



INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UM ADITIVO PARA ÓLEOS
LUBRIFICANTES POR MEIO DE ENSAIOS TRIBOLÓGICOS E TÉCNICAS DE
CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS

Guilherme Teixeira de Freitas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadores: Sylvio José Ribeiro de Oliveira
Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr.

Rio de Janeiro
Junho de 2018

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UM ADITIVO PARA ÓLEOS
LUBRIFICANTES POR MEIO DE ENSAIOS TRIBOLÓGICOS E TÉCNICAS DE
CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS

Guilherme Teixeira de Freitas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Examinada por:

Prof. Sylvio José Ribeiro de Oliveira., Dr. Ing.

Prof. Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr., D.Sc

Prof. José Luis Lopes da Silveira, D. Sc.

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2018

Freitas, Guilherme Teixeira de

Investigação do Comportamento de um Aditivo para Óleos Lubrificantes por meio de Ensaio Tribológicos e Técnicas de Caracterização de Nanomateriais / Guilherme Teixeira de Freitas – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIX, 123 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Sylvio José Ribeiro de Oliveira

Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 99-103

1. Lubrificantes. 2. Quatro-Esferas. 3. Pino-Disco. 4. Nanotecnologia. 5. Caracterização. I. Oliveira, Sylvio José Ribeiro de, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

"Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino."

(Leonardo da Vinci)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela finalização de mais uma etapa em minha vida.

À minha família (os presentes e os que se foram), aos amigos e a todas as pessoas que sempre estiveram ao meu lado durante esta caminhada.

Aos professores Sylvio José e Sérgio Camargo pela orientação ao longo de todo o trabalho.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Fatima, Luis e Toseli, pelas conversas envolvendo o tema e pelo apoio prestado.

Aos demais amigos de pós-graduação deste e de outros programas, pela amizade e pelo incentivo ao longo desta fase.

Aos professores e técnicos desta e de outras instituições de ensino que auxiliaram em diferentes etapas desta pesquisa: professora Amal e Heleno (UFRJ), Cesar Diaz (PUC-RJ) e Flávio (IME), bem como a equipe de técnicos do Núcleo de Microscopia da COPPE/UFRJ.

Por fim, agradeço aos colaboradores desta pesquisa: Dr. Richard Shankman e Anderson, pelo fornecimento do aditivo e por todas as conversas, e Letícia, do CENPES/Petrobras, pelo fornecimento dos óleos minerais.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UM ADITIVO PARA ÓLEOS
LUBRIFICANTES POR MEIO DE ENSAIOS TRIBOLÓGICOS E TÉCNICAS DE
CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS

Guilherme Teixeira de Freitas

Junho/2018

Orientadores: Sylvio José Ribeiro de Oliveira

Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr.

Programa: Engenharia Mecânica

Este trabalho teve por objetivo investigar experimentalmente o desempenho de um aditivo comercial de óleos lubrificantes que promete reduzir o coeficiente de atrito a partir do polimento superficial na escala nanométrica, devido à ação de nanopartículas sintetizadas durante o processo de desgaste. Foram realizados ensaios tribológicos em um tribômetro rotativo nas configurações quatro esferas e pino-disco, utilizando dois óleos básicos de viscosidades distintas (27cSt e 107cSt à temperatura de 40°C). Foram comparados os resultados de desgaste, coeficiente de atrito e rugosidade superficial dos ensaios sem aditivo e com aditivo. Técnicas de caracterização de nanomateriais (MEV, EDS, espectroscopia Raman e AFM) foram utilizadas para a obtenção de análises mais aprofundadas das superfícies após os ensaios. Os efeitos do aditivo sobre os aspectos tribológicos se mostraram dependentes das condições de ensaio, sendo que os melhores resultados (redução conjunta de desgaste, coeficiente de atrito e rugosidade) foram obtidos para os ensaios com o óleo de maior viscosidade (107cSt). As técnicas de caracterização de nanomateriais empregadas forneceram mais informações sobre as superfícies ensaiadas, mas não permitiram encontrar evidências conclusivas da deposição de nanopartículas sintetizadas pelo aditivo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INVESTIGATION OF THE BEHAVIOUR OF AN ADDITIVE FOR LUBRICATING
OILS THROUGH TRIBOLOGICAL TESTS AND NANOMATERIALS
CHARACTERIZATION TECHNIQUES

Guilherme Teixeira de Freitas

June/2018

Advisors: Sylvio José Ribeiro de Oliveira
Sérgio Alvaro de Souza Camargo Jr.

Department: Mechanical Engineering

This research had the purpose of investigating experimentally a commercial additive of lubricating oils which promises to reduce the friction coefficient by the surface polishment at the nanometric scale, due to the action of nanoparticles synthesized during the wear process. Tribological tests were conducted on a rotative tribometer at the four-ball and pin-on-disc configurations, using two basic oils with different viscosities (27cSt and 107cSt at the temperature of 40°C). The results of wear, friction coefficient and surface rugosity for the tests with and without additive were compared. Nanomaterials characterization techniques (SEM, EDS, Raman spectroscopy and AFM) were used in order to provide a deeper analysis of the surfaces after the tests. The effects of the additive over the tribological aspects depended on the tests conditions, and the best results (reduction of wear, friction coefficient and rugosity) were observed for the tests with the oil of higher viscosity (107 cSt). The nanomaterials characterization techniques provided more information about the surfaces tested, but they didn't allow to find conclusive evidences of the deposition of nanoparticles synthesized by the additive.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Fundamentos	3
2.1 - TRIBOLOGIA	3
2.1.1 <u>Caracterização de superfícies</u>	3
2.1.2 <u>Contato entre superfícies</u>	5
2.1.3 <u>Atrito</u>	6
2.1.4 <u>Desgaste</u>	8
2.1.4.1 - Partículas geradas pelo desgaste	8
2.1.5 <u>Lubrificação</u>	9
2.1.6 <u>Configurações 4 Esferas e Pino-Disco - Equações Fundamentais</u>	13
2.1.6.1 - Configuração 4 Esferas	13
2.1.6.1.a) Análises Preliminares	13
2.1.6.1.b) Parâmetros de Tribologia	15
2.1.6.2 - Configuração Pino-Disco	19
2.1.6.2.a) Análises Preliminares	19
2.1.6.2.b) Parâmetros de Tribologia	19
2.2 - NANOTECNOLOGIA: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	22
2.2.1 <u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</u>	22
2.2.2 <u>Espectroscopia Raman</u>	23
2.2.2.1 - Espectros Raman do grafeno e do fulereno	26
2.2.2.2 - Espectro Raman do carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)	28
2.2.3 <u>Microscopia de Força Atômica (AFM)</u>	29
2.3 - ADITIVOS BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS	30
2.3.1 <u>Exemplos de aplicações</u>	31
3. Metodologia	42
3.1 - MATERIAIS	42
3.2 - ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	45
3.2.1 <u>Fundamentos dos ensaios</u>	45
3.2.2 <u>Ensaio realizados</u>	47
3.3 - RUGOSIDADE	49

3.4 - CARACTERIZAÇÃO	50
4. Resultados e Discussão	51
4.1 - TRIBOLOGIA	51
4.1.1 <u>Desgaste e Coeficiente de Atrito</u>	51
4.1.1.1 - Configuração 4 Esferas	51
4.1.1.2 - Configuração Pino-Disco	55
4.1.2 <u>Rugosidade</u>	59
4.1.2.1 Configuração 4 Esferas	59
4.1.2.2 Configuração Pino-Disco	63
4.1.3 <u>Resultados dos Parâmetros de Tribologia</u>	66
4.1.3.1 - Configuração 4 Esferas	66
4.1.3.2 - Configuração Pino-Disco	72
4.2 - CARACTERIZAÇÃO	76
4.2.1 <u>MEV/EDS</u>	76
4.2.2 <u>Espectroscopia Raman</u>	84
4.2.3 <u>AFM</u>	91
5. Conclusões	95
6. Referências Bibliográficas	99
APÊNDICE I - Classificação API dos Óleos Básicos	104
A1.1 <u>Índice de Viscosidade</u>	104
A1.2 <u>Classificação API dos Óleos Básicos</u>	104
APÊNDICE II - Resultados de Tribologia	106
A2.1 <u>Configuração 4 Esferas</u>	106
A2.1.1 - Óleos O ₁₀₀ e O ₁₀₀ A	106
A2.1.2 - Óleos O ₂₅ e O ₂₅ A	107
A2.2 <u>Configuração Pino-Disco</u>	109
A2.2.1 - Óleos O ₁₀₀ e O ₁₀₀ A	109
A2.2.2 - Óleos O ₂₅ e O ₂₅ A	110
APÊNDICE III - Resultados MEV/EDS	112
APÊNDICE IV - Resultados Raman	116
APÊNDICE V - Resultados AFM	118

Lista de Figuras:

Figura 2.1 - Uso de relógio comparador para medição de erro de planicidade	4
Figura 2.2 - Apalpador para medição de ondulações e rugosidade	4
Figura 2.3 - Parâmetros bidimensionais de caracterização de topografia	5
Figura 2.4 - Contato entre superfícies esféricas (ensaios 4E) - modelo de Hertz	5
Figura 2.5 - Contato entre superfícies planas (ensaios PD)	6
Figura 2.6 - Atrito de Coulomb	7
Figura 2.7 - As 2 parcelas da força de atrito: mecânica (F_{mec}) e de adesão (F_{ad})	7
Figura 2.8 - Diagrama de Stribeck	10
Figura 2.9 - Lubrificação hidrodinâmica	11
Figura 2.10 - Lubrificação limítrofe	12
Figura 2.11 - Lubrificação elasto-hidrodinâmica	12
Figura 2.12 - Aspectos geométricos da configuração 4E - representação 3D	13
Figura 2.13 - Aspectos geométricos da configuração 4E - representação 2D	14
Figura 2.14 - Esquema de um microscópio MEV	23
Figura 2.15 - Exemplo de espectro Raman	25
Figura 2.16 - Os diferentes tipos de espalhamento e transições associadas	26
Figura 2.17 - Espectros Raman do grafite e do grafeno	26
Figura 2.18 - Espectro Raman do fulereno C_{60}	27
Figura 2.19 - Espectros Raman das diferentes fases do a-C:H	29
Figura 2.20 - Esquema típico de um sistema de AFM	30
Figura 2.21 - Coeficiente de atrito em função do número de ciclos	31
Figura 2.22 - Esquema da imagem 3D da nanopartícula de WS_2 , obtida por AFM	32
Figura 2.23 - Coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio para diferentes lubrificantes	33
Figura 2.24 - Coeficiente de atrito para diferentes lubrificantes sólidos, tendo ar como ambiente para os ensaios	34
Figura 2.25 - Coeficiente de atrito para diferentes lubrificantes sólidos, tendo vácuo como ambiente para os ensaios	34
Figura 2.26 - Configuração especial de ensaios 4E, permitindo movimento relativo de rolamento entre as superfícies em contato	35
Figura 2.27 - Torque de atrito em função do tempo	36
Figura 2.28 - Espectroscopia Raman de NP's de Si puras e encapsuladas	36

Figura 2.29 - Espectro Raman, indicando a presença de OG reduzido na superfície desgastada	37
Figura 2.30 - Gráfico de altura obtido por AFM, indicando as dimensões laterais e a espessura do OG	38
Figura 2.31 - Espectros Raman do OG puro e da superfície da cicatriz de desgaste	38
Figura 2.32 - Redução do coeficiente de atrito com a adição de OG	38
Figura 2.33 - Desgaste e coeficiente de atrito em função da concentração do complexo de fulereno	39
Figura 2.34 - Coeficiente de atrito em função da velocidade	40
Figura 2.35 - Nanolubrificante sólido comercial e seus efeitos sobre as superfícies: rolamento e formação de uma camada de proteção	41
Figura 3.1 - Reômetro usado para as medições de viscosidade dinâmica dos fluidos ..	43
Figura 3.2 - Viscosidade dinâmica do óleo mineral de maior viscosidade, sem aditivo (O ₁₀₀) e com aditivo (O ₁₀₀ A), nas temperaturas de 40°C, 75°C e 100°C	44
Figura 3.3 - Viscosidade dinâmica do óleo mineral de menor viscosidade, sem aditivo (O ₂₅) e com aditivo (O ₂₅ A), nas temperaturas de 40°C, 75°C e 100°C	45
Figura 3.4 - Esquema de ensaio 4E	46
Figura 3.5 - Esquema de ensaio PD	47
Figura 3.6 - Tribômetro rotativo utilizado para os ensaios tribológicos	48
Figura 3.7 - Perfilômetro usado para medir a rugosidade superficial das amostras	49
Figura 3.8 - Equipamentos utilizados para a caracterização das superfícies após os ensaios	50
Figura 4.1 - Efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O ₁₀₀)	53
Figura 4.2 - Efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O ₂₅)	54
Figura 4.3 - Efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O ₁₀₀)	54
Figura 4.4 - Efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O ₂₅)	55
Figura 4.5 - Efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O ₁₀₀)	57
Figura 4.6 - Efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O ₂₅)	58

Figura 4.7 - Efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O_{100})	58
Figura 4.8 - Efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O_{25})	59
Figura 4.9 - Perfil de rugosidade de esfera após ensaio com óleo O_{100} e $t=2h$	60
Figura 4.10 - Perfil de rugosidade de esfera após ensaio com óleo O_{100A} e $t=2h$	60
Figura 4.11 - Rugosidade R_q de esferas após ensaios com óleos O_{100} e O_{100A}	61
Figura 4.12 - Rugosidade R_q de esferas após ensaios com óleos O_{25} e O_{25A}	61
Figura 4.13 - Efeito do aditivo sobre a rugosidade nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O_{100})	62
Figura 4.14 - Efeito do aditivo sobre a rugosidade nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O_{25})	62
Figura 4.15 - Perfil de rugosidade de pino após ensaio com óleo O_{100} e $t=2h$	63
Figura 4.16 - Perfil de rugosidade de pino após ensaio com óleo O_{100A} e $t=2h$	63
Figura 4.17 - Rugosidade R_q de pinos após ensaios com óleos O_{100} e O_{100A}	64
Figura 4.18 - Rugosidade R_q de pinos após ensaios com óleos O_{25} e O_{25A}	64
Figura 4.19 - Efeito do aditivo sobre a rugosidade nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O_{100})	65
Figura 4.20 - Efeito do aditivo sobre a rugosidade nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O_{25})	65
Figura 4.21 - Esquema de duas superfícies rugosas separadas por um filme de lubrificante de espessura " h ", e uma nanopartícula de diâmetro " d " se deslocando entre as superfícies	71
Figura 4.22 - Imagens obtidas por MEV das cicatrizes em amostras esféricas após ensaio de desgaste de 3h	77
Figura 4.23 - Imagem obtida por MEV-FEG. Amostra: esfera; fluido: O_{100} ; $t = 3h$	78
Figura 4.24 - Imagem obtida por MEV-FEG. Amostra: esfera; fluido: O_{100} ; $t = 3h$	78
Figura 4.25 - Imagem obtida por MEV-FEG. Amostra: esfera; fluido: O_{100A} ; $t = 3h$..	79
Figura 4.26 - Seleção de partículas da Figura 4.25 para dimensionamento	80
Figura 4.27 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV-FEG; (b) espectro EDS. Amostra: esfera; fluido: O_{100A} ; $t = 3h$	82
Figura 4.28 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV-FEG; (b) espectro EDS. Amostra: esfera; fluido: O_{100A} ; $t = 3h$	83
Figura 4.29 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O_{100} ; $t = 3h$	84

Figura 4.30 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	84
Figura 4.31 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	85
Figura 4.32 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	86
Figura 4.33 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	86
Figura 4.34 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	87
Figura 4.35 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	88
Figura 4.36 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	88
Figura 4.37 - Imagem de altura (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	91
Figura 4.38 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	92
Figura 4.39 - Imagem de altura (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	92
Figura 4.40 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	93
Figura 4.41 - Imagem de altura (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	94
Figura 4.42 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	94
Figura A2.1 - Desgaste nos ensaios 4E para os óleos O ₁₀₀ e O ₁₀₀ A	106
Figura A2.2 - Coeficiente de atrito nos ensaios 4E para os óleos O ₁₀₀ e O ₁₀₀ A	106
Figura A2.3 - Rugosidade nos ensaios 4E para os óleos O ₁₀₀ e O ₁₀₀ A	107
Figura A2.4 - Desgaste nos ensaios 4E para os óleos O ₂₅ e O ₂₅ A	107
Figura A2.5 - Coeficiente de atrito nos ensaios 4E para os óleos O ₂₅ e O ₂₅ A	108
Figura A2.6 - Rugosidade nos ensaios 4E para os óleos O ₂₅ e O ₂₅ A	108
Figura A2.7 - Desgaste nos ensaios PD para os óleos O ₁₀₀ e O ₁₀₀ A	109
Figura A2.8 - Coeficiente de atrito nos ensaios PD para os óleos O ₁₀₀ e O ₁₀₀ A	109
Figura A2.9 - Rugosidade nos ensaios PD para os óleos O ₁₀₀ e O ₁₀₀ A	110
Figura A2.10 - Desgaste nos ensaios PD para os óleos O ₂₅ e O ₂₅ A	110
Figura A2.11 - Coeficiente de atrito nos ensaios PD para os óleos O ₂₅ e O ₂₅ A	111
Figura A2.12 - Rugosidade nos ensaios PD para os óleos O ₂₅ e O ₂₅ A	111
Figura A3.1 - Imagem obtida por MEV. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	112
Figura A3.2 - Imagem obtida por MEV. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	112
Figura A3.3 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV-FEG; (b) espectro EDS. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	113
Figura A3.4 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV-FEG; (b) espectro EDS. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	114

Figura A3.5 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV-FEG; (b) espectro EDS. Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	115
Figura A4.1 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₂₅ ; t = 2h	116
Figura A4.2 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₂₅ A; t = 2h	116
Figura A4.3 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₂₅ ; t = 2h	117
Figura A4.4 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O ₂₅ A; t = 2h	117
Figura A5.1 - Imagem de altura (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	118
Figura A5.2 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	118
Figura A5.3 - Imagem de altura (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	119
Figura A5.4 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: esfera; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	119
Figura A5.5 - Imagem de altura (AFM). Amostra: pino; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	120
Figura A5.6 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: pino; fluido: O ₁₀₀ ; t = 3h	120
Figura A5.7 - Imagem de altura (AFM). Amostra: pino; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	121
Figura A5.8 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: pino; fluido: O ₁₀₀ A; t = 3h	121
Figura A5.9 - Imagem de altura (AFM). Amostra: pino; fluido: O ₂₅ ; t = 3h	122
Figura A5.10 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: pino; fluido: O ₂₅ ; t = 3h	122
Figura A5.11 - Imagem de altura (AFM). Amostra: pino; fluido: O ₂₅ A; t = 3h	123
Figura A5.12 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: pino; fluido: O ₂₅ A; t = 3h	123

Lista de Tabelas:

Tabela 2.1 - Parâmetros geométricos da configuração 4E	16
Tabela 2.2 - Parâmetro de material dos sólidos em contato (4E)	16
Tabela 2.3 - Parâmetros relacionados ao fluido lubrificante (4E)	17
Tabela 2.4 - Parâmetros relacionados a carregamento (4E)	17
Tabela 2.5 - Parâmetros relacionados a espessura de filme (4E)	18
Tabela 2.6 - Parâmetros de contato (4E)	19
Tabela 2.7 - Número de Gumbel (4E)	19
Tabela 2.8 - Parâmetros geométricos da configuração PD	20
Tabela 2.9 - Parâmetro de material dos sólidos em contato (PD)	20
Tabela 2.10 - Parâmetros relacionados ao fluido lubrificante (PD)	20
Tabela 2.11 - Parâmetros relacionados a carregamento (PD)	21
Tabela 2.12 - Parâmetro de contato (PD)	21
Tabela 2.13 - Número de Gumbel (PD)	21
Tabela 2.14 - Bandas de Raman do fulereno C ₆₀ - Valores experimentais e teóricos ...	27
Tabela 2.15 - Razão de espessura de filme (λ) inicial e suas variações percentuais para ensaios com óleo puro e com nanolubrificante	35
Tabela 3.1 - Propriedades dos óleos minerais puros	43
Tabela 3.2 - Viscosidade dinâmica μ dos óleos minerais aditivados	44
Tabela 3.3 - Velocidade de rotação do disco para cada raio de pista do disco	49
Tabela 4.1 - Ensaios 4E - Fluidos O ₁₀₀ e O _{100A} - Desgaste	52
Tabela 4.2 - Ensaios 4E - Fluidos O ₁₀₀ e O _{100A} - Coeficiente de Atrito	52
Tabela 4.3 - Ensaios 4E - Fluidos O ₂₅ e O _{25A} - Desgaste	52
Tabela 4.4 - Ensaios 4E - Fluidos O ₂₅ e O _{25A} - Coeficiente de Atrito	53
Tabela 4.5 - Ensaios PD - Fluidos O ₁₀₀ e O _{100A} - Desgaste	56
Tabela 4.6 - Ensaios PD - Fluidos O ₁₀₀ e O _{100A} - Coeficiente de Atrito	56
Tabela 4.7 - Ensaios PD - Fluidos O ₂₅ e O _{25A} - Desgaste	56
Tabela 4.8 - Ensaios PD - Fluidos O ₂₅ e O _{25A} - Coeficiente de Atrito	57
Tabela 4.9 - Parâmetros geométricos da configuração 4E	67
Tabela 4.10 - Parâmetro de material dos sólidos em contato (4E)	67
Tabela 4.11 - Parâmetros relacionados ao fluido lubrificante (4E)	68
Tabela 4.12 - Parâmetros relacionados a carregamento (4E)	69
Tabela 4.13 - Parâmetros relacionados a espessura de filme (4E)	69

Tabela 4.14 - Parâmetros de contato (4E)	70
Tabela 4.15 - Número de Gumbel (4E)	70
Tabela 4.16 - Parâmetros geométricos da configuração PD	72
Tabela 4.17 - Parâmetro de material dos sólidos em contato (PD)	72
Tabela 4.18 - Parâmetros relacionados ao fluido lubrificante (PD)	73
Tabela 4.19 - Parâmetros relacionados a carregamento (PD)	73
Tabela 4.20 - Parâmetro de contato (PD)	73
Tabela 4.21 - Número de Gumbel (PD)	74
Tabela 4.22 - Resumo dos parâmetros de lubrificação (configuração 4E)	75
Tabela 4.23 - Resumo dos resultados tribológicos para a configuração 4E	75
Tabela 4.24 - Resumo dos resultados tribológicos para a configuração PD	76
Tabela 4.25 - Diâmetros de partículas visualizadas por MEV(FEG)	78
Tabela 4.26 - Diâmetros de partículas visualizadas por MEV	80
Tabela 4.27 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada	82
Tabela 4.28 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada	83
Tabela 4.29 - Bandas em destaque no espectro Raman - O ₁₀₀ , 3h	86
Tabela 4.30 - Bandas em destaque no espectro Raman - O ₁₀₀ , 3h	87
Tabela 4.31 - Bandas em destaque no espectro Raman - O ₁₀₀ , 3h	87
Tabela 4.32 - Bandas em destaque no espectro Raman - O _{100A} , 3h	88
Tabela 4.33 - Bandas em destaque no espectro Raman - O _{100A} , 3h	89
Tabela 4.34 - Bandas em destaque nos espectros Raman - esfera, O ₁₀₀ , 3h	90
Tabela 4.35 - Bandas em destaque nos espectros Raman - esfera, O _{100A} , 3h	90
Tabela A1.1 - Classificação API dos óleos básicos	105
Tabela A3.1 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada	113
Tabela A3.2 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada	114
Tabela A3.3 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada	115
Tabela A4.1 - Bandas em destaque no espectro Raman - óleos O ₂₅ e O _{25A} , t=2h	117

Lista de Símbolos:

4E	configuração 4 esferas
AFM	microscopia de força atômica
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
EHD	regime de lubrificação elasto-hidrodinâmico
HD	regime de lubrificação hidrodinâmico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura com <i>field emission gun</i>
NP	nanopartícula
PD	configuração pino-disco
a	raio de contato [mm]
A	área de contato [mm ²]
c	velocidade da luz [m/s]
d	diâmetro da esfera [mm]
d _p	diâmetro do pino [mm]
D	diâmetro do disco [mm]
E	módulo elástico [GPa]
E'	módulo elástico equivalente [GPa]
E ₀	campo elétrico [V/m]
f	coeficiente de atrito [-]
f _{fonte}	frequência de energia da fonte do equipamento de Raman [Hz]
f _m	frequência de energia de uma banda do espectro de Raman [Hz]
f _{vib}	frequência de vibração da molécula [Hz]
f _{vib,0}	frequência de vibração da molécula no 1º modo natural [Hz]
f _{vib,v}	frequência de vibração da molécula em um modo natural v [Hz]
F, P	força [N]
F _{ad}	força de adesão (componente da força de atrito) [N]
F _{AT}	força de atrito [N]
F _{mec}	força mecânica (componente da força de atrito) [N]
F _N	força normal [N]
G	número de Gumbel [-]
G'	parâmetro adimensional de material [-]

h	espessura de filme [μm]
h_0	espessura mínima de filme [μm]
h_c	espessura de filme central [μm]
k	parâmetro elíptico [-]
L	nível de energia eletrônica
N	rotação [rpm]
p	pressão de contato [MPa]
pp	momento de dipolo induzido [C.m]
p_{filme}	pressão de filme [MPa]
P_n	carga normal no contato [N/m]
P_y	carga linear no contato [N/m]
r_p	raio do pino [mm]
R	raio da esfera [mm]
R'	raio equivalente [mm]
R_a	rugosidade aritmética [μm]
R_D	raio da pista do disco [mm]
R_q	rugosidade RMS (<i>root-mean-square</i>) [μm]
R_{TRILHA}	raio da trilha de desgaste nas esferas [mm]
R_x, R_y	raios ortogonais na região de contato [mm]
S	número de Sommerfeld [-]
t	tempo [s]
u	velocidade linear no contato [m/s]
\bar{u}	velocidade linear média no contato [m/s]
V	velocidade [m/s]
V_x	velocidade do fluido na direção x [m/s]
V_y	velocidade do fluido na direção y [m/s]
V_z	velocidade do fluido na direção z [m/s]
W	parâmetro adimensional de carga [-]
α	parâmetro de pressão-viscosidade [$\text{kPa}^{-1} \times 10^{-5}$]
α_p	constante de polarizabilidade da molécula [$\text{C.m}^2/\text{V}$]
α'_p	taxa de variação da constante de polarizabilidade da molécula [$\text{C.m}^2/\text{V.s}$]
Δ	variação (percentual)

λ	razão de espessura de filme [-]
η, μ	viscosidade dinâmica [cP], [mPa.s]
φ	ângulo de fase [rad]
ρ	massa específica [kg/m ³]
σ	rugosidade característica [μm]
ν	viscosidade cinemática [cSt], [m ² /s]
ν	coeficiente de Poisson [-]
ω	número de onda de Raman [cm ⁻¹]

1. Introdução

A tribologia é um ramo da ciência dedicado ao estudo de superfícies que operam em contato sob movimento relativo de deslizamento ou rolamento. Do ponto de vista industrial, é uma área de pesquisa essencial para se procurar alternativas de aumento de eficiência energética e redução de custos com paradas de sistemas para manutenção (BHUSHAN, 2005).

Lubrificantes são amplamente utilizados na indústria com o objetivo de proteger as superfícies de materiais que operam em contato e com movimento relativo entre si, diminuindo o atrito entre as superfícies e reduzindo os danos causados por desgaste. Os lubrificantes podem ser encontrados sob diferentes estados físicos (sólidos, líquidos ou gases). Como lubrificantes líquidos, podem ser utilizados óleos minerais ou vegetais. A viscosidade do óleo lubrificante é fundamental para manter uma boa separação entre as superfícies de modo a protegê-las contra o desgaste. No entanto, quanto maior a viscosidade do óleo, maiores são as perdas de energia por atrito e aquecimento. Portanto, há um interesse na indústria no desenvolvimento de aditivos que permitam a utilização de lubrificantes de viscosidade mais baixa, sem comprometer, no entanto, a proteção às superfícies, mantendo os valores de desgaste baixos.

Os aditivos são compostos químicos que, quando misturados em porcentagens adequadas aos óleos lubrificantes, alteram propriedades específicas dos óleos. Alguns exemplos de aditivos com diferentes aplicações são: modificadores de viscosidade; anti-espumantes; anti-oxidantes; anti-corrosivos; detergentes e dispersantes; anti-desgaste; e de extrema pressão (PIRRO *et al.*, 2016).

A nanotecnologia é um campo da ciência que vem progredindo consideravelmente nas últimas décadas. Dentre suas inúmeras áreas de aplicação está a tribologia. As interações entre as rugosidades, que consistem a essência do contato entre superfícies, pode ser avaliada nas escalas micrométrica e nanométrica, incluindo o uso de técnicas modernas de caracterização como microscopia de força atômica (AFM) (GNECCO e MEYER, 2015).

O objeto de estudo deste trabalho é um aditivo de óleos lubrificantes que promete promover uma síntese *in situ* de nanopartículas durante o processo de desgaste. Essas nanopartículas (grafeno e esferas de fulereno endo-hedrais) atuam sobre as superfícies em contato, promovendo redução da rugosidade e do coeficiente de atrito.

Dois óleos minerais de viscosidades distintas (107cSt e 27cSt à temperatura de 40°C) foram utilizados em ensaios tribológicos nas configurações 4 esferas (4E) e pino-disco (PD), assegurando diferentes pressões de contato nas superfícies das amostras. O desgaste, o coeficiente de atrito e a rugosidade foram avaliados. Além disso, técnicas de caracterização foram empregadas para uma análise mais aprofundada das superfícies desgastadas após os ensaios. Para isso, foram utilizados microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM).

Este trabalho se inicia com uma apresentação de conceitos teóricos fundamentais envolvendo tribologia e técnicas de caracterização em nanotecnologia, em conjunto com uma revisão bibliográfica de artigos envolvendo esses dois campos da ciência. Em seguida, é detalhada a metodologia experimental empregada. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos, e são apresentadas as conclusões finais do trabalho. Informações complementares são apresentadas em apêndices no final do trabalho.

2. Fundamentos

2.1 - TRIBOLOGIA

A tribologia consiste no estudo dos fenômenos de atrito, desgaste, e lubrificação de superfícies que operam em contato e em movimento relativo entre si. A lubrificação tem como finalidade a redução do atrito e do desgaste, promovendo um aumento do tempo de vida útil de peças e equipamentos.

Devido à rugosidade das superfícies, a área de contato real é aquela existente nos picos das rugosidades, diferenciando-se, portanto, da área nominal de contato, que não considera a rugosidade superficial. No entanto, a área real de contato é de difícil obtenção, existindo uma diversidade de modelos teóricos e experimentais propostos para sua determinação. Neste contexto, é de fundamental importância uma caracterização adequada das superfícies, permitindo a obtenção de dados relevantes para engenheiros e projetistas (LUDEMA, 1996).

2.1.1 Caracterização de Superfícies

O levantamento topográfico de uma superfície pode ser feito para descrever parâmetros bidimensionais, tais como erro de forma (baixa frequência e elevado comprimento de onda, da ordem de milímetros), ondulação (frequência média e comprimento de onda médio, da ordem de décimos de milímetros) e rugosidade (elevada frequência e baixo comprimento de onda, da ordem de microns a centésimos de milímetros). A fronteira entre ondulação e rugosidade é estabelecida pelo filtro de *cut-off*, um valor de comprimento de onda escolhido apropriadamente pelo operador.

Erros de forma compreendem diferenças geométricas entre a superfície real e a superfície teórica; alguns exemplos são erros de retilidade, planicidade e circularidade. Sua medição pode ser feita com o uso de um relógio comparador, esquematizado na Figura 2.1 (AGOSTINHO *et al.*, 1986).

Um apalpador de diamante (Figura 2.2) costuma ser utilizado para a medição de ondulações (Figura 2.3.a) e rugosidade (Figura 2.3.b). Podem ser levantadas características como: profundidade do perfil, profundidade da ondulação, ondulação média, profundidade da rugosidade e rugosidade média (SMITH, 2001). Neste trabalho,

o parâmetro de rugosidade selecionado para estudo é a rugosidade média quadrática R_q (ou rugosidade RMS, do inglês *root-mean-square*), que carrega informações sobre a média das alturas das rugosidades e é utilizada no cálculo da rugosidade característica das superfícies em contato, conforme será apresentado na seção 2.1.6.

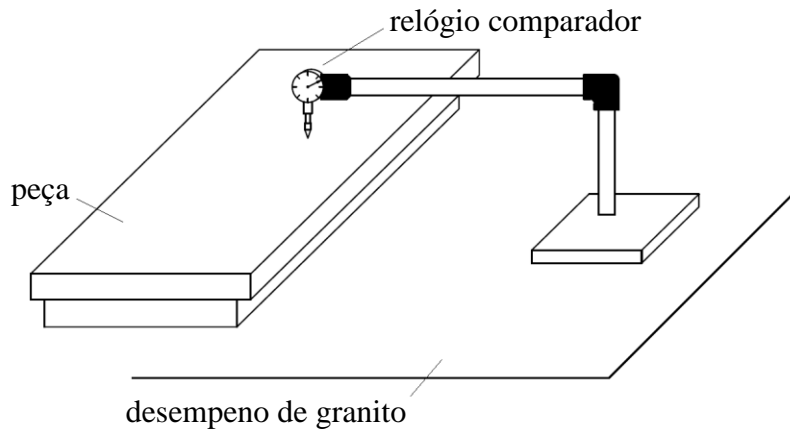


Figura 2.1 - Uso de relógio comparador para medição de erro de planicidade (AGOSTINHO et al., 1986)

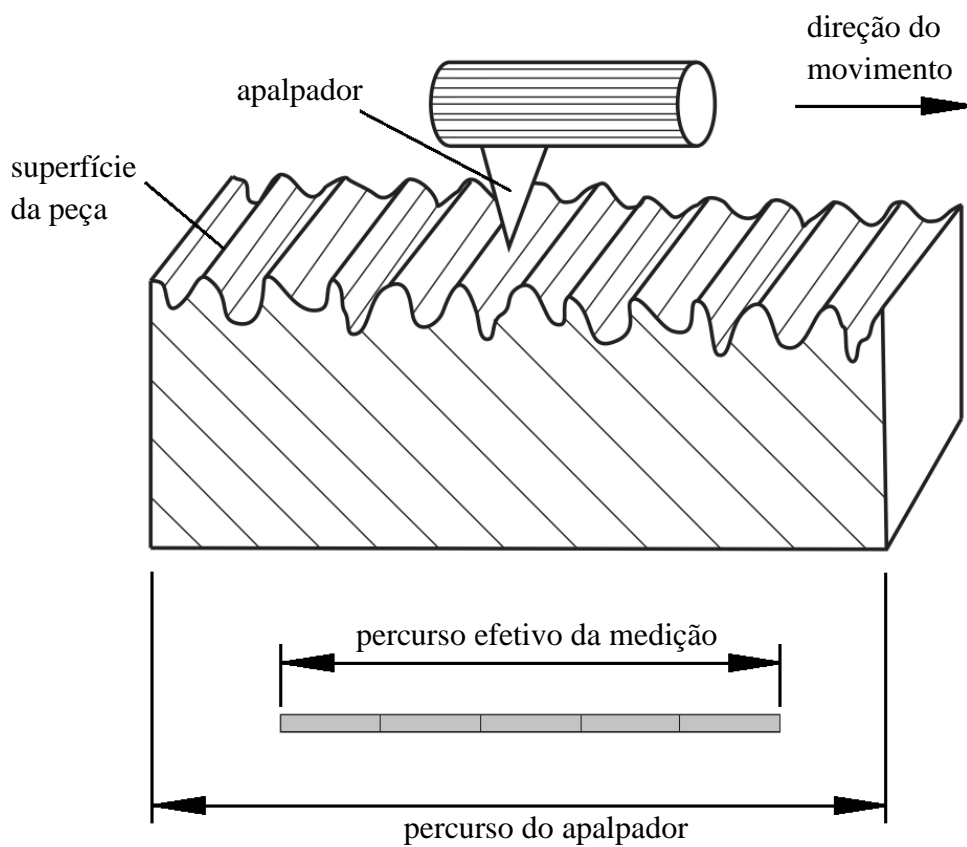


Figura 2.2 - Apalpador para medição de ondulações e rugosidade (SMITH, 2001)

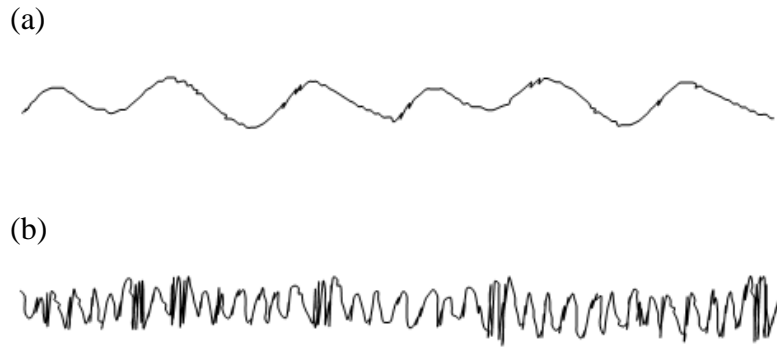


Figura 2.3 - Parâmetros bidimensionais de caracterização de topografia: (a) ondulação;
(b) rugosidade (WILLIAMSON, 1983)

2.1.2 Contato entre superfícies

O contato superficial pode ser classificado em conforme e não-conforme. Contato conforme é aquele entre superfícies paralelas e planas, como no caso de ensaios em configuração pino-disco (PD); contato não-conforme ocorre quando pelo menos uma das superfícies é dotada de curvatura, como no caso de ensaios em configuração 4 esferas (4E). Essas configurações de ensaio serão detalhadas na seção 2.1.6.

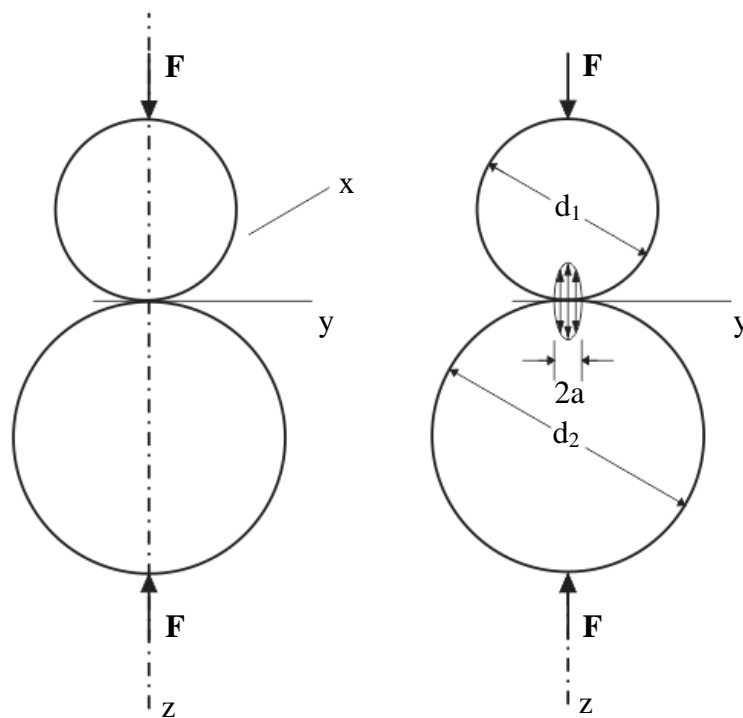


Figura 2.4 - Contato entre superfícies esféricas (ensaios 4E) - modelo de Hertz
(SHIGLEY et al., 2011)

Um modelo comumente utilizado para representar o contato entre superfícies esféricas é o desenvolvido por Hertz, baseado na deformação elástica das superfícies e na formação de uma área de contato circular (Figura 2.4). Equacionamentos propostos por Hertz permitem estimar o raio da área de contato (Equação 2.1) e a distribuição de pressão no contato (Equação 2.2) (SHIGLEY *et al.*, 2011).

$$a = \sqrt[3]{\frac{3F}{8} \frac{(1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2}{1/d_1 + 1/d_2}} \quad (2.1)$$

$$p_{max} = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad (2.2)$$

A Figura 2.5 ilustra o contato entre superfícies planas, característico dos ensaios PD. A pressão de contato para estes ensaios é dada pela Equação 2.3.

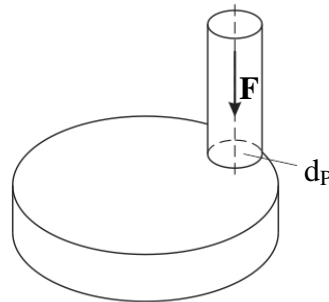


Figura 2.5 - Contato entre superfícies planas (ensaios PD).

$$p = \frac{F}{\pi r_p^2} = \frac{4F}{\pi d_p^2} \quad (2.3)$$

2.1.3 Atrito

Uma força de atrito é desenvolvida quando tenta-se executar um movimento relativo entre duas superfícies em contato, ou seja, submetidas a esforços compressivos; a força de atrito atua na mesma direção e em sentido contrário ao movimento relativo. Desta maneira, sendo f o coeficiente de atrito e N a força normal, o atrito de Coulomb, esquematizado na Figura 2.6, é expresso pela seguinte equação:

$$F_{AT} = fN \quad (2.4)$$

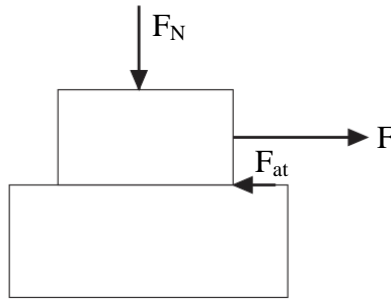


Figura 2.6 - Atrito de Coulomb. Nesta figura, F representa uma força externa que tende a gerar um movimento relativo entre as superfícies.

O atrito pode ser classificado como sendo com lubrificação ou a seco (sem lubrificação); este último requer um ambiente de vácuo, pois mesmo o ar atmosférico atua como lubrificante e influencia os valores de coeficiente de atrito.

A força de atrito pode ser expressa em termos de 2 parcelas: força mecânica (F_{mec}), relacionada a interações mecânicas entre as rugosidades das superfícies, e força de adesão (F_{ad}), associada a interações intermoleculares entre as rugosidades, conforme representado na Figura 2.7.

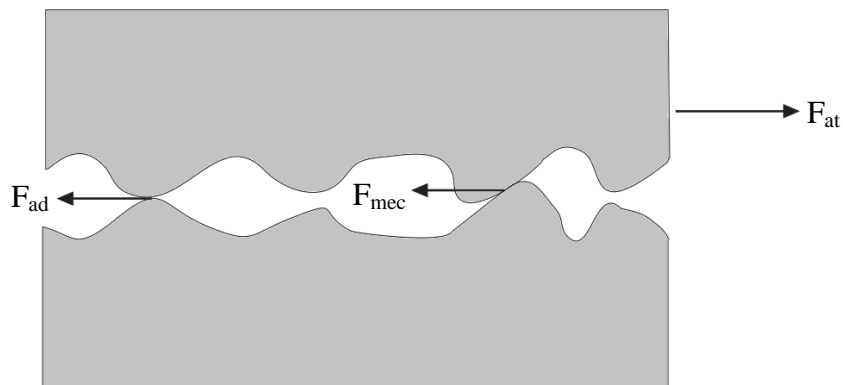


Figura 2.7 - As 2 parcelas da força de atrito: mecânica (F_{mec}) e de adesão (F_{ad}).

Os lubrificantes reduzem o coeficiente de atrito pela redução da parcela de adesão, uma vez que pouco influenciam as interações mecânicas entre as rugosidades.

O atrito também pode ser classificado como estático ou dinâmico, sendo o primeiro presente na iminência do início do movimento relativo entre as superfícies, e o segundo após o começo do movimento. A força de atrito dinâmico é inferior à estática,

possivelmente devido à redução da força de adesão, em decorrência de um menor tempo de contato entre os pontos das rugosidades das superfícies, dificultando ou mesmo impossibilitando a estabilização das interações intermoleculares.

O coeficiente de atrito pode ser influenciado por propriedades dos materiais (como afinidade entre materiais, dureza, módulo de elasticidade e topografia) e do ambiente (como temperatura e umidade).

2.1.4 Desgaste

O movimento relativo entre superfícies em contato ocasiona remoção de material das superfícies, isto é, há um desgaste inerente ao processo. Este pode acontecer sob diferentes mecanismos, que podem acontecer isoladamente ou em conjunto.

