

KARYNE RAMOS DE CAMPOS JUSTE

**CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DA
LUBRIFICAÇÃO SÓLIDA**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2012

KARYNE RAMOS DE CAMPOS JUSTE

**CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA DA LUBRIFICAÇÃO
SÓLIDA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello

UBERLÂNDIA - MG

2012

(FOLHA DE APROVAÇÃO)

*Ao meu marido Flávio
e aos meus pais Olair e Maria.*

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver os problemas causados pela
forma como nos acostumamos a ver o mundo.”*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Mecânica pela oportunidade de realizar este Curso. Ao meu orientador professor José Daniel pela orientação e pela oportunidade de fazer parte da sua equipe. Aos professores e amigos do LTM pela parceria.

Ao professor Philippe Kapsa do laboratório LTDS da *École Centrale de Lyon* pela cooperação e pela orientação durante o estágio sanduíche. Aos amigos, técnicos e engenheiros do LTDS pelo apoio e amizade. Aos professores presentes na banca de defesa muito obrigada pela disponibilidade.

Às minhas amigas Sandra Nogueira e Marcia Dutra por me incentivarem e por me ampararem nos momentos de dificuldades

Em especial, ao meu marido Flávio pela compreensão, paciência e incentivo. Aos meus pais e irmãos por entenderem alguns momentos de afastamento que foram necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao LabMat (UFSC) e à empresa Whirlpool S.A., pelo fornecimento das amostras.
Ao CNPq pelo apoio financeiro e por ter me proporcionado uma experiência fantástica ao realizar o estágio sanduíche em Lyon-França.

JUSTE, K. R. C. **Caracterização Tribológica da Lubrificação Sólida.** 2012. 160p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento tribológico de dois materiais lubrificantes sólidos usados em diferentes condições: nanopartículas como aditivos de lubrificantes fluidos e aços sinterizados autolubrificantes. O óleo sintético, com diferentes concentrações e tipos de nanopartículas (partículas MoS₂, nanoflores de MoS₂, nanotubos de carbono + MoS₂, nanopartículas de prata), foi extensivamente avaliado por meio de testes tribológicos: pino sobre disco sob carga variável (scuffing) e constante (250N, durante 20 minutos) e deslizamento linear alternado (2N, durante 20 minutos). O coeficiente de atrito não apresentou alterações significativas com a presença das nanopartículas no óleo, sendo esse comportamento atribuído ao estado de aglomeração das mesmas. Por outro lado, o efeito da temperatura de sinterização (1100, 1150 e 1200 °C) e do teor de precursor (0-5%) no comportamento tribológico dos aços sinterizados autolubrificantes, produzidos por moldagem de pós por injeção (MIM), foram analisados por meio de testes de deslizamento linear alternado sob carga constante (7N, durante 60 minutos). O efeito de lubrificação sólida foi produzido pela formação *in situ* de nódulos de grafita devido à dissociação do precursor (SiC) durante a sinterização. Foi mostrado que a presença de nódulos de grafita melhorou significativamente o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste das ligas, e que a temperatura de sinterização pouco afetou estes parâmetros. As análises químicas das marcas de desgaste por microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDX) e espectroscopia por elétron auger (AES) mostraram a presença de uma tribocamada composta predominantemente por carbono e oxigênio. Sugeriu-se que durante o deslizamento as folhas de grafita são removidas dos nódulos gerados *in situ* e permanecem na interface contribuindo assim para a formação da tribocamada protetora. Esta, por sua vez, rompe-se e forma-se durante o deslizamento sendo continuamente reabastecida pela grafita. As análises das marcas de desgaste das amostras e dos contra-corpos mostraram a presença de sulcos produzidos por deformações plásticas e a predominância do mecanismo de desgaste por abrasão. Estudos da influência da rugosidade superficial mostraram que as superfícies polidas apresentaram o fechamento das fontes de grafita devido à deformação plástica. Este fato deu origem a um coeficiente de atrito superior a 0.2, o que significa que, nestas condições, o material deixa de atuar como lubrificante sólido.

Palavras-chave: Lubrificantes sólidos, nanopartículas, aços sinterizados autolubrificantes.

JUSTE, K.R.C, **Tribological Characterization of Solid Lubrication.** 2012. 160p. Doctorate Thesis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Abstract

This work aims to study the tribological behavior of two solid lubricant materials used in different conditions: nanoparticles as additives for lubrication fluids and self-lubricating sintered steels. The synthetic base oil with different concentrations and kinds of nanoparticles (MoS_2 particles, MoS_2 nanoflowers, carbon nanotubes+ MoS_2 , silver nanoparticles) was extensively evaluated through tribological tests: ball on disk scuffing; ball on disk constant load (250 N, 20min. duration) and constant load (2N, 20min. duration) reciprocating linear sliding tests assessing friction coefficient. None of the nanoparticles affected the friction coefficient in a significant way. The nanoparticles were found to be an aggregated state. On the other hand, the effect of sintering temperatures (1100, 1150 and 1200 °C) and precursor content (0-5%) on the tribological behavior of self-lubricating sintered steels, produced by metal injection molding (MIM), was analyzed by using linear reciprocating sliding tests (constant load 7N, 60 min. duration). Solid lubrication effect was produced by *in situ* formation of graphite nodules due to the dissociation of precursor (SiC particles) during sintering. It was shown that presence of the graphite nodules significantly improved the friction coefficient and the wear rate of the alloys and that the sintering temperature little affected these parameters. Chemical analyses of the wear scars by scanning electron microscopy (SEM-EDX) and auger electron spectroscopy (AES) showed the presence of a tribolayer composed predominantly by carbon and oxygen. The graphite on the samples contributed to the formation of the tribolayer on the contact interface. It is suggested that during sliding graphite foils are removed from the *in situ* generated graphite nodules and remain at the interface thus contributing to the formation of the protective tribolayer. This tribolayer breaks up and forms during sliding and it is continuously replenished by graphite. Analyses of the wear scars showed the presence of plastic deformation traces on the samples and counter-bodies and the predominance of the wear mechanism by abrasion. Study of the influence of roughness surface showed that polishing the surfaces closed the graphite sources due to plastic deformation. This fact has resulted in a friction coefficient higher than 0.2, which means that, in this condition, this material does not act anymore as solid lubricant.

Key-words: solid lubricant, nanoparticles, self-lubricating sintered steels.

Listas de figuras

Figura 1: Etapas experimentais desenvolvidas ao longo do trabalho.....	35
Figura 1. 1: Curva de Stribeck apresenta as diferentes zonas de evolução do coeficiente de atrito em função do parâmetro de lubrificação.	38
Figura 1. 2: Fórmula molecular do óleo de POE.....	44
Figura 1. 3: Figura esquemática da estrutura molecular do fulereno C ₆₀ (CHAUVEAU, 2010).....	47
Figura 1. 4: Imagem MET da estrutura Fulereno do MoS ₂ (TENNE, R., 2006).	48
Figura 1. 5: Vista longitudinal de nanotubos de carbono multi-walls por imagens TEM (KUZNETSOV, 2006).	49
Figura 1. 6: Simulação do enrolamento da folha de grafeno resultando em um nanotubo de carbono (AMARA, 2005).....	50
Figura 1. 7: Representação esquemática da síntese de cebolas de carbono segundo Ugarte. Formação de partículas de grafite (a-d) depois a transformação em cebolas de carbono sob a ação do feixe eletrônico (e-h) (UGARTE, 1995).....	52
Figura 1. 8: Imagem MEV de uma nanoflor de MoS ₂ (YUBAO, 2003)	53
Figura 1. 9: Estrutura cristalográfica do MoS ₂	55
Figura 1. 10: Desenho esquemático dos efeitos das nanopartículas no contato, segundo alguns autores (MARTIN; OHMAE, 2008).....	58
Figura 1.11: O efeito da concentração de IF-MoS ₂ e 2H-MoS ₂ sobre o desgaste (HUANG et al., 2005).	60

Figura 1.12: Desgaste em função do tempo para as dispersões com 2% em peso IF-MoS ₂ e 2H-MoS ₂ comparadas com o óleo parafínico puro (HUANG et al., 2005).....	61
Figura 1.13: Coeficiente de atrito em função do tempo para as dispersões com 2% em peso de IF-MoS ₂ e 2H-MoS ₂ comparadas com o óleo parafínico puro (HUANG et al., 2005).....	61
Figura 1.14: Gráfico do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para: o óleo mineral (150NS) e sintético (PAO) sem aditivos; o óleo mineral (150NS) aditivado com 2% em peso de partículas de IF-MoS ₂ ; o óleo sintético (PAO) aditivado com 1% em peso de partículas de IF-MoS ₂ e o óleo mineral (150NS) aditivado com 2% em peso de partículas de 2H-MoS ₂ (CIZAIRE et al., 2002).	63
Figura 1.15: Mudança na fração de agregados de IF's (μm) no óleo com o tempo de mistura (MOSHKOVISH et al., 2006).....	64
Figura 1.16: Comportamento típico do atrito do par lubrificado com óleo+IF-WS ₂ depois do tempo de mistura (a) curto (0.5-1h) e (b) longo ($> 10\text{h}$) (MOSHKOVISH et al., 2006).....	65
Figura 1.17: Esquema ilustrativo das etapas envolvidas no processo de Moldagem de Pós por Injeção.	67
Figura 1.18: Estrutura atômica do grafite.....	69
Figura 1.19: Diagrama de equilíbrio Fe-Si.....	71
Figura 1.20: Diagrama de fase Fe-C.....	71
Figura 1.21: (a) Anel ferrítico formado ao redor dos nódulos de grafita formados durante a sinterização e (b) partícula de SiC parcialmente dissociada da liga com 3%SiC em sua composição (BINDER, 2009).	72
Figura 1.22: Espectro Raman típico do nódulo de grafita na liga sinterizada (DE MELLO et al., 2010).	73

Figura 1.23: Morfologia dos nódulos de grafite (a), forma das camadas de grafite (b) (DE MELLO et al., 2010).....	73
Figura 1.24: Efeito do teor de SiC no coeficiente de atrito e na durabilidade da tribocamada nas temperaturas de sinterizadas: (a) 1100°C, (b) 1150°C e (c) 1200 °C (DE MELLO et al., 2010).....	74
Figura 1.25: Partícula típica de SiC não dissociada no núcleo do nódulo de grafita da amostra fraturada (DE MELLO et al., 2010).....	75
Figura 1.26: (a) Uma asperidade deslizando sobre um poro idealizado contendo detritos alojados em seu interior; (b) Uma saliência é formada na aresta do poro; (c) em repetidos percursos da asperidade resultam em uma extensão da saliência, e após uma trinca é nucleada e o detrito pode ser alojado dentro do poro (LIM; BRUTON, 1986).	77
Figura 2.1: Apresentação esquemática da metodologia adotada para o estudo do comportamento de nanopartículas como aditivos de óleos lubrificantes.	80
Figura 2.2: (a) e (b) Imagens de FEG das partículas nanocristalinas de MoS ₂ comercializadas em diferentes aumentos.	82
Figura 2.3: Difratograma de raios-x das nanopartículas de MoS ₂ (<i>Nanoamor</i> [®]).....	83
Figura 2.4: (a) e (b) Micrografias MEV das nanoflores em diferentes aumentos e (c) difratograma das nanoflores de MoS ₂	84
Figura 2.5: (a) Micrografias MEV de nanotubos de carbono+MoS ₂ e (b) imagem detalhada.....	85
Figura 2.6: Soluções (a) antes e (b) após dispersões das nanoflores de MoS ₂ em óleo sintético.....	85
Figura 2.7: Desenhos esquemáticos das configurações de rotação (a) e deslizamento alternado (b).....	87

Figura 2.8: (a) Imagens do corpo (disco de ferro fundido cinzento) e contra-corpo (esferas de aço 52100).....	88
Figura 2.9: Apresentação esquemática da metodologia adotada para o estudo do comportamento tribológico dos aços sinterizados autolubrificantes.....	90
Figura 2.10 : Imagem da amostra de aço sinterizado autolubrificante e suas dimensões.....	91
Figura 2.11: Imagens de interferometria a laser do corpo (a) e (b) do contra-corpo obtidas pelo <i>software mountains maps</i> , acompanhadas pelas suas respectivas curvas de perfil.....	92
Figura 2.12: Ilustração esquemática para dedução do volume da calota esférica.....	93
Figura 3.1: Coeficiente de atrito em função da concentração de nanoflores de MoS ₂ ...	96
Figura 3.2: Tempo de lubrificação em função da concentração de nanoflores.....	97
Figura 3.3: Avaliação do coeficiente de atrito em função da natureza dos nanomateriais dispersos em óleo sintético (POE).....	99
Figura 3.4: Coeficiente de atrito médio em função da concentração de diferentes materiais dispersos em óleo sintético (POE).....	100
Figura 3.5: Coeficiente de atrito em função do número de ciclos e das nanopartículas <i>NanoAmor</i> e Nanoflores de MoS ₂ , resultante do ensaio de deslizamento tipo <i>starving</i>	101
Figura 3.6: Coeficiente de atrito médio dos óleos: sintético (POE) puro, POE+1% Nanoflores e POE+1% <i>Nanoamor</i>	102
Figura 3.7: Apresentação da morfologia por micrografia MEV das nanoflores (a) e (b) <i>nanoamor</i> (CRISTIAN, 2011).....	103

Figura 3.8: Marcas de desgaste do corpo e contra corpo para os óleos: POE puro, POE+1% Nanoamor e POE+1% Nanoflores.	104
Figura 4.1: Evolução do coeficiente de atrito durante o ensaio de deslizamento alternado das amostras com 0 e 3% SiC, sinterizadas a (a)1100°C, (b) 1150°C e 1200 °C.	109
Figura 4.2: Efeito do teor de SiC e da temperatura de sinterização sobre o coeficiente de atrito dos aços sinterizados autolubrificantes.	110
Figura 4.3: Coeficiente de atrito médio das ligas Fe+0,6C+0%SiC e Fe+0,6C+3%SiC sinterizadas a 1150°C; do ferro fundido nodular e do pó de grafite sobre a superfície da liga Fe+0,6C+0%SiC.....	111
Figura 4.4: Taxa de desgaste média das amostras (corpo) e das esferas (contra-corpo) correspondente as temperaturas: (a) 1100°C, (b) 1150 °C e (c) 1200 °C.	113
Figura 4.5: Microestruturas das ligas com 0, 3 e 5% SiC (precursor) sinterizadas a 1150°C (BINDER, 2009).	114
Figura 4.6: Taxa de desgaste das amostras e dos contra-corpos para a temperatura de sinterização de 1150°C.	115
Figura 4.7: Micrografias MEV e imagens de análise elementar (EDX) das superfícies das ligas antes dos ensaios tribológicos: (a) e (b) Fe+0,6%C+0%SiC; (c) e (d) Fe+0,6%C+3%SiC; (e) e (f) Fe+0,6%C+5%SiC, sinterizadas a 1150°C.	116
Figura 4.8: Imagem das marcas de desgaste da amostra e do contra-corpo por elétrons secundários: (a) e (b) Fe+0,6%C+0%SiC; (c) e (d) Fe+0,6%C+3%SiC; (e) e (f) Fe+0,6%C+5%SiC, sinterizadas a 1150°C.	118
Figura 4.9: Visualização da presença de partícula na marca de desgaste no contra-corpo (Fe+0,6C+3%SiC) sob diferentes ampliações.....	119
Figura 4.10: (a) Micrografia MEV e imagem de análise elementar (b) da região de interface da superfície desgastada e não desgastada da amostra.	120

Figura 4. 11: Evolução do coeficiente de atrito em função do número de ciclos e as regiões de interrupção do ensaio.	120
Figura 4.12: (a) imagem elementar da marca de desgaste; (b) e (c) micrografias MEV da marca de desgaste da amostra após 100 ciclos de deslizamento em diferentes aumentos.	121
Figura 4.13: Micrografias MEV da marca de desgaste do contra-corpo após 100 ciclos em diferentes aumentos.	122
Figura 4.14: (a) Marca de desgaste da amostra após 1000 ciclos de deslizamento em diferentes ampliações (b) e (c).....	123
Figura 4.15: Marca de desgaste da amostra após 2000 ciclos de deslizamento em diferentes ampliações.	123
Figura 4.16: Marca de desgaste do contra-corpo após 1000 ciclos.	124
Figura 4.17: Marca de desgaste do contra-corpo após 2000 ciclos.	125
Figura 4.18: (a) Região de análise por AES na marca de desgaste da amostra de referência (0%SiC) e (b) perfil dos elementos químicos durante a varredura.....	125
Figura 4.19: Espectros AES obtidos (a) dentro e (b) fora da marca de desgaste da amostra bruta de referência (0%SiC).....	126
Figura 4.20: (a) Região de análise por AES na marca de desgaste da amostra com 3%SiC e (b) perfil dos elementos químicos durante a varredura	127
Figura 4.21: Espectros de AES obtidos (a) dentro e (b) fora da marca de desgaste da amostra bruta com 3%SiC.	128
Figura 4.22: Micrografia MEV dos debris de desgaste e o espectro de EDX correspondente à região indicada pela seta: (a) 0% de SiC, (b) 3% de SiC e (c) 5% de SiC.	129

Figura 4.23: Rugosidade média superficial em função do teor de SiC antes e depois do polimento das amostras sinterizadas a 1150 °C.	131
Figura 4.24: Micrografias MEV das superfícies brutas (esquerda) e polidas (direita) com diferentes teores de SiC: (a) 0% SiC, (b) 3% SiC e (c) 5% SiC.....	132
Figura 4.25: Evolução do coeficiente de atrito em função do número de ciclos das amostras: (a) 0% SiC, (b) 3% SiC e (c) 5% SiC sinterizadas a 1150°C.....	134
Figura 4.26: Coeficiente de atrito médio em função do teor de precursor (SiC) e da temperatura de sinterização das amostras brutas (sem polimento).....	135
Figura 4.27: Coeficiente de atrito médio em função do teor de precursor (SiC) e da temperatura de sinterização das amostras polidas.	135
Figura 4.28: Coeficiente de atrito médio das amostras brutas e polidas sinterizadas a 1150°C.....	136
Figura 4.29: Evolução do coeficiente de atrito das amostras com 3% SiC brutas e polidas, sinterizadas a 1150°C.....	137
Figura 4.30: Imagens elementares por EDX das ligas Fe+0,6% C+3%SiC sinterizadas a 1150°C: (a) sem polimento (bruta) e (b) polida.	137
Figura 4.31: Coeficiente de atrito em função da rugosidade superficial média e do teor de SiC.	139
Figura 4.32: Parâmetros (a) R_p e (b) R_v das amostras brutas e polidas sinterizadas a 1150°C.....	140
Figura 4.33: Taxa de desgaste média em função do teor de SiC e da temperatura de sinterização da amostra polida (a) e do contra-corpo (b).	142
Figura 4.34: Taxa de desgaste das amostras e dos contra-corpos para a temperatura de sinterização de 1150°C.	143

Figura 4.35: Micrografias MEV das marcas de desgaste (a) da amostra com 0%SiC polida e do contra-corpo em diferentes aumentos (b) e (c).	144
Figura 4.36: Micrografias MEV das marcas de desgaste (a) da amostra com 3%SiC polida e do contra-corpo em diferentes aumentos (b).	145
Figura 4.37: Micrografias MEV das marcas de desgaste da amostra com 5%SiC polida em diferentes aumentos (a) e (b) e do contra-corpo (c).....	145
Figura 4.38: Micrografia MEV dos debris de desgaste e seus respectivos espectros EDX correspondentes às amostras polidas (a) 0% SiC, (b) 3% SiC e (c) 5% SiC.....	147
Figura 4.39: Debris de desgaste gerados da amostra de referência (0% SiC) com (a) superfície bruta e (b) superfície polida.	149
Figura 4.40: Debris de desgaste gerados da amostra com nódulo de grafita (3% SiC) com (a) superfície bruta e (b) superfície polida.....	149

Listas de tabelas

Tabela 1.1: Vantagens e desvantagens dos lubrificantes sólidos em relação aos lubrificantes líquidos e graxas em diferentes ambientes de aplicação.....	41
Tabela 2.1: Propriedades fisico-químicas do óleo de referência.....	81
Tabela 2.2: Parâmetros utilizados nos ensaios tribológicos rotativos.....	88
Tabela 2.3: Parâmetros utilizados nos ensaios tribológicos de deslizamento alternado <i>Starving</i>	89
Tabela 2.4: Configuração dos ensaios de deslizamento alternados dos aços sinterizados.	91
Tabela 3.1: Valores do coeficiente de atrito em função da concentração de nanopartículas.....	97
Tabela 4.1: Análise elementar por EDX das regiões indicadas pelas setas nas marcas de desgaste da amostra e do contra-corpo.....	119
Tabela 4.2: Análise elementar por EDX das marcas de desgaste no corpo e no contra-corpo nas regiões indicadas pelas setas correspondente as ligas Fe+0,6%C+3%SiC..	124
Tabela 4.3: Análise elementar por EDX dos debríss de desgaste nas regiões indicadas pelas setas, referentes às amostras brutas.....	130
Tabela 4.4: Análise elementar por EDX das marcas de desgaste no corpo e no contra-corpo nas regiões indicadas pelas setas correspondentes às ligas polidas.....	146
Tabela 4.5: Análise elementar por EDX dos debríss de desgaste nas regiões indicadas pelas setas, referentes às amostras polidas.....	148

Lista de símbolos

μ : Coeficiente de atrito

2H-MoS₂: Dissulfeto de molibdênio hexagonal

AES: Espectroscopia Auger

API: *American petroleum institute*

DLC: Carbono tipo diamante;

EDX- Energia dispersiva de raios X

EHD: Elasto-hidrodinâmico

HD: Hidrodinâmico

IF's: Nanopartículas *inorganic fullerene-like*

IF-MoS₂ – Dissulfeto de molibdênio com estrutura semelhante ao fulereno

MET- Microscópio eletrônico de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura;

MIM: Moldagem de pós por injeção metálica

MIV: Melhoradores do índice de viscosidade

MoDTC: Ditiocarbamato de molibdênio

MoS₂ : Dissulfeto de molibdênio

MWNTs: Nanotubos de múltiplas camadas

NTCs: Nanotubos de carbono

PADS: Extração e sinterização assistida por plasma

PAO: Poli-alfa olefinas

PFPE: Perfluoropolialquiletos

POE: Poliol éster

SiC: Carboneto de silício

SWNT: Nanotubos única camada

WS₂: Dissulfeto de tungstênio

ZnDTP: Ditiofosfato de zinco

α : Ferrita

γ : Austenita;

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	33
CAPÍTULO I.....	37
CONTEXTO GERAL	37
1.1 Lubrificantes sólidos: Agente único ou coadjuvante.....	37
1.2 Características e propriedades reológicas de óleos base.....	42
1.2.1 Atuação tribológica de aditivos em óleos lubrificantes	45
1.3 Uma alternativa: Nanolubrificantes.....	46
1.3.1 O poder lubrificante do MoS₂	54
1.3.2 Nanopartículas IF: aditivos em potencial para óleos base	56
1.3.3 Reologia dos colóides: problemática industrial	63
1.4 Compósitos Autolubrificantes: Uma solução promissora.....	66
1.4.1 Compósitos metálicos contendo partículas de segunda fase incorporadas em seu volume	66
1.4.2 Propriedades lubrificantes já conhecidas do Grafite	69
1.4.3 Cinética de formação do nódulo de Grafita a partir da dissociação do precursor SiC.	70
1.4.4 Influência do acabamento superficial no desempenho tribológico dos materiais.....	75
CAPÍTULO II.....	79
MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	79

2.1 Estudo do comportamento das nanopartículas como aditivos de óleos lubrificantes	79
2.1.1 Óleo lubrificante de referência	80
2.1.2 Caracterização das nanopartículas	80
2.1.3 Determinação das concentrações e dispersão dos materiais	85
2.1.4 Ensaios tribológicos para avaliação das nanopartículas como aditivos de óleos lubrificantes	86
2.2 Estudo do comportamento tribológico dos aços sinterizados autolubrificantes	89
2.2.1 Ensaios tribológicos para avaliação dos aços sinterizados autolubrificantes	90
2.2.2 Técnicas de caracterização da tribocamada	94
CAPÍTULO III.....	95
COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DAS NANOPARTÍCULAS EM REGIME LIMITE DE LUBRIFICAÇÃO 95	
3.1 Estudo da influência da concentração de nanopartículas dispersas em óleo sintético (POE) sobre o coeficiente de atrito.	96
3.1.1 Avaliação do desempenho das nanopartículas durante ensaios tribológicos rotativos.....	96
3.1.2 Avaliação do desempenho das nanopartículas durante ensaios tribológicos de deslizamento alternado_starving.....	101
3.2 Conclusões parciais	105

CAPÍTULO IV	107
<i>COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE AÇOS SINTERIZADOS AUTOLUBRIFICANTES SOB DESLIZAMENTO ALTERNADO</i>	
4.1 Avaliação dos parâmetros tribológicos: coeficiente de atrito e taxa de desgaste das ligas brutas	108
4.1.1 <i>Influência da concentração de SiC e da temperatura de sinterização no coeficiente de atrito.</i>	108
4.1.2 <i>Influência da concentração de SiC e da temperatura de sinterização na taxa de desgaste</i>	112
4.2 Avaliação dos parâmetros tribológicos: coeficiente de atrito e taxa de desgaste das ligas polidas.....	130
4.2.1 <i>Influência do acabamento superficial das ligas no coeficiente de atrito.</i>	130
4.2.2 <i>Avaliação das taxas de desgaste das ligas polidas.....</i>	141
4.3 Conclusões parciais	149
CAPÍTULO V	151
<i>CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....</i>	

INTRODUÇÃO

Uma das maiores preocupações da sociedade de hoje concerne às questões ambientais ligadas ao aquecimento climático e, mais particularmente, à luta contra a poluição. Para atender às exigências das normas internacionais, que visam ao mesmo tempo ao progresso tecnológico e à responsabilidade ambiental, uma variedade de materiais tem sido desenvolvida para atender uma diversidade tecnológica.

Em inúmeras situações em que há o movimento relativo entre superfícies, manter o coeficiente de atrito baixo entre os componentes é de fundamental importância, não só para aumentar a durabilidade de peças e de sistemas mecânicos, mas também, para reduzir a perda de energia mecânica, a qual é convertida em calor (por atrito), prejudicando o desempenho do sistema mecânico pelo aquecimento.

Dentro deste contexto, materiais lubrificantes sólidos têm sido desenvolvidos por meio de diferentes técnicas visando resolver as problemáticas envolvidas na lubrificação de diversos sistemas mecânicos.

O objetivo de desenvolver novos aditivos de óleos lubrificantes tem impulsionado pesquisadores na busca de aditivos que sejam resistentes à oxidação, possuam volatilidade controlada, propriedades redutoras de atrito, anti-desgaste e que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde do homem quando comparados aos lubrificantes atualmente comercializados (RAPOPORT, 2003).

Recentemente, nanopartículas têm revelado bom desempenho como aditivos de óleos lubrificantes. Estudos mostram que a eficiência das nanopartículas como aditivos de lubrificantes depende de vários fatores, como: carregamento, tamanho e distribuição de agregados na interface do contato, rugosidade das superfícies, a distância entre as superfícies lubrificadas, regimes de lubrificação, condições de contorno e do tempo de mistura durante a funcionalização das nanopartículas no óleo (MOSHKOVISH et al., 2006).

Outra solução na área de lubrificação sólida é a geração de materiais autolubrificantes pela incorporação de partículas de lubrificante no seu volume como, por exemplo, os aços sinterizados autolubrificantes. O uso desses materiais tem se tornado muito atrativo devido à possibilidade de utilizar o carboneto de silício como precursor para geração de nódulos de grafita *“in situ”*, devido à dissociação do

carboneto durante a sinterização (BINDER, 2009). Produzidos via moldagem de pós por injeção, os aços sinterizados autolubrificantes possuem ao mesmo tempo baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica, podendo desempenhar papel importante na redução do atrito por meio da lubrificação “limpa”.

Os aços sinterizados autolubrificantes a seco e o uso de nanopartículas como aditivos de lubrificante têm despertado grande interesse em matéria de lubrificação sólida. O presente trabalho avalia tanto o desempenho tribológico das nanopartículas dispersas em óleo lubrificante quanto dos aços sinterizados autolubrificantes a seco, durante ensaios tribológicos, quando submetidos a regimes de lubrificação limite ou a seco.

Esta tese trata de tribologia (do grego *tribos*, atrito), ciência que estuda os contatos, a lubrificação, o atrito e o desgaste. Com base na multidisciplinaridade inerente à tribologia, o objetivo deste estudo propõe uma abordagem das propriedades tribológicas desses materiais para discutir algumas problemáticas, visando compreender a sua eficiência na lubrificação do contato.

As análises físico-químicas, associadas a ensaios tribológicos, permitirão discutir o mecanismo de lubrificação ou sua propagação na interface do contato. Para apresentar este trabalho, a tese está dividida da seguinte maneira:

— O primeiro capítulo descreve o tema em relação ao seu contexto tecnológico e científico, abordando as vantagens e desvantagem em utilizar os materiais em estudo.

— O segundo capítulo introduz as etapas que foram adotadas para abordar o problema. Os lubrificantes sólidos estudados e os parâmetros dos ensaios são apresentados detalhadamente.

— O terceiro capítulo se propõe a estudar a eficiência na lubrificação do contato por meio do uso de nanopartículas como aditivos de lubrificantes, apresentando os resultados parciais.

— No quarto capítulo é apresentado o desempenho tribológico dos aços sinterizados autolubrificantes a seco e seu mecanismo de desgaste ao longo de ensaios de deslizamento alternado.

— O último capítulo apresenta as respostas tribológicas das nanopartículas e dos aços sinterizados e seu desempenho como lubrificantes sólidos que permitirão propor trabalhos futuros.

Assim, o foco do atual trabalho foi a busca pela melhor compreensão dos mecanismos envolvidos durante os ensaios tribológicos das nanopartículas e dos aços sinterizados autolubrificantes. Contudo, foram estabelecidas etapas experimentais, apresentadas na Fig. 1, realizadas ao longo do trabalho, na tentativa de compreender estes mecanismos.

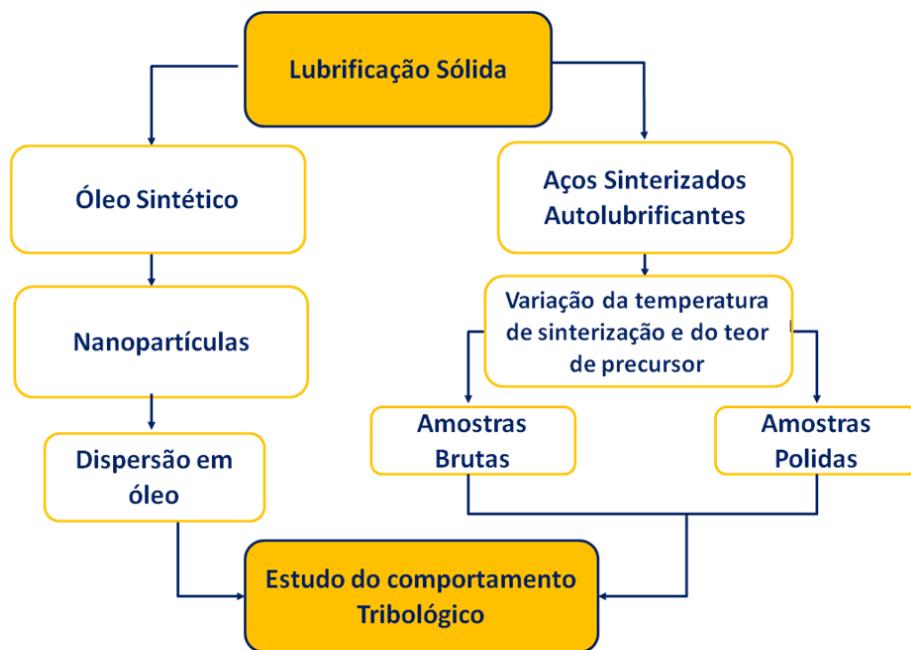


Figura 1: Etapas experimentais desenvolvidas ao longo do trabalho.

Na etapa de estudo da atuação tribológica de nanopartículas como aditivos de óleo lubrificante, as nanopartículas foram dispersas em óleo sintético no qual se variou a concentração de nanopartículas e a configuração dos ensaios tribológicos.

Já o estudo do comportamento tribológico dos aços sinterizados se deu por meio da avaliação dos parâmetros tribológicos em função da temperatura de sinterização (1100°C, 1150°C e 1200°C), da concentração de precursor (0 a 5% SiC) e do acabamento superficial das amostras (superfícies brutas e polidas).

CAPÍTULO I

CONTEXTO GERAL

1.1 Lubrificantes sólidos: agente único ou coadjuvante

Os movimentos relativos entre componentes em contato são responsáveis pelo aumento do atrito e, consequentemente, pela perda de material por desgaste. Uma alternativa para reduzir essas perdas e, com isso, aumentar a durabilidade e a confiabilidade de inúmeros equipamentos, é a utilização de lubrificantes que impeçam o contato direto entre as peças.

As solicitações termo-mecânicas, a variedade e compatibilidade das peças, implicam diferentes regimes de lubrificação. Os regimes de lubrificação hidrodinâmico (HD), elasto-hidrodinâmico (EHD), misto e limite são distinguidos pela curva de Stribeck na Fig. 1.1.

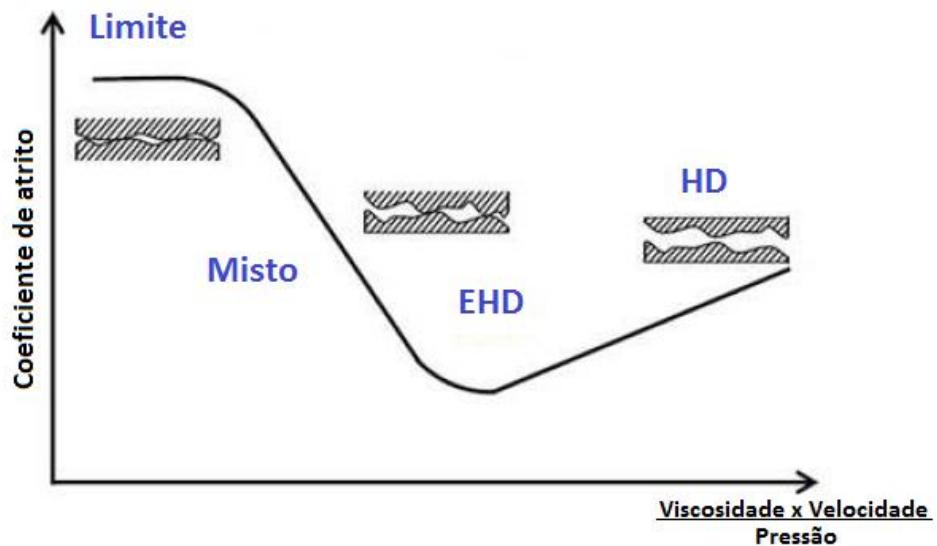


Figura 1. 1: Curva de Stribeck apresenta as diferentes zonas de evolução do coeficiente de atrito em função do parâmetro de lubrificação.

No regime hidrodinâmico (HD), as superfícies em deslizamento são separadas por um filme relativamente espesso de lubrificante fluido. A espessura desse filme é grande comparada com a rugosidade média da superfície. A presença desse resulta em coeficiente de atrito de 0.1 a 0.001 devido ao cisalhamento do filme de óleo.

O regime elasto-hidrodinâmico (EHD) é caracterizado por apresentar um filme pouco espesso, tipicamente composto por dezenas de micrometros de espessura. As condições de dependência da viscosidade do lubrificante em relação à pressão desempenham um papel importante, assim como as deformações elásticas das superfícies (HUTCHINGS, 1992).

Em regime misto, a espessura do filme se aproxima das alturas das asperidades, as contribuições para o atrito vêm, às vezes, dos efeitos hidrodinâmicos no fluido e, às vezes, das interações entre as asperidades. Quanto mais a espessura do filme diminui, mais a contribuição ao atrito proveniente das asperidades torna-se importante, implicando o aumento do atrito. Enfim, quando a severidade do contato se torna relativamente importante, e a viscosidade do óleo não é mais suficiente para manter a espessura do mesmo, de forma a evitar o contato entre as asperidades, falamos então de regime limite de lubrificação. Nessas condições, a função do lubrificante se limita a dissipar o calor e a introduzir aditivos no contato (AYEL, 2001).

A lubrificação sólida é muito utilizada em aplicações a temperaturas extremas e cargas elevadas, quando é inviável o uso de lubrificantes fluidos. Em algumas situações práticas em que lubrificantes líquidos oxidam ou se decompõem a altas temperaturas, em maquinários de processamento de comida, em que a comida não deve ser contaminada, em maquinários de baixo movimento, entre outros, os lubrificantes sólidos são extensamente utilizados (ERDEMIR, 2001).

A lubrificação sólida é realizada por sólidos autolubrificantes, ou pela adição de material sólido com baixo coeficiente de atrito, baixa resistência ao cisalhamento e alta resistência ao desgaste entre as superfícies, interagindo em movimento relativo. Vários materiais inorgânicos (metais de transição, grafite, nitreto de boro hexagonal, ácido bórico, etc) podem fornecer excelente lubrificação, em que sua lubricidade se deve à estrutura lamelar comum nestes sólidos. Outros, tais como: metais macios, politetrafluoretileno, poliamidas, certos óxidos, DLC's e etc, podem melhorar a lubrificação, embora eles não tenham estrutura lamelar (LANCASTER, 1984; SLINEY, 1982; LANSDOW, 1999).

Setores de geração de riquezas como o automotivo, o aeroespacial, o petroquímico e o de bens de consumo duráveis, entre outros, têm interesses na tecnologia de lubrificação sólida visando à possibilidade de, através dessa, aumentar a confiabilidade, durabilidade, qualidade e desempenho de componentes, pelas vantagens observadas por este mecanismo de lubrificação, tais como:

- Operar em maior faixa de temperatura que os lubrificantes fluidos. Os óleos tornam-se finos e se decompõem ou oxidam a altas temperaturas; a baixas temperaturas, eles se tornam mais viscosos e, eventualmente, podem se solidificar aumentando o atrito entre as superfícies em movimento.
- Em condições severas (vácuo, radiação, pressão de contato severa, etc.), os lubrificantes sólidos podem ser uma boa escolha, uma vez que a maioria dos lubrificantes fluidos pode evaporar nestas condições.
- Muitos lubrificantes sólidos são mais estáveis quimicamente do que os lubrificantes líquidos e eles podem ser usados em ambientes em contato com ácidos fortes, solventes e etc.

- Lubrificantes sólidos são muito limpos e podem ser usados em ambientes em que a limpeza é essencial, como no caso já citado de equipamentos de processamento de comida.
- Os lubrificantes sólidos podem, frequentemente, ser usados para oferecer lubrificação permanente para partes de equipamentos que não são acessíveis depois de fabricados.
- O design de equipamentos pode ser simplificado, usando lubrificantes sólidos, por eliminar passagens complicadas do lubrificante e os equipamentos de circulação de óleo.

É comum pensar que lubrificantes sólidos são materiais relativamente recentes, mas o uso deles em lubrificação pesada, maquinários de baixo movimento foi bem estabelecido durante a Revolução Industrial. Atualmente, vários estudos estão sendo realizados utilizando lubrificantes sólidos de formas variadas. A Tabela 1.1 apresenta as vantagens e desvantagens dos lubrificantes sólidos em relação aos lubrificantes líquidos e graxas sob diferentes ambientes de aplicação.

Ultimamente, vem ocorrendo uma intensificação no desenvolvimento de pesquisas sobre lubrificantes sólidos com o interesse de obter um lubrificante sólido que possa fornecer baixo atrito e alta resistência mecânica, ambos sob largas condições de operação (DONNET; ERDEMIR, 2004). Novos materiais compósitos multifuncionais estão sendo criados e investigados com o objetivo de alcançar uma melhor combinação destas propriedades, por meio de diversificados processos de produção (DE MELLO; BINDER, 2006; DE MELLO et al., 2009).

A utilização de lubrificantes sólidos no desenvolvimento de novos revestimentos tem sido constantemente explorada por pesquisadores com o objetivo de satisfazer as necessidades multifuncionais de sistemas mecânicos avançados. De acordo com Erdemir, os lubrificantes sólidos podem ser aplicados a superfícies tribológicas de várias formas (ERDEMIR, 2001). Certos lubrificantes sólidos são pulverizados diretamente nas superfícies a serem lubrificadas, em outros casos, os pós de lubrificantes sólidos podem ser fortemente ligados a superfícies por adesivos apropriados para prolongar o tempo de vida do desgaste. Existe também a possibilidade de incorporar lubrificante sólido (segunda fase) na matriz do material (DE MELLO; BINDER, 2006).

Tabela 1. 1: Vantagens e desvantagens dos lubrificantes sólidos em relação aos lubrificantes líquidos e graxas em diferentes ambientes de aplicação (ERDEMIR, 2001).

Ambiente de aplicação	Lubrificantes Sólidos	Lubrificantes Líquidos e Graxas
Vácuo	Alguns sólidos (i.e., metais de transição dicalcogenídeos) lubrificam extremamente bem em alto vácuo e possuem pressão de vapor muito baixa.	A maior parte dos líquidos evapora, mas o perfluoropolialquiletos (PFPE) e polialfaolefinos (PAO) tem boa durabilidade.
Pressão	Podem suportar pressões extremas.	Não suportam pressões extremas sem aditivos.
Temperatura	Relativamente insensíveis, funcionam em altas e baixas temperaturas.	Podem solidificar em baixas temperaturas, se decompor ou oxidar a altas temperaturas.
Condutividade elétrica	Alguns possuem excelente condutividade elétrica.	São praticamente isolantes.
Radiação	Relativamente insensíveis à radiação ionizante.	Podem se decompor ou degradar em pouco tempo.
Desgaste	Possuem excelente desempenho no desgaste ou durabilidade em baixas velocidades e em condições de <i>fretting</i> . O tempo de vida é determinado pela espessura e pelo coeficiente de desgaste dos filmes.	Possuem desempenho rápido, durabilidade em baixas velocidades e baixo <i>fretting</i> , necessitam de aditivos para promover condições de lubrificação.
Atrito	Coeficiente de atrito é baixo.	Depende da viscosidade, do limite dos filmes e da temperatura.
Condutividade térmica e capacidade de dissipação de calor	Excelentes para os lubrificantes metálicos e ruins para a maioria dos inorgânicos e os sólidos lamelares.	Bons condutores térmicos e dissipadores de calor.
Armazenagem	Podem ser armazenados por longo tempo (dicalcogenídeos são sensíveis à umidade e oxigênio).	Podem evaporar, exaurir ou vazar durante o armazenamento.
Higiene	São higiênicos para indústria, pois são pequenos e não são emissores perigosos; desde que, no estado sólido, eles não tenham perigo de vazar e contaminar o ambiente.	Podem promover emissões perigosas, lubrificantes líquidos podem derramar ou gotejar e contaminar o meio ambiente. Alguns óleos e graxas podem ser inflamáveis.
Compatibilidade com superfícies tribológicas	Compatíveis com superfícies de difícil lubrificação (Al, Ti, aço rápido, cerâmica).	Não são adequados ao uso em materiais não ferrosos ou revestimentos em cerâmica.
Resistência a ácidos e ambientes aquosos e quimicamente agressivos	Relativamente insensíveis a ambientes aquosos, solventes químicos, combustíveis, ácidos e certas bases.	Podem ser afetados ou alterados por ambientes aquosos.

Dentro deste contexto, o interesse em estudar a lubrificação sólida sob dois pontos de vista foi a motivação para realização do projeto de tese apresentado neste trabalho. Voltou-se atenção para lubrificantes sólidos que atuam como único agente ou agente coadjuvante da lubrificação líquida.

Recentemente, nanopartículas com lubrificante sólido em sua composição têm sido misturadas com óleos e graxas para alcançar melhor lubrificação sob condições extremas de temperatura e pressão (KIMURA et al., 1999; ERDEMIR, 2005; RAPOPORT et al., 1999; JOLY-POTTUZ et al., 2005).

Utilizadas como aditivos de óleo lubrificante, as nanopartículas têm participação coadjuvante na lubrificação do contato, uma vez que durante o movimento alternado, por exemplo, há uma desaceleração do movimento nas extremidades do percurso. Nessas regiões de baixa velocidade e de alta pressão de contato, a lubrificação hidrodinâmica é ineficiente o que aumenta a possibilidade de evitar o contato metal-metal pela lubrificação sólida por meio de nanopartículas dispersas no óleo.

Por outro lado, nos atraiu bastante atenção o interesse em compósitos autolubrificantes, que vêm sendo avaliados por um longo tempo em diversas aplicações. Em particular, optou-se por estudar os compósitos autolubrificantes contendo partículas de segunda fase, incorporadas em seu volume que, ao que tudo indica, parecem ser uma solução promissora no campo da lubrificação.

A possibilidade de produzir lubrificantes sólidos, distribuídos em seu volume a partir de um precursor durante seu processo de fabricação, que por sua vez atribui a eles propriedades autolubrificantes, os torna fascinantes e atrativos.

Portanto, as propriedades lubrificantes das nanopartículas e dos aços sinterizados a seco e suas atuações no campo da tribologia serão investigadas e descritas ao longo deste trabalho.

1.2 Características e propriedades reológicas de óleos base

A formulação de um lubrificante começa pela escolha da mistura de óleos base. Essas bases possuem características reológicas, viscosidade, índice de viscosidade e ponto de fluidez, essenciais ao lubrificante.

A viscosidade é a propriedade vital de um lubrificante, porque influencia diretamente a habilidade de formar o filme de óleo que vai reduzir o atrito e o desgaste, portanto tem importância fundamental no regime de lubrificação hidrodinâmica. A viscosidade de um fluido está diretamente relacionada ao atrito interno entre as moléculas desse fluido e, portanto, representa a resistência do mesmo ao escoamento ou cisalhamento.

O índice de viscosidade, ou simplesmente IV, é um número adimensional utilizado na prática para indicar a resistência que um produto de petróleo apresenta para modificar sua viscosidade com a variação de temperatura. O seu cálculo é baseado nas medidas da viscosidade cinemática às temperaturas de 40 °C e 100 °C. Quanto mais alto o IV, menor o efeito da temperatura sobre a viscosidade do produto.

O ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas.

No entanto a escolha da mistura de óleos bases não é uma etapa evidente, uma vez que elas são classificadas em três categorias:

- Bases de origem vegetal
- Bases minerais
- Bases sintéticas

As bases minerais e sintéticas são classificadas em cinco grupos segundo a API (*American Petroleum Institute*). Elas se diferenciam segundo três critérios, sua porcentagem em hidrocarbonetos saturados, sua porcentagem em enxofre e seu índice de viscosidade.

Os óleos base de origem mineral são normalmente derivados do petróleo. A operação de destilação fracionada do petróleo seguida de refino é bastante complexa e varia com a natureza do produto desejado e também com a natureza da matéria-prima utilizada.

Eles são misturas de um grande número de hidrocarbonetos e de uma pequena quantidade de impurezas residuais, constituídos de compostos de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Existem três famílias de hidrocarbonetos no petróleo bruto (AYEL, 1997; GEORGES, 2000; GARNIER; AYEL, 1992):

- Os parafínicos e os isoparafínicos C_nH_{2n+2} (hidrocarbonetos lineares ou ramificados)
- Os naftênicos C_nH_{2n} (hidrocarbonetos saturados cílicos, muitas vezes ramificados)
- Os aromáticos (produtos insaturados cílicos)

Todas as bases minerais utilizadas na indústria contêm uma mistura das três famílias de hidrocarbonetos citados anteriormente, mas um sempre prevalece sobre os outros. As bases minerais contêm essencialmente os elementos carbono e hidrogênio. Os indesejáveis como o enxofre, o nitrogênio e o oxigênio estão presentes em baixas quantidades.

