D1 SA | 38 | 24 | 7 |
| DDc2 SA | 9 | 4 | 2 | Dc1 SA | 73 | 47 | 7 |
| DD8 CA | 3 | 1 | 1 | D8 CA | 38 | 20 | 24 |
| DDc CA | 19 | 10 | 3 | Dc4 CA | 23 | 15 | 29 |
| PP4 SA | 14 | 6 | 2 | P3 SA | 43 | 31 | 13 |
| PPc2 SA | 19 | 13 | 5 | Pc3 SA | 29 | 17 | 9 |
| PP CA | 4 | 3 | 3 | P CA | 86 | 70 | 23 |
| PPc CA | 50 | 27 | 5 | Pc CA | 24 | 18 | 12 |

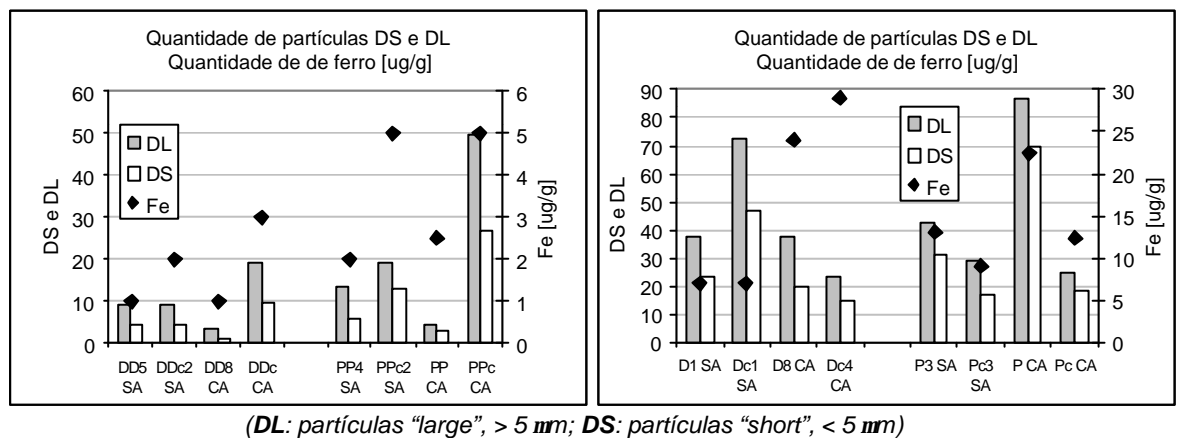


Figura C-1: Valores DL e DS detectados na ferrografia quantitativa e quantidade detectada do elemento ferro na espectrometria óptica de amostras de óleo após ensaio.

Para verificar efeitos triboquímicos causados pela presença de fósforo, este parte integrante do aditivo EP do óleo, nos ensaios com óleo aditivado, procedeu-se a uma

⁴² Todas as informações acerca da ferrografia e espectrometria descritas foram obtidas através de correspondência pessoal via rede eletrônica, de tribolab@tribolab.com.br, *Subject*: análise química [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por mmmaru@usp.br, em 17/01/2003.

análise das quantidades de fósforo detectadas na análise espectrométrica de amostras dos óleos aditivados. As quantidades detectadas estão mostrada na Figura C-2.

Como a detecção dos elementos na técnica espectrométrica realizada envolve o óleo por si e também as partículas sólidas menores que 8 μm em média, o fósforo eventualmente aderido a essas partículas seria também quantificado. Porém, o fósforo aderido em partículas maiores presentes no óleo não pode ser detectado por essa técnica.

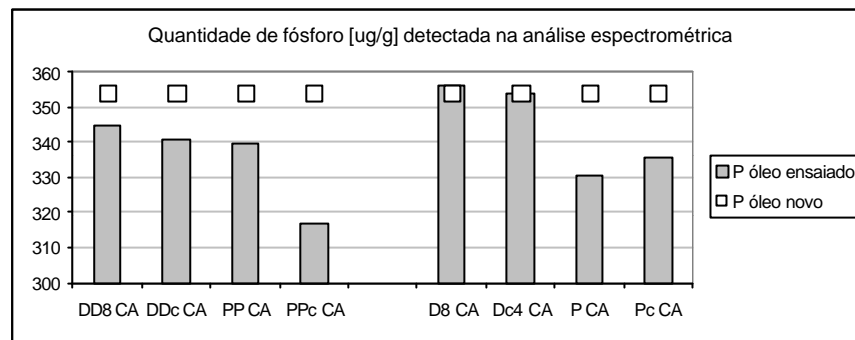


Figura C-2: Quantidades do elemento fósforo [µg/g], detectadas na espectrometria óptica de amostras de óleo aditivado após ensaio.