Como exemplos, podem ser citados os mecanismos de desgaste por adesão e por abrasão. O desgaste por adesão é comum em superfícies planas sob contato deslizante; as rugosidades são cisalhadas dando origem a partículas de desgaste que se transferem de uma superfície a outra (SHIZU e PING, 2012). No desgaste por abrasão, partículas de um material de dureza elevada agem sobre a superfície de outro material de dureza menor, promovendo deformação plástica ou originando fraturas nesta superfície (BHUSHAN, 2013).

A qualificação do desgaste pode ser feita pelo monitoramento da perda de massa ou da rugosidade durante o processo, ou por análises posteriores em microscopia.

2.1.4.1 - Partículas geradas pelo desgaste

As partículas provenientes do desgaste podem apresentar diferentes geometrias e tamanhos. Para a caracterização geométrica, estrutural e química de uma superfície, podem ser aplicadas técnicas como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (BHUSHAN, 2013).

A classificação das partículas de desgaste pode ser realizada em função de sua geometria ou do mecanismo de desgaste. No entanto, como a identificação do mecanismo não é trivial, costuma-se utilizar o critério geométrico para a classificação das partículas. Desta maneira, as seguintes formas geométricas de partículas podem ser citadas: placas ou flocos, que podem ser produzidas pela formação de sulcos paralelos seguida por esforços de carregamento e descarregamento repetitivos, gerando fadiga na

superfície; fitas, geralmente apresentando alguma curvatura, e que podem ser geradas a partir de deformação plástica; esferas, que são raras, mas que podem ser geradas a partir do confinamento das partículas de desgaste na interface de contato, de forma que estas partículas continuam a sofrer esforços mecânicos que acabam por lhes conferir um formato esférico; e geometria irregular, que é o caso da maior parte das partículas geradas por desgaste, tendo como causas a transferência de material no desgaste por adesão e a fratura frágil das superfícies (BHUSHAN, 2013).

2.1.5 Lubrificação

Um parâmetro de importância significativa no estudo de lubrificantes é sua viscosidade, ou seja, sua resistência ao escoamento. Há dois tipos de viscosidade: dinâmica e cinemática. A viscosidade dinâmica (η) está associada à velocidade relativa entre as superfícies, à tensão de cisalhamento necessária ao escoamento do fluido, e à espessura de filme lubrificante entre as superfícies. A viscosidade cinemática (ν) corresponde à razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido (SHIZU e PING, 2012).

A viscosidade do lubrificante é significativamente influenciada pela temperatura, sendo inversamente proporcional a esta. Os lubrificantes podem conter aditivos para modificar seu índice de viscosidade (IV), propriedade que indica o quanto a viscosidade do óleo varia quando este é submetido a mudanças de temperatura; maiores informações sobre IV são apresentadas no Apêndice I. A pressão também influencia a viscosidade do fluido; um aumento de pressão eleva os valores de viscosidade do lubrificante.

A lubrificação pode acontecer sob diferentes regimes: limítrofe, elasto-hidrodinâmico parcial ou misto, elasto-hidrodinâmico (EHD) ou hidrodinâmico (HD). Estes regimes podem ser visualizados no diagrama de Stribeck, que relaciona o coeficiente de atrito com um parâmetro adimensional denominado número de Gumbel, conforme apresentado na Figura 2.8 (SHIZU e PING, 2012).

O número de Gumbel (Equação 2.5) relaciona a viscosidade do fluido (η), a velocidade de deslizamento no contato (u) e a carga aplicada (P_y):

$$G = \frac{\eta u}{P_y} \quad (2.5)$$

Na Equação 2.5, P_y é a carga linear, dada pela razão entre a carga normal no contato (P_n) e o diâmetro real de contato ($2a$):

$$P_y = \frac{P_n}{2a} \quad (2.6)$$

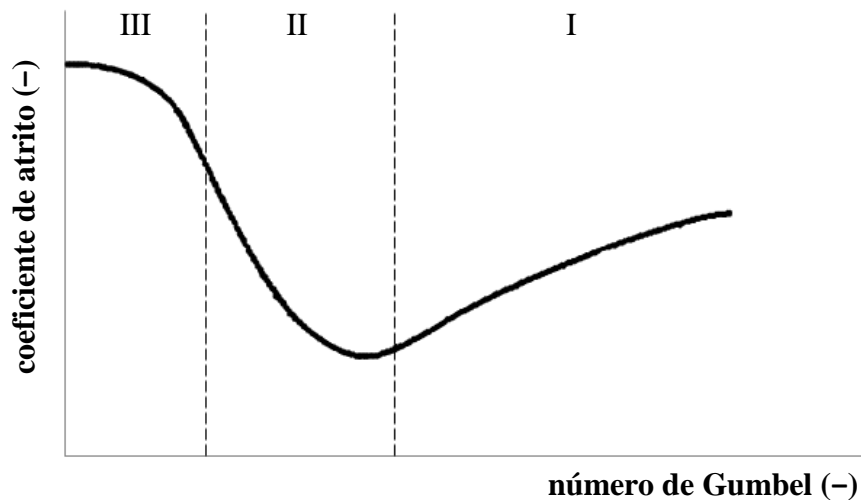


Figura 2.8 - Diagrama de Stribeck. As regiões I, II e III correspondem, respectivamente, aos regimes hidrodinâmico, elasto-hidrodinâmico e limítrofe (SHIZU, 2012)

O diagrama de Stribeck foi inicialmente obtido para mancais, mas pode ser aplicado a todos os tipos de contato entre superfícies (WOYDT, 2010).

Os regimes de lubrificação podem ser identificados por um parâmetro adimensional denominado razão de espessura de filme λ , que corresponde à razão entre a espessura de filme (h) e a rugosidade característica das superfícies (σ), conforme será apresentado na seção 2.1.6. Os valores de λ determinam o regime de lubrificação presente. Para $\lambda > 5$, a lubrificação é hidrodinâmica (HD); para $3 \leq \lambda < 5$, tem-se a lubrificação elasto-hidrodinâmica (EHD); para $1 \leq \lambda < 3$, a lubrificação é parcial; e para $\lambda < 1$, ocorre lubrificação limítrofe.

A lubrificação hidrodinâmica (ver Figura 2.9) é a lubrificação ideal, e está associada à formação de um filme espesso de lubrificante que mantém as superfícies separadas. Para isso, é necessária uma combinação de valores de velocidade relativa entre as superfícies e de viscosidade do fluido, além de uma geometria que garanta a convergência do fluido para uma região de aumento de pressão (SHIGLEY, 2011).

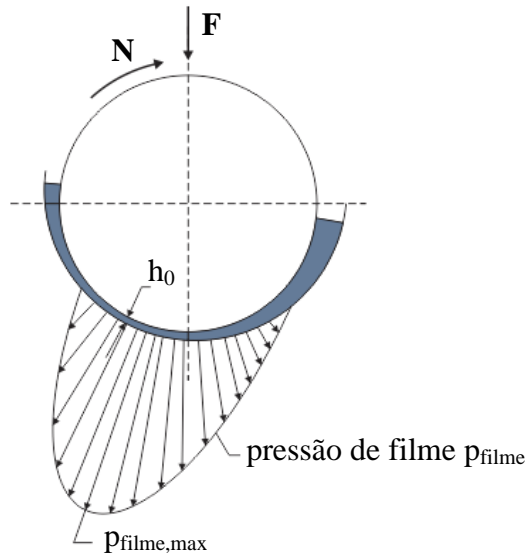


Figura 2.9 - Lubrificação hidrodinâmica, com destaque para a distribuição de pressão e para a espessura mínima de filme h_0 (SHIGLEY, 2011)

No caso de mancais radiais de deslizamento, o número de Gumbel pode ser adaptado para o número de Sommerfeld (S), dado pela Equação 2.7. Este parâmetro adimensional é utilizado no estudo de variáveis como a espessura de fluido e a distribuição de pressão na lubrificação HD (SHIGLEY, 2011):

$$S = \frac{\eta N}{P} \left(\frac{r}{c}\right)^2 \quad (2.7)$$

Estudos de lubrificação hidrodinâmica se fundamentam na Equação de Reynolds, dada por (SHIZU e PING, 2012):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\rho h^3}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\rho h^3}{\eta} \frac{\partial p}{\partial y} \right) = & 6(V_{x,h} - V_{x,0}) \frac{\partial(\rho h)}{\partial x} + 6(V_{y,h} - V_{y,0}) \frac{\partial(\rho h)}{\partial y} \\ & + 6\rho h \frac{\partial(V_{x,h} - V_{x,0})}{\partial x} + 6\rho h \frac{\partial(V_{y,h} - V_{y,0})}{\partial y} + 12 \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Na lubrificação limítrofe (ver Figura 2.10), caracterizada por baixas velocidades e altos carregamentos, não ocorre a formação de um filme de lubrificante espesso o suficiente para sustentar o afastamento entre as superfícies. A viscosidade do fluido perde importância nesse regime de lubrificação, e ganham relevância as interações físico-químicas entre o fluido e os materiais das superfícies (BHUSHAN, 2013).

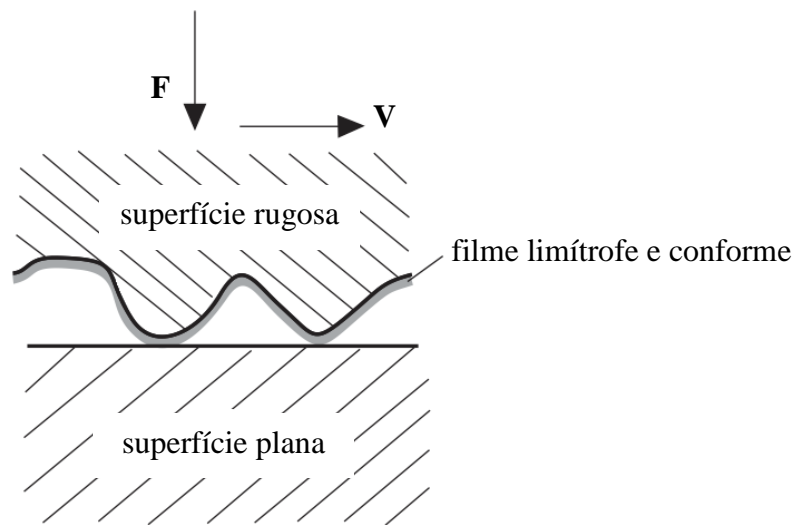


Figura 2.10 - Lubrificação limítrofe (FEIN, 1983)

Por fim, há a lubrificação parcial ou mista, esquematizada na Figura 2.11. É um regime intermediário entre o hidrodinâmico e o limítrofe, em que uma das 3 condições necessárias à lubrificação hidrodinâmica não é satisfeita. Como exemplos, podem ser citadas a microlubrificação de selos mecânicos, influenciada pela formação de zonas distintas de pressão positiva e negativa nas vizinhanças das rugosidades, e a lubrificação elastohidrodinâmica, caracterizada por elevadas pressões de contato e baixas velocidades, em que ocorre uma deformação elástica das superfícies de contato, levando a condições de lubrificação hidrodinâmica (DERNER, 1983).

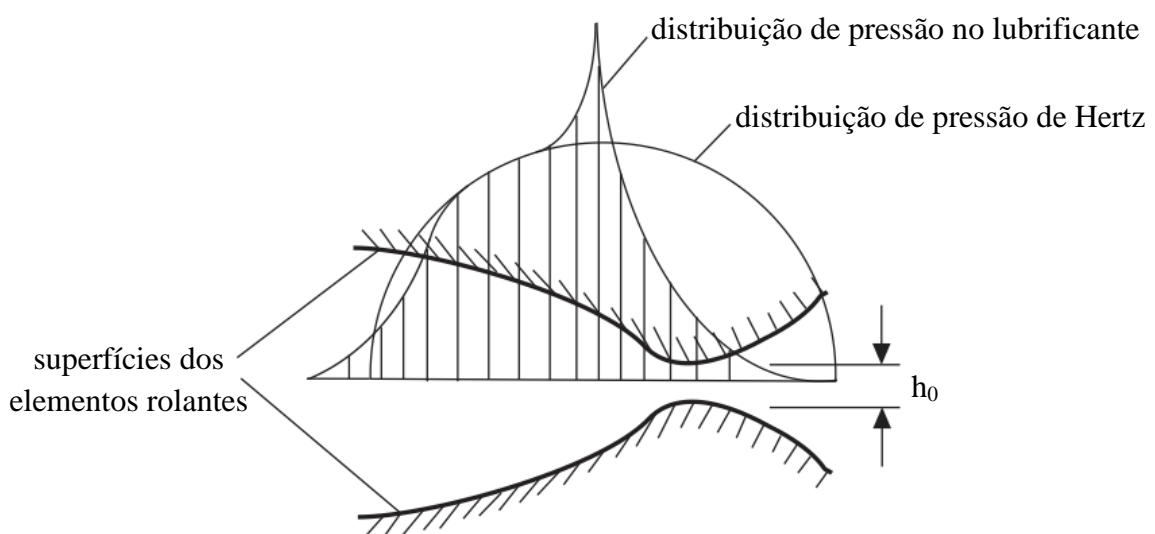


Figura 2.11 - Lubrificação elastohidrodinâmica, com destaque para a deformação elástica das superfícies e para a distribuição de pressão na região (DERNER, 1983)

2.1.6 Configurações 4 Esferas e Pino-Disco - Equações Fundamentais

A seguir são apresentados os formulários envolvidos nos estudos das duas configurações de ensaio, 4E e PD. Para cada uma, foram apresentadas uma seção de análises preliminares e outra de parâmetros tribológicos, divididos em categorias específicas: geometria, materiais, fluidos, carregamento, espessura de filme (apenas para a configuração 4E), contato e número de Gumbel.

2.1.6.1 - Configuração 4 Esferas

2.1.6.1.a) Análises Preliminares

Um estudo inicial da geometria da configuração 4E permite determinar a relação entre a carga do ensaio P e a carga normal sobre cada esfera inferior, P_n . Com o auxílio da Figura 2.12, a seguinte relação pode ser observada (PIEKOSZEWSKI, 2001).

$$P_n = \frac{P}{3\cos\beta} \quad (2.9)$$

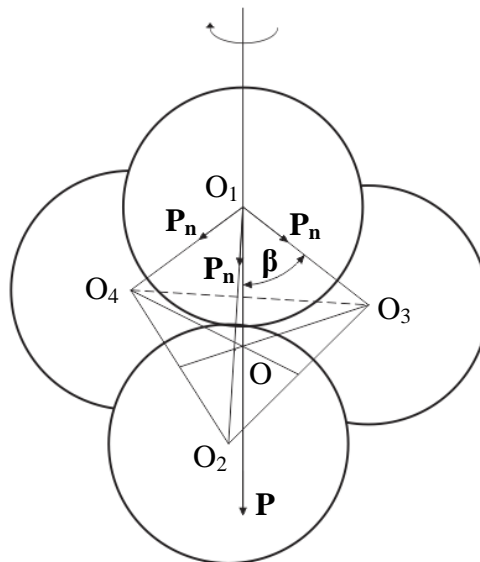


Figura 2.12 - Aspectos geométricos da configuração 4E - representação 3D
(PIEKOSZEWSKI *et al.*, 2001)

Porém, $\cos \beta$ (Figura 2.13) é dado por:

$$\cos\beta = \frac{O_1O}{O_1O_3} \quad (2.10)$$

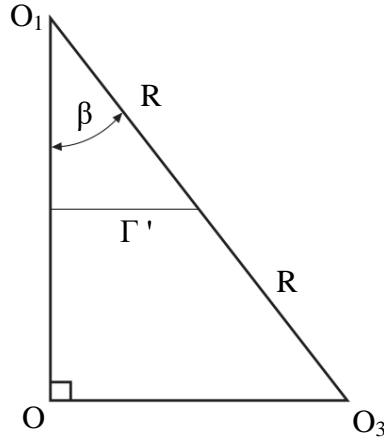


Figura 2.13 - Aspectos geométricos da configuração 4 esferas - representação 2D.

Mas, sendo R o raio das esferas, sabe-se que:

$$O_1O_3 = 2R \quad (2.11)$$

Logo, tem-se:

$$\cos\beta = \frac{O_1O}{2R} \quad (2.12)$$

A seguinte relação também pode ser observada:

$$(2R)^2 = (O_1O)^2 + (O_3O)^2 \quad (2.13)$$

que pode ser escrita como:

$$O_1O = \sqrt{(2R)^2 - (O_3O)^2} \quad (2.14)$$

Além disso, observando-se a base do tetraedro, tem-se:

$$O_3O = \frac{2\sqrt{3}}{3}R \quad (2.15)$$

A partir das Equações (2.14) e (2.15), a Equação (2.12) pode ser reescrita como:

$$\cos\beta = \sqrt{2/3} \quad (2.16)$$

Finalmente, a Equação (2.9) pode ser reescrita como:

$$P_n = \frac{\sqrt{6}}{6}P = 0,408P \quad (2.17)$$

Além disso, sabe-se que $\sin^2\beta + \cos^2\beta = 1$, de modo que, a partir da Equação 2.17, tem-se $\sin\beta = \sqrt{1/3}$. A partir deste, pode ser determinado o raio da trilha circular de desgaste da esfera superior:

$$\sin\beta = \frac{R_{TRILHA}}{R} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \text{ou} \quad R_{TRILHA} = \frac{R}{\sqrt{3}} \quad (2.19)$$

Por fim, a velocidade linear no contato é dada por:

$$V = \frac{2\pi N}{60} R_{TRILHA} = \frac{2\pi N}{60} \frac{R}{\sqrt{3}} \quad (2.20)$$

2.1.6.1.b) Parâmetros de Tribologia

A primeira categoria de parâmetros é a de geometria dos materiais em contato, como o parâmetro elíptico \mathbf{k} (Equação 2.21), associado à forma da área de contato, e o raio equivalente \mathbf{R}' (Equação 2.22), relacionado aos raios das esferas. Nesta categoria foi incluída a rugosidade característica σ (Equação 2.23), que carrega informações sobre a rugosidade das superfícies. Esses parâmetros são listados na Tabela 2.1.

$$k = 1,0339 \left(\frac{R_y}{R_x} \right)^{0,636} \quad (2.21)$$

$$R' = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.22)$$

$$\sigma = \sqrt{Rq_1^2 + Rq_2^2} \quad (2.23)$$

R_x e R_y são raios ortogonais que descrevem a geometria do contato (como esta é circular, tem-se $R_x=R_y$, ou $R_y/R_x=1$). R_1 e R_2 são os raios das esferas; e Rq_1 e Rq_2 são as rugosidades médias quadráticas iniciais das superfícies.

Tabela 2.1 - Parâmetros geométricos da configuração 4E.

GEOMETRIA (4E)		
Parâmetro	Nome	Equação
k [-]	parâmetro elíptico	(2.21)
R' [mm]	raio equivalente	(2.22)
σ [μm]	rugosidade caraterística	(2.23)

Em seguida, são considerados os materiais dos sólidos em contato, sendo determinado E' , o módulo elástico equivalente, dado pela Equação 2.24 e apresentado na Tabela 2.2.

$$E' = \frac{2}{\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}} \quad (2.24)$$

Tabela 2.2 - Parâmetro de material dos sólidos em contato (4E).

MATERIAIS (4E)		
Parâmetro	Nome	Equação
E' [GPa]	módulo elástico equivalente	(2.24)

Há também parâmetros associados ao fluido lubrificante: a viscosidade dinâmica μ (verificada no reômetro); a viscosidade cinemática ν (Equação 2.25); o parâmetro de pressão-viscosidade α (Equação 2.26); e o parâmetro adimensional de material G' (Equação 2.27), que reúne informações do fluido e dos sólidos no contato. Todos esses parâmetros são dependentes da temperatura do fluido, e são listados na Tabela 2.3.

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.25)$$

$$\alpha = 1,216 + 4,143(\log_{10}v_0)^{3,0627} + 2,848 \times 10^{-4} B^{5,1903} (\log_{10}v_0)^{1,5976} - 3,999(\log_{10}v_0)^{3,0975} \quad (2.26)$$

$$G' = \alpha E' \quad (2.27)$$

Tabela 2.3 - Parâmetros relacionados ao fluido lubrificante (4E).

FLUIDOS (4E)		
Parâmetro	Nome	Equação
μ [cP] @ 75°C	viscosidade dinâmica	(-)
v [cSt] @ 75°C	viscosidade cinemática	(2.25)
α [kPa ⁻¹ × 10 ⁻⁵] @ 75°C	parâmetro de pressão-viscosidade	(2.26)
G' [-] @ 75°C	parâmetro adimensional de material	(2.27)

Tabela 2.4 - Parâmetros relacionados a carregamento (4E).

CARREGAMENTO (4E)		
Parâmetro	Nome	Equação
P [N]	carga	(-)
N [rpm] ; \bar{u} [m/s]	rotação; velocidade média no contato	(-) ; (2.20)
W [-] @ 75°C	parâmetro adimensional de carga	(2.28)
U [-] @ 75°C	parâmetro adimensional de velocidade	(2.29)

A Tabela 2.4 apresenta os parâmetros de carregamento: carga **P** (aplicada pelo tribômetro); velocidade, dada pela rotação **N** (aplicada pelo tribômetro) ou pela velocidade média \bar{u} (conforme apresentado na Equação 2.20); e os parâmetros adimensionais de carga **W** (Equação 2.28) e de velocidade **U** (Equação 2.29). A carga normal no contato P_n é dada pela Equação 2.18.

$$W = \frac{P_n}{E'R'^2} \quad (2.28)$$

$$U = \frac{\mu \bar{u}}{E'R'} \quad (2.29)$$

Todos as categorias de parâmetros avaliadas até aqui (geometria, materiais, fluidos e carregamento) contribuem para o cálculo de parâmetros de espessura de filme, listados na Tabela 2.5: a espessura mínima de filme h_0 (Equação 2.30), a espessura de filme central h_c (Equação 2.31) e a razão de espessura de filme λ (Equação 2.32).

$$h_0 = 3,63 R' U^{0,68} G'^{0,49} W^{-0,073} (1 - e^{-0,68k}) \quad (2.30)$$

$$h_c = 2,69 R' U^{0,67} G'^{0,53} W^{-0,067} (1 - 0,61e^{-0,73k}) \quad (2.31)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sigma} \quad (2.32)$$

A interpretação dos valores de λ foi apresentada na seção 2.1.5.

Tabela 2.5 - Parâmetros relacionados a espessura de filme (4E).

ESPESSURA DE FILME (4E)		
Parâmetro	Nome	Equação
h_0 [μm]	espessura mínima de filme	(2.30)
h_c [μm]	espessura de filme central	(2.31)
λ [-]	razão de espessura de filme	(2.32)

Também são encontrados os parâmetros de contato, dados pelo raio de contato de Hertz a (Equação 2.33) e pela pressão máxima de contato p_{\max} (Equação 2.34). Esses parâmetros são listados na Tabela 2.6.

$$a = \sqrt[3]{\frac{3F}{8} \frac{\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2}}} \quad (2.33)$$

$$p_{max} = \frac{3F}{2\pi a^2} = \frac{3P_n}{2\pi a^2} \quad (2.34)$$

Tabela 2.6 - Parâmetros de contato (4E).

CONTATO (4E)		
Parâmetro	Nome	Equação
a [mm]	raio de contato de Hertz	(2.33)
p _{max} [GPa]	pressão máxima de contato	(2.34)

Por fim, a Tabela 2.7 apresenta o número de Gumbel **G**, calculado a partir da carga linear **P_y**, conforme apresentado anteriormente nas Equações 2.5 e 2.6:

Tabela 2.7 - Número de Gumbel (4E).

NÚMERO DE GUMBEL (4E)		
Parâmetro	Nome	Equação
G [-]	Número de Gumbel	(2.5)

2.1.6.2 - Configuração Pino-Disco

2.1.6.2.a) Análises Preliminares

Nesta configuração de ensaio, as variáveis geométricas de interesse são o raio do pino **r_p** e o raio da pista do disco **R_D**. Há 3 valores possíveis para **R_D**: **R_{D1}** (pista interna), **R_{D2}** (pista central) e **R_{D3}** (pista externa).

A rotação **N** do disco é expressa em termos do raio da pista **R_D** e da velocidade linear de contato **u**, segundo a Equação 2.35:

$$N = \frac{60u}{2\pi R_D} \quad (2.35)$$

2.1.6.2.b) Parâmetros de Tribologia

Os parâmetros geométricos são os raios já citados, e listados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Parâmetros geométricos da configuração PD.

GEOMETRIA (PD)		
Parâmetro	Nome	Equação
r_p [mm]	raio do pino	(-)
R_{D1} ; R_{D2} ; R_{D3} [mm]	raio da pista do disco (interna; central; externa)	(-)

A partir dos materiais dos sólidos em contato, determina-se o módulo elástico equivalente E' (Tabela 2.9), com a mesma fórmula apresentada na configuração 4E.

Tabela 2.9 - Parâmetro de material dos sólidos em contato (PD).

MATERIAIS (PD)		
Parâmetro	Nome	Equação
E' [GPa]	módulo elástico equivalente	(2.24)

Os fluidos são os mesmos utilizados na configuração 4E; a viscosidade dinâmica μ (medida pelo reômetro) e a viscosidade cinemática ν (Equação 2.25) são apresentadas na Tabela 2.10. Esses parâmetros são avaliados na temperatura de trabalho do fluido. Deve-se ressaltar que o cálculo da espessura de filme para a configuração PD ainda constitui um campo de pesquisa dentro da tribologia. Desta maneira, o parâmetro de pressão-viscosidade α e o parâmetro adimensional de material G' , calculados para a configuração 4E, não são calculados para a configuração PD.

Tabela 2.10 - Parâmetros relacionados ao fluido lubrificante (PD).

FLUIDOS (PD)		
Parâmetro	Nome	Equação
μ [cP]	viscosidade dinâmica	(-)
ν [cSt]	viscosidade cinemática	(2.25)

O carregamento é descrito em termos da rotação N (Equação 2.35) e da carga de ensaio P . Os parâmetros de carregamento são listados na Tabela 2.11.

Tabela 2.11 - Parâmetros relacionados a carregamento (PD).

CARREGAMENTO (PD)		
Parâmetro	Nome	Equação
\bar{u} [m/s]	velocidade média no contato	(-)
$N_1; N_2; N_3$ [rpm]	rotação do disco	(2.35)
P [N]	carga	(-)

A partir da carga de ensaio P e do raio do pino, é determinada como parâmetro de contato a pressão de contato p , dada pela Equação 2.36 e apresentada na Tabela 2.12.

$$p = \frac{P}{A} = \frac{P}{\pi r_p^2} \quad (2.36)$$

Tabela 2.12 - Parâmetro de contato (PD).

CONTATO (PD)		
Parâmetro	Nome	Equação
p [MPa]	pressão de contato	(2.36)

Por fim, tem-se o número de Gumbel G (Tabela 2.13), calculado da mesma maneira que na configuração 4E (ver Equação 2.5). A carga linear P_y é dada pela Equação 2.6.

Tabela 2.13 - Número de Gumbel (PD).

NÚMERO DE GUMBEL (PD)		
Parâmetro	Nome	Equação
G [-]	Número de Gumbel	(2.5)

2.2 - NANOTECNOLOGIA: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização de materiais na nano-escala requer alta sensibilidade, elevada precisão e resolução em nível atômico. Métodos de diferentes naturezas podem ser utilizados, como, por exemplo, microscopias para análises estruturais, e espectroscopias destinadas a análises químicas.

Neste cenário, alguns exemplos de técnicas de caracterização de destaque são a microscopia eletrônica de varredura (MEV, ou SEM, do inglês *scanning electron microscopy*), que fornece informações sobre a topografia e a composição química a região analisada; a espectroscopia Raman, usada para análises químicas; e a microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*), que possibilita a obtenção de informações de topografia e de variações de composição química ao longo da região inspecionada.

Alguns fundamentos dessas técnicas são apresentados a seguir.

2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica de caracterização permite a análise de materiais orgânicos e inorgânicos, desde a escala micrométrica até a nanométrica, fornecendo informações como topografia, composição química e cristalografia de um volume da amostra (GOLDSTEIN, 2003).

Um feixe eletrônico fino, que pode permanecer estático ou se movimentar sobre a amostra, é focalizado sobre a superfície da amostra. Os elétrons penetram na amostra até uma determinada profundidade. A interação entre os elétrons do feixe e a amostra analisada leva a diferentes tipos de emissões pela amostra, como elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e raios-X. Essas emissões dão origem a sinais específicos, que são detectados e interpretados para a caracterização da amostra. O MEV pode apresentar elevada resolução, de até 1nm (GOLDSTEIN, 2003).

Um esquema ilustrativo de um microscópio de MEV é apresentado na Figura 2.14, onde pode ser observado o sistema de lentes e aberturas no caminho do feixe de elétrons, desde sua fonte (canhão de elétrons) até a amostra.

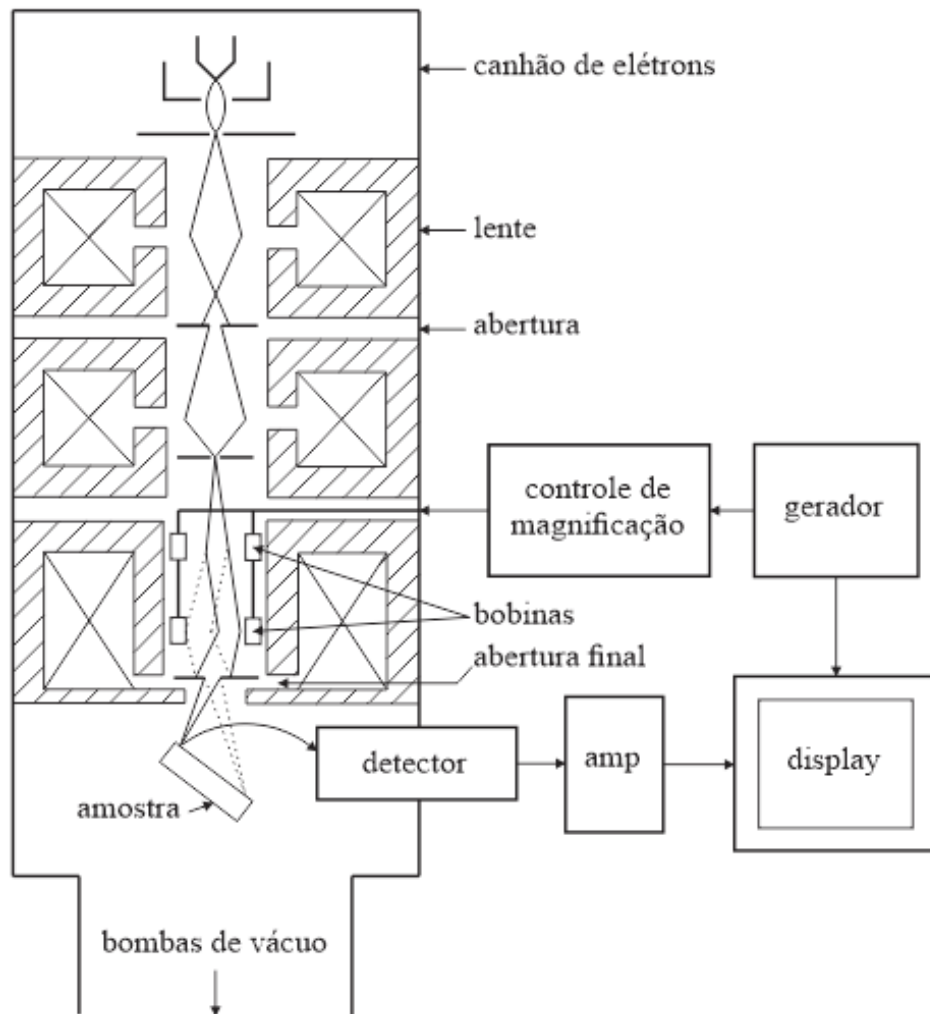


Figura 2.14 - Esquema de um microscópio MEV (GOLDSTEIN, 2003)

2.2.2 Espectroscopia Raman

O efeito Raman se baseia no espalhamento inelástico de radiação eletromagnética. Ocorre transferência de energia entre os fótons e as vibrações moleculares, de modo que os fótons espalhados apresentam uma energia diferente dos fótons incidentes (VANDENABEELE, 2013).

Quando uma molécula é inserida em um campo elétrico, surge sobre esta um momento de dipolo elétrico (induzido) \mathbf{pp} [C.m], dado pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{pp} = & \alpha_{p,0} \cdot E_{in} \cdot \cos(2\pi \cdot f_{vib,0} \cdot t) + \frac{1}{2} \alpha'_{p,v} \cdot E_{in} \cdot Q_{f_{vib,0}} \cdot \cos[2\pi \cdot (f_{vib,0} + f_{vib,v}) \cdot t + \varphi_v] \\
 & + \frac{1}{2} \alpha'_{p,v} \cdot E_{in} \cdot Q_{f_{vib,0}} \cdot \cos[2\pi \cdot (f_{vib,0} - f_{vib,v}) \cdot t - \varphi_v]
 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Na Equação 2.5, α_p é a constante de polarizabilidade da molécula [$C.m^2/V$], E_{in} é o campo elétrico incidente [V/m], f_{vib} é a frequência de vibração da molécula [Hz], e Q é a coordenada normal da molécula; t e ϕ representam tempo e ângulo de defasagem, respectivamente; e os índices 0 e v (como em $f_{vib,0}$ e $f_{vib,v}$) se referem, respectivamente, ao primeiro modo natural de vibração e a um modo natural genérico da molécula (VANDENABEELE, 2013). A Equação 2.5 representa uma soma de três termos, e pode ser expressa por:

$$pp = pp(f_{vib,0}) + pp(f_{vib,0} + f_{vib,v}) + pp(f_{vib,0} - f_{vib,v}) \quad (2.6)$$

O primeiro termo da Equação 2.6 está associado ao espalhamento Rayleigh, que corresponde a espalhamento elástico, de mesma energia (mesma frequência) que a incidente. O segundo termo representa o espalhamento Anti-Stokes, um espalhamento inelástico com energia maior que a incidente. Por fim, o terceiro termo corresponde ao espalhamento Stokes, um espalhamento inelástico com energia menor que a incidente. O segundo e terceiro termos, referentes a espalhamento inelástico, constituem a base para a espectroscopia Raman (VANDENABEELE, 2013). Um feixe de radiação eletromagnética monocromática é focalizado em uma amostra, e é feita uma medição da intensidade da radiação espalhada em função do comprimento de onda λ , ou do número de onda de Raman K , dado por:

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (2.7)$$

Na Equação 2.7, ω é a frequência angular dada por $2\pi f$ e c é a velocidade da luz. A Figura 2.15 ilustra um exemplo de espectro Raman (mineral As_4S_4).

Cada número de onda (deslocamento Raman) está relacionado a uma diferença de frequência entre a onda espalhada e a onda incidente. Desta maneira, números de onda negativos (deslocamentos Raman negativos) correspondem a espalhamento Anti-Stokes; números de onda positivos (deslocamentos Raman positivos) estão associados a espalhamento Stokes. Na Figura 2.15, a banda de Rayleigh, referente a espalhamento elástico, teve sua intensidade suprimida pelo uso de um filtro (VANDENABEELE, 2013).

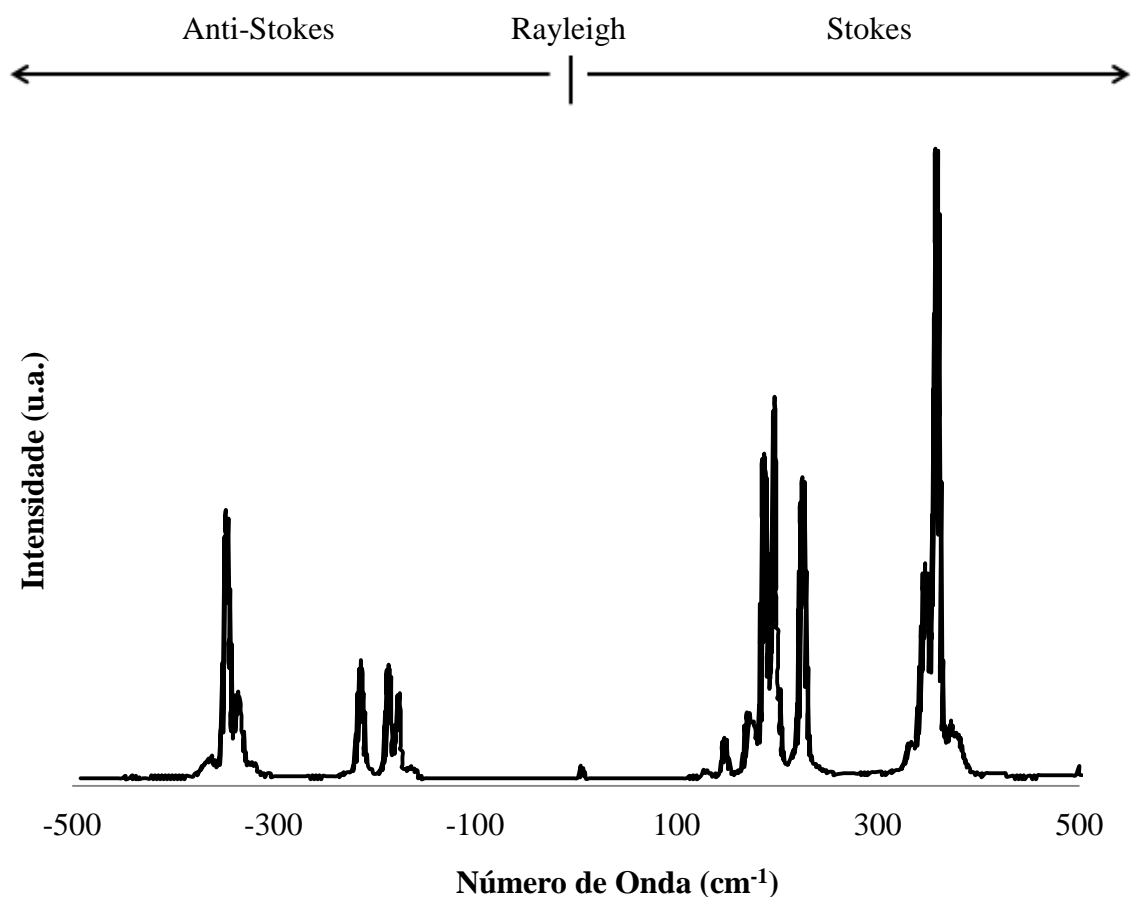


Figura 2.15 - Exemplo de espectro Raman (mineral As₄S₄), com destaque para os espalhamentos de Rayleigh (elástico), Anti-Stokes e Stokes (inelásticos)
(VANDENABEELE, 2013)

Analisando-se novamente a Equação 2.5, verifica-se que, se α_p' for nulo (ou seja, se a polarizabilidade não for alterada), restará apenas o termo de espalhamento elástico, inexistindo o efeito Raman. Portanto, apenas moléculas suscetíveis a mudança de polarizabilidade são sensíveis à espectroscopia Raman, o que constitui a Regra de Seleção da técnica de Raman (VANDENABEELE, 2013).

A Figura 2.16 ilustra as transições de elétrons de um nível a outro, a energia desses níveis e os espalhamentos associados a essas transições. A transição de um nível vibracional para outro corresponde a uma diferença entre os números quânticos vibracionais de ± 1 (espalhamento inelástico Stokes ou Anti-Stokes); uma diferença de zero corresponde ao espalhamento elástico (Rayleigh). Esta diferença de energia é expressa em números de onda Raman. A posição da banda de Raman no espectro corresponde à diferença entre o nível fundamental (*level 0*, ou L=0) e o primeiro nível vibracional excitado (*level 1*, ou L=1) (VANDENABEELE, 2013).

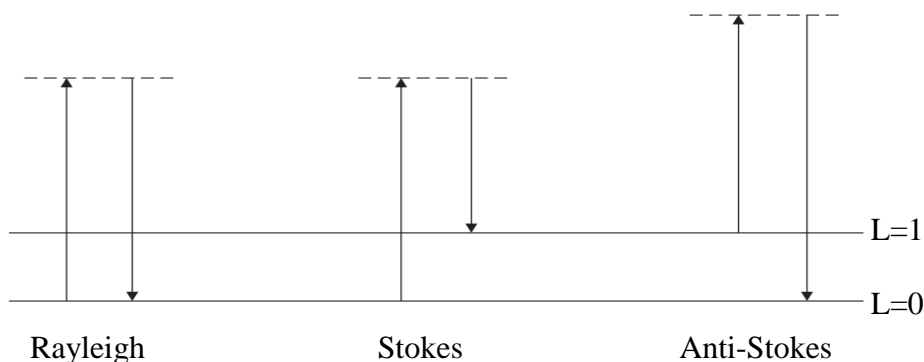


Figura 2.16 - Os diferentes tipos de espalhamento e transições associadas (VANDENABEELE, 2013)

2.2.2.1 - Espectros Raman do grafeno e do fulereno

A técnica de Raman é uma das mais usadas para a caracterização do grafeno. Duas bandas se destacam no seu espectro: a banda G e a banda 2D, com números de onda de 1580cm^{-1} e 2680cm^{-1} , respectivamente. Essas bandas podem ser observadas na Figura 2.17, que apresenta os espectros Raman característicos do grafite e do grafeno (KUMAR, 2012).

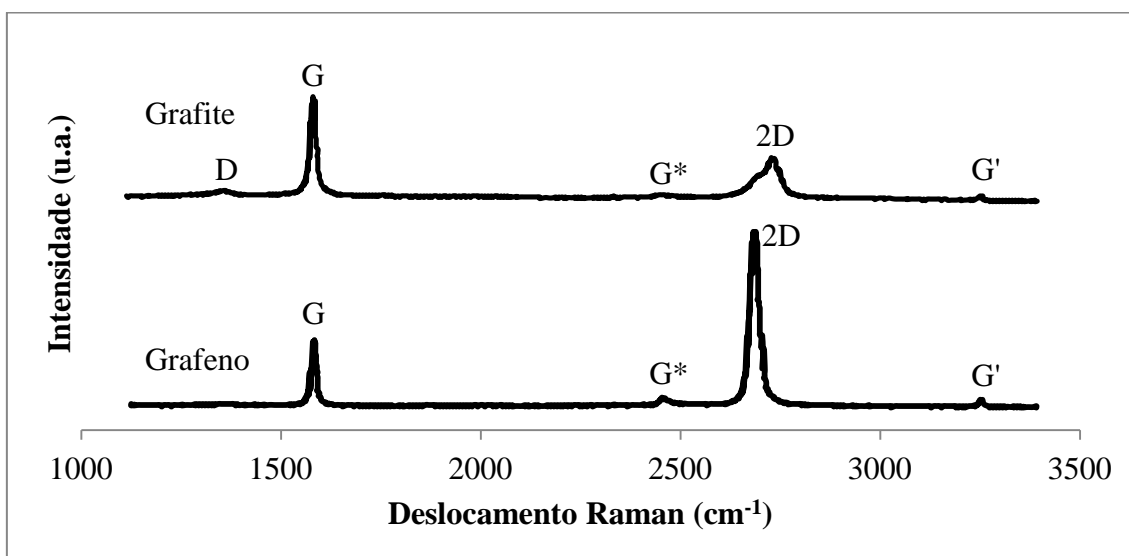


Figura 2.17 - Espectros Raman do grafite e do grafeno (KUMAR, 2012)

C_{60} é o fulereno de estrutura mais básica conhecido. A Tabela 2.14 lista valores experimentais e teóricos para bandas de Raman do fulereno C_{60} . A diferença entre os valores experimentais e teóricos se deve ao fato das simulações teóricas considerarem moléculas isoladas de C_{60} , enquanto, na prática, as bandas de Raman são influenciadas

por fatores como temperatura e interações químicas das moléculas com o ambiente a seu redor. O espectro Raman do C₆₀ é apresentado na Figura 2.18 (AMER, 2010).