Os óleos bases de origem sintética foram inicialmente desenvolvidos para aliviar a escassez temporária de óleo mineral natural nos mercados internacionais (GEORGES, 2000). Eles são aplicados onde as bases minerais não mostram desempenho suficiente por causa de suas limitações inerentes. Eles são obtidos por diferentes processos de síntese química de pequenas moléculas (polimerização, esterificação, etc.) que dão origem a moléculas grandes (macromoléculas).

Dentre os óleos bases de origem sintética, o óleo de poliol éster (POE) possui propriedades de interesse tecnológico. Sua fórmula molecular é apresentada na Fig. 1.2, constituída basicamente pelos elementos químicos carbono, oxigênio e hidrogênio.

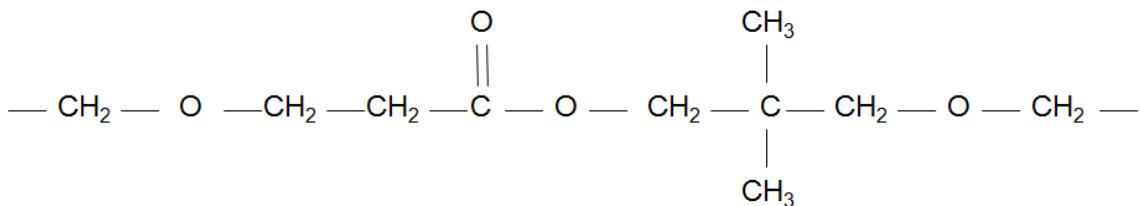


Figura 1. 2: Fórmula molecular do óleo de POE.

O poliol éster é produzido pela reação de ácidos graxos de cadeia longa e alcoóis sintetizados. Os fluidos hidráulicos à base de poliol éster são resistentes ao fogo e possuem propriedades de lubrificação muito boas. Esses produtos de lubrificação de máquinas e equipamentos são amigáveis ao ambiente, são ecologicamente corretos, mas seu uso é limitado pelo custo elevado. Os óleos éster são fluidos polares, o que faz com que eles tendam a dissolver impurezas presentes no sistema, atuando desta forma como detergente. Além disso, os óleos tipo poliol éster são extremamente higroscópicos e

absorvem umidade numa taxa muito rápida. Testes mostraram que óleo POE pode ficar saturado de umidade em menos de 15 minutos, se exposto a um ambiente com umidade relativa de 90% (MARCINICHEN, 2006). Esta umidade é difícil de ser removida, mesmo utilizando calor ou vácuo, o que implica a formação de ácidos, nesse caso, exige-se a utilização de um filtro secador adequado para evitar umidade no sistema mecânico.

1.2.1 *Atuação tribológica de aditivos em óleos lubrificantes*

Os aditivos presentes em óleos lubrificantes são produtos orgânicos, minerais ou organometálicos que são utilizados para completar as propriedades da base (óleo sem aditivos). Eles conferem propriedades que a base não possui naturalmente, reforçam suas propriedades intrinsecamente, ou anulam os efeitos indesejáveis adversos de certos aditivos e da própria base.

Os aditivos à ação tribológica são introduzidos para garantir a funcionalidade das superfícies e o tempo de vida dos equipamentos. Eles têm propriedades que permitem a eles atuar como anti-desgaste e redutores de atrito. Os três principais são os anti-desgaste, os modificadores de atrito e os espessamentos de polímero.

Os modificadores de atrito reduzem o atrito entre duas superfícies metálicas em movimento relativo. Com característica polar, esses aditivos são adsorvidos nas superfícies metálicas. O aditivo redutor de atrito mais utilizado é o ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC). Ele intervém no regime de lubrificação limite. Suas propriedades tribológicas se devem a sua capacidade de formar “folhas” de MoS₂ no contato. Sua ação se dá após sua adsorção nas superfícies, por decomposição térmica e triboquímica (GROSSIORD, 1999).

Os anti-desgaste lutam contra o desgaste adesivo e gripagem. Eles também intervêm no regime de lubrificação limite, e agem sobre a superfície formando um filme protetor (tribofilme). O aditivo anti-desgaste mais utilizados é o ditiofosfato de zinco (ZnDTP), utilizado há cinquenta anos. No início, utilizado como aditivo anti-oxidante, ele revelou ser um excelente aditivo anti-desgaste (SPIKES, 2004).

De todas as propriedades do óleo, a viscosidade é a mais importante porque as perdas por atrito e a espessura dos filmes dependem dela. A exigência de que o lubrificante deva ser eficiente em condições climáticas distintas, como em condições de

inverno e verão, levou à introdução de polímeros como aditivos conhecidos como melhoradores do índice de viscosidade (MIV).

Geralmente presentes em lubrificantes em quantidades importantes (6-7,5% mássica), os MIV's são polímeros de alto peso molecular, com o poder de aumentar seu espessamento com o aumento da temperatura, permitindo compensar a baixa da viscosidade do lubrificante base. Assim, o lubrificante se torna bastante viscoso e mantém um filme de espessura suficiente para proteger os componentes aquecidos. No frio, o fluido é pouco viscoso para garantir que ocorra o início do movimento sem risco de desgastar as peças em contato (MARGARETH, 2010).

Atualmente, no mercado de lubrificantes, existem os produtos multifuncionais que são originados pela mistura de óleos bases minerais e sintéticos a certa quantidade de aditivos cujas concentrações podem variar de 2% a mais de 25%. Como os aditivos têm a função de reforçar ou de conferir propriedades suplementares a óleos bases, a produção de lubrificantes multifuncionais não é evidente, haja vista que esse produto se dá a partir de uma formulação complexa que depende das propriedades do óleo base e das propriedades dos inúmeros aditivos que podem ser utilizados na mistura.

1.3 Uma alternativa: Nanolubrificantes

Como vimos anteriormente, o mercado de lubrificantes apresenta vasta gama de aditivos utilizados para completar as propriedades da base (óleo sem aditivos). A presença de elementos químicos nocivos nos aditivos comerciais tem induzido pesquisadores a estudarem novos materiais com o intuito de substituí-los, a fim de obedecer às normas de proteção ao meio ambiente, bem como de aumentar a eficiência e o tempo de vida útil dos lubrificantes. Dentre as alternativas, a utilização de nanomateriais como aditivos de lubrificantes vem se destacando consideravelmente.

Os nanomateriais se destacam justamente por possuírem dimensões nanométricas que permitem a eles atuar diretamente na área do contato. Cada qual com sua forma geométrica particular vem desempenhando reduções significativas nos parâmetros tribológicos de sistemas sob diversas configurações.

Fulerenos C₆₀

No inicio dos anos 80, muitos pesquisadores tentaram descobrir quais espécies de carbono se encontravam no espaço interestelar. Em 1985, Kroto et al. tentaram simular as condições de formação de aglomerados de carbono dentro das estrelas. Para isso, usaram um feixe de laser pulsado para vaporizar grafite em um plasma quente depois analisaram, por espectroscopia de massa, os fragmentos de carbono obtidos após o resfriamento do plasma. Em seguida, eles observaram além de moléculas contendo um número muito pequeno de átomos de carbono, um aglomerado formado por 60 átomos de carbono.

Eles postularam rapidamente que esse aglomerado era uma gaiola molecular fechada composta por carbono: C₆₀ (KROTO et al., 1985). Esta molécula C₆₀ possui uma geometria esférica que se assemelha a uma bola de futebol (Fig. 1.3), e foi nomeada de fulereno C₆₀.

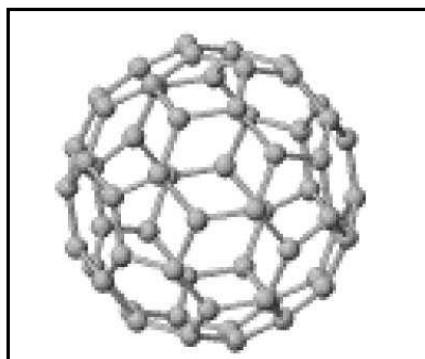


Figura 1. 3: Figura esquemática da estrutura molecular do fulereno C₆₀ (CHAUVEAU, 2010).

Os fulerenos não estão limitados ao carbono e podem ocorrer em outros compostos lamelares, tal como ocorre no WS₂ e no MoS₂. A Figura 1.4 mostra uma micrografia MET de uma estrutura fulereno do MoS₂ (IF-MoS₂) (TENNE, R., 2006).

Os fulerenos podem ser dissolvidos em solventes tais como tolueno e benzeno e são facilmente sublimados. A baixa energia superficial, a alta estabilidade química, a forma esférica, as fracas ligações intermoleculares e a capacidade de suporte de cargas

elevadas das moléculas C_{60} oferecem um potencial para várias aplicações mecânicas e tribológicas (BHUSHAN et al., 1993a).

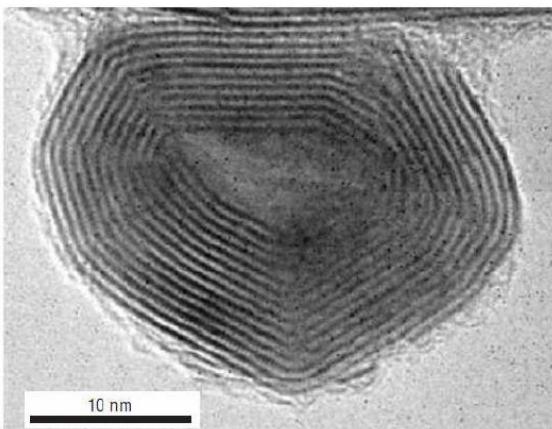


Figura 1. 4: Imagem MET da estrutura Fulereno do MoS_2 (TENNE, R., 2006).

Segundo Bhushan et al. ensaios tribológicos de pós de C_{60} contra uma esfera de aço sob uma pressão de contato de 200 MPa, apresentam coeficiente de atrito entre 0.11 e 0.18, valor o qual varia em função da temperatura do ensaio. O coeficiente de atrito mais baixo corresponde também a um desgaste mais baixo à temperatura elevada, 110°C. Este fenômeno é explicado pelo fato de que nesta temperatura a molécula de C_{60} pode criar um filme protetor (reduzindo o atrito e o desgaste) na interface do contato, mais facilmente do que a baixas temperaturas, sendo que, acima desta temperatura, a molécula pode oxidar (BHUSHAN et al., 1993a).

Em outro trabalho, Bhushan et al. mostram que a umidade influencia grandemente o valor do coeficiente de atrito. Para uma umidade de 80%, o coeficiente de atrito atinge o valor de 0.08. Em contra partida, ocorre uma redução do tempo de vida útil do fulereno.

Lojy-Pottuz et al. (2008) mostram que a adição de fulerenos ao óleo poli-alfa olefinas (PAO) permite lubrificar o contato. Um baixo coeficiente de atrito é obtido e tal comportamento é explicado devido à sinergia entre o PAO e os fulerenos, que contribui para a formação de um filme do tipo DLC com excelentes propriedades tribológicas.

Odonera et al. (2009) baseiam-se na simulação numérica de um contato ferro/ferro para atribuir as propriedades redutoras do atrito dos fulerenos à formação de carbonetos de ferro. Sob a pressão de contato, os fulerenos se destroem e formam uma

camada de carbono amorf. Sendo assim, uma reação química entre a superfície e a camada de carbono permite a formação de carboneto de ferro e, consequentemente, uma redução do coeficiente de atrito.

Os resultados de inúmeros estudos tribológicos sobre os fulerenos são contraditórios (BHUSHAN et al., 1993a). Alguns estudos mostram que os filmes de C₆₀ permitem uma redução do coeficiente de atrito, enquanto outros colocam em evidência a piora das propriedades tribológicas em relação ao carbono amorf (BHUSHAN et al., 1993b) e/ou diamante (SCHWARZ et al. 1997).

Nanotubos de Carbono (NTCs)

Os NTCs foram descobertos quase por acaso, em 1991, por Lijima, pesquisador japonês da Universidade de Tsukuba, ao estudar os produtos da evaporação do grafite sintetizado por arco elétrico. Esta técnica já era utilizada para sintetizar fibras de grafite. O que era novo, porém, era a ferramenta de caracterização: um poderoso microscópio eletrônico de transmissão. Particularmente, foi o desempenho preciso dessa ferramenta na época que permitiu a Lijima observar as estruturas tubulares de carbono com diâmetros próximos ao nanômetro: os nanotubos (Fig. 1.5).

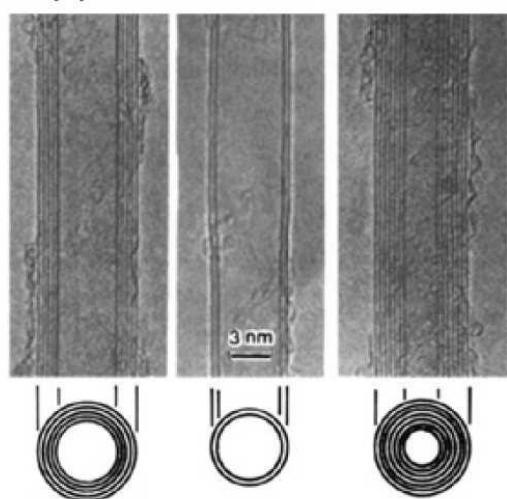


Figura 1. 5: Vista longitudinal de nanotubos de carbono multi-walls por imagens TEM (KUZNETSOV, 2006).

Estruturalmente, podemos ver um nanotubo como uma folha de grafeno enrolada sobre si de maneira a formar um tubo cujo diâmetro é da ordem de nanômetro (Fig. 1.6).

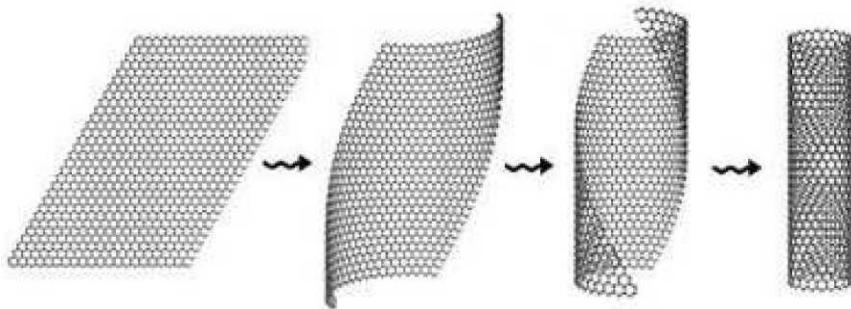


Figura 1. 6: Simulação do enrolamento da folha de grafeno resultando em um nanotubo de carbono (AMARA, 2005).

As principais aplicações de um nanotubo resultam essencialmente da combinação das características estruturais que conferem a eles propriedades eletrônicas, mecânicas ou químicas excepcionais (BAUGHMAN et al., 2002).

Recentemente, pesquisadores mostraram que os nanotubos de carbono possuem boas propriedades tribológicas (MARTIN; OHMAE, 2008). Atualmente, a maioria dos estudos realizados utilizam nanotubos como reforço de diferentes matrizes (TJONG, 2009):

- Matriz de alumínio (KESHRI et al., 2010; KIM, 2010).
- Matriz de níquel (SCHARF et al., 2009).
- Matriz de PTFE (HWANG et al., 2010).
- Compósitos carbono-carbono (HERBST et al., 2004).

Essas camadas de compósitos carregadas com nanotubos de carbono apresentam melhor resistência ao desgaste e coeficiente de atrito mais baixo.

Peng et al. (2007) e também Miyoshi et al. (2005), estudaram as propriedades tribológicas dos nanotubos como lubrificante sólido. Os nanotubos foram dispersos em um solvente e depois depositados por evaporação. Um baixo coeficiente de atrito $\leq 0,05$ foi observado e também a grande resistência ao desgaste. Essas boas propriedades são justificadas pela presença de nanotubos multicamadas que deslizam na zona do contato, resultando na diminuição da área de contato real e na redução do coeficiente de atrito.

Mylvaganam et al. (2009) discutem esta interpretação a partir de simulações numéricas do atrito entre uma ponta de diamante sobre uma camada de nanotubos de carbono. Um coeficiente de atrito da ordem de 0.01 é obtido. Este baixo atrito é atribuído à superfície lisa dos nanotubos de carbono e rejeita a hipótese dos nanotubos rolarem na interface do contato. Várias outras simulações numéricas foram realizadas para avaliar as propriedades mecânicas do nanotubos de carbono (VAN et al., 2000; LAMMERT, CRESPI, 2000).

A utilização de nanotubos de carbono como aditivos de óleo lubrificante foi estudada por Joly-Pottuz (2005) que investigou o desempenho tribológico de diferentes tipos de nanotubos (monocamadas, multicamadas, com e sem catalisador) dispersos em óleo base PAO, em contato tipo pino sobre plano, sob condições severas de atrito (regime limite de lubrificação). Estudos preliminares permitiram determinar ótima concentração da ordem de 1% em massa para os nanotubos monocamadas com catalisador (NI/Y-SWNT) e concentração muito baixa para os nanotubos única camada puros (SWNT), na qual os mesmos apresentam um desempenho tribológico interessante.

Os nanotubos monocamadas preparados a partir do catalisador Ni/Y apresentam propriedades tribológicas mais interessantes que os nanotubos monocamadas sem catalisador. Isto permite supor a participação do catalisador no mecanismo de lubrificação dos NTCs (MARTIN, 2008). À pressão elevada, os nanotubos multicamadas são mais eficazes que os monocamadas. Uma influência do número de camadas é evidenciada. Segundo, (CHEN et al., 2005), os nanotubos de carbono multicamadas dispersos no óleo permitem uma redução do coeficiente de atrito em 10% e do desgaste em 30% em relação ao óleo base puro.

Estudos mostram (CHEN et al., 2005) que quando os MWNTs (nanotubos de múltiplas camadas) são funcionalizados com ácido esteárico, a dispersão dos MWNTs é mais homogênea. Um excesso de ácido no óleo conduz à sua decomposição e aniquila o seu poder dispersante, resultando em atrito e desgaste elevados. Diante destas observações, Chen et al. (2005) mostram que a dispersão dos MWNTs é um parâmetro que influencia os resultados tribológicos.

Cebolas de carbono

As cebolas de carbono foram sintetizadas pela primeira vez por Ugarte em 1992 pela degradação de fuligem de carbono através do feixe de um microscópio eletrônico (UGARTE, 1992). As folhas de grafite se formam de inicio na superfície das nanopartículas (Fig. 1.7) e em seguida no centro.

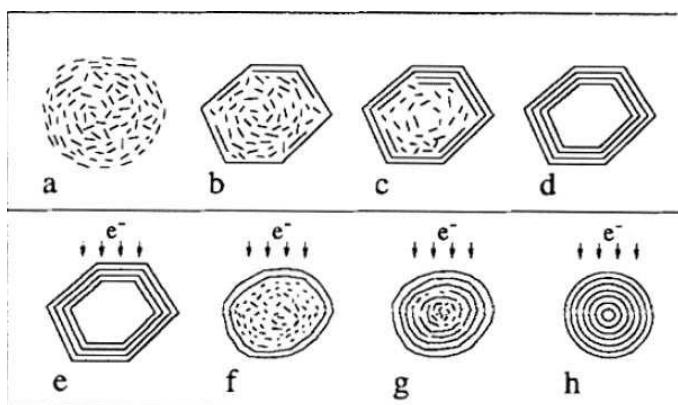


Figura 1. 7: Representação esquemática da síntese de cebolas de carbono segundo Ugarte. Formação de partículas de grafite (a-d) depois a transformação em cebolas de carbono sob a ação do feixe eletrônico (e-h) (UGARTE, 1995).

Várias teorias são consideradas e inúmeros estudos são realizados para melhor compreender a síntese e a estrutura das cebolas de carbono (UGARTE, 1995). Um interesse crescente pelas propriedades tribológicas das cebolas de carbono tem sido observado. Cizaire (2003) mostra que as cebolas de carbono reduzem o desgaste quando submetidas a condições severas de lubrificação: folhas de grafite são observadas nas partículas de desgaste (debris) depois do ensaio tribológico. Isto sugere que as cebolas se esfoliam entre as superfícies opostas.

Martin e Ohmae (2008) discutem a possibilidade de formação de folhas de grafeno dentro da zona de contato. Eles compararam as propriedades tribológicas do grafite e das folhas de grafeno, originadas da esfoliação das cebolas.

Joly-Pottuz (2005) mostra que a dispersão de cebolas no óleo permite reduzir o coeficiente de atrito para baixas concentrações, da ordem de 0,1% sob pressão de contato média de 1,12 GPa. Esta redução foi atribuída às boas propriedades tribológicas destas nanopartículas durante o atrito.

Joly-Pottuz et al. (2008) atribuem estas boas propriedades à estrutura das camadas de carbono, que apresentam diferenças significativas do espaçamento e densidade das camadas de carbono. O tribofilme formado apresentou em sua composição nanoestruturas de espécies semelhantes a algumas microestruturas observadas em meteoritos condritos como, por exemplo, nanopartículas de óxido de ferro de forma magnetita que podem desempenhar um papel na redução do coeficiente de atrito em regime limite de lubrificação.

Nanoflores

As Nanoflores (do inglês *Nanoflowers*) são nanoestruturas que possuem morfologia muito semelhante a uma flor (Fig. 1.9). Elas são sintetizadas por meio de rotas de sínteses diversas e apresentam diferentes composições, como: cobalto, dissulfeto de molibdênio, ouro, óxido de zinco, óxido de titânio, carbono, entre outros.

Yubao Li et al. (2003), na tentativa de desenvolver uma técnica simples de crescimento de nanotubos de MoS_2 alinhados, foram surpreendidos ao encontrar uma nanoflor (Fig. 1.8). Estas nanoflores foram obtidas por meio do aquecimento de um filme fino de MoO_2 sobre uma folha de molibdênio (pedaço quadrado de 10mm) em uma atmosfera de vapor de enxofre. As nanoflores com diâmetro de $2\mu\text{m}$ cresceram sobre as folhas com uma densidade de 1.5 a $2.0 \times 10^5/\text{mm}^2$. Cada pétala hexagonal apresentava de 100 a 300 nm de largura e vários nanômetros de espessura. Próximo às bordas das flores o número de camadas de pétalas diminuiu, gerando bordas muito finas, tipicamente menos do que 3nm de espessura.

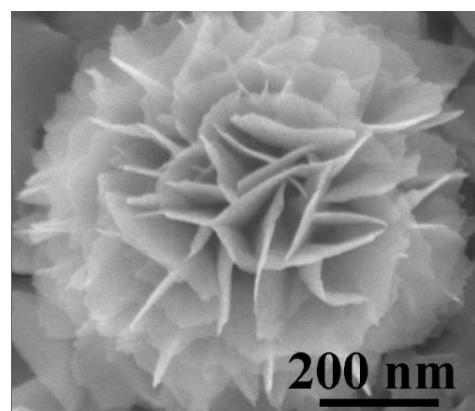


Figura 1. 8: Imagem MEV de uma nanoflor de MoS_2 (YUBAO, 2003).

Resultados preliminares mostraram que as nanoflores possuem excelentes propriedades óticas; há registro de ampla exploração na área de fotoemissão, na qual sua utilização como dispositivos nanoeletrônicos parece promissora.

Estudos que envolvem caracterização e crescimento dessas nanoestruturas veem se intensificando nos últimos anos, porém, há poucos registros na literatura envolvendo estudos do seu comportamento tribológico.

1.3.1 *O poder lubrificante do MoS₂*

O dissulfeto de molibdênio (MoS₂) pertence à classe de materiais conhecidos como compostos lamelares, podendo ser encontrado na fase mais comum (2H-MoS₂) que ocorre na natureza na forma de molibdenita.

Utilizado há bastante tempo em aplicações industriais com excelentes resultados, assim como os inúmeros materiais que possuem propriedades de lubrificantes sólidos, o dissulfeto de molibdênio também é de interesse tecnológico na redução do desgaste em circunstâncias em que a lubrificação líquida é impraticável, assim como em tecnologia espacial, vácuo ultra-alto e etc. (JOLY-POTTUZ et al., 2005).

- Propriedades Físicas do MoS₂

O dissulfeto de molibdênio é um sólido escuro, escorregadio e que, durante sua manipulação, provoca manchas difíceis de serem removidas. Ele existe em duas formas cristalinas: a romboédrica e a hexagonal, sendo a forma mais comum a hexagonal (Fig. 1.9).

Takahashi et al. (1991) mostraram que a transição da estrutura hexagonal para romboédrica pode estar associada a um deslizamento de 60° do plano (0001) dos átomos de enxofre. Esta evolução ocorre paralelamente ao plano de cisalhamento e é iniciada pela força de atrito. Isto pode ser uma explicação do fácil deslizamento dos compósitos lamelares.

O dissulfeto de molibdênio pode ser clivado como mica, e camadas finas de alguns centímetros quadrados podem ser separadas do cristal. Essas placas possuem aparências de folhas, mas são menos maleáveis.

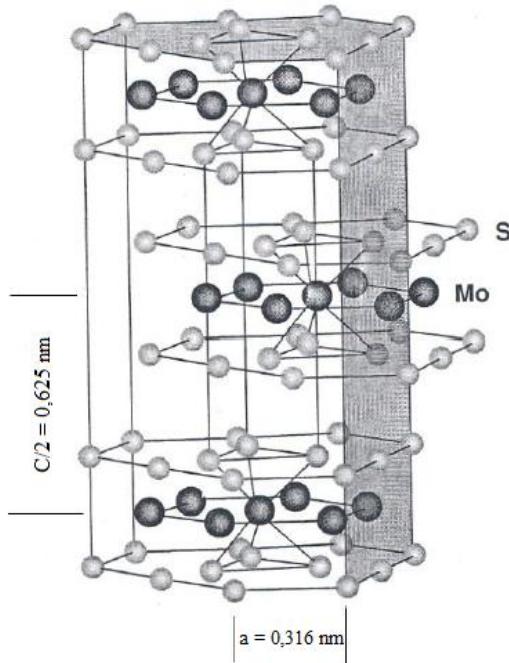


Figura 1. 9: Estrutura cristalográfica do MoS_2 .

Cada átomo de enxofre está equidistante de três átomos de molibdênio, e cada átomo de molibdênio está equidistante de seis átomos de enxofre, tendo espaçamento interatômico de $2,41 \pm 0,06$ Å (LANSDOW, 1999). Cada átomo de molibdênio está no centro de um prisma reto triangular de altura de $3,17 \pm 0,10$ Å e aresta do triângulo $3,16 \pm 0,02$ Å, em cujos vértices estão seis átomos de enxofre. A célula unitária possui os seguintes parâmetros de rede; $a = 3,16$ Å, $b = 3,16$ e $c = 12,30$ Å.

A distância entre as camadas adjacentes de enxofre é 3,49 Å, sendo maior que a espessura de uma lamela individual (3,17 Å), alguns autores atribuem a excelente clivagem basal do MoS_2 a esta grande distância entre os átomos de enxofre. Neste tipo de estrutura, os átomos em um mesmo plano, estão fortemente ligados por ligações covalentes, formando assim, uma camada rígida, porém fracamente ligadas entre si por ligações de Van der Waals.

As propriedades elétricas do dissulfeto de molibdênio têm mostrado serem interessantes e complexas. As influências da anisotropia, calor, luz, contaminante e intercalação tem mostrado estarem associadas com a região de propriedades de semicondutividade a supercondutividade.

- Propriedades Químicas

Em geral o dissulfeto de molibdênio é quimicamente muito inerte. Ele é resistente ao ataque de muitos ácidos. Enquanto muitos metais atacados por ácidos formam sais, o molibdênio não tem nenhuma tendência e o produto do ataque de ácidos é normalmente trióxido de molibdênio.

Além disso, o dissulfeto de molibdênio apresenta boa estabilidade térmica, e a presença de água tem considerável influência nas propriedades de lubrificação do dissulfeto de molibdênio.

Suas propriedades tribológicas diferenciam do grafite devido ao fato de seu coeficiente de atrito ser menor sob condições de alto vácuo do que na presença de vapor d'água. Sua estrutura lamelar, bem como suas boas propriedades antifrictionais, boa adesão e estabilidade térmica e química, permitem que esses materiais atuem em condições extremas de aquecimento ou de resfriamento.

- Propriedades lubrificantes

O dissulfeto de molibdênio adere facilmente a muitos substratos. Como resultado, quando o deslizamento inicia entre o MoS_2 e a superfície sólida, o fenômeno de adesão, e possivelmente o crescimento de junções, poderão ocorrer e uma força de atrito alta será gerada. Entretanto, quando as forças adesivas entre o dissulfeto de molibdênio e a superfície sólida são usualmente altas, as forças coesivas entre as lamelas do MoS_2 são baixas. Consequentemente, o coeficiente de atrito entre as lamelas será muito menor do que entre as lamelas e o substrato, e o cisalhamento iniciará preferencialmente entre as lamelas.

1.3.2 Nanopartículas IF: aditivos em potencial para óleos base

Metais de transição, que possuem propriedades de lubrificantes sólidos, tais como MoS_2 , WS_2 ou grafite, têm sido extensivamente estudados e usados por um longo tempo como aditivos de óleo lubrificante para reduzir o atrito e o desgaste de pares de deslizamento. Metais de transição da forma MX_2 ($\text{M} = \text{W, Mo}$; $\text{X} = \text{S, Se}$) tem estruturas lamelares características.

Dos inúmeros estudos realizados sobre lubrificantes sólidos como aditivos de óleos lubrificantes, foi concluído que a eficiência dos aditivos foi muito mais dependente do tamanho das partículas (BARTZ, 1971). Desse modo, o interesse em nanopartículas tem crescido rapidamente durante as últimas décadas. A dimensão nanométrica de tais partículas confere a elas características únicas que não podem ser obtidas nos materiais convencionais. Nos últimos anos, nanopartículas de metais de transição têm sido sintetizadas por métodos distintos.

Como exemplo de métodos encontrados na literatura, temos: a decomposição térmica (ZARK et al., 2000), sulfetização do molibdênio metálico ou do trióxido de molibdênio (MoO_3) (LI et al., 2006), deposição eletroquímica, deposição química por vapor (LI et al., 2004), sonoquímica (SKRABALAK; SUSLICK, 2005), a técnica por descarga em arco (MANISH; GEHAM 2000), solvotérmicos (ZHAN et al., 1998) e hidrotérmicos (TIAN et al., 2006).

Por causa de sua estrutura fechada semelhante aos fulerenos, essas espécies são conhecidas como nanopartículas *inorganic fullerene-like* (IF). As IF's são nanopartículas ocas de multicamadas (cerca de 15 camadas), sem ramificações, quase esféricas, altamente elásticas e quimicamente estáveis (SROLOVITZ et al., 1995). Todos esses fatores levam a conclusão de que a aplicação das IF's no campo da tribologia pode ser conveniente.

- Propriedades tribológicas de Nanopartículas-IF

A utilização de nanopartículas IF como lubrificantes sólidos é um assunto relativamente novo e muitos trabalhos têm sido publicados sobre seu comportamento como aditivo de óleo lubrificante. Felizmente, a forma única das IF's leva a supor que essas nanopartículas podem atuar como minúsculas esferas de rolamento no contato e facilitar o movimento relativo entre as duas superfícies em contato, diminuindo o atrito e o desgaste.

Uma investigação das propriedades tribológicas de 2H-WS₂ e IF-WS₂ sobre condições de operações severas com carga e velocidade altas foi descrita por alguns autores. Os autores (HUANG et al., 2005), (MARTIN; OHMAE, 2008) sugerem que a forma esférica das IF-WS₂ (que permite a elas atuarem como esferas de rolamento

microscópicas) e a ausência de ligações pendentes (aumentando sua inércia química) podem ser a razão para o bom comportamento desses materiais.

A Figura 1.10 ilustra os mecanismos envolvidos no processo de lubrificação por meio das nanopartículas. As nanopartículas penetrariam no contato durante o movimento relativo entre as superfícies e atuariam como microesferas de rolamento. Durante o deslizamento, ocorreria exfoliação ou delaminação das mesmas sendo adsorvidas na superfície do contato formando um tribofilme que, por fim, reduziria o contato entre as asperidades e, consequentemente, o atrito e o desgaste dos materiais (MARTIN; OHMAE, 2008).

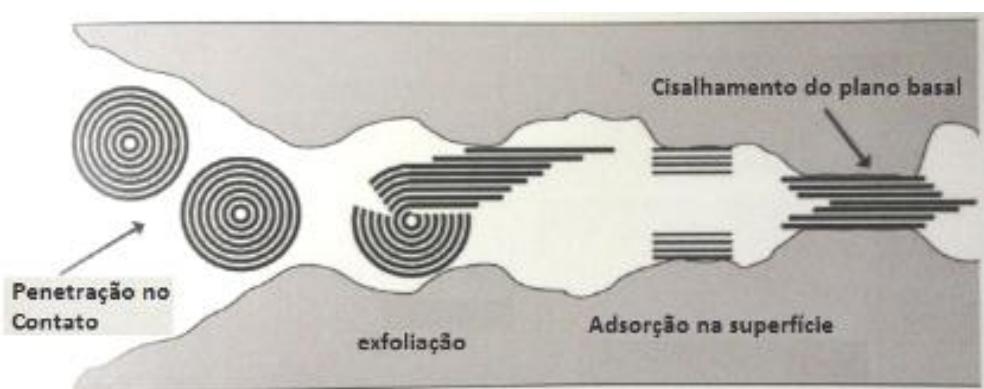


Figura 1. 10: Desenho esquemático dos efeitos das nanopartículas no contato, segundo alguns autores (MARTIN; OHMAE, 2008).

Estudos das nanopartículas IF-WS₂, confinadas entre duas superfícies de mica, sob cargas e velocidade de deslizamento ultrabaixas, concluíram que a delaminação induzida pelo atrito e a transferência de material (IF's) nas superfícies de mica iniciam um papel importante neste caso. Tal delaminação ou exfoliação de IF-WS₂ foi analisada teoricamente por Schwarz et al. (2000) usando uma aproximação baseada na teoria da elasticidade, em que foi mostrado causarem as interações de Van der Waals forte adesão ao substrato, que favorece o desprendimento das camadas delaminadas nas superfícies de mica e resulta na diminuição do atrito e do desgaste entre as superfícies.

As revisões na literatura revelam que vários aspectos tribológicos de IF ainda não são completamente entendidos e em fato sempre contraditórios (RAPOPORT et al., 2005). Isto inclui, por exemplo, a região de condições de operação na qual IF's são mais efetivas (JOLY-POTTUZ et al., 2005), os parâmetros de operação que afetam a

performance das IF's (MOSHKOVITH et al., 2006), e o mecanismo tribológico envolvido na lubrificação com as IF's.

Foi mostrado recentemente que, sob muitas condições de contato, quando a separação entre as superfícies em contato é menor do que o tamanho das nanopartículas, nenhum efeito das nanopartículas IF's é observado no coeficiente de atrito para teste do tipo esfera sobre disco (RAPORT et al. 2005). Parece, portanto, que nem todas as configurações de carregamento permitem que as nanopartículas IF's exibam inteiramente sua eficácia. Em particular, a cunha na entrada do contato limita o abastecimento de nanopartículas na interface do contato. Entretanto, durante o teste, as IF's são gradualmente delaminadas, gerando folhas nanométricas, melhorando o fornecimento do lubrificante sólido para a zona de contato. Portanto, a configuração do carregamento é um dos fatores que desempenha papel fundamental na eficiência da lubrificação pelas nanopartículas IF's.

Particularmente, L.Rapoport e colaboradores (2003) investigaram as propriedades tribológicas de materiais sinterizados no regime de lubrificação sólida, impregnados com nanopartículas de WS_2 dispersas em óleo, cujos resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos quando os mesmos utilizaram revestimentos comerciais de WS_2 (2H). As amostras sinterizadas utilizadas nos experimentos eram de bronze-grafite, ferro-grafite e ferro-níquel-grafite. O teste tribológico utilizado foi de bloco sobre anel sob variações de cargas e velocidades de deslizamento.

Importantes resultados obtidos mostram que realmente o desgaste e o atrito de materiais sinterizados impregnados com nanopartículas de WS_2 foram reduzidos melhorando assim o comportamento tribológico destes materiais. Além disso, o confinamento das IF's nos poros da matriz proporcionou um fornecimento gradual de nanopartículas diminuindo assim a área de contato e a formação de sulcos nas superfícies de deslizamento. Estes resultados mostram a viabilidade de utilizar nanopartículas de WS_2 como aditivos de lubrificantes fluidos com a finalidade de melhorar as propriedades tribológicas de materiais sinterizados.

Huang et al. (2005) fizeram um estudo do coeficiente de atrito e do desgaste para dois tipos de dispersões em óleo parafínico. Na primeira dispersão foram utilizadas nanopartículas de IF- MoS_2 com diâmetros entre 70 e 120 nm. Já para a segunda

dispersão foram utilizadas partículas de dissulfeto de molibdênio com estrutura hexagonal com tamanho médio de 500 nm. Para melhorar a estabilização das partículas no óleo, o autor utilizou 1% em peso de um agente dispersante chamado monooleato de sorbitol (*sorbitol monooleate*). Para medir o atrito e o desgaste, o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- Tribômetro: Four-ball MMW-1
- Rotação = 1450 rpm; Carga Constante = 294N; Pressão: 1,6 GPa; $t = 30$ min.
- Material: esferas de aço com diâmetro de 12,7 mm e dureza de 61 HRC

A Figura 1.11 mostra um gráfico do desgaste em função da concentração de partículas para as dispersões de IF-MoS₂ e de 2H-MoS₂. É possível observar um decréscimo no desgaste de ambas as dispersões com o aumento da concentração de partículas. Porém, a amostra com nanopartículas de IF-MoS₂ apresenta um desgaste um pouco menor do que a amostra 2H-MoS₂. O objetivo desse ensaio é definir a melhor concentração de partículas a ser utilizada nos outros ensaios, que no caso do óleo parafínico é de 2% em peso.

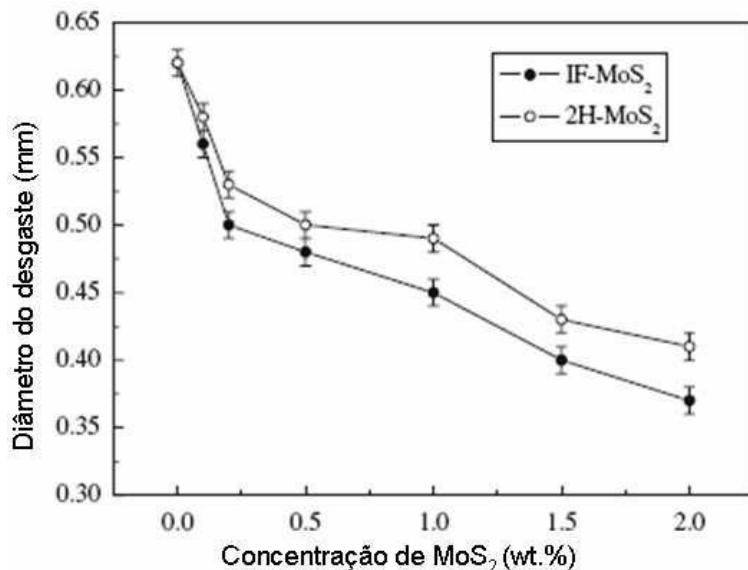


Figura 1. 11: O efeito da concentração de IF-MoS₂ e 2H-MoS₂ sobre o desgaste (HUANG et al., 2005).

A Figura 1.12 mostra o gráfico do desgaste em função do tempo para as amostras IFMoS₂ em óleo, 2H-MoS₂ em óleo e o óleo parafínico puro.

A concentração de partícula utilizada para aditivar o óleo foi de 2,0 % em peso para ambas as partículas. Pode-se observar que o óleo aditivado com nanopartículas de IF-MoS₂ apresenta menor diâmetro de desgaste (0,36 mm) em relação ao óleo aditivado com 2H-MoS₂ (0,45 mm) e o óleo puro (0,63 mm).

A Figura 1.13 mostra o gráfico do coeficiente de atrito em função do tempo para as amostras IF-MoS₂ em óleo, 2H-MoS₂ em óleo e o óleo parafínico puro.

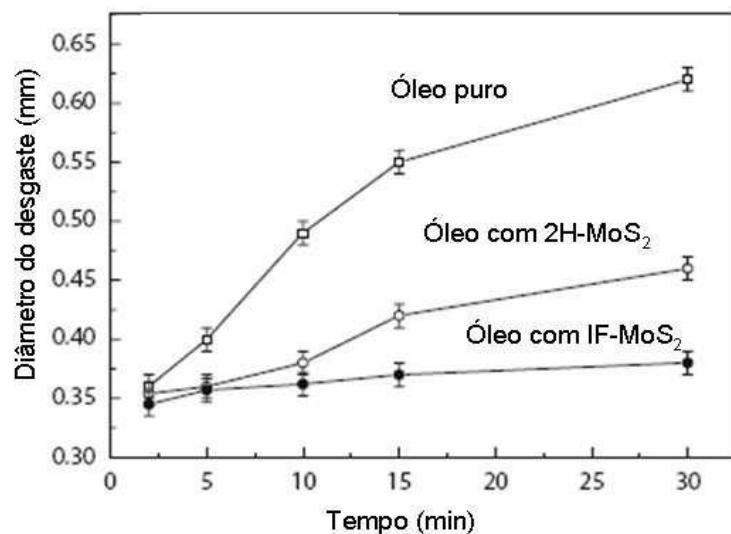


Figura 1. 12: Desgaste em função do tempo para as dispersões com 2% em peso IF-MoS₂ e 2H-MoS₂ comparadas com o óleo parafínico puro (HUANG et al., 2005).

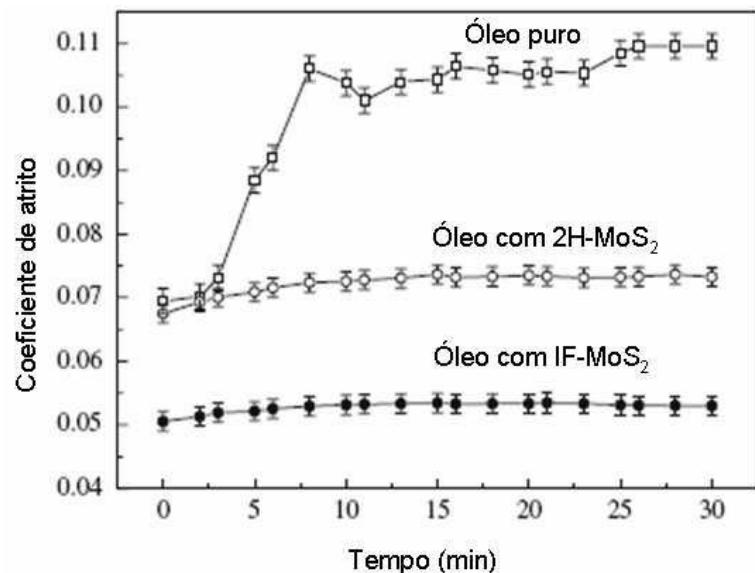


Figura 1. 13: Coeficiente de atrito em função do tempo para as dispersões com 2% em peso de IF-MoS₂ e 2H-MoS₂ comparadas com o óleo parafínico puro (HUANG et al., 2005).

Observa-se que o óleo aditivado com nanopartículas de IF-MoS₂ apresenta menor coeficiente de atrito (0,05) em relação ao óleo aditivado com 2H-MoS₂ (0,07) e o óleo puro (0,11). Pode-se concluir que a adição de nanopartículas de MoS₂ apresenta um coeficiente de atrito 2,2 vezes menor do que em relação ao óleo parafínico puro, o que comprova a eficiências das nanopartículas como lubrificante sólido.

Cizaire et al. (2002) avaliaram o comportamento tribológico de partículas de IF-MoS₂ e 2H-MoS₂ dispersas em dois tipos de óleos, um mineral (150NS) e o outro sintético (PAO). Para as partículas de IF-MoS₂, com diâmetros entre 15 e 60 nm, foram preparadas duas dispersões: a primeira em óleo mineral com 2% em peso e a segunda em óleo sintético (PAO) com 1% em peso. Para as partículas de 2H-MoS₂ foi preparada uma dispersão em óleo mineral (150NS) com 2% em peso. Para medir o atrito, o autor utilizou o seguinte sistema tribológico:

- Tribômetro: pino sobre plano
- Velocidade de 1,7 mm/s, em atmosfera ambiente e pressão de 1100 MPa

A Figura 1.14 mostra um gráfico do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para: o óleo mineral (150NS) sem aditivo, o óleo sintético (PAO) sem aditivo, o óleo mineral (150NS) aditivado com 2% em peso de partículas de IF-MoS₂, o óleo sintético (PAO) aditivado com 1% em peso de partículas de IF-MoS₂ e o óleo mineral (150NS) aditivado com 2% em peso de partículas de 2H-MoS₂.

Pode-se observar que o óleo mineral (150NS) aditivado com nanopartículas de IF-MoS₂ apresenta o menor coeficiente de atrito (0,036) em relação ao óleo aditivado com 2H-MoS₂ (0,062) e o óleo puro (0,110). Observa-se também que o óleo sintético (PAO) aditivado com nanopartículas de IF-MoS₂ apresenta coeficiente de atrito (0,045) menor do que o óleo sintético (PAO) puro (0,100). Concluiu-se que a adição de nanopartículas de IF-MoS₂ apresenta um coeficiente de atrito 3,0 vezes menor do que em relação ao óleo mineral (150NS) puro.

Já para o óleo sintético (PAO), a adição de nanopartículas de IF-MoS₂ apresenta um coeficiente de atrito 2,2 vezes menor do que em relação ao óleo sintético (PAO) puro. O autor não apresentou resultados do óleo sintético (PAO) aditivado com partículas de 2H-MoS₂.

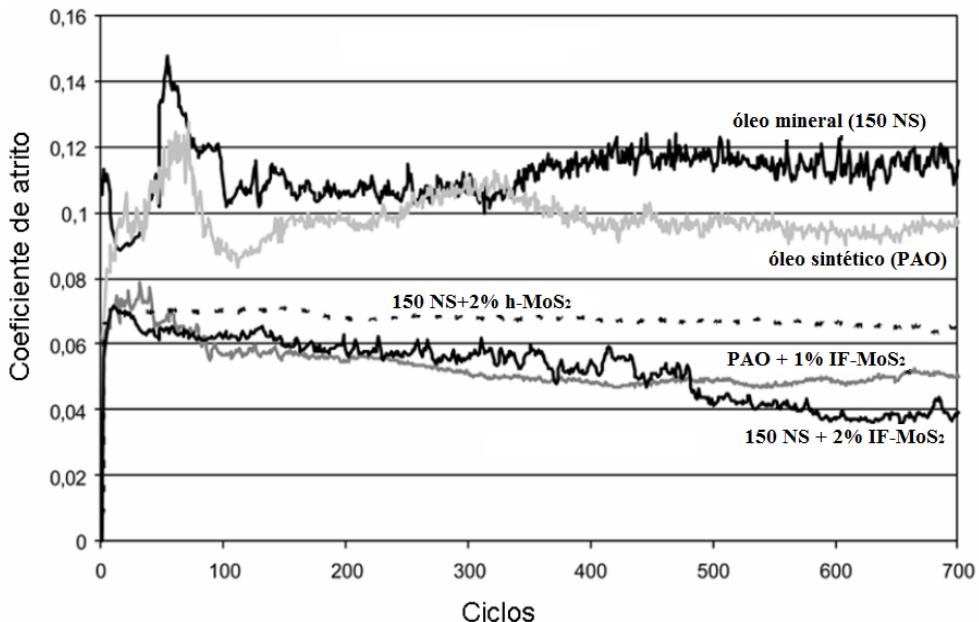


Figura 1. 14: Gráfico do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para: o óleo mineral (150NS) e sintético (PAO) sem aditivos; o óleo mineral + 2% IF-MoS₂; o óleo sintético + 1% IF-MoS₂ e o óleo mineral + 2% 2H-MoS₂ (CIZAIRE et al., 2002).