Pela Figura C-2, observa-se que a quantidade de fósforo no óleo diminuiu após o ensaio, em relação à quantidade detectada no óleo sem uso. A diminuição foi maior nos ensaios oscilatórios.

Comparando os dois sistemas estudados, é provável que o aditivo seja mais solicitado no sistema oscilatório, especificamente por haver nesse sistema regiões em que a velocidade relativa do contato se torna nula, que são as extremidades da trilha na placa. A espessura do filme de óleo no contato nessas regiões seria então menor, levando a um contato sólido mais intenso. Com isso, haveria o favorecimento da atuação do aditivo nas extremidades laterais da trilha, devido às condições severas⁴³. Ocorrendo uma atuação eficiente do aditivo, há a formação de filmes triboquímicos ou tribocamadas de baixa tensão de cisalhamento sobre a superfície e o aditivo seria então consumido na formação dessas tribocamadas.

Uma hipótese para a diminuição da quantidade de fósforo é a sua reação com a superfície metálica, aderindo-se à mesma e protegendo assim a superfície do desgaste severo. É conhecido que a tribocamada compreende em geral um misto de óxidos e substâncias que contêm tanto elementos das superfícies como produtos da reação triboquímica dos aditivos com as superfícies. Para verificar se houve formação de tribocamadas em quantidades diferenciadas nas superfícies da extremidade lateral e da região central da trilha, foram realizadas análises químicas dos elementos fósforo e enxofre, bem como do oxigênio, de placas ensaiadas com óleo aditivado. As análises químicas, efetuadas por EDAX, são consideradas como um método de análise semi-quantitativa. Os resultados das análises das placas ensaiadas nas condições P, PP e PPc (todas CA) estão mostrados na Figura C-3. Nota-se que a placa do ensaio PP foi a que apresentou maior diferenciação entre as quantidades dos elementos presentes nas regiões da extremidade lateral e central da trilha, com uma maior quantidade na extremidade da trilha. Entretanto, não foi possível detectar influência no desgaste, como havia sido mostrado na Figura 4-52.

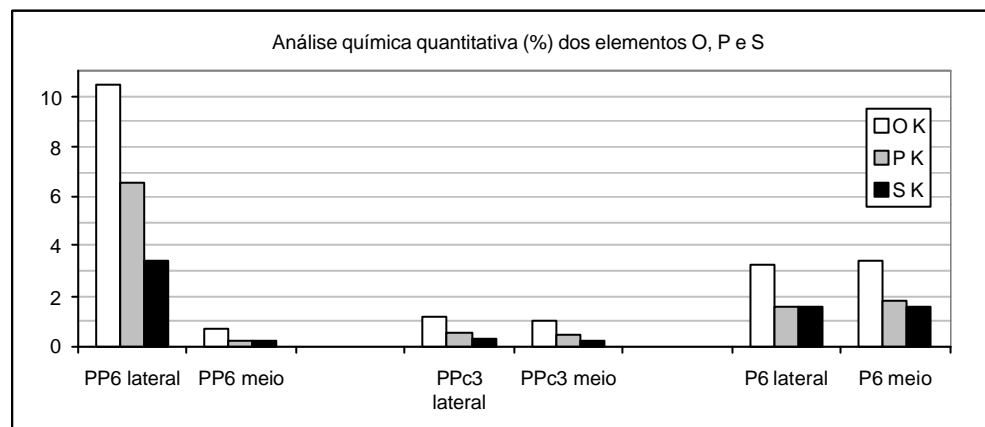


Figura C-3: Análise química semi-quantitativa realizada por EDAX, dos elementos O, P e S, pico $K\alpha$ nas regiões lateral e central da trilha de desgaste de placas ensaiadas com óleo aditivado nas condições PP CA, PPc CA e P CA.

⁴³ Nos ensaios oscilatórios, é necessário considerar que a variação da velocidade é muito rápida, com o que há de se considerar a inércia para o estabelecimento de uma espessura de filme adequada para uma atuação eficiente do aditivo EP. As condições severas, ou de extrema pressão, que favorecem a atuação de aditivos EP dependem da pressão normal e da temperatura do contato.