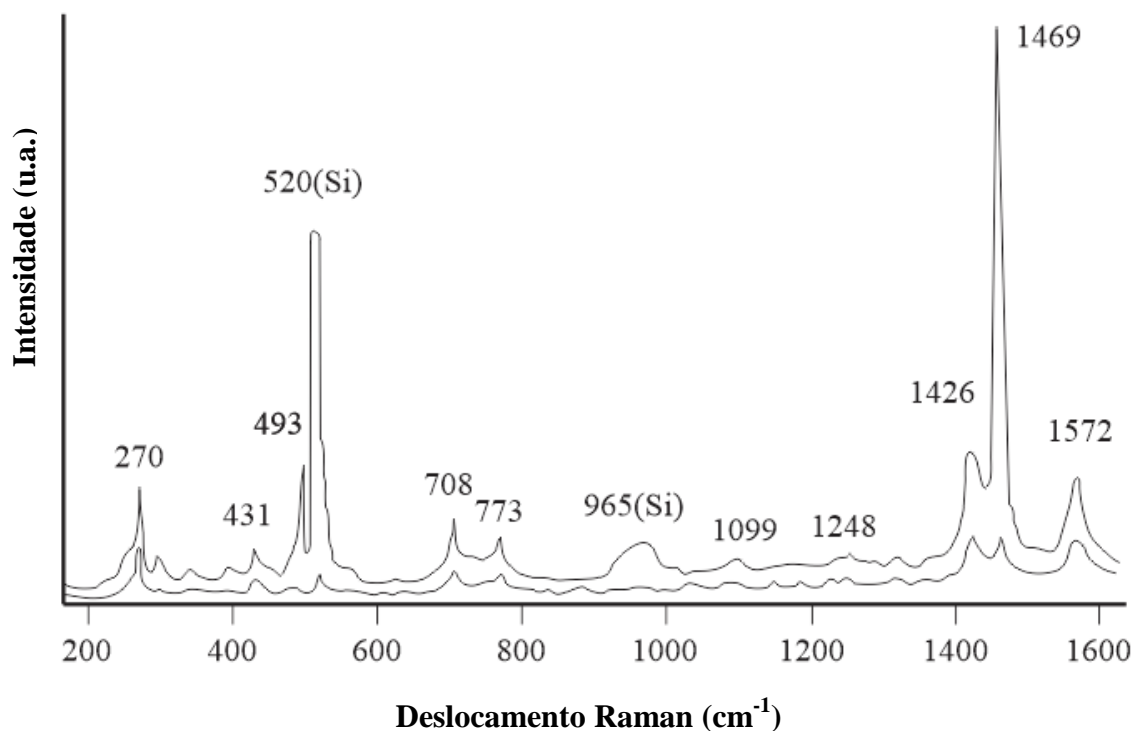


Figura 2.18 - Espectro Raman do fulereno C₆₀ (AMER, 2010)

Tabela 2.14 - Bandas de Raman do fulereno C₆₀ - Valores experimentais e teóricos. (AMER, 2010)

modo	frequência (cm ⁻¹)	cálculos teóricos	
		modelo 1	modelo 2
H _g (1)	272	259 (-4,8%)	259 (-4,8%)
H _g (2)	433	425 (-1,8%)	427 (-1,4%)
A _g (1)	496	495 (-0,2%)	494 (-0,4%)
H _g (3)	709	711 (0,3%)	694 (-2,1%)
H _g (4)	772	783 (1,4%)	760 (-1,6%)
H _g (5)	1099	1020 (1,9%)	1103 (0,4%)
H _g (6)	1252	1281 (2,3%)	1328 (6,1%)
H _g (7)	1426	1452 (1,8%)	1535 (7,7%)
A _g (2)	1469	1504 (2,3%)	1607 (9,3%)
H _g (8)	1575	1578 (0,2%)	1628 (3,4%)

2.2.2.2 - Espectro Raman do carbono amorfo hidrogenado (a-C:H)

Os materiais constituídos por a-C:H (carbono amorfo hidrogenado) apresentam uma ampla faixa de propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas.

O percentual atômico de hidrogênio do a-C:H é variável e pode chegar a 66%, conferindo diferentes fases ao material. Desta maneira, são possíveis as seguintes fases: PLC (*polymerlike carbon*), um material relativamente macio com teor de H entre 40–60% e hibridização predominante sp^3 ; DLC (*diamondlike carbon*), um material de dureza mais elevada com um teor de H entre 20–40% e hibridização predominante sp^3 ; ta-C:H (carbono amorfo tetraédrico), com teor de H entre 25–30% e hibridização predominante sp^3 ; e GLC (*graphite-like carbon*), com teor de H inferior a 20% e hibridização predominante sp^2 (CASIRAGHI *et al.*, 2005). O teor de H e a razão entre as hibridizações sp^2 e sp^3 são os responsáveis pela grande variedade de propriedades do carbono amorfo hidrogenado (RISTEIN *et al.*, 1998).

A Figura 2.19 apresenta o espectro Raman das diferentes fases do a-C:H, indicando a porcentagem atômica de hidrogênio em cada fase.

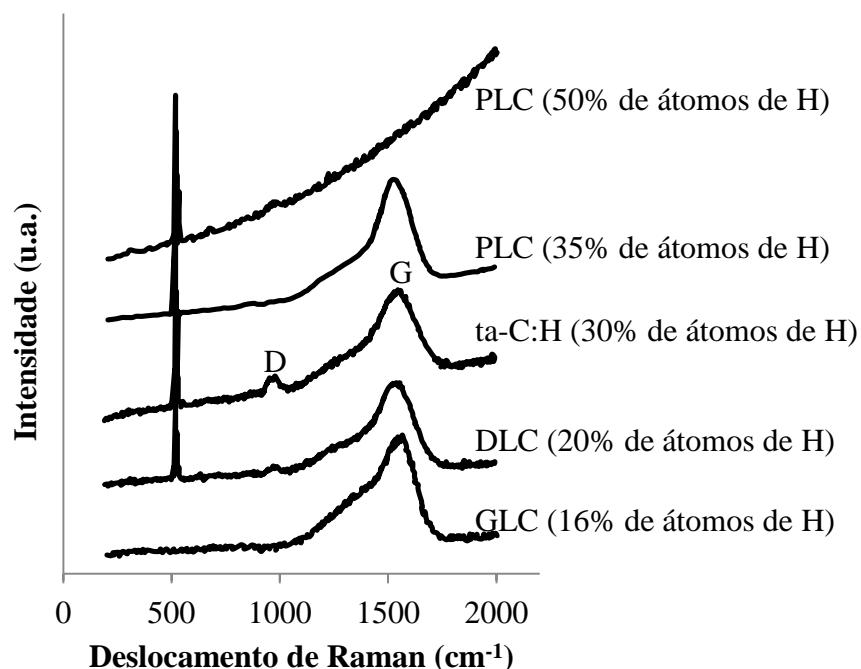


Figura 2.19 - Espectros Raman das diferentes fases do carbono amorfo hidrogenado, com destaque para as bandas D e G. Comprimento de onda do laser da fonte = 514nm (CASIRAGHI *et al.*, 2005)

2.2.3 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de caracterização por AFM, ilustrada na Figura 2.20, apresenta dois modos de operação: modulação de frequência (FM-AFM) e modulação de amplitude (AM-AFM), que proporciona uma imagem de alta resolução. No modo AM-AFM, uma sonda afiada (ponta) é fixada em um microcantilever e oscila perto da superfície da amostra, através de excitação do cantilever a uma frequência próxima à primeira frequência de ressonância de flexão. Forças de interação entre a ponta e a superfície reduzem a amplitude de oscilação da ponta; esta variação de amplitude permite obter informações sobre a superfície analisada, tais como topografia (mapeamento de altura) e variação de composição química ao longo da superfície (mapeamento da diferença de fase entre a excitação externa e a oscilação da ponta) (BELLITTO, 2012).

Em um sistema de AFM, cinco elementos se destacam: uma unidade de detecção; um sistema ponta-cantilever; uma unidade de movimentação deste sistema; um controlador de feedback (a partir de um sistema PID, minimiza o sinal de erro, ou seja, a diferença entre a amplitude de referência e a amplitude instantânea); e um sistema de display e processamento de imagem. Os três primeiros podem formar um módulo integrado, constituindo a base do microscópio (BELLITTO, 2012).

A deflexão do sistema ponta-cantilever é monitorada a partir da incidência de um feixe de luz sobre o cantilever; o feixe é refletido e detectado por um fotodetector, que consiste em um conjunto de quatro fotodiodos (ver Figura 2.16). Correntes elétricas são geradas e alimentam um amplificador, gerando um sinal de saída em volts. O sistema de aquisição e visualização recebe o sinal proveniente dos fotodiodos e gera uma imagem contendo informações sobre a topografia e outras propriedades da superfície.

Os atuadores piezoelétricos permitem posicionamentos de elevada precisão, a nível de sub-ångstrons; são usados tanto para a oscilação da ponta, como para o posicionamento desta sobre a superfície da amostra. Dois atuadores piezoelétricos são usados em AM-AFM. Um é solidário à extremidade do cantilever e controla as oscilações da ponta; o outro, fixado abaixo ou acima da superfície da amostra, controla o deslocamento da ponta em relação à amostra (BELLITTO, 2012).

Imageamento de fase em AFM fornece mapas de composição e/ou variações de dissipação de energia de regiões heterogêneas. Uma imagem de contraste de fase é obtida traçando o deslocamento de fase da oscilação enquanto rastreia a topografia de superfície com uma amplitude fixa. O desvio ou alteração de fase φ é medido em

relação à excitação mecânica do cantilever. A amplitude da oscilação do cantilever depende da topografia e da composição da superfície da amostra. Por outro lado, o sinal de mudança de fase depende da energia transferida da ponta para a superfície da amostra e da força das interações conservativas (BELLITTO, 2012).

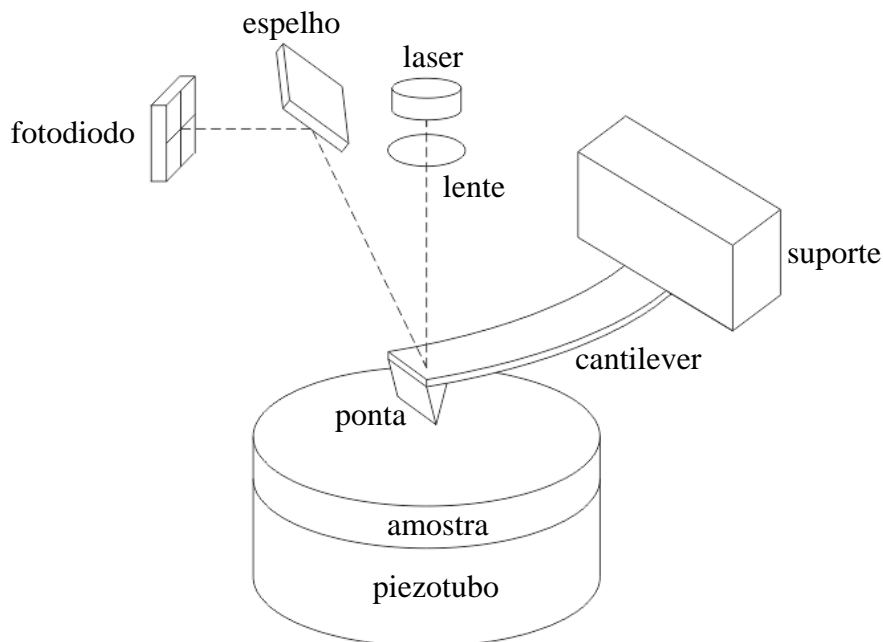


Figura 2.20 - Esquema típico de um sistema de AFM (BELLITTO, 2012).

2.3 - ADITIVOS BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS

Os aditivos são compostos químicos que, quando misturados em porcentagens adequadas aos óleos lubrificantes, alteram propriedades específicas dos óleos. Como exemplos de aditivos com diferentes aplicações, podem ser citados: modificadores do índice de viscosidade; anti-espumantes (redutores de tensão superficial); depressores de ponto de fluidez (impedem a formação de estruturas cristalinas que possam comprometer o fluxo do óleo); anti-oxidantes (o aquecimento do óleo pode levar à sua oxidação, causando, por exemplo, o aumento de sua viscosidade); anti-corrosivos (formam uma camada protetora sobre as superfícies); detergentes e dispersantes (agem contra a formação de depósitos contaminantes); anti-desgaste (reduzem o atrito e o desgaste em situações em que o filme lubrificante não consegue manter uma espessura suficiente para sustentar o afastamento entre as superfícies); e de extrema pressão (destinados a aplicações de elevadas cargas e/ou temperaturas que acabariam por gerar um desgaste superficial severo) (PIRRO, 2016).

Uma das aplicações potenciais da nanotecnologia é na tribologia, visando à obtenção de novas alternativas para redução do desgaste superficial, levando a um aumento do tempo de vida de peças e equipamentos, e a uma redução das perdas de energia por atrito e de custos de manutenção. Isto pode ser feito pelo uso de nanopartículas como aditivos de óleos lubrificantes ou mesmo como lubrificantes sólidos. No caso da aplicação como aditivos, a concentração de nanopartículas é um parâmetro essencial, exercendo influência significativa sobre os valores de coeficiente de atrito e desgaste (SUNDEEP et al., 2014).

Inúmeros estudos vêm sendo realizados envolvendo tribologia e nanotecnologia. Alguns exemplos são apresentados a seguir.

2.3.1 Exemplos de aplicações

Estudos envolvendo nanopartículas de MoS_2 e WS_2 foram apresentados por RAPOPORT *et al.* (2005). Estes compostos se mostraram instáveis na forma planar, se reorganizando sob a forma de nanotubos ou esferas. Quando usados como lubrificantes sólidos, promoveram a diminuição do coeficiente de atrito entre as superfícies (ver Figura 2.21), em especial as nanopartículas esféricas. A geometria e as pequenas dimensões dessas nanopartículas favorecem o comportamento tribológico do composto.

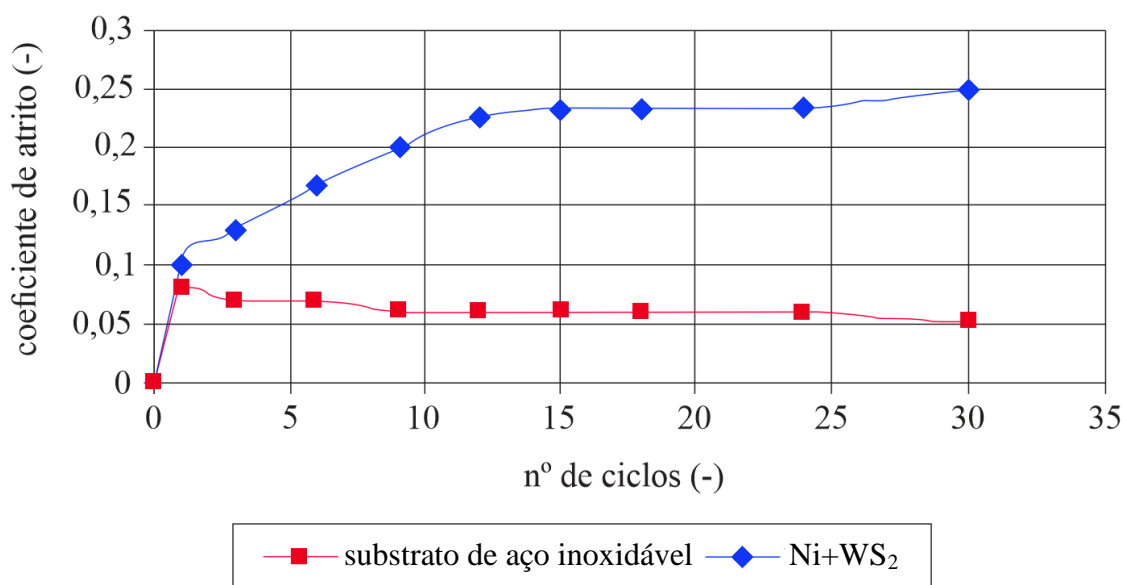


Figura 2.21 - Coeficiente de atrito em função do número de ciclos. O coeficiente de atrito diminui com o uso de WS_2 como lubrificante sólido (RAPOPORT *et al.*, 2005)

A adição de nanopartículas de WS_2 a óleo foi estudada por RAPOPORT *et al.* (2003). As nanopartículas se depositaram sobre as superfícies dos materiais formando um filme protetor, permitindo a aplicação de cargas mais elevadas. Uma imagem tridimensional da nanopartícula foi obtida por AFM, permitindo estimar seu diâmetro em aproximadamente 120nm. Esta imagem é esquematizada na Figura 2.22.

Um estudo voltado para o campo da medicina foi apresentado por GOLDBART *et al.* (2014). Nanopartículas inorgânicas esféricas de MoS_2 , denominadas IF- MoS_2 (onde a sigla IF vem do inglês *inorganic fullerene-like*, ou seja, compostos inorgânicos de estrutura esférica, semelhante a esferas de fulerenos), e nanopartículas semelhantes dopadas com átomos de Rênio ($Re:IF-MoS_2$) foram testadas como aditivos em um gel com aplicações na urologia, avaliando-se seus efeitos sobre a inserção e passagem de dispositivos como endoscópios. Nestes experimentos, uma haste de aço inoxidável foi introduzida em um anel de silicone, simulando um par endoscópio-uretra. Foram realizados ensaios envolvendo gel puro e gel com pequenas quantidades de aditivo (0,5% m e 1,0% m). Em cada experimento, foram feitas repetições de inserção e retorno da haste, permitindo cálculos da força de tração média. Observou-se que as nanopartículas de $Re:IF-MoS_2$ adicionadas ao gel promoveram uma redução significativa da força de tração, especialmente na concentração de 1,0% em massa. GOLDBART *et al.* também obtiveram imagens de MEV que indicaram pouca aglomeração das nanopartículas, o que favorece a aplicação destas na lubrificação.

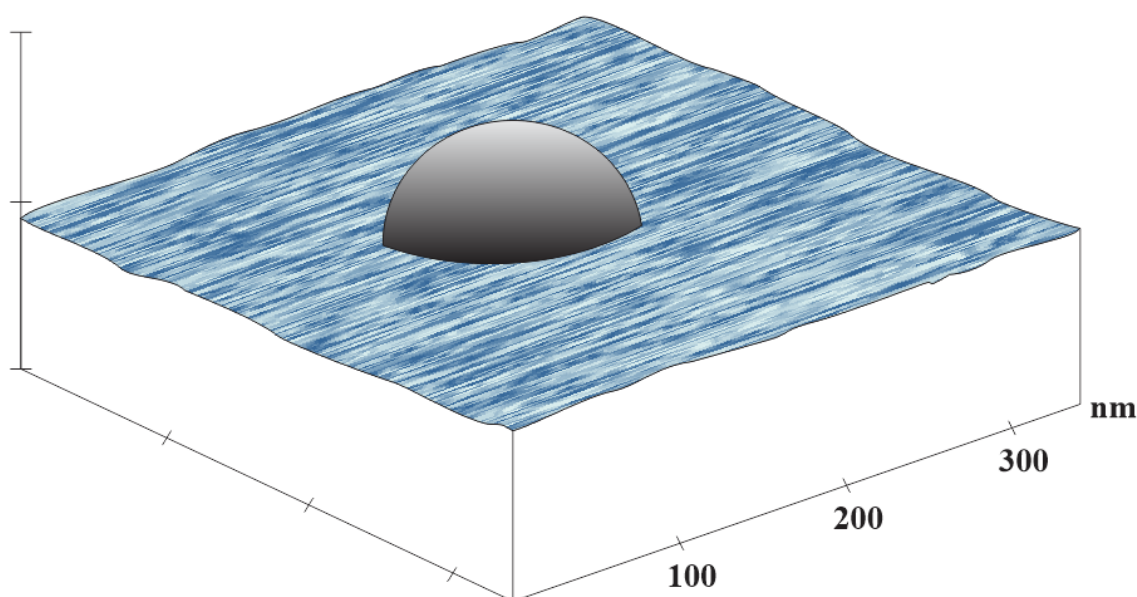


Figura 2.22 - Esquema da imagem 3D da nanopartícula de WS_2 , obtida por AFM (RAPOPORT *et al.*, 2003)

YAGDAROV *et al.* (2013) fizeram um estudo comparativo dos efeitos tribológicos de diferentes aditivos de óleo polialfaolefina (PAO). Além de nanopartículas de Re:IF-MoS₂ e de IF-MoS₂, foram utilizadas nanopartículas inorgânicas esféricas de WS₂ (IF-WS₂), e plateletes de 2H-MoS₂. Imagens de MEV permitiram visualizar algumas dessas nanopartículas distribuídas na superfície, possibilitando observar aglomeração das nanopartículas de IF-MoS₂, enquanto as de Re:IF-MoS₂ não se aglomeraram e apresentaram uma melhor distribuição na superfície. Um tribômetro esfera-disco foi utilizado nos ensaios. De um modo geral, os aditivos promoveram redução do coeficiente de atrito (Figura 2.23) e do desgaste superficial; os melhores resultados foram observados para o óleo PAO com nanopartículas de Re:IF-MoS₂.

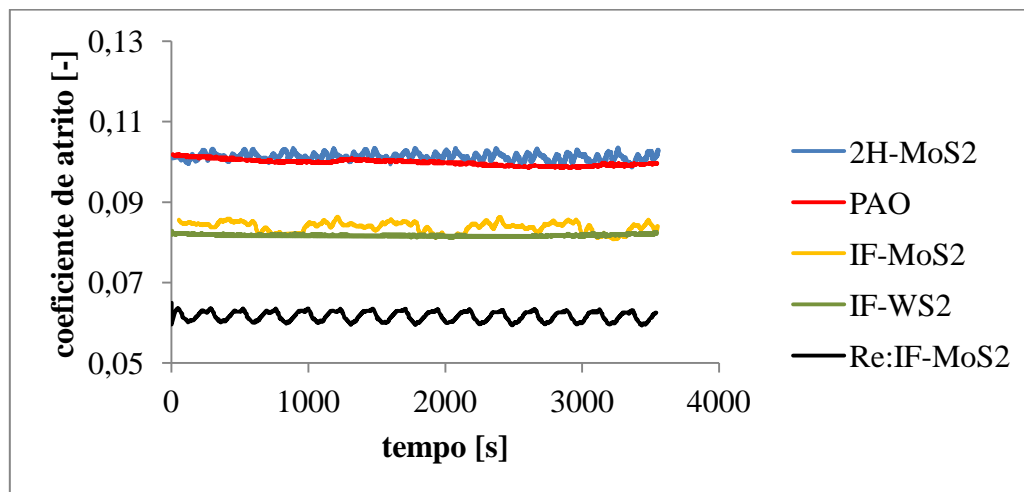


Figura 2.23 - Coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio para diferentes lubrificantes. Observa-se que os menores valores de coeficiente de atrito foram obtidos para o óleo PAO contendo nanopartículas de Re:IF-MoS₂ (YAGDAROV *et al.*, 2013)

HIRATA (2005) apresentou outro exemplo de aplicação de nanotecnologia à lubrificação, analisando o uso de nanopartículas especiais de carbono como lubrificantes sólidos. Estas nanopartículas apresentavam uma estrutura peculiar, consistindo em cascas esféricas concêntricas. Ensaios tribológicos esfera-disco permitiram comparar os efeitos deste e de outros compostos de carbono (como grafite, clusters e diamante e uma mistura de fulerenos C₆₀ e C₇₀) sobre o coeficiente de atrito, quando usados como lubrificantes sólidos. As Figuras 2.24 e 2.25 apresentam o coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento nas atmosferas de ar e de

vácuo, respectivamente. Em ambos os casos, foram observados valores de coeficiente de atrito significativamente mais baixos para as nanopartículas de cascas de carbono.

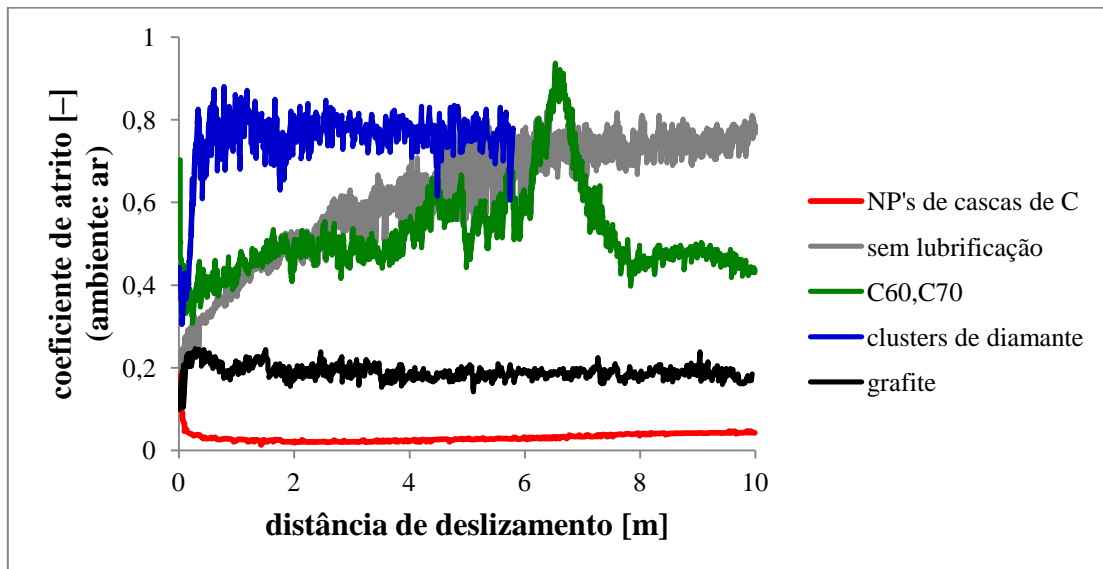


Figura 2.24 - Coeficiente de atrito para diferentes lubrificantes sólidos, tendo ar como ambiente para os ensaios. As nanopartículas de cascas de C permitiram os menores valores de coeficiente de atrito (HIRATA, 2005)

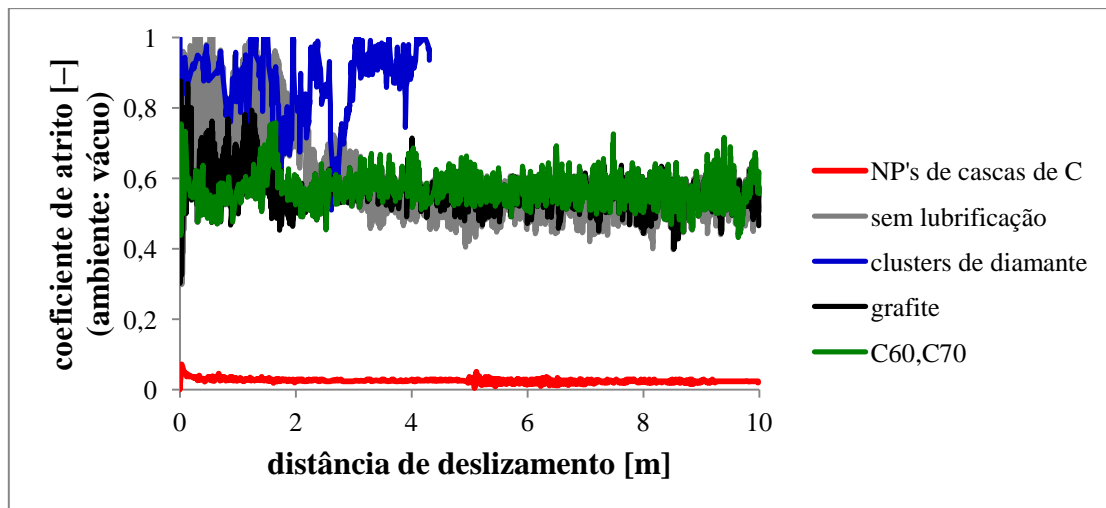


Figura 2.25 - Coeficiente de atrito para diferentes lubrificantes sólidos, tendo vácuo como ambiente para os ensaios. As nanopartículas de cascas de C permitiram os menores valores de coeficiente de atrito (HIRATA, 2005)

MOSLEH e SHIRVANI (2013) apresentaram um nanolubrificante formado por óleo contendo nanopartículas de diamante que promoveram um nanopolimento *in-situ* (ISN), reduzindo a rugosidade superficial e conseqüentemente diminuindo o torque de

atrito e aumentando a razão de espessura de filme (λ), favorecendo condições de lubrificação hidrodinâmica. Experimentos foram conduzidos em um tribômetro de 4 esferas (esquemático na Figura 2.26) com o objetivo de estudar o nanopolimento de superfícies submetidas a um movimento relativo de rolamento, a partir de lubrificantes à base de óleo contendo nanopartículas de diamante abrasivas. Os parâmetros de ensaio foram selecionados de forma a assegurar o regime de lubrificação elasto-hidrodinâmico parcial (λ entre 1 e 3). Destaca-se a importância de não haver inicialmente uma separação completa entre as superfícies, como no caso da lubrificação hidrodinâmica, pois isso eliminaria os eventuais efeitos das nanopartículas na interface.

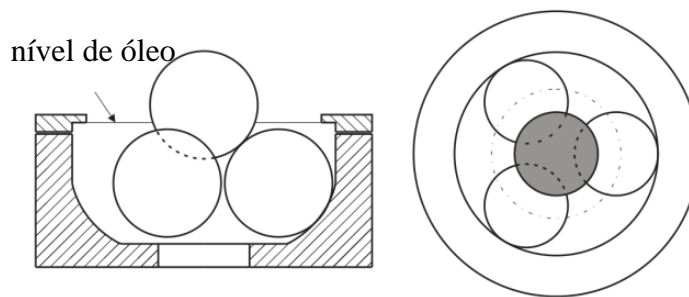


Figura 2.26 - Configuração especial de ensaios 4E, permitindo movimento relativo de rolamento entre as superfícies em contato (MOSLEH e SHIRVANI, 2013)

Observou-se uma redução da rugosidade das superfícies com o uso do nanolubrificante, devido a uma redução de λ e do torque de atrito. Os efeitos das nanopartículas sobre λ e sobre o torque de atrito são apresentados na Tabela 2.15 e na Figura 2.27, respectivamente.

Tabela 2.15 - Razão de espessura de filme (λ) inicial e suas variações percentuais para ensaios com óleo puro e com nanolubrificante (MOSLEH et al., 2013)

λ inicial	Óleo puro (%)	Nanolubrificante (%)
1,1	-18,8	36,5
1,56	5,2	83,3
1,9	0,3	23,4
2,21	-5,6	69,0
2,8	-20,8	3,5

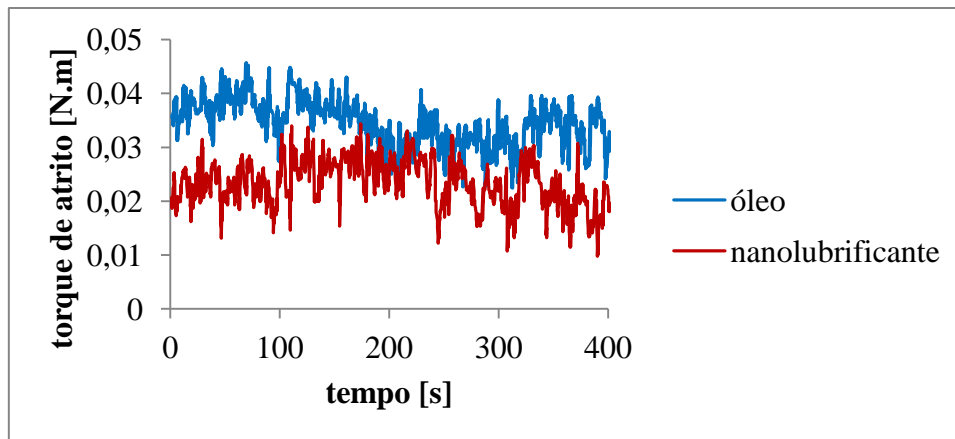


Figura 2.27 - Torque de atrito em função do tempo. Observa-se que houve redução do torque de atrito com o uso do nanolubrificante, em comparação com o óleo puro (MOSLEH e SHIRVANI, 2013)

BERMAN *et al.* (2015) apresentaram um mecanismo de lubrificação utilizando nanopartículas de diamante envolvidas por camadas de grafeno. A partir da fricção de DLC (*diamond-like carbon*), foram formados nanorolamentos que reduziram significativamente o coeficiente de atrito.

ZHANG *et al.* (2015) propuseram uma estratégia para o crescimento *in situ* de revestimentos tridimensionais de grafeno sobre micropartículas e nanopartículas de geometrias diversas, a partir da transformação controlada de camadas de carbono de espessura nanométrica provenientes da pirólise de fontes de carbono. Esta técnica permitiu sintetizar, por exemplo, nanopartículas de silício encapsuladas por esferas de grafeno. Algumas técnicas de caracterização empregadas foram MEV e espectroscopia Raman (Figura 2.28).

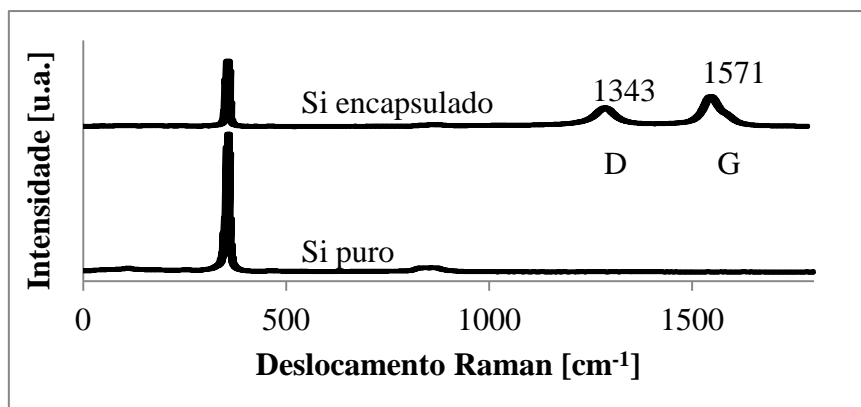


Figura 2.28 - Espectroscopia Raman de NP's de Si puras e encapsuladas (ZHANG *et al.*, 2015)

SENATORE *et al.* (2013) analisaram as propriedades tribológicas do óxido de grafeno (OG) adicionado a óleo mineral submetido a regimes de lubrificação limítrofe, mista e elasto-hidrodinâmica. Ensaio esfera-disco permitiram observar uma redução do coeficiente de atrito e do desgaste, da ordem de até 20% e 30%, respectivamente. Isto foi atribuído à estrutura fina e lamelar do OG, que se depositou sobre as superfícies e impediu o contato durante o processo de deslizamento. Espectroscopia Raman (ver Figura 2.29) foi utilizada para verificar o material presente nas superfícies após os ensaios.

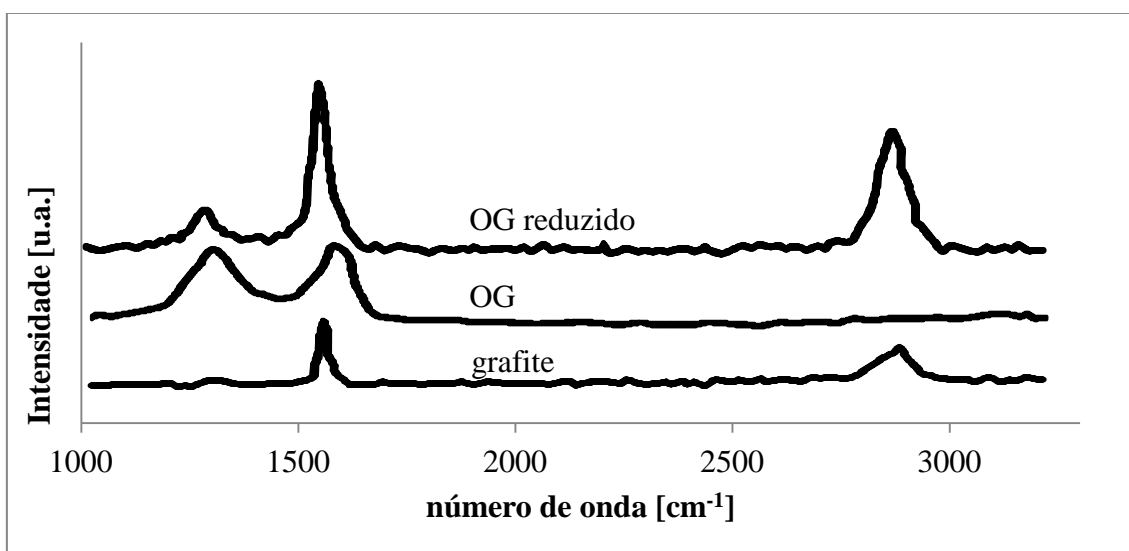


Figura 2.29 - Espectro Raman, indicando a presença de OG reduzido na superfície desgastada (SENATORE *et al.*, 2013)

Investigação semelhante foi realizada por ZHE *et al.* (2016), em que foi estudado o OG de poucas camadas como aditivo de óleos lubrificantes. O OG costuma ser usado sob a forma de várias camadas, chegando a dimensões de pelo menos algumas dezenas de microns. ZHE *et al.* (2016) sintetizaram e analisaram o OG de poucas camadas, com dimensões laterais variando desde algumas centenas de nanômetros até poucos microns, e espessura inferior a 2 nanômetros. Como técnicas de caracterização, foram empregados MEV, AFM e Raman. O MEV permitiu observar as dimensões laterais do OG; o AFM reafirmou as dimensões laterais do OG e permitiu também avaliar sua espessura (Figura 2.30); e o Raman realizado nas cicatrizes de desgaste apresentou um espectro semelhante ao espectro de OG (Figura 2.31), indicando que houve deposição de OG nas regiões de desgaste. Observou-se que o OG promoveu uma redução do

coeficiente de atrito (Figura 2.32) e do desgaste, provavelmente devido à aderência de camadas de OG às superfícies dos materiais, evitando o contato direto entre estes.

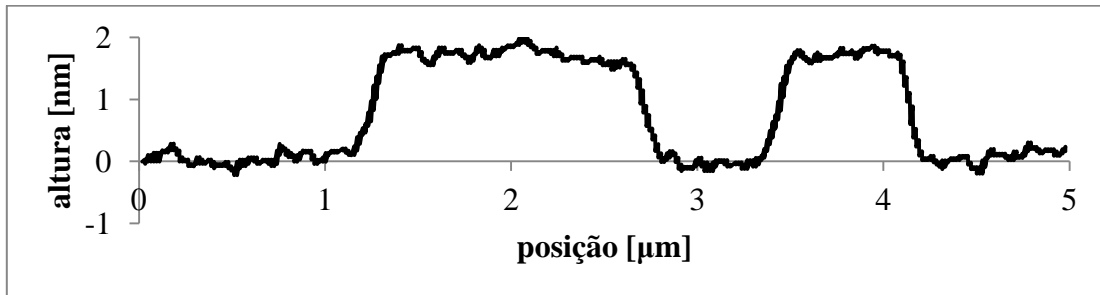


Figura 2.30 - Gráfico de altura obtido por AFM, indicando as dimensões laterais e a espessura do OG (ZHE *et al.*, 2016)

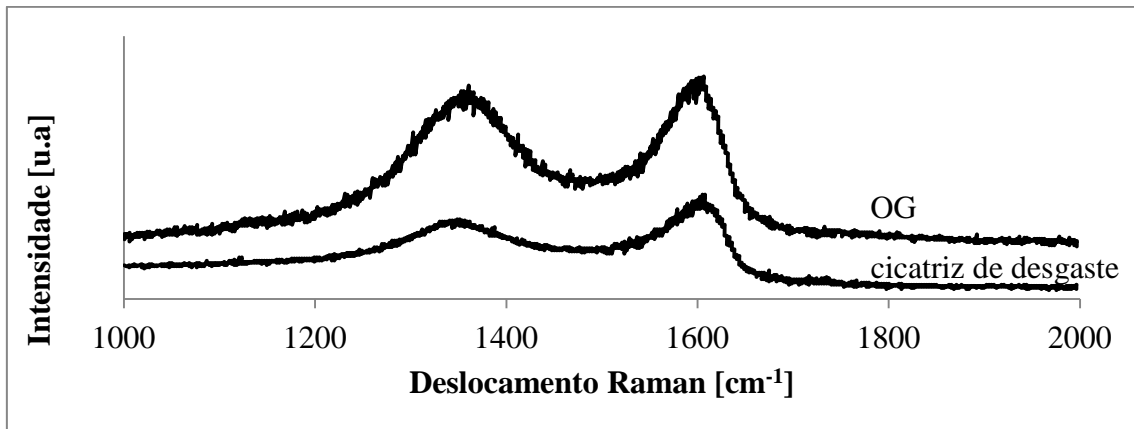


Figura 2.31 - Espectros Raman do OG puro e da superfície da cicatriz de desgaste. A semelhança entre os espectros indica a presença de OG na superfície desgastada (ZHE *et al.*, 2016)

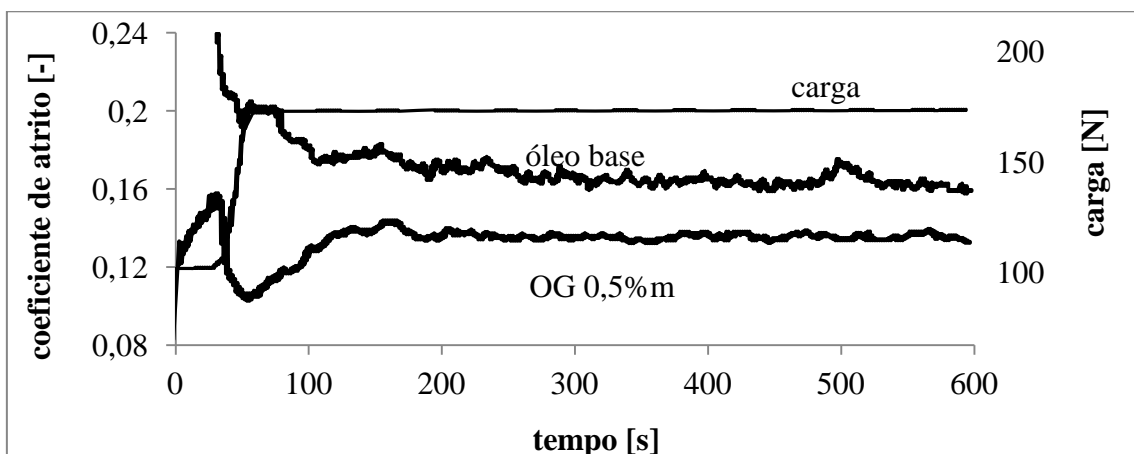


Figura 2.32 - Redução do coeficiente de atrito com a adição de OG (0,5% em massa) (ZHE *et al.*, 2016)

HSU (2004) apresenta conceitos e aplicações envolvendo tribologia e nanotecnologia, como, por exemplo, a utilização de fulerenos como nanorolamentos, promovendo a redução do atrito entre superfícies em contato. Estudos de dinâmica molecular são citados como uma ferramenta importante para um maior entendimento dos fenômenos envolvidos.

Uma nanopartícula especial consistindo em um complexo de fulereno foi desenvolvida e avaliada por JIANG e LI (2008). Esta nanopartícula foi adicionada a uma solução aquosa, e a mistura foi submetida a ensaios tribológicos de 4 esferas. Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas, dentre as quais a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permitiu observar a estrutura esférica da nanopartícula e o diâmetro de desgaste nas esferas. A seguir são representados o coeficiente de atrito e o diâmetro de desgaste em função da concentração de NP's (Figuras 2.33.a e 2.33.b, respectivamente). Observa-se que a concentração ótima de nanopartículas foi de 0,2% em massa; para concentrações maiores, o coeficiente de atrito pouco se alterou, e houve um aumento significativo do desgaste.

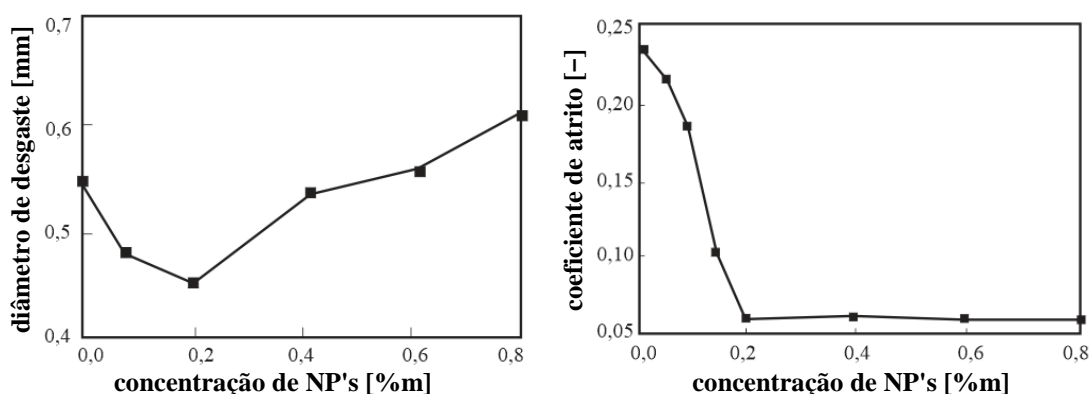


Figura 2.33 - Desgaste e coeficiente de atrito em função da concentração do complexo de fulereno. (a) Diâmetro de desgaste - diminuiu para concentrações abaixo de 0,2% em massa, e aumentou para concentrações mais elevadas. (b) Coeficiente de atrito - diminuiu para concentrações abaixo de 0,2% em massa, e pouco se alterou para concentrações mais elevadas (JIANG e LI, 2008)

No trabalho desenvolvido por LEE K. *et al.* (2009), nanopartículas de fulereno (C_{60}) foram adicionadas a óleo mineral visando à redução do coeficiente de atrito no compressor de um refrigerador. Os ensaios tribológicos foram realizados em um tribômetro disco-disco, com incrementos gradativos da carga axial (300N, 600N, 900N

e 1200N), sendo cada nível de carga mantido por um intervalo de tempo de 30min. Neste caso, uma adição das nanopartículas em 0,1% em volume (0,1%v) levou a uma diminuição do coeficiente de fricção de até 90%. Isto se deveu a um efeito de polimento das nanopartículas sobre a superfície, reduzindo a rugosidade superficial dos materiais.