1.3.3 Reologia dos coloides: problemática industrial

A substituição dos aditivos de lubrificação atuais pelas nanopartículas apresenta dificuldades a serem exploradas. O problema maior é devido à instabilidade das dispersões coloidais. Uma dispersão coloidal (coloide) é uma mistura heterogênea de pelo menos duas fases diferentes, em que uma das fases, fase dispersa (sólido, líquido ou gás), é misturada a uma fase contínua denominada meio de dispersão que pode também ser sólido, líquido ou gasoso (MIGUEL; LAUDEMIR, 1999).

Geralmente, nanopartículas tendem a se aglomerar formando grandes agregados ($>1\mu\text{m}$) que são constituídos de 100 a 1000 unidades. (RAPORT et al., 2007). No caso das nanopartículas IF-WS₂ (IF-MoS₂), sua superfície é terminada por átomos de enxofre inteiramente ligados, sugerindo que a interação efetiva entre as nanopartículas é puramente do tipo Van der Walls. Contudo, defeitos e deformações induzidas pela curvatura da superfície conduzem a uma adesão muito forte e complexa entre as nanopartículas e os aglomerados.

Por meio de testes tribológicos sob configuração esfera sobre plano, foi mostrado que o tamanho dos agregados e sua distribuição determinam a penetração e a

captura das nanopartículas na interface do contato (MOSHKOVICH et al., 2006). Grandes agregados na entrada da zona de contato limitam a penetração de lubrificante sólido e podem até mesmo impedir a acessibilidade do lubrificante fluido na zona de contato. Consequentemente, sob alta pressão, o filme de lubrificante fluido é comprimido fora da área de contato com consequências indesejáveis nos parâmetros tribológicos. Todavia, a reprodutibilidade dos dados tribológicos parece ser dependente da habilidade em dispersar as nanopartículas no lubrificante fluido e também do tamanho das nanopartículas.

Em outro estudo, Moshkovish et al. (2006) avaliaram o efeito do tempo de mistura das nanopartículas IF-WS₂ em óleo parafínico no tamanho dos agregados e sua influência no atrito e no desgaste do par em contato. Os autores mostraram que a fração de agregados pequenos aumentou enquanto a de agregados grande diminuiu com o aumento do tempo de mistura (Fig. 1.15).

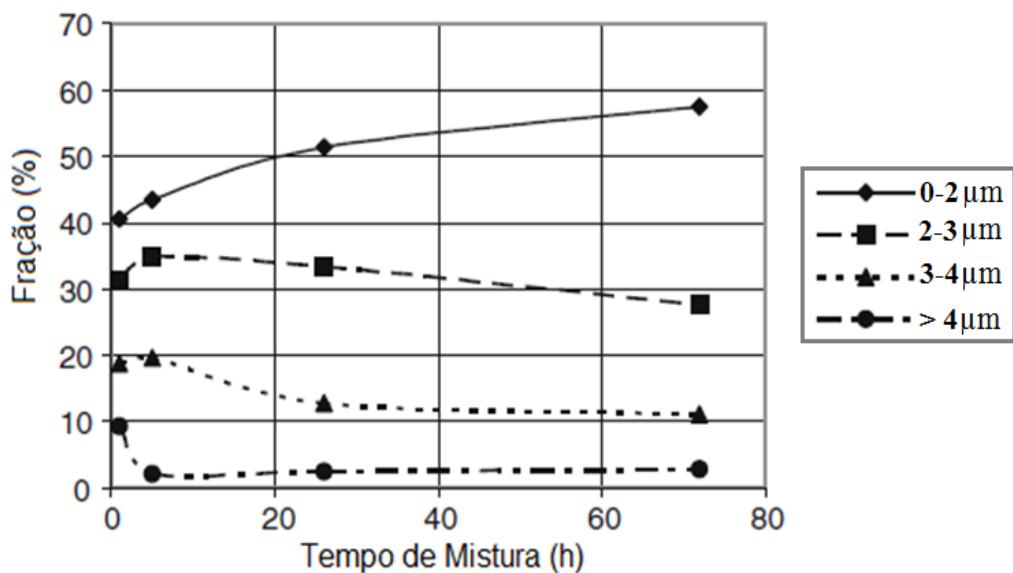


Figura 1. 15: Mudança na fração de agregados de IF's no óleo com o tempo de mistura (MOSHKOVISH et al., 2006).

Pôde ser visto que a fração de agregados pequenos ($< 2\mu\text{m}$) aumentou, alcançando valores acima de 60% com o aumento do tempo de mistura, e a fração de agregados maiores que $4\mu\text{m}$ diminuiu significativamente ao final do teste.

A avaliação do efeito do tempo de mistura nas propriedades tribológicas mostra que os testes realizados com a solução sobre curto tempo de mistura (0.5-1h), quando as

nanopartículas são encontradas no estado de aglomerados, apresenta valor de coeficiente de atrito médio de 0.2 e baixa resistência elétrica (Fig. 1.16-a).

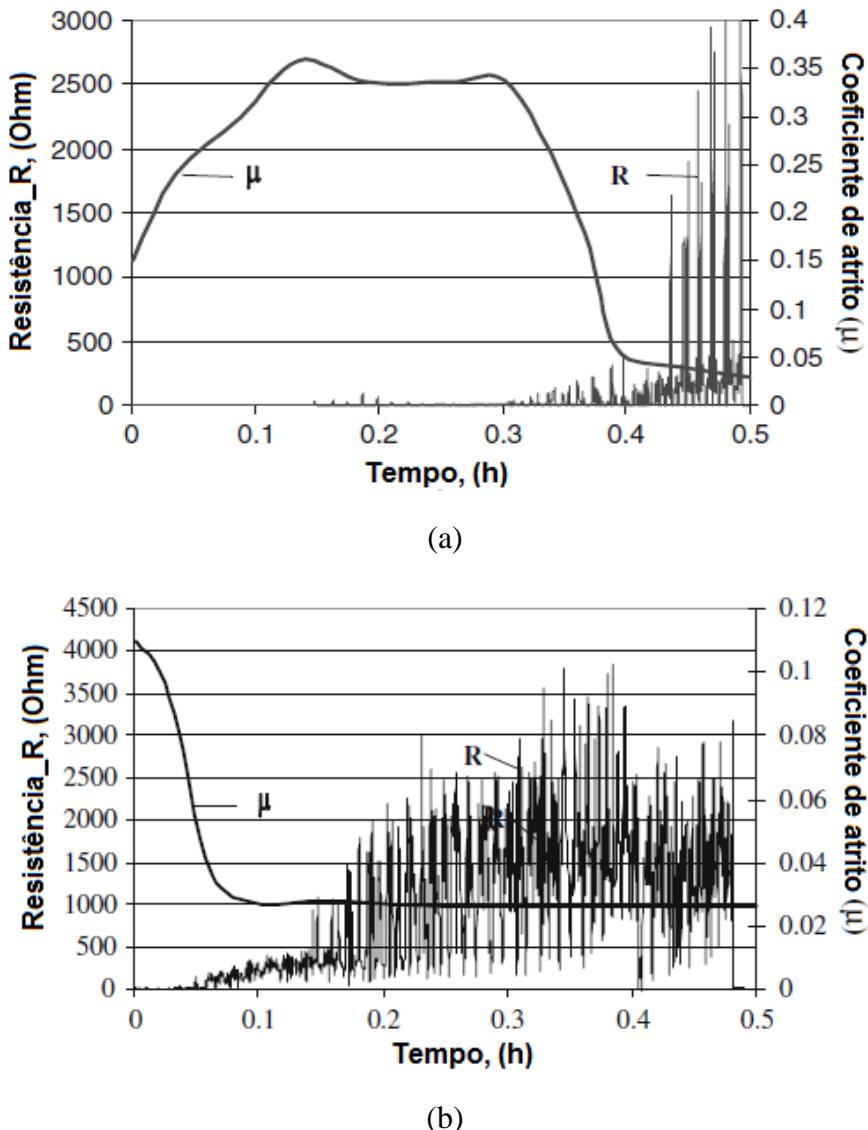


Figura 1. 16: Comportamento típico do atrito do par lubrificado com óleo+IF-WS₂ depois do tempo de mistura (a) curto (0.5-1h) e (b) longo (> 10h) (MOSHKOVISH et al., 2006).

E quando as nanopartículas se encontram bem distribuídas no óleo, depois de longo tempo de mistura (> 10h), observa-se a diminuição do coeficiente de atrito de 0.1 para aproximadamente 0.03 nos primeiros minutos, permanecendo constante ao longo do teste (Fig. 1.16-b). Concluiu-se então, que o efeito das nanopartículas IF's é

determinado pela probabilidade de penetração dos nanomateriais na interface do contato. Diminuindo o tamanho dos aglomerados, aumenta-se a probabilidade de penetração dos nanomateriais na interface e diminui consideravelmente o coeficiente de atrito.

Problemas de alimentação do contato tribológico foram relatados por L. Joly. Segundo a autora, a utilização de dispersantes pode atenuar esse fenômeno de alimentação do contato, no entanto, ele perturba o estudo das propriedades intrínsecas das nanopartículas (JOLY-POTTUZ, 2005). Diante dessa observação, optou-se por estudar, no atual trabalho, a dispersão sem dispersante para evitar a interferência entre os dispersantes químicos e as propriedades tribológicas das nanopartículas. Isso permite sondar precisamente as propriedades intrínsecas de lubrificação das nanopartículas.

1.4 Compósitos Autolubrificantes: Uma solução promissora

Nas últimas décadas, tem-se registrado o surgimento de diversos materiais lubrificantes sólidos, tais como: filmes finos compostos por lubrificantes sólidos obtidos por deposição química e/ou física a vapor (DONNET; ERDEMIR, 2004), revestimentos multicomponentes, compósitos multicamadas (VEPREK, 2004) e compósitos autolubrificantes obtidos pela técnica de moldagem de pós por injeção (MIM) (GERMAN; BOSE, 1997), ao qual será dada maior ênfase neste trabalho.

1.4.1 Compósitos metálicos contendo partículas de segunda fase incorporadas em seu volume

O termo compósito refere-se ao material que possui pelo menos dois componentes quimicamente distintos e insolúveis (ou pelo menos possuem solubilidade muito baixa entre si). A prática de incorporação de uma fase de lubrificante sólido dispersa em uma matriz metálica não é nova na área de materiais; esses componentes têm sido utilizados há décadas em diversas aplicações de engenharia.

Entretanto, o grande desafio no uso desses materiais é sua limitação devido a sua baixa propriedade mecânica e à baixa resistência ao desgaste. Com o desenvolvimento da técnica de moldagem de pós por injeção, a possibilidade de utilizar pós com

dimensões reduzidas e temperaturas de sinterização elevadas permite a obtenção de componentes com nível de porosidade muito baixo, melhorando, com isto, suas propriedades mecânicas. Além disso, essa técnica permite a produção de componentes com alta complexidade geométrica e com pequenas dimensões (GERMAN; BOSE, 1997).

O princípio básico da técnica de moldagem de pós por injeção (*Metal Injection Moulding_MIM*), desenvolvida na década de vinte, está relacionado a duas técnicas industrialmente consolidadas: a injeção de polímeros e a metalurgia do pó convencional.

Esta técnica por sua vez, divide-se em quatro etapas (Fig. 1.17):

- 1^a Etapa: Mistura do ligante ao pó
- 2^a Etapa: Moldagem por injeção
- 3^a Etapa: Retirada do ligante
- 4^a Etapa: Sinterização.

A etapa de mistura do pó ao ligante se dá pela mistura física do pó metálico com o ligante, ou aglutinante, resultando na carga injetável.

A quantidade de pó e ligante na mistura é muito importante e se faz necessário selecionar o pó e o sistema ligante de forma a obedecer a uma relação pó/ligante ótima, pois uma pequena quantidade de ligante implica aumento na viscosidade da massa dificultando a moldagem do componente.

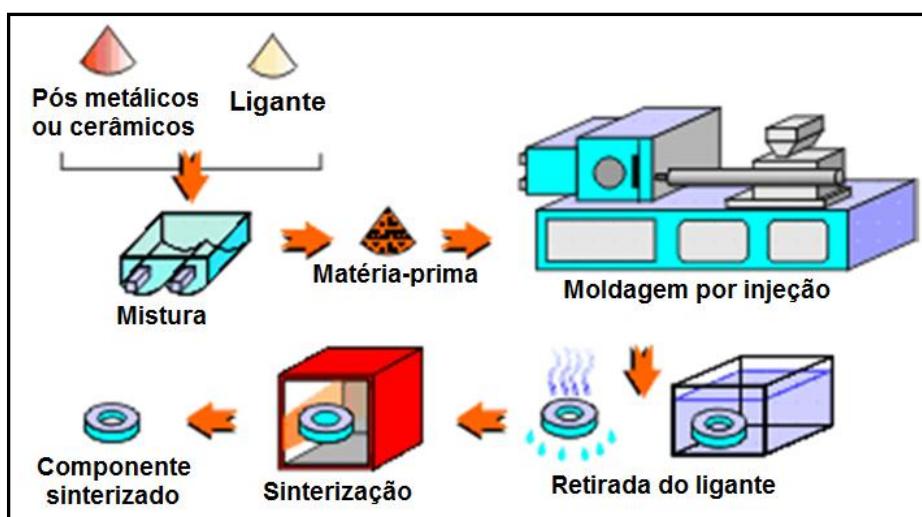


Figura 1. 17: Esquema ilustrativo das etapas envolvidas no processo de Moldagem de Pós por Injeção.

Por outro lado, o excesso de ligante resulta em um tempo maior para a remoção do mesmo, maior retração dimensional durante a sinterização e, durante a moldagem, o ligante pode se separar do pó, resultando em possíveis problemas de controle dimensional.

Uma vez obtida a carga injetável por meio da escolha sistemática dos pós (tamanho, forma, microestrutura, composição química e custo) e do ligante, é feita a etapa de moldagem. Nessa etapa, o ligante presente na carga injetável serve como veículo temporário, permitindo a injeção homogênea do pó dentro de uma forma desejada. A injeção é influenciada pelas propriedades reológicas da carga, como principalmente a viscosidade, a elasticidade e a plasticidade. A moldagem é realizada usando-se equipamentos de moldagem por injeção, que comprimem o material até as cavidades serem preenchidas por meio do controle da pressão e da velocidade do fluxo.

Na etapa de retirada do ligante, deve-se garantir a integridade estrutural do componente moldado. Portanto, é necessário que a remoção do ligante seja realizada sem afetar a forma final da peça, este processo é delicado já que o ligante sustenta a união das partículas de pó, determinando o sucesso ou o insucesso da peça final.

Algumas técnicas são utilizadas para a remoção do ligante, sendo essas divididas em métodos térmicos e químicos (por solvente). A extração térmica envolve o aquecimento do componente moldado, no qual a energia térmica é transferida aos componentes do sistema ligante, promovendo uma ativação tal que conduza ao rompimento das cadeias poliméricas. Este processo é lento o que o torna pouco atrativo do ponto de vista industrial. Para acelerar e torná-lo mais atrativo, utilizam-se além da energia térmica, atmosferas adequadas que possam reagir com os compostos orgânicos ou poliméricos, de forma a eliminá-los mais rapidamente. Outro processo térmico, recente utilizado na remoção de ligantes, é a extração assistida por plasma (PADS – *Plasma Assisted Debinding and Sintering*) desenvolvida em 1997 pelo Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina em cooperação com a *Lupatech S.A- Divisão Steelinject*, e que por sua vez foi utilizada na fabricação dos aços sinterizados estudados no atual trabalho.

A etapa de extração térmica do ligante é realizada juntamente com a sinterização em um único ciclo dentro de um reator por meio do processo PADS. Os componentes moldados por injeção são posicionados sobre um eletrodo, ficando expostos ao

bombardeamento das espécies presentes no plasma de hidrogênio. Esse bombardeamento a que o componente moldado fica sujeito promove um aquecimento gerado pela transferência de energia cinética por colisão inelástica. Devido a esta colisão, a energia cinética das espécies é transferida para o polímero remanescente, quebrando as cadeias poliméricas, eliminando assim o sistema ligante.

Após a extração do sistema ligante, o material moldado encontra-se frágil e poroso; sendo necessário que o mesmo seja submetido à etapa de sinterização quando serão obtidas as propriedades mecânicas. Nessa etapa, ocorre o transporte de matéria ativado termicamente, ocasionando diminuição da superfície específica livre, pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume e alteração da geometria dos poros.

1.4.2 Propriedades lubrificantes já conhecidas do grafite

O grafite é a forma do carbono termodinamicamente estável à temperatura e à pressão ambiente. Sob a forma cristalizada, sua estrutura é lamelar (Fig. 1.18), constituída de um empilhamento de planos denominados grafenos.

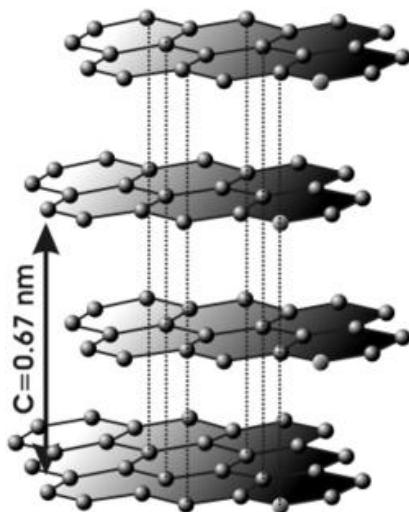


Figura 1. 18: Estrutura atômica do grafite.

Cada plano é constituído de um conjunto hexagonal bidimensional de átomos de carbono. A distância carbono-carbono 1,42 Å e interplanar é 3,35 Å. No plano de grafenos, os átomos de carbono são hibridizados sp^2 e formam ligações químicas covalentes. Esses planos são fracamente ligados entre si, o que explica sua excelente

propriedade lubrificante. A energia de ligação entre os átomos de carbono é elevada, da ordem de 310kJ/mol ou 0,32 eV/átomo.

O grafite perfeitamente cristalizado não existe na natureza. No estado natural, ele é constituído de um arranjo de microcristais no qual os planos de grafeno são orientados mais ou menos aleatoriamente.

As propriedades tribológicas do grafite são estudadas desde 1950 (SAVAGE, 1948). Spreadborough (1962) estudou as propriedades lubrificantes de amostras de grafite. Ele mostrou que o grafite lubrifica melhor em atmosfera úmida. Esse fenômeno é devido à adsorção de água entre as folhas (lamelas) de grafeno que reduz as forças de ligação interlamelares.

Como a ligação interlamelar do grafite se dá por meio de interações fracas de Van der Waals, o cisalhamento das mesmas é favorecido, o que concede ao grafite excelentes propriedades lubrificantes. Dessa maneira, o grafite tem sido utilizado há anos como lubrificante sólido.

1.4.3 Cinética de formação do nódulo de Grafita a partir da dissociação do precursor SiC.

Durante o processo de fabricação dos aços sinterizados autolubrificantes a seco, via moldagem de pós por injeção, na etapa de preparação da massa de injeção, o carboneto de silício (SiC) é introduzido no material na forma de partículas. Após a retirada do ligante via PADS o material é submetido à sinterização, etapa na qual ocorre a dissociação do carboneto de silício, resultando na geração de nódulos de grafita no volume do aço sinterizado.

Inicialmente a matriz ferrosa é predominantemente perlítica. Durante a sinterização, as partículas de SiC são ativadas termicamente dando início ao processo de dissociação. Na fase inicial, os átomos de silício (Si) e os átomos de carbono (C), gerados da dissociação, entram em solução sólida na matriz ferrosa (BINDER, 2009). No entanto, o contínuo enriquecimento da matriz ferrosa, com Si em torno da partícula de SiC, leva à estabilização da estrutura cúbica de corpo centrado (ferrita). Essa, por sua vez, ocorre com aproximadamente 2,15% em massa de silício (ou 4,4% atômico) como pode ser visto no diagrama de equilíbrio Fe-Si (Fig. 1.19). Por outro lado, a solubilidade de átomos de carbono na fase ferrita do ferro é muito baixa, (~0,022% em massa), como

pode ser visto no diagrama de Fe-C (Fig. 1.20), o que resulta na redução drástica da dissolução do carbono na matriz.

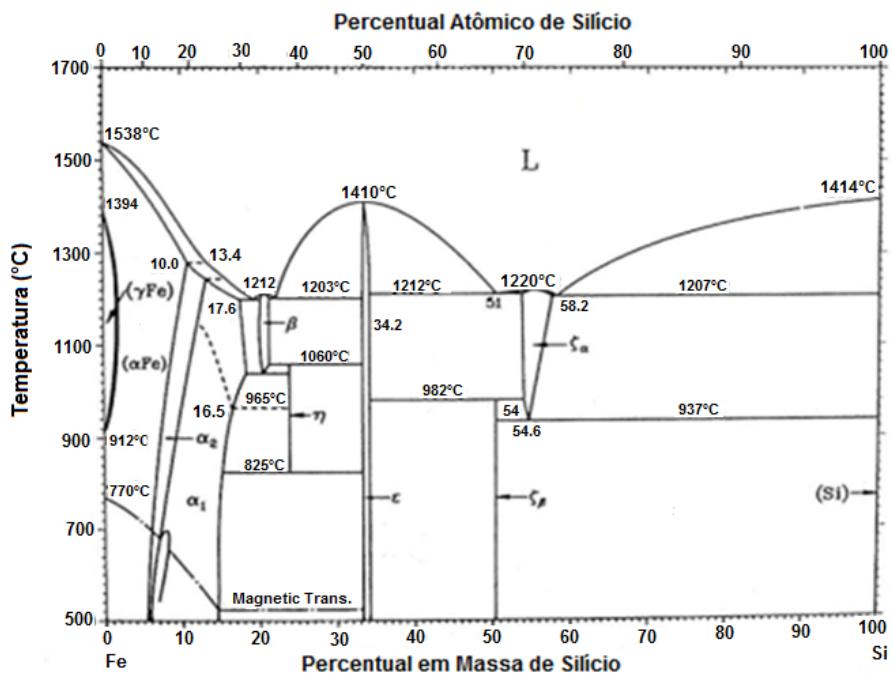


Figura 1.19: Diagrama de equilíbrio Fe-Si.

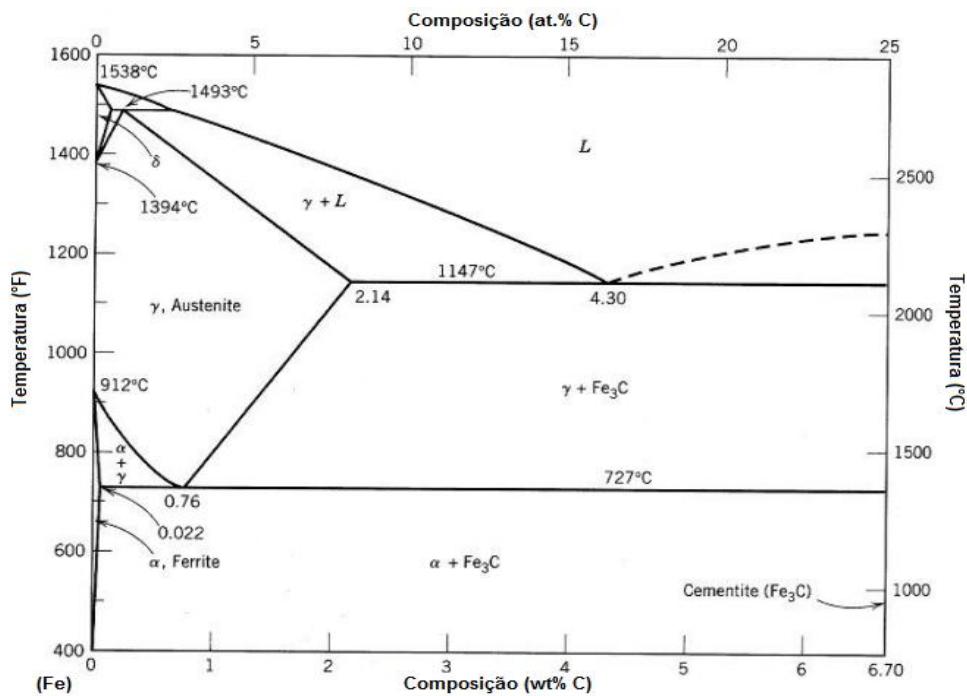


Figura 1.20: Diagrama de fase Fe-C.

A dissolução do silício, em contrapartida, é mantida, pois a solubilidade de Si no ferro α é elevada (Fig. 1.19). A partir deste momento, o carbono, liberado em consequência da dissociação do carboneto, forma nódulos de grafita, os quais se encontram envolvidos por uma camada de ferro α , embora o restante da matriz possa continuar apresentando a fase γ como mostrado na Fig. 1.21.

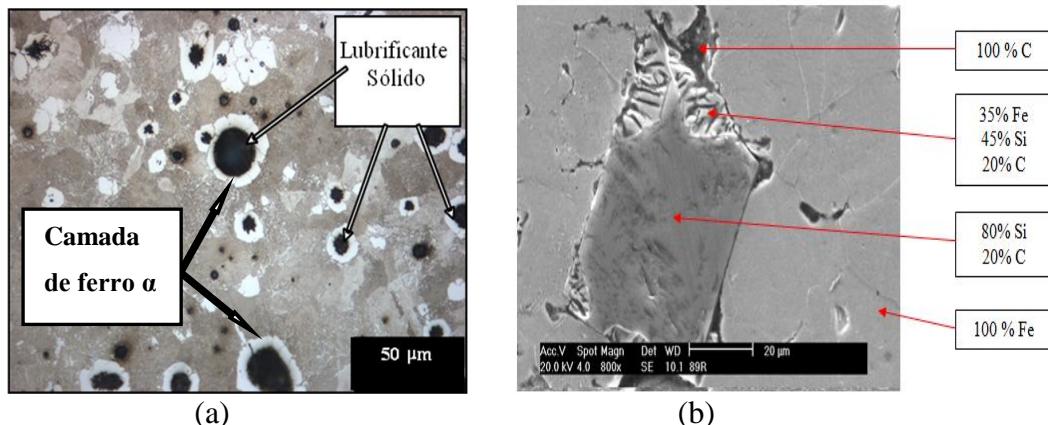


Figura 1. 21: (a) Anel ferrítico formado ao redor dos nódulos de grafita formados durante a sinterização e (b) partícula de SiC parcialmente dissociada da liga com 3% SiC em sua composição (BINDER, 2009).

Análise por espectroscopia Raman do nódulo de grafita na liga sinterizada foi recentemente apresentada. (DE MELLO et al., 2010). A Figura 1.22 apresenta o espectro obtido, é claramente apresentado um alargamento da banda G (associado à hibridização sp^2) e a banda D (associada à desordem cristalina), o que, de acordo com a literatura, são evidências de desordem no material. Elas são também fortes indicadores da presença da grafita 2D, estrutura referida na literatura como grafite turbostrático, que apresenta maior distância interlamelar do que a grafita 3D altamente orientada (3,354 Å).

Por meio de análises da banda G' de segunda ordem foi confirmada a grande contribuição da grafita 2D para a formação da banda D.

Segundo os autores, o aumento na distância pode induzir baixa interação entre os planos atômicos e, provavelmente, contribui para a redução do coeficiente de atrito durante movimento relativo (DE MELLO et al., 2010).

A Figura 1.23 apresenta a morfologia do nódulo de grafita formado durante a etapa de sinterização das ligas.

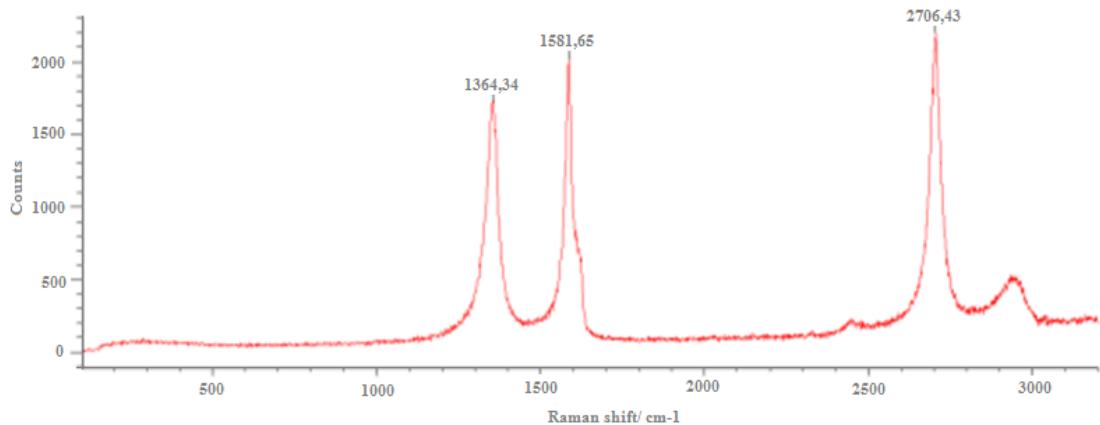


Figura 1. 22: Espectro Raman típico do nódulo de grafita na liga sinterizada (DE MELLO et al., 2010).

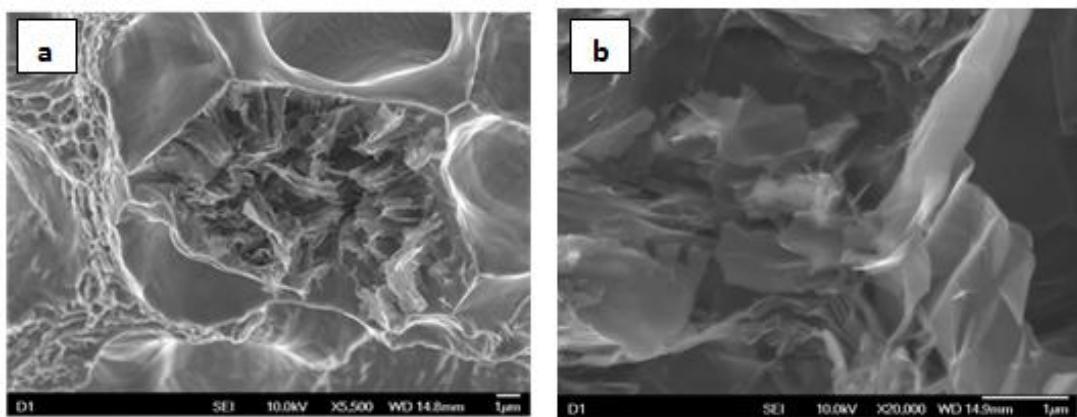


Figura 1. 23: Morfologia dos nódulos de grafite (a), forma das camadas de grafite (b) (DE MELLO et al., 2010).

A durabilidade das ligas também foi estudada pelos autores DE MELLO et al. (2010). Definida como o trabalho (N.m) em que o valor do coeficiente de atrito se mantém abaixo de 0.2 (efeito de lubrificação), a durabilidade foi avaliada em função do teor de precursor (SiC) e da temperatura de sinterização.

Dessa maneira, a durabilidade foi obtida aumentando a carga normal (peso morto) em incrementos de 7N a cada 10 min. A Figura 1.24 apresenta o efeito da quantidade de precursor no coeficiente de atrito e na durabilidade da tribocamada.

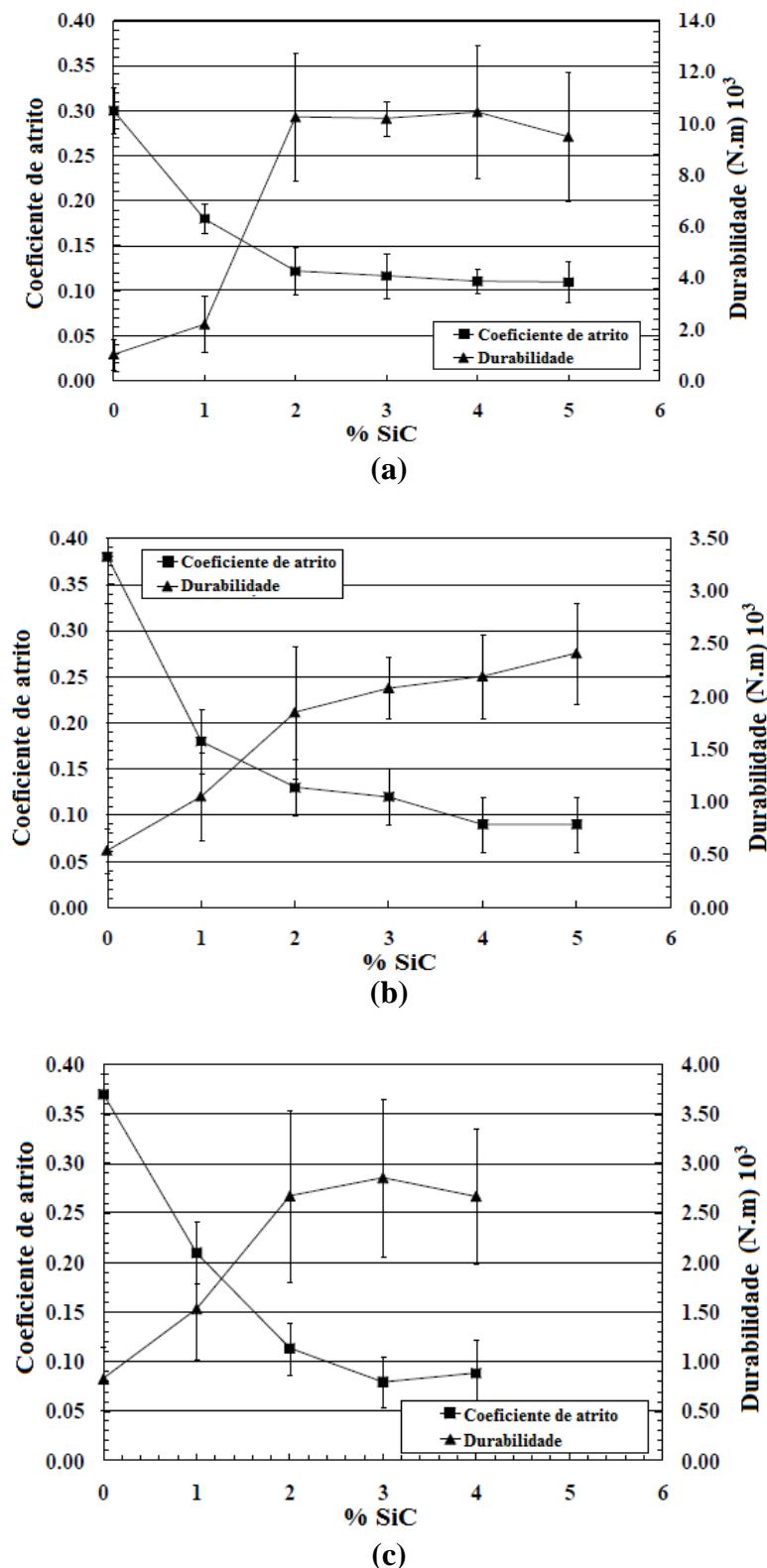


Figura 1.24: Efeito do teor de SiC no coeficiente de atrito e na durabilidade da tribocamada nas temperaturas de sinterização: (a) 1100°C, (b) 1150°C e (c) 1200 °C (DE MELLO et al., 2010).

Nenhum efeito da temperatura de sinterização foi observado no coeficiente de atrito médio. Por outro lado, a adição do precursor produziu claro aumento na durabilidade da tribocamada para todas as temperaturas de sinterização analisadas.

Uma importante observação foi feita pelos autores, a temperatura de sinterização influenciou fortemente a durabilidade da tribocamada. A baixa temperatura de sinterização induz maior durabilidade da tribocamada (5x), que foi atribuída à presença de partículas de SiC parcialmente dissolvidas no núcleo do nódulo de grafita (Fig. 1.25).

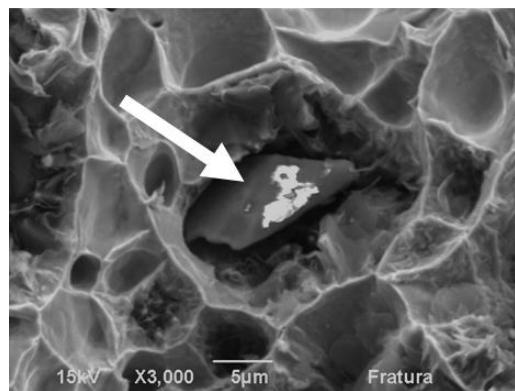


Figura 1. 25: Partícula típica de SiC não dissociada no núcleo do nódulo de grafita da amostra fraturada (DE MELLO et al., 2010).

1.4.4 Influência do acabamento superficial no desempenho tribológico dos materiais

A importância do estudo do acabamento superficial aumenta à medida que cresce a precisão de ajuste entre as peças a serem acopladas, em que somente a precisão dimensional, de forma e de posição, não é suficiente para garantir a funcionalidade do par acoplado. O acabamento superficial é fundamental onde houver desgaste, atrito, corrosão, resistência à fadiga, transmissão de calor, propriedades óticas, escoamento de fluidos e superfícies de medição (blocos-padrão, micrômetros, paquímetros, etc.) (BUDINSKI, 1988).

Sabe-se que quando duas superfícies estão em contato, este se dá microscopicamente por meio das irregularidades ou imperfeições na topografia das superfícies (HUTCHING, 1992). Vários estudos têm sido realizados com o intuito de avaliar a influência da topografia de superfície no comportamento tribológico de diversos materiais.

A quantidade de porosidade no material e o tamanho dos mesmos possuem grande influência sobre suas propriedades, inclusive tribológicas, e também sobre sua topografia superficial. Componentes sinterizados são normalmente mais susceptíveis ao desgaste, à corrosão e à fadiga do que os materiais fabricados por fundição, conformação ou usinagem (GERMAN, 1994; TOSIC et al., 1990; REMBGES, 1988).

Geralmente, estes componentes são usados em situação de deslizamento relativo em que a presença de porosidade provoca a redução intrínseca da resistência, em consequência, da capacidade de carga. Além disso, essa porosidade pode ainda afetar os mecanismos de desgaste atuantes na superfície das peças sinterizadas. Somente em alguns casos, certa quantidade de poros pode ser benéfica ou ainda requerida, dependendo do tipo de aplicação do componente (GERMAN, 1994).

Lim e Brunton (1986) analisaram detalhadamente o comportamento do deslizamento a seco de ferro puro sinterizado, em testes realizados em um tribômetro sob configuração pino-disco, no interior de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e observaram dois mecanismos de desgaste em função da pressão de contato: um mecanismo de microcorte, predominante em altas pressões de contato, e um mecanismo de desgaste por delaminação predominante em baixas pressões. Neste caso, foi evidenciada a importância da porosidade superficial na produção e no aprisionamento dos fragmentos de desgaste.

Quando a maioria dos poros superficiais é coberta pelo fluxo de material deformado devido ao deslizamento, o comportamento do desgaste se aproxima àquele de um material sem poros. Este mecanismo de preenchimento dos poros pelos fragmentos de desgaste pode ser visualizado na Fig. 1.26.

A topografia superficial também possui um papel importante no comportamento tribológico de diversos materiais em movimento relativo. Keller et al. (2009), estudaram a influência da topografia superficial no comportamento tribológico do ferro fundido cinzento sob lubrificação limite. As amostras foram testadas com diferentes topografias superficiais: superfícies polidas, superfícies afiadas e superfícies com vales bem definidos, foi usado para lubrificar o contato óleo lubrificante sintético comercial.

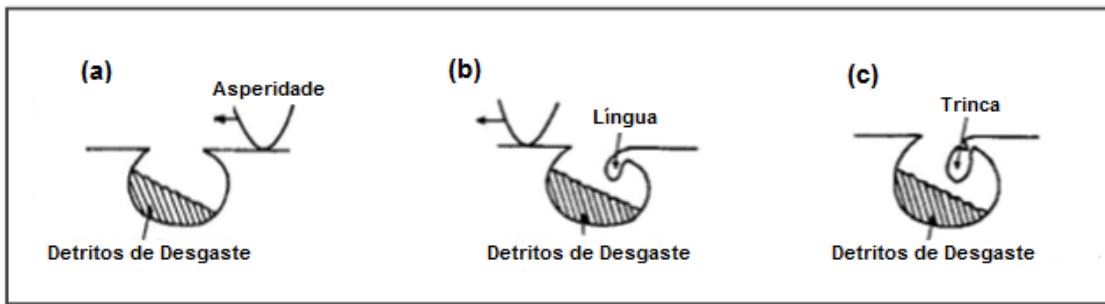


Figura 1. 26: (a) Uma asperidade deslizando sobre um poro idealizado contendo detritos alojados em seu interior; (b) Uma saliência é formada na aresta do poro; (c) repetidos percursos da asperidade resultam em uma extensão da saliência, e após uma trinca é nucleada e o detrito pode ser alojado dentro do poro (LIM; BRUTON, 1986).

A evolução do coeficiente de atrito foi analisada comparando-se os três tipos de superfícies, concluiu-se que o coeficiente de atrito é principalmente influenciado pelas asperidades superficiais e que a presença inicial dessas asperidades induz a um maior coeficiente de atrito. Após 20.000 a 25.000 ciclos, mesmo depois da eliminação das asperidades, a topografia superficial inicial ainda tem uma influência no atrito.

Também foi estabelecida a influência da topografia superficial na formação de um filme triboquímico e na taxa de desgaste das amostras. Superfícies que exibiam muitas asperidades apresentaram maior desgaste, atribuído ao atraso na formação do filme triboquímico protetor na interface do contato. A formação do tribofilme depende da topografia superficial por meio da variação da área de contato real com a topografia superficial: para superfícies com mais asperidades, a pressão de contato local é maior e a formação do tribofilme é atrasada. Em contrapartida, no caso das superfícies mais lisas, foi observado que o tribofilme protetor foi formado rapidamente.

Quando se pretende investigar os fenômenos envolvidos no processo de lubrificação do par em movimento relativo, deve-se voltar à atenção ao acabamento superficial de maneira a reduzir o impacto da topografia superficial no desempenho do sistema tribológico.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este trabalho tem dois objetivos no contexto da lubrificação sólida: avaliar o desempenho tribológico de nanopartículas como aditivos de óleo lubrificante e a caracterização tribológica dos aços sinterizados autolubrificantes. Dentro deste contexto, metodologias foram desenvolvidas e adequadas com o intuito de possibilitar maior compreensão dos fenômenos tribológicos envolvidos.

2.1 Estudo do comportamento das nanopartículas como aditivos de óleos lubrificantes

Como já mostrado anteriormente, uma diversidade de nanomateriais apresentam propriedades redutoras de atrito e de desgaste. Decidiu-se então investigar este ponto:

- estudando a influência da concentração das nanopartículas dispersas no óleo sintético,

- identificando os parâmetros que influenciam os resultados tribológicos em regime limite a fim de aperfeiçoar o desempenho do lubrificante,
- analisando a ação das nanopartículas sobre as superfícies a fim de propor um mecanismo de lubrificação.

Nesta etapa foram variadas as concentrações de nanopartículas para formulação do novo lubrificante. A metodologia utilizada é esquematicamente apresentada na Fig. 2.1.

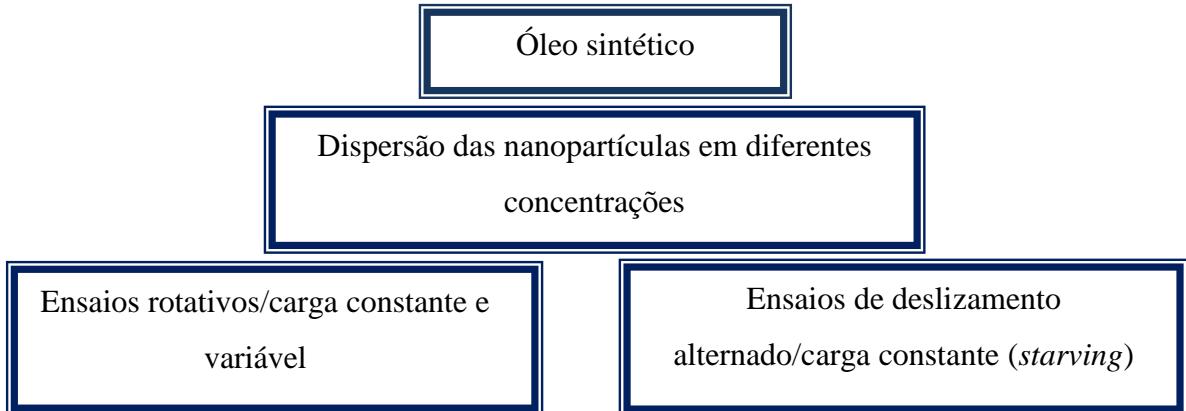


Figura 2. 1: Apresentação esquemática da metodologia adotada para o estudo do comportamento de nanopartículas como aditivos de óleos lubrificantes.

2.1.1 Óleo lubrificante de referência

Utilizou-se o óleo sintético (POE) para a lubrificação do sistema durante os ensaios tribológicos, fornecido pela empresa Whirlpool/Embraco, cujas propriedades estão listadas na Tab. 2.1.

Este óleo foi utilizado em ensaio com diferentes configurações, que serão descritas posteriormente, com o objetivo de correlacionar a eficiência do mesmo com suas propriedades físico-químicas particulares, a partir da incorporação de aditivos (nanopartículas).

2.1.2 Caracterização das nanopartículas

Este trabalho utilizou uma variedade de materiais que possuem propriedade de lubrificante sólido. Atenção particular foi dada às nanoflores de MoS₂ fornecidas pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, o qual se propôs a sintetizá-las.

Tabela 2. 1: Propriedades físico-químicas do óleo de referência.

Propriedades Físico-químicas	Óleo Sintético
Densidade, 20 °C, [g/cm ³]	60,943
Viscosidade de, 40°C, [cSt]	3,79
Viscosidade de, 100°C, [cSt]	1,86
Viscosidade, 40°C, [cP]	3,45
Viscosidade, 100°C, [cP]	1,67
Ponto de Combustão, [°C]	157
Ponto de Fulgor, [°C]	149
Rigidez Dielétrica, [kV]	60
Umidade, [ppm]	93,6
Polaridade	Polar

A caracterização dos materiais se deu a partir das seguintes técnicas:

a) Difração de raios-x (DRX)

As análises de difração de raios-x foram obtidas por meio de um difratômetro da marca *PANalytical* modelo XPERT MPD-PRO, utilizando-se radiação k_{α} de cobre com comprimento de onda ($\lambda=1.5418$ Å). A caracterização dos picos foi feita usando-se o programa XPERT HIGHSCORE PLUS.

b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas por meio dos equipamentos da marca PHILIPS modelo XL 30 de 30 kV e da marca JEOL modelo JSM-6390LV de 30 kV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

c) Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEVEC)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo foram obtidas por meio do equipamento da marca JEOL modelo JSM-6701F de 30 kV.

Fez-se a escolha de dispersar os seguintes materiais: nanopartículas de MoS₂ comercializadas (marca *Nanoamor*®), nanoflores de MoS₂, nanotubo de carbono+MoS₂, dióxido de titânio (TiO₂) e nanopartículas de prata.

Nanopartícula de MoS₂ comercializadas (Nanoamor[®])

As nanopartículas de MoS₂ comercializadas pela empresa americana *Nanoamor[®]*, 100% cristalinas, foram submetidas a análises por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG) como mostra a Fig. 2.2.

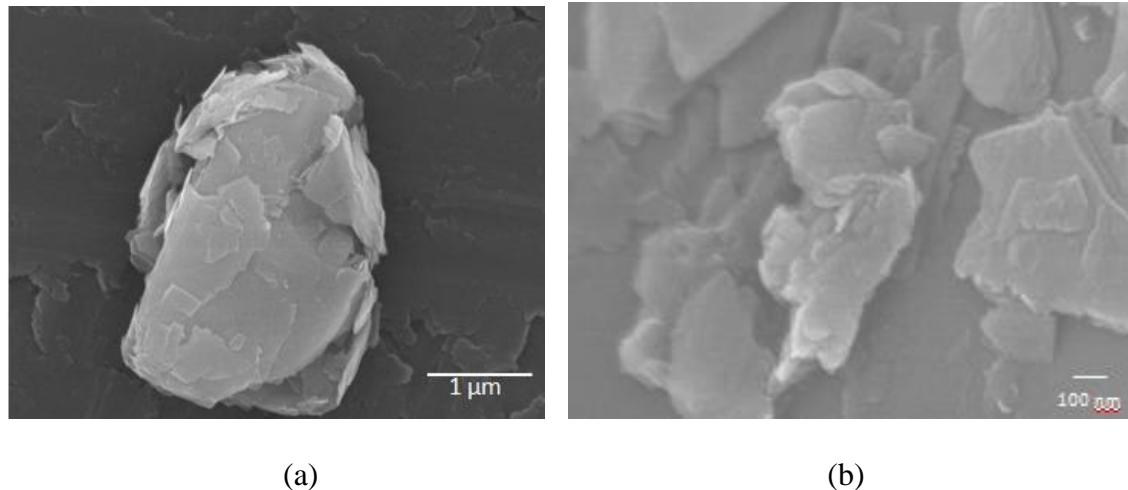


Figura 2. 2: (a) e (b) Imagens de FEG das partículas nanocrystalinas de MoS₂ comercializadas em diferentes aumentos.

Pode-se observar que essas nanopartículas são formadas pela aglomeração de folhas ou plaquetas de MoS₂ com dimensões de 100 a 300nm (Fig. 2.2-b) fortemente agrupadas.

Na Figura 2.3 é apresentado o espectro de raio-x das nanopartículas de MoS₂ (*Nanoamor[®]*). O difratograma representa a evolução da intensidade em função do ângulo de difração, indicando as reflexões basais típicas do 2H-MoS₂ cristalino.

A importante intensidade do pico (002), comparado aos outros, indica a presença de folhas perfeitamente empilhadas (CIZAIRE, 2003).

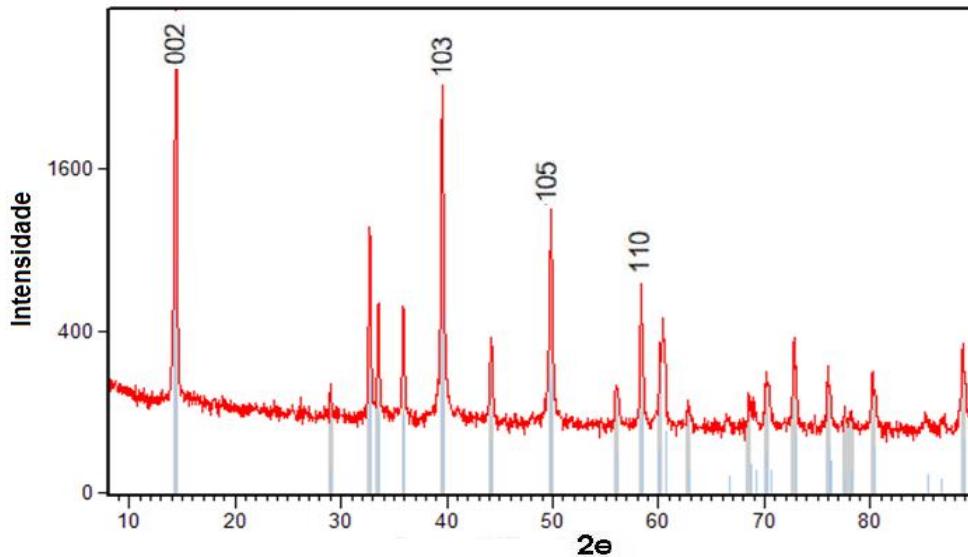


Figura 2. 3: Difratograma de raios-x das nanopartículas de MoS₂ (*Nanoamor*[®]).

Nanoflores de MoS₂

As nanoflores de MoS₂ foram sintetizadas utilizando-se o método hidrotérmico e solvotérmico que fornecem materiais com propriedades físico-químicas desejadas com diferentes tamanhos e formas. Esses métodos são definidos como uma reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente, acima da temperatura ambiente, com pressões maiores que 1 atm e em um sistema fechado (YOSHIMURA, 2008).

Pode-se observar, na imagem obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC) da Fig. 2.4, as nanoflores aglomeradas e com diâmetros de aproximadamente 250 nm.

O difratograma desta amostra (Fig. 2.4-b) apresenta linhas largas, típicas de um material nanoestruturado, que estão centradas nos ângulos 13,2°; 32,7°; 39,5° e 58,3°, essas linhas são características do 2H-MoS₂.

O pico centrado em 13,2° corresponde ao plano (002) que é perpendicular ao eixo. A cristalinidade é evidenciada pelos picos 32,7° (100) e 39,5° (103).

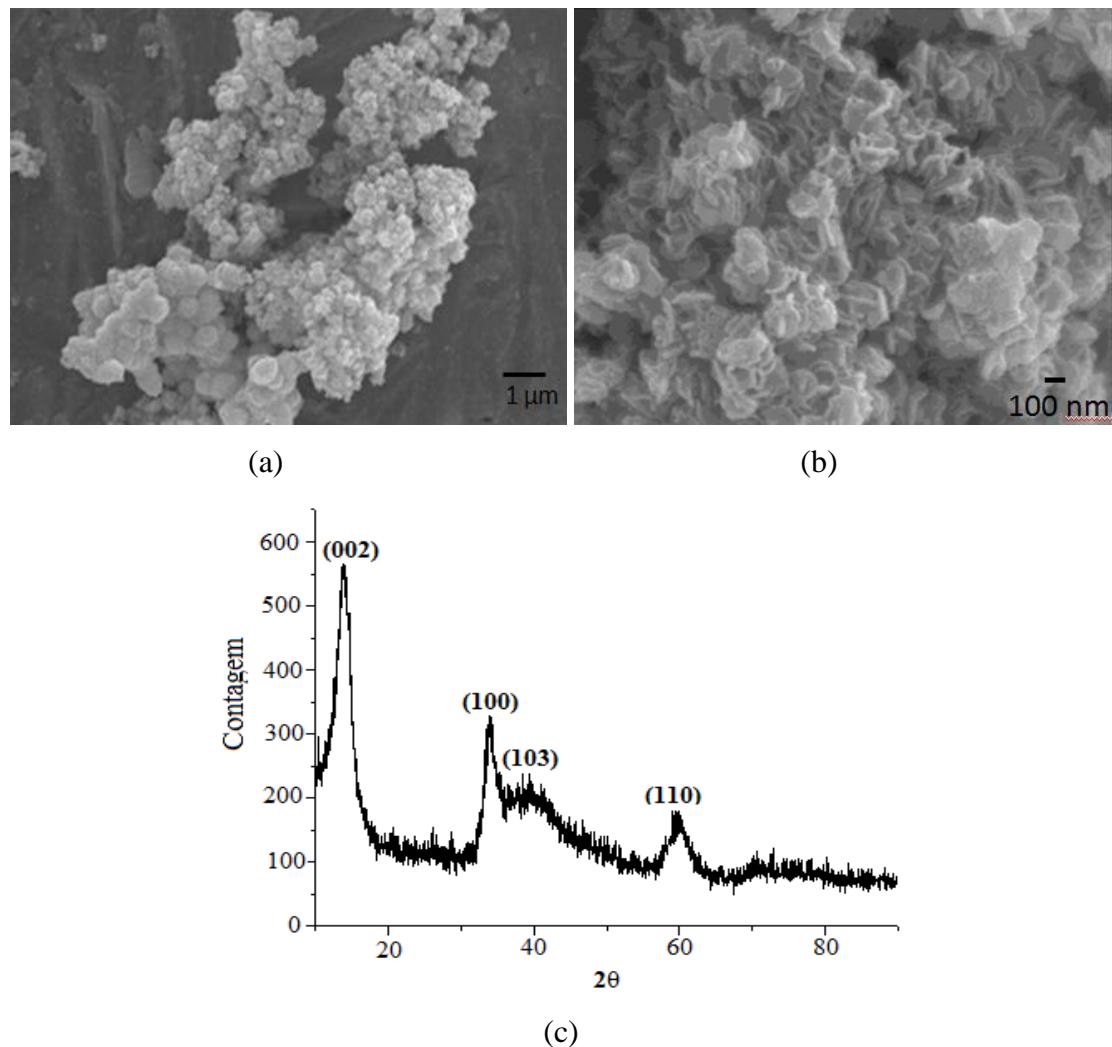


Figura 2.4: (a) e (b) Micrografias MEV das nanoflores em diferentes aumentos e (c) difratograma das nanoflores de MoS₂.

Nanotubos de Carbono + MoS₂

Os nanotubos de carbono, também sintetizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, possuem em sua estrutura aglomerados de MoS₂. As imagens MEV estão apresentadas na Fig. 2.5

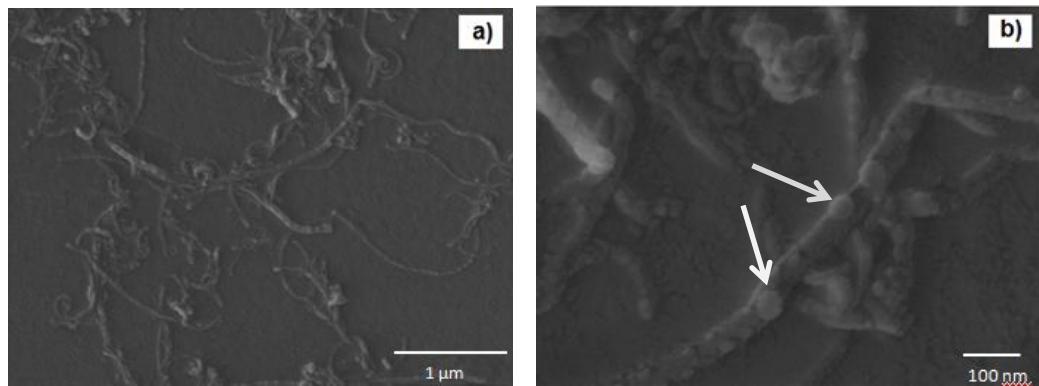


Figura 2. 5: (a) Micrografias MEV de nanotubos de carbono+MoS₂ e (b) imagem detalhada.

Observam-se, na Fig. 2.5-a, imagens típicas de MEV de nanotubos de carbono, que possuem comprimentos micrométricos, porém diâmetros nanométricos. As setas, na Fig. 2.5-b, indicam as regiões nas quais há a presença de MoS₂ na estrutura do nanotubo de carbono.

2.1.3 Determinação das concentrações e da dispersão dos materiais

A dispersão dos materiais se fez por meio de um ultrassom de alta potência (sonicador) da marca *Sonic Mill* modelo *HD Series*. Após a determinação das concentrações em peso dos materiais, as soluções foram mantidas em agitação durante 30 minutos com frequências de 20 kHz, alcançando a temperatura no final da agitação de 70 °C. A Figura 2.6 apresenta a solução antes e depois da dispersão em óleo sintético.



Figura 2. 6: Soluções (a) antes e (b) após dispersões das nanoflores de MoS₂ em óleo sintético.

As concentrações foram obtidas a partir de inúmeras tentativas de dispersão. De forma crescente, obteveram-se soluções com concentrações de 0,01 a 5% em peso por meio de altas vibrações geradas pelo sonicador. As dispersões foram feitas em duas etapas:

Etapa 1: Utilizou-se o óleo sintético (POE) com os seguintes materiais e concentrações em peso para ensaios tribológicos rotativos:

- 0,5% e 5% de nanopartículas de MoS₂ comercializadas (marca *Nanoamor*®)
- 0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,5%, e 2% de nanoflores de MoS₂
- 0,05% de nanotubo de carbono + nanoflores de MoS₂
- 0,5% de nanopartículas de prata
- 0,1% de dióxido de titânio (TiO₂)+ 0,5% de nanoflores

Etapa 2: Utilizou-se óleo sintético com dispersão de nanoflores de MoS₂ para ensaios tribológicos de deslizamento alternado (tipo *starving*):

- 1% de nanoflores de MoS₂

2.1.4 *Ensaios tribológicos para avaliação das nanopartículas como aditivos de óleos lubrificantes*

Os ensaios foram realizados em um tribômetro *Universal TE 67 Plint & Partners* cujo princípio de funcionamento se dá, basicamente, pela aplicação de carga no contato esfera-plano que permite obter o coeficiente de atrito por meio do monitoramento das forças normal e tangencial ao longo dos ensaios.

Este tribômetro pode ser configurado para ensaios tribológicos rotativos ou para deslizamento alternado (Fig. 2.7). A carga é aplicada diretamente no pino (porta esfera) que se mantém estático enquanto a amostra se movimenta.

Os ensaios realizados para avaliação das nanopartículas como aditivos de óleo lubrificante foram feitos sob a configuração esfera sobre plano. Primeiramente, foram realizados ensaios sob carga variáveis por meio de um sistema pneumático acoplado ao tribômetro. Este ensaio foi necessário para se determinar a carga constante que seria utilizada em ensaios futuros.

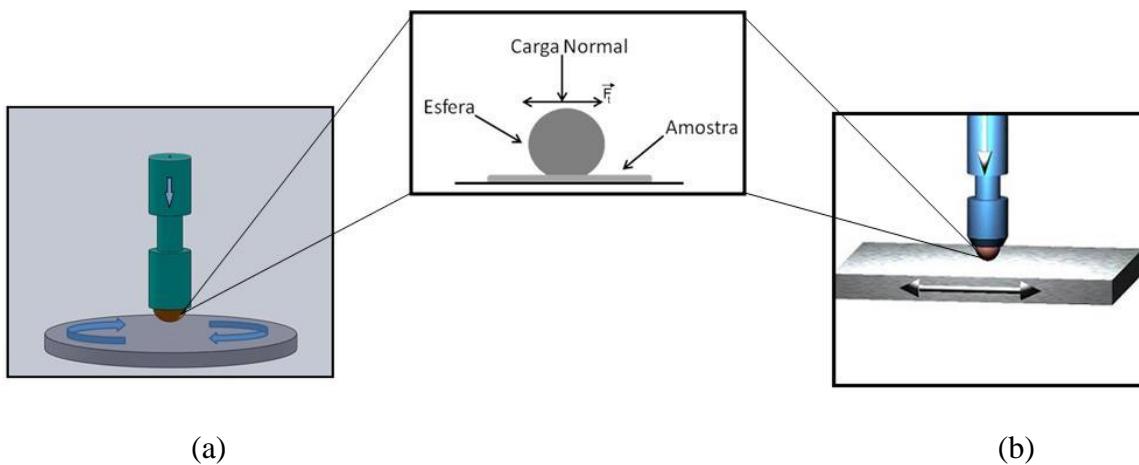


Figura 2.7: Desenhos esquemáticos das configurações de rotação (a) e deslizamento alternado (b).

Durante esses ensaios a carga varia até se obter um contato crítico entre os pares, este contato é observado no momento em que o coeficiente de atrito atinge valores extremamente altos (*scuffing*), sendo assim o ensaio é interrompido e a carga, na qual o contato se mantém lubrificado, é estabelecida.

Os ensaios foram realizados em condições de rotação com as soluções descritas no item anterior (Etapa 1, seção 2.1.3), enquanto os ensaios de deslizamento alternado foram realizados com a utilização da solução também apresentada no item anterior (Etapa 2, seção 2.1.3).

Nas duas configurações utilizaram-se, como corpo, discos de ferro fundido cinzento de diâmetro igual a 48 mm e dureza de 220 HV. Esferas de Aço 52100, que apresentam dureza de aproximadamente 800 HV e diâmetro de 5 mm (Fig. 2.8), foram utilizadas como contracorpo. Após colocar as amostras em seus respectivos portadores, os ajustes do ensaio foram feitos utilizando-se o *software Compend 2000*.

A Tabela 2.2 apresenta os parâmetros utilizados nos ensaios rotativos para a avaliação das nanopartículas.

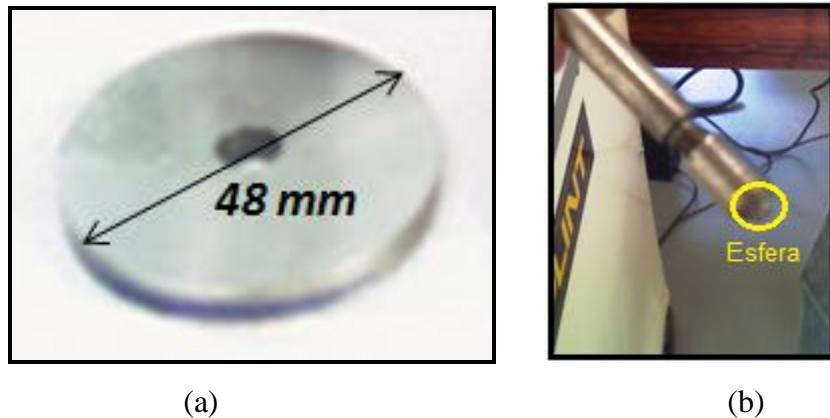


Figura 2.8: (a) Imagens do corpo (disco de ferro fundido cinzento) e contracorpo (esferas de aço 52100).

Tabela 2.2: Parâmetros utilizados nos ensaios tribológicos rotativos.

Parâmetros	Dados
Corpo	Disco de ferro fundido cinzento, $d=48$ m
Contracorpo	Esfera de aço 52100, $d= 5$ mm
Lubrificante	Óleo sintético (POE)
Configuração do ensaio	Rotativo
Tribômetro	Universal TE 67 Plint & Partners
Carga	250 N
Velocidade	150 rpm
Temperatura	Ambiente

A configuração de deslizamento alternado foi escolhida após a não obtenção de êxito nos ensaios tribológicos rotativos. A configuração de deslizamento alternado permite avaliar a participação coadjuvante das nanopartículas na lubrificação do contato, uma vez que durante o movimento alternado há desaceleração do movimento nas extremidades do percurso.

Nessas regiões de baixa velocidade e de alta pressão de contato, a lubrificação hidrodinâmica é ineficiente o que aumenta a possibilidade de evitar o contato metal-metal pela lubrificação sólida por meio de nanopartículas dispersas no óleo.

Nesta etapa, optou-se por realizar ensaios de deslizamento tipo *starving*, cuja configuração é apresentada na Tab. 2.3. Nos ensaios *starving*, coloca-se na região do contato uma gota de lubrificante e inicia-se o deslizamento.

Tabela 2.3: Parâmetros utilizados nos ensaios tribológicos de deslizamento alternado *Starving*.

Parâmetros	Dados
Corpo	Discos de ferro fundido cinzento, $d= 48$ mm
Contracorpo	Esfera de rolamento aço 52100, $d= 6$ mm
Lubrificantes	Óleo POE puro, POE+1% Nanoflowers, POE+1% Nanoamor
Tribômetro	Cameron Plint TE77
Carga	2 N (0.83 GPa)
Velocidade	2,5 mm/s
Temperatura	Ambiente

2.2 Estudo do comportamento tribológico dos aços sinterizados autolubrificantes

As ligas de Fe+0,6% C, com cinco diferentes teores de precursor (1 a 5% SiC) e sinterizadas durante 60 minutos a diferentes temperaturas (1100°C, 1150°C e 1200°C), foram estudadas através de ensaios tribológicos a seco. A metodologia utilizada para o estudo dos aços sinterizados está esquematicamente apresentada na Fig. 2.9.

Os ensaios foram realizados em amostras brutas e polidas. A superfície das amostras foi polida com o objetivo de avaliar a influência do acabamento superficial no comportamento tribológico dos aços.

O polimento foi realizado manualmente com lixas de 1200, 2400 e 4000 em uma politriz com controles automáticos de tempo e de rotação, modelo DPU-10 Struers, durante 10 minutos e 150 rpm.

Após o polimento, a rugosidade superficial foi medida a partir do perfil da superfície obtida usando-se um perfilômetro modelo *Form Talysurf i 120*, do fabricante *Taylor Robson*.

Antes dos ensaios, as amostras foram limpas em um banho de ultrassom com acetona durante 15 minutos e etanol por mais 10 minutos, em seguida foram secas com ar quente.

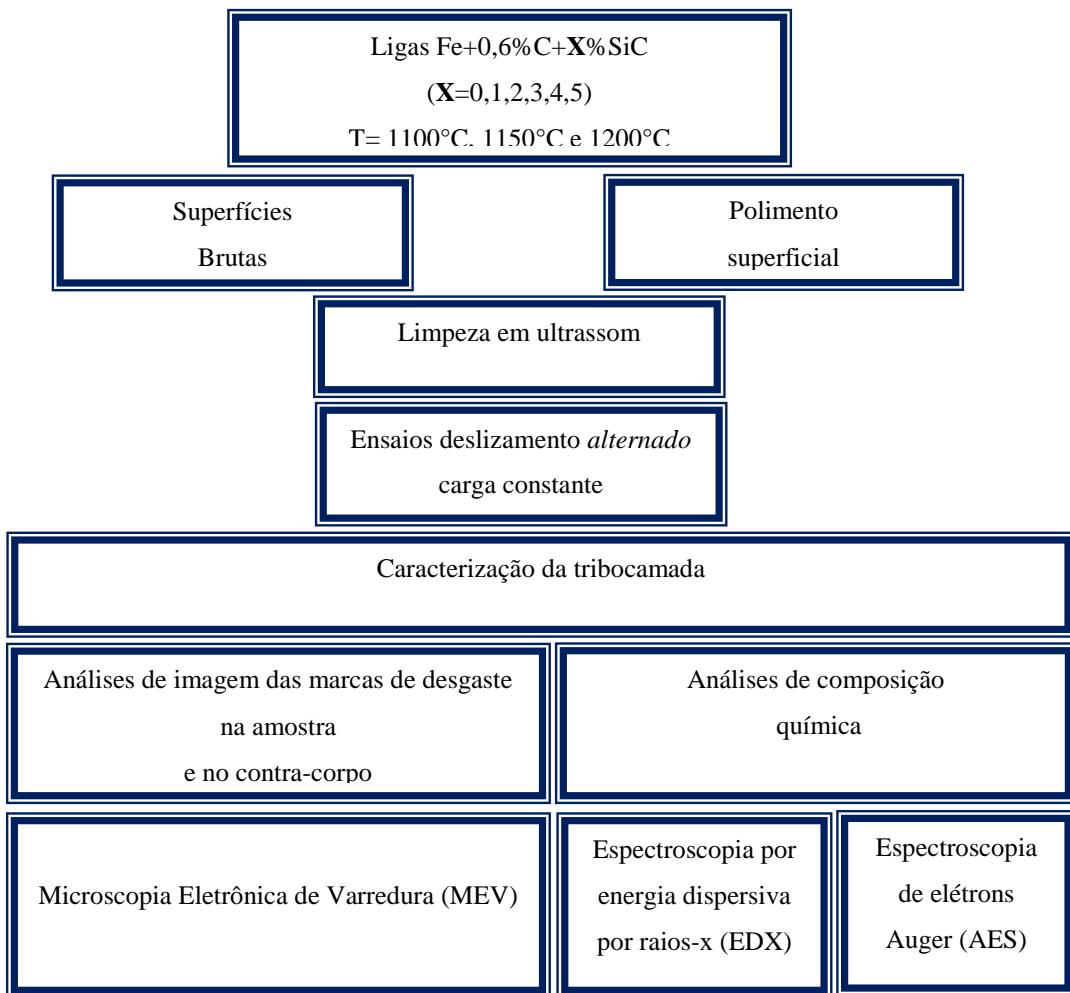


Figura 2. 9: Apresentação esquemática da metodologia adotada para o estudo do comportamento tribológico dos aços sinterizados autolubrificantes.

2.2.1 *Ensaios tribológicos para avaliação dos aços sinterizados autolubrificantes*

As amostras polidas e brutas foram submetidas somente a ensaios tribológicos de deslizamento alternado, segundo a configuração descrita na Tab. 2.4.

Tabela 2. 4: Configuração dos ensaios de deslizamento alternado dos aços sinterizados.

Parâmetros	Dados
Corpo	Aços sinterizados autolubrificantes
Contracorpo	Esfera de aço 52100, $d= 5\text{mm}$
Concentração de SiC	N% SiC (N= 0, 1, 2, 3, 4 e 5)
Tribômetro	Universal TE 67 Plint & Partners
Carga	7 N
Frequência	2 Hz
Amplitude	10 mm
Temperatura	Ambiente

As amostras foram separadas em grupos, cada grupo corresponde a uma temperatura de sinterização, ou seja, Grupo I correspondente à temperatura de 1100°C, Grupo II à temperatura de 1150°C e Grupo III à temperatura 1200°C. Cada grupo possui seis amostras com diferentes teores de SiC (0 a 5% SiC), foram realizados seis ensaios em cada amostra com o objetivo de se obter valores estatísticos confiáveis do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste do corpo e do contracorpo. Na Figura 2.10, pode-se visualizar a amostra de aço sinterizado, juntamente com suas dimensões, apresentadas esquematicamente.

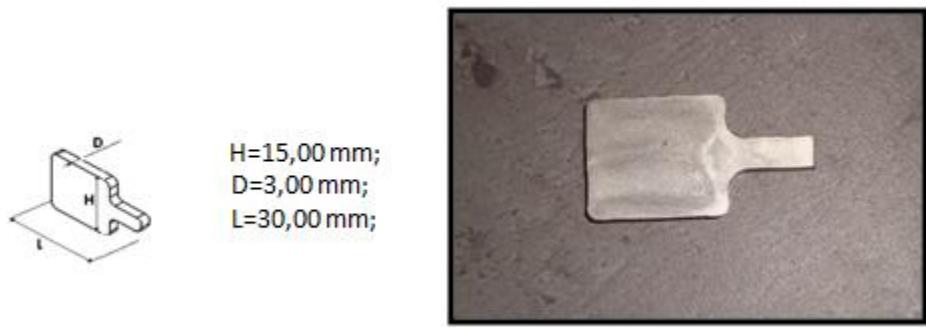


Figura 2. 10: Imagem da amostra de aço sinterizado autolubrificante e de suas dimensões.

Após os ensaios tribológicos, as amostras e os contracorpos foram avaliados com o uso de um interferômetro a laser tridimensional da *UBM Messtechnik GmbH*, modelo *Microfocus Expert IV* com a finalidade de se quantificar a taxa de desgaste por meio da

variação volumétrica, determinada com o auxílio do software *Mountains Maps* que permite obter as imagens apresentadas nas figuras Fig. 2.11 e Fig. 2.12.

Este *software* permite visualizar e quantificar parâmetros superficiais, caracterizar a topografia e a textura das superfícies por meio de ferramentas de análises específicas, que possibilitam calcular os volumes desgastados das amostras em questão.

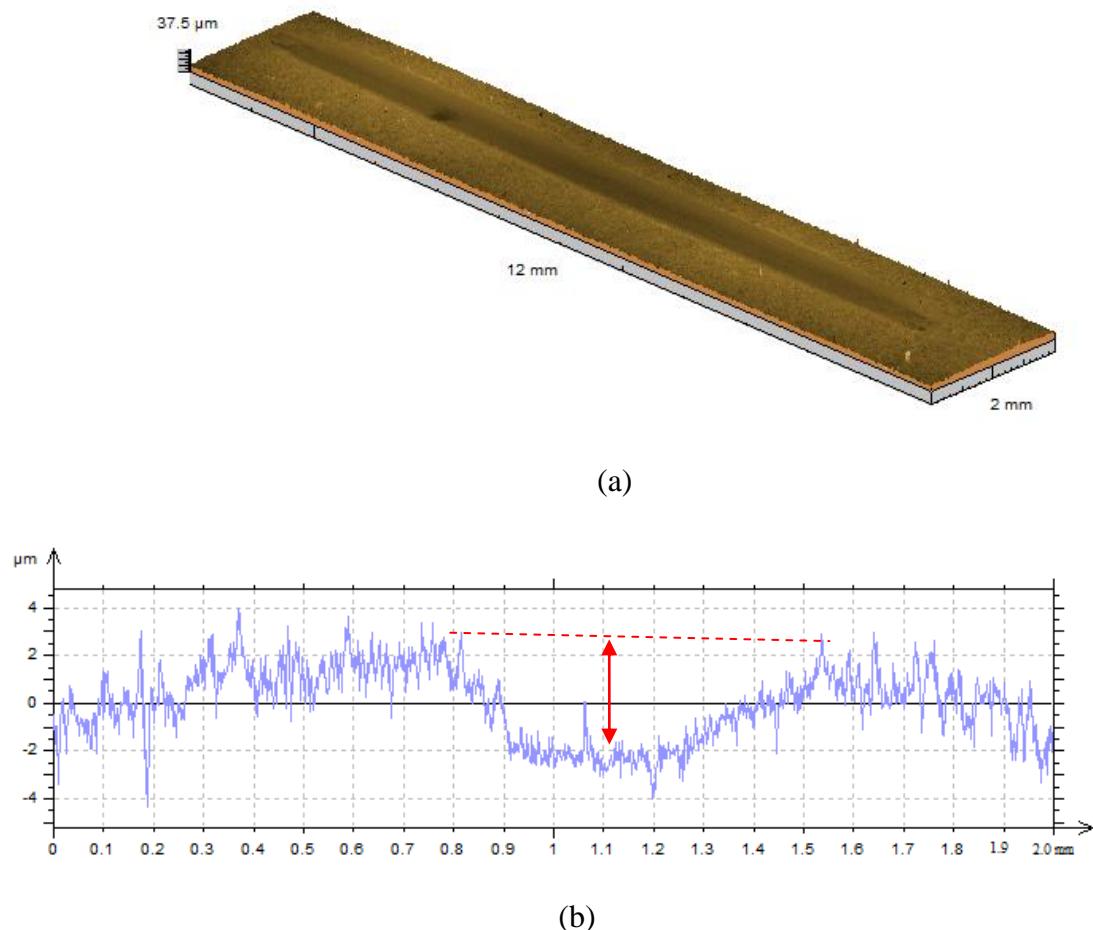


Figura 2. 11: (a) Imagem de interferometria a laser da amostra (corpo) obtida pelo *software mountains maps*, acompanhada pela sua respectiva curva de perfil (b).

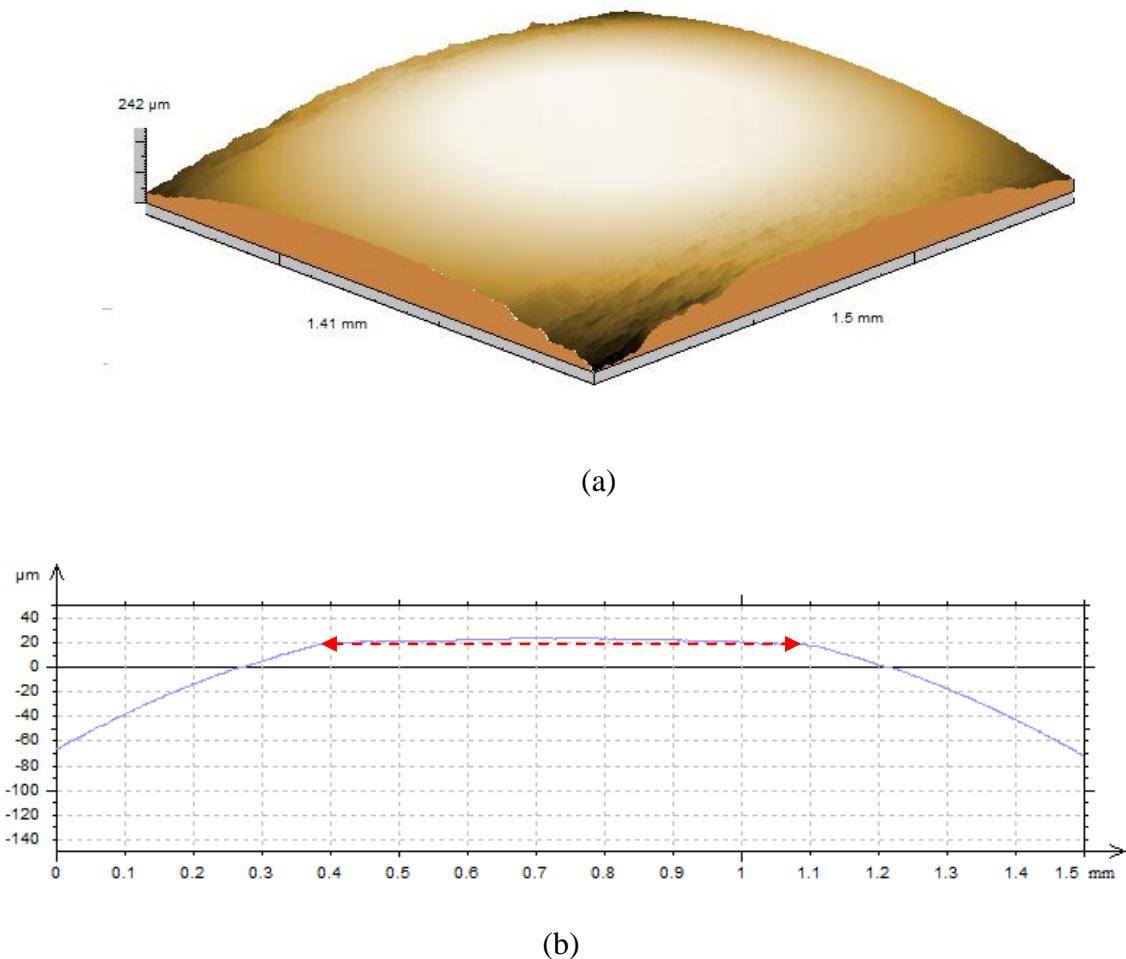


Figura 2. 12: (a) Imagem de interferometria a laser do contracorpo obtida pelo *software mountains maps*, acompanhada pela sua respectiva curva de perfil (b).

O volume desgastado da amostra foi quantificado utilizando-se o software *Mountains Maps*, enquanto o volume desgastado da esfera foi estimado por meio das equações deduzidas do volume da calota esférica ilustrada na Fig. 2.12.

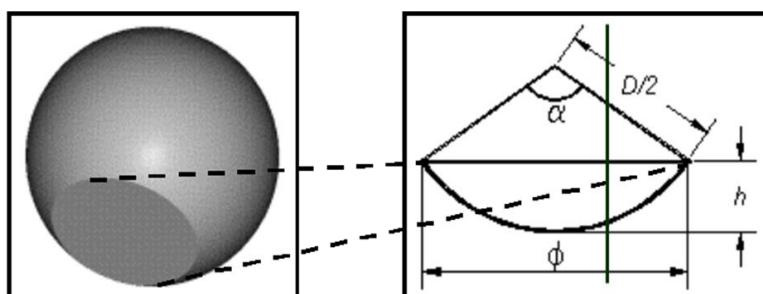


Figura 2. 13: Ilustração esquemática para dedução do volume da calota esférica.

Sendo α e h calculados por meio das equações Eq. 2.1 e Eq. 2.2, respectivamente:

$$\alpha = 2 \cdot a \cdot \operatorname{sen}(\phi^2 / D) \quad (2.1)$$

$$h = \frac{\phi}{2} \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (2.2)$$

e, por fim, o volume da calota esférica desgastada é dado pela equação Eq. 2.3,

$$Vol = \pi \cdot h \cdot \left(\frac{3}{4} \phi^2 + h^2 \right) \quad (2.3)$$

De posse do valor do volume removido ou desgastado das amostras e das esferas é possível calcular a taxa de desgaste dada pelo volume desgastado divido pelo trabalho (força normal aplicada x distância de deslizamento).

2.2.2 Técnicas de caracterização da tribocamada

Após os ensaios tribológicos, as marcas de desgaste produzidas durante o deslizamento nas amostras e nos contracorpos, juntamente com as partículas de debris de desgaste, foram submetidas a análises empregando-se as seguintes técnicas:

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): para análise de imagem, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca *Tescan VEGA 2 Series* de 30 kV.

Energia dispersiva por raios-x (EDX): para análise elementar, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca *Tescan VEGA 2 Series*.

Espectroscopia Auger (AES): utilizou-se um canhão de emissão de campo de elétrons (FEG-1000VG) operando a 5kV e um analisador termoelétrico 250 i. O diâmetro do feixe utilizado foi de 1 μm o que permitiu realizar uma análise localizada dentro da marca de desgaste.

CAPÍTULO III

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DAS NANOPARTÍCULAS EM REGIME LIMITE DE LUBRIFICAÇÃO

As nanopartículas caracterizam-se por um conjunto de parâmetros: seu tamanho, seu grau de aglomeração, sua forma, sua cristalinidade e suas propriedades mecânicas. Todos esses parâmetros têm influência direta nas propriedades tribológicas desses materiais (Rapoport et al., 2007). A grande diversidade de nanopartículas recentemente estudadas no âmbito de suas propriedades tribológicas e seus mecanismos de lubrificação, direcionou-nos a estudar as propriedades tribológicas de um só tipo de nanopartícula, as constituídas de MoS₂. Este estudo foi igualmente focado na influência da concentração das nanopartículas no óleo sintético (POE). Contudo, a avaliação das propriedades tribológicas das nanopartículas (capacidade de reduzir o coeficiente de atrito) se fez sob regime de lubrificação limite, no qual os aditivos à ação tribológica intervêm preferencialmente.

3.1 Estudo da influência da concentração de nanopartículas dispersas em óleo sintético (POE) sobre o coeficiente de atrito.

Os ensaios tribológicos foram realizados com o objetivo de avaliar a influência das nanopartículas na redução do coeficiente de atrito do par em contato. Portanto, optou-se por variar a concentração em peso de nanopartículas e a configuração dos ensaios.

3.1.1 Avaliação do desempenho das nanopartículas durante ensaios tribológicos rotativos.

No primeiro momento, as nanoflores de MoS_2 dispersas no óleo sintético (POE) em seis diferentes concentrações 0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,5% submetidas a ensaios rotativos (Configuração: Tab. 2.2, Cap. 2) como mostrado na Fig. 3.1.

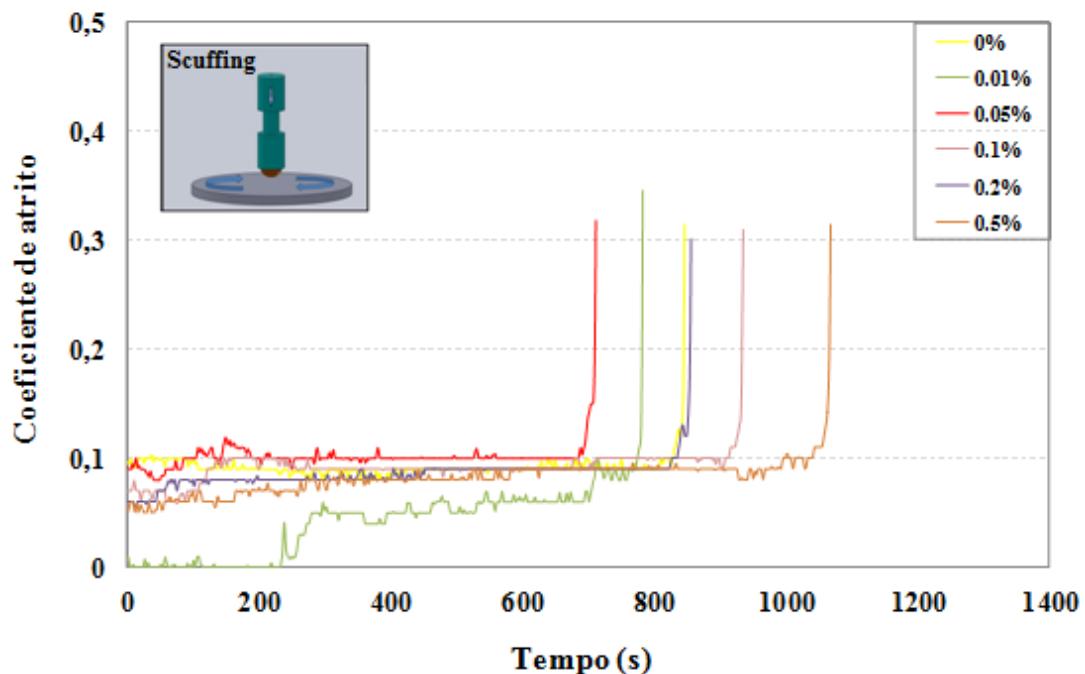


Figura 3. 1: Coeficiente de atrito em função da concentração de nanoflores de MoS_2 .

Esperava-se, com base na literatura (RAPOORT et.al., 2003), uma redução do coeficiente de atrito devido à presença das nanopartículas, no entanto, não se observou variações relevantes no valor do coeficiente de atrito devido à presença das nanoflores. Alguns autores (GREENBER et al., 2003) chegaram a observar a redução de até 50 %

do coeficiente de atrito devido à interação das nanopartículas IF-MoS₂ com as superfícies em contato. No entanto, os resultados obtidos mostram que as nanoflores não modificaram, significativamente, o valor do coeficiente de atrito (Tab. 3.1).

Tabela 3.1: Valores do coeficiente de atrito em função da concentração de nanopartículas.

Concentração de nanoflores (w.t.%)	Coeficiente de atrito médio	Desvio Padrão
0	0.11	0.006
0.01	0.09	0.005
0.05	0.09	0.007
0.1	0.10	0.005
0.2	0.09	0.007
0.5	0.10	0.007

A Figura 3.2 apresenta a variação do tempo de lubrificação do contato com o aumento da concentração de nanoflores de MoS₂.

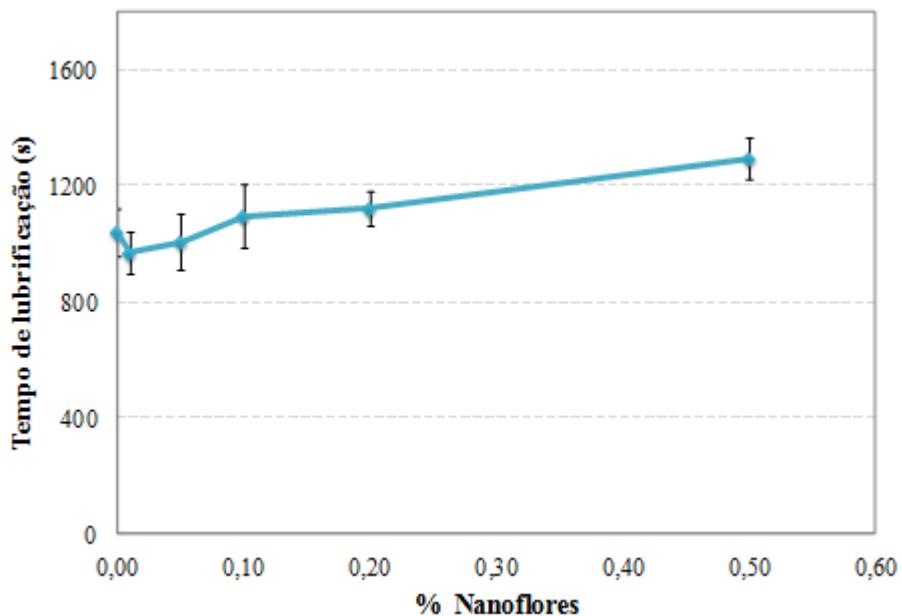


Figura 3.2: Tempo de lubrificação em função da concentração de nanoflores de MoS₂.

Observa-se que à medida que a concentração de nanoflores aumenta há também o aumento do tempo de lubrificação do contato. Esta observação permitiria supor que as nanopartículas, apesar de não atuarem diretamente na redução do coeficiente de atrito, contribuem para o aumento do tempo de lubrificação. Isso retarda o tempo para se atingir o contato severo (*scuffing*).

As nanopartículas têm sido grandes candidatas a solucionarem o problema de refrigeração em sistemas mecânicos, uma vez que a presença de microcanais impede o uso convencional de partículas finas que possuem dimensões micrométricas e que, por sua vez, obstruem esses canais. As nanopartículas, nesses casos, são fortes substitutas e podem ser uma solução viável. Assim, o estudo das propriedades térmicas de nanofluidos tem chamado a atenção de engenheiros e cientistas (GANDHI, 2007).

Algumas observações experimentais foram feitas durante estudos das propriedades térmicas de nanofluidos. Eastman et al., observaram que a condutividade térmica do fluido foi melhorada significativamente quando nanopartículas foram adicionadas em pequenas porcentagens (EASTMAN et al., 2004).

Segundo Murshed et al. (2003) os ferrofluidos contendo 0,5% de partículas de ferro aumentam a condutividade em 18%. A condutividade térmica de nanofluidos aumenta com o aumento da temperatura o que os tornam, claramente, muito vantajosos em aplicações de refrigeração. Inúmeros trabalhos na literatura (LEE et al., 1999; PATEL et al., 2003) mostram o interesse em solucionar o problema de refrigeração do sistema aumentando-se a condutividade de um fluido, através de uma suspensão de nanopartículas de um sólido altamente condutor.

Nesse ponto de vista, uma possível explicação para o aumento do tempo de lubrificação devido à presença de nanopartículas seria a boa condutividade térmica das nanopartículas que aumenta o desempenho térmico do fluido e faz com que o mesmo demore mais tempo para aquecer e, consequentemente, se degradar. No entanto, a condutividade térmica do lubrificante com nanoflores utilizado no atual trabalho não foi investigada. A compreensão dos inúmeros fenômenos não é evidente e esses devem ser altamente explorados o que, neste caso, extrapola os objetivos dessa pesquisa.

No segundo momento, após as informações precedentes, optou-se por realizar ensaios tribológicos rotativos com a dispersão em óleo POE de diferentes nanomateriais, tais como: nanoprata, nanoamor (nanopartículas de MoS₂

comercializadas), nanotubos de carbono (NTC) + MoS₂, dióxido de titânio e nanoflores de MoS₂ como mostra a Fig. 3.3.