LEE J. *et al* (2009) estudaram lubrificação em compressores, adicionando nanopartículas de fulereno a um óleo refrigerante, sendo submetido a ensaios em um dispositivo de rolamento de deslizamento. Sob condições específicas, esses aditivos reduziram o coeficiente de atrito (ver Figura 2.34) e o desgaste, o que pode estar associado a um aumento da viscosidade do óleo, evitando o contato entre as superfícies.

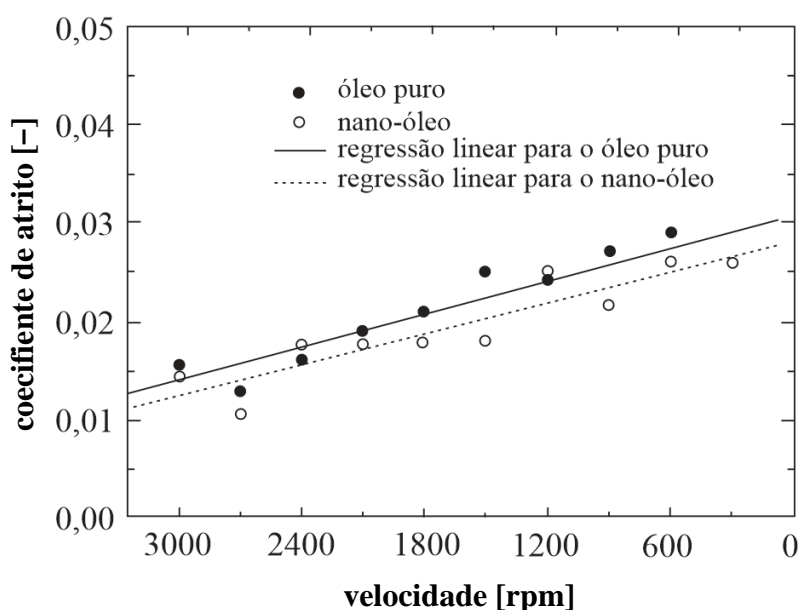


Figura 2.34 - Coeficiente de atrito em função da velocidade. As nanopartículas levaram a uma redução do coeficiente de atrito (LEE J. *et al.*, 2009)

Em meio aos estudos envolvendo nanotecnologia e tribologia, produtos comerciais vêm sendo desenvolvidos. Um nanolubrificante sólido comercial foi apresentado por CHATUVERDI, JAIN e MALIK (2012). Composto por nanopartículas esféricas inorgânicas, este produto foi anunciado como sendo um significativo redutor do coeficiente de atrito e do desgaste superficial, mediante a ação das esferas como nanorolamentos; quando submetidas a atrito relativamente elevado, estas esferas sofreriam esfoliação, formando camadas que se depositariam sobre as superfícies sob a forma de filmes, favorecendo a proteção destas contra o desgaste. Este processo é esquematizado na Figura 2.35.

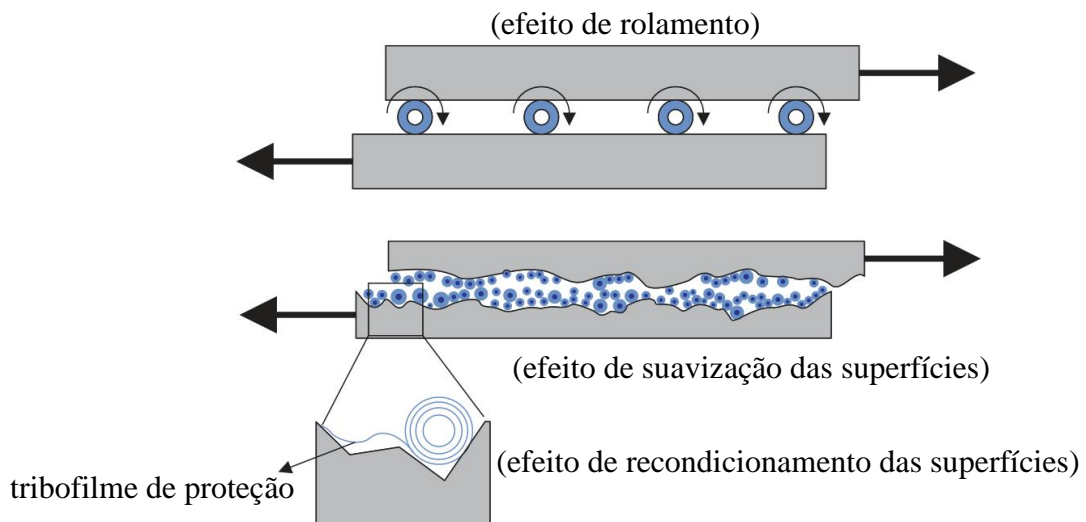


Figura 2.35 - Nanolubrificante sólido comercial e seus efeitos sobre as superfícies: rolamento e formação de uma camada de proteção (CHATURVEDI *et al.*, 2012)

SHANKMAN (2016) desenvolveu um produto comercial (Phantaslube) para atuar como um aditivo de óleos lubrificantes, mediante polimento superficial em escala nanométrica durante o deslizamento entre superfícies, a partir da ação de nanoestruturas sintetizadas *in-situ*, levando a uma redução do coeficiente de atrito durante o processo.

Este produto, ao ser misturado em quantidades adequadas a óleos apropriados (por exemplo, adicionados em 10% em volume a óleos minerais puros), promoveria reações químicas de pirólise durante o deslizamento, reações estas ativadas pelo intenso calor gerado pelas interações de impacto entre as pontas das rugosidades das superfícies. Estas reações promoveriam inicialmente a síntese de grafeno. Em paralelo, as partículas metálicas desprendidas das superfícies durante o desgaste seriam envolvidas pelas camadas de grafeno, originando estruturas esféricas contendo as partículas metálicas em seu núcleo (fulerenos endo-hedrais). Estas esferas de fulereno, dotadas de elevada resistência mecânica, deformariam plasticamente as rugosidades superficiais, gerando sulcos e promovendo o polimento das superfícies. Além disso, as partículas metálicas no interior dos fulerenos seriam atraídas magneticamente pelas superfícies, aderindo a estas, de modo que os fulerenos passariam a atuar como nanorolamentos permanentes. Por fim, estes nanorolamentos teriam seu diâmetro gradativamente reduzido pelo deslizamento contínuo entre as superfícies, estabilizando em dimensões da ordem de poucos nanômetros. Esta série de fenômenos acabaria por promover um nanopolimento das superfícies, reduzindo significativamente o coeficiente de atrito. Este produto comercial é o objeto de estudo desta pesquisa.

3. Metodologia

Conforme explicado anteriormente, a indústria vem buscando reduzir cada vez mais a viscosidade dos óleos lubrificantes empregados. Desta maneira, para os experimentos deste trabalho foram selecionados dois óleos minerais de baixa viscosidade, com um deles assegurando um regime de lubrificação parcial, e outro um regime de lubrificação limítrofe, ideais para um estudo do funcionamento do aditivo (que não deve apresentar quaisquer efeitos sob os regimes de lubrificação HD e EHD, devido à separação entre as superfícies proporcionada pela espessura de filme). Desta maneira, quatro lubrificantes distintos foram utilizados nos experimentos: os dois óleos minerais em sua forma pura, e estes mesmos óleos misturados com o aditivo.

Com o objetivo de estudar a eficiência do aditivo como agente anti-desgaste e modificador de atrito, foram realizados ensaios tribológicos nas configurações 4E e PD. Ao término dos ensaios, foram avaliados os resultados de desgaste, coeficiente de atrito e rugosidade. Como técnicas de caracterização, foram empregadas: microscopia óptica, para a medição dos diâmetros de desgaste das esferas; microscopia eletrônica de varredura (MEV), para a obtenção de imagens de pequena baixa escala das superfícies desgastadas; espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia Raman, para uma caracterização química das superfícies após os ensaios; e microscopia de força atômica (AFM), para a obtenção de imagens em pequena escala e também para tentar detectar, na superfície ensaiada, algum indício de deposição de partículas de composição química diferente da superficial, através de imagens de ângulo de fase.

3.1 - MATERIAIS

Dois óleos minerais puros (ou seja, livres de aditivos) de viscosidade relativamente baixa (viscosidade cinemática de aproximadamente 100cSt e 25cSt à temperatura de 40°C) foram fornecidos pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES). Os óleos minerais apresentam menor custo que os óleos sintéticos. A ausência de aditivos era importante para assegurar que os resultados dos experimentos não tivessem influência de interações entre o aditivo a ser estudado e outros já presentes nos óleos, podendo ser observados efeitos devidos exclusivamente ao aditivo objeto de estudo. Por fim, a menor viscosidade dos óleos foi selecionada de modo a atender ao

interesse da indústria por óleos com essa característica. Esses dois óleos foram utilizados tanto em sua forma pura como misturados com o aditivo, totalizando quatro fluidos lubrificantes para os ensaios. As seguintes nomenclaturas foram adotadas: O₁₀₀ e O₂₅ para os óleos puros (com viscosidade cinemática de 100cSt e 25cSt, respectivamente); e O₁₀₀A e O₂₅A para os mesmos óleos com aditivo (misturado na proporção de 10% em volume, seguindo recomendação do desenvolvedor do aditivo).

Algumas propriedades dos óleos minerais puros (viscosidade cinemática ν , massa específica ρ e viscosidade dinâmica μ) foram avaliadas nas temperaturas de 40°C, 75°C e 100°C, e são apresentadas na Tabela 3.1. Na Tabela 3.2 são listados os valores de viscosidade dinâmica dos óleos aditivados. Todos os valores de viscosidade dinâmica, dos óleos puros e aditivados, foram verificados experimentalmente em um reômetro Brookfield, modelo DV3T-LV (Figura 3.1). No caso dos óleos aditivados, foram preparadas misturas com 10% em volume de aditivo, com o auxílio de um agitador mecânico Fisatom, modelo 710.



Figura 3.1 - Reômetro usado para as medições de viscosidade dinâmica dos fluidos.

Tabela 3.1 - Propriedades dos óleos minerais puros.

Propriedade	Fluido = O ₁₀₀			Fluido = O ₂₅		
	T [°C]			T [°C]		
	40	75	100	40	75	100
ν [cSt]	107,07	24,67	12,06	27,74	9,19	5,37
ρ [g/mL]	0,8688	0,8457	0,8292	0,8534	0,8315	0,8159
μ [cP, mPa.s]	93,03	20,86	10	23,67	7,64	4,38

Tabela 3.2 - Viscosidade dinâmica μ dos óleos minerais aditivados.

Propriedade	Fluido = O ₁₀₀ A			Fluido = O ₂₅ A		
	T [°C]			T [°C]		
	40	75	100	40	75	100
μ [cP, mPa.s]	73,64	17,55	8,93	22,19	7,02	4,21

Foram usadas esferas de aço AISI E52100, pino de aço AISI 1020 e disco de aço AISI E52100. Para limpeza das amostras, foram utilizados etanol e isopropanol, aplicados manualmente ou por ultrassom em um banho ultrassônico da Fluxo Tecnologia Ltda, modelo FT-1440DA. Durante o armazenamento, as amostras foram envolvidas em vaselina sólida como proteção contra a corrosão atmosférica.

Nos gráficos a seguir é possível comparar as viscosidades dinâmicas dos óleos puros e aditivados, nas 3 temperaturas citadas anteriormente. A Figura 3.2 apresenta os valores para os óleos O₁₀₀ e O₁₀₀A, e a Figura 3.2, para os óleos O₂₅ e O₂₅A.

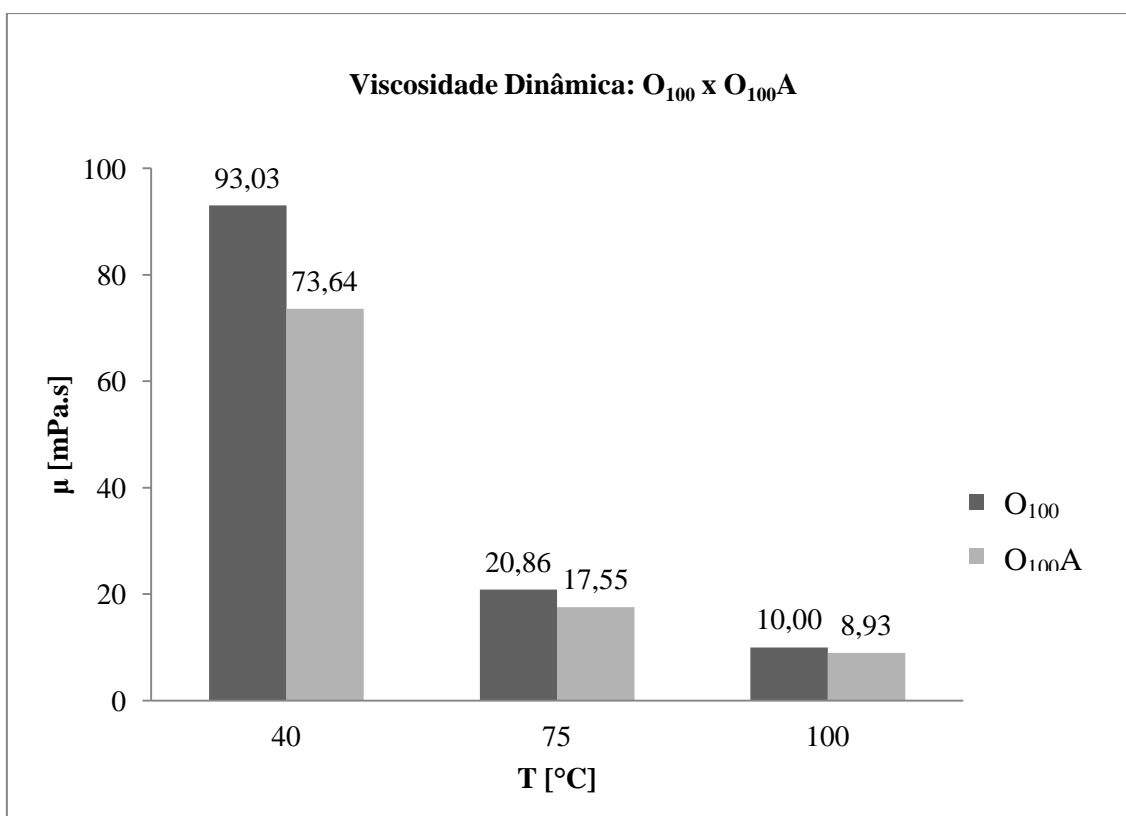


Figura 3.2 - Viscosidade dinâmica do óleo mineral de maior viscosidade, sem aditivo (O₁₀₀) e com aditivo (O₁₀₀A), nas temperaturas de 40°C, 75°C e 100°C.

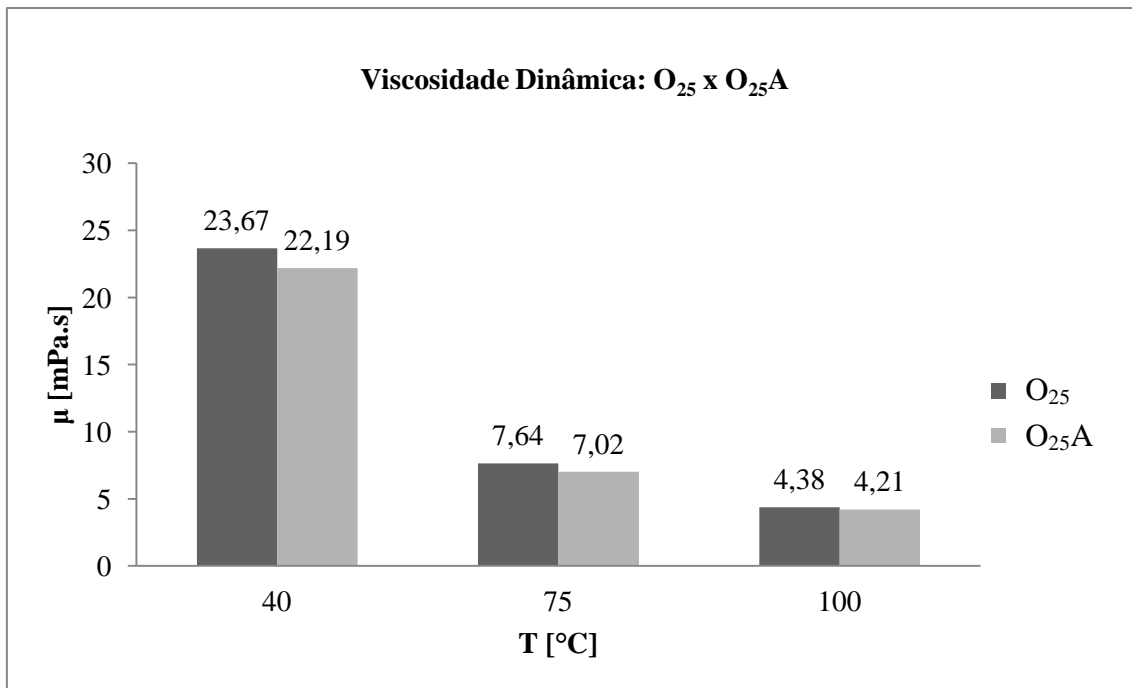


Figura 3.3 - Viscosidade dinâmica do óleo mineral de menor viscosidade, sem aditivo (O₂₅) e com aditivo (O₂₅A), nas temperaturas de 40°C, 75°C e 100°C.

3.2 - ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

3.2.1 Fundamentos dos ensaios

Os ensaios de tribologia costumam ser ensaios de desgaste e de coeficiente de atrito, com a finalidade de tentar avaliar as características tribológicas de um sistema, como mecanismos de desgaste e performance de lubrificantes, quando submetido a condições reais de operação. O desgaste e o atrito em um tribo-sistema se devem a uma interação complexa de fatores, de modo que os ensaios demandam um controle preciso das condições experimentais para que possam ser obtidos resultados conclusivos. Ressalta-se que os ensaios tribológicos podem não reproduzir com total fidelidade as condições de trabalho reais.

A partir do controle de parâmetros como temperatura, carga e velocidade, diferentes materiais e lubrificantes podem ser ensaiados. De um modo geral, são possíveis diferentes tipos de movimento relativo entre as superfícies em contato: deslizamento puro, rolamento puro ou deslizamento com rolamento. O movimento gerado pela tribômetro pode ser do tipo rotativo ou alternativo. Além disso, a região de contato entre os materiais testados pode ser um ponto, uma linha ou uma superfície;

desta maneira, a pressão de contato pode variar desde poucos MPa até alguns GPa. (SHIZU, 2012)

Dentre os ensaios padrão utilizados na tribologia, destacam-se duas configurações da máquina: 4 esferas (4E) e pino-disco (PD).

Os ensaios 4E, representados na Figura 3.4, definem critérios para a caracterização de lubrificantes e para a avaliação da performance de aditivos. Três esferas são agrupadas em um dispositivo que as mantém estacionárias, permitindo o contato de uma quarta esfera, superior, que é pressionada contra estas. Esta quarta esfera é dotada de movimento rotativo. São aplicadas cargas de 147N ou de 392N, com uma rotação de 1200rpm, e uma temperatura controlada do lubrificante de 75°C. O ensaio tem duração de 1 hora, e leva à formação de marcas circulares de desgaste nas esferas inferiores, e de uma trilha de desgaste na esfera superior. Os diâmetros de desgaste das esferas inferiores são usados como base para o cálculo médio do desgaste, permitindo avaliar a eficiência do lubrificante utilizado. (ASTM D4172-94, 2000). Além disso, resultados também podem ser avaliados a partir do coeficiente de atrito gerado nestes ensaios. (SHIZU, 2012)

Os ensaios PD (Figura 3.5) permitem estimar o desgaste experimentado por um determinado par de materiais durante movimento relativo de deslizamento. São utilizados um pino e um disco circular plano, submetidos a carregamento compressivo. O movimento relativo pode ser de deslizamento ou de rotação (SHIZU, 2012). No caso de movimento rotativo, um dos materiais é submetido a movimento rotativo em torno do eixo central do disco, que pode ser posicionado horizontalmente ou verticalmente. É avaliado o desgaste sob a forma de perda de volume do pino e do disco. Podem ser realizadas medições de dimensões lineares das amostras ou de perda de massa. (ASTM G99-95a, 2000)

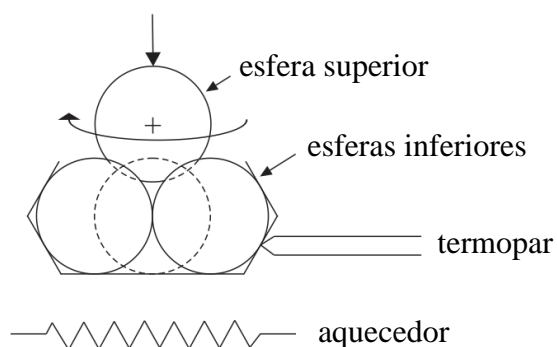


Figura 3.4 - Esquema de ensaio 4E. (ASTM D4172-94, 2000)

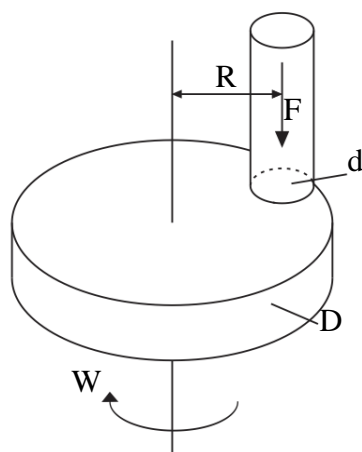


Figura 3.5 - Esquema de ensaio PD. R_D = raio da pista do disco, D = diâmetro do disco, d_p = diâmetro do pino, F = carga, N = rotação. (ASTM G99-95a, 2000)

3.2.2 Ensaio realizado

Para os ensaios tribológicos, foi utilizado um tribômetro rotativo da Plint Tribology, modelo TE92 (Figura 3.6). Foram utilizadas as configurações 4 esferas e pino-disco, permitindo a aplicação de pressões de contato de ordens de grandeza distintas (GPa e MPa, respectivamente).

Para os ensaios em 4 esferas, foram adotados os seguintes parâmetros de ensaio: carga de 392N, temperatura de 75°C e velocidade de 1200rpm, todos determinados pela norma de ensaios de desgaste 4 esferas (ASTM D4172). Ensaio preliminar com um tempo de duração de 1h não mostrou nenhum efeito representativo do uso do aditivo. Portanto, mostrou-se necessária uma duração maior para os ensaios, sendo escolhidos tempos de 2h e 3h.

Foram experimentados dois tempos de ensaio, 2 horas e 3 horas, maiores que o tempo de 1 hora determinado pela norma, uma vez que seria necessário algum tempo para verificar se a possível geração de nanopartículas alteraria significativamente a topografia.

Os ensaios nesta configuração promovem a formação de uma marca circular de desgaste em cada uma das esferas inferiores, estacionárias, e de uma trilha de desgaste na esfera superior, rotacionária. O desgaste nestes ensaios foi verificado através de medições do diâmetro da marca circular de desgaste das esferas inferiores, realizadas com o auxílio de um microscópio óptico analógico.

Considerações geométricas da configuração 4E, incluindo expressões para a carga normal no contato e para a velocidade de deslizamento, dadas a carga de ensaio e a rotação, respectivamente, foram apresentadas no Capítulo 2 (seção 2.1.6.1.a).



Figura 3.6 - Tribômetro rotativo utilizado para os ensaios tribológicos.

Para os ensaios PD, foram usados parâmetros semelhantes: carga de 392N, temperatura de 75°C, tempo de ensaio de 2 horas e 3 horas, e a mesma velocidade linear no contato dos ensaios 4E.

Devido à baixa pressão de contato propiciada por esta configuração de ensaio, o desgaste volumétrico é muito pequeno, tornando pouco viável a utilização de parâmetros geométricos para a medição do desgaste. Portanto, convencionou-se avaliar o

desgaste em ensaios PD através da perda de massa do pino, com o uso de uma balança de precisão da fabricante Shimadzu, modelo AW220.

Nos ensaios PD, há 3 raios possíveis de posicionamento do pino em relação ao centro do disco: 20mm, 25mm e 30mm. A velocidade do disco, em rpm, para cada caso é apresentada na Tabela 3.3, tendo como base a mesma velocidade linear de 0,46m/s no contato.

Tabela 3.3 - Velocidade de rotação do disco para cada raio de pista do disco.

R_D [mm]	Velocidade	
	[m/s]	[rpm]
20	0,46	220
25		176
30		146

3.3 - RUGOSIDADE

As medições de rugosidade superficial das amostras foram realizadas em um perfilômetro do fabricante Taylor Hobson, modelo Form Talysurf 50 (Figura 3.7).



Figura 3.7 - Perfilômetro usado para medir a rugosidade superficial das amostras.

Como parâmetros de medição, foram adotados um comprimento de dados de 1,25mm e um *cut-off* de 0,25mm para as medições nos pinos, e um comprimento de dados de 2mm e um *cut-off* de 0,25mm para as medições nas esferas.

3.4 - CARACTERIZAÇÃO

Diferentes técnicas foram empregadas. Microscopia óptica (MO) foi realizada em um microscópio óptico analógico. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio da Tescan, modelo VEGA 3, e em um microscópio da FEI, modelo Quanta FEG 250 (Figura 3.8). Este segundo microscópio permite a obtenção de imagens de grande aumento com boa qualidade, e foi usado para a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro da NT-MDT, modelo NTEGRA Spectra, com um laser com comprimento de onda de 473nm (Figura 3.9). Por fim, para microscopia de força atômica (AFM), utilizou-se um microscópio da JPK, modelo NanoWizard (Figura 3.10).



Figura 3.8 - Equipamentos utilizados para a caracterização das superfícies após os ensaios: (a) microscópio de varredura eletrônica (MEV-FEG); (b) espectrômetro Raman; (c) microscópio de força atômica (AFM).

4. Resultados e Discussão

A seguir são apresentados e discutidos os principais resultados experimentais obtidos nesta pesquisa.

A seção 4.1 é dedicada à tribologia: desgaste, coeficiente de atrito e rugosidade. São apresentados os valores referentes aos ensaios individuais, à média e ao desvio-padrão associado.

Na seção 4.2 são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização na nanoescala: MEV/EDS, espectroscopia Raman e AFM.

Os resultados são discutidos ao longo de cada seção.

4.1 - TRIBOLOGIA

4.1.1 Desgaste e Coeficiente de Atrito

4.1.1.1 - Configuração 4 Esferas

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam, respectivamente, os resultados de desgaste (diâmetro de desgaste das cicatrizes formadas nas esferas) e de coeficiente de atrito dos ensaios 4E, para os óleos O₁₀₀ e O₁₀₀A. Para cada condição (fluido e tempo de duração), foram realizados 2 ensaios. As tabelas apresentam os resultados de cada ensaio, sua média e seu desvio-padrão. A última coluna de cada tabela mostra a variação percentual ($\Delta[\%]$) do desgaste (Tabela 4.1) e do coeficiente de atrito (Tabela 4.2) promovida pelo uso do aditivo. Observa-se que, para os dois tempos de ensaio, o aditivo reduziu tanto o desgaste (-11,2% para 2h e -12,0% para 3h) quanto o coeficiente de atrito (-8,3% para 2h e -63,6% para 3h) quando misturado ao óleo O₁₀₀.

Da mesma maneira, as Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam, respectivamente, os resultados de desgaste e de coeficiente de atrito (resultados de cada ensaio, média e desvio-padrão) dos ensaios 4E para os óleos O₂₅ e O₂₅A. Constata-se que, para os dois tempos de ensaio o aditivo aumentou tanto o desgaste (10,3% para 2h e 11,0% para 3h) quanto o coeficiente de atrito (16,7% para 2h e 27,3% para 3h) ao ser misturado ao óleo O₂₅.

Tabela 4.1 - Ensaios 4E - Fluidos O₁₀₀ e O_{100A} - Desgaste

Tempo[h]	Fluido	Ensaio n°	Diâmetro de Desgaste [mm]			Δ [%]
			resultado	média	desvpad	
2	O ₁₀₀	01	0,90	0,98	0,11	-11,2
		02	1,06			
	O _{100A}	03	0,84	0,87	0,04	
		04	0,89			
3	O ₁₀₀	05	1,18	1,17	0,02	-12,0
		06	1,15			
	O _{100A}	07	1,00	1,03	0,04	
		08	1,06			

Tabela 4.2 - Ensaios 4E - Fluidos O₁₀₀ e O_{100A} - Coeficiente de Atrito

Tempo[h]	Fluido	Ensaio n°	Coeficiente de Atrito [-]			Δ [%]
			resultado	média	desvpad	
2	O ₁₀₀	01	0,12	0,12	0,00	-8,3
		02	0,12			
	O _{100A}	03	0,09	0,11	0,02	
		04	0,12			
3	O ₁₀₀	05	0,09	0,11	0,03	-63,6
		06	0,13			
	O _{100A}	07	0,03	0,04	0,01	
		08	0,04			

Tabela 4.3 - Ensaios 4E - Fluidos O₂₅ e O_{25A} - Desgaste

Tempo[h]	Fluido	Ensaio n°	Diâmetro de Desgaste [mm]			Δ [%]
			resultado	média	desvpad	
2	O ₂₅	09	0,98	0,97	0,01	10,3
		10	0,96			
	O _{25A}	11	1,13	1,07	0,08	
		12	1,01			
3	O ₂₅	13	1,03	1,09	0,08	11,0
		14	1,15			
	O _{25A}	15	1,22	1,21	0,02	
		16	1,19			

Tabela 4.4 - Ensaio 4E - Fluidos O₂₅ e O₂₅A - Coeficiente de Atrito

Tempo[h]	Fluido	Ensaio n°	Coeficiente de Atrito [-]			Δ [%]
			resultado	média	desvpad	
2	O ₂₅	09	0,05	0,06	0,01	16,7
		10	0,06			
	O ₂₅ A	11	0,07	0,07	0,00	
		12	0,07			
3	O ₂₅	13	0,11	0,11	0,00	27,3
		14	0,11			
	O ₂₅ A	15	0,14	0,14	0,00	
		16	0,14			

As Figuras 4.1 e 4.2 ilustram o efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios 4E, quando misturado aos óleos O₁₀₀ e O₂₅, respectivamente.

As Figuras 4.3 e 4.4 ilustram o efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios 4E, quando misturado aos óleos O₁₀₀ e O₂₅, respectivamente.

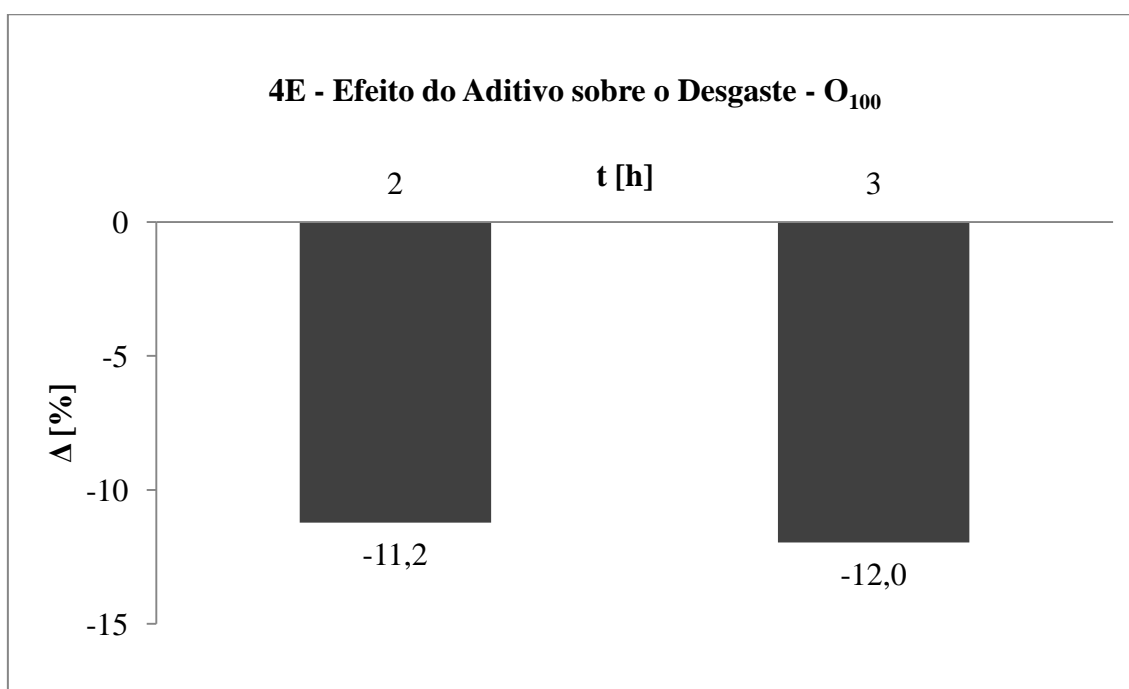


Figura 4.1 - Efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O₁₀₀). O aditivo promoveu uma redução do desgaste para os dois tempos de ensaio.

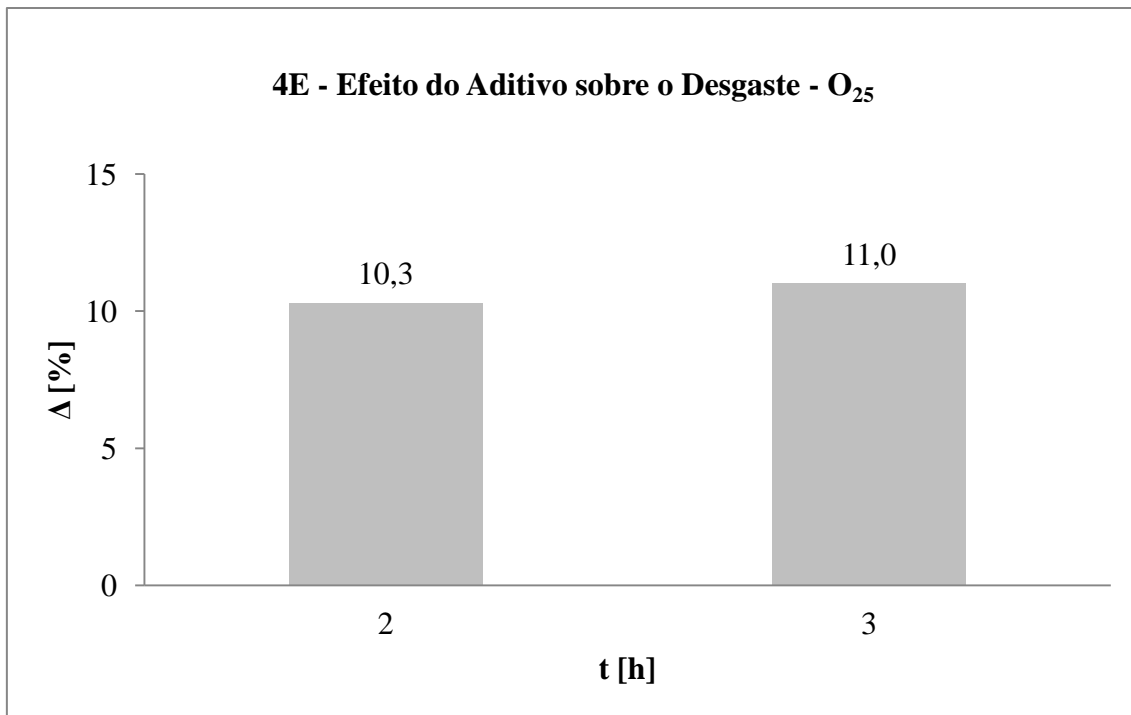


Figura 4.2 - Efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O₂₅). O aditivo promoveu um aumento do desgaste para os dois tempos de ensaio.

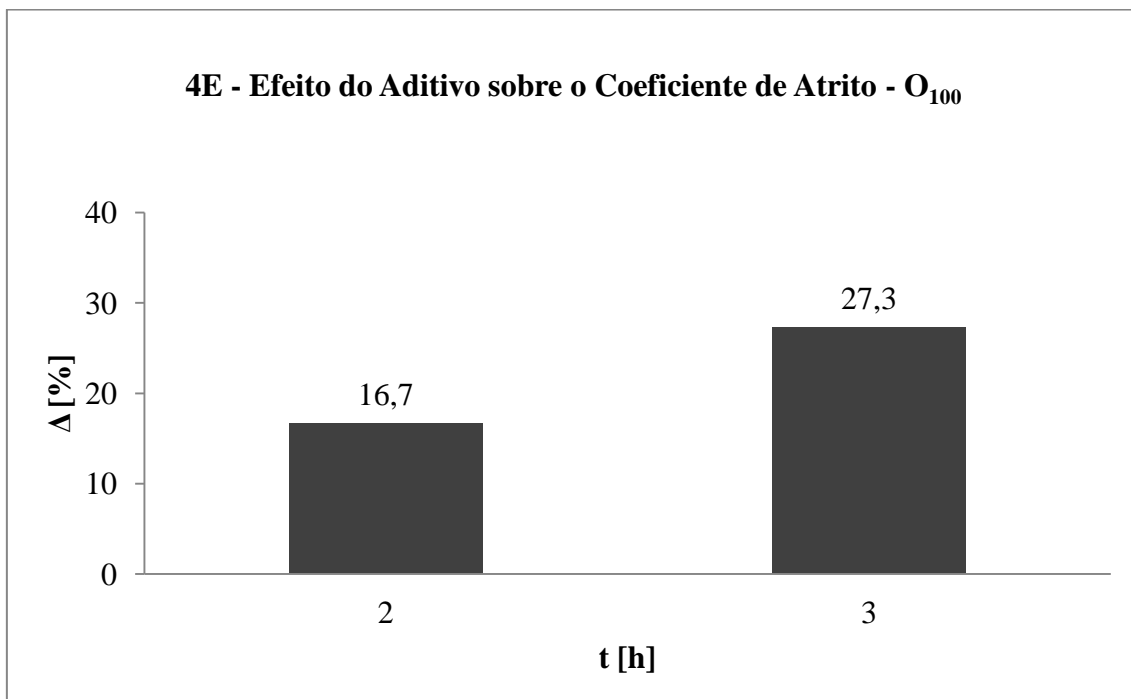


Figura 4.3 - Efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O₁₀₀). O aditivo promoveu uma redução do coeficiente de atrito para os dois tempos de ensaio.

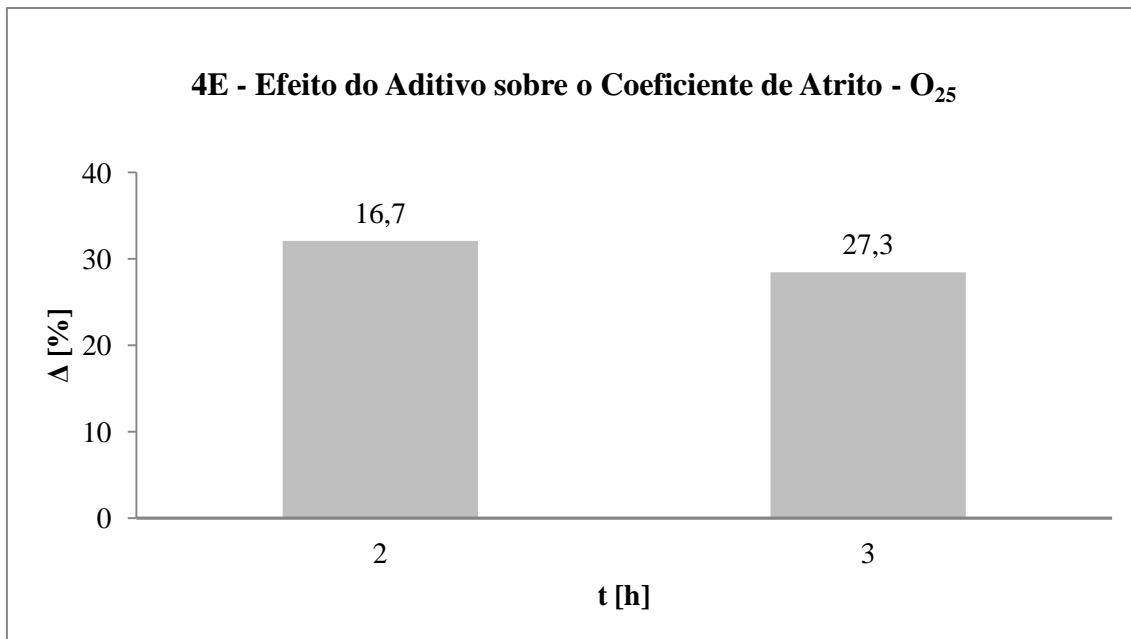


Figura 4.4 - Efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O₂₅). O aditivo promoveu um aumento do coeficiente de atrito para os dois tempos de ensaio.

4.1.1.2 - Configuração Pino-Disco

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam, respectivamente, os resultados de desgaste (perda de massa do pino) e de coeficiente de atrito dos ensaios em configuração PD, para os óleos O₁₀₀ e O₁₀₀A. As tabelas apresentam os resultados de cada ensaio, a média e o desvio-padrão. A última coluna de cada tabela mostra a variação percentual (Δ[%]) do desgaste ou do coeficiente de atrito promovida pelo uso do aditivo. Ao ser misturado ao óleo O₁₀₀, o aditivo promoveu um aumento do desgaste para 2h de ensaio (68,2%) e uma redução do desgaste para 3h de ensaio (-33,3%). Já o coeficiente de atrito diminuiu para os dois tempos de ensaio (-32,7% para 2h de ensaio e -42,9% para 3h de ensaio).

Da mesma maneira, as Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam, respectivamente, os resultados de desgaste e de coeficiente de atrito (resultados de cada ensaio, média e desvio-padrão) dos ensaios PD, para os óleos O₂₅ e O₂₅A. Observa-se que, para este óleo, o desgaste aumentou para os dois tempos de ensaio (180% para 2h e 517% para 3h) com a utilização do aditivo. Já o coeficiente de atrito apresentou redução para 2h de ensaio (-29,4%) e aumento para 3h de ensaio (8,5%).

Tabela 4.5 - Ensaios PD - Fluidos O₁₀₀ e O_{100A} - Desgaste

Tempo[h]	Fluido	Ensaio n°	Perda de Massa [%]			Δ [%]
			resultado	média	desvpad	
2	O ₁₀₀	17	0,13	0,22	0,12	68,2
		18	0,30			
	O _{100A}	19	0,25	0,37	0,17	
		20	0,49			
3	O ₁₀₀	21	1,76	1,23	0,75	-33,3
		22	0,70			
	O _{100A}	23	0,57	0,82	0,35	
		24	1,07			

Tabela 4.6 - Ensaios PD - Fluidos O₁₀₀ e O_{100A} - Coeficiente de Atrito

Tempo[h]	Fluido	Ensaio n°	Coeficiente de Atrito [-]			Δ [%]
			resultado	média	desvpad	
2	O ₁₀₀	17	0,36	0,52	0,22	-32,7
		18	0,67			
	O _{100A}	19	0,34	0,35	0,01	
		20	0,36			
3	O ₁₀₀	21	0,55	0,56	0,01	-42,9
		22	0,57			
	O _{100A}	23	0,18	0,32	0,20	
		24	0,46			

Tabela 4.7 - Ensaios PD - Fluidos O₂₅ e O_{25A} - Desgaste

Tempo[h]	Fluido	Ensaio n°	Perda de Massa [%]			Δ [%]
			resultado	média	desvpad	
2	O ₂₅	25	0,20	0,30	0,13	180
		26	0,39			
	O _{25A}	27	0,95	0,84	0,16	
		28	0,73			
3	O ₂₅	29	0,49	0,48	0,02	517
		30	0,46			
	O _{25A}	31	2,35	2,96	0,86	
		32	3,56			

Tabela 4.8 - Ensaio PD - Fluidos O₂₅ e O₂₅A - Coeficiente de Atrito

Tempo[h]	Fluido	Ensaio n°	Coeficiente de Atrito [-]			Δ [%]
			resultado	média	desvpad	
2	O ₂₅	25	0,63	0,68	0,06	-29,4
		26	0,72			
	O ₂₅ A	27	0,49	0,48	0,01	
		28	0,47			
3	O ₂₅	29	0,84	0,82	0,03	8,5
		30	0,80			
	O ₂₅ A	31	0,82	0,89	0,10	
		32	0,96			

As Figuras 4.5 e 4.6 ilustram o efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios PD, quando misturado aos óleos O₁₀₀ e O₂₅, respectivamente.

As Figuras 4.7 e 4.8 ilustram o efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios PD, quando misturado aos óleos O₁₀₀ e O₂₅, respectivamente.

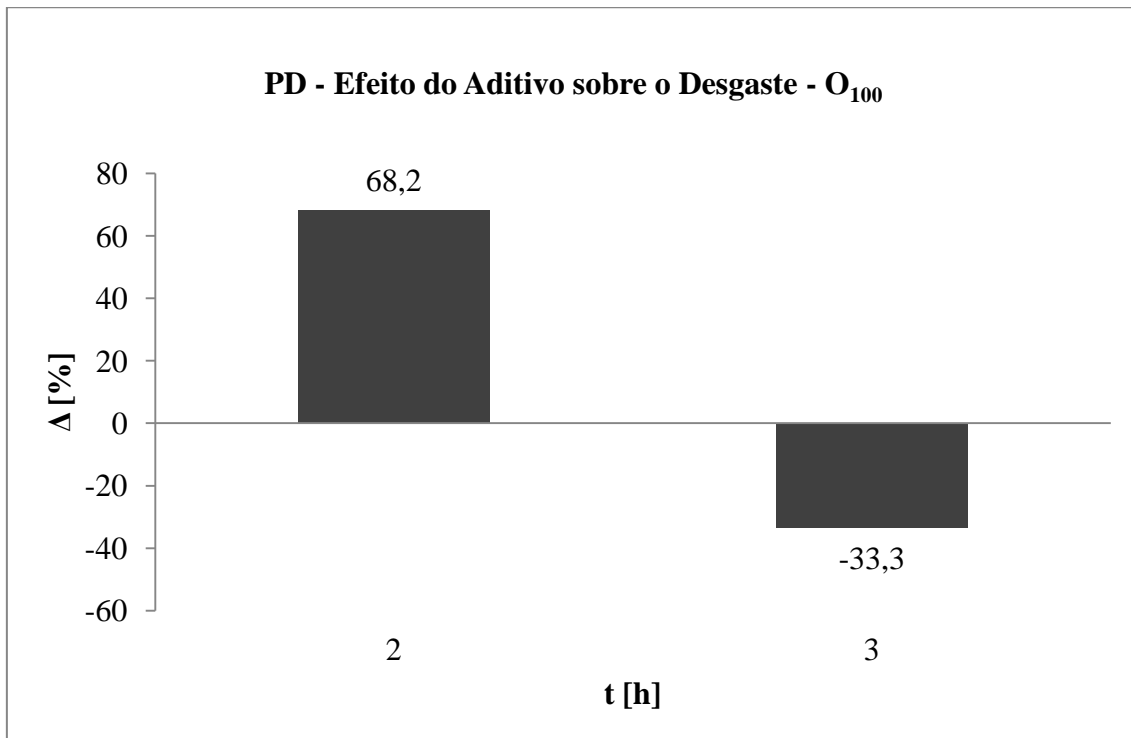


Figura 4.5 - Efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O₁₀₀). O aditivo promoveu um aumento do desgaste para 2h de ensaio, e uma redução do desgaste para 3h de ensaio.

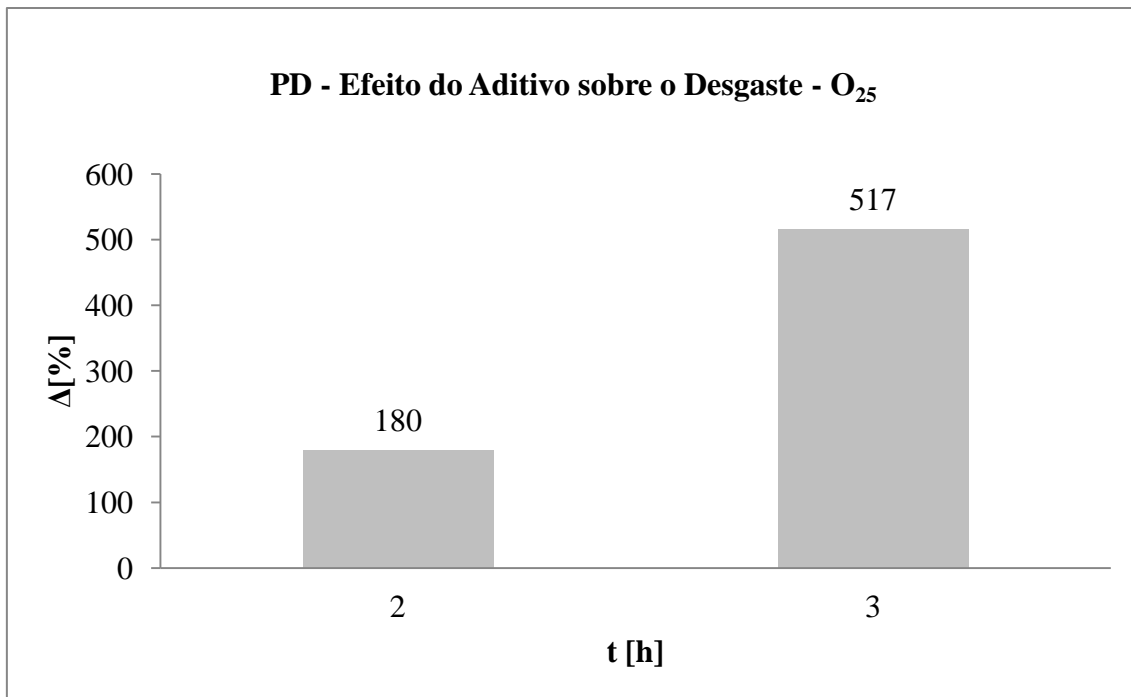


Figura 4.6 - Efeito do aditivo sobre o desgaste nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O₂₅). O aditivo promoveu um aumento do desgaste para os dois tempos de ensaio.

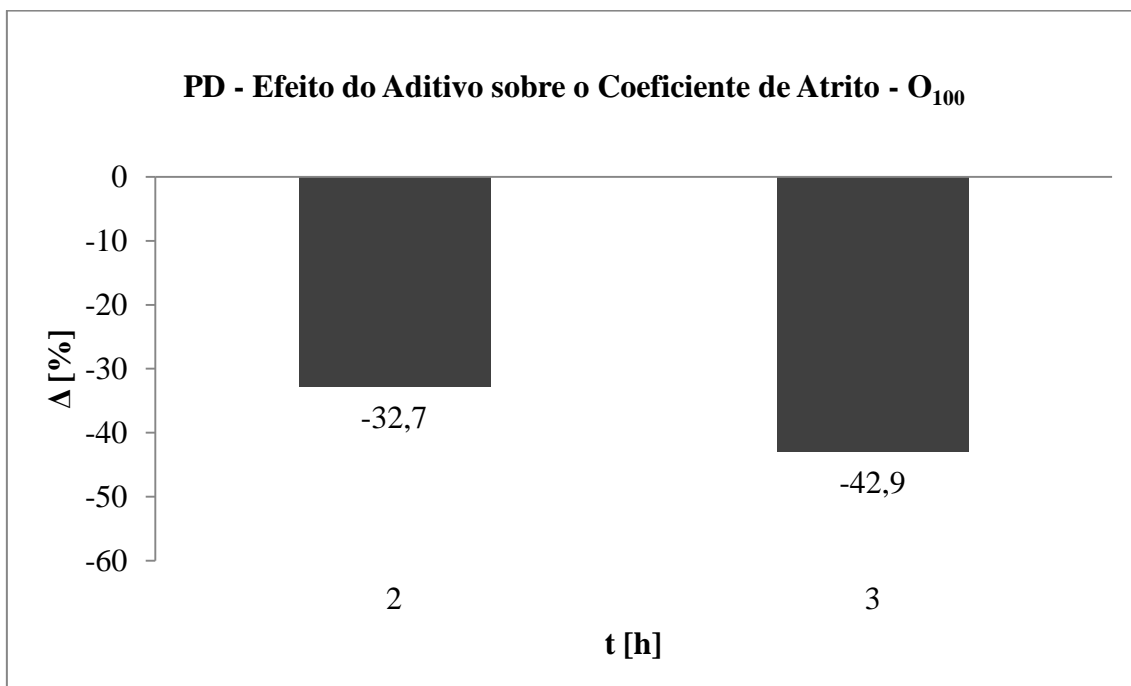


Figura 4.7 - Efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O₁₀₀). O aditivo promoveu uma redução do coeficiente de atrito para os dois tempos de ensaio.

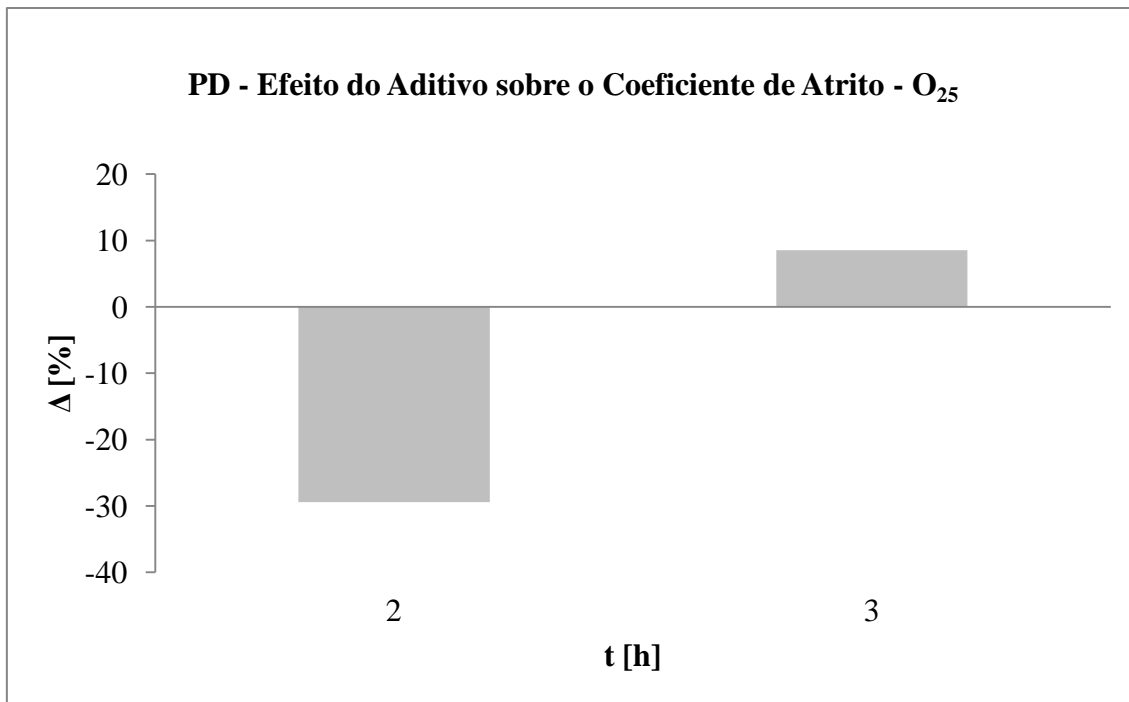


Figura 4.8 - Efeito do aditivo sobre o coeficiente de atrito nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O₂₅). O aditivo promoveu uma redução do coeficiente de atrito para 2h de ensaio, e um aumento do coeficiente de atrito para 3h de ensaio.

4.1.2 Rugosidade

A seguir são apresentados os resultados de rugosidade superficial das amostras após os ensaios tribológicos, permitindo-se avaliar os efeitos do aditivo sobre a rugosidade quando adicionado aos dois óleos minerais nas configurações 4E e PD.

4.1.2.1 - Configuração 4 Esferas

Para esses ensaios, foi avaliada a rugosidade superficial das esferas inferiores após os ensaios.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam, por exemplo, o perfil de rugosidade de esferas ensaiadas durante 2h com óleos O₁₀₀ e O_{100A}, respectivamente. Os parâmetros de rugosidade monitorados apresentam valores mais elevados no ensaio sem aditivo que no com aditivo, indicando que este teve um efeito de diminuição da rugosidade das superfícies.

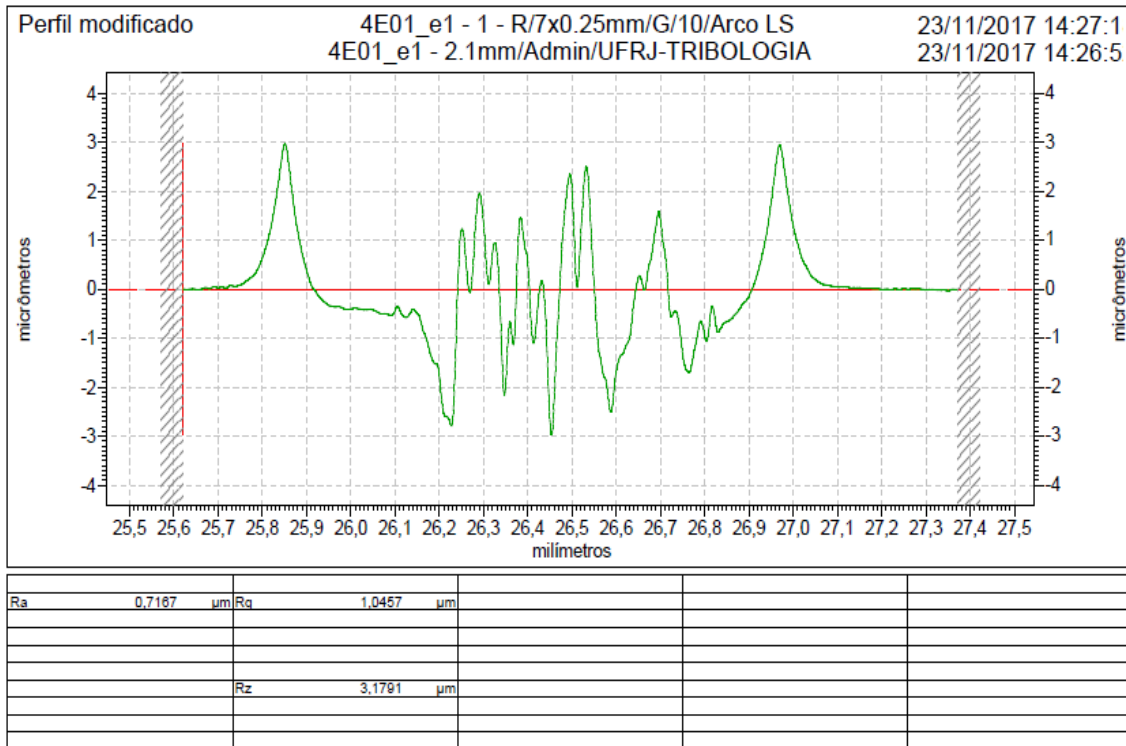


Figura 4.9 - Perfil de rugosidade de esfera após ensaio com óleo O₁₀₀ e t=2h.

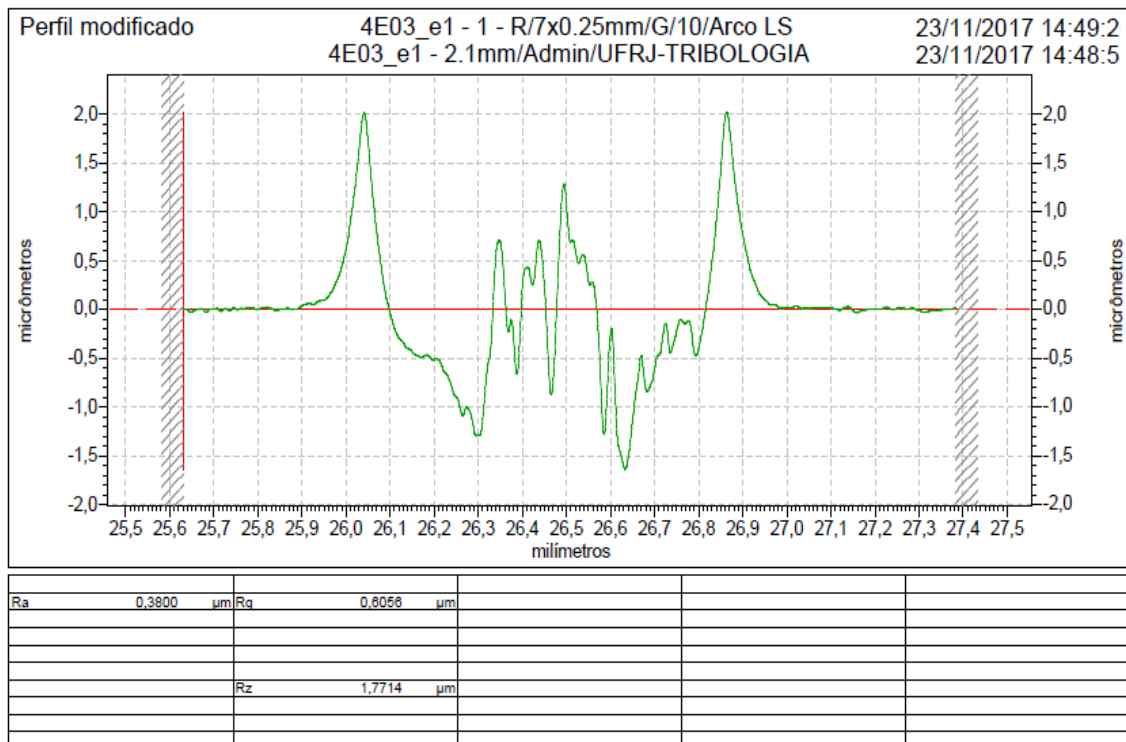


Figura 4.10 - Perfil de rugosidade de esfera após ensaio com óleo O_{100A} e t=2h.

A Figura 4.11 apresenta as médias dos resultados de rugosidade Rq dos ensaios 4E para os óleos O₁₀₀ e O_{100A}. As médias de rugosidade Rq para os óleos O₂₅ e O_{25A}

são apresentados na Figura 4.12. Para cada condição (fluido e tempo de duração), foram realizados 2 ensaios.

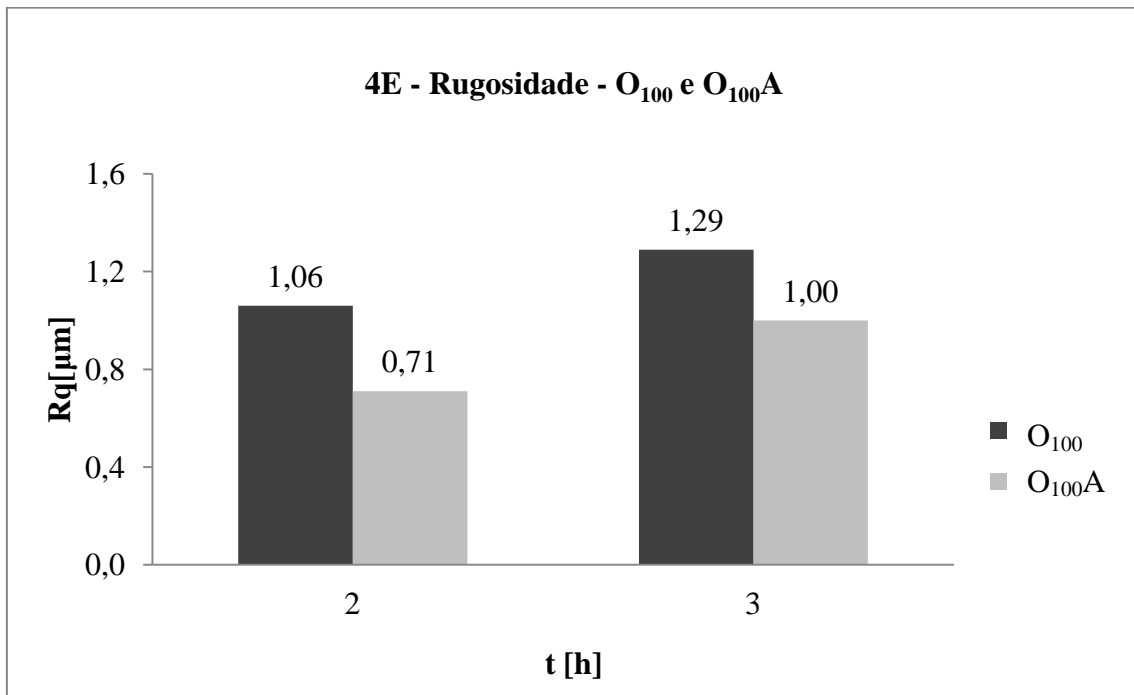


Figura 4.11 - Rugosidade R_q das esferas após ensaios com óleos O_{100} e O_{100A} .

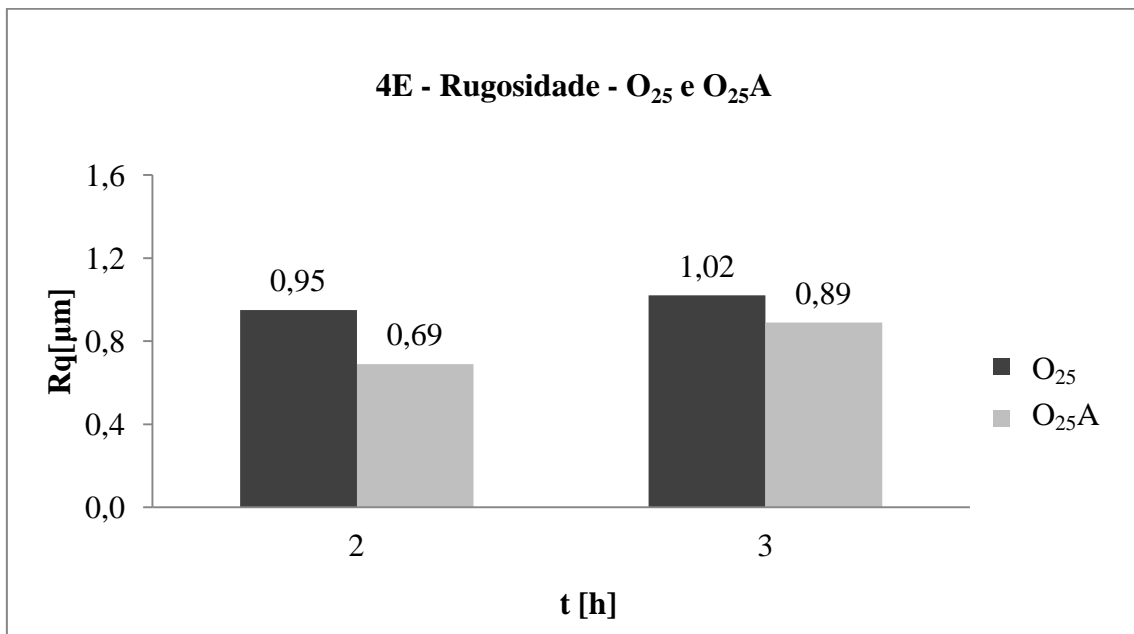


Figura 4.12 - Rugosidade R_q das esferas após ensaios com óleos O_{25} e O_{25A} .

O efeito do aditivo sobre a rugosidade superficial, representado como variação percentual de R_q , é mostrado nas Figuras 4.13 e 4.14. Para os 2 óleos básicos, o uso do

aditivo levou a uma diminuição da rugosidade. Para o óleo O₁₀₀ (Figura 4.13), houve uma redução de 33,0% para 2h de ensaio, e de 22,5% para 3h de ensaio. Para o óleo O₂₅ (Figura 4.14), a rugosidade diminuiu em 27,4% para 2h de ensaio, e em 12,7% para 3h de ensaio.

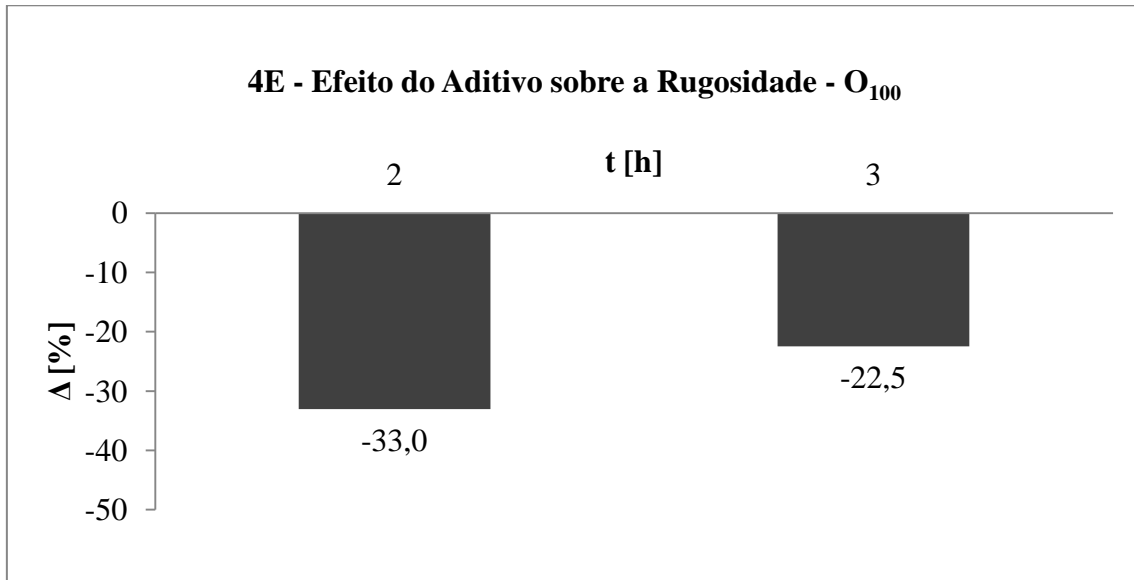


Figura 4.13 - Efeito do aditivo sobre a rugosidade nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O₁₀₀). O aditivo promoveu uma redução da rugosidade para os dois tempos de ensaio.

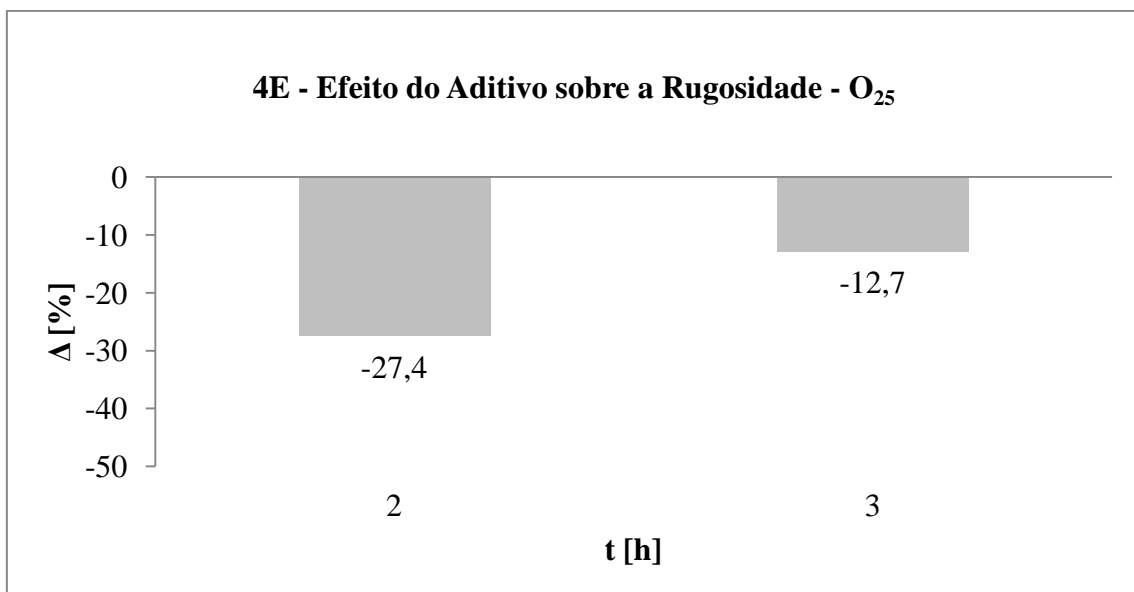


Figura 4.14 - Efeito do aditivo sobre a rugosidade nos ensaios 4 esferas, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O₂₅). O aditivo promoveu uma redução da rugosidade para os dois tempos de ensaio.

4.1.2.2 - Configuração Pino-Disco

Para a configuração PD, foi avaliada a rugosidade dos pinos após os ensaios.

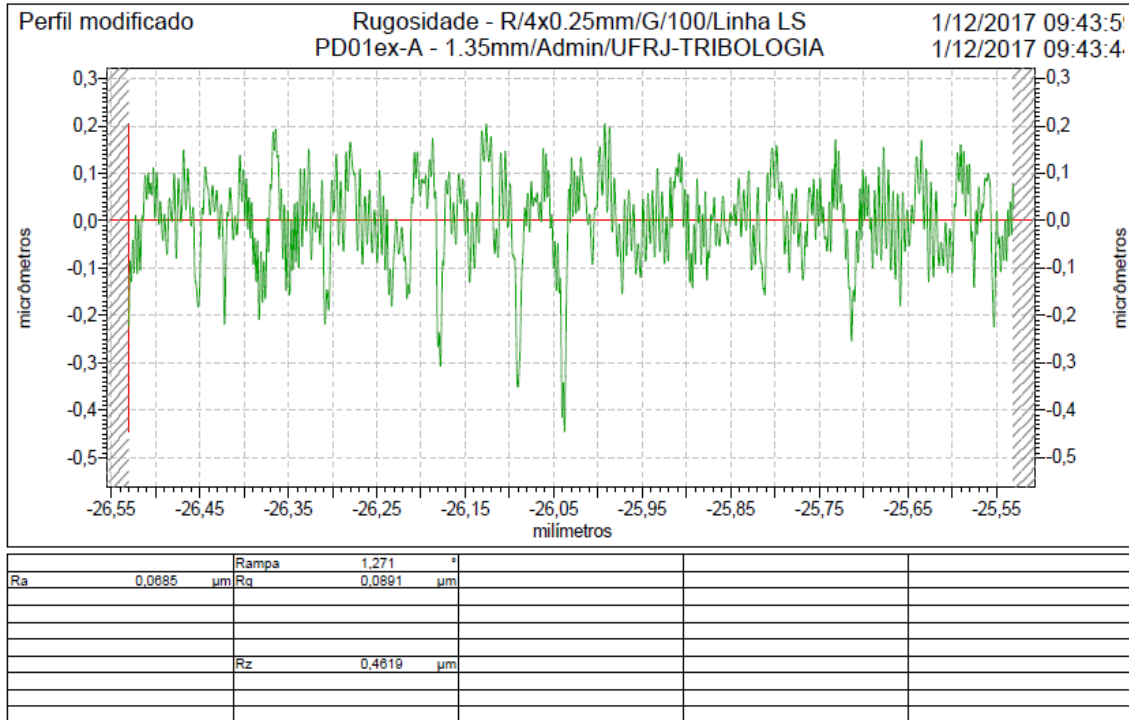


Figura 4.15 - Perfil de rugosidade de pino após ensaio com óleo O₁₀₀ e t=2h.

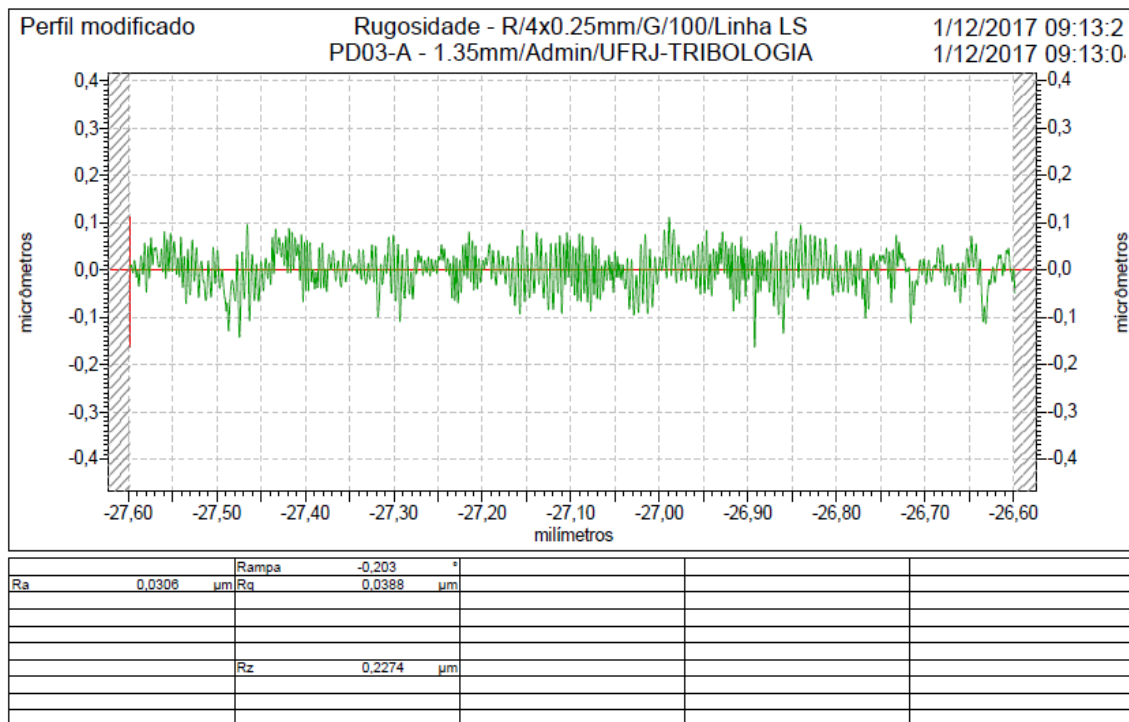


Figura 4.16 - Perfil de rugosidade de pino após ensaio com óleo O_{100A} e t=2h.

As Figuras 4.15 e 4.16 ilustram a rugosidade superficial de amostras ensaiadas durante 2h com óleos O_{100} e O_{100A} , respectivamente. Os parâmetros de rugosidade apresentam valores maiores no ensaio sem aditivo que no com aditivo, indicando que o aditivo promoveu uma redução da rugosidade superficial.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam, respectivamente, as médias dos resultados de rugosidade R_q dos ensaios PD para os óleos O_{100} (com e sem aditivo) e O_{25} (com e sem aditivo). Para cada condição (fluido e tempo de duração), foram realizados 2 ensaios.

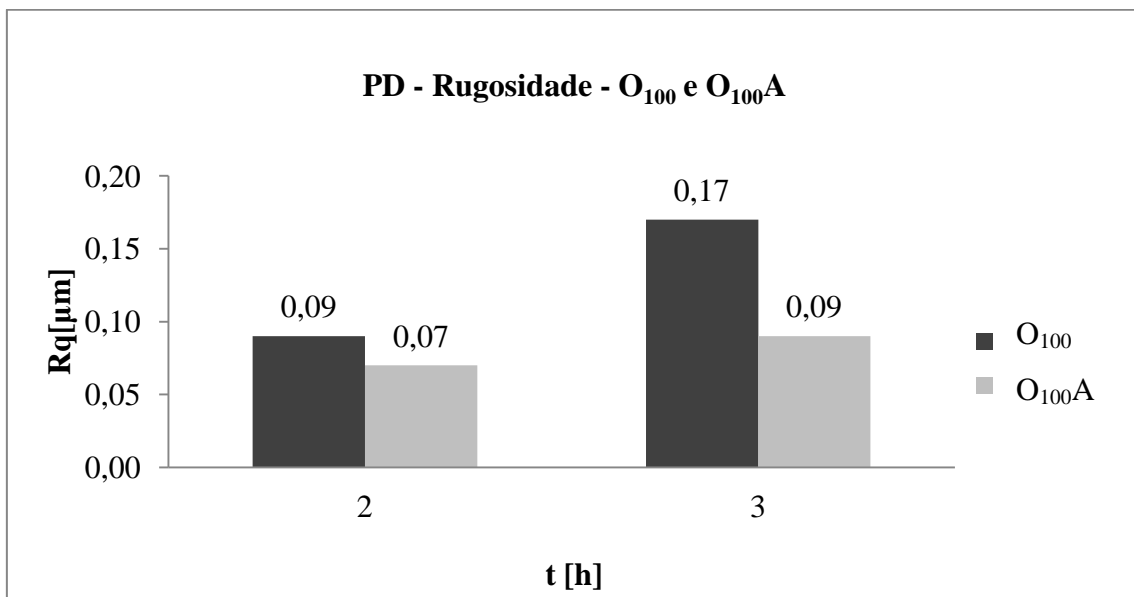


Figura 4.17 - Rugosidade R_q de pinos após ensaios com óleos O_{100} e O_{100A} .

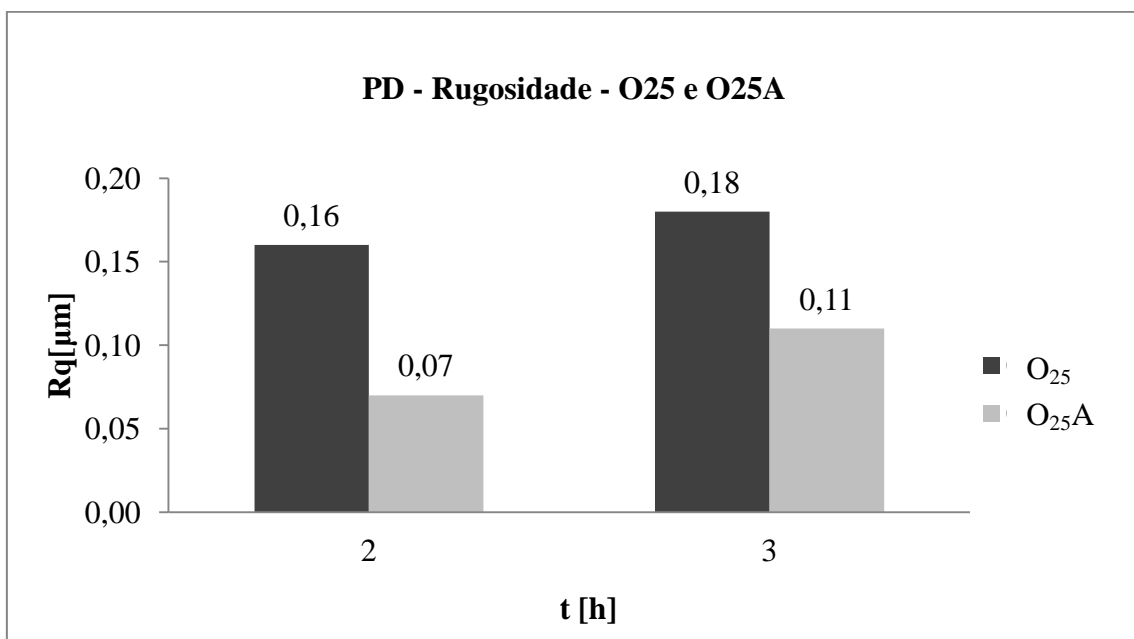


Figura 4.18 - Rugosidade R_q de pinos após ensaios com óleos O_{25} e O_{25A} .

Para a configuração PD, o efeito do aditivo sobre a rugosidade (representado como variação percentual a rugosidade geométrica, ΔRq) é apresentado nas Figuras 4.19 e 4.20. Para os dois óleos básicos (O_{100} e O_{25}), o uso do aditivo levou a uma diminuição da rugosidade superficial. Para o óleo O_{100} (Figura 4.19), houve uma redução de 22,2% para 2h de ensaio, e de 47,1% para 3h de ensaio; para o óleo O_{25} (Figura 4.20), a rugosidade diminuiu em 56,3% para 2h de ensaio, e em 38,9% para 3h de ensaio.

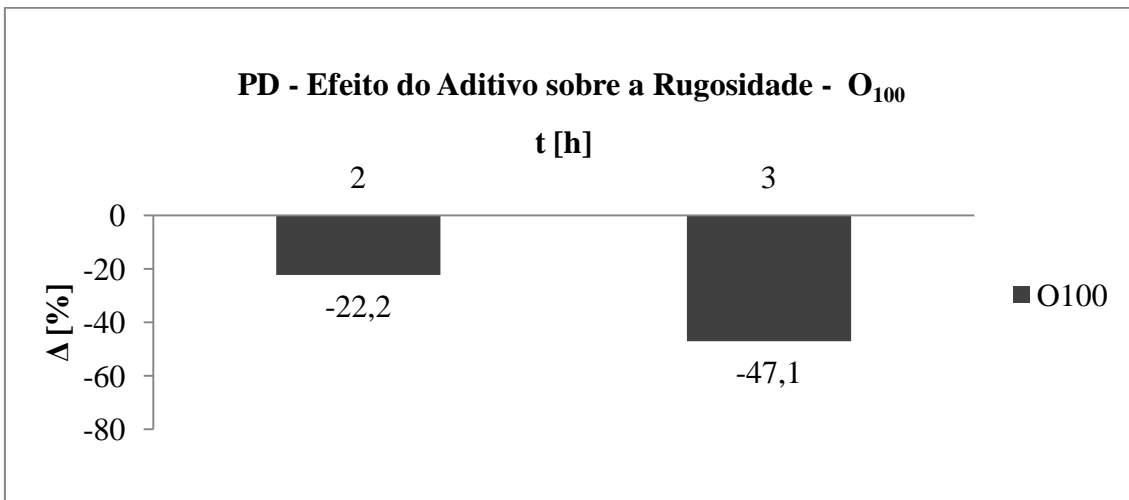


Figura 4.19 - Efeito do aditivo sobre a rugosidade nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de maior viscosidade (O_{100}). O aditivo promoveu uma redução da rugosidade para os dois tempos de ensaio.

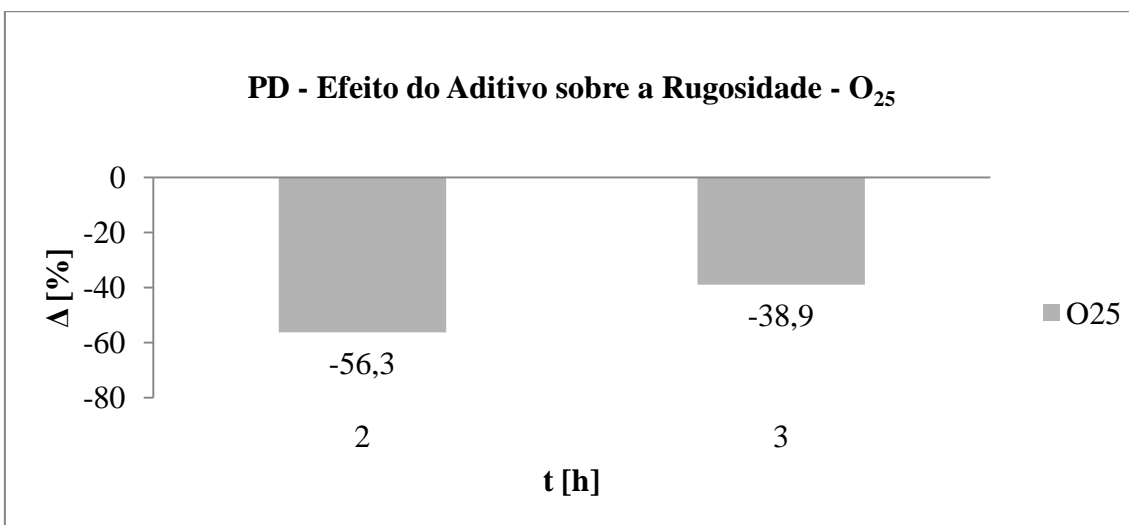


Figura 4.20 - Efeito do aditivo sobre a rugosidade nos ensaios pino-disco, ao ser adicionado ao óleo de menor viscosidade (O_{25}). O aditivo promoveu uma redução da rugosidade para os dois tempos de ensaio.

Os resultados médios de desgaste, coeficiente de atrito e rugosidade para as configurações 4E e PD são apresentados em uma série de gráficos no Anexo II.