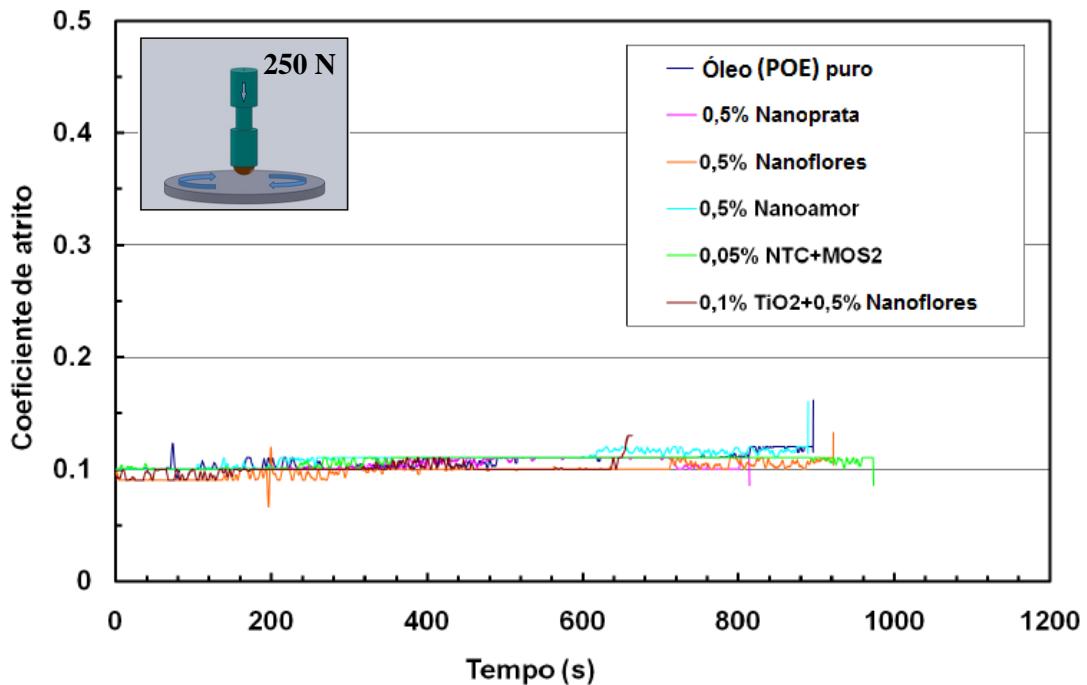


Figura 3. 3: Avaliação do coeficiente de atrito em função da natureza dos nanomateriais dispersos em óleo sintético (POE).

A escolha desses materiais foi devido ao seu bom desempenho em lubrificação já relatado em trabalhos anteriores (CHAUVEAU, 2010). Claramente não se observa alteração do coeficiente de atrito com a presença dos nanomateriais. O valor do coeficiente de atrito médio se mantém em torno de 0.1 (Fig. 3.4).

O fato de o coeficiente de atrito se comportar da mesma maneira, independente do nanomaterial utilizado na lubrificação do contato, pode ser atribuído ao fenômeno de aglomeração. Um dos grandes desafios encontrados neste trabalho foi a obtenção de uma solução final altamente dispersa.

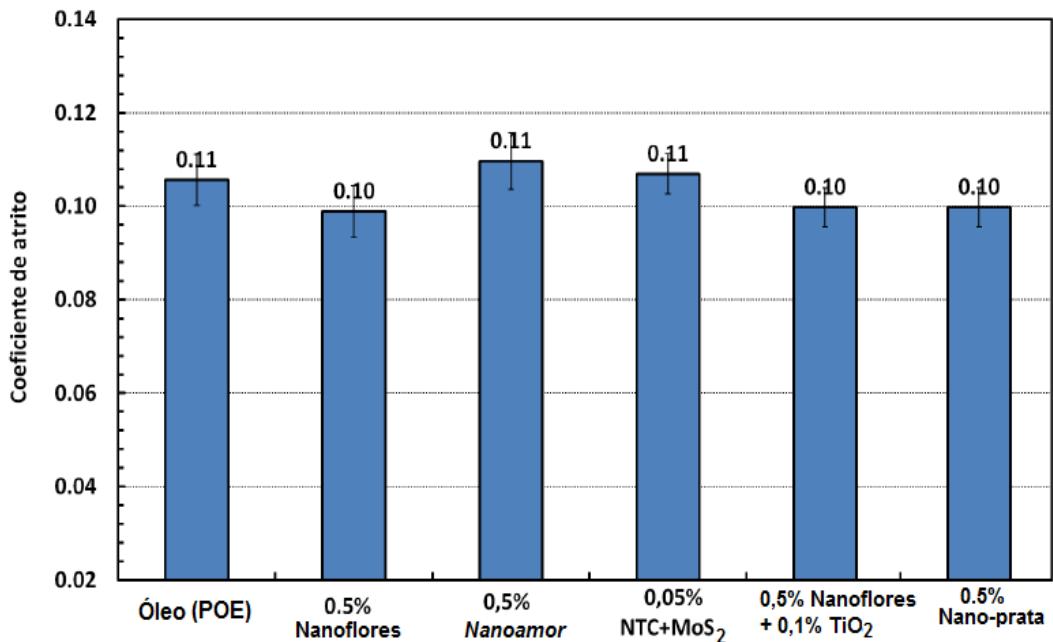


Figura 3. 4: Coeficiente de atrito médio em função da concentração de diferentes materiais dispersos em óleo sintético (POE).

Moshkovith et al. mostraram em trabalho recente que o tamanho dos aglomerados de IF-WS₂ depende diretamente do tempo de mistura no óleo. Quanto maior o tempo de mistura menor o tamanho dos agregados e, consequentemente, menor o coeficiente de atrito do par em contato (MOSHKOVITH et al., 2007).

Foi mostrado também que, sob condições de contato severo, quando a separação entre as superfícies em contato é menor do que o tamanho das nanopartículas IF's, o fornecimento de nanopartículas para interface é limitado e, consequentemente, a lubrificação do contato é prejudicada (RAPOPORT et al., 2007).

Se for assumido que as nanopartículas estejam presentes no fluido em forma de aglomerados, de maneira a alcançarem tamanhos superiores à separação entre as superfícies em contato, possivelmente teríamos uma explicação para tal comportamento. Esses aglomerados não entrariam na zona de contato o que justificaria a insignificante alteração do valor do coeficiente de atrito na presença de tais partículas.

3.1.2 Avaliação do desempenho das nanopartículas durante ensaios tribológicos de deslizamento alternado_starving

A influência das condições de operação no mecanismo tribológico, envolvido na lubrificação com nanopartículas IF-WS_2 , foi abordado por Greenberg et al.(2003) Segundo os autores, uma gama de condições e parâmetros de operação, tais como, a pressão de contato, a velocidade de deslizamento, a viscosidade e propriedades físico-químicas do lubrificante e os modos de deslizamento afetam o desempenho das nanopartículas. Com base nesses relatos, a etapa seguinte foi analisar o comportamento tribológico das nanoflores de MoS_2 e *nanoamor*® dispersas em óleo sintético (POE), com concentração constante de 1% em peso sob configurações de ensaios alternados tipo *starving*.

Observa-se na Fig. 3.5 que durante os 2000 ciclos a curva do coeficiente de atrito do óleo POE + nanoflores se manteve em um valor médio de 0.05, abaixo das curvas dos óleos POE + *nanoamor* e de referência (POE puro) que mantiveram valores próximos, 0.09 e 0.08, respectivamente (Fig. 3.6).

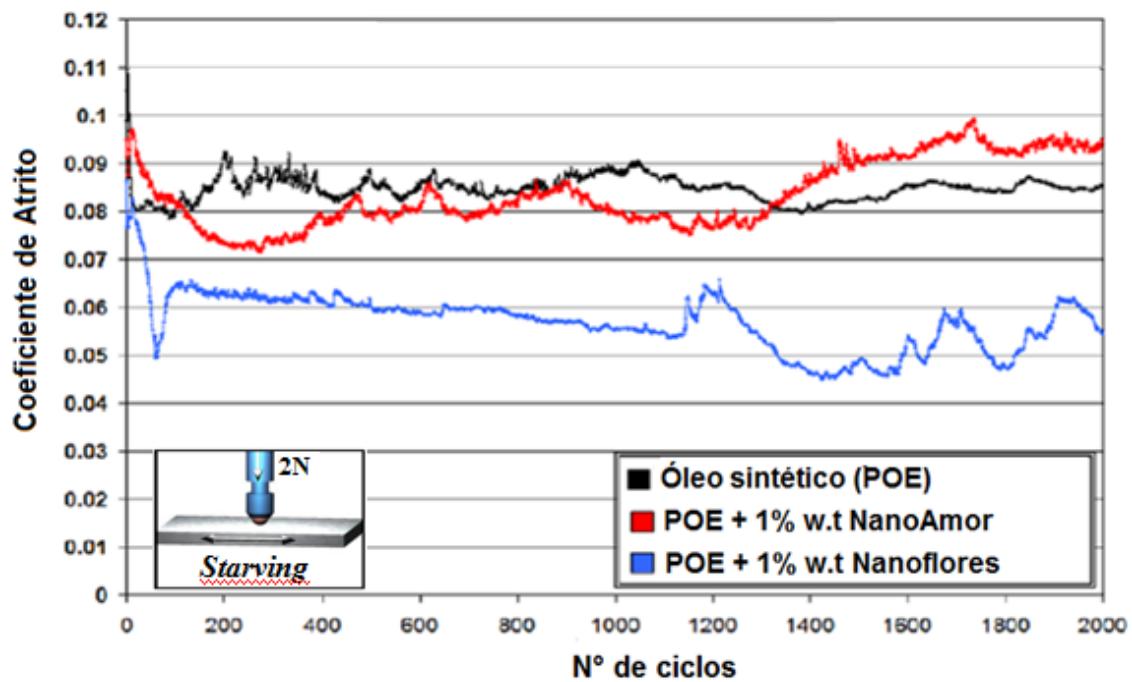


Figura 3. 5: Coeficiente de atrito em função do número de ciclos e das nanopartículas *nanoamor* e nanoflores de MoS_2 , resultante do ensaio de deslizamento tipo *starving*.

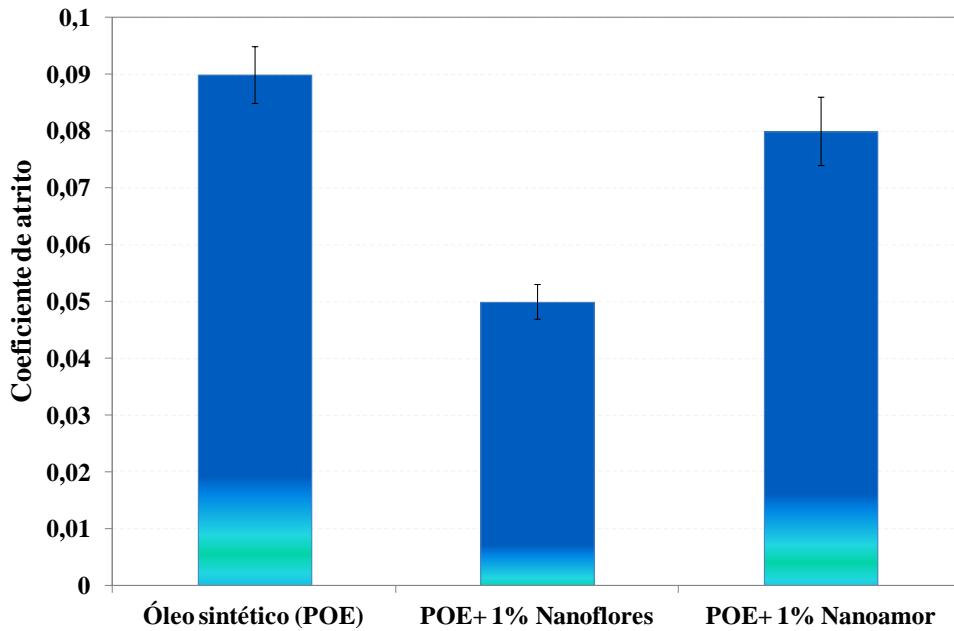


Figura 3. 6: Coeficiente de atrito médio dos óleos: sintético (POE) puro, POE+1% nanoflores e POE+1% *nanoamor*.

É importante observar, também na Fig. 3.5, que as duas curvas correspondentes à evolução do atrito durante o ensaio com os óleos POE+1% nanoflores e POE+1% *nanoamor* possuem comportamentos contrários a partir de 1200 ciclos. Após 1200 ciclos ocorre um aumento do coeficiente de atrito para o óleo POE+1% *nanoamor* e neste mesmo momento, ocorre uma redução do coeficiente de atrito para o óleo POE+1% *nanoflores*.

Ao se considerar o mecanismo de atrito governado pelo efeito de rolamento das nanopartículas, segundo os autores (HUANG et al., 2005), as nanopartículas no contato, durante o deslizamento, funcionariam como nanoesferas de rolamento as quais rolam entre as asperidades das superfícies, se deformam e se delaminam, gerando folhas de espessura nanométrica (nanofolhas). As nanofolhas são então transferidas para a interface do contato e fornecem uma lubrificação efetiva, reforçando deste modo a eficácia do lubrificante sólido (JOLY et al., 2005).

Na Figura 3.7, que apresenta as micrografias MEV das nanoflores e *nanoamor*, antes da dispersão, é possível observar a grande diferença morfológica entre essas nanopartículas. É importante observar que as *nanoamor* apresentam aglomerados

formados pela superposição de lâminas de MoS_2 , enquanto os aglomerados de nanoflores são formados por nanopartículas com morfologia esférica.

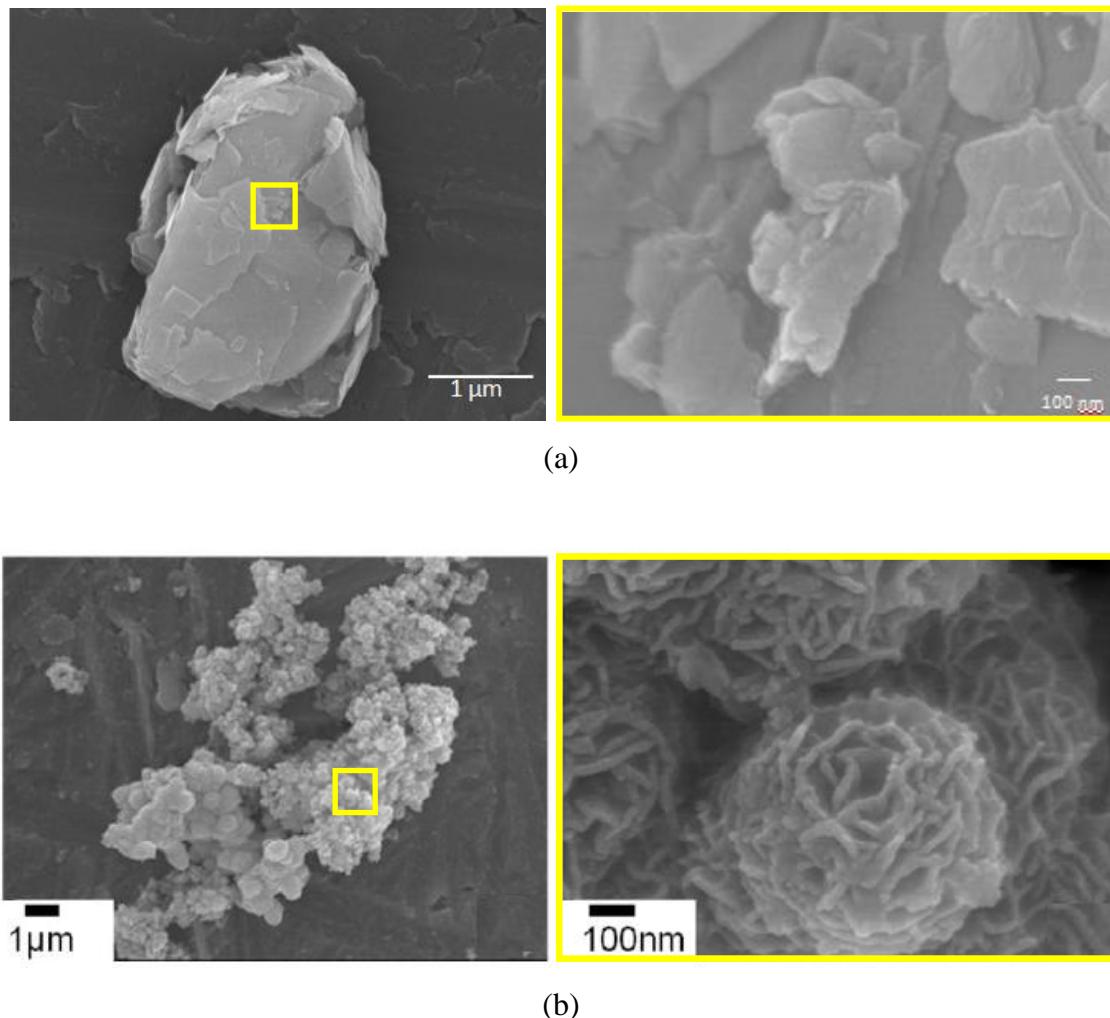


Figura 3.7: Apresentação da morfologia por micrografia MEV (a) *nanoamor* de MoS_2 e (b) nanoflores de MoS_2 (CRISTIAN, 2011).

Em trabalhos recentes, Rapoport et al.(2007) afirmam que o tamanho dos aglomerados e sua distribuição determinam a penetração na interface do contato das nanopartículas e, consequentemente, a eficácia da lubrificação do contato.

Portanto, deve-se levar em consideração o tamanho dos aglomerados na tentativa de explicar o baixo coeficiente de atrito observado para o óleo POE+nanoflores em relação ao óleo POE+*nanoamor*. A redução ainda maior do coeficiente de atrito após 1200 ciclos pode estar relacionada à maior tendência das nanoflores em se delaminarem

e, consequentemente, penetrarem na interface do contato o que acarretaria na diminuição do atrito entre as superfícies metálicas.

A Figura 3.8 apresenta a largura das marcas de desgaste na amostra e o diâmetro da marca de desgaste no contracorpo. Observa-se que as marcas de desgaste correspondentes ao ensaio com o óleo POE+1%nanoflores apresentaram menores valores de largura e de diâmetro das marcas de desgaste.

É interessante observar que o óleo POE+1%*nanoamor* apresenta maiores valores de largura e de diâmetro das marcas de desgaste, apresentando ser menos eficiente na lubrificação do contato.

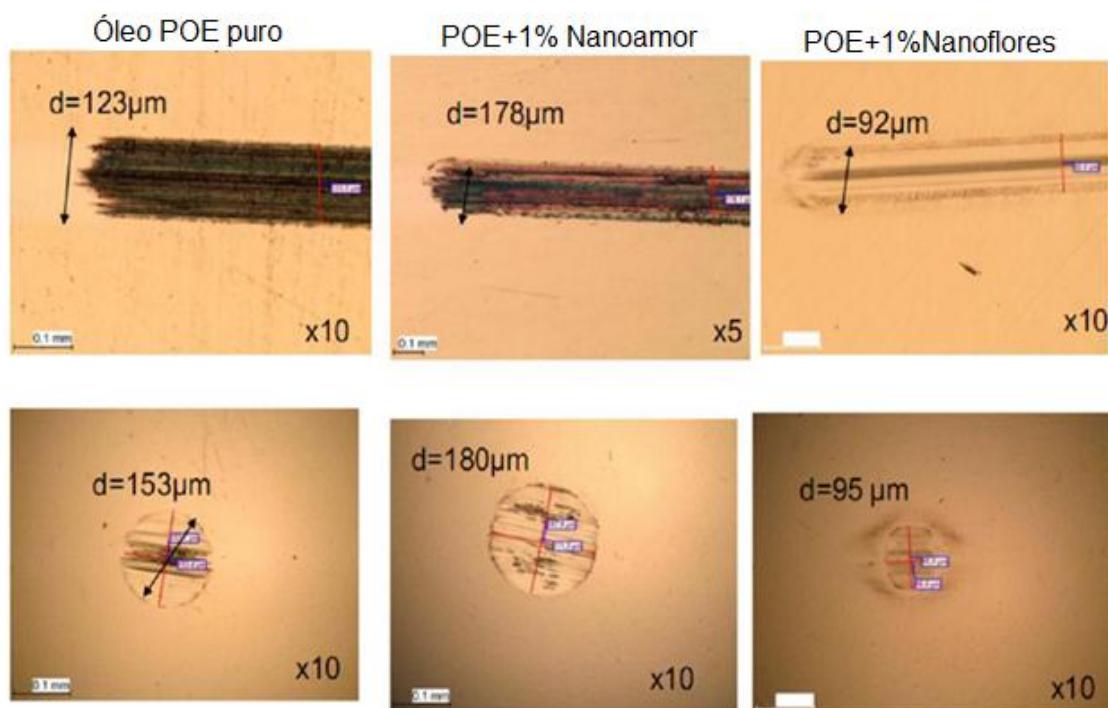


Figura 3. 8: Marcas de desgaste do corpo e contracorpo para os óleos: POE puro, POE+1% nanoamor e POE+1% nanoflores.

Possivelmente, a solução resultante da dispersão das *nanoamor's* no óleo sintético pode ter resultado na formação de aglomerados grandes (maiores que a separação entre as superfícies em contato) ao ponto de limitar a penetração do lubrificante sólido e, até mesmo, de impedir a acessibilidade do lubrificante fluido na zona de contato, o que resultaria no aumento do coeficiente de atrito (RAPORT et al., 2007).

O mecanismo de lubrificação a partir da utilização de nanopartículas como aditivos de óleo lubrificante não é trivial. Alguns fatores devem ser considerados e investigados a fundo, como as interações polímero/nanopartículas, tendo em conta a inércia química das nanopartículas, a polaridade e viscosidade do óleo, bem como a influência do pH da solução, fatores esses que extrapolam o objetivo desse trabalho. No entanto, essas informações são indispensáveis para podermos avaliar a alimentação do contato tribológico pelas nanoflores de MoS₂ e identificar o mecanismo de lubrificação das mesmas.

3.2 Conclusões parciais

O estudo do comportamento de nanopartículas como aditivos de lubrificante permite afirmar que:

Nos ensaios rotativos, os diversos materiais dispersos no óleo sintético POE não participaram efetivamente da lubrificação do contato. Não foi observada nenhuma diminuição no valor do coeficiente de atrito médio devido à presença dos mesmos, porém pode-se observar um aumento no tempo de lubrificação do contato com a presença das nanopartículas.

Nos ensaios de deslizamento tipo *starving*, obteve-se melhor lubrificação do contato com consequente redução do coeficiente de atrito quando nanoflores de MoS₂ foram dispersas no óleo sintético POE e comparadas ao óleo com *nanoamor* dispersas.

O óleo POE+1%*nanoamor* apresenta maiores valores de largura e de diâmetro das marcas de desgaste, apresentando ser menos eficiente na lubrificação do contato do que o óleo POE puro, dando indícios de que tal solução apresenta aglomerados grandes (maiores que o *gap* entre as superfícies em contato), prejudicando a lubrificação do contato.

A busca por uma solução final altamente dispersa é de fundamental importância, pois a presença das nanopartículas, em forma de aglomerados no óleo, é um fator determinante no desempenho das mesmas na lubrificação do contato.

CAPÍTULO IV

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE AÇOS SINTERIZADOS AUTOLUBRIFICANTES SOB DESLIZAMENTO ALTERNADO

Sempre que se deseja avaliar o comportamento tribológico de um determinado sistema, pensa-se diretamente em dois parâmetros: o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste. Dessa maneira, a evolução do coeficiente de atrito e a taxa de desgaste dos aços sinterizados autolubrificantes foram avaliadas em função de alguns parâmetros: temperatura de sinterização, teor de SiC e topografia superficial. Os resultados obtidos por meio de ensaios tribológicos de deslizamento alternado serão apresentados e discutidos neste capítulo.

4.1 Avaliação dos parâmetros tribológicos: coeficiente de atrito e taxa de desgaste das ligas brutas

4.1.1 Influência da concentração de SiC e da temperatura de sinterização no coeficiente de atrito.

Os aços sinterizados autolubrificantes a seco foram submetidos a ensaios tribológicos sob carga constante. Nessa etapa, objetivou-se avaliar a influência da concentração do precursor (0 a 5% SiC), consequentemente, a quantidade de nódulos de grafita, e a influência da temperatura de sinterização (1100°C, 1150°C e 1200°C) no valor do coeficiente de atrito médio.

A Figura 4.1 apresenta a curva que descreve a evolução do coeficiente de atrito das amostras contendo 0 e 3%SiC (precursor) sinterizadas a 1100°C, 1150°C e 1200°C.

É nítida a influência positiva da presença dos nódulos de grafita no material. As curvas que descrevem a evolução do coeficiente de atrito, ao longo do ensaio das amostras com nódulo de grafita (3% SiC), se apresentam estáveis durante um período superior em relação às curvas das amostras sem nódulos de grafita (0% SiC) e mantêm o coeficiente de atrito significativamente menor durante todo o ensaio.

Esse comportamento se repete para três temperaturas de sinterização, mostrando que as mesmas têm pouca influência no coeficiente de atrito dos aços sinterizados.

Durante os ensaios, o coeficiente de atrito das amostras sem nódulos de grafita apresenta um período de instabilidade nos primeiros ciclos, apresentando uma queda brusca do coeficiente de atrito; depois de certo tempo de ensaio o valor médio é estabilizado.

Na tentativa de justificar esse comportamento, deve-se levar em consideração que quando duas superfícies são colocadas em contato e em movimento relativo começam a ocorrer mudanças na interface do contato. Essas mudanças, geralmente, são relacionadas a aspectos mecânico, microestrutural, químico ou térmico (BLAU, 1981).

Muitos fatores podem interagir durante os períodos iniciais do deslizamento provocando transições no valor do coeficiente de atrito até o momento em que ele se estabiliza.

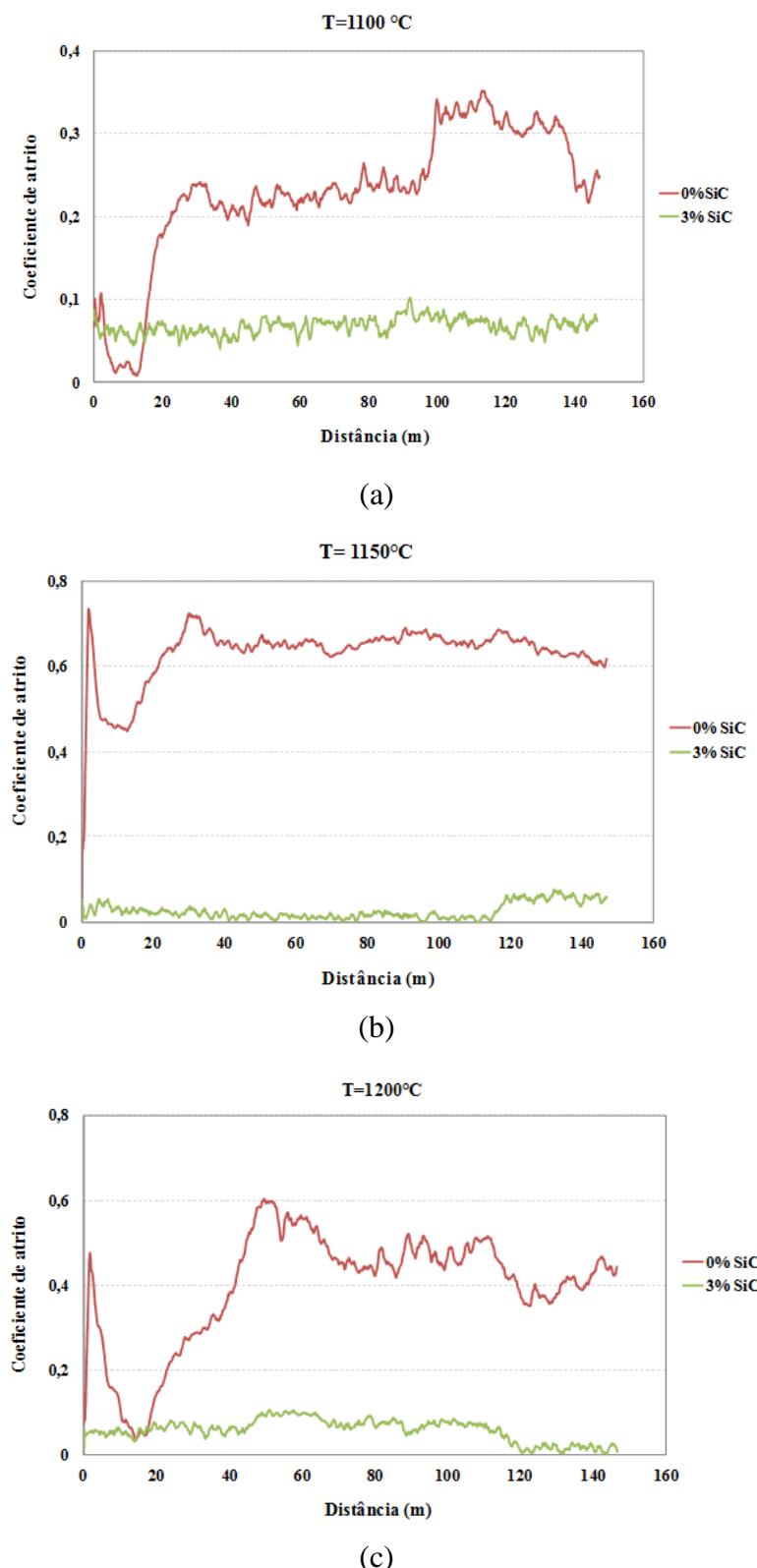


Figura 4. 1: Evolução do coeficiente de atrito durante o ensaio de deslizamento alternado das amostras com 0 e 3% SiC, sinterizadas (a) 1100°C , (b) 1150°C e 1200°C .

O aumento brusco do coeficiente de atrito nos primeiros ciclos pode estar relacionado à presença de contaminantes superficiais, espécies adsorvidas na superfície, acúmulos de debris ou até mesmo relacionado à rugosidade inicial da superfície, afetando a estabilidade do atrito (BLAU, 1981). Por outro lado, a estabilização do atrito pode ser justificada pela presença de processos que ocorrem simultaneamente, contribuindo para a formação de filme interfacial (provavelmente formado por óxidos) gerado a partir de processos triboquímicos (MILAN, 2005).

Nas amostras com nódulos de grafita, a estabilização do atrito ocorre em torno de um valor significativamente menor durante todo o ensaio. Isso pode ser justificado, levando-se em consideração o fato de que as amostras possuem fontes de grafita distribuídas em todo o seu volume. Estas fontes de grafita são responsáveis por fornecer o lubrificante sólido para lubrificar a interface do contato. Isso permitiria supor que o baixo coeficiente de atrito, observado para as amostras com nódulos de grafita, seria devido à presença de uma camada interfacial protetora facilmente cisalhante e continuamente abastecida pelos nódulos de grafita.

A Figura 4.2 mostra o efeito do teor de carboneto de silício e da temperatura de sinterização sobre os valores médios do coeficiente de atrito. Independente da temperatura de sinterização, e com somente 1% de SiC, observa-se redução significativa do coeficiente de atrito em relação à liga de referência (sem SiC). Essa diminuição é também observada para todos os aços contendo SiC.

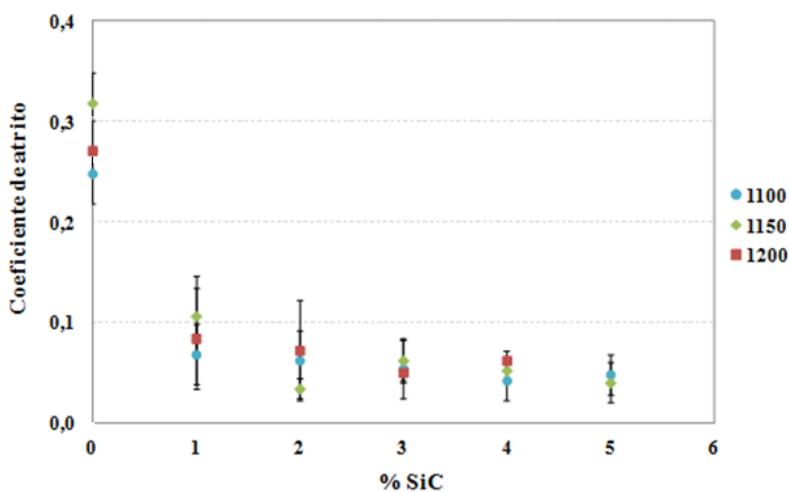


Figura 4. 2: Efeito do teor de SiC e da temperatura de sinterização sobre o coeficiente de atrito dos aços sinterizados autolubrificantes.

É interessante observar o bom desempenho da lubrificação do contato pela amostra com nódulos de grafita ($Fe+0,6C+3\%SiC$) em relação aos outros materiais, apresentando o menor coeficiente de atrito médio, seis vezes menor ao obtido pela amostra sem nódulo de grafita ($Fe+0,6C+0\%SiC$), enquanto o ferro fundido nodular e o pó de grafite apresentam comportamento intermediário com coeficientes de atrito próximos a 0,2 e 0,1, respectivamente.

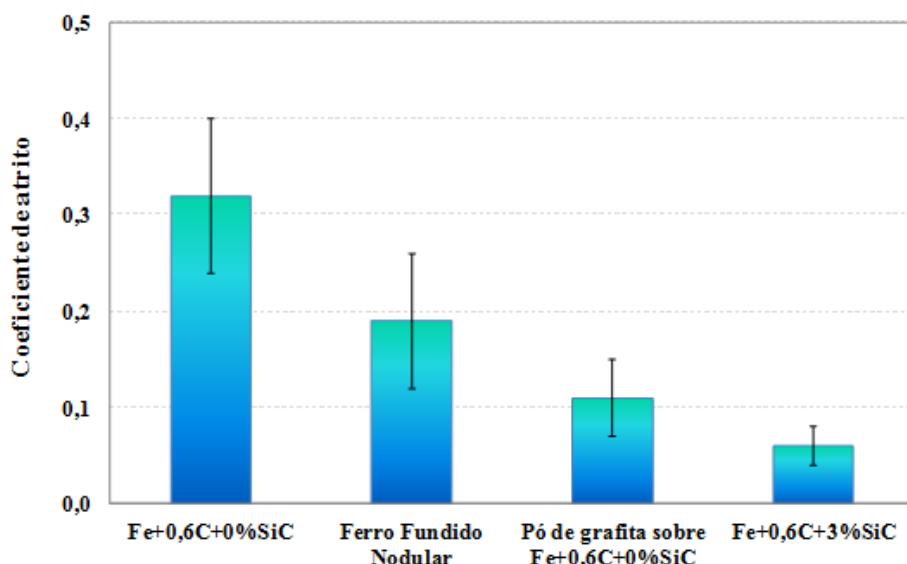


Figura 4. 3: Coeficiente de atrito médio das ligas $Fe+0,6C+0\%SiC$ e $Fe+0,6C+3\%SiC$ sinterizadas a $1150^{\circ}C$; do ferro fundido nodular e do pó de grafite sobre a superfície da liga $Fe+0,6C+0\%SiC$.

Binder, C., em trabalho recente, avaliou por meio da técnica de espectroscopia raman os nódulos de grafita presentes nos três materiais, ou seja, pós de grafita, ferro fundido nodular e as ligas sinterizadas (BINDER, 2009).

A grafita presente nos pós de grafita e no ferro fundido nodular foi caracterizada como sendo altamente alinhada denominada grafita 3D. Por outro lado, os nódulos de grafita formados pela dissociação de SiC possuem espectros interessantes, característicos de grafita 2D (turbostrático). A grafita 2D apresenta planos de grafeno altamente desalinhados, apresentando distância interplanar muito maior (FERRARI, 2007).

A consequência dessa elevada distância entre os planos de grafeno é a diminuição drástica da interação interplanar, resultando em baixa resistência ao cisalhamento. Sendo assim, durante o deslizamento alternado, possivelmente os planos da grafita cisalham facilmente paralelos à direção do movimento, mantendo a interface do contato constantemente lubrificada.

Isso justificaria o bom desempenho da liga em relação às amostras de ferro fundido nodular e dos pós de grafita. Apesar de o ferro fundido nodular apresentar microestrutura caracterizada por nódulos de grafita livre na matriz metálica, o mesmo apresentou coeficiente de atrito médio quatro vezes superior ao obtido pela liga com nódulos de grafita, sugerindo que o bom desempenho na lubrificação do contato pelas ligas sinterizada possa estar diretamente ligado ao fato de a grafita ser altamente desordenada.

4.1.2 Influência da concentração de SiC e da temperatura de sinterização na taxa de desgaste

As taxas de desgaste dos aços sinterizados autolubrificantes e das esferas foram analisadas para avaliar o efeito do teor de SiC e da temperatura de sinterização. A Figura 4.4 apresenta os valores médios obtidos das taxas de desgaste. Observa-se uma redução significativa da taxa de desgaste dos aços e das esferas, em comparação à liga de referência (sem SiC).

É valido lembrar que a alta porosidade de componentes sinterizados reduz a resistência mecânica e a capacidade de carga quando comparados a materiais densos (DE MELLO, J.D.B. et al., 2001). Entretanto, eles têm potencial para armazenar lubrificante que pode ser liberado durante o uso dos componentes (DE MELLO, J.D.B.; HUTCHINGS, I.M., 2001).

Os poros podem também, eventualmente, desempenhar papel importante na remoção dos debrui da interface de deslizamento, como sugerido pelos autores (AHN, H.,S. et al., 1997).

Particularmente, para o caso das ligas estudadas nesse trabalho durante a sinterização, dois processos que ocorrem simultaneamente devem ser considerados a fim de explicar o comportamento de desgaste dessas ligas.

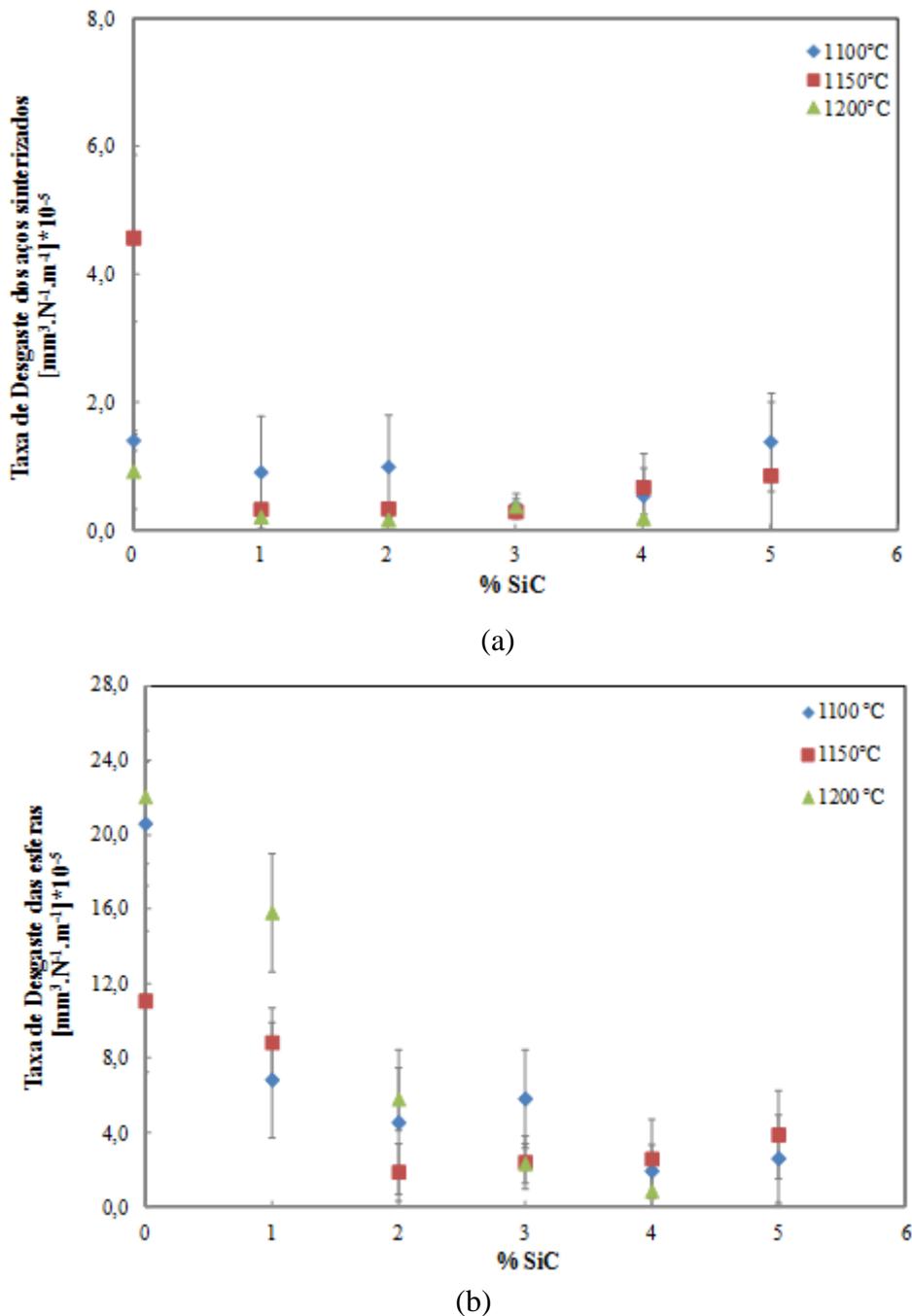


Figura 4. 4: Taxa média de desgaste das amostras (corpo) e das esferas (contracorpo) correspondente às temperaturas: (a) 1100°C, (b) 1150°C e (c) 1200°C.

Durante o processo de dissociação do carboneto de silício, a matriz se torna mais dura por causa da difusão do Si, que aumenta a resistência mecânica dos aços. Contudo, existe uma diminuição da resistência mecânica associada à formação dos nódulos de

grafita e à porosidade (4 a 12%). Os nódulos de grafita diminuem o grau de continuidade da matriz (diminuição da dureza), mas sua presença, possivelmente, conduz à formação de uma tribocamada na interface do contato, que seria responsável pela redução da taxa de desgaste (DE MELLO et al., 2010) das ligas em relação à liga de referência.

Os aços com quantidades de SiC superiores a 4% apresentam um aumento da taxa de desgaste, que pode ser associada à diminuição da resistência mecânica, devido à grande quantidade de nódulos de grafita (grande descontinuidade da matriz), como pode ser visto na Fig. 4.5, nas imagens de microestrutura. Obtém-se então dureza mais baixa e maior desgaste, apesar da presença de uma camada à base de grafite na interface do contato.

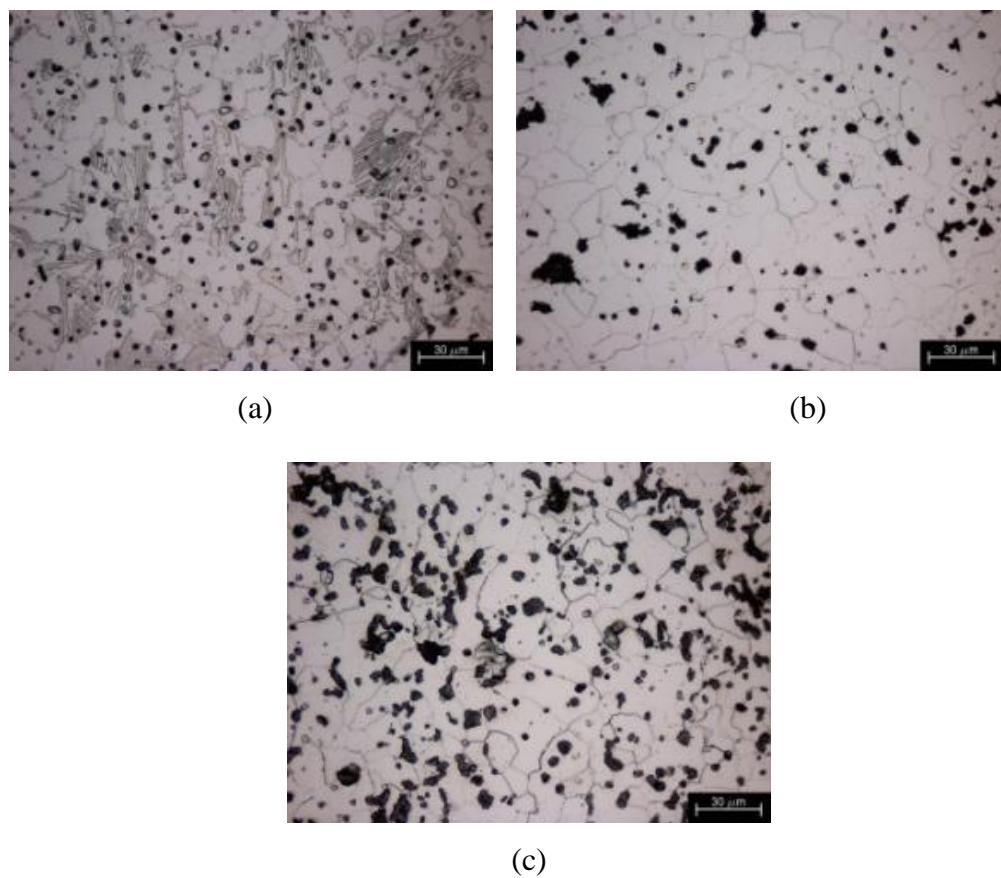


Figura 4. 5: Microestruturas das ligas com (a) 0% SiC; (b) 3% SiC e (c) 5% SiC sinterizadas a 1150°C (BINDER, 2009).

Os resultados também mostram que a temperatura de sinterização tem pouca influência sobre o comportamento do desgaste dos aços (Fig. 4.4), e que a taxa de desgaste do contracorpo (esfera) é maior que a taxa de desgaste dos aços (Fig.4.6).

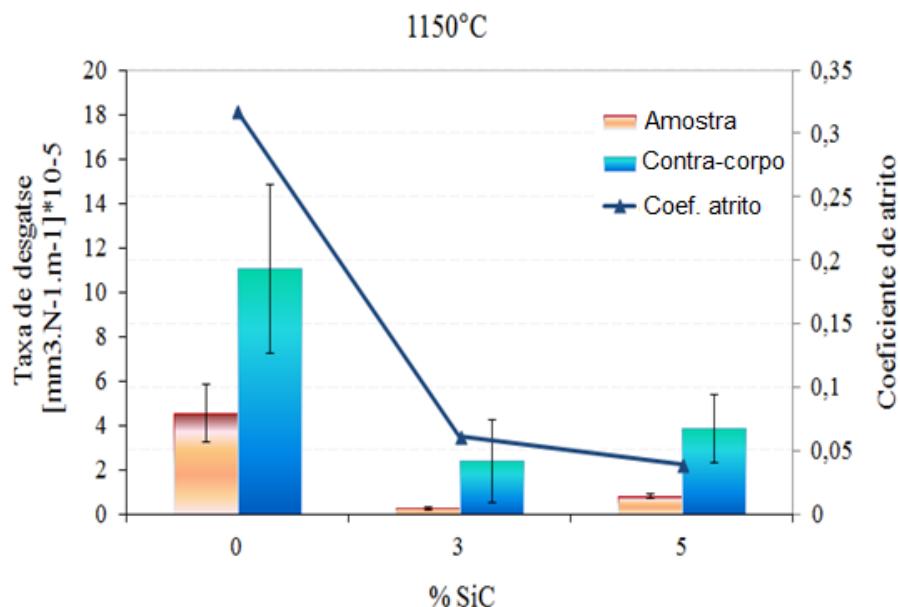


Figura 4. 6: Taxa de desgaste das amostras e dos contracorpos para a temperatura de sinterização de 1150°C.

Os mecanismos de desgaste das ligas foram investigados a partir de análises de imagens de micrografias MEV das marcas de desgaste das amostras e do contracorpo. Todas as amostras foram estudadas, mas somente os resultados obtidos para as amostras sinterizadas a 1150 °C serão apresentados a seguir, uma vez que as amostras sinterizadas nas demais temperaturas (1100°C e 1200°C) apresentaram comportamentos semelhantes.