4.1.3 Resultados dos Parâmetros de Tribologia

A seguir são apresentados e discutidos todos os resultados tribológicos obtidos nos experimentos, com base nas equações e tabelas apresentadas no Capítulo 2.

Os resultados aqui discutidos são resumidos em tabelas ao final desta seção, estruturados da seguinte maneira: parâmetros de lubrificação para a configuração 4E (Tabela 4.22); resultados tribológicos para a configuração 4E (Tabela 4.23); e resultados tribológicos para a configuração PD (Tabela 4.24).

4.1.3.1 - Configuração 4 Esferas

Retomando-se as expressões para a carga normal P_n e para a velocidade linear no contato u :

$$P_n = 0,408P \quad (2.18)$$

$$u = \frac{2\pi n R}{60 \sqrt{3}} \quad (2.20)$$

Como $P=392\text{N}$, $n=1200\text{rpm}$ e $R=6,35\text{mm}$, chega-se a $P_n=159,94\text{N}$ e $u=0,46\text{m/s}$.

Na categoria de parâmetros tribológicos geométricos, são considerados o parâmetro elíptico k , o raio equivalente R' e a rugosidade característica σ :

$$k = 1,0339 \left(\frac{R_y}{R_x} \right)^{0,636} \quad (2.21)$$

$$R' = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.22)$$

$$\sigma = \sqrt{Rq_1^2 + Rq_2^2} \quad (2.23)$$

Como o contato é circular, tem-se $R_x=R_y$ e, portanto, $R_y/R_x=1$. Os raios das esferas são $R_1=R_2=6,35\text{mm}$; e $R_{q1}=R_{q2}=0,015\mu\text{m}$. Os resultados dos parâmetros geométricos são listados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Parâmetros geométricos da configuração 4E.

GEOMETRIA (4E)			
Parâmetro	Nome	Equação	Valor
k [-]	parâmetro elíptico	(2.21)	1,0339
R' [mm]	raio equivalente	(2.22)	3,175
σ [μm]	rugosidade característica	(2.23)	0,212

O módulo elástico equivalente E' é dado por:

$$E' = \frac{2}{\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}} \quad (2.24)$$

As esferas são de aço AISI 52100; logo, seu módulo elástico (E) e coeficiente de Poisson (ν) são dados, respectivamente, por $E_1=E_2=210\text{GPa}$ e $\nu_1=\nu_2=0,3$. Dessa maneira, chega-se a $E'=230,77\text{GPa}$ (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 - Parâmetro de material dos sólidos em contato (4E).

MATERIAIS (4E)			
Parâmetro	Nome	Equação	Valor
E' [GPa]	módulo elástico equivalente	(2.24)	230,77

Os parâmetros relacionados aos fluidos lubrificantes (viscosidade dinâmica μ , viscosidade cinemática ν , parâmetro de pressão-viscosidade α e parâmetro adimensional de material G') são avaliados na temperatura de ensaio, 75°C , e listados na Tabela 4.11.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.25)$$

$$\alpha = 1,216 + 4,143(\log_{10}\nu_0)^{3,0627} + 2,848 \times 10^{-4} B^{5,1903} (\log_{10}\nu_0)^{1,5976} - 3,999(\log_{10}\nu_0)^{3,0975} \quad (2.26)$$

$$G' = \alpha E' \quad (2.27)$$

Tabela 4.11 - Parâmetros relacionados ao fluido lubrificante (4E).

FLUIDOS (4E)						
Parâmetro	Nome	Equação	Valor			
			O ₁₀₀	O _{100A}	O ₂₅	O _{25A}
μ [cP] @ 75°C	viscosidade dinâmica	(-)	20,86	17,55	7,64	7,02
ν [cSt] @ 75°C	viscosidade cinemática	(2.25)	24,67	20,96	9,19	8,54
α [kPa ⁻¹ x10 ⁻⁵] @ 75°C	parâmetro de pressão- viscosidade	(2.26)	2,01	1,92	1,61	1,59
G' [-] @ 75°C	parâmetro adimensional de material	(2.27)	4636,6	4424,5	3717,7	3666,7

Os parâmetros de carregamento (carga **P**, rotação **n** ou velocidade média \bar{u} , parâmetro adimensional de carga **W** e parâmetro adimensional de velocidade **U**) são apresentados na Tabela 4.12.

$$W = \frac{P_n}{E'R'^2} \quad (2.28)$$

$$U = \frac{\mu\bar{u}}{E'R'} \quad (2.29)$$

Os parâmetros de espessura e filme compreendem a espessura mínima de filme **h₀**, a espessura de filme central **h_c** e a razão de espessura de filme λ ; seus resultados são listados na Tabela 4.13.

$$h_0 = 3,63 R'U^{0,68} G'^{0,49} W^{-0,073} (1 - e^{-0,68k}) \quad (2.30)$$

$$h_c = 2,69 R'U^{0,67} G'^{0,53} W^{-0,067} (1 - 0,61e^{-0,73k}) \quad (2.31)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sigma} \quad (2.32)$$

Tabela 4.12 - Parâmetros relacionados a carregamento (4E).

CARREGAMENTO (4E)						
Parâmetro	Nome	Equação	Valor			
			O ₁₀₀	O _{100A}	O ₂₅	O _{25A}
P [N]	carga	(-)	392			
N [rpm] ; ū [m/s]	rotação; velocidade média no contato	(-); (2.20)	1200 ; 0,46			
W [-] @ 75°C	parâmetro adimensional de carga	(2.28)	6,88E-5			
U [-] @ 75°C	parâmetro adimensional de velocidade	(2.29)	1,31 E-11	1,10 E-11	4,81 E-12	4,42 E-12

Tabela 4.13 - Parâmetros relacionados a espessura de filme (4E).

ESPESSURA DE FILME (4E)						
Parâmetro	Nome	Equação	Valor			
			O ₁₀₀	O _{100A}	O ₂₅	O _{25A}
h ₀ [μm] @ 75°C	espessura mínima de filme	(2.30)	0,034	0,030	0,015	0,014
h _c [μm] @ 75°C	espessura de filme central	(2.31)	0,061	0,053	0,027	0,025
λ [-] @ 75°C	razão de espessura de filme	(2.32)	1,61	1,39	0,71	0,67

Os parâmetros de contato são o raio de contato de Hertz **a** e pressão máxima de contato **p_{max}**:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3F}{8} \frac{\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2}}} \quad (2.33)$$

$$p_{max} = \frac{3F}{2\pi a^2} = \frac{3P_n}{2\pi a^2} \quad (2.34)$$

Sabe-se que $P_n=159,94\text{N}$, $E_1=E_2=210\text{GPa}$, $\nu_1=\nu_2=0,3$, e $d_1=d_2=12,7\text{mm}$. Os resultados dos parâmetros de contato são listados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Parâmetros de contato (4E).

CONTATO (4E)			
Parâmetro	Nome	Equação	Valor
a [mm]	raio de contato de Hertz	(2.33)	0,1489
p_{\max} [GPa]	pressão máxima de contato	(2.34)	3,45

O número de Gumbel G e a carga linear P_y , são dados por:

$$G = \frac{\mu u}{P_y} \quad (2.7)$$

$$P_y = \frac{P_n}{2a} \quad (2.8)$$

Chega-se a $P_y=5,37 \times 10^5 \text{N/m}$. Os valores de G para cada um dos fluidos de ensaio à temperatura de 75°C são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Número de Gumbel (4E).

NÚMERO DE GUMBEL (4E)						
Parâmetro	Nome	Equação	Valor			
			O ₁₀₀	O _{100A}	O ₂₅	O _{25A}
G [-] @ 75°C	Número de Gumbel	(2.7)	1,79 E-08	1,51 E-08	6,56 E-09	6,03 E-09

Conforme apresentado no Capítulo 2, os valores de λ determinam o regime de lubrificação presente. Observa-se que, para o óleo O_{100A} ($\lambda=1,39$), o regime de lubrificação é o parcial. Por outro lado, o óleo O_{25A} ($\lambda=0,67$) confere lubrificação limítrofe. Como o aditivo apresentou resultados positivos quando foi utilizado com o óleo O₁₀₀, e resultados negativos quando adicionado ao óleo O₂₅, deduz-se que o bom funcionamento do aditivo ocorre no regime de lubrificação parcial.

A Tabela 4.13 indica que a espessura de filme para o fluido O_{100A} varia entre 29,6nm e 53,2nm. Já para o fluido O_{25A}, a espessura de filme varia entre 14,1nm e

25,4nm. As partículas possivelmente geradas durante o processo de desgaste devem apresentar dimensões coerentes com essas espessuras de filme para que possam agir sobre as superfícies de modo a promoverem uma redução da rugosidade superficial. Desta maneira, no caso do fluido O₁₀₀A, as partículas geradas devem apresentar um diâmetro mínimo de cerca de 30nm nas extremidades do contato (onde a espessura de filme é mínima), e de aproximadamente 50nm na região central do contato (onde a espessura do filme é máxima). Para o fluido O₂₅A as partículas sintetizadas devem ter um diâmetro mínimo de aproximadamente 14nm nas extremidades do contato, e de cerca de 25nm na região central do contato.

Uma hipótese pode ser levantada para explicar a diferença entre os resultados dos ensaios com óleo O₁₀₀A e O₂₅A. Possivelmente isso se deve à relação entre a espessura de filme proporcionada por cada óleo e o tamanho das partículas. A Figura 4.21 ilustra esquematicamente duas superfícies rugosas separadas por um filme lubrificante de espessura "h", e uma partícula de diâmetro "d" se deslocando entre as superfícies. Possivelmente as partículas sintetizadas pelo aditivo (partículas essas de elevada dureza) apresentam um tamanho adequado para interagirem com a espessura de filme assegurada pelo fluido O₁₀₀A, ou seja, "d" é apenas ligeiramente maior que o "h" proporcionado pelo fluido de maior viscosidade, de modo que as partículas promovem uma pequena remoção de material das extremidades das rugosidades das superfícies. Em outras palavras, as superfícies se tornam mais lisas com uma remoção mínima de material. Desta forma, o coeficiente de atrito e o desgaste diminuem. Com o fluido O₂₅A, em que a espessura de filme é menor, o tamanho das partículas é relativamente de material das rugosidades é intenso, o que se traduz em um aumento do desgaste dos materiais em contato, apesar da diminuição da rugosidade. O aumento do atrito nessas condições está possivelmente associado a um aumento da adesão entre as superfícies.

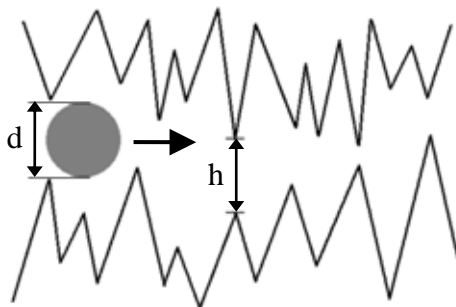


Figura 4.21 - Esquema de duas superfícies rugosas separadas por um filme de lubrificante de espessura "h", e uma partícula de diâmetro "d" se deslocando entre estas.

4.1.3.2 - Configuração PD

O raio do pino (**r**) é 3,45mm; os raios das pistas do disco (**R**) são $R_1=20\text{mm}$ (pista interna), $R_2=25\text{mm}$ (pista central) e $R_3=30\text{mm}$ (pista externa).

A rotação n é dada por:

$$N = \frac{60u}{2\pi R_D} \quad (2.35)$$

A velocidade linear u é a mesma do ensaio 4E (0,46m/s). A cada raio de pista do disco está associada uma rotação; desta maneira, chega-se a $N_1=220\text{rpm}$ (para $R_{D1}=20\text{mm}$), $N_2=176\text{rpm}$ (para $R_{D2}=25\text{mm}$) e $N_3=146\text{rpm}$ (para $R_{D3}=30\text{mm}$).

Os parâmetros geométricos da configuração PD são listados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Parâmetros geométricos da configuração PD.

GEOMETRIA (PD)			
Parâmetro	Nome	Equação	Valor
r_p [mm]	raio do pino	(-)	3,45
R_{D1} ; R_{D2} ; R_{D3} [mm]	raio da pista do disco (interna; central; externa)	(-)	20; 25; 30

Na configuração PD, o pino é constituído de aço SAE 1020 ($E_1=205\text{GPa}$, $\nu_1=0,29$), e o disco, de aço AISI 4340 ($E_2=210\text{GPa}$, $\nu_2=0,30$). O módulo elástico equivalente E' (Equação 2.24) tem seu resultado mostrado na Tabela 4.17.

$$E' = \frac{2}{\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}} \quad (2.24)$$

Tabela 4.17 - Parâmetro de material dos sólidos em contato (PD).

MATERIAIS (PD)			
Parâmetro	Nome	Equação	Valor
E' [GPa]	módulo elástico equivalente	(2.24)	227,24

Os fluidos são os mesmos utilizados na configuração 4E; a viscosidade dinâmica μ e a viscosidade cinemática ν , avaliadas na temperatura de ensaio (75°C), são apresentadas na Tabela 4.18.

O carregamento é descrito em termos da rotação N e da carga de ensaio P . A rotação para cada raio de pista foi apresentada no início desta seção. Os parâmetros de carregamento são listados na Tabela 4.19.

Tabela 4.18 - Parâmetros relacionados ao fluido lubrificante (PD).

FLUIDOS (PD)						
Parâmetro	Nome	Equação	Valor			
			O ₁₀₀	O _{100A}	O ₂₅	O _{25A}
μ [cP] @ 75°C	viscosidade dinâmica	(-)	20,86	17,55	7,64	7,02
ν [cSt] @ 75°C	viscosidade cinemática	(2.25)	24,67	20,96	9,19	8,54

Tabela 4.19 - Parâmetros relacionados a carregamento (PD).

CARREGAMENTO (PD)			
Parâmetro	Nome	Equação	Valor
\bar{u} [m/s]	velocidade média no contato	(-)	0,46
$N_1; N_2; N_3$ [rpm]	rotação do disco	(2.35)	220; 176; 146
P [N]	carga	(-)	392

Como parâmetro de contato, tem-se a pressão de contato p , dada pela Equação 2.36 e apresentada na Tabela 4.20.

$$p = \frac{P}{A} = \frac{P}{\pi r_p^2} \quad (2.36)$$

Tabela 4.20 - Parâmetro de contato (PD).

CONTATO (PD)			
Parâmetro	Nome	Equação	Valor
p [MPa]	pressão de contato	(2.36)	10,49

A partir de $P_n=P=392\text{N}$ e $a=r_p=3,45\text{mm}$, chega-se a $P_y=5,68 \times 10^4 \text{N/m}$ (Equação 2.8). Os valores do número de Gumbel para a configuração PD são apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Número de Gumbel (PD).

NÚMERO DE GUMBEL (PD)						
Parâmetro	Nome	Equação	Valor			
			O ₁₀₀	O _{100A}	O ₂₅	O _{25A}
G [-] @ 75°C	Número de Gumbel	(2.7)	1,69 E-07	1,42 E-07	6,19 E-08	5,69 E-08

No caso da configuração PD, não há formulações matemáticas amplamente difundidas no meio científico para a determinação da espessura de filme e do regime de lubrificação, de modo que os estudos de lubrificação para esta configuração costumam ser realizados com base em metodologias experimentais.

Observando-se o número de Gumbel, a variável P do denominador, que representa a carga por unidade de comprimento no contato, é 10 vezes menor para a configuração PD ($P_{4E} = 5,37 \times 10^5 \text{ N/m}$, $P_{PD} = 5,68 \times 10^4 \text{ N/m}$); isso implica em um número de Gumbel 10 vezes maior. Analisando-se a curva de Stribeck, isto significa que a lubrificação pode estar se afastando das condições ideais de funcionamento do aditivo (lubrificação parcial, conforme sugerido pelos ensaios 4E), se aproximando de condições de lubrificação HD, o que desfavorece a síntese de nanopartículas, que tem como base a interação mecânica entre as rugosidades das superfícies. Com a síntese comprometida, os resultados tribológicos para a configuração PD seriam diferentes daqueles para a configuração 4E.

De fato, comparando-se os gráficos dos resultados de desgaste, coeficiente de atrito e rugosidade, observa-se que os resultados tribológicos obtidos para a configuração PD são substancialmente diferentes daqueles obtidos para a configuração 4E, o que demanda uma análise mais aprofundada para a configuração PD.

Inicialmente, observa-se que a rugosidade superficial diminuiu para todos os casos (aditivo misturado aos óleos O₁₀₀ e O₂₅, com tempos de ensaio de 2h e de 3h, configurações 4E e PD), indicando que, de fato, o aditivo tem um efeito de redução da rugosidade, o que pode estar associado à ação de nanopartículas sobre as superfícies.

Os ensaios realizados na configuração PD por um tempo de 3h apresentaram resultados semelhantes àqueles obtidos para a configuração 4E. Ou seja, o desgaste e o coeficiente de atrito diminuíram para o fluido O₁₀₀A, mas aumentaram para o fluido O₂₅A. Esses resultados também foram obtidos para a configuração 4E com um tempo de ensaio de 2h.

Porém, para este tempo de ensaio de 2h, os resultados da configuração PD foram diferentes. Os dois fluidos de ensaio (O₁₀₀A e O₂₅A) apresentaram um aumento de desgaste em conjunto com uma redução do coeficiente de atrito. As duas horas de ensaio nessa configuração não foram suficientes para uma estabilização dos efeitos do aditivo, produzindo esses resultados aparentemente conflitantes; com 3h de ensaio, porém, os efeitos já estavam estabilizados. Ou seja, a configuração PD requer um tempo de ensaio maior para que os efeitos do aditivo se manifestem com clareza, estando estes efeitos associados às condições de lubrificação e à espessura de filme proporcionados pelo fluido lubrificante, assim como para a configuração 4E.

Os resultados tribológicos são resumidos nas tabelas a seguir.

Tabela 4.22 - Resumo dos parâmetros de lubrificação (configuração 4E).

Fluido	λ [-]	h_c [μm]	h_0 [μm]
O ₁₀₀	1,61	0,061	0,034
O ₁₀₀ A	1,39	0,053	0,030
O ₂₅	0,71	0,027	0,015
O ₂₅ A	0,67	0,025	0,014

Tabela 4.23 - Resumo dos resultados tribológicos para a configuração 4E.

Fluido	Configuração 4E					
	Diâmetro de Desgaste [mm]		Coeficiente de Atrito [-]		Rugosidade (Rq) [μm]	
	t = 2h	t = 3h	t = 2h	t = 3h	t = 2h	t = 3h
O ₁₀₀	0,98	1,17	0,12	0,11	1,06	1,29
O ₁₀₀ A	0,87	1,03	0,11	0,04	0,71	1,00
O ₂₅	0,97	1,09	0,06	0,11	0,95	1,02
O ₂₅ A	1,07	1,21	0,07	0,14	0,69	0,89

Tabela 4.24 - Resumo dos resultados tribológicos para a configuração PD.

Fluido	Configuração PD					
	Perda de Massa [%]		Coeficiente de Atrito [-]		Rugosidade (Rq) [μm]	
	t = 2h	t = 3h	t = 2h	t = 3h	t = 2h	t = 3h
O ₁₀₀	0,22	1,23	0,52	0,56	0,09	0,17
O _{100A}	0,37	0,82	0,35	0,32	0,07	0,09
O ₂₅	0,30	0,48	0,68	0,82	0,16	0,18
O _{25A}	0,84	2,96	0,48	0,89	0,07	0,11

4.2 - CARACTERIZAÇÃO

Diferentes técnicas de caracterização (MEV, EDS, Raman, AFM) foram utilizadas para estudar mais detalhadamente as superfícies de desgaste após os ensaios, numa tentativa de complementar o entendimento do funcionamento do aditivo. Foram priorizadas as amostras com resultados mais significativos, ou seja, as que apresentaram os melhores resultados tribológicos com o uso do aditivo; neste caso, amostras esféricas ensaiadas com óleo de maior viscosidade (O₁₀₀) e pelo maior tempo de ensaio (3h).

4.2.1 MEV/EDS

A seguir são apresentadas imagens obtidas por MEV em amostras esféricas após os ensaios. Todas as imagens foram formadas com base na detecção de elétrons secundários. Inicialmente, foram obtidas imagens de toda a superfície de desgaste. A Figura 4.22 apresenta imagens de MEV para os quatro fluidos utilizados (O₁₀₀, O_{100A}, O₂₅, O_{25A}) e para o tempo máximo de ensaio (3h), com uma ampliação de 250x. Observa-se o efeito do aditivo sobre o desgaste para os dois óleos minerais. O diâmetro de desgaste da esfera ensaiada com óleo O₁₀₀ (Figura 4.22a) é maior que o da esfera ensaiada com óleo O_{100A} (Figura 4.22b), evidenciando a redução do desgaste com o uso do aditivo. Por outro lado, o diâmetro de desgaste é menor na esfera ensaiada com óleo O₂₅ (Figura 4.22c) que na esfera ensaiada com óleo O_{25A} (Figura 4.22d), demonstrando que o aditivo promoveu aumento do desgaste.

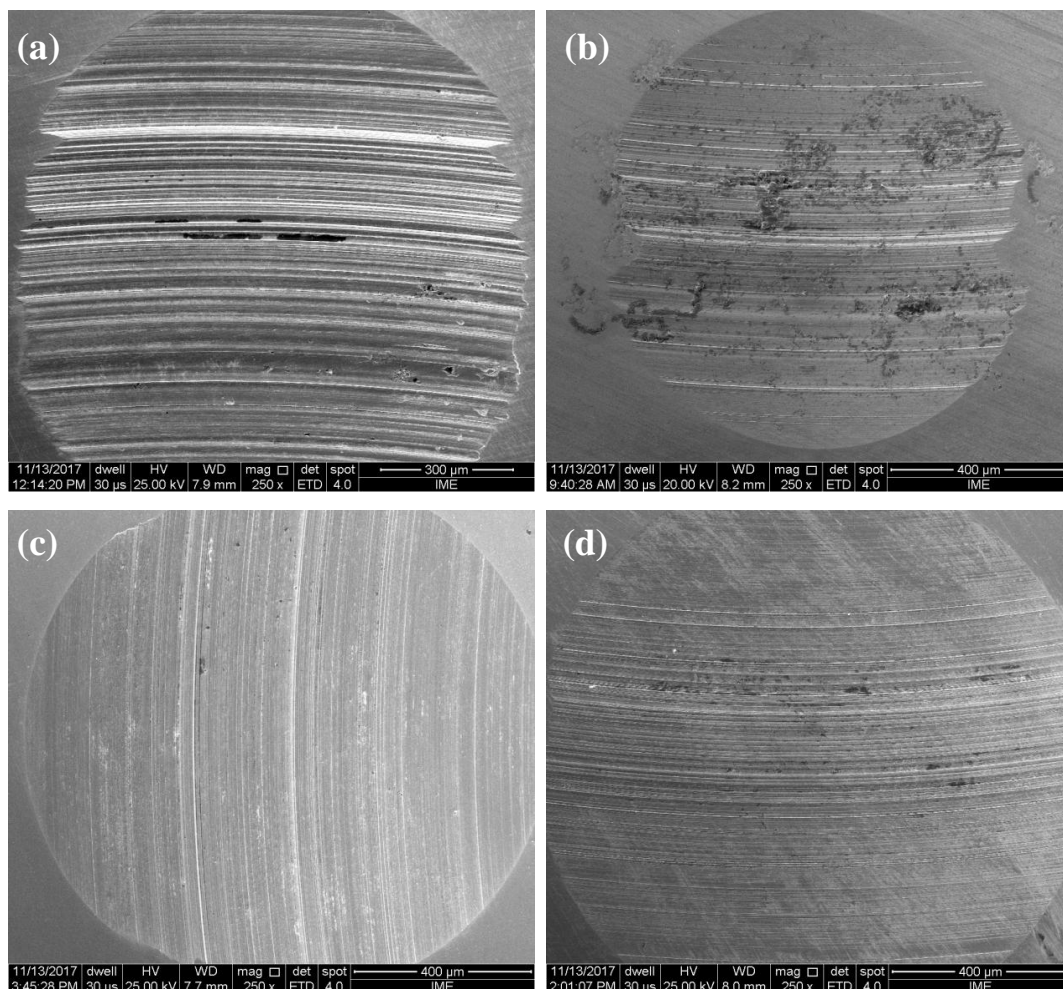


Figura 4.22 - Imagens obtidas por MEV das cicatrizes em amostras esféricas após ensaio de desgaste de 3h, para os fluidos: (a) O₁₀₀; (b) O_{100A}; (c) O₂₅; (d) O_{25A}. Ampliação: 250x.

Como o aditivo apresentou melhores resultados tribológicos ao ser misturado ao óleo O₁₀₀, as esferas submetidas a ensaios com os óleos O₁₀₀ e O_{100A} pelo maior tempo de ensaio (3h) foram priorizadas para investigações mais detalhadas com as técnicas de caracterização.

A Figura 4.23 apresenta uma imagem obtida por MEV-FEG para uma amostra esférica submetida a ensaio de 3h de duração com óleo O₁₀₀. Nesta imagem pode ser observada a existência de partículas aderidas à superfície da amostra, nas regiões em que houve arrancamento de material.

A Figura 4.24.a corresponde à ampliação de uma região desta mesma imagem. A Figura 4.24.b apresenta a seleção de algumas partículas desta imagem para um estudo de dimensionamento; os diâmetros são listados na Tabela 4.25.

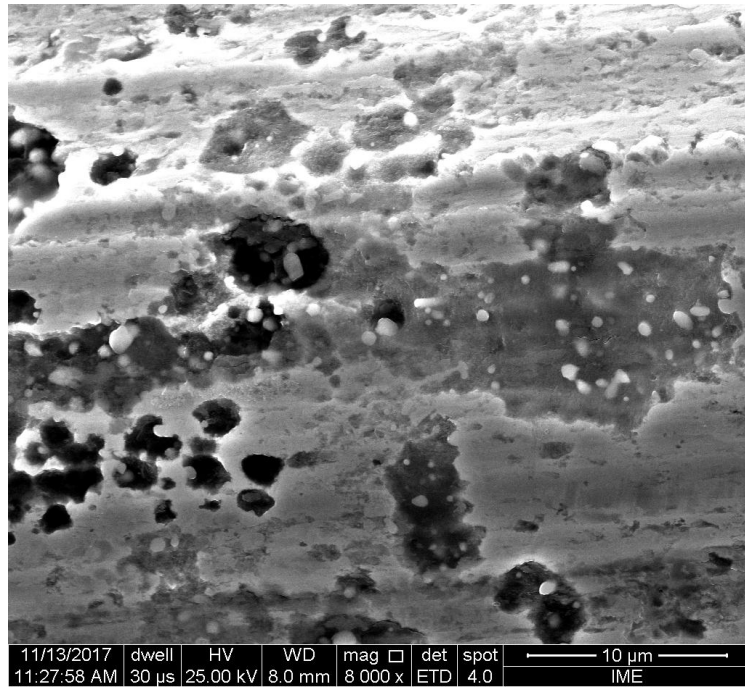


Figura 4.23 - Imagem obtida por MEV-FEG. Amostra: esfera; fluido: O_{100} ; $t = 3h$.
Ampliação: 8000x.

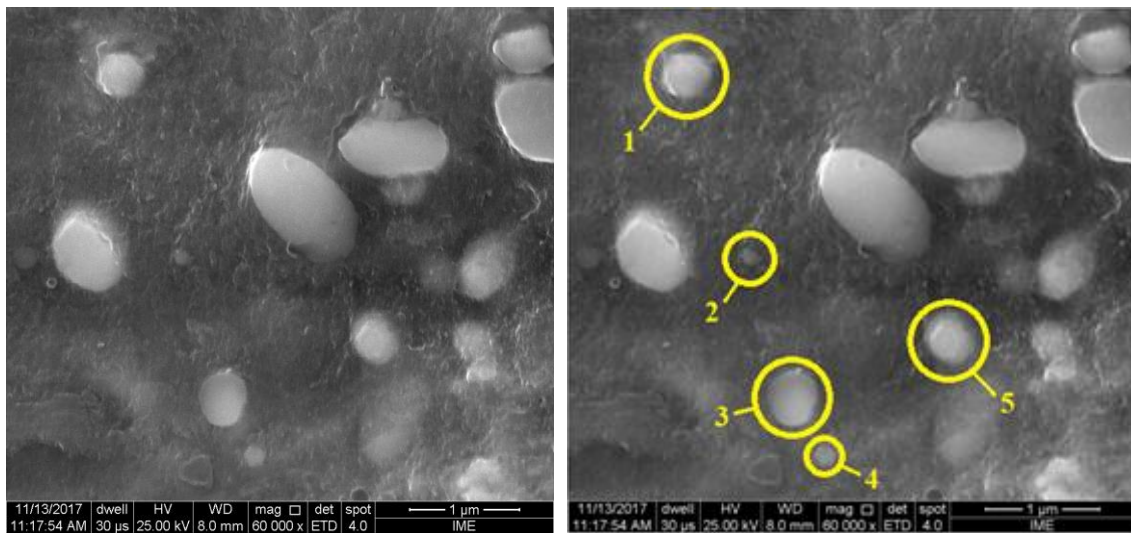


Figura 4.24 - (a) Imagem obtida por MEV-FEG. Amostra: esfera; fluido: O_{100} ; $t = 3h$.
Ampliação = 60000x. (b) Seleção de partículas para dimensionamento.

Tabela 4.25: Diâmetros de partículas visualizadas por MEV(FEG).

Nº da partícula	Diâmetro [nm]
1	430
2	120
3	440
4	200
5	400

Podem ser visualizadas partículas de diferentes geometrias, incluindo partículas circulares com diâmetros variando entre 120nm e 430nm. Conforme apresentado no Capítulo 2, sabe-se que as partículas de desgaste podem adquirir uma geometria esférica se permanecerem aprisionadas entre os corpos em contato, continuando a sofrer esforços mecânicos. (BHUSHAN, 2013) Portanto, essa é a possível explicação para a presença dessas partículas na superfície analisada.

A imagem 4.25 foi obtida de esfera ensaiada com óleo O₁₀₀A com um tempo de duração de 3h. Podem ser observadas partículas de geometria aproximadamente circular e tamanhos variados. Algumas partículas com essas características foram selecionadas para dimensionamento (Figura 4.26); os diâmetros são listados na Tabela 4.26.

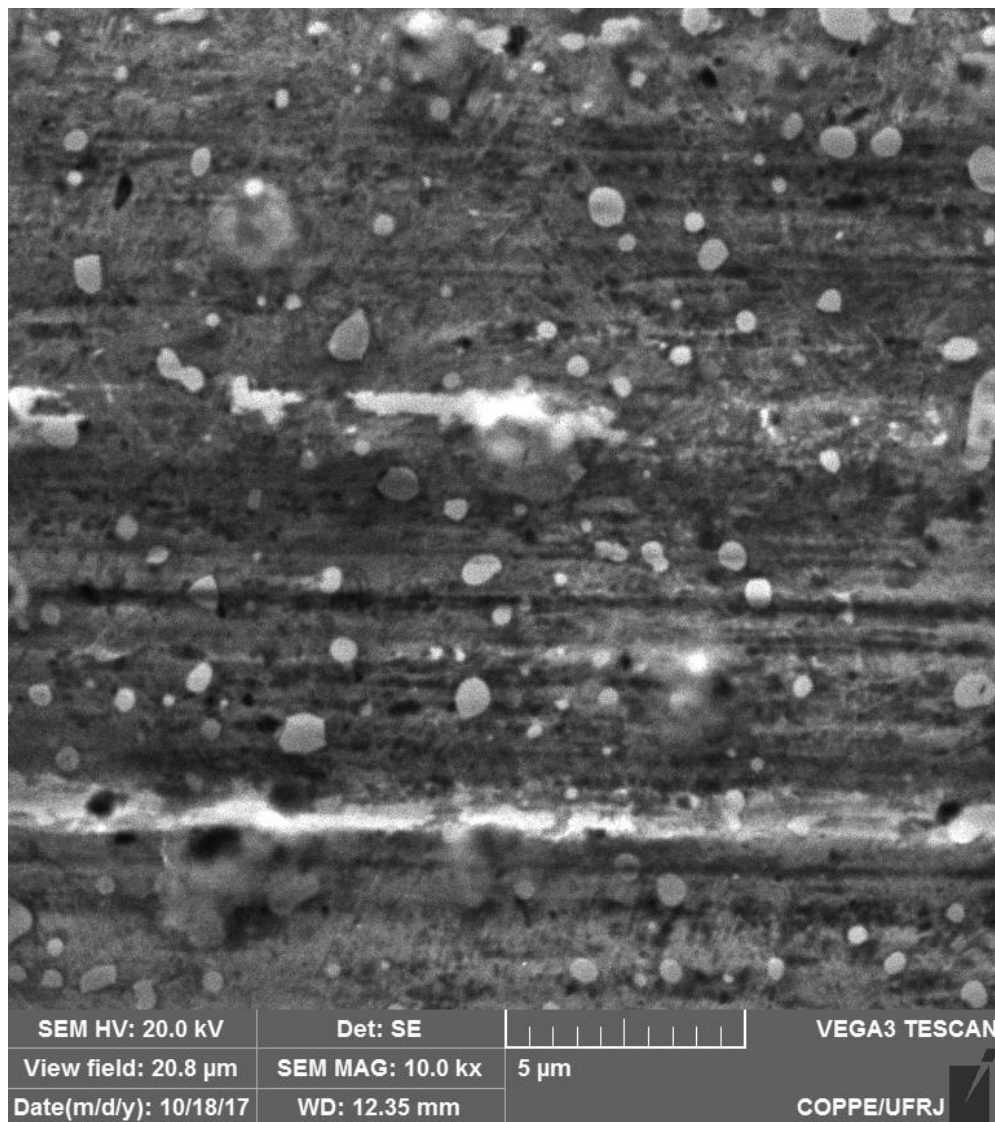


Figura 4.25 - Imagem obtida por MEV. Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

Ampliação: 10000x.

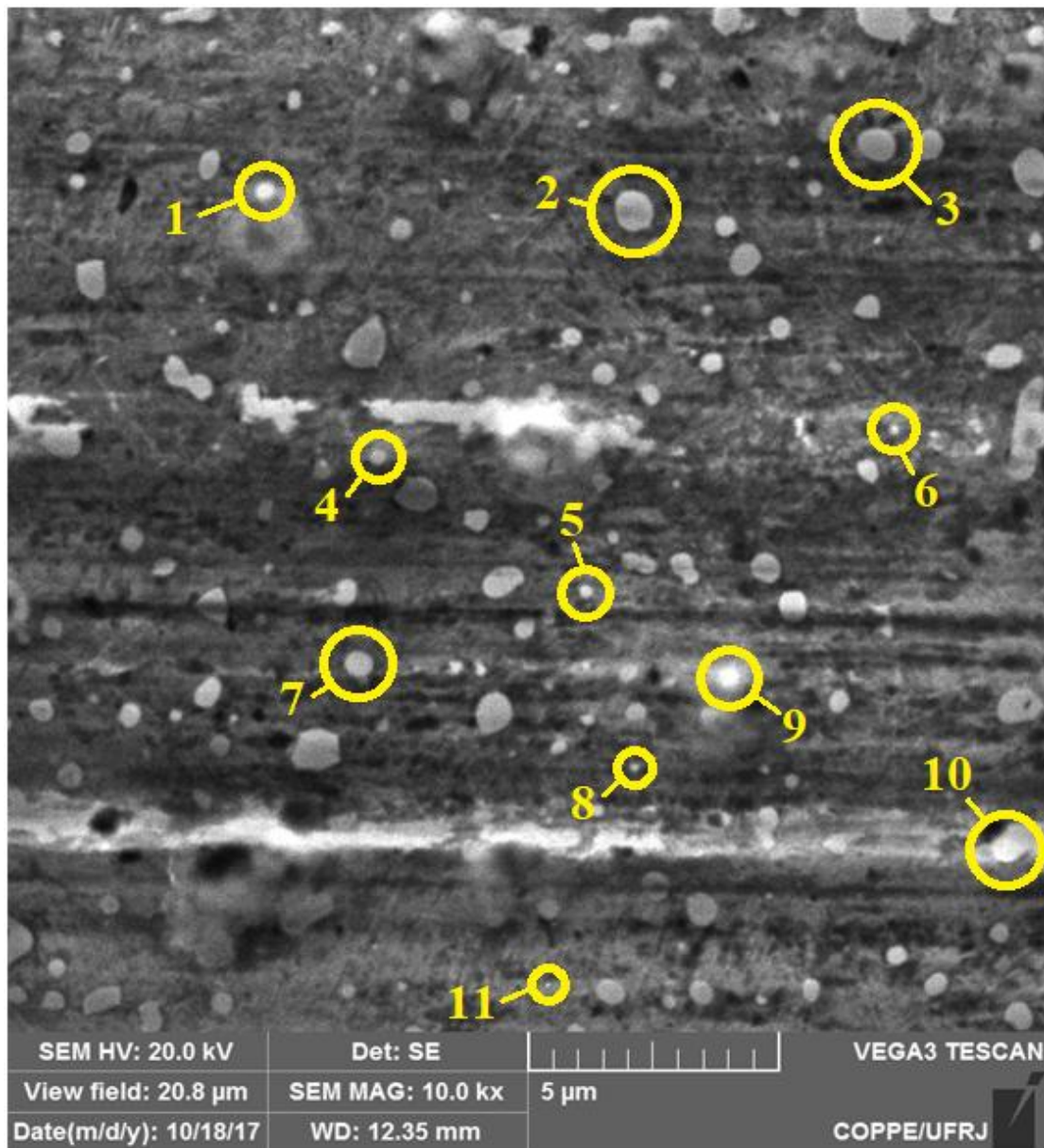


Figura 4.26 - Seleção de partículas da Figura 4.25 para dimensionamento.

Tabela 4.26 - Diâmetros de partículas visualizadas por MEV.

Nº da partícula	Diâmetro [nm]
1	375
2	770
3	775
4	325
5	250
6	175
7	575
8	165
9	425
10	525
11	75

Algumas imagens de MEV foram aproveitadas para análise química elementar mediante EDS em regiões ou pontos específicos das superfícies desgastadas. Foram utilizadas imagens obtidas por MEV-FEG, com uma melhor qualidade de imagem para grandes aumentos. Foram priorizadas as amostras com maior possibilidade de presença de partículas sintetizadas pelo aditivo: esferas submetidas a ensaios com óleo O₁₀₀A por um tempo de 3h.

A Figura 4.27 apresenta uma imagem obtida por MEV-FEG de uma área de uma amostra esférica e seu respectivo espectro de EDS. A área foi selecionada de modo a abranger uma boa quantidade de partículas. O espectro permite identificar a presença de ferro em grande quantidade (73,50%), carbono em quantidade intermediária (24,89%) e cromo em baixa quantidade (1,61%), conforme apresentado na Tabela 4.27. A Figura 4.28 apresenta outra imagem de MEV-FEG e seu espectro EDS, dessa vez para uma única partícula depositada sobre a superfície. Essa análise apresenta porcentagens muito parecidas com a análise anterior: 70,33% de ferro, 27,51% de carbono e 2,16% de cromo (Tabela 4.28). Dessa maneira, as análises de EDS foram realizadas tanto em áreas grandes (cobrindo uma grande quantidade de partículas) quanto em áreas pequenas (cobrindo apenas uma partícula) das imagens. Os resultados apresentaram o mesmo padrão: uma elevada quantidade de ferro, uma quantidade intermediária de carbono, e uma pequena quantidade de cromo. Como esperava-se que as partículas provenientes do aditivo estivessem presentes em pequena quantidade sobre a superfície, e que contivessem uma elevada porcentagem de carbono, conclui-se que o EDS não permitiu identificar tais partículas.

Portanto, observando-se as imagens de MEV, constata-se uma grande semelhança entre os resultados dos ensaios sem aditivo e com aditivo. As partículas aderidas à superfície das amostras são semelhantes em termos de geometria e tamanho, sendo possivelmente partículas de desgaste produzidas durante os ensaios e aderidas às superfícies. As análises de EDS em amostras ensaiadas com aditivo foram realizadas em regiões abrangendo muitas partículas e em partículas isoladas; os espectros não apresentaram nenhuma diferença significativa, de modo que não foi possível assegurar a presença de partículas sintetizadas pelo aditivo nas imagens analisadas.

Outros resultados de MEV/EDS são apresentados no Apêndice III.

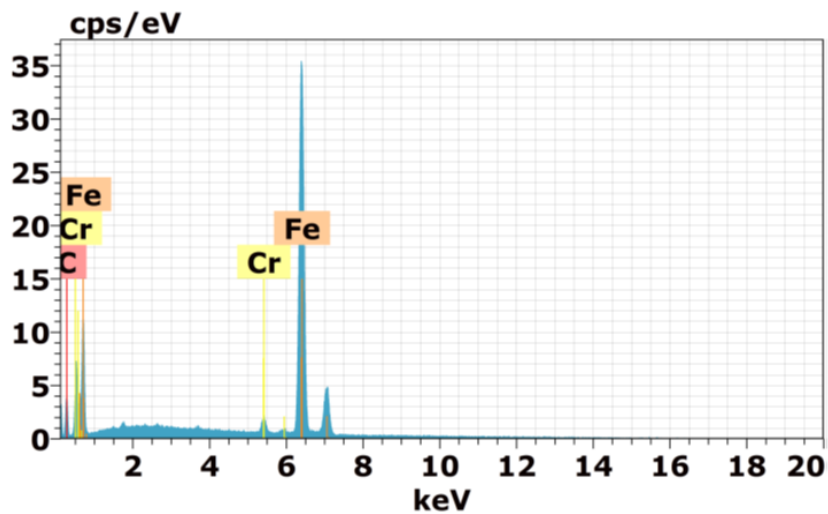
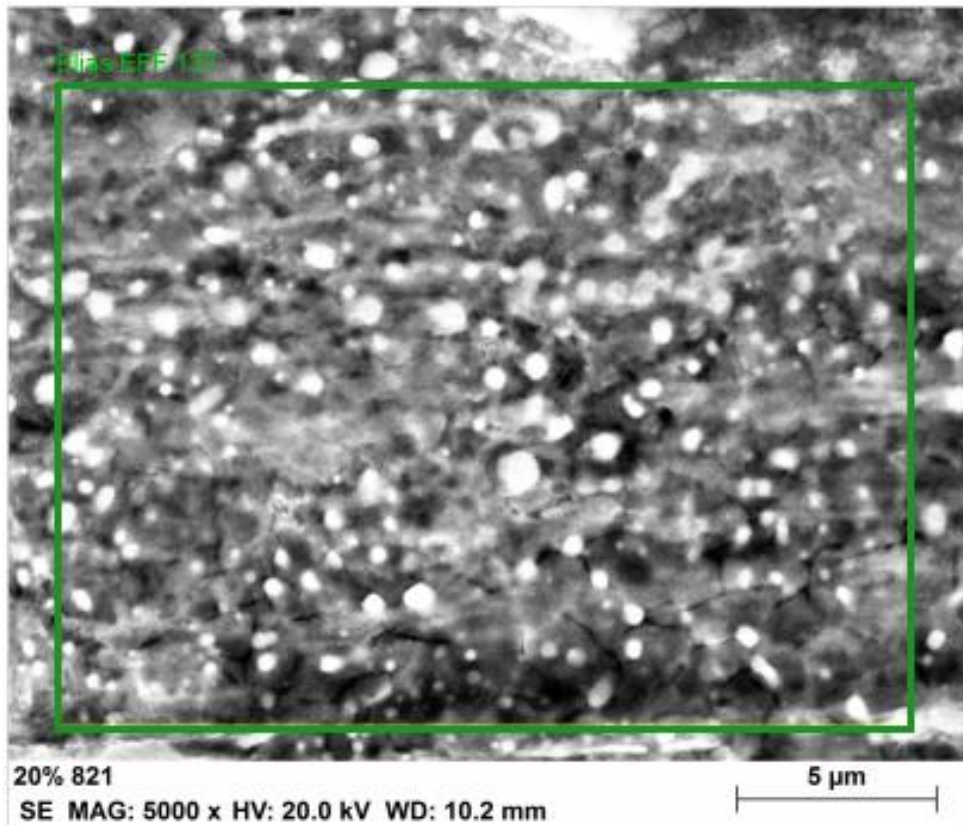


Figura 4.27 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV-FEG; (b) espectro EDS.

Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

Tabela 4.27 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada.

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	6.56	6.66	24.89	1.13
Cr	24	K-series	1.84	1.87	1.61	0.08
Fe	26	K-series	90.10	91.47	73.50	2.43
Total:			98.51	100.00	100.00	

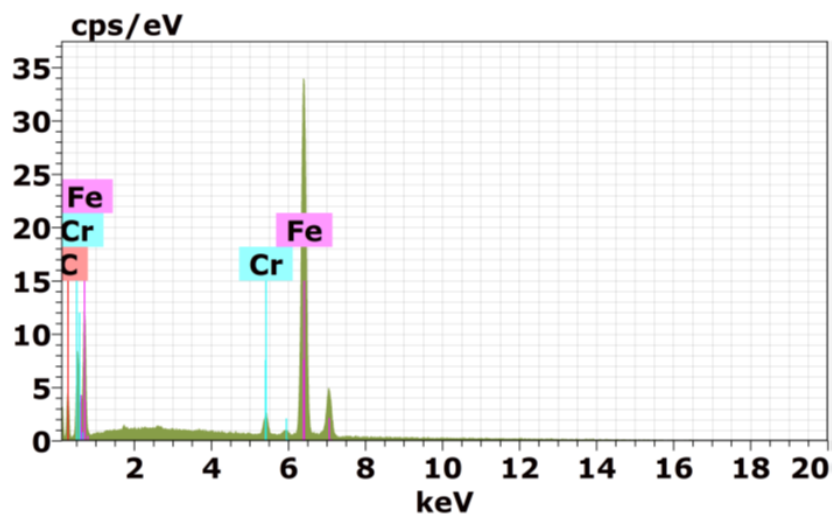
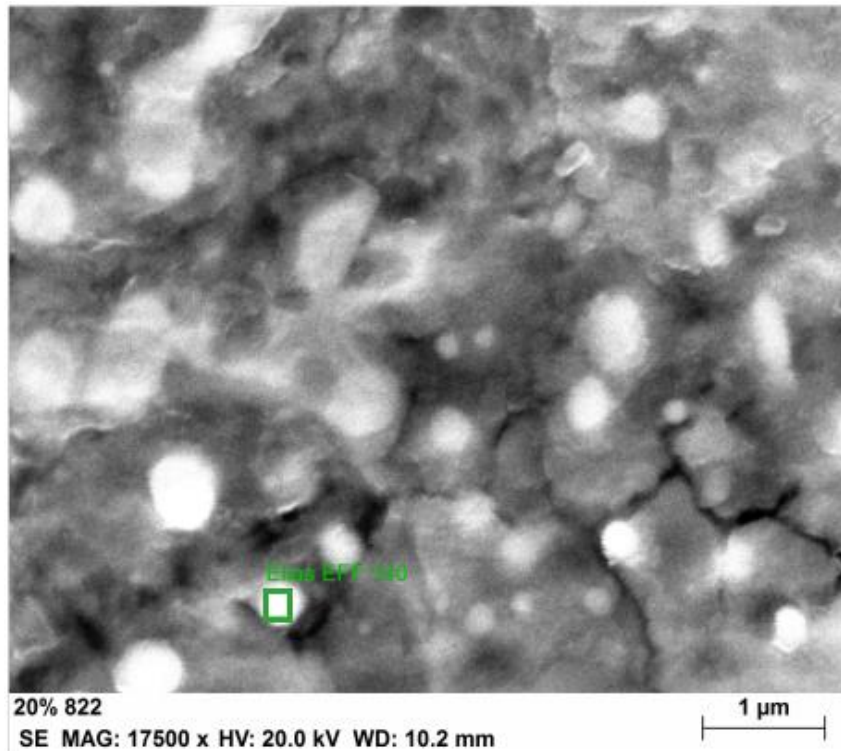


Figura 4.28 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV-FEG; (b) espectro EDS.

Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

Tabela 4.28 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada.

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	7.23	7.56	27.51	1.21
Cr	24	K-series	2.46	2.57	2.16	0.10
Fe	26	K-series	85.94	89.87	70.33	2.32
Total:			95.63	100.00	100.00	

4.2.2 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman foi adotada para tentar identificar produtos provenientes do aditivo depositados nas superfícies desgastadas das amostras. Como os melhores resultados com aditivo foram obtidos nos ensaios de configuração 4E e com o óleo de maior viscosidade, as esferas utilizadas nestes ensaios foram selecionadas para tentar localizar algum indício de partículas derivadas do aditivo sobre a superfície. Desta maneira, foram comparados os espectros Raman de esferas ensaiadas com óleos O₁₀₀ e O₁₀₀A. As figuras a seguir apresentam alguns destes espectros, para ensaios de 3h de duração com óleos O₁₀₀ (Figura 4.29) e O₁₀₀A (Figuras 4.30 e 4.31), respectivamente.

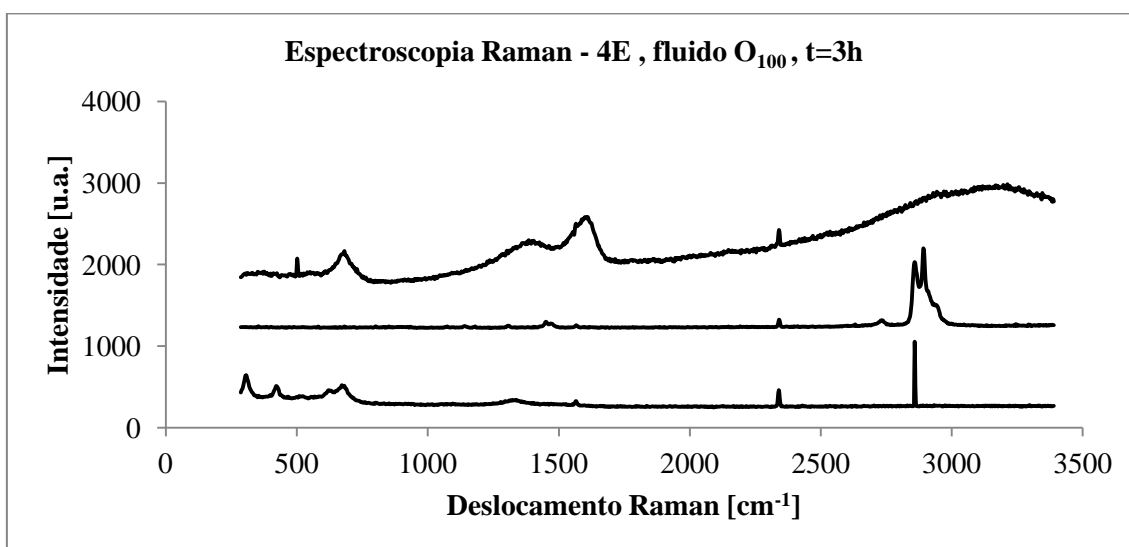


Figura 4.29 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀; t = 3h.

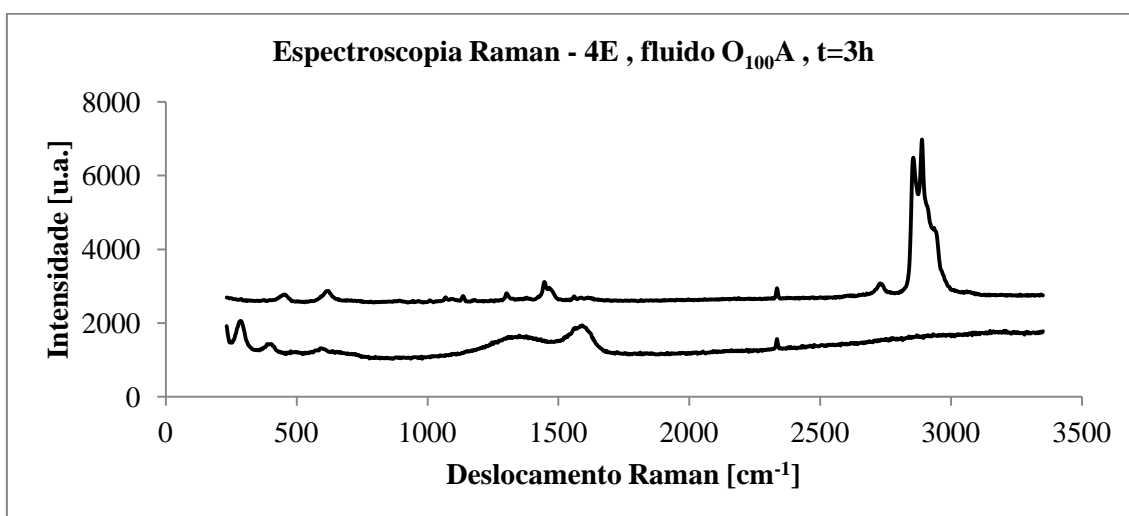


Figura 4.30 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

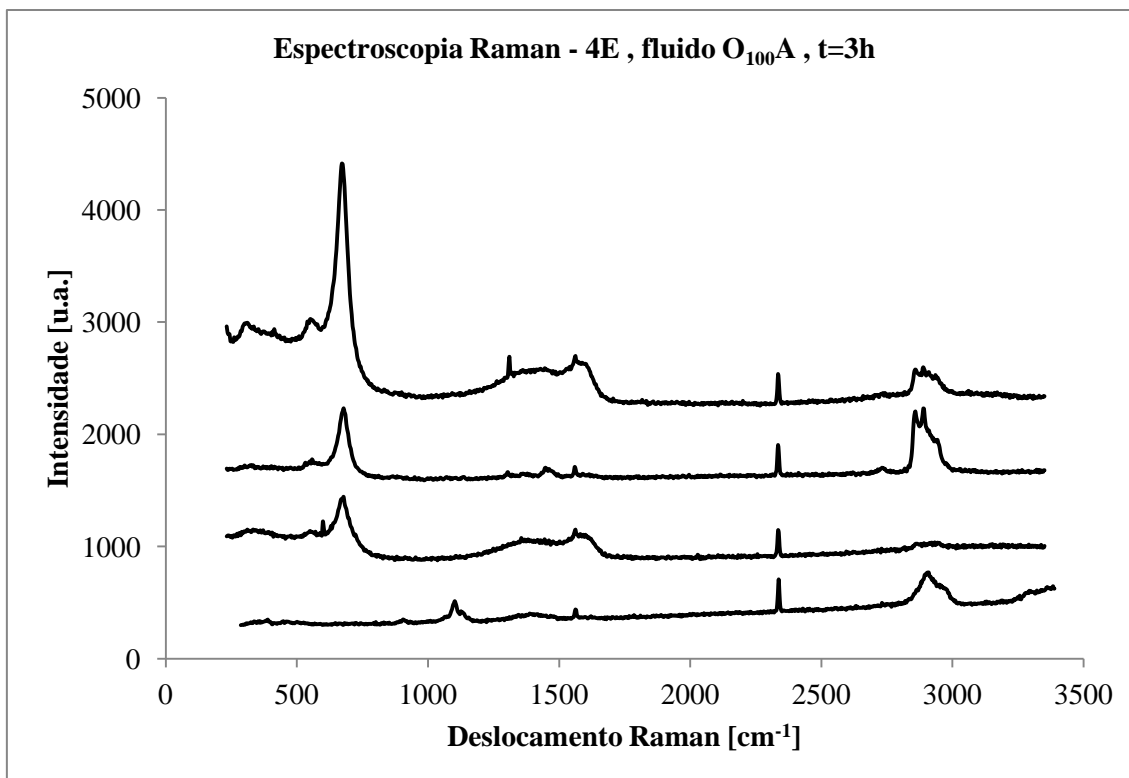


Figura 4.31 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; óleo = O₁₀₀A; t = 3h.

A primeira informação que pode ser retirada destes espectros é a inexistência das bandas G e 2D do grafeno, com números de onda, respectivamente, de 1580 e 2680 cm^{-1} (ver Figura 2.17). Desta maneira, conclui-se que não foi encontrado grafeno nas regiões analisadas.

Alguns desses espectros obtidos experimentalmente foram selecionados para análises mais detalhadas. Em cada uma delas, são indicados os números de onda das bandas de destaque, os compostos químicos aos quais as bandas estão associadas, os valores de referência e o tipo de vibração. Os dados de referência, em sua maioria, foram extraídos do banco de dados online do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), disponível em <https://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser/>. Outras fontes usadas como referência são indicadas nas tabelas que acompanham os espectros.

Para o óleo O₁₀₀, espectros da Figura 4.29 foram selecionados para estudo. Essas análises são apresentadas nas Figuras 4.32 – 4.34. As Tabelas 4.29 – 4.31 listam os números de onda de destaque nesses espectros.

De modo semelhante, para o óleo O₁₀₀A, foi analisado um espectro da Figura 4.30, conforme apresentado nas Figuras 4.35 – 4.36 e nas Tabelas 4.32 – 4.33.

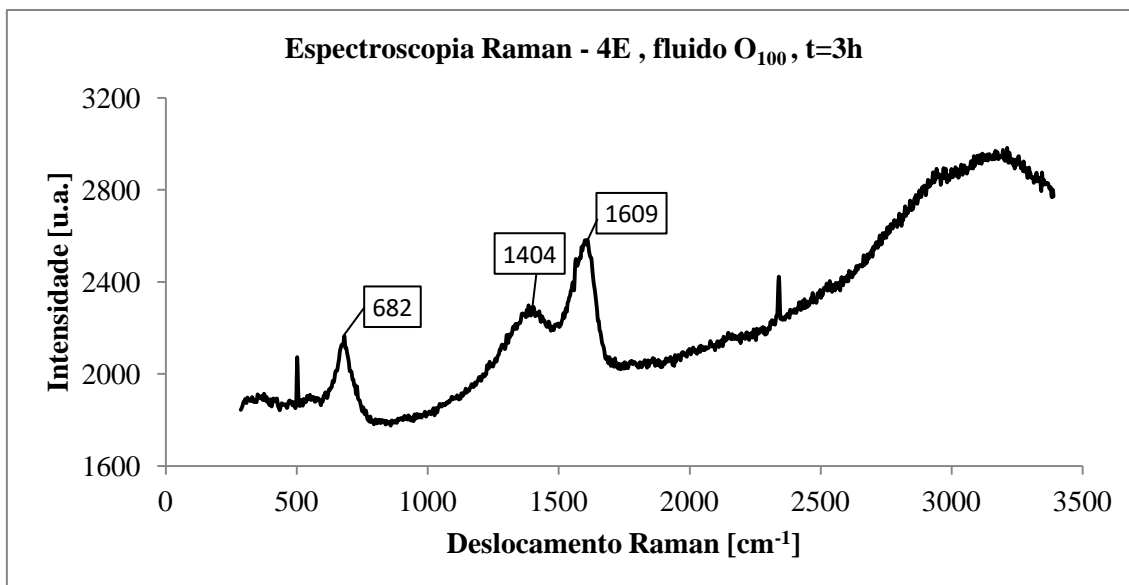


Figura 4.32 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀; t = 3h.

Tabela 4.29 - Bandas em destaque no espectro Raman - O₁₀₀, 3h.

$\omega_{\text{EXP}} [\text{cm}^{-1}]$	Composto Químico	$\omega_{\text{REF}} [\text{cm}^{-1}]$	Tipo
682	anel aromático	673	Flexão CH
1404	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1609	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento

⁽¹⁾ Referência: CASIRAGHI *et al.*, 2005.

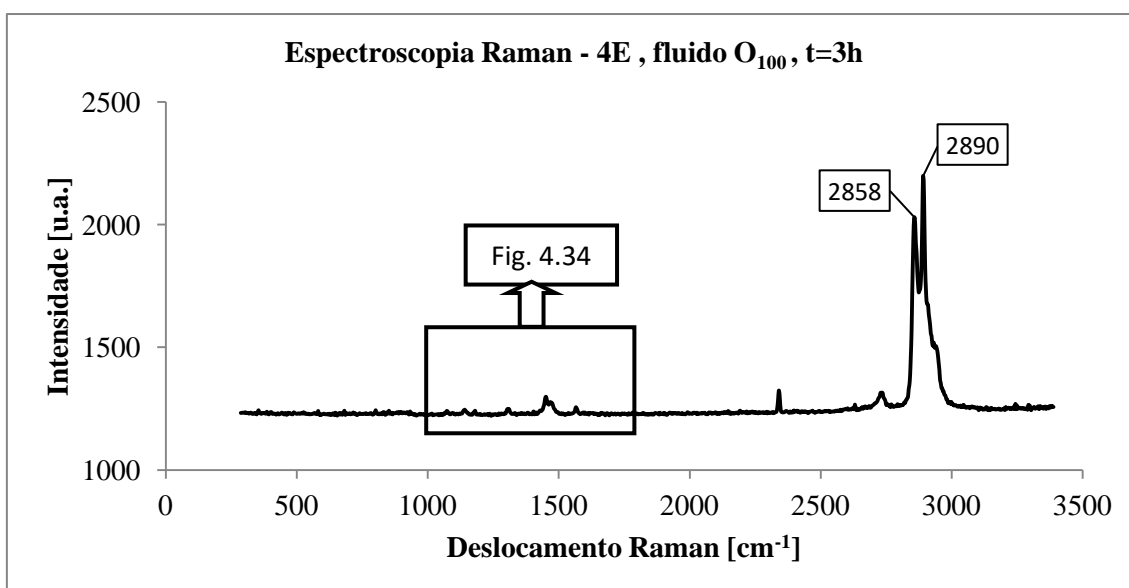


Figura 4.33 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀; t = 3h.

Tabela 4.30 - Bandas em destaque no espectro Raman - O₁₀₀, 3h.

ω_{EXP} [cm ⁻¹]	Composto Químico	ω_{REF} [cm ⁻¹]	Tipo
2858	CH _n	–	Estiramento CH
2890	CH _n	–	Estiramento CH

A região destacada (entre os números de onda 1000cm⁻¹ e 1800cm⁻¹) é analisada na Figura 4.34.

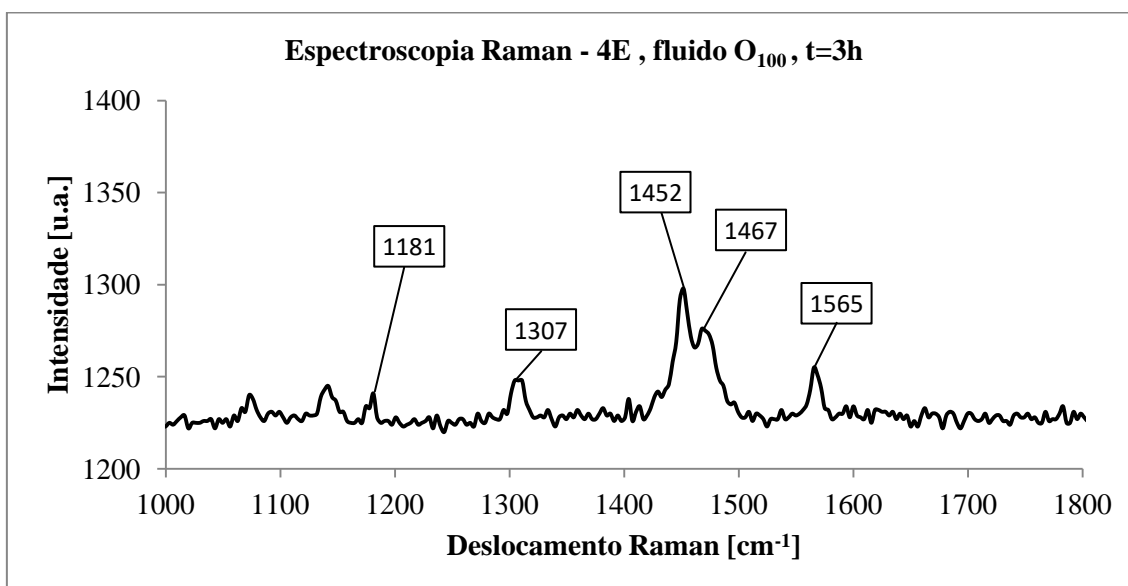


Figura 4.34 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀; t = 3h.

Tabela 4.31 - Bandas em destaque no espectro Raman - O₁₀₀, 3h.

ω_{EXP} [cm ⁻¹]	Composto Químico	ω_{REF} [cm ⁻¹]	Tipo
1181	anel aromático	1178	Flexão CH
1307	anel aromático	1310	Estiramento do anel
1452	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1467	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1565	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento

⁽¹⁾ Referência: CASIRAGHI *et al.*, 2005.

A partir dos espectros apresentados nas Figuras 4.32 – 4.34, verifica-se a presença de anéis aromáticos, carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) e hidrocarbonetos (CH_n) nas superfícies de desgaste das amostras ensaiadas com óleo O₁₀₀.

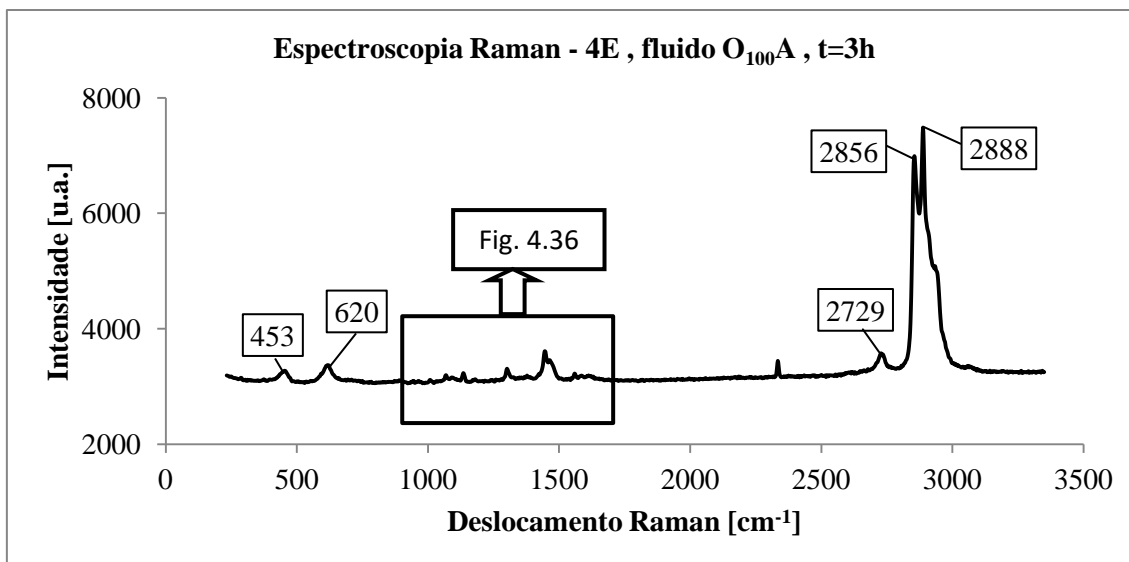


Figura 4.35 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O_{100A} ; $t = 3h$.

Tabela 4.32 - Bandas em destaque no espectro Raman - O_{100A} , 3h.

ω_{EXP} [cm^{-1}]	Composto Químico	ω_{REF} [cm^{-1}]	Tipo
453	CH_2Fe	452	Balanço CH_2
620	CH_2Fe	623,9	Estiramento FeC
2856	CH_n	-	Estiramento CH
2888	CH_n	-	Estiramento CH

A região destacada no espectro (entre os números de onda $900cm^{-1}$ e $1700cm^{-1}$) é analisada na Figura 4.36.

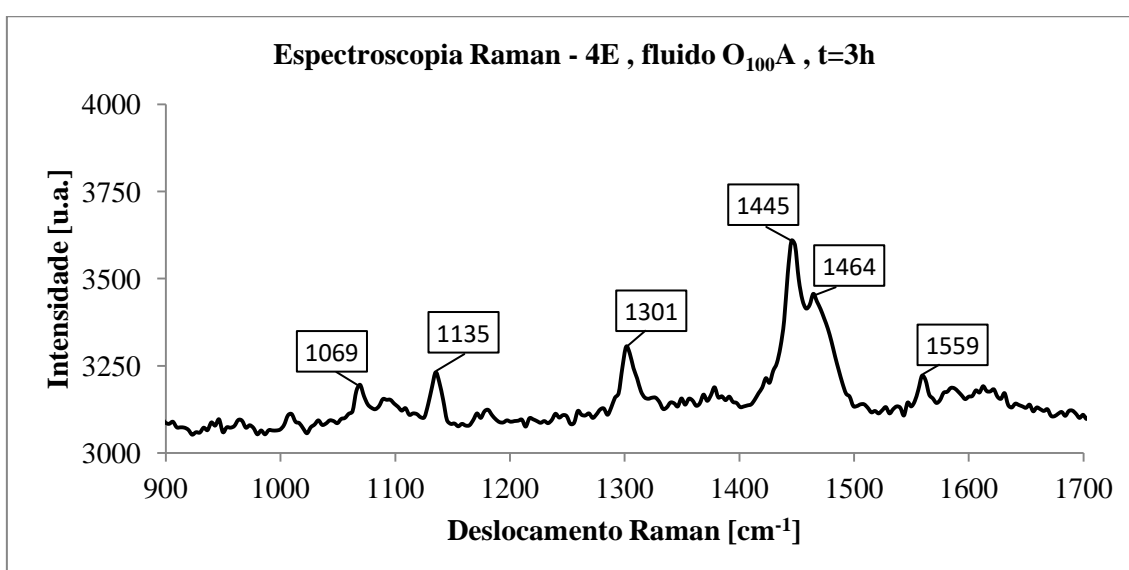


Figura 4.36 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O_{100A} ; $t = 3h$.

Tabela 4.33 - Bandas em destaque no espectro Raman - O₁₀₀A, 3h.

ω_{EXP} [cm ⁻¹]	Composto Químico	ω_{REF} [cm ⁻¹]	Tipo
1069	ciclopropano	1070	Balanço CH ₂
1135	C-H (possivelmente)	-	-
1301	anel aromático	1310	Estiramento do anel
1445	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1464	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1559	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento

⁽¹⁾ Referência: CASIRAGHI *et al.*, 2005.

Dessa maneira, para o óleo O₁₀₀A foram encontrados majoritariamente os mesmos compostos que para o óleo O₁₀₀ (anéis aromáticos, a-C:H e CH_n); os outros compostos apresentaram sinais de baixa intensidade, de modo que não se pode concluir sobre a presença de compostos provenientes do aditivo.

Destaca-se que os espectros das amostras ensaiadas com óleo O₁₀₀A, que apresentaram os melhores resultados tribológicos, não indicaram nenhuma presença significativa de compostos especificamente relacionados ao uso do aditivo. Desta maneira, a espectroscopia Raman não forneceu resultados conclusivos sobre a eventual presença de partículas derivadas do aditivo.

Os resultados das análises dos espectros Raman para as amostras esféricas ensaiadas por 3h com os óleos O₁₀₀ e O₁₀₀A são resumidos, respectivamente, nas Tabelas 4.34 e 4.35.

Portanto, espectroscopia Raman foi empregada para verificar as estruturas químicas presentes. O espectro Raman de grafeno é bem conhecido (bandas G e 2D na Figura 2.17), e imediatamente verificou-se que tal espectro não foi encontrado em nenhuma análise, indicando a inexistência de grafeno nas superfícies analisadas.

Um estudo mais detalhado dos espectros indica uma presença significativa de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Compostos derivados de ferro também foram identificados nos espectros das amostras esféricas, sendo possivelmente derivados do ferro originalmente presente na superfície das esferas.

Conclui-se que a espectroscopia Raman não localizou estruturas químicas especificamente relacionadas ao aditivo, ou seja, esta técnica não encontrou indícios de partículas sintetizadas pelo aditivo durante os ensaios de desgaste avaliados.

Outros resultados de espectroscopia Raman são apresentados no Apêndice IV.

Tabela 4.34 - Bandas em destaque nos espectros Raman - esfera, O₁₀₀, 3h.

ω_{EXP} [cm ⁻¹]	Composto Químico	ω_{REF} [cm ⁻¹]	Tipo
682	anel aromático	673	Flexão CH
1181	anel aromático	1178	Flexão CH
1307	anel aromático	1310	Estiramento do anel
1404	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1452	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1467	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1565	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1609	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
2858	CH _n	–	Estiramento CH
2890	CH _n	–	Estiramento CH

⁽¹⁾ Referência: CASIRAGHI *et al.*, 2005.

Tabela 4.35 - Bandas em destaque nos espectros Raman - esfera, O_{100A}, 3h.

ω_{EXP} [cm ⁻¹]	Composto Químico	ω_{REF} [cm ⁻¹]	Tipo
453	CH ₂ Fe	452	Balanço CH ₂
620	CH ₂ Fe	623,9	Estiramento FeC
1069	ciclopropano	1070	Balanço CH ₂
1135	C-H (possivelmente)	–	–
1301	anel aromático	1310	Estiramento do anel
1445	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1464	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1559	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
2856	CH _n	–	Estiramento CH
2888	CH _n	–	Estiramento CH

⁽¹⁾ Referência: CASIRAGHI *et al.*, 2005.

4.2.3 - AFM

Outra técnica de caracterização utilizada foi o AFM, não apenas para a obtenção de imagens das superfícies desgastadas, mas também para visualizar, através das imagens de ângulo de fase, alguma eventual heterogeneidade química ao longo da região analisada, o que poderia ser um indicativo da presença de partículas sintetizadas depositadas na superfície.

A Figura 4.37 apresenta uma imagem de altura obtida por AFM para uma amostra esférica após ensaio com óleo O₁₀₀ por um tempo de 3 horas. Verifica-se a presença de partículas de geometria aproximadamente circular e tamanhos variados semelhantes às observadas por MEV. Como esta amostra foi ensaiada com óleo sem aditivo, deduz-se que essas são partículas de desgaste aderidas à superfície. A correspondente imagem de ângulo de fase é apresentada na Figura 4.38. Como esperado, ao longo de toda a imagem não há um contraste significativo de cores entre as partículas e a superfície (exceto nos casos em que houve variação expressiva de altura, sem ser possível associar esse contraste à heterogeneidade de composição química), reforçando a ideia de que são partículas provenientes do desgaste que aderiram à superfície.

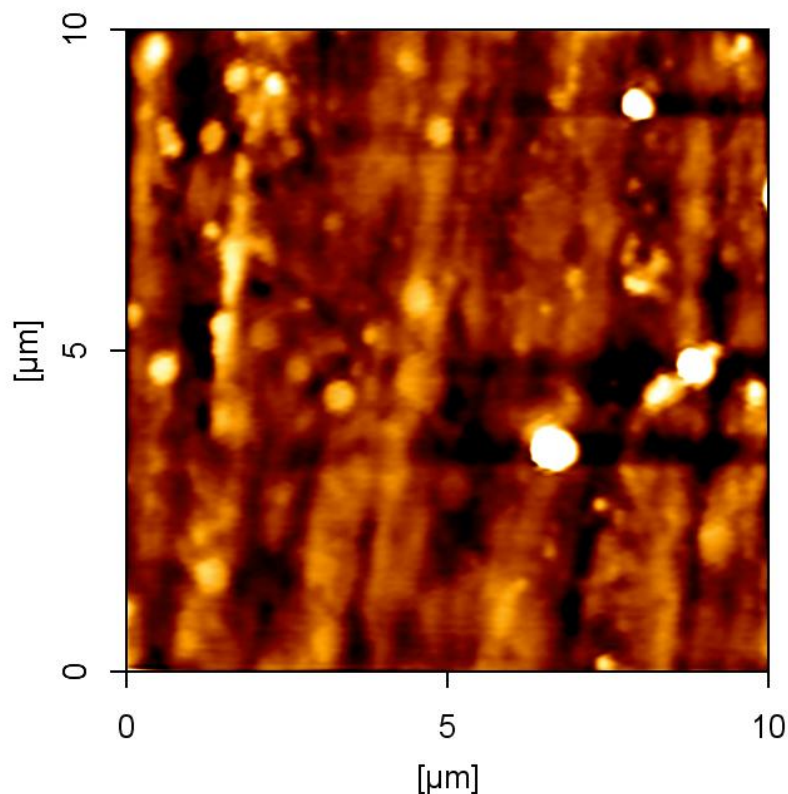


Figura 4.37 - Imagem de altura (AFM). Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀; t = 3h.

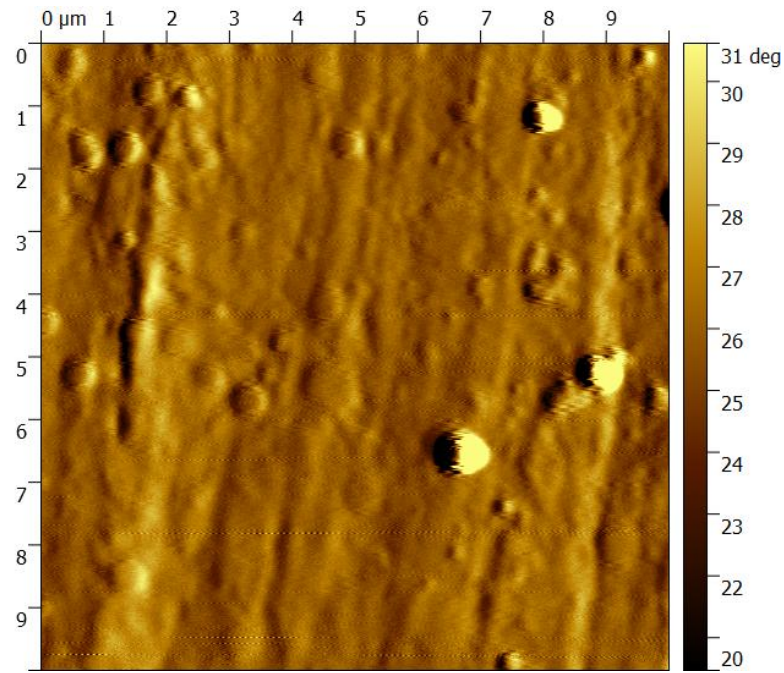


Figura 4.38 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀; t = 3h.

A Figura 4.39 apresenta uma imagem de altura obtida por AFM para uma amostra esférica ensaiada com óleo O_{100A} por um tempo de 3 horas.

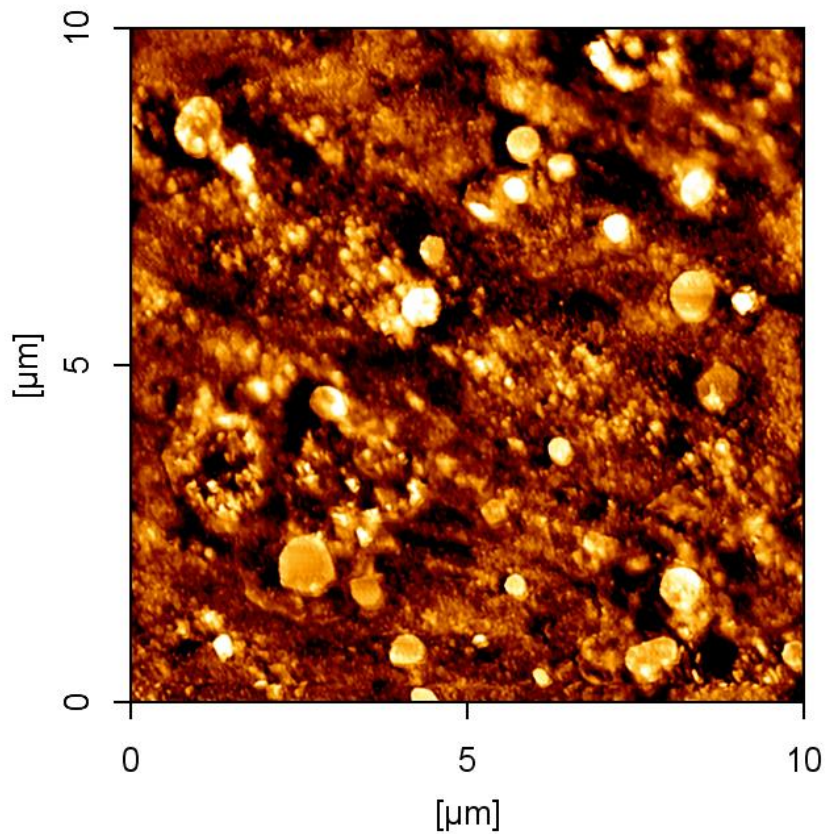


Figura 4.39 - Imagem de altura (AFM). Amostra: esfera; fluido: O_{100A}; t = 3h.

Nesta imagem também se verifica a existência de partículas de geometria aproximadamente circular e tamanhos variados, semelhantes às aquelas observadas por MEV. No entanto, apenas as imagens de altura não permitem determinar se estas são partículas sintetizadas pelo aditivo ou se são provenientes do desgaste. A imagem de ângulo de fase (Figura 4.40) não apresenta um contraste de cores representativo de diferenças de composição química, o que indica que provavelmente estas partículas são provenientes do desgaste da superfície, e não por alguma síntese promovida pelo aditivo.

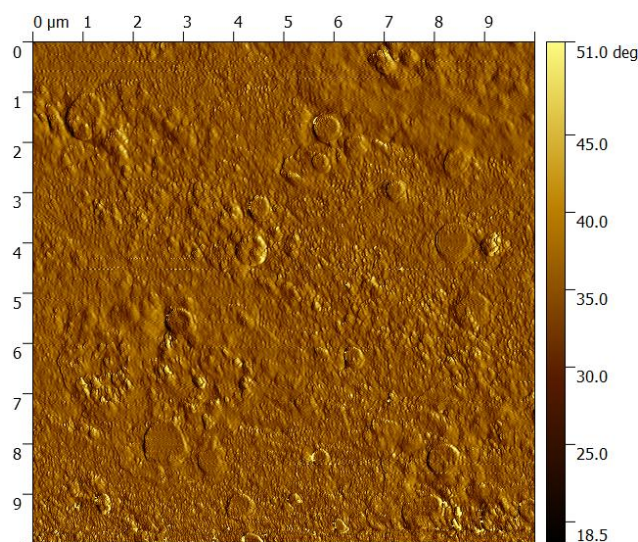


Figura 4.40 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

Resultados semelhantes são observados nas Figuras 4.41 e 4.42, que apresentam, respectivamente, as imagens de altura e ângulo de fase da superfície desgastada de outra amostra esférica após ensaio de 3h de duração com óleo O₁₀₀A.

Portanto, as imagens de altura obtidas por AFM reafirmam os resultados de MEV a respeito do tamanho e da geometria das partículas. No entanto, os resultados de ângulo de fase não indicam nenhuma diferença significativa de composição química entre as partículas visualizadas e a superfície sobre a qual estão depositadas. Algumas variações foram observadas, porém coincidindo com os casos em que houve variação expressiva de altura, sem ser possível associá-las à heterogeneidade de composição química. Desta maneira, os resultados de AFM reforçam a ideia de que as partículas visualizadas não foram sintetizadas durante o ensaio, se tratando, portanto, de partículas de desgaste.

Outros resultados de AFM são apresentados no Apêndice V.

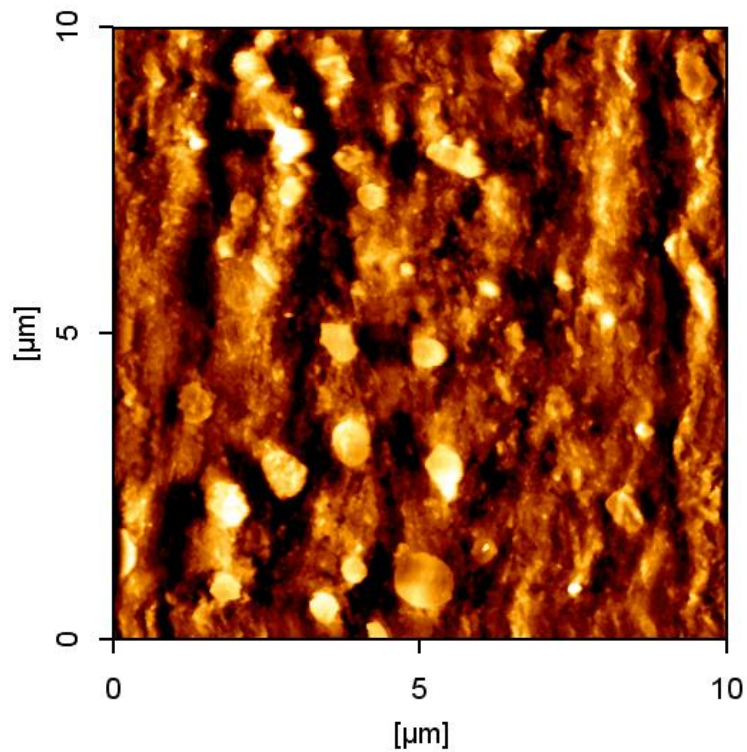


Figura 4.41 - Imagem de altura (AFM). Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

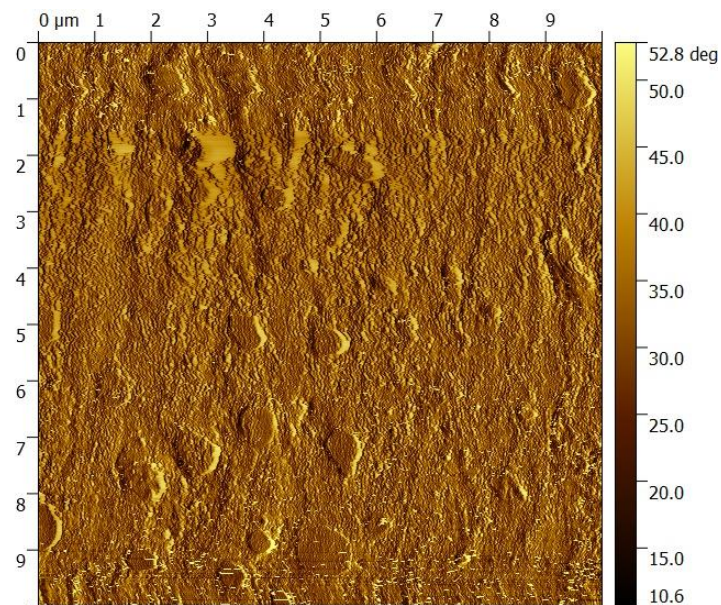


Figura 4.42 - Imagem de ângulo de fase (AFM). Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

Desta maneira, apesar dos bons resultados tribológicos do aditivo sob determinadas condições (pressão de contato mais elevada e óleo mineral de maior viscosidade, criando condições de regime de lubrificação parcial), os resultados de caracterização obtidos não foram conclusivos com relação à detecção de partículas sintetizadas pelo aditivo.

5. Conclusões

O uso de lubrificantes tem como finalidade proteger as superfícies de materiais contra o atrito e o desgaste. Uma característica fundamental dos óleos lubrificantes é sua viscosidade, que precisa ter um valor mínimo que assegure uma separação entre as superfícies, mas não pode ser muito elevada para não aumentar as perdas de energia pelo atrito e pelo aquecimento do óleo. Aditivos de óleos lubrificantes vem sendo desenvolvidos para assegurarem uma baixa viscosidade à mistura, sem comprometer, no entanto, a lubrificação no contato.

Os aditivos são de diversos tipos, cada um para uma determinada finalidade. Neste trabalho, um aditivo foi estudado mediante experimentos tribológicos, para a verificação dos seus efeitos sobre o coeficiente de atrito, o desgaste e a rugosidade dos materiais em contato, e técnicas de caracterização de nanomateriais, para uma análise mais detalhada das superfícies dos materiais após os ensaios, como forma de compreender melhor o seu funcionamento. Hipoteticamente, durante o processo de desgaste o aditivo promove uma síntese *in-situ* de nanopartículas, que agem sobre as superfícies de modo a reduzir a rugosidade superficial e o atrito. Como o tempo de ensaio é um fator importante no processo de síntese, foram escolhidos 2 tempos de ensaio acima daquele da 1h de ensaio prevista em norma; neste caso, foram adotados 2h e 3h. Ressalta-se que ensaios preliminares com 1h de duração não apresentaram nenhum resultado significativo com o uso do aditivo, ressaltando a importância de tempos maiores de ensaio.

O aditivo foi misturado a dois óleos minerais distintos, de viscosidade cinemática 107cSt e 27cSt à temperatura de 40°C. Para esses óleos em sua forma pura, foram adotadas as siglas O₁₀₀ e O₂₅, respectivamente; para os óleos com aditivo, O₁₀₀A e O₂₅A. Duas configurações de geometria foram empregadas nos experimentos tribológicos, de modo a estudar os efeitos do aditivo sob diferentes pressões de contato: 4 esferas (4E), com pressão de contato de 3,45GPa, e pino-disco (PD), com pressão de contato de 10,49MPa). Para os ensaios tribológicos, foram verificados os resultados de desgaste, coeficiente de atrito e rugosidade. Como técnicas de caracterização de nanomateriais, foram utilizados MEV/EDS, Raman e AFM, para uma análise química e de topografia das superfícies ensaiadas.