A Figura 4.7 apresenta as imagens de micrografia MEV juntamente com as imagens de análise elementar das superfícies das ligas com 0, 3 e 5% SiC (precursor) antes do ensaio tribológico. A quantidade de poros na superfície da amostra de referência (sem SiC) é visivelmente superior à quantidade de poros nas superfícies das amostras com nódulos de grafita (3 e 5% SiC). Observa-se que o uso de SiC, como precursor de nódulos de grafita, é bastante satisfatório, uma vez que as imagens de análise elementar deixam claro a presença em grande quantidade de carbono (regiões vermelhas) distribuídos nas superfícies dessas amostras.

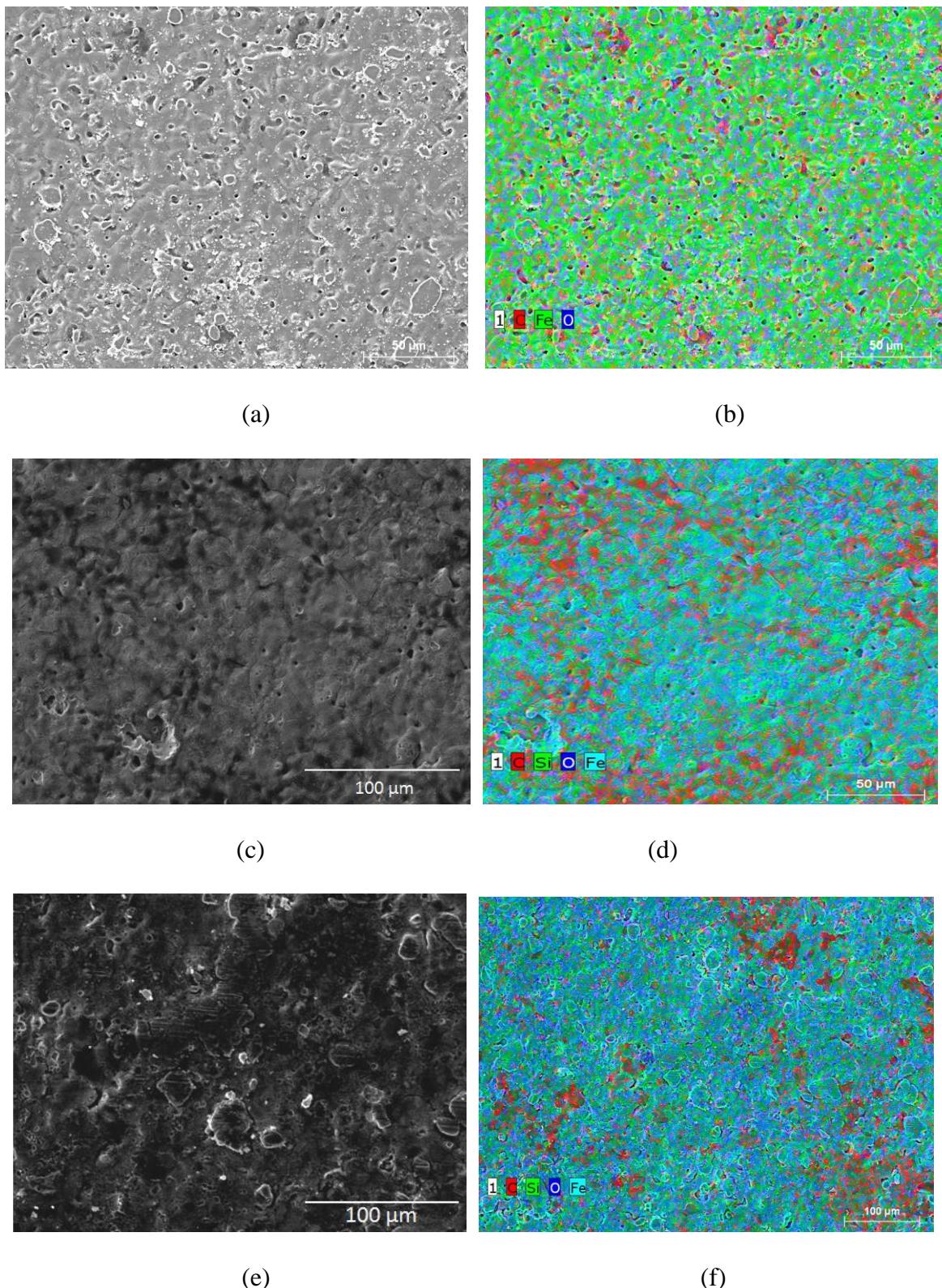


Figura 4.7: Micrografias MEV e imagens de análise elementar (EDX) das superfícies das ligas antes dos ensaios tribológicos: (a) e (b) Fe+0,6%C+0%SiC; (c) e (d) Fe+0,6%C+3%SiC; (e) e (f) Fe+0,6%C+5%SiC, sinterizadas a 1150°C.

As informações topográficas após os ensaios de deslizamento são fornecidas pelas imagens obtidas por elétrons secundários. Pode-se observar na Fig. 4.8 que as superfícies desgastadas nas amostras não apresentam a porosidade característica da sua superfície original, ocorrendo, portanto, o fechamento dos poros superficiais devido ao processo de desgaste.

Analizando primeiramente as imagens correspondentes à amostra de referência (Fig. 4.8-a) não há indícios aparentes de abrasão. É possível observar a presença de regiões escuras distribuídas ao longo da marca de desgaste (indicada pela seta) na superfície da amostra. Por outro lado, partículas escuras são também observadas na superfície desgastada do contracorpo na Fig. 4.8-b (seta).

Estas regiões foram analisadas por EDX cujos resultados estão apresentados na Tab.4.1. O método de caracterização química por EDX não é um método indicado para caracterização química de superfície, pois o feixe de elétrons atinge uma profundidade muito além da espessura da superfície do material, podendo assim induzir resultados errôneos para as análises. Apesar disso, optou-se, neste caso, em utilizá-lo apenas no caráter qualitativo por meio de imagens elementares.

A análise elementar dessas partículas evidencia a presença de oxigênio. Possivelmente, elas são produzidas por processos triboquímicos (reação química entre os elementos do tribosistema), durante o deslizamento, dando origem a uma tribocamada aparentemente rica em óxido. Essa, por sua vez, durante o ensaio se forma e se rompe intermitentemente na interface do contato. Provavelmente, ao que tudo indica, essas partículas foram originadas da tribocamada rica em óxido formada na interface do contato.

Ao contrário do observado na amostra de referência, as amostras com nódulos de grafita (3 e 5% SiC) apresentam evidências de deformação plástica por abrasão, devido à forte presença de sulcos paralelos à direção de deslizamento.

As análises de composição química por EDX (Tab. 4.1), nas regiões indicadas pelas setas, mostram a presença de oxigênio e carbono na marca de desgaste das amostras. A forte abrasão não permite visualizar a formação de uma tribocamada, mas a quantidade significativa de carbono na marca de desgaste do contracorpo (regiões R_1 e R_2) evidencia a existência de material rico em carbono.

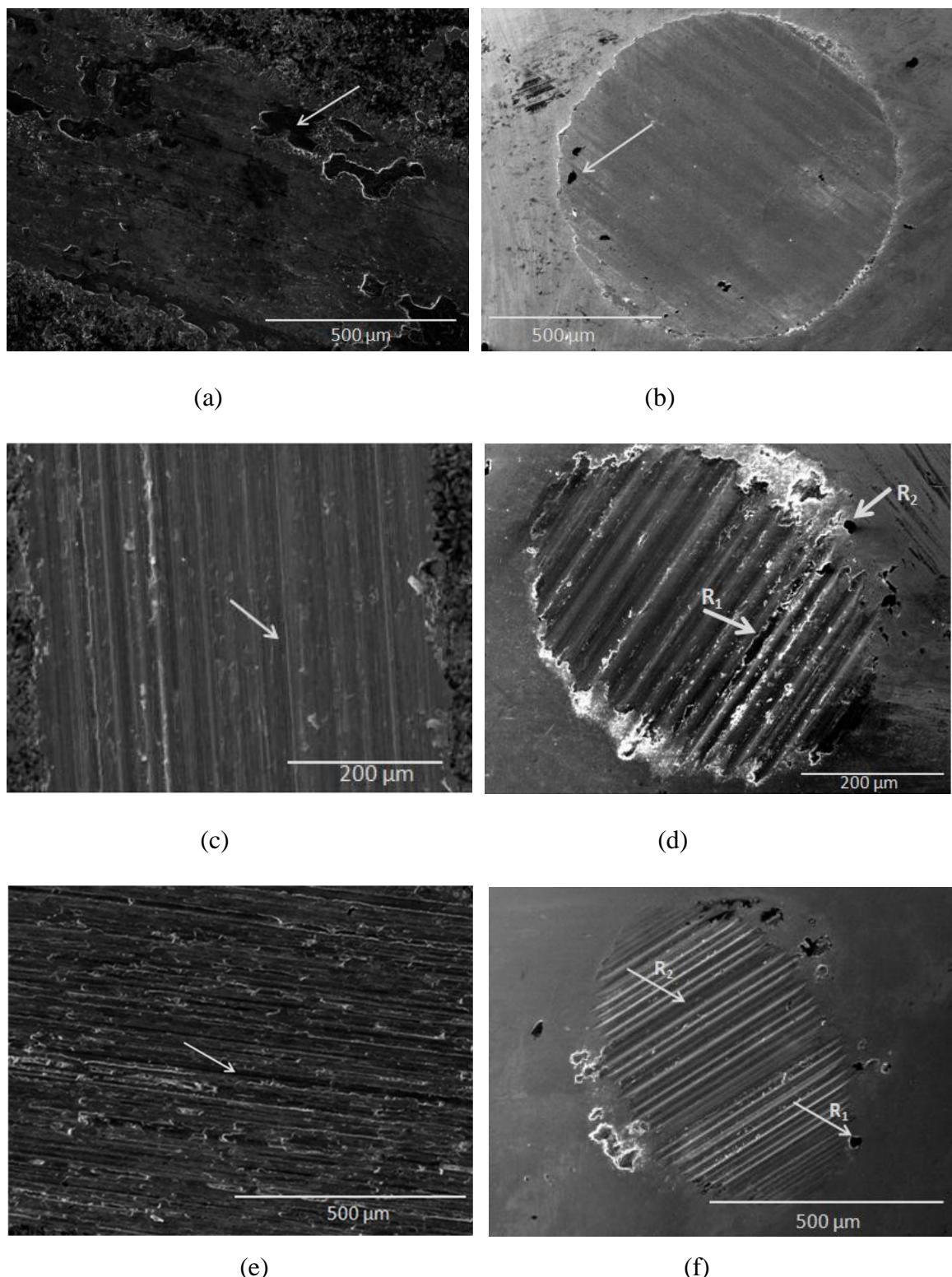


Figura 4. 8: Imagem das marcas de desgaste da amostra e do contracorpo por elétrons secundários: (a) e (b) Fe+0,6%C+0%SiC; (c) e (d) Fe+0,6%C+3%SiC; (e) e (f) Fe+0,6%C+5%SiC, sinterizadas a 1150°C.

Tabela 4. 1: Análise elementar por EDX das regiões indicadas pelas setas nas marcas de desgaste da amostra e do contracorpo.

	Composição química (w.t.%)		
	Fe	O	C
Amostra _Fe+0,6%C+0%SiC	82	11	7
Contracorpo	87	4	9
Amostra _Fe+0,6%C+3%SiC	85	6	10
Contracorpo (R₁)	77	5	19
Contracorpo (R₂)	75	4	21
Amostra _Fe+0,6%C+5%SiC	71	13	15
Contracorpo (R₁)	57	8	36
Contracorpo (R₂)	75	7	18

A Figura 4.9 apresenta a micrografia MEV da marca de desgaste no contracorpo que mostra claramente a presença de partículas nas marcas de desgaste que participaram ativamente do processo de abrasão do contato.

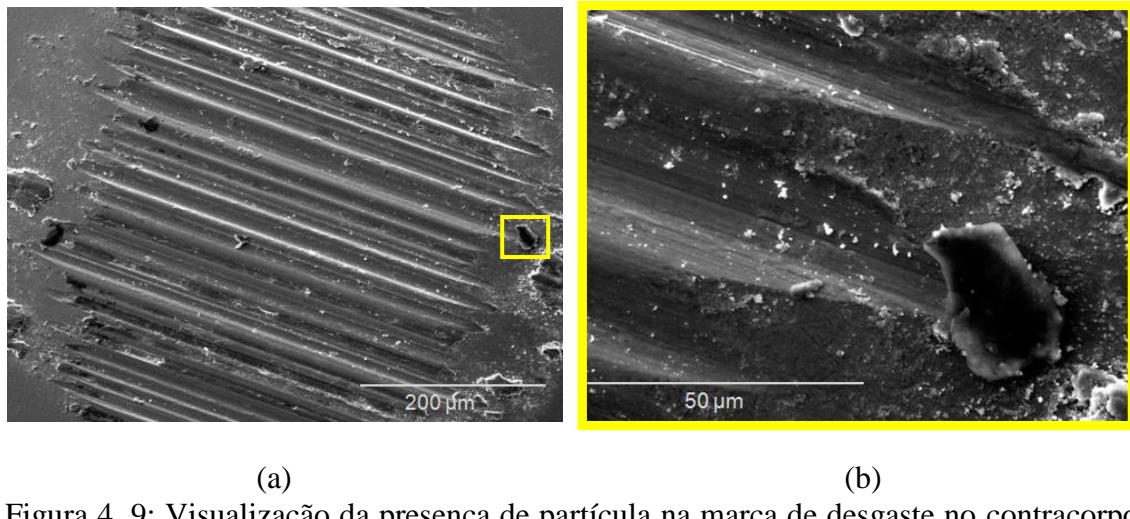


Figura 4. 9: Visualização da presença de partícula na marca de desgaste no contracorpo (Fe+0,6C+3%SiC) sob diferentes ampliações.

A ampliação da imagem na região de interface da superfície desgastada e não desgastada da amostra (3% SiC), juntamente com a imagem de análise elementar (Fig.4.10), permitem observar claramente que, desde o início e durante todo o ensaio, a interface do contato é alimentada por carbono (nódulos de grafita), além disso, o

oxigênio também é evidenciado (região azul escuro) o que já era esperado, uma vez que os ensaios tribológicos de deslizamento alternado foram realizados ao ar.

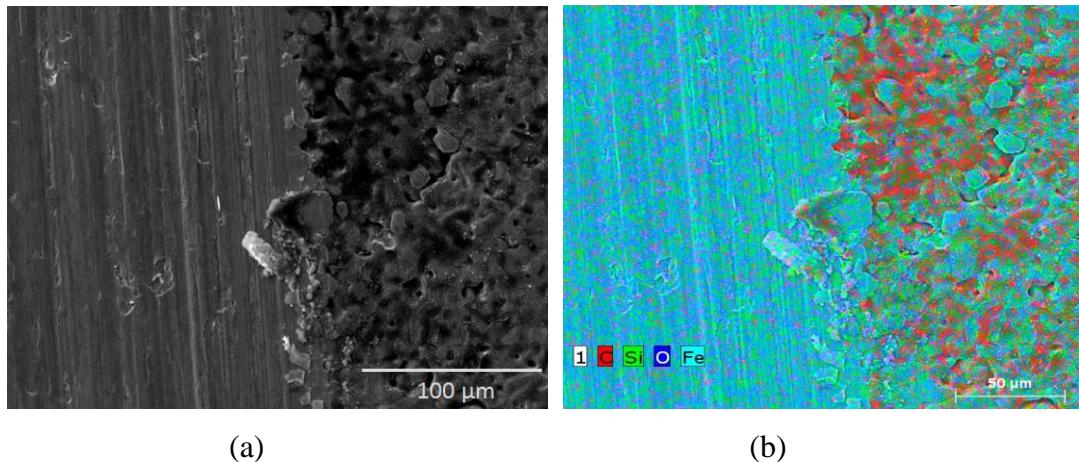


Figura 4. 10: (a) Micrografia MEV e imagem de análise elementar (b) da região de interface da superfície desgastada e não desgastada da amostra.

A dinâmica de formação da tribocamada foi investigada particularmente para o caso da amostra com 3% de SiC por meio de ensaios de deslizamento alternados interrompidos. Os ensaios foram interrompidos em 100, 1000 e 2000 ciclos que correspondem à Parte I, Parte II e Parte III, respectivamente, na Fig. 4.11.

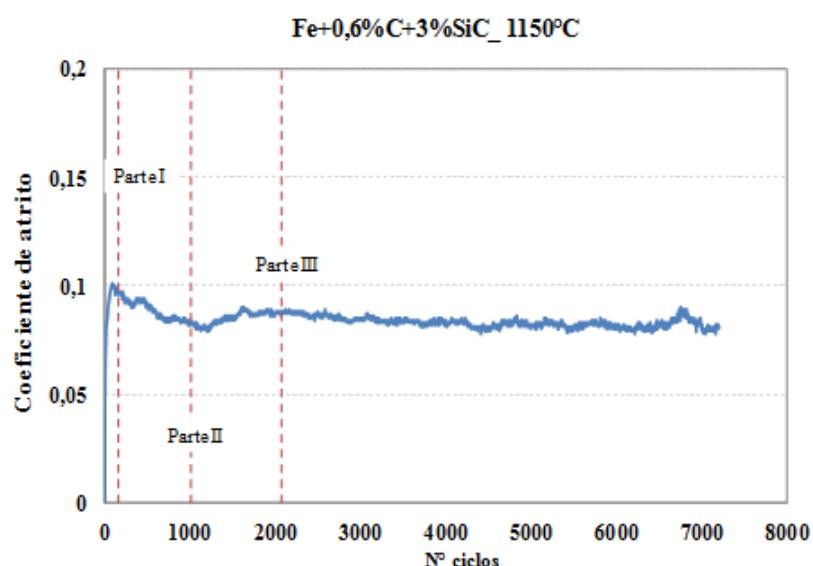


Figura 4. 11: Evolução do coeficiente de atrito em função do número de ciclos e as regiões de interrupção do ensaio.

As marcas de desgaste da amostra e do contracorpo correspondentes ao ensaio de 100 ciclos estão apresentadas nas figuras Fig. 4.12 e Fig. 4.13, respectivamente. É nítido o preenchimento dos poros na amostra com estruturas morfológicamente lamelares, que a priori, podem ser lamelas de grafite que cisalham durante o deslizamento e formam uma tribocamada na interface do contato.

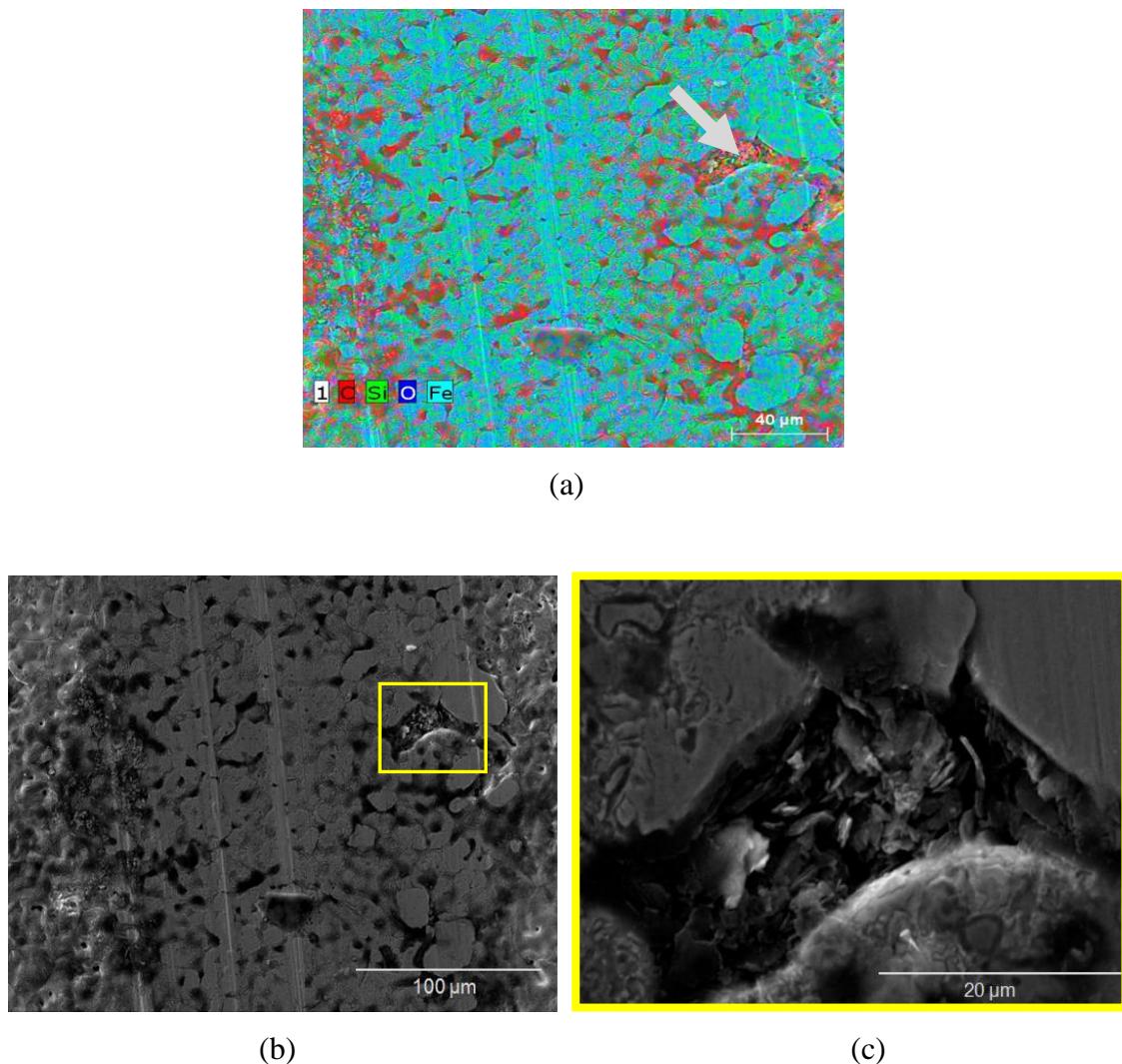


Figura 4. 12: (a) imagem elementar da marca de desgaste; (b) e (c) micrografias MEV da marca de desgaste da amostra após 100 ciclos de deslizamento em diferentes aumentos.

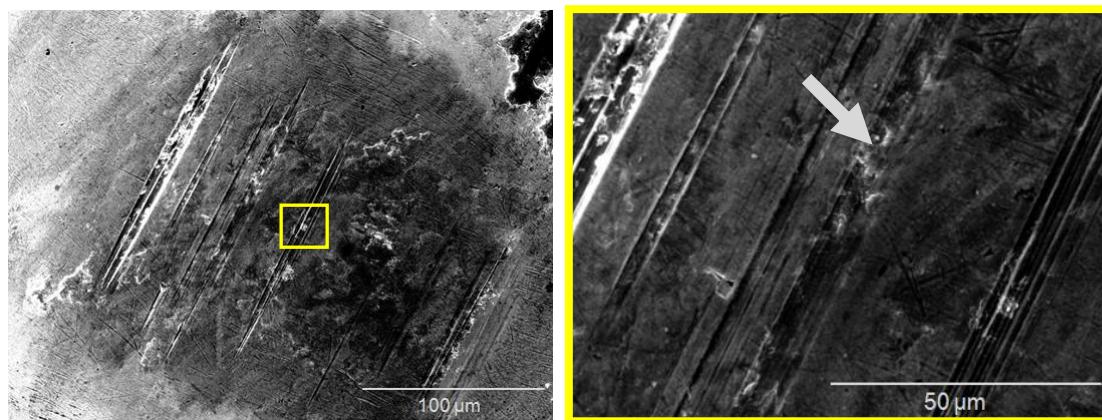


Figura 4. 13: Micrografias MEV da marca de desgaste do contracorpo após 100 ciclos, em diferentes aumentos.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos da caracterização química utilizando-se a técnica de EDX das regiões indicadas pelas setas nas marcas de desgaste do corpo e do contracorpo. Observa-se que realmente os poros estão preenchidos com carbono e que também é significativa a quantidade de carbono no contracorpo.

É razoável supor que já nos primeiros 100 ciclos de ensaio os nódulos de grafita presentes na superfície, originados do precursor (SiC) durante a sinterização, estão atuando como fontes de lubrificante (grafita) na interface do contato.

Por outro lado, a grande quantidade de carbono (~30%) no contracorpo evidencia a transferência de material durante o ensaio e o início da formação de uma tribocamada rica em grafite na interface do contato, responsável por manter a região lubrificada o que implica a redução do coeficiente de atrito ao final de 100 ciclos de deslizamento (Fig. 4.11).

As marcas de desgaste na amostra após 1000 e 2000 ciclos estão apresentadas nas figuras Fig. 4.14 e Fig. 4.15. Nesses casos, ocorre o fechamento dos poros, possivelmente por deformação plástica.

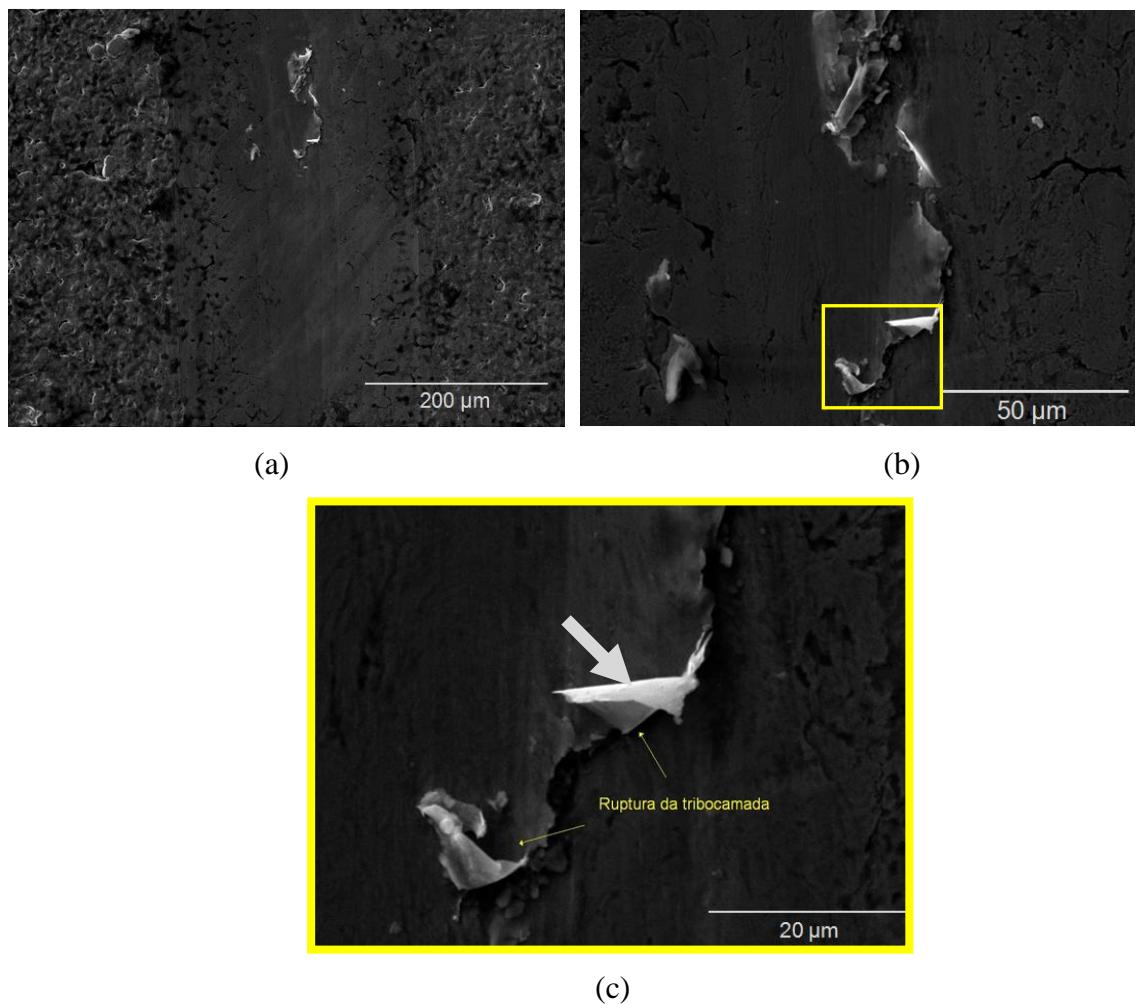


Figura 4. 14: (a) Marca de desgaste da amostra após 1000 ciclos de deslizamento em diferentes ampliações (b) e (c).

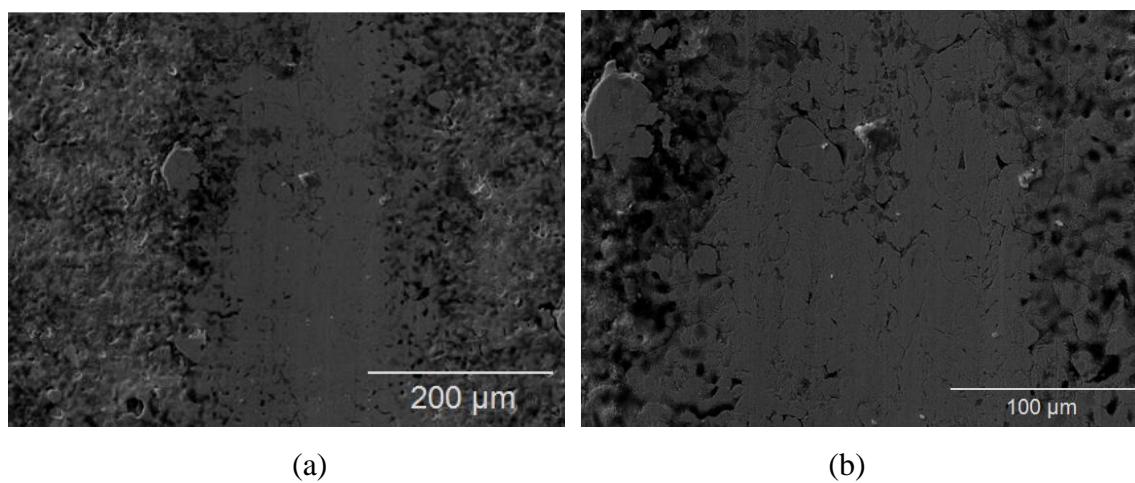


Figura 4. 15: Marca de desgaste da amostra após 2000 ciclos de deslizamento em diferentes ampliações.

As micrografias MEV da marca de desgaste nas amostras mostram a ocorrência de ruptura da tribocamada, causada pela deformação plástica induzida na região do contato sob compressão e cisalhamento durante o deslizamento alternado. Análises químicas realizadas por EDX, nas regiões indicadas pelas setas, mostram a presença de carbono e oxigênio (Tab. 4.2).

Tabela 4. 2: Análise elementar por EDX das marcas de desgaste no corpo e no contracorpo nas regiões indicadas pelas setas correspondente às ligas Fe+0,6%C+3%SiC.

(Fe+0,6%C+3%SiC)		Composição química (w.t.%)		
		Fe	O	C
100 ciclos	Amostra	31	2	67
	Contracorpo	33	1	65
1000 ciclos	Amostra	86	3	12
	Contracorpo	65	15	20
2000 ciclos	Amostra	79	3	18
	Contracorpo	76	11	13

Os contracorpos, por sua vez (Fig. 4.16 e Fig. 4.17), apresentam algumas regiões escuras em que a análise química revela quantidades de carbono e oxigênio expressivas (Tab. 4.2). Durante o deslizamento alternado, o processo de oxidação associado a processos triboquímicos contribui para a formação de regiões ricas em óxido.

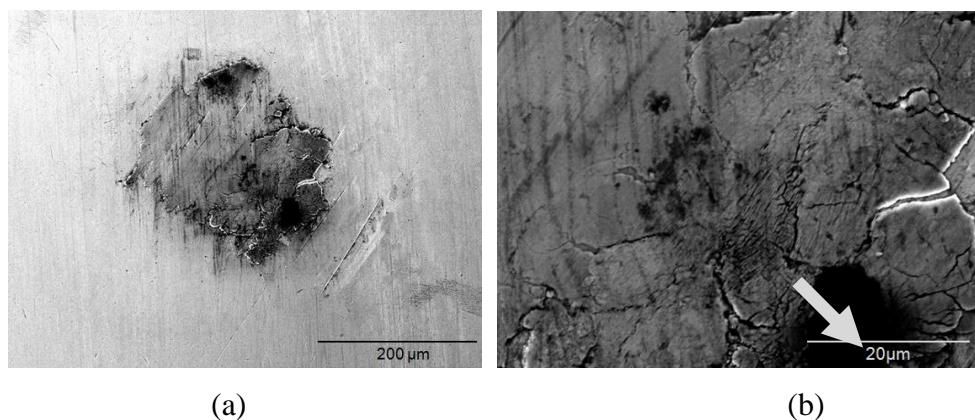


Figura 4. 16: Marca de desgaste do contracorpo após 1000 ciclos.

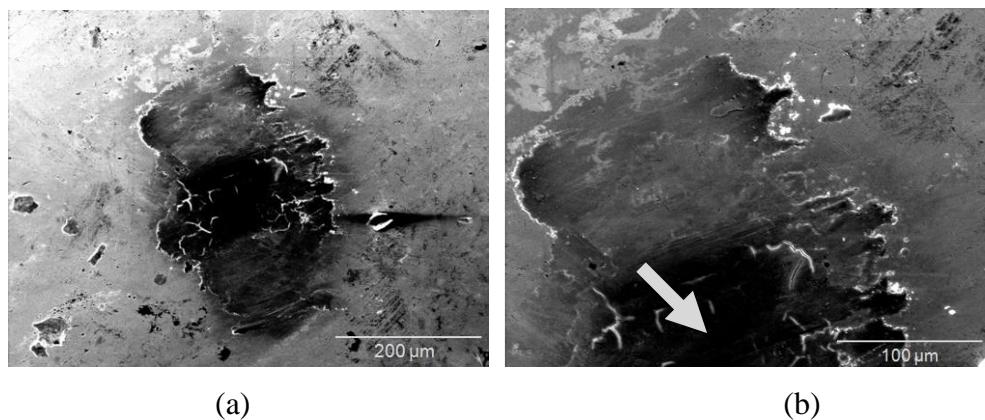


Figura 4. 17: Marca de desgaste do contracorpo após 2000 ciclos.

As amostras brutas com 0 e 3% SiC foram analisadas por espectroscopia de elétrons Auger nas regiões dentro e fora da marca de desgaste. A Figura 4.18-a ilustra a região dentro da marca de desgaste e os respectivos perfis de varredura da amostra de referência (0% SiC).

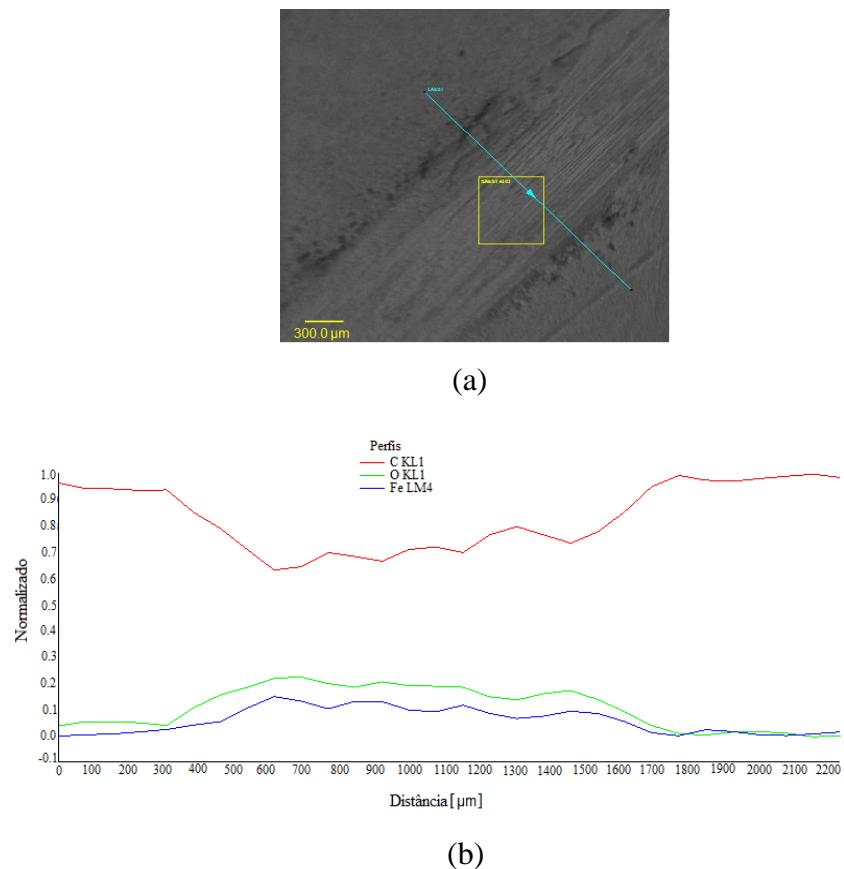
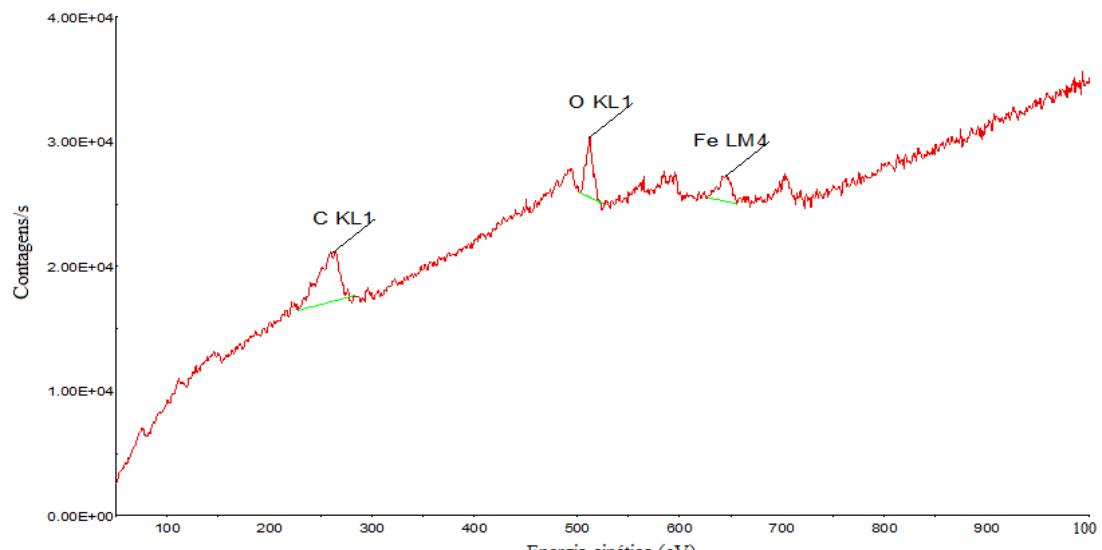
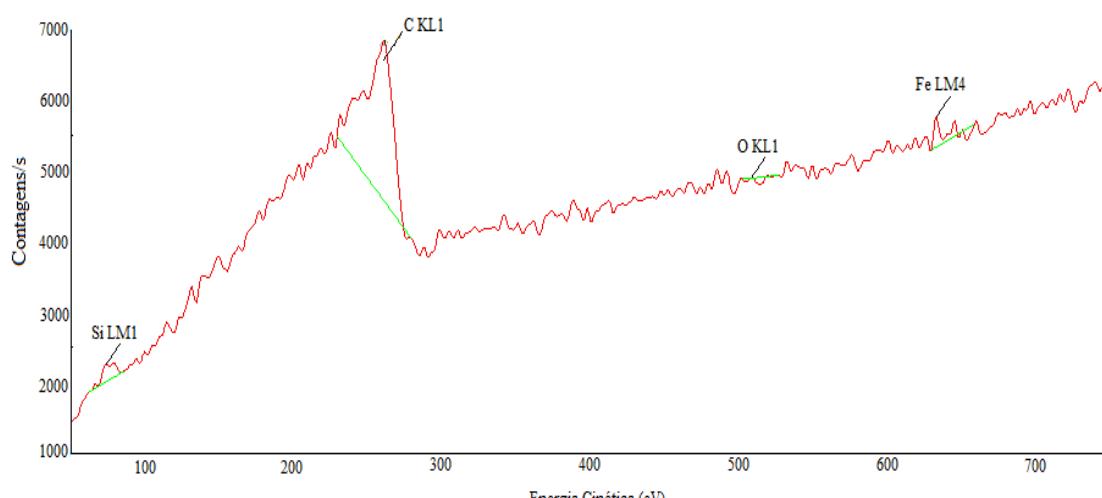


Figura 4. 18: (a) Região de análise por AES na marca de desgaste da amostra de referência (0% SiC) e (b) perfil dos elementos químicos durante a varredura.

Qualitativamente, observa-se no perfil de varredura (Fig. 4.18-b) queda de carbono dentro da marca de desgaste e, simultaneamente, aumento do oxigênio. Do ponto de vista quantitativo (Fig. 4.19), comparando os espectros de dentro e de fora da marca de desgaste, observa-se que dentro da marca de desgaste há a predominância de oxigênio, indicando a presença de óxido na interface do contato.



(a)



(b)

Figura 4. 19: Espectros AES obtidos (a) dentro e (b) fora da marca de desgaste da amostra bruta de referência (0% SiC).

Analizando da mesma maneira a amostra com 3%SiC, o perfil de varredura dentro da marca de desgaste (Fig. 4.20) mostra ligeira redução de carbono correspondente à queda de 20% do percentual atômico e aumento de 10% do percentual atômico de oxigênio.

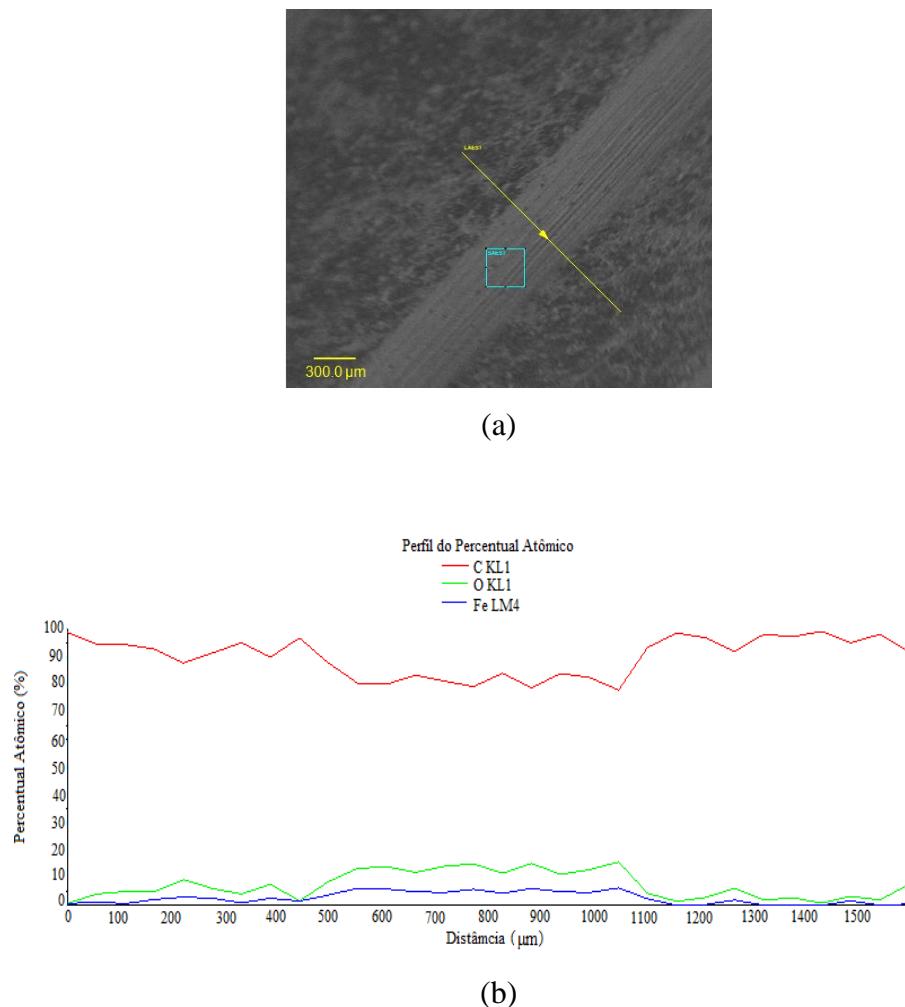


Figura 4. 20: (a) Região de análise por AES na marca de desgaste da amostra com 3%SiC e (b) perfil dos elementos químicos durante a varredura

Comparando os espectros de dentro e de fora da marca de desgaste (Fig. 4.21), há evidências de que durante o deslizamento há a formação de uma tribocamada rica em carbono e oxigênio. Mas, apesar da forte evidência de carbono e oxigênio dentro da marca de desgaste da amostra com 3% SiC, esses resultados não fornecem informações sobre o estado químico desses elementos.

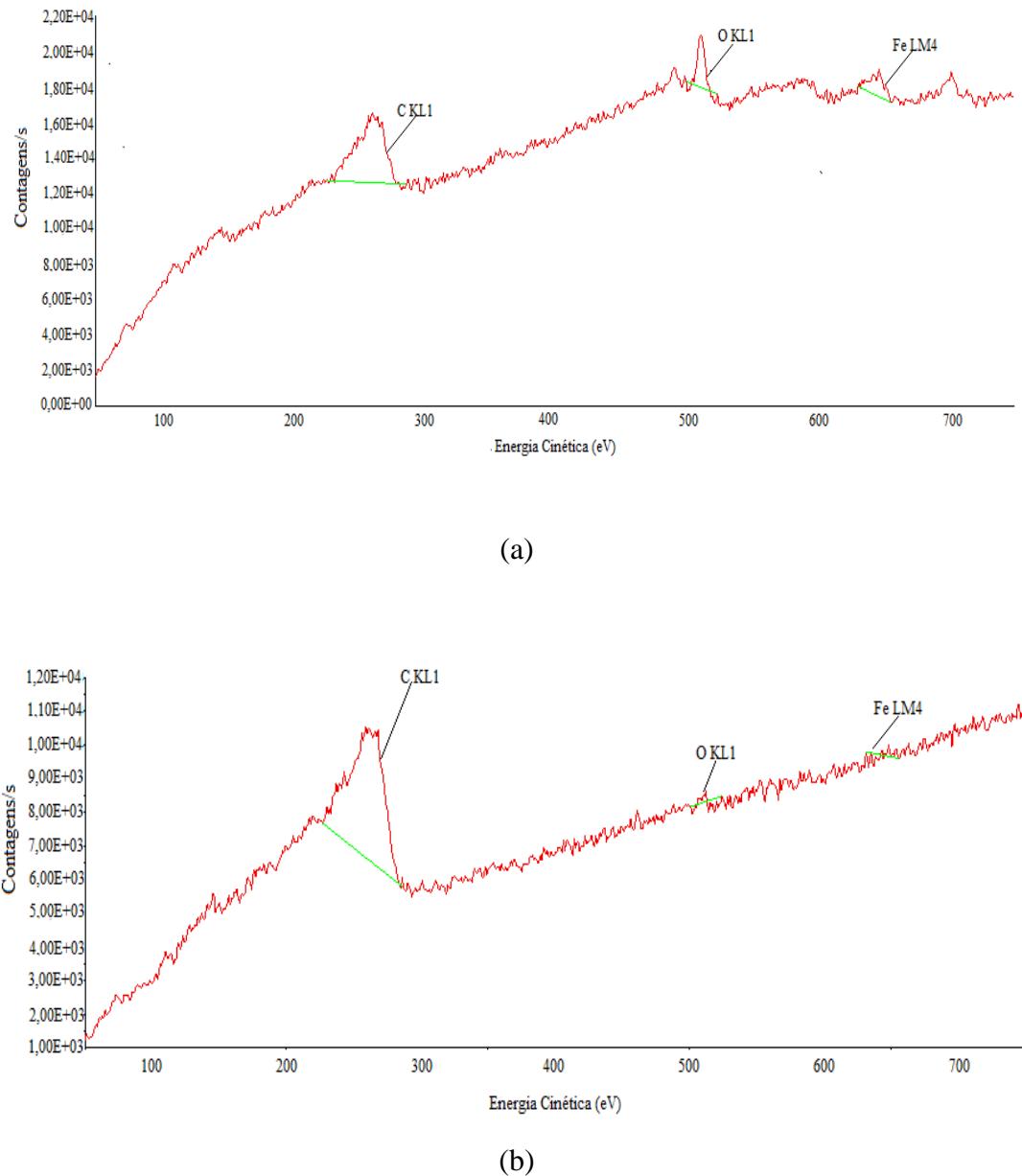


Figura 4.21: Espectros de AES obtidos (a) dentro e (b) fora da marca de desgaste da amostra bruta com 3% SiC.

A Figura 4.22 apresenta a micrografia MEV dos debríss gerados pelo desgaste das amostras com 0, 3 e 5% SiC, respectivamente. Os aglomerados de debríss consistem de partículas de tamanhos variados.

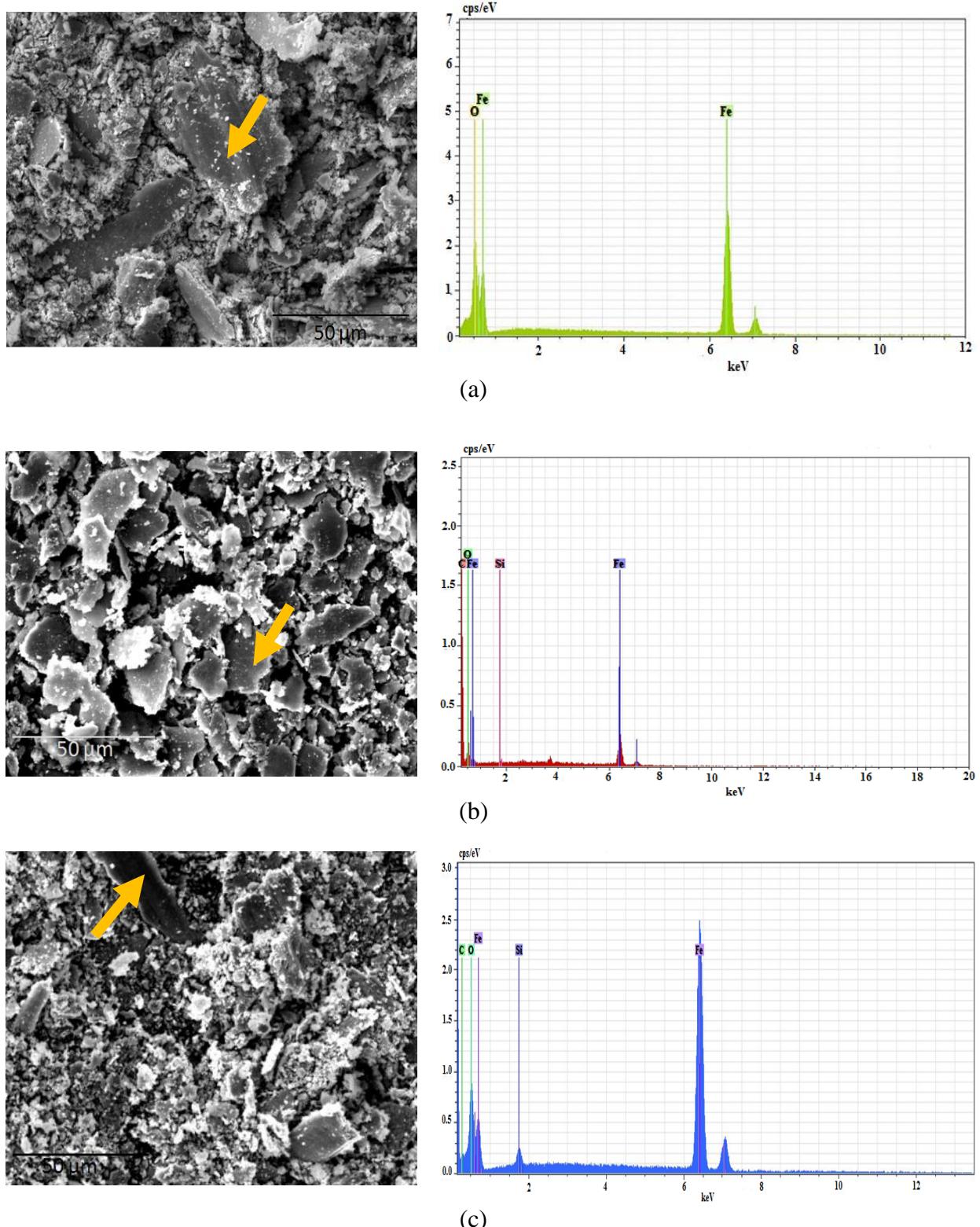


Figura 4.22: Micrografia MEV dos debris de desgaste e o espectro de EDX correspondente à região indicada pela seta: (a) 0% de SiC, (b) 3% de SiC e (c) 5% de SiC.

Essas partículas apresentam morfologia semelhante a pequenas placas ou plaquetas, para os três casos. Os debris correspondentes ao ensaio com a amostra de referência possuem alta concentração de ferro e oxigênio como mostra o espectro de EDX apresentado na Fig. 4.22-a e os valores percentuais na Tab. 4.3.

Tabela 4. 3: Análise elementar por EDX dos debris de desgaste nas regiões indicadas pelas setas, referentes às amostras brutas.

Debris das amostras	Composição química (w.t.%)			
	Fe	O	C	Si
Fe+0,6%C+0%SiC	73	28	—	—
Fe+0,6%C+3%SiC	13	14	73	1
Fe+0,6%C+5%SiC	66	18	14	2

Já os debris correspondentes ao desgaste das amostras com nódulos de grafita (3 e 5%SiC) apresentam grande quantidade de carbono em sua composição, juntamente com o oxigênio, como pode ser observado nos seus respectivos espectros de EDX (Fig. 4.22-b e Fig. 4.22-c); juntamente com os valores percentuais apresentados na Tab. 4.2. Possivelmente, os debris gerados permanecem na interface do contato sendo fortemente deformados e oxidados.

4.2 Avaliação dos parâmetros tribológicos: coeficiente de atrito e taxa de desgaste das ligas polidas

4.2.1 Influência do acabamento superficial das ligas no coeficiente de atrito.

Neste segundo momento, optou-se por polir as superfícies das amostras com o objetivo de avaliar a influência do acabamento superficial no coeficiente de atrito das amostras com teores de 0, 3 e 5% SiC.

A Figura 4.23 apresenta a rugosidade média em função do teor de SiC antes e depois do polimento das amostras sinterizadas a 1150°C.

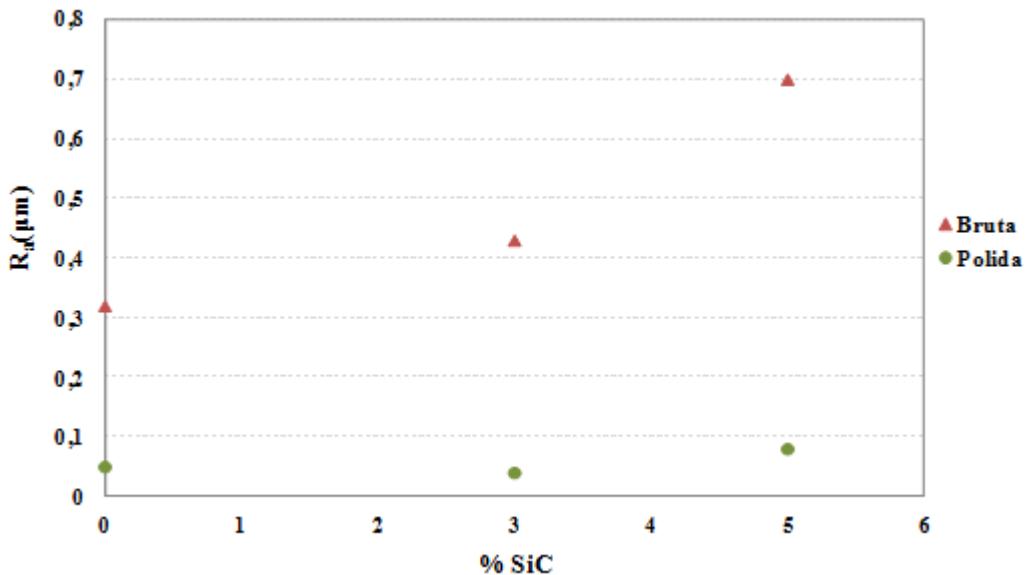


Figura 4. 23: Rugosidade média superficial em função do teor de SiC antes e depois do polimento das amostras sinterizadas a 1150 °C.

À medida que o teor de SiC aumenta, a rugosidade média superficial das amostras brutas (sem polimento) aumenta significativamente. Tal comportamento pode ser observado também para as amostras polidas, porém de maneira mais suave.

A presença dos nódulos + poros induz o aumento da rugosidade superficial, sendo assim, quanto maior o teor de SiC maior a quantidade de nódulos de grafita e maior será a rugosidade da superfície.

Após o polimento, observa-se redução significativa dos valores médios do R_a quando comparados com os valores antes obtidos para as amostras brutas (sem polimento).

A Figura 4.24 apresenta as micrografias MEV das superfícies das amostras antes (brutas) e depois do polimento (polidas) com teores de 0, 3 e 5% SiC.

Observa-se claramente que após o polimento, as superfícies apresentam-se mais lisas e apresentam regiões escuras (nódulos+poros), regiões as quais não foram distinguidas entre poros e grafitas devido à deficiência nas técnicas de análises utilizadas.

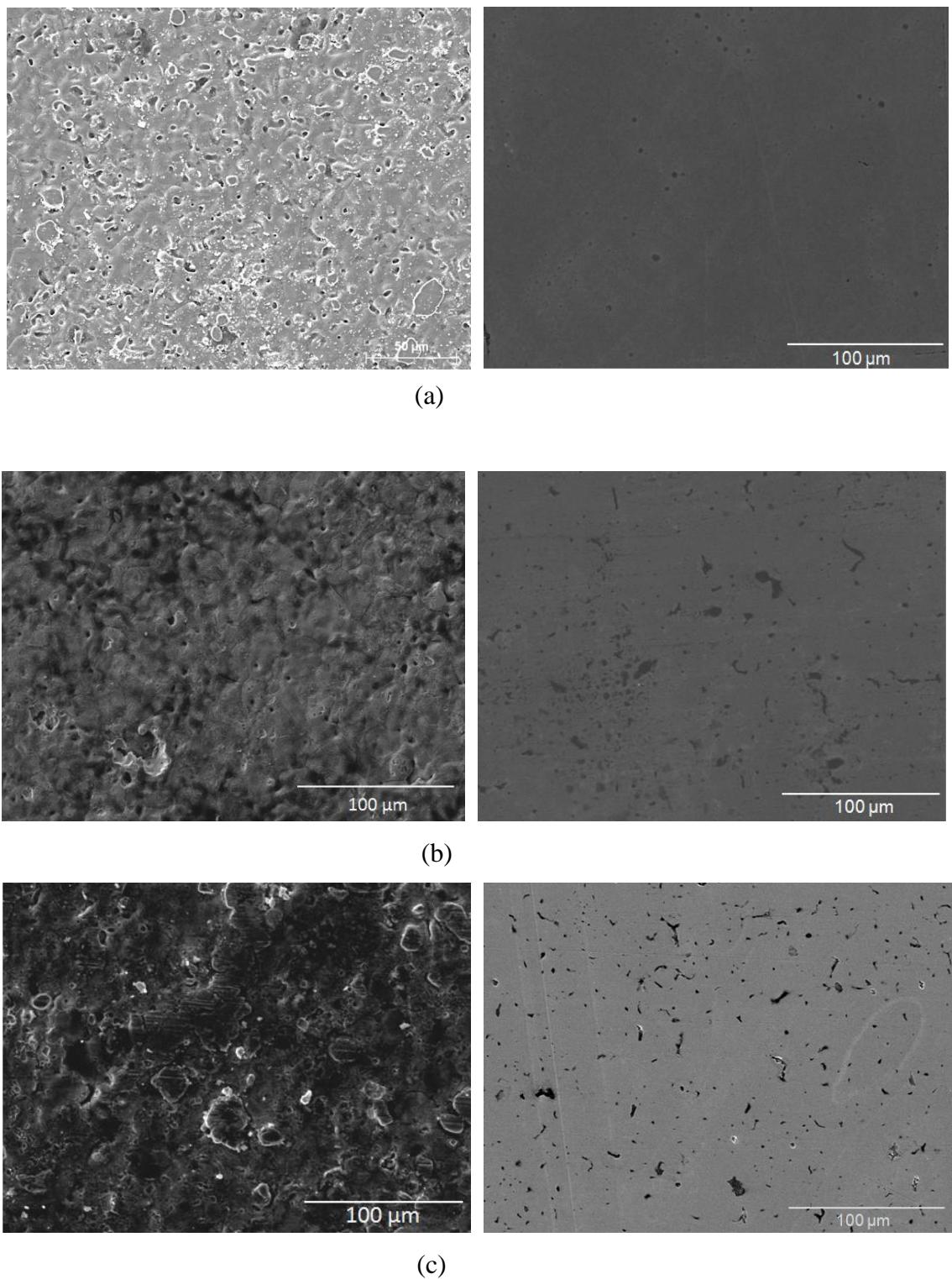


Figura 4.24: Micrografias MEV das superfícies brutas (esquerda) e polidas (direita) com diferentes teores de SiC: (a) 0% SiC, (b) 3% SiC e (c) 5% SiC.

Comparando as superfícies polidas relativas a 3 e 5% SiC com a superfície da amostra de referência (sem SiC) observa-se que as regiões escuras (poros+grafita) estão distribuídas ao longo das superfícies em maiores quantidades.

Na Figura 4.25 pode-se avaliar a evolução do coeficiente de atrito em função do número de ciclos para as amostras brutas e polidas com teores de 0, 3 e 5% SiC e sinterizadas a 1150 °C, durante ensaios tribológicos de deslizamento sob carga de 7N. As amostras polidas apresentam comportamentos similares nos períodos iniciais. Inicialmente, ocorre elevação significante do coeficiente de atrito com posterior queda e estabilização em torno de um valor constante, sendo esse superior ao das amostras brutas.

Para o caso da amostra com 3% SiC polida (Fig. 4.25-b), observa-se que a curva se mantém estável durante praticamente todo o ensaio tribológico, o mesmo não ocorre com a curva correspondente à amostra bruta, o valor se mantém estável até aproximadamente 5000 ciclos e, em seguida, começa a aumentar atingindo o valor máximo no final do ensaio.

A curva correspondente à amostra polida com 5% SiC também se apresenta estável em torno de um valor médio durante todo o ensaio, mas, em contra partida, avaliando a superfície bruta (Fig. 4.25-c), pode-se observar que o coeficiente de atrito se mantém abaixo de 0.2 (regime de alta lubrificação) somente durante os 2000 primeiros ciclos, após esse período, o valor aumenta significativamente, atingindo o seu máximo nos últimos ciclos do ensaio tribológico.

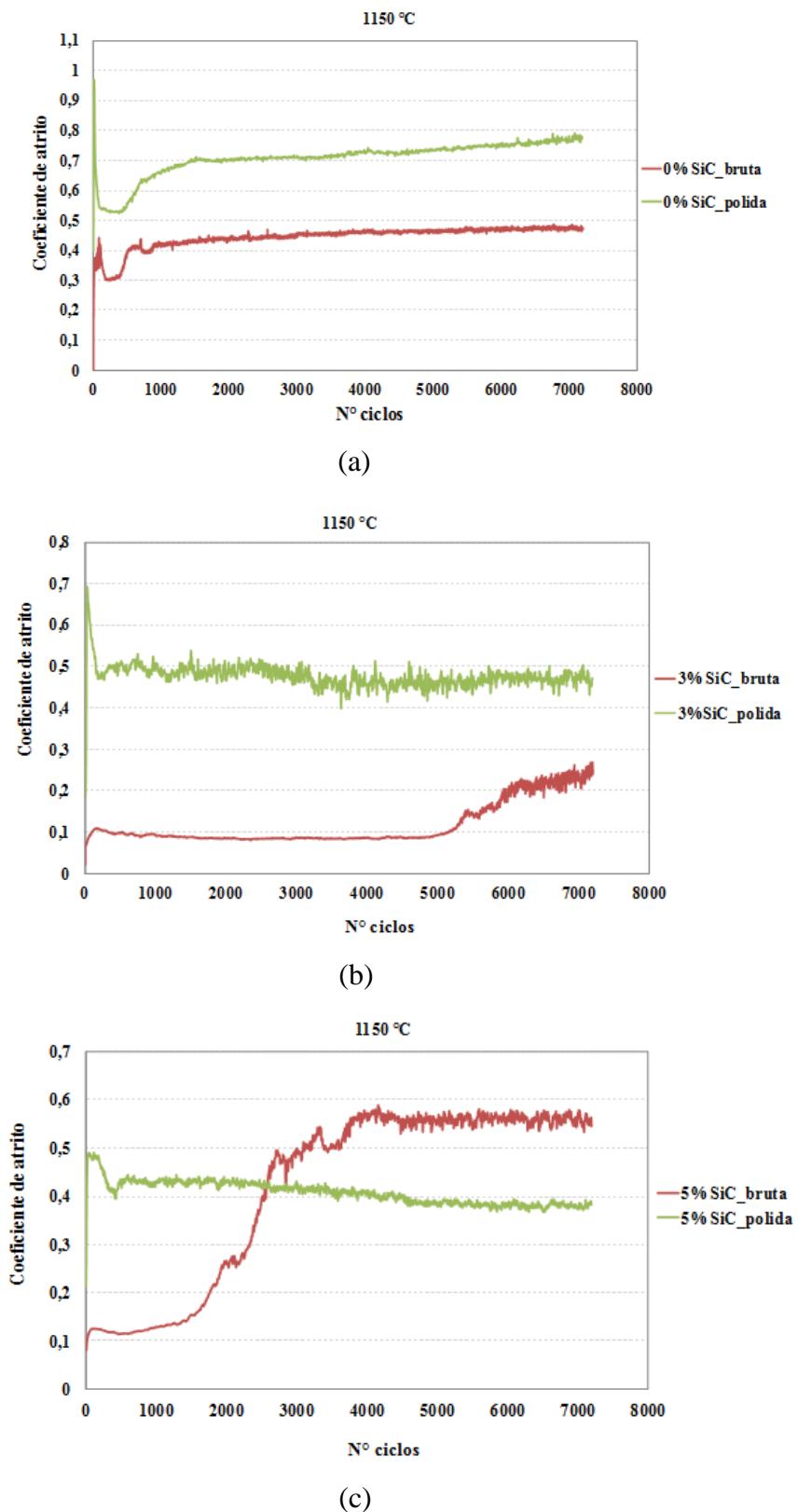


Figura 4.25: Evolução do coeficiente de atrito em função do número de ciclos das amostras: (a) 0% SiC, (b) 3% SiC e (c) 5% SiC sinterizadas a 1150°C.

As figuras Fig. 4.26 e Fig. 4.27 apresentam os valores médios dos coeficientes de atrito obtidos por meio da média dos valores durante o período de estabilização e, para o caso das amostras brutas com 5% SiC, no período cujos valores se mantiveram abaixo de 0.2.

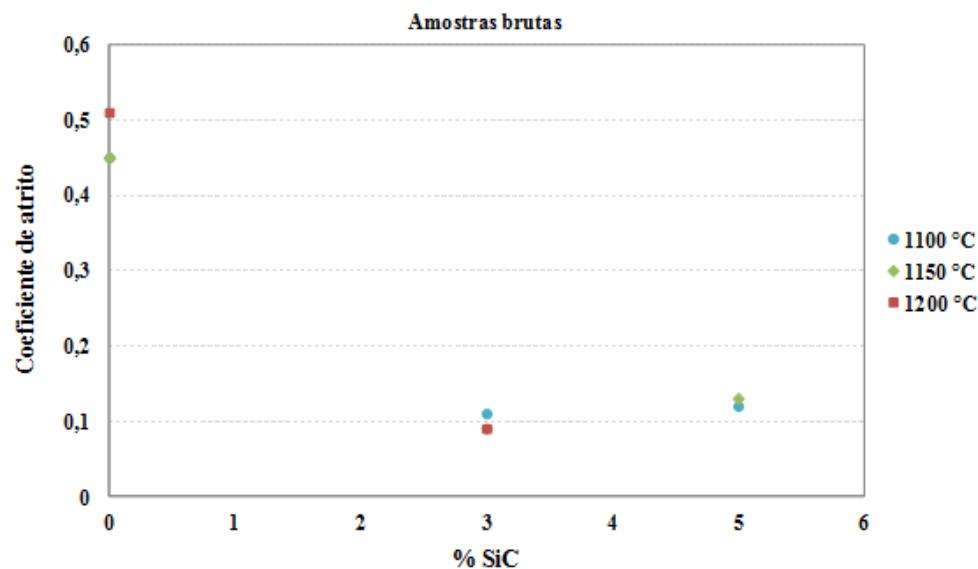


Figura 4. 26: Coeficiente de atrito médio em função do teor de precursor (SiC) e da temperatura de sinterização das amostras brutas (sem polimento).

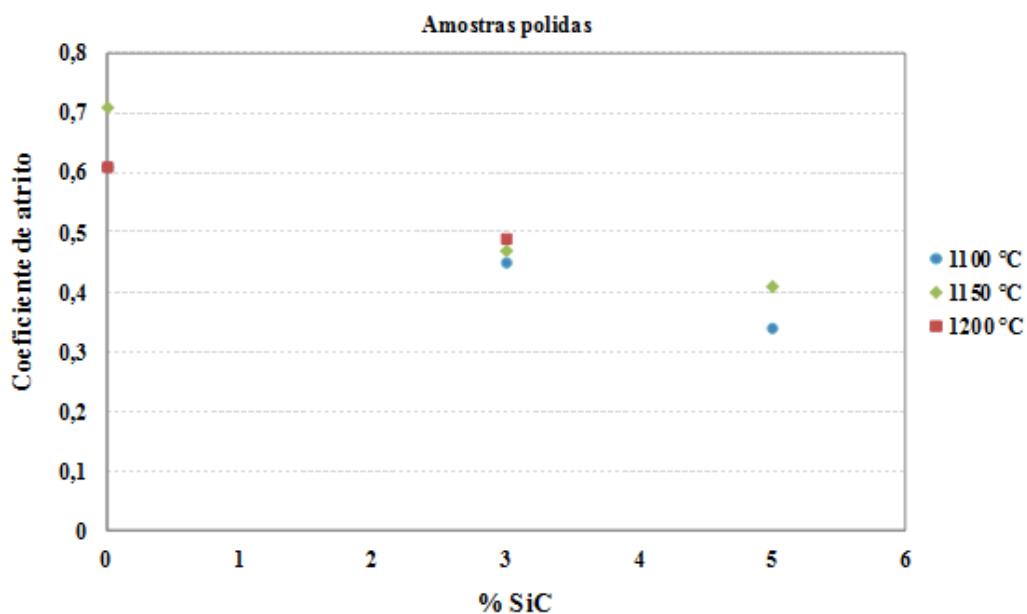


Figura 4. 27: Coeficiente de atrito médio em função do teor de precursor (SiC) e da temperatura de sinterização das amostras polidas.

Como mostrado anteriormente no item 4.1.1, as amostras brutas sem SiC apresentam coeficientes de atrito médio significativamente maiores em relação às amostras com 3 e 5%SiC, sendo pouco influenciados pela temperatura de sinterização. É notável a influência positiva na lubrificação do contato devido à presença dos nódulos de grafita nesses materiais. Com 3% de SiC, independente da temperatura de sinterização (Fig. 4.26), foi possível reduzir o valor do coeficiente de atrito médio em aproximadamente 80% em relação à amostra de referência (sem SiC).

O que se pode observar no comportamento das amostras polidas é que a medida que a quantidade de precursor (SiC) aumenta, o valor médio do coeficiente de atrito diminui (Fig. 4.27) sofrendo pouca influência da temperatura de sinterização.

A Figura 4.28 apresenta o coeficiente de atrito em função da porcentagem de SiC das amostras brutas e polidas sinterizadas a 1150°C, para melhor interpretação dos dados. Observa-se claramente que, após o polimento superficial, as amostras passaram a apresentar um valor superior ($\mu \geq 0,3$) ao das amostras brutas, o que sugere que os nódulos de grafita não estão participando da lubrificação do contato.

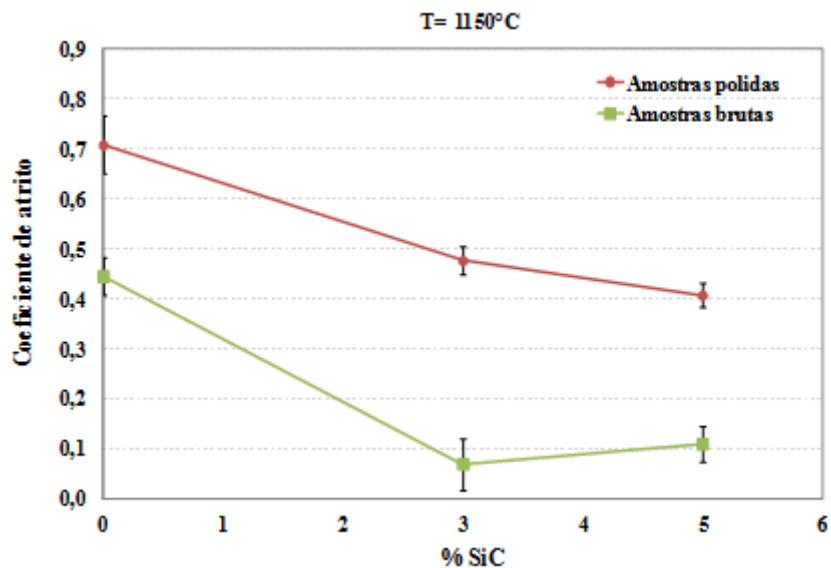


Figura 4. 28: Coeficiente de atrito médio das amostras brutas e polidas sinterizadas a 1150°C.

Analizando a curva do coeficiente de atrito nos primeiros ciclos do ensaio das amostras com 3%SiC na Fig. 4.29, observa-se que o coeficiente de atrito correspondente à amostra polida sofre aumento significativo no começo do deslizamento (de 0,2 para

0.7) enquanto que para a amostra bruta esse aumento é suave, estabilizando-se rapidamente em torno de 0.1.

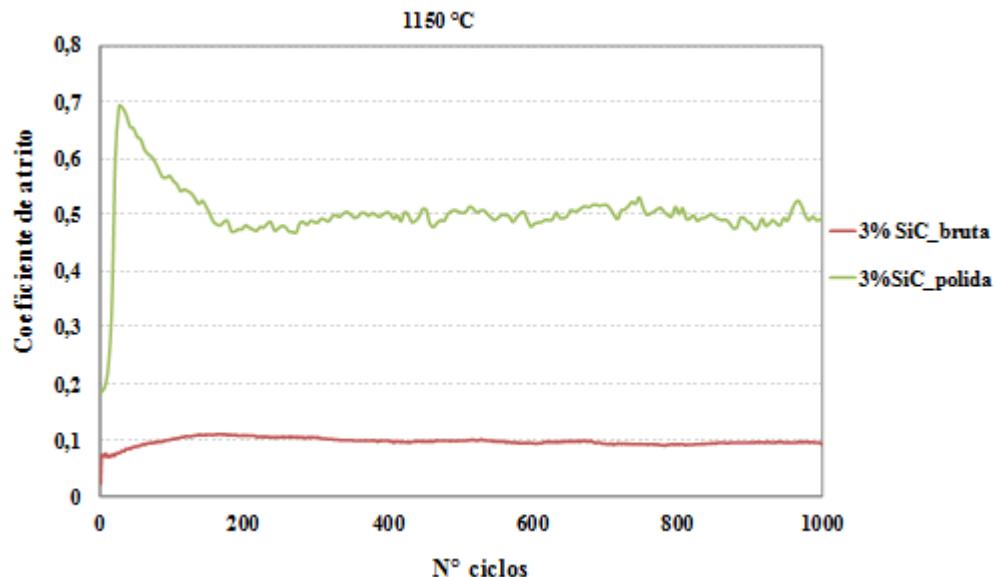


Figura 4. 29: Evolução do coeficiente de atrito das amostras com 3% SiC brutas e polidas, sinterizadas a 1150°C.

De fato, após o polimento se observa, nas imagens elementares da liga com 3% SiC (Fig. 4.30), a ausência significativa dos nódulos de grafita na superfície da amostra.

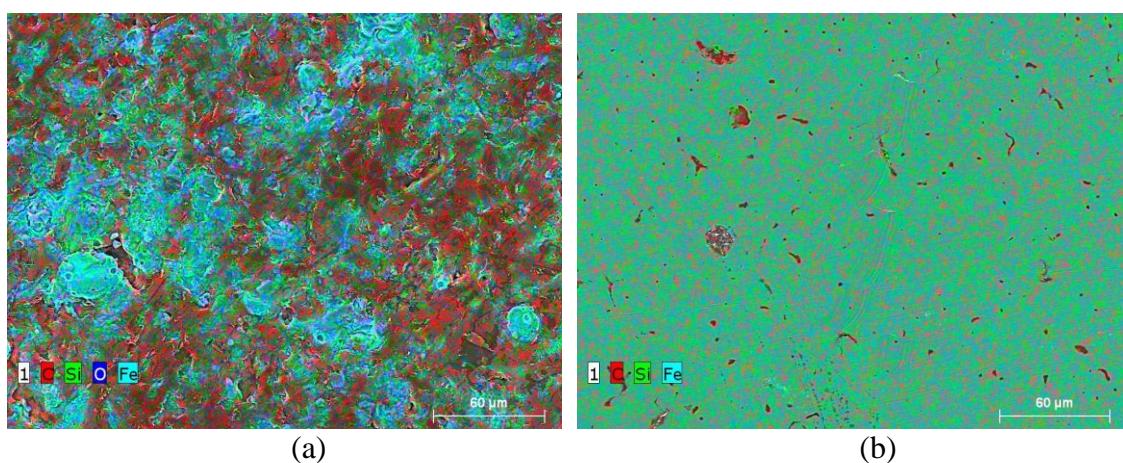


Figura 4. 30: Imagens elementares por EDX das ligas Fe+0,6% C+3%SiC sinterizadas a 1150°C: (a) sem polimento (bruta) e (b) polida.

As regiões vermelhas nas imagens representam a distribuição de carbono nas superfícies das amostras. *A priori*, pode-se concluir que durante o polimento, além da redução da rugosidade média superficial (R_a), ocorre o arrancamento e/ou recobrimento das fontes de lubrificante (grafita) por deformação plástica, o que impediria o fornecimento de lubrificante para interface do contato; justificando, assim, o alto coeficiente de atrito apresentado por essas ligas.

Sem dúvida, a retirada dos nódulos de grafita das superfícies durante o polimento é um fator relevante para o aumento do coeficiente de atrito das ligas com precursor (SiC). Por outro lado, isso não justificaria o aumento do coeficiente de atrito observado também para as ligas de referência (sem SiC), uma vez que as mesmas não possuem nódulos de grafita distribuídos em sua superfície. Nesse caso, o que ocorre é apenas a alteração da topografia superficial durante o polimento.

A fim de melhor compreender a influência da topografia superficial no comportamento das ligas sinterizadas, a Fig. 4.31 apresenta o coeficiente de atrito médio em função do parâmetro de rugosidade superficial média das amostras sinterizadas a 1150°C.

Estão destacadas três regiões: a primeira (circulo vermelho) agrupa as amostras polidas com 0, 3 e 5% SiC, na segunda (circulo verde) estão destacadas as amostras brutas que contêm nódulos de grafita (3 e 5% SiC) e, por fim, a terceira destaca a amostra bruta sem SiC (referência).

Analizando a Fig. 4.31, as amostras polidas, como esperado, apresentam baixos valores de rugosidade média superficial (R_a) em relação às amostras brutas. Porém, o que chama atenção e deve-se levar em consideração é o comportamento intermediário da amostra bruta sem SiC (referência).

Analizando somente as amostras brutas, é possível observar que as amostras com nódulos de grafita (circulo verde) apresentam maiores valores de R_a em relação à amostra de referência (circulo amarelo). Essa observação permite supor que a presença dos nódulos de grafita afeta a topografia da superfície das amostras e que a mesma tem grande influência na dinâmica de formação da tribocamada e, consequentemente, no mecanismo de desgaste das ligas [KELLER, 2009].

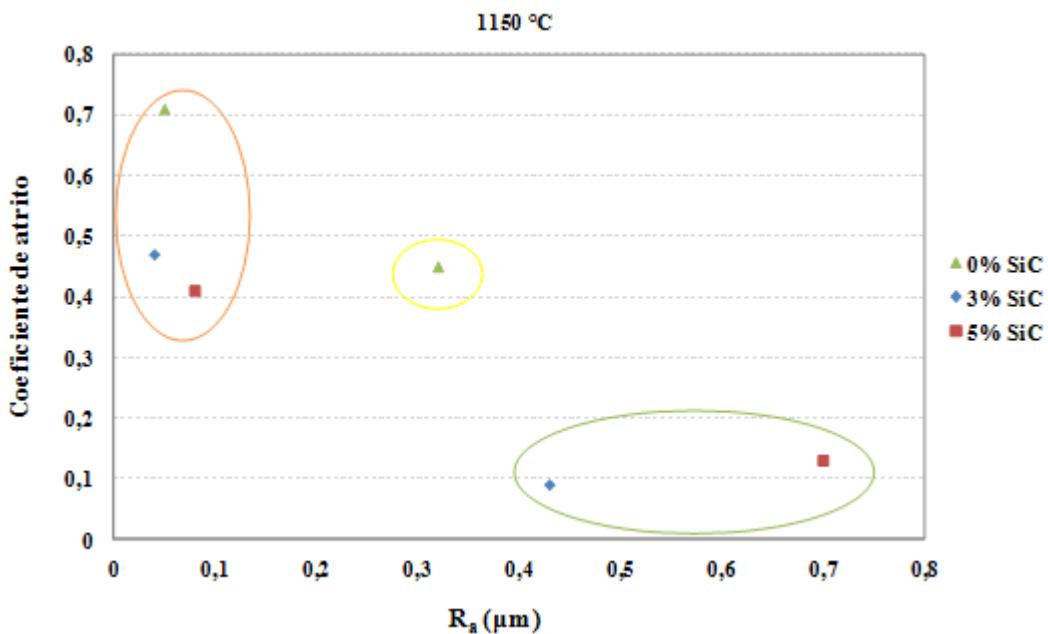


Figura 4. 31: Coeficiente de atrito em função da rugosidade superficial média e do teor de SiC.

A Figura 4.32 apresenta o valor médio dos parâmetros de rugosidade R_p (altura máxima do pico do perfil) e R_v (profundidade máxima do vale do perfil) das amostras brutas e polidas sinterizadas a 1150 °C. Esses parâmetros, determinados a partir da curva de Abbott Firestone, permitem obter maiores informações sobre a topografia superficial das amostras (NAKANO, 2006).

As amostras brutas apresentam ambos R_p e R_v maiores que as amostras polidas. Sendo que esses valores aumentam linearmente com o aumento da quantidade de nódulos de grafita (aumento de SiC). Analisando o parâmetro R_p e R_v das amostras brutas, separadamente, a medida que a quantidade de nódulos de grafita aumenta, maior é a quantidade de asperidades superficiais e de vales (poros), o que confirma alguns resultados já observados (BINDER, 2009).

O baixo valor do parâmetro R_v das amostras polidas fornece uma informação importante que é a evidência do fechamento dos poros durante o polimento, uma vez que esse parâmetro está relacionado com a distribuição dos vales ou poros na superfície. Segundo Keller et al.(2009), a diferença na topografia superficial das amostras tem impacto no desgaste do material e na formação da tribocamada.

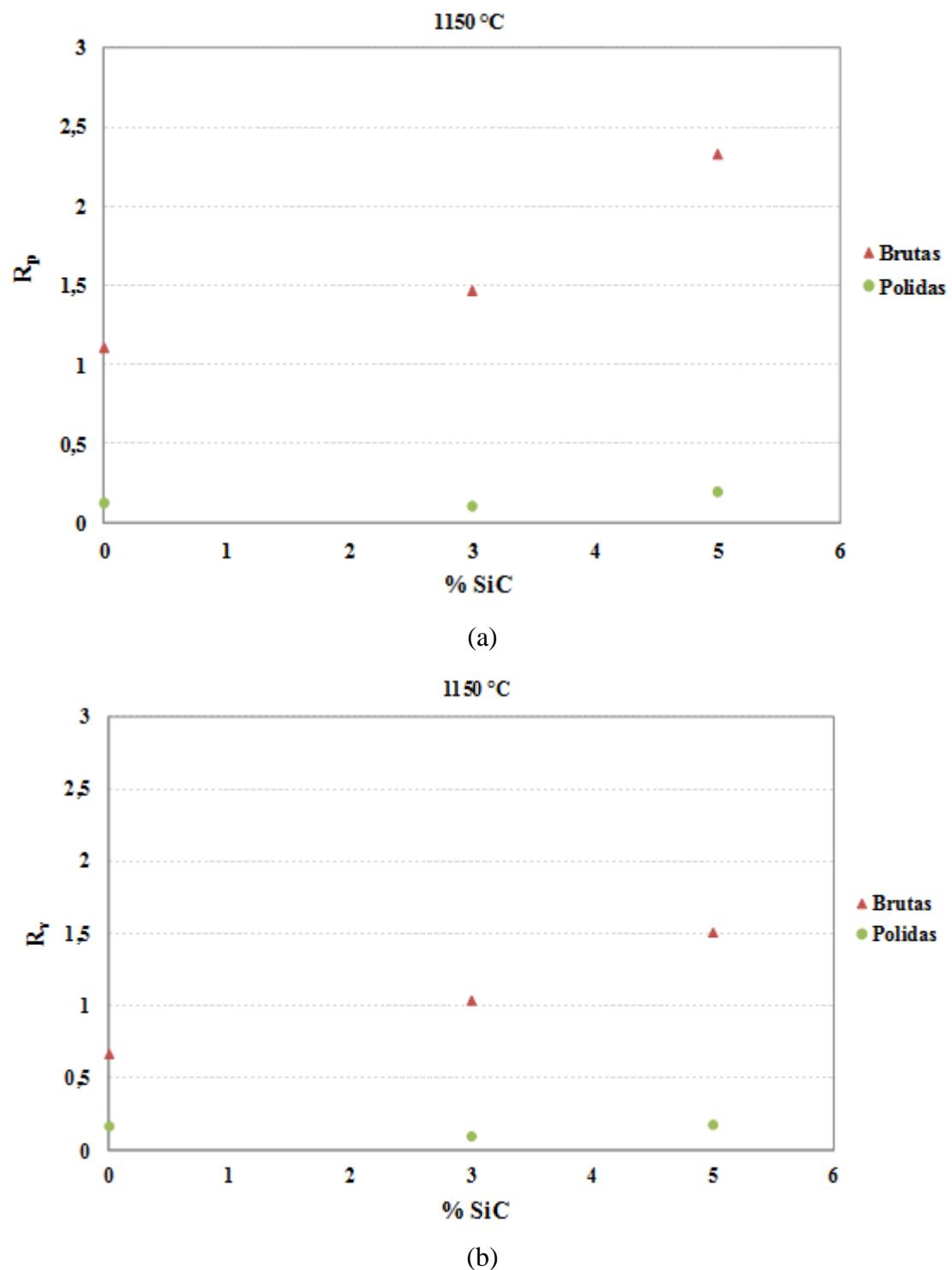


Figura 4.32: Parâmetros (a) R_p e (b) R_v das amostras brutas e polidas sinterizadas a $1150\text{ }^\circ\text{C}$.

Uma superfície com grande quantidade de asperidades (ou menor área real de contato, ou maior pressão real de contato) induz a maior coeficiente de atrito e, consequentemente, maior desgaste (KAPSA, 2009). No entanto, apesar de as amostras brutas possuírem maior quantidade de asperidades, elas apresentam menores coeficientes de atrito. Portanto, deve-se levar em conta a importante participação dos nódulos de grafita no processo de lubrificação. Tudo indica que, durante o deslizamento, apesar da alta pressão de contato nas asperidades, a formação de uma tribocamada na interface se dá rapidamente (primeiros ciclos) impedindo o contato direto entre as superfícies metálicas, mantendo assim o coeficiente de atrito baixo.

4.2.2 Avaliação das taxas de desgaste das ligas polidas

A taxa de desgaste média das amostras polidas sinterizadas a 1100°C, 1150°C e 1200°C e dos contracorpos estão apresentadas na Fig 4.33.

Analizando somente a taxa de desgaste das amostras, observa-se no caso das temperaturas de sinterização de 1100°C e 1150°C uma leve redução da taxa de desgaste com o aumento da porcentagem de 0 para 3% SiC, enquanto que para 1200 °C essa redução é significante, aproximadamente 30% de redução. Porém, quando há o aumento do teor de carboneto de silício (de 3 para 5%), a taxa de desgaste volta a atingir valores maiores, apresentando o mesmo comportamento para as três temperaturas de sinterização.

Independente da temperatura de sinterização, observa-se que o desgaste do contracorpo correspondente à amostra de referência (sem SiC) é significativamente maior do que o desgaste dos contracorpos referentes às amostras com nódulos de grafitas (3 e 5% SiC), além de apresentarem taxas de desgaste superiores a das amostras.

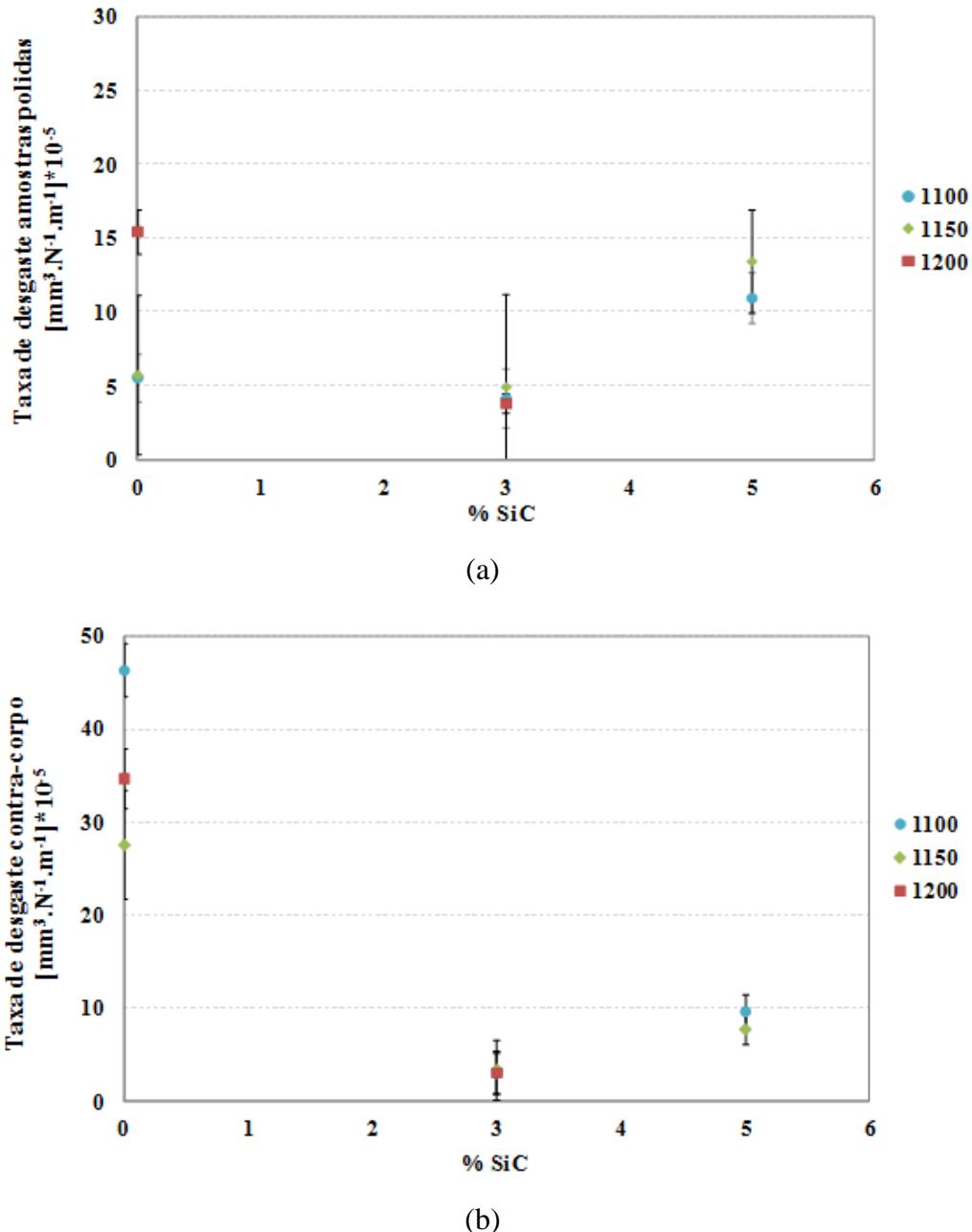


Figura 4.33: Taxa de desgaste média em função do teor de SiC e da temperatura de sinterização da amostra polida (a) e do contracorpo (b).

A Figura 4.34 apresenta os valores médios das taxas de desgaste das amostras brutas e polidas, sinterizadas a 1150°C e dos seus respectivos contracorpos. As amostras brutas com nódulos de grafita apresentam valores inferiores relevantes em comparação aos apresentados pelas amostras polidas. Esses valores são ainda mais expressivos comparando-se as amostras com nódulos de grafita (3 e 5% SiC).

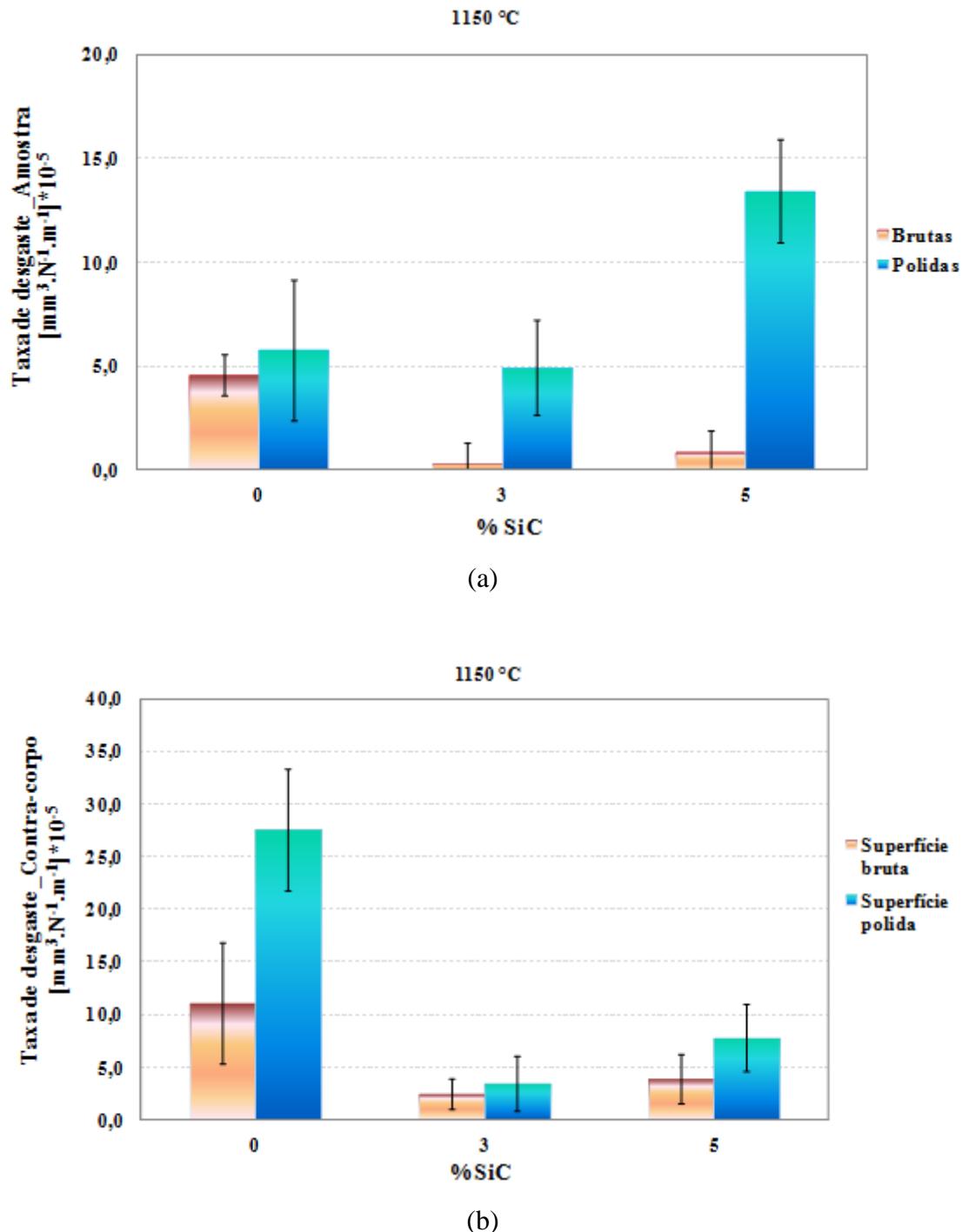


Figura 4.34: Taxa de desgaste das amostras (a) e dos contracorpos (b) para a temperatura de sinterização de 1150°C.

Analizando o comportamento dos contracorpos, também se pode observar que os contracorpos relativos às superfícies polidas apresentam taxas de desgaste maiores,

sendo essa diferença mais significativa para a amostra de referência (0% SiC). A ausência de nódulos de grafita, associada à topografia superficial das amostras de referência, promovem elevado desgaste do contracorpo e da amostra

O polimento, além de modificar a topografia superficial das amostras promove o fechamento dos poros e das fontes de grafita como descrito anteriormente. Isso resulta no aumento do coeficiente de atrito e, consequentemente, da taxa de desgaste do par em contato. As micrografias MEV das marcas de desgaste das amostras polidas com 0, 3 e 5% SiC sinterizadas a 1150°C estão apresentadas nas figura Fig. 4.35, Fig. 4.36 e Fig. 4.37. Nos três casos é visível, tanto nas amostras quanto nos contracorpos, indícios de desgaste por abrasão.

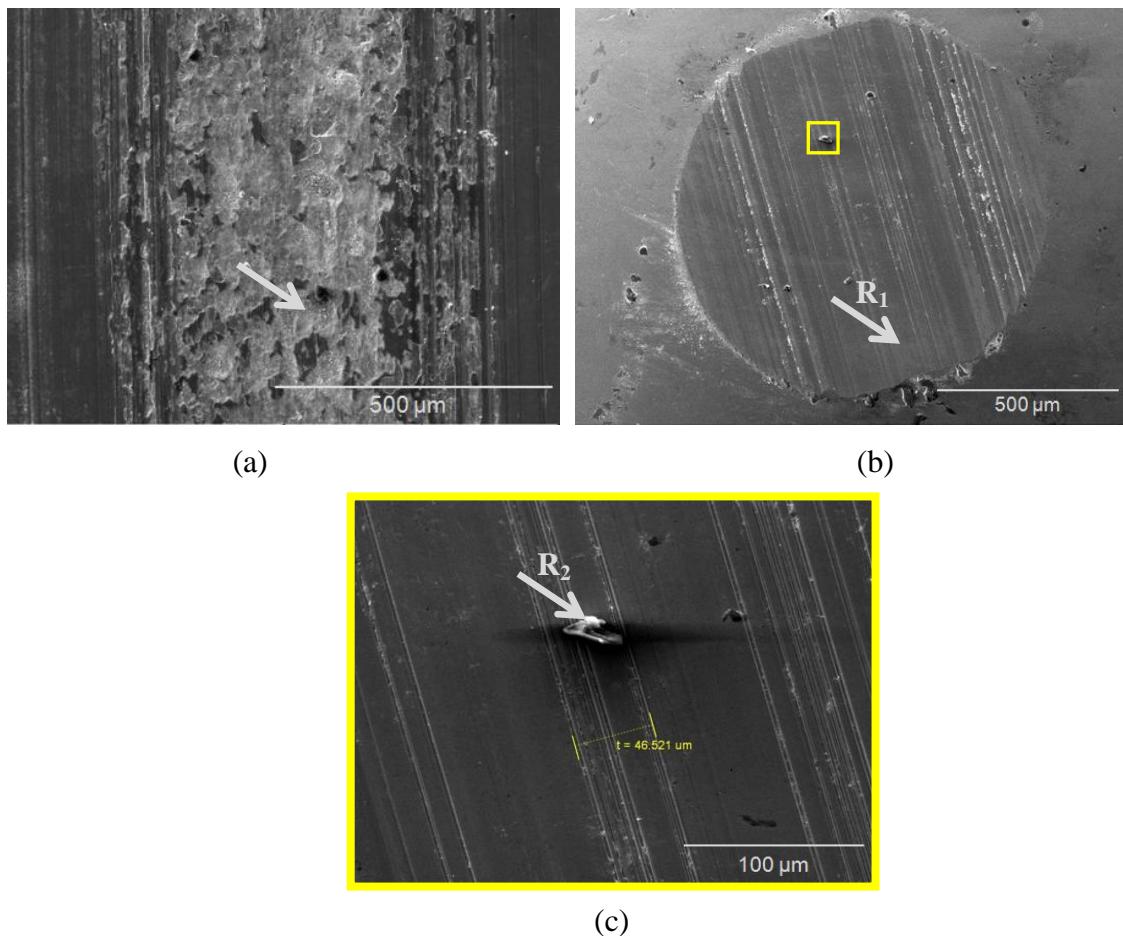


Figura 4. 35: Micrografias MEV das marcas de desgaste (a) da amostra com 0%SiC polida e do contracorpo em diferentes aumentos (b) e (c).

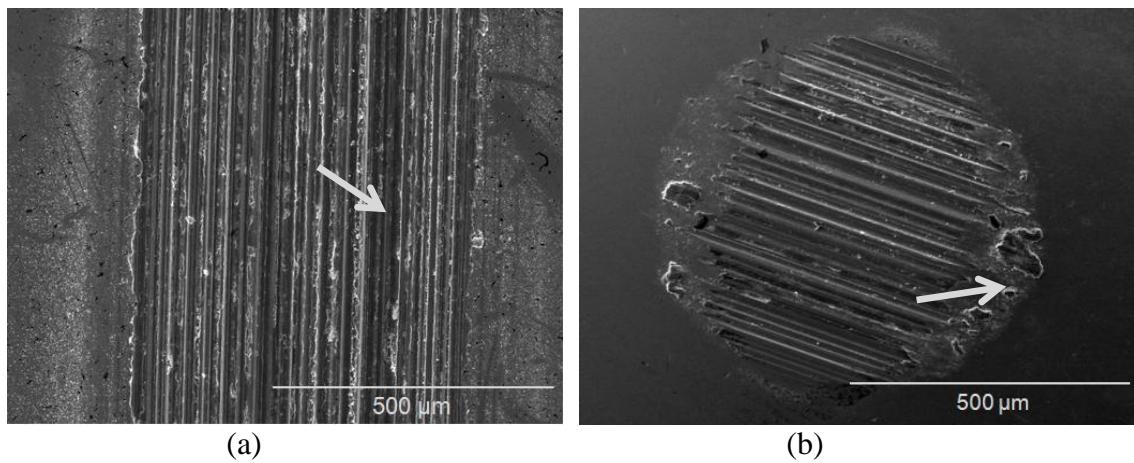


Figura 4. 36: Micrografias MEV das marcas de desgaste (a) da amostra com 3%SiC polida e do contracorpo em diferentes aumentos (b).

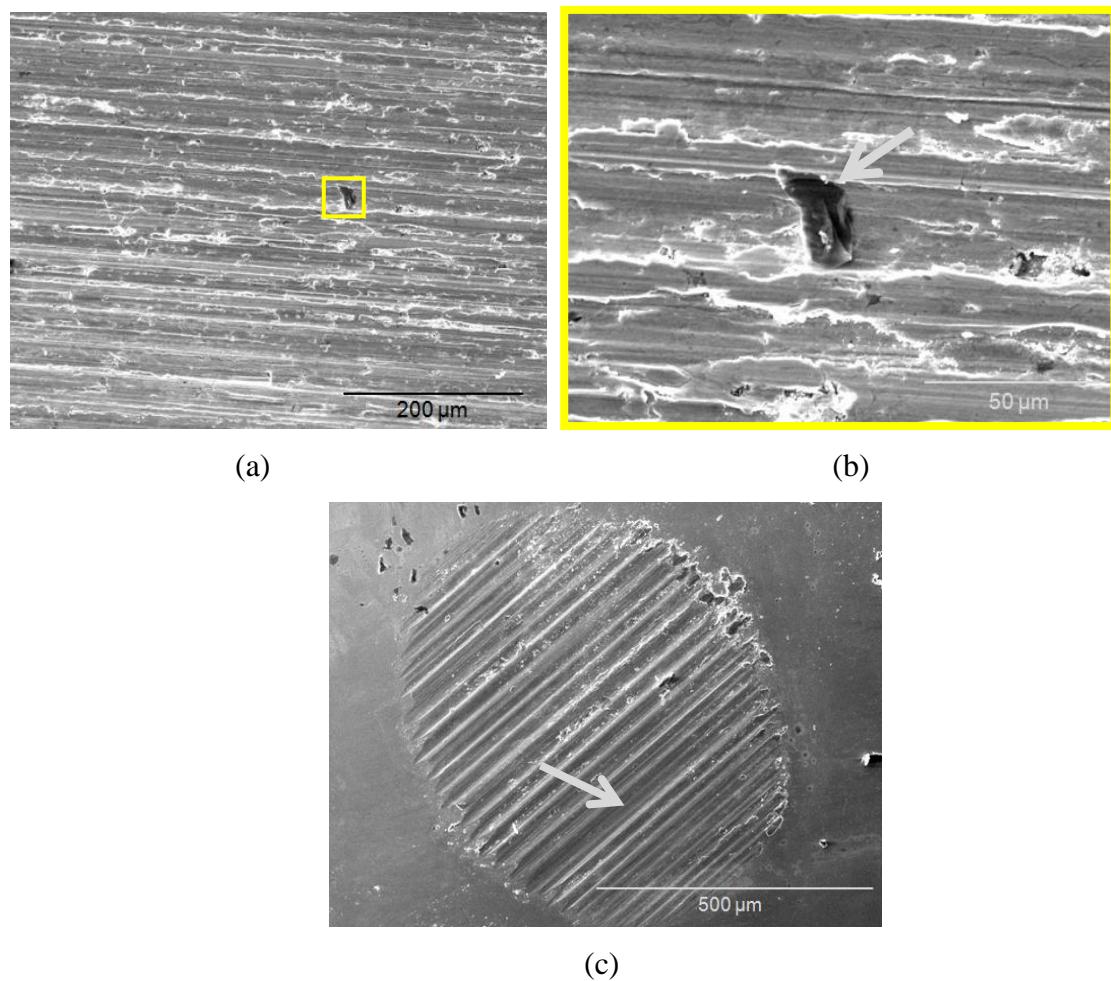


Figura 4. 37: Micrografias MEV das marcas de desgaste da amostra com 5%SiC polida em diferentes aumentos (a) e (b) e do contracorpo (c).

As regiões indicadas pelas setas nas micrografias foram submetidas à análise elementar por EDX, cujos resultados estão apresentados na Tab. 4.4.

As análises por EDX, na amostra de referência e no contracorpo, nas regiões indicadas pelas setas, mostram forte presença de oxigênio o que evidencia a ocorrência de oxidação durante o deslizamento.

Por outro lado, pode-se observar que as regiões analisadas por EDX nas amostras contendo nódulos de grafita (3 e 5%SiC) e nos contracorpos apresentam quantidades superiores de carbono em relação às análises realizadas na amostra de referência, além da presença de oxigênio, o que evidencia a presença de uma tribocamada rica em carbono e oxigênio.

Tabela 4. 4: Análise elementar por EDX das marcas de desgaste no corpo e no contracorpo nas regiões indicadas pelas setas correspondentes às ligas polidas.

Amostras polidas	Composição química (w.t.%)			
	Fe	O	C	Si
Amostra _Fe+0,6%C+0%SiC	67	30	3	—
Contracorpo (R₁)	82	14	2	—
Contracorpo (R₂)	86	11	1	—
Amostra _Fe+0,6%C+3%SiC	86	3	9	2
Contracorpo	72	13	14	1
Amostra _Fe+0,6%C+5%SiC	40	11	49	1
Contracorpo	80	8	13	2

Após os ensaios tribológicos, os debris de desgaste foram também analisados por EDX. Na Figura 4.38 é possível observar a grande diferença de morfologia entre os debris correspondentes ao ensaio da amostra de referência (sem SiC) e os debris correspondentes ao ensaio das amostras com nódulos de grafita (3 e 5%SiC).

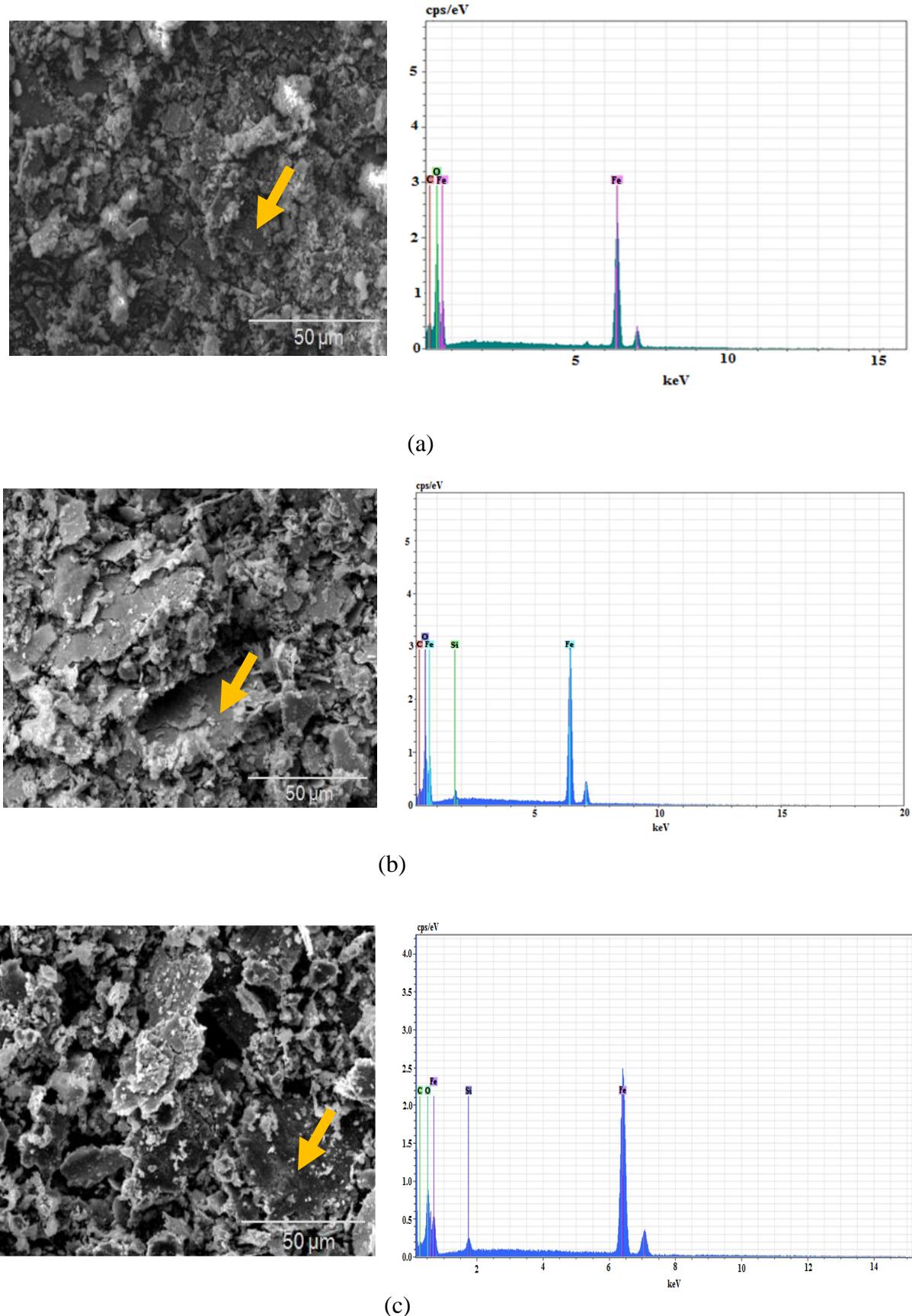


Figura 4.38: Micrografia MEV dos debríos de desgaste e seus respectivos espectros EDX correspondentes às amostras polidas (a) 0% SiC, (b) 3% SiC e (c) 5% SiC.

É claramente visível na Fig.4.38 que os debríss de desgaste das amostras com nódulos de grafita (3 e 5%SiC) são maiores do que os debríss da amostra de referência e possuem morfologia lamelar, o que não é observado no caso dos debríss da amostra de referência.

Tabela 4. 5: Análise elementar por EDX dos debríss de desgaste nas regiões indicadas pelas setas, referentes às amostras polidas.

Debris das amostras polidas	Composição química (w.t.%)			
	Fe	O	C	Si
Fe+0,6%C+0%SiC	57	42	1	—
Fe+0,6%C+3%SiC	64	21	15	1
Fe+0,6%C+5%SiC	85	6	8	2

Os debríss da amostra de referência apresentam quantidade de oxigênio maior do que os debríss das amostras com nódulos de grafita (Fig.4.38) que, por sua vez, são ricos em carbono. Durante o deslizamento ao ar, o oxigênio reage com os elementos químicos na interface do contato dando origem a uma tribocamada que se forma e se rompe ciclicamente. A ruptura desta tribocamada dá origem ao debríss de desgaste cuja composição química é constituída basicamente por ferro e oxigênio (Tab. 4.5) para o caso dos debríss das amostras de referência.

Já no caso dos debríss das amostras com nódulos de grafita, além de serem compostos por ferro e oxigênio, eles também possuem uma quantidade expressiva de carbono, como era esperado, uma vez que os nódulos de grafita participamativamente da lubrificação da interface do contato, justificando, assim, o baixo coeficiente de atrito e a baixa taxa de desgaste apresentados pelas ligas brutas.

Finalmente, comparando os debríss de desgaste gerados durante os ensaios tribológicos das amostras brutas e polidas com 0 e 3% SiC, observa-se na Fig. 4.39 que o polimento da superfície das amostras de referência contribuiu para a geração de debríss de desgaste menores. Por outro lado, não se observa nenhuma alteração expressiva na morfologia e no tamanho dos debríss gerados das amostras com nódulos de grafita devido ao acabamento superficial (Fig. 4.40).

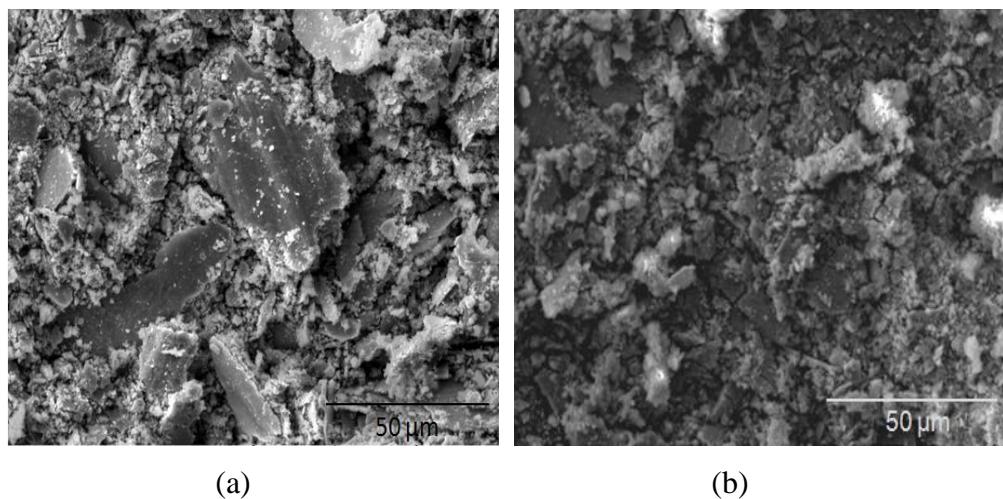


Figura 4. 39: Debris de desgaste gerados da amostra de referência (0% SiC) com (a) superfície bruta e (b) superfície polida.

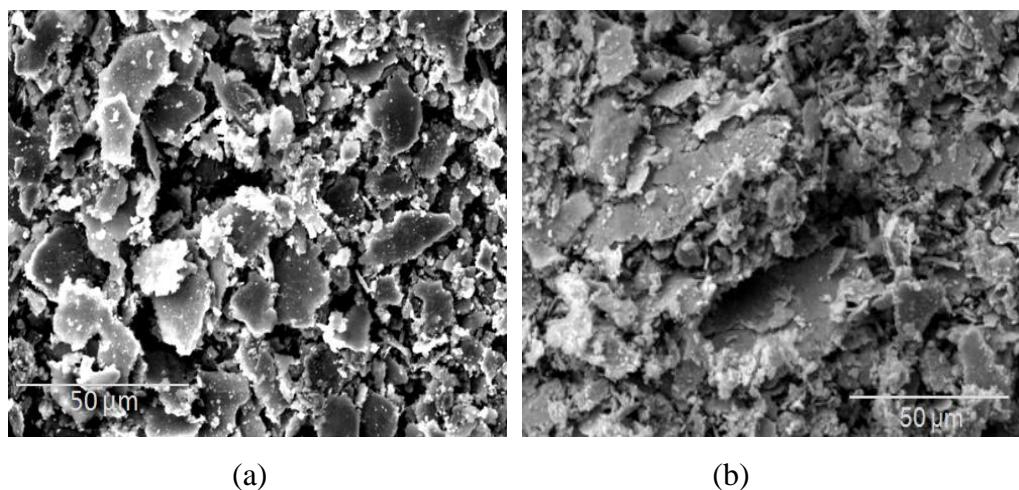


Figura 4. 40: Debris de desgaste gerados da amostra com nódulo de grafita (3% SiC) com (a) superfície bruta e (b) superfície polida.

4.3 Conclusões parciais

O estudo do comportamento tribológico dos aços sinterizados nos permite afirmar que:

É significativa a redução do valor médio do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste das ligas com nódulos de grafita em relação às amostras de referência (sem SiC).

Observa-se pouca influência da temperatura de sinterização no comportamento tribológico dos aços sinterizados.

As ligas com nódulos de grafita apresentam melhor eficiência na lubrificação do contato quando comparadas ao ferro fundido nodular e ao pó de grafite.

As amostras brutas apresentam melhor desempenho em relação às amostras polidas no que diz respeito ao coeficiente de atrito e à taxa de desgaste.

Após o polimento da superfície, o coeficiente de atrito alcança valores superiores a 0.2, descaracterizando os materiais, que por sua vez, deixam de atuar como lubrificantes sólidos devido a deformações plásticas e consequente fechamento das fontes de grafitas.

Há evidências da formação de uma tribocamada rica em carbono e oxigênio na interface do contato que, possivelmente, contribui para manter o baixo coeficiente de atrito apresentado pelas amostras com nódulos de grafita.

Análises por microscopia MEV permitem observar a predominância de processos abrasivos durante o deslizamento, bem como a presença de partículas nas marcas de desgaste.

Análises por espectroscopia Auger mostram a presença de carbono na marca de desgaste da liga com 3% de SiC em maior proporção em relação à amostra de referência, comprovando a participação efetiva dos nódulos de grafita na lubrificação.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Esse trabalho de doutorado permitiu contribuir com informações relevantes sobre a utilização de lubrificantes sólidos na tentativa de obter melhor desempenho na lubrificação do contato.

Esse estudo avaliou a eficiência das nanopartículas de MoS₂, dispersas em óleo sintético (POE), na lubrificação do contato sobre regime de lubrificação limite e o desempenho tribológico dos aços sinterizados autolubrificantes a seco.

Os estudos apresentados no Capítulo 3 mostraram que, nos ensaios rotativos, os diversos nanomateriais dispersos no óleo sintético POE não participaram efetivamente da lubrificação do contato. Não foi observada nenhuma diminuição no valor do coeficiente de atrito médio devido à presença dos mesmos, porém pode-se observar aumento no tempo de lubrificação do contato com a presença das nanopartículas.

Por outro lado, nos ensaios de deslizamento tipo *starving*, obteve-se melhor lubrificação do contato com consequente redução do coeficiente de atrito quando nanoflores de MoS₂ foram dispersas no óleo sintético POE e comparadas ao óleo com

nanoamor (comercializadas) dispersas. A melhor redução proporcionada pelas nanoflores MoS₂ pode estar relacionada à maior tendência das nanoflores em se delaminarem e, consequentemente, de penetrarem na interface do contato, o que acarretaria na diminuição do atrito entre as superfícies metálicas.

Em contrapartida, o óleo POE+1%*Nanoamor* apresenta maiores valores de largura e de diâmetro das marcas de desgaste, apresentando ser menos eficiente na lubrificação do contato do que o óleo de referência (POE puro). Possivelmente, a solução resultante da dispersão das *Nanoamor*'s no óleo sintético pode ter resultado na formação de aglomerados grandes (maiores que o *gap* entre as superfícies em contato) ao ponto de limitar a penetração do lubrificante sólido e até mesmo de impedir a acessibilidade do lubrificante fluido na zona de contato, o que resultaria no aumento do coeficiente de atrito, prejudicando, assim, a lubrificação do contato.

Os resultados dos ensaios tribológicos dos aços sinterizados, apresentados no Capítulo 4, mostraram que as ligas com nódulos de grafita apresentam redução significativa do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste quando comparadas às amostras de referência (sem SiC). Mostraram também, que a temperatura de sinterização pouco influenciou no comportamento tribológico dos aços sinterizados.

Foi observado que as ligas com nódulos de grafita apresentam melhor eficiência na lubrificação do contato quando comparadas ao ferro fundido nodular e ao pó de grafite. Esse comportamento está associado ao fato de os nódulos de grafita formados pela dissociação de SiC possuírem espectros característicos de grafita 2D (turbostrático), a qual apresenta planos de grafeno altamente desalinhados, apresentando distância interplanar muito elevada.

A consequência dessa elevada distância entre os planos de grafeno é a diminuição drástica da interação interplanar, resultando em baixa resistência ao cisalhamento. Sendo assim, durante o deslizamento alternado, possivelmente os planos da grafita cisalham facilmente paralelos à direção do movimento, mantendo a interface do contato constantemente lubrificada.

Na etapa de avaliação do acabamento superficial das amostras sinterizadas, observa-se que as amostras brutas apresentam melhor desempenho em relação às amostras polidas no que diz respeito ao coeficiente de atrito e à taxa de desgaste.

Após o polimento da superfície, o coeficiente de atrito alcançou valores superiores a 0.2 descharacterizando os materiais que, por sua vez, deixaram de atuar como lubrificantes sólidos devido a deformações plásticas e consequente fechamento das fontes de grafitas.

Os estudos mostraram evidências da formação de uma tribocamada rica em carbono e oxigênio na interface do contato. Análises por espectroscopia AUGER mostraram a presença de carbono na marca de desgaste da liga com 3% de SiC em maior proporção em relação à amostra de referência, comprovando a participação efetiva dos nódulos de grafita na lubrificação.

No que diz respeito ao mecanismo de desgaste dos aços sinterizados, a predominância de processos abrasivos durante o deslizamento, bem como a presença de partículas nas marcas de desgaste foram observadas por meio de análises por microscopia MEV.

Durante o deslizamento ao ar, o oxigênio reage com os elementos químicos na interface do contato, dando origem a uma tribocamada que se forma e se rompe ciclicamente. A ruptura desta tribocamada dá origem aos debríos de desgaste cuja composição química é constituída basicamente por ferro e oxigênio, para o caso dos debríos das amostras sem nódulos de grafita. Já os debríos das amostras com nódulos de grafita são compostos, além do ferro e do oxigênio, por uma quantidade expressiva de carbono, comprovando que os nódulos de grafita participam ativamente da lubrificação do contato, justificando assim o baixo coeficiente de atrito e a baixa taxa de desgaste apresentados pelas ligas sinterizadas.

Enfim, alguns pontos ainda necessitam de esclarecimentos na tentativa de melhor compreender o mecanismo de lubrificação por meio da utilização dos dois materiais lubrificantes sólidos aqui estudados. Portanto, as respostas tribológicas das nanopartículas e dos aços sinterizados e seu desempenho como lubrificantes sólidos, nos permitem propor alguns trabalhos futuros:

-Estudo mais detalhado da funcionalização das nanopartículas em óleo lubrificante, mais precisamente da interação nanopartículas/polímero;

- Investigar a influência do meio dispersante variando a natureza do óleo, por exemplo, utilizar um óleo mineral para dispersar as nanopartículas;

- Utilizar técnicas específicas que possibilitem estimar o tamanho dos aglomerados após os ensaios tribológicos;
- Estudo mais aprofundado da estrutura da grafita (nos aços sinterizados) utilizando técnicas mais sofisticadas;
- Estudo da utilização concomitante das nanopartículas e do aço sinterizado na lubrificação do contato visando à atuação dos poros como reservatórios de lubrificante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARA, H., **Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanotubes de carbone : Simulations monte carlo dans un modèle de liaisons fortes**, 2005, tese de doutorado, Université Pierre et Marie-Curie, França.

AWN, H.S., TAKAMA, M., IWAI, Y., WASHIDA, K., SASAKI, Y., Wear and mechanical properties os sintered copper-tin composites containing graphite or molybdenum disulfide, *Wear* 255, p. 573-578, 1997.

AYEL, J, Lubrifiants-additifs à action chimique. **Technique de l'ingénieur**, Paris, vol. BD3, (BM5343.1-BM5343.18), 2001.

AYEL, J, Lubrifiants-constitution. **Technique de l'ingénieur**, (5341:1-37), 1997.

BARTZ, W.J.; ASLE Proc. Int. Conf. Solid Lubrication, 335, 1971.

BAUGHMAN, R.H.; ZAKHIDOV, A.A. ; W.A. De Heer. Carbon nanotubes – the route toward applications. **Science**, 297(5582):787–792, 2002.

BHUSHAN, B., Principles and applications of tribology, John Wiley & sons, inc., 1999.

BHUSHAN, B. et al., Sublimed (C₆₀) films for tribology, **Applied Physic Letters**, 62(25) :3253–3255, 1993.

BHUSHAN, B.; GUPTA, K.; VAN CLEEF, G. W.; CAPP, C.; COE, J. V.; Fullerene (C₆₀) films for solid lubrication. **Tribology Transactions**, 36(4):573–580, 1993.

BINDER, C., **Desenvolvimento de novos tipos de aços sinterizados autolubrificantes a seco com elevada resistência mecânica aliada a baixo coeficiente de atrito via moldagem de pós por injeção**, 2009, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BLAU, P., J., Mechanisms for transitional friction and wear behavior of sliding metal, **Wear**, vol. 72, p. 55-66, 1981.

BOZZI, A.C.; DE MELLO, J.D.B., Materiais ferrosos sinterizados oxidados a vapor, Ciéncia e Tecnologia dos Materiais, vol. 18, n°1/2, 2006.

BUDINSKI, K. G., **Surface engineering for wear resistance**. Prentice Hall, 1988.

CHAUVEAU, V. **Le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone**, 2010, Tese de Doutorado, Ecole centrale de Lyon, Lyon, França.

CHEN, C.S., CHEN, X.H., ZHANG. H, YANG. Z. Effect of multiwalled carbon nanotubes on tribological properties of lubricant. *Trans. Nonferrous, Met. Soc. China*, 15, 2005.

CHEN, C.S., CHEN, X.H., XU L.S., YANG Z., W.H.LI. Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive. *Carbon*, 43:1660-1665, 2005.

CIZAIRE, L, **Lubrification limite par les nanoparticules**, 2003, Tese de Doutorado, Ecole centrale de Lyon, Lyon, França.

CIZAIRE, L.; VACHER, B.; MOGNE, T.L.; MARTIN, J. M.; RAPOPORT, L.; MARGOLIN; TENNE, R., Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerenelike MoS₂ nanoparticle, **Surface and Coatings Techonology**, vol.160, p. 282-287, 2002.

CRISTIAN, B. **Produção e caracterização de nanopartículas de mos2 e sua estabilização em óleos visando a lubrificação limite**, 2011, Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DE MELLO, J.D.B.; HUTCHINGS, I.M., Effect of processing parameters on the surface durability of steam-oxidized sintered iron, **Wear** 250, p. 435-448, 2001.

DE MELLO, J.D.B.; BINDER, R.; KLEIN, A.N.; HUTCHINGS, I.M., Effect of compaction pressure and powder grande on microstruture and hardness os steam oxidized sintered iron, **Powder Metall**, 44 (1), p. 53-61, 2001.

DE MELLO, J.D.B.; BINDER, C.; KLEIN, A.N.; BINDER, R, Effect of sintering temperature on the tribological behavior of plasma assisted debinded and sintered MIM self lubricating steels, ESDA2010, July 12-14, Istanbul, Turquia, 2010.

DE MELLO, J.D.B.; BINDER, R., A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates, **Tribology international**, 39, p. 769-773, 2006.

DE MELLO, J.D.B.; BINDER, R.; DEMAS N.G., POLYCARPOU, A.A., Effect of the actual environment present in hermetic compressors on the tribological behavior of a Si rich multifunctional DLC coating, **Wear**, 267, p. 907-915, 2009.

DI MEGLIO, J.M. Colloïdes et nanosciences. **Technique de l'ingénieur**, J21130, 2007.

DONNET, C., ERDEMIR, A., Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, **Surface & Coatings Technology**, 180/181, p. 76-84, 2004.

EASTMAN, J. A., PHILLPOT, S.R., CHOI, S,U,S and LEBLINSKI, P., **Rev. Mater. Res.**, vol. 34, p. 219-246, 2004.

ERDEMIR A., Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication, **Tribology International**, vol 38 (3), p. 249-256, 2005.

ERDEMIR, A., **Modern Tribology Handbook**, vol.II, B. Bhushan (Ed.), CRC Press, p. 787-825, 2001.

FERRARI, A., Raman spectroscopy of grapheme and graphite: Disorder, electronphonon coupling, doping and nanodiabatic effects. **Solid State Communications**, 143, p. 47-57, 2007.

GANDHI, K. S., Thermal properties of nanofluids: Controversy in the making? **Current Science**, Vol. 92, n° 6, Março, 2007.

GARNIER, M, AYEL,J. Possibilité des huiles de base minérale et des fluides de synthèse. Cetim, p.1–34, 1992.

GEORGES, J.M., Frottement, usure et lubrification. La tribologie ou la science des surfaces. **Sciences et techniques de l'ingénieur**, CNRS Editions, 2000.

GERMAN, R.M, **Powder Metallurgy Science**, 2nd, ed. Princeton, New Jersey, 1994.

GERMAN, R. M., BOSE, A. Injection Molding of Metals and Ceramics. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1997.

GREENBERG, R., HALPERIN, G., ETSION ,I., TENNE, R., The effect of nanoparticles on friction reduction in various lubrications regimes. **Tribology Letters**, vol. 17, n° 2, p. 179-186, 2004.

GROSSIORD, C., **Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite. Cas des additifs au molybdène**, 1999, Tese de Doutorado - Ecole Centrale de Lyon, França.

HASSE, S., Ductile Cast Iron: Handbook for Producers and Appliers of Casting. Schiele & Schon, Berlin, 1996.

HERBST, Marcelo Hawrylak; MACEDO, Maria Iaponeide Fernandes; ROCCO, Ana Maria. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quím. Nova**, vol.27, n.6, pp. 986-992, 2004.

HUANG, H.D. et al., Friction and wear properties of IF-MoS₂ as additive in paraffin oil. **Tribology Letters**, vol. 20, p. 247-250, 2005.

HUTCHINGS, I.M, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Universidade de Cambridge, 1992.

HWANG, H.J.; JUNG, S.L.; CHO, K.H.; KIM, Y.J.; JANG, H., Tribological performance of brake friction materials containing carbon nanotubes, **Wear**, 268(2-3) :519–525, 2010.

JOLY-POTTUZ L., DASSENOY F., BELIN M., VACHER B., MARTIN J.M., FLEISCHER N., Ultralow-friction and wear properties of IF-WS2 under boundary lubrication, **Tribology Letters**, vol.18 (4), p. 477-485, 2005.

JOLY-POTTUZ, L., **Lubricant nanoparticles with closed structure**, 2005, Tese de Doutorado, Ecole Centrale de Lyon, França.

JOLY-POTTUZ, L.; MATSUMOTO, N.; KINISHITA, H., VACHER, B., BELIN M.; MONTAGNAC, G.; MARTIN, J. M.; OHMA N., Diamond-derived carbon onions as lubricant additives, **Tribology International**, 41(2):69–78, 2008.

KAPSA, Ph; KELLER, J.; FRIDRICI, V.; VIDALLER S.; HUARD, J,F., Influence of material nature and surface texturing on wear of heavy duty diesel engines cylinder liners. **Tribol Trans**, 52-1, p. 121-126, 2009.

KELLER, J.; FRIDRICI, V.; KAPSA, Ph.; HUARD, J,F., Surface topography and tribology of cast iron in boundary lubrication, **Tribology International**, vol 42, p. 1011-1018, 2009.

KESHRI, A.K. et al., Intermediate temperature tribological behavior of carbon nanotube reinforced plasma sprayed aluminum oxide coating. **Surface and Coatings Technology**, 204(11):1847–1855, Fevereiro, 2010.

KIM, S. W., et al., Improvement of wear resistance in alumina matrix composites reinforced with carbon nanotubes, **Metallurgical and Materials Transactions A**, 41(2) :380–388, 2010.

KIMURA, Y.; WAKABAYASHI, T.; OKADA, K.; WADA, T.; NISHIKAWA, H., Boron nitride as a lubricant additive, **Wear**, 232, p. 199-206, 1999.

KROTO, H.W.; HEATH, J.R.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R.F.; SMALLEY, R.E., C60: Buckminsterfullerene, **Nature**, 368, p. 162-164, 1985.

KUZNETSOV, V.; M. MONTHIOUX. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes. **Carbon**, 44, 2006

LAMMERT P.E and CRESPI, V.H.. Plastic déformation of carbon nanotube.
Physical Reviews Letters, 81(24):5346–5349, 1998.

LANCASTER, J.K., Handbook of Lubrication: Theory and Practice of Tribology, Vol. II, **Theory and Design**, 1 ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, p. 269-290, 1984.

LANSDOW, A.R., Molybdenum Disulphide Lubrication, Amsterdam: **Tribology Series**, vol 35, Elsevier, p. 56-58, 1999.

LEE, S.; LI,S.; EASTMAN, J., A., Trans. ASME: **J. Heat transfer**, 121, 1999.

LEWIS, J.A., Colloidal Processing of Ceramics, **Journal of American Ceramic Society**, vol. 83, p. 2341-2359, 2000.

LI, Q.; NEWBERG, J.T.; WALTER, E.C.; HEMMINGER, J.C.; PENNER, R.M., **Nanomaterials Letters**, vol.4, p. 277, 2004.

LI, Y.H., ZHAO, Y.M.; et al., **Journal Physical chemical**, vol. 110, p. 18191, 2006.

LIJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, 354(6348):56–58, 1991.

MANISH, C.; GEHAM, A, Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultralow friction and wear, **Nature**, vol. 14, p.164-167, 2000.

MARCINICHEN, J. B. **Estudo teórico e experimental da obstrução de tubos capilares por adsorção de óleo éster**, 2006, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MARGARETH, J. S. C., **Efeitos do lubrificante e aditivos na economia de combustível diesel**, 2010, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARTIN, J.M.; OHMAE, N., **Nanolubricants, Tribology Series**, Wiley, Junho, 2008.

MIGUEL, J.J; LAUDEMIR, C.V., O mundo dos coloides, **Química Nova**, vol. 9, p. 1-5, 1999.

MILAN, J.C.G., CARVALHO, M.A., XAVIER, R.R., FRANCO. S.D., DE MELLO J.D.B. Effect of temperature, normal load and pré-oxidation on the sliding wear of multi-component ferrous alloys. *Wear* 259, p. 412-423, 2005.

MYLVAGANAM. K; L. C. Zhang and K. Q. Xiao. Origin of friction in films of horizontally oriented carbon nanotubes sliding against diamond. *Carbon*, 47(7):1693–1700, 2009.

MIYOSHI, K.; STREET Jr., K.W.; VANDER WAL, R.L.; ANDREWS R.; ALI SAYIR, Solid lubrication by multiwalled carbon nanotubes in air and in vacuum, **Tribology Letters**, 19(3) :191–201, 162, Julho 2005.

MOSHKOVITH, A. et al., Sedimentation of IF-WS₂ aggregates and a reproducibility of the tribological data. **Tribology International**, 40:117-124, 2007.

MOSHKOVITH, A., PERFILIEV, V., LAPSKER, I., FLEISCHER, N., TENNE, R., RAPOPORT, L. Friction of fullerene-like WS₂ nanoparticules: effect of agglomeration. *Tribol. Lett.* 24, p.225-228, 2007.

MURSHED, K. C., LEONG and YANG.C. Thermal Conductivity of Nanoparticle Suspensions (Nanofluids), School of Mechanical and Aerospace Engineering, **Technological University**, Republic of Singapore, 2003.

NAKANO, M.; MIYAKE, K.; MURAKAMI T., et al. The effect of surface texturing on tribological properties. Proceeding of Asiatrib Conference, p. 499-500, 2006.

ODONERA T. et al. Computational chemistry study on tribochemistry of additive based solid lubrication friction and film-formation properties of oil-soluble inorganic nanoparticles. **In WTC-Kyoto**, 2009.

PATEL, H. E.; DAS, S. K.; SOUDARARAJAN, T.; NAIR, A. S.; GEORGE, B.; PRADEEP, T., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 2931-2933, 2003.

PENG, Y.; HU, Y.; WANG, H., Tribological behaviors of surfactant-functionalized carbon nanotubes as lubricant additive in water, **Tribology Letters**, 25(3):247–253, Março, 2007.

RAPOPORT, L., MOSHKOVITH, A., PERFILIEV, V., On the Efficacy of IF-WS₂ nanoparticles as solid lubricant: The effect of the loading Scheme, **Tribology Letters**, 28:81-87, 2007.

RAPOPORT, L. et al., Superior tribological properties of powder materials with solid lubricant nanoparticles, **Wear**, 255 (2003) 794-800.

RAPOPORT, L., FLEISHER, N., TENNE, R., Applications of WS₂ (MoS₂) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 15, p. 1782-1788, 2005.

RAPOPORT, L.; FELDMAN, Y.; HOMYONFER, M.; COHEN, H.; SLOAN, J., HUTCHISON, J.L.; TENNE, R., Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure-function relationship, **Wear**, p. 975–982, 1999.

REMBGES, W., **Metallurgical Powder Reports**, 43, p. 765, 1988.

SAVAGE, R., Graphite lubrication. **Journal of applied physics**, 19, 1948.

SCHARF, T.W.; NEIRA, A.; HWANG, J.Y.; TILEY, J.; BANERJEE, R., Self-lubricating carbon nanotube reinforced nickel matrix composites, **Journal of Applied Physics**, 106(1), 2009.

SCHWARZ, U.S.; KOMURA, S.; SAFRAN, S.A.; **Physical Review Letters**, 85 (2000) 1671.

SCHWARZ U. D et al. Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads carbon compounds. **Physical Review**, 56(11):6987–6996, 1997.

SKRABALAK, S. E.; SUSLICK, K.S, **Journal American Chemical Society**, vol. 127, p.9990, 2005.

SLINEY, H.E., Solid lubricant materials for high temperatures: A review, **Tribology International**, vol.15, p. 293-302, 1982.

SPIKES. H, The history and mechanisms of ZDDP, **Tribology Letters**, vol.17(3), p. 469–489, 2004.

SPREDBOROUGH, J., The frictional behaviour of graphite, **Wear**, 1962.

SROLOVITZ, D.J.; SAFRAN, S.A.; HOMYONFER, M.; TENNE, R., **Physical Review Letters**, 74 (1995) 1779.

TAKAHASHI, N., et al., High resolution transmission electron microscope observation of stacking faults of molybdenum disulphide in relation to lubrication, **Wear**, 146, 107-123, 1991.

TENNE, R., Inorganic nanotubes and fullerenes-like nanoparticles. **Nature**, v.1, p. 103-111, 2006.

TIAN, Y. et al., Synthesis of amorphous MoS₂ nanospheres by hydrothermal reaction, **Materials Letters**, vol.60, p. 527-529, 2006.

TJONG, S. C., Carbon Nanotube Reinforced Composites : Metal and Ceramic Matrices, Vch Pub, 2009.

TOSIC, M.M; TERZIC, I.; GLIGORIJEVIC, R., **Vaccum**, 40, p. 131, 1990.

UGARTE, D., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, **Nature**, 359:707–709, 1992.

UGARTE, D., Onion-like graphitic particles, **Carbon**, 33(7):989–993, 1995.

VAN. L.; C. Van Alsenoy; V. Van Doren and P. Geerlings. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphène. **Chemical Physics Letters**, 326:181–185, 2000.

VEPREK, S., **Journal Vacuum Science Technologie**, n. A17, vol. 5, p. 2401, 1999.

YOSHIMURA, M., BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal Materials Science**, v. 43, p.2085-2103, 2008.

YUBAO, Li. Nanoflowers blossom in place of nanotubes. **National Institute for Materials Science**, Japan, 2003.

ZARK, A.; FELDMAN, Y.; ALPEROVICH, V.; ROSENTSVEIG, R.; TENNE, R. **Journal American Society**, vol.122, p.11108, 2000.

ZHAN, J.H; ZHANG, Z.D.; QIAN, X.F.; WANG, C.; XIE, Y.; QIAN, Y.T, Solvothermal Synthesis of Nanocrystalline MoS₂ from MoO₃ and Elemental sulfur, **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 141, p. 270-273, 1998.