Destaca-se, inicialmente, que o uso do aditivo promoveu uma redução da rugosidade superficial em todos os ensaios: com os fluidos O₁₀₀A e O₂₅A, configurações 4E e PD, e com tempos de ensaio de 2h e de 3h. Desta maneira, comprovou-se o efeito de polimento superficial proporcionado pelo aditivo, efeito este associado à ação de partículas provenientes do aditivo sobre as superfícies das amostras.

Os ensaios tribológicos na configuração 4E foram realizados sob diferentes regimes de lubrificação. Para os fluidos O₁₀₀, O₁₀₀A, O₂₅ e O₂₅A, os valores de λ foram 1,61, 1,39, 0,71 e 0,67, respectivamente. Portanto, estiveram presentes o regime de lubrificação parcial ($1 \leq \lambda < 3$) nos ensaios com óleos O₁₀₀ e O₁₀₀A, e o regime de lubrificação limítrofe ($\lambda < 1$) nos ensaios com óleos O₂₅ e O₂₅A, sendo que os melhores resultados do aditivo (redução do desgaste, do coeficiente de atrito e da rugosidade) foram obtidos para o fluido O₁₀₀A, o de lubrificação parcial, que foi assumida como a ideal para o funcionamento do aditivo.

A interação entre as partículas sintetizadas pelo aditivo e as superfícies depende da relação entre o tamanho dessas partículas e a espessura de filme de lubrificante separando as superfícies. Para o fluido de maior viscosidade (O₁₀₀A), em que os ensaios na configuração 4E apresentaram redução do desgaste e do coeficiente de atrito, o tamanho das partículas sintetizadas parece ter sido adequado para interagir com a espessura de filme proporcionada pelo fluido, tendo como efeito uma suavização das superfícies com uma remoção mínima de material das rugosidades. Já para o fluido de menor viscosidade (O₂₅A), em que a espessura de filme é menor, as partículas de mesmo tamanho promoveriam uma maior remoção de material das superfícies. De fato, para os ensaios na configuração 4E com esse fluido, houve aumento do desgaste das amostras. O maior coeficiente de atrito constatado nesses ensaios pode ter sido devido ao aumento da adesão entre as superfícies. Esses efeitos foram observados tanto para 2 horas como para 3 horas de ensaio.

Na configuração PD, os mesmos resultados tribológicos foram obtidos para um tempo de ensaio de 3 horas. No entanto, com 2 horas de ensaio, foram observados aumento do desgaste e redução do coeficiente de atrito, sugerindo que o menor tempo de ensaio foi insuficiente para a estabilização dos efeitos do aditivo nesta configuração. Desta maneira, constatou-se a importância do tempo para a síntese de nanopartículas pelo aditivo.

As técnicas de caracterização de nanomateriais tiveram como prioridade as amostras esféricas ensaiadas com óleo O₁₀₀A por um tempo de duração de 3h, que

apresentaram os melhores resultados tribológicos. Através das microscopias MEV e AFM, foram obtidas imagens apresentando inúmeras partículas aproximadamente esféricas e de diferentes tamanhos (desde a escala micrométrica até a nanométrica) depositadas sobre as superfícies. Sabe-se, no entanto, que partículas geradas pelo desgaste também podem apresentar uma geometria circular sob determinadas condições (se permanecerem aprisionadas entre as superfícies em contato). Portanto, análises químicas foram empregadas para complementar os estudos das superfícies após os ensaios.

O EDS foi utilizado em conjunto com MEV para se verificar as porcentagens dos elementos químicos presentes nas superfícies após os ensaios. Essa técnica foi empregada tanto em áreas grandes, abrangendo várias partículas, como em áreas pequenas, em partículas individuais. Em ambos os casos, constatou-se uma grande quantidade de ferro, uma quantidade intermediária de carbono e uma pequena quantidade de cromo nas regiões analisadas. Como esperava-se que os espectros das partículas sintetizadas pelo aditivo apresentassem uma composição química distinta do restante da região analisada, com uma quantidade relativamente elevada de carbono, esta técnica não permitiu identificar partículas sintetizadas pelo aditivo nas superfícies.

No caso do AFM, para as imagens de altura obtidas, foram observadas imagens de ângulo de fase, que mostram sinais de heterogeneidade química através de contraste de cores. Dessa maneira, contrastes significativos entre partículas e superfície representariam diferenças de composição química que indicariam a presença de partículas sintetizadas aderidas à superfície. No entanto, essencialmente não foram observados tais contrastes, exceto para o caso de partículas grandes depositadas sobre a superfície, o que também promove uma mudança no ângulo de fase; desta maneira, o AFM não permitiu identificar com segurança a presença de partículas derivadas do aditivo.

Espectroscopia Raman também foi empregada para se verificar as estruturas químicas presentes nas superfícies das amostras após os ensaios. As bandas conhecidas do grafeno (bandas G e 2D, de números de onda 1580cm^{-1} e 2680cm^{-1} , respectivamente) não foram identificadas. Comparando-se os resultados de amostras ensaiadas com óleos sem aditivo e com aditivo, verificou-se uma semelhança entre os espectros, de modo que não foram encontrados dados referentes ao uso do aditivo. Carbono amorfo hidrogenado se destacou por demonstrar uma presença significativa nos espectros.

Portanto, o aditivo foi estudado através de ensaios tribológicos e técnicas de caracterização de nanomateriais. A partir destas, não foram encontradas evidências de partículas sintetizadas pelo aditivo aderidas às superfícies das amostras. No entanto, a redução de rugosidade superficial promovida pelo aditivo sugere a ação de partículas sobre as superfícies das amostras. Os resultados tribológicos demonstram que o desempenho do aditivo depende das condições de lubrificação, que devem assegurar um filme de lubrificante suficientemente espesso para que as partículas sintetizadas pelo aditivo possam agir adequadamente sobre as superfícies.

6. Referências Bibliográficas

- AGOSTINHO, O.L., RODRIGUES, A.C.S, LIRANI, J., **Tolerâncias, Ajustes, Desvios e Análise de Dimensões**, São Paulo, Edgard Blücher LTDA, 2013.
- AMER, M.S., **Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology**. 1ed. Dayton, RSC Publishing, 2010.
- API 1509, APPENDIX E, **API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils**. 2011.
- ASTM D2270, **Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C**. 1998.
- ASTM D4172-94, **Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method)**. 2000.
- ASTM G99-95a, **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**. 2000.
- BELLITTO, V., **Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale**. 1ed. Rijeka, Intech, 2012.
- BERMAN, D., DESHMUKH, S.A., SANKARANARAYANAN, S.K.R.S., ERDEMIR, A., SUMANT, A.V., "Using nanotechnology to fight friction and wear", **Science**, v. 348, n. 6239, pp. 1118-1122, 2015.
- BHUSHAN, B., **Principles and Applications of Tribology**. 2ed. Columbus, John Wiley and Sons, 2013.
- BHUSHAN, B., **Nanotribology and Nanomechanics - An Introduction**. 1ed. Berlin, Springer, 2005.

- CAO, G., **Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications**. 1 ed. London, Imperial College Press, 2004.
- CASIRAGHI, C., FERRARI, A., ROBERTSON, J., "Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons", **Physical Review B**, v. 72, n. 085401, pp. 1-14, 2005.
- CHATURVEDI, D., JAIN, P. MALIK, S. "Study of Nano Technology Based Solid Lubricant", **Search and Research**, v. 3, n. 3, pp. 31-31, 2012.
- DERNER, W.J., PFAFFENBERGER E.E., **Rolling Element Bearings, CRC Handbook of Lubrication (Theory and Practice of Tribology) - Volume II: Theory and Design**. E. Richard Booser, pp. 495-537, 1983.
- FEIN R.S., **Boundary Lubrication, CRC Handbook of Lubrication (Theory and Practice of Tribology) - Volume II: Theory and Design**. E. Richard Booser, pp. 49-68, 1983.
- GNECCO, E., MEYER, E., **Elements of Friction Theory and Nanotribology**. 1 ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2015.
- GOLDBART, O., SEDOVA, A., YAGDAROV, L., ROSENTSVEIG, R., SHUMALINSKY, D., LOBIK, L., WAGNER, H.D., TENNE, R., "Lubricating Medical Devices with Fullerene-Like Nanoparticles", **Tribol Lett**, n. 55, pp. 103-109, 2014.
- GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D., LYMAN, C., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J., **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3ed. New York, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003.
- HIRATA, A. "Nanolubricants and Applications - Nanotechnology in Solid Lubrication", **IEEE**, pp. 2386-2388, 2005.

HSU, S.M. "Nano-lubrication: concept and design", **Tribology International**, n. 37, pp. 537-545, 2004.

JIANG, G., LI, G., "Tribological behaviour of a novel fullerene complex", **Wear**, n.264, pp. 264-269, 2008.

KUMAR, C.S.S.R., **Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization**. 1ed. Berlin, Springer Berlin Heidelberg. 2012.

LEE, J., CHO, S., HWANG, Y., CHO, H.J., LEE, C., CHOI, Y., KU, B.C., LEE, H., LEE, B., KIM, D., KIM, S.H., "Application of fullerene-added nano-oil for lubrication enhancement in friction surfaces", **Tribology International**, n. 42, pp. 440-447, 2009.

LEE, K., HWANG, Y., CHEONG, S., KWON, L., KIM, S., LEE, J., "Performance evaluation of nano-lubricants of fullerene nanoparticles in refrigeration mineral oil", **Current Applied Physics**, n. 9, pp. 128-131, 2009.

LUDEMA, K.C., **Friction, Wear, Lubrication - A Textbook in Tribology**. 1ed. Boca Raton, CRC Press, 1996.

MOSLEH, M., SHIRVANI, K.A., "In-situ nanopolishing by nanolubricants for enhanced elastohydrodynamic lubrication", **Wear**, n. 301, pp. 137-143, 2013.

NIST, "NIST Chemistry WebBook". Disponível em:

<https://webbook.nist.gov/chemistry/vib-ser/>. Acesso em: 17 mar. 2018, 07:20:00.

PIEKOSZEWSKI, W., SZCZEREK, M., TUSZYNSKI, W., "The action of lubricants under extreme pressure conditions in a modified four-ball tester", **Wear**, n.249, p. 188-193, 2001.

PIRRO, D. M., WEBSTER, M., DASCHNER, E., **Lubrication Fundamentals**, 3ed. Boca Raton, CRC Press, 2016.

RAPOPORT, L., LESHCHINSKY, V., VOLOVIK, Y., LVOVSKY, M., NEPOMNYASHCHY, O., FELDMAN, Y., BIRO, R.P., TENNE, R., "Modification of contact surfaces by fullerene-like solid lubricant nanoparticles", **Surface and Coatings Technology**, n. 163-164, pp. 405-412, 2003.

RAPOPORT, L., FLEISCHER, N., TENNE, R., "Applications of WS₂ (MoS₂) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites", **Journal of Materials Chemistry**, n. 15, pp. 1782-1788, 2005.

RISTEIN, J., STIEF, R.T., LEY, L., BEYER, W., "A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion", **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, pp. 3836-3847, 1998.

SENATORE, A., AGOSTINO, V., PETRONE, V., CIAMBELLI, P., SARNO, M., "Graphene Oxide Nanosheets as Effective Friction Modifier for Oil Lubricant: Materials, Methods, and Tribological Results", **ISRN Tribology**, v.2013, 2013.

SHANKMAN, R. "In Situ Nanopolishing (ISN): A New Lubrication Paradigm Aimed at Permanent Surface Perfection". Disponível em: <http://www.tribonet.org/in-situ-nanopolishing-isn-a-new-lubrication-paradigm-aimed-at-permanent-surface-perfection/>. Acesso em: 10 mar. 2018, 13:20:00.

SHIGLEY, J.E., MISCHKE, C.R., BUDYNAS, R.G., **Mechanical Engineering Design**. 7ed. New York, The McGraw-Hill Companies Inc., 2004.

SHIZU, W., PING, H., **Principles of Tribology**. 1ed. Pequim, Tsinghua University Press, 2012.

SMITH G.T., 2001, **Industrial Metrology – Surface and Roundness**, Springer Verlag, 2001.

- SUNDEEP, D., EPHRAIM, S.D., SATISH, N. "Use of Nanotechnology in Reduction of Friction and Wear", **International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering Journal of Elasticity** v. 1, n. 8, Sep. 2014.
- VANDENABEELE, P., **Practical Raman Spectroscopy - An Introduction**. 1ed. West Sussex, John Wiley and Sons, 2013.
- WILLIAMSON J.B.P, **The shape of Surfaces, CRC Handbook of Lubrication (Theory and Practice of Tribology) - Volume II: Theory and Design**. E. Richard Booser, pp.3-30, 1983.
- WOYDT, M., WÄSCHE, R., "The history of the Stribeck curve and ball bearing steels: The role of Adolf Martens", **Wear**, n. 268, pp. 1542-1546, 2010.
- YAGDAROV, L., PETRONE, V., ROSENTSVEIG, R., FELDMAN, Y., TENNE, R., SENATORE, A., "Tribological studies of rhenium doped fullerene-like MoS₂ nanoparticles in boundary, mixed and elasto-hydrodynamic lubrication conditions", **Wear**, n. 297, pp. 1103-1110, 2013.
- ZHANG, L., ZHANG, L., ZHANG, J., XUE, P. HAO, W., SHEN, M., ZHENG, H., "In situ growth of three-dimensional graphene coatings on arbitrary-shaped micro/nano materials and its mechanism studies", **Carbon**, n. 92, pp. 84-95, 2015.
- ZHE, C., YUHONG, L., JIANBIN, L., "Tribological Properties of Few-layer Graphene Oxide Sheets as Oil-Based Lubricant Additives", **Chinese Journal of Mechanical Engineering**, v. 29, n. 2, pp. 439-444, 2016.

APÊNDICE I

Classificação API dos Óleos Básicos

A1.1 Índice de Viscosidade

O índice de viscosidade (IV) de um óleo lubrificante indica o quanto sua viscosidade cinemática se altera com variações de temperatura; quanto maior for o IV de um óleo, menor será a redução de sua viscosidade com o aumento da temperatura, por exemplo. O IV pode ser calculado pela da Equação A1.1 (ASTM D2270).

$$IV = 100 \frac{(L - U)}{(L - H)} \quad (A1.1)$$

O cálculo do IV de um óleo requer que seja conhecida sua viscosidade cinemática (em mm²/s ou cSt) às temperaturas de 40°C e de 100°C. A viscosidade a 40°C (v_{40}) corresponde a U. Já a viscosidade a 100°C (v_{100}) serve como referência para serem encontrados os valores de L e H. L é a viscosidade cinemática a 40°C de um óleo de IV=0 que, a 100°C, tem viscosidade cinemática v_{100} . H é a viscosidade cinemática a 40°C de um óleo de IV=100 que, a 100°C, tem viscosidade cinemática v_{100} . Os valores de L e H são tabelados, sendo dados em função de v_{100} (ASTM D2270).

A1.2 Classificação API dos Óleos Básicos

A definição de óleo básico envolve o conceito de estoque básico, que corresponde a todo componente lubrificante produzido por um único produtor e atendendo a determinadas especificações. O óleo básico é o estoque básico, ou mistura de estoques básicos, utilizado em um óleo API licenciado (API 1509).

Os óleos básicos podem ser classificados em cinco grupos de acordo com os seguintes critérios: porcentagem de saturados, teor de enxofre e índice de viscosidade. Os grupos são descritos a seguir, e suas características são listadas na Tabela A1.1.

Os óleos do Grupo I são óleos minerais com menos de 90% de saturados, um teor de enxofre acima de 0,03%, e um índice de viscosidade entre 80 e 120.

Os óleos pertencentes ao Grupo II são óleos minerais que se caracterizam por apresentarem uma porcentagem de saturados igual ou superior a 90%, um teor de enxofre igual ou menor que 0,03%, e um índice de viscosidade entre 80 e 120.

No Grupo III, os óleos também são óleos minerais com uma porcentagem de saturados igual ou superior a 90% e um teor de enxofre igual ou menor que 0,03%, mas seu índice de viscosidade é maior que 120.

Já os óleos do Grupo IV são óleos sintéticos denominados polialfaolefinas (PAO), e o Grupo V compreende os ésteres e todos os óleos básicos que não pertencem aos grupos anteriores (PIRRO, 2016).

Tabela A1.1 - Classificação API dos óleos básicos (PIRRO, 2016)

	Saturados (%)		Enxofre (%)	Índice de Viscosidade
Grupo I	<90	e/ou	>0,03	80 a <120
Grupo II	≥90	e	≤0,03	80 a <120
Grupo III	≥90	e	≤0,03	≥120
Grupo IV - todas as polialfaolefinas (PAO)				
Grupo V - naftênicos, sintéticos, e outros óleos básicos não-PAO não presentes nos grupos I, II, III ou IV				

APÊNDICE II

Resultados de Tribologia

A2.1 Configuração 4 Esferas

A2.1.1 - Óleos O₁₀₀ e O_{100A}

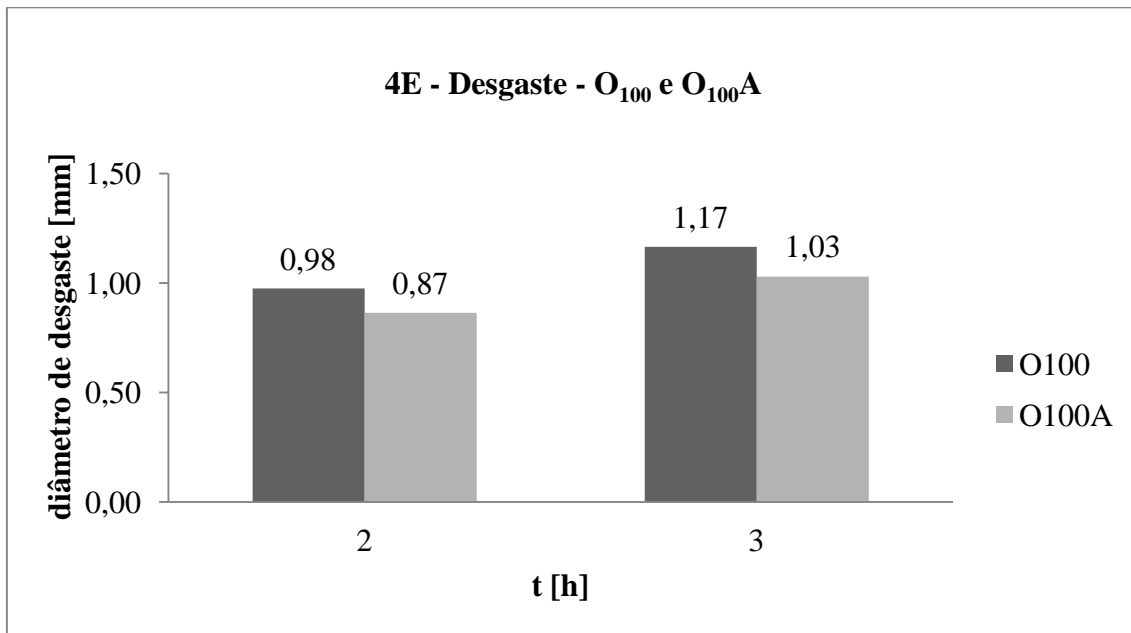


Figura A2.1 - Desgaste nos ensaios 4E para os óleos O₁₀₀ e O_{100A}.

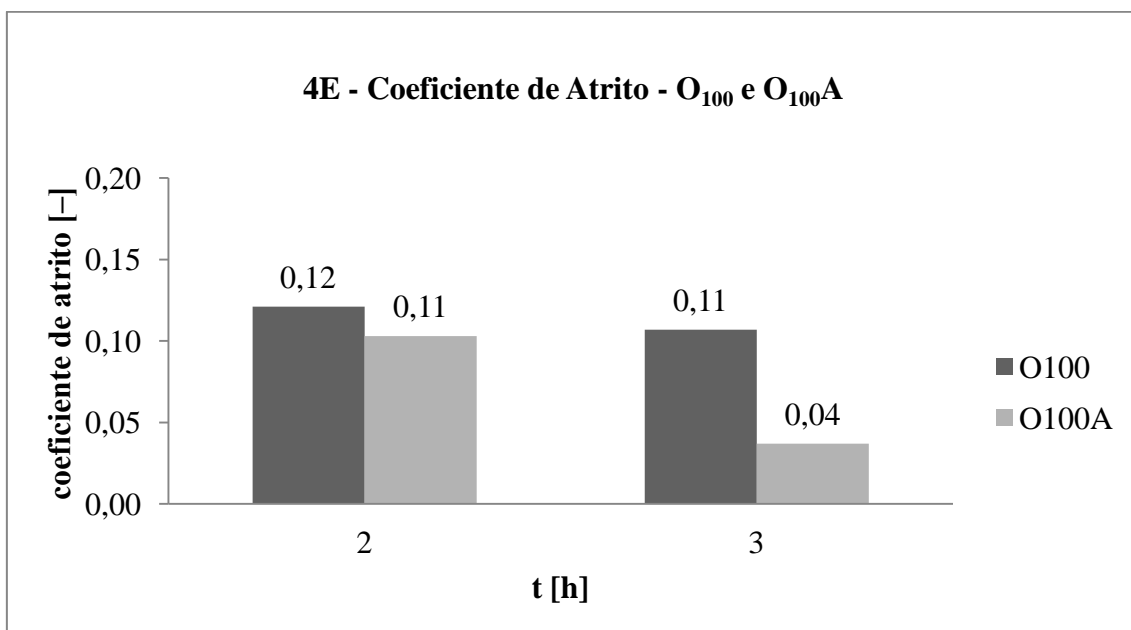


Figura A2.2 - Coeficiente de atrito nos ensaios 4E para os óleos O₁₀₀ e O_{100A}.

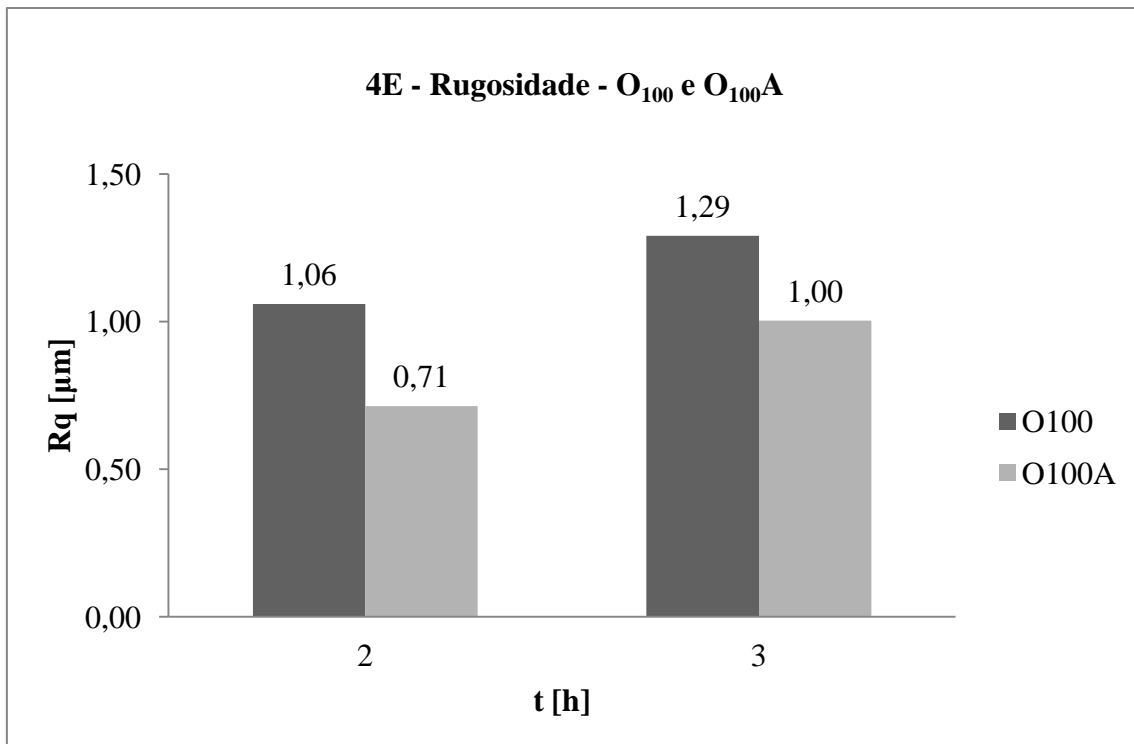


Figura A2.3 - Rugosidade nos ensaios 4E para os óleos O₁₀₀ e O_{100A}.

A2.1.2 - Óleos O₂₅ e O_{25A}

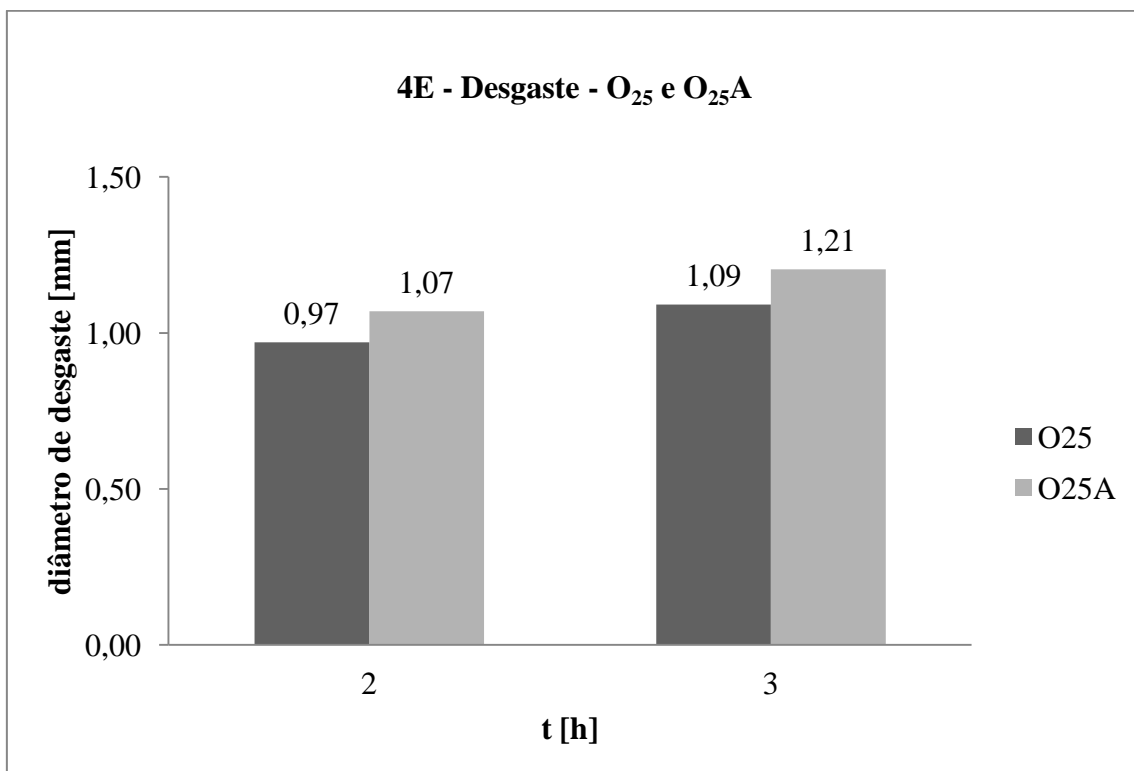


Figura A2.4 - Desgaste nos ensaios 4E para os óleos O₂₅ e O_{25A}.

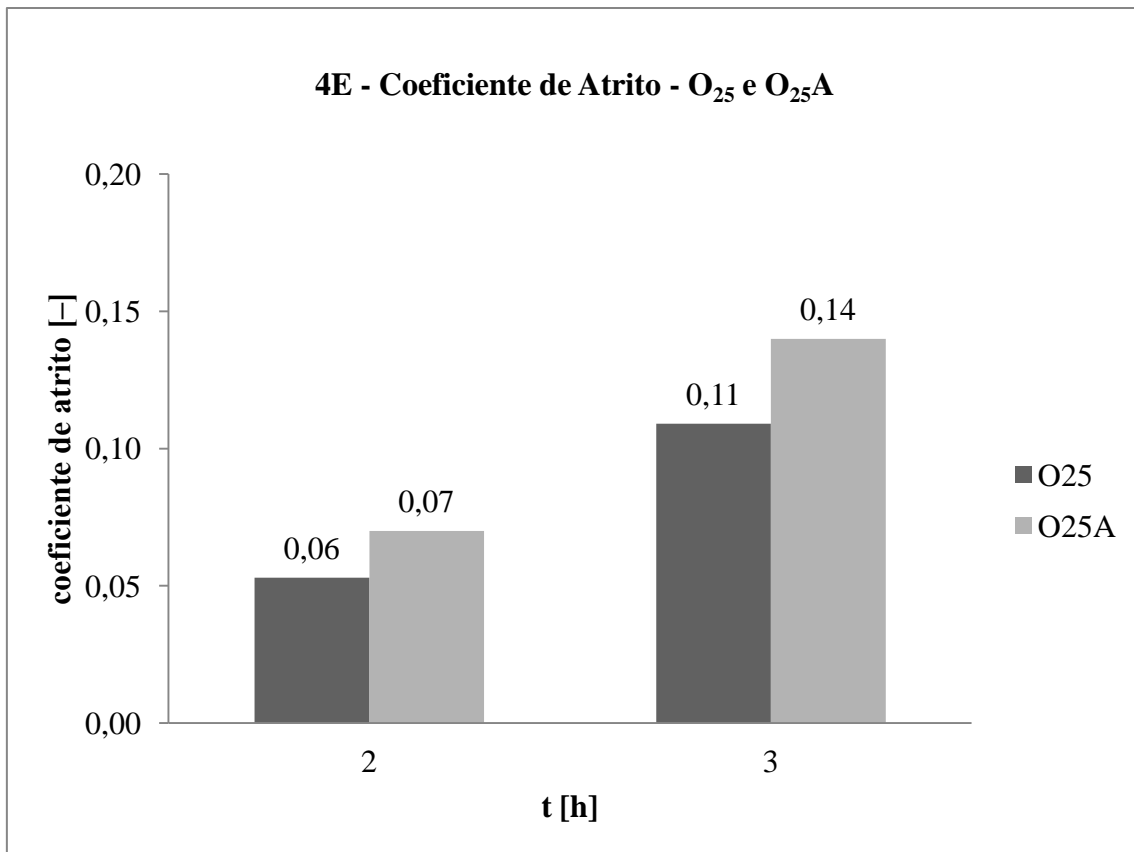


Figura A2.5 - Coeficiente de atrito nos ensaios 4E para os óleos O₂₅ e O₂₅A.

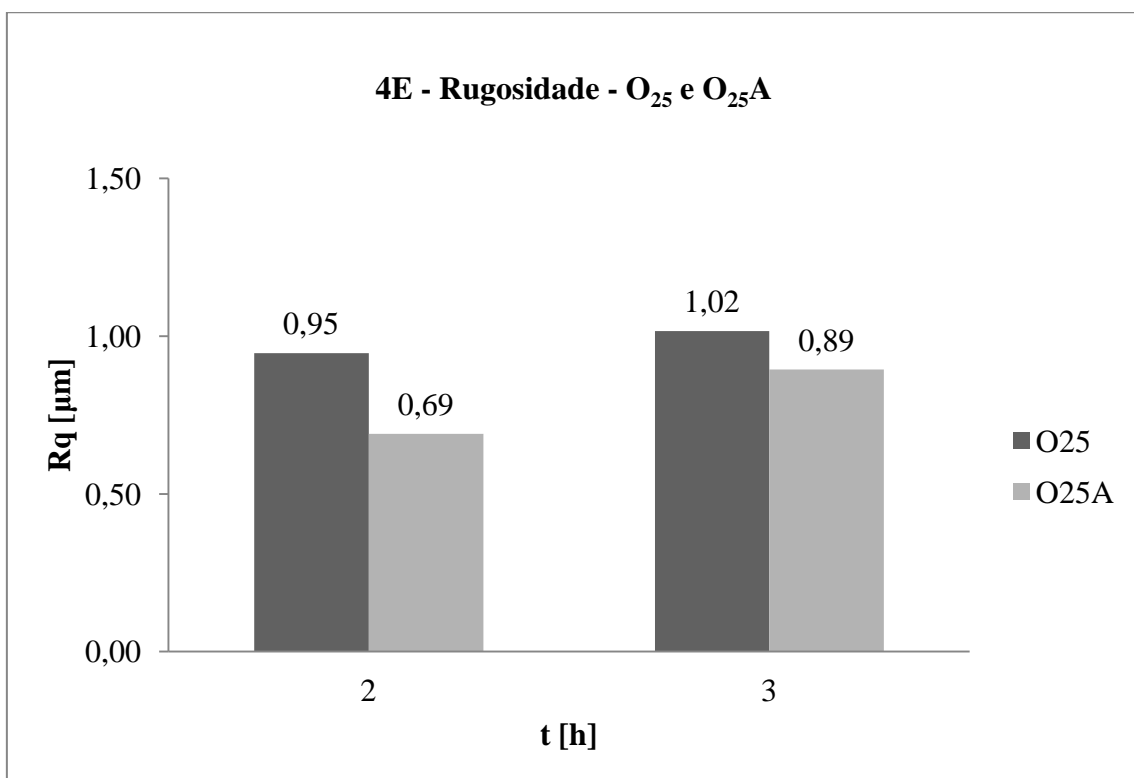


Figura A2.6 - Rugosidade nos ensaios 4E para os óleos O₂₅ e O₂₅A.

A2.2 Configuração Pino-Disco

A2.2.1 - Óleos O₁₀₀ e O_{100A}

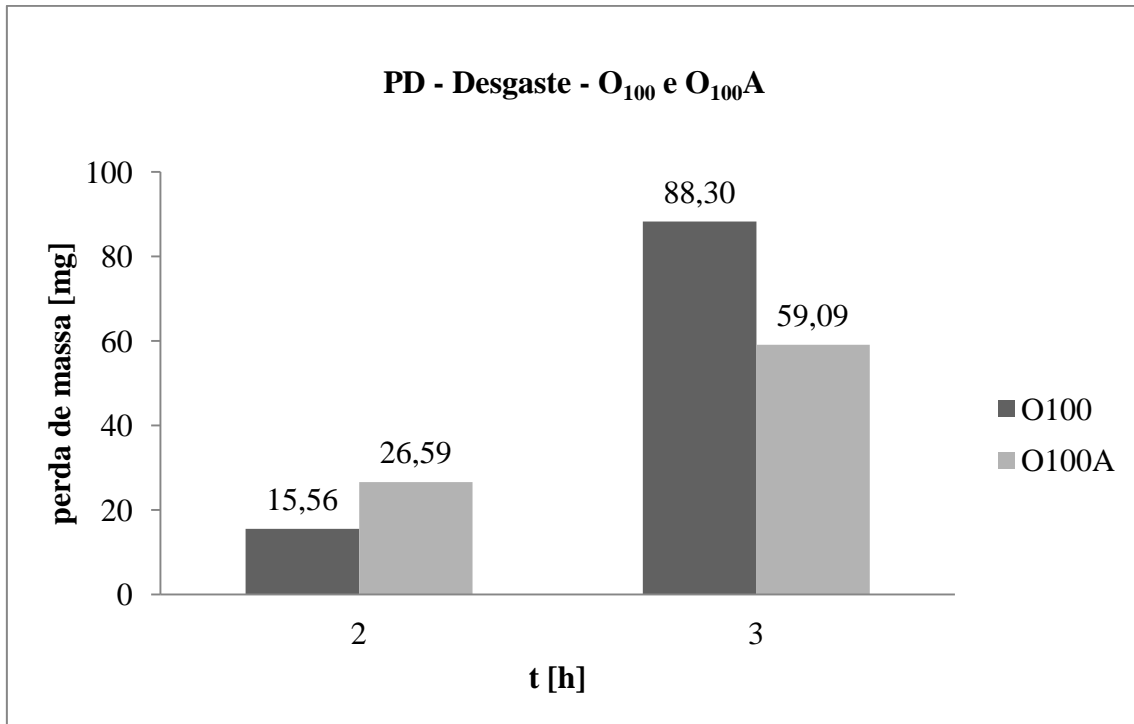


Figura A2.7 - Desgaste nos ensaios PD para os óleos O₁₀₀ e O_{100A}.

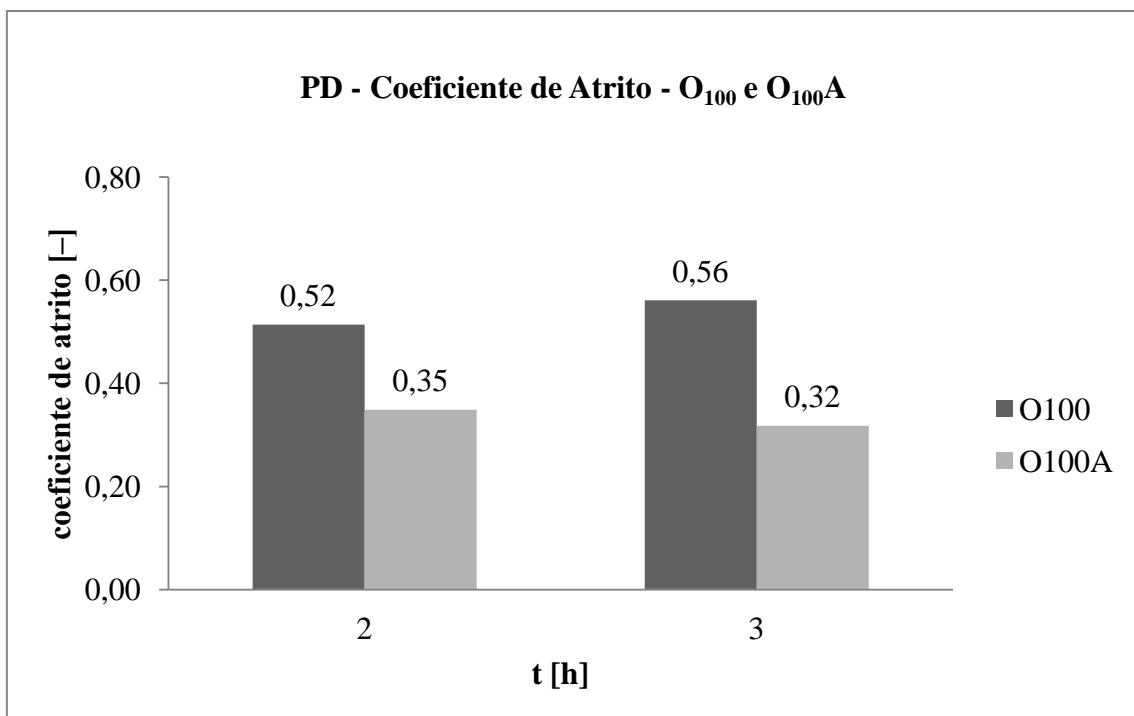


Figura A2.8 - Coeficiente de atrito nos ensaios PD para os óleos O₁₀₀ e O_{100A}.

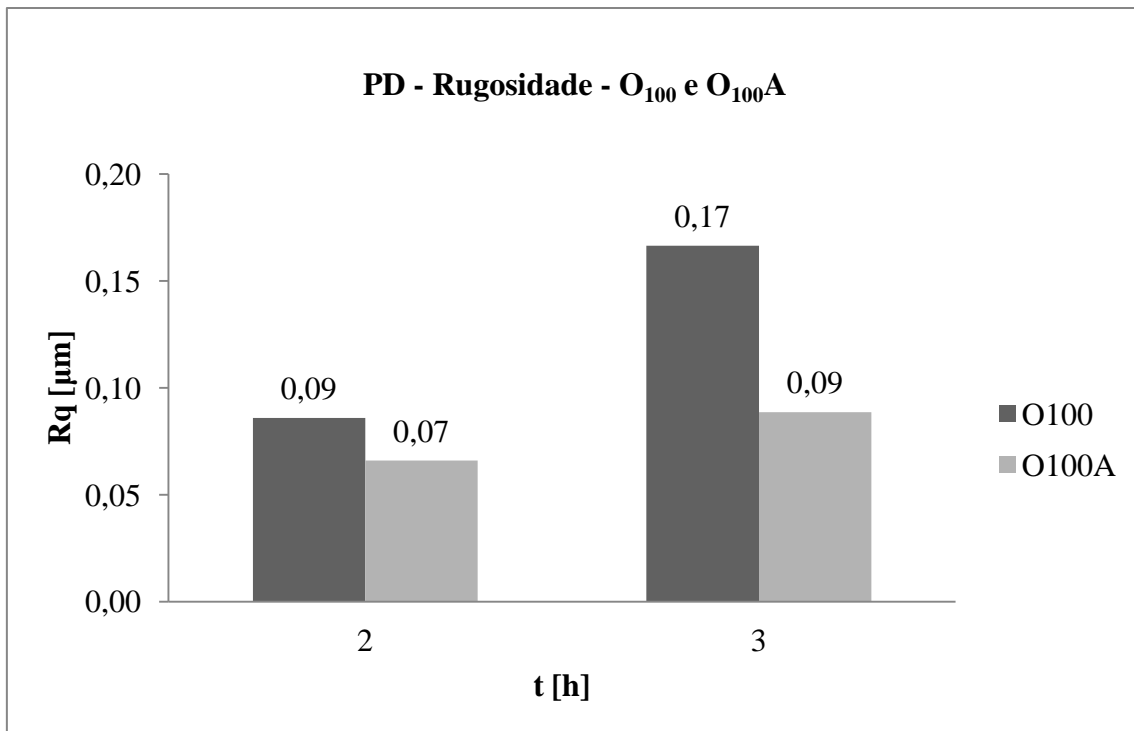


Figura A2.9 - Rugosidade nos ensaios PD para os óleos O₁₀₀ e O_{100A}.

A2.2.2 - Óleos O₂₅ e O_{25A}

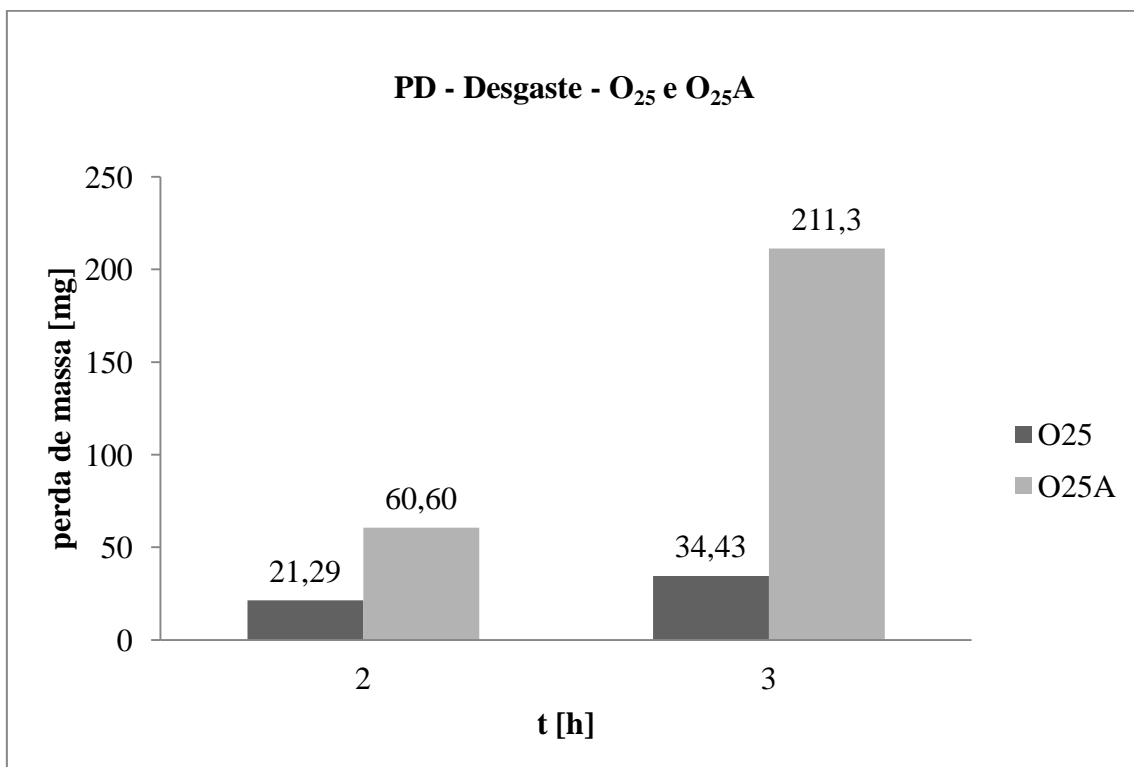


Figura A2.10 - Desgaste nos ensaios PD para os óleos O₂₅ e O_{25A}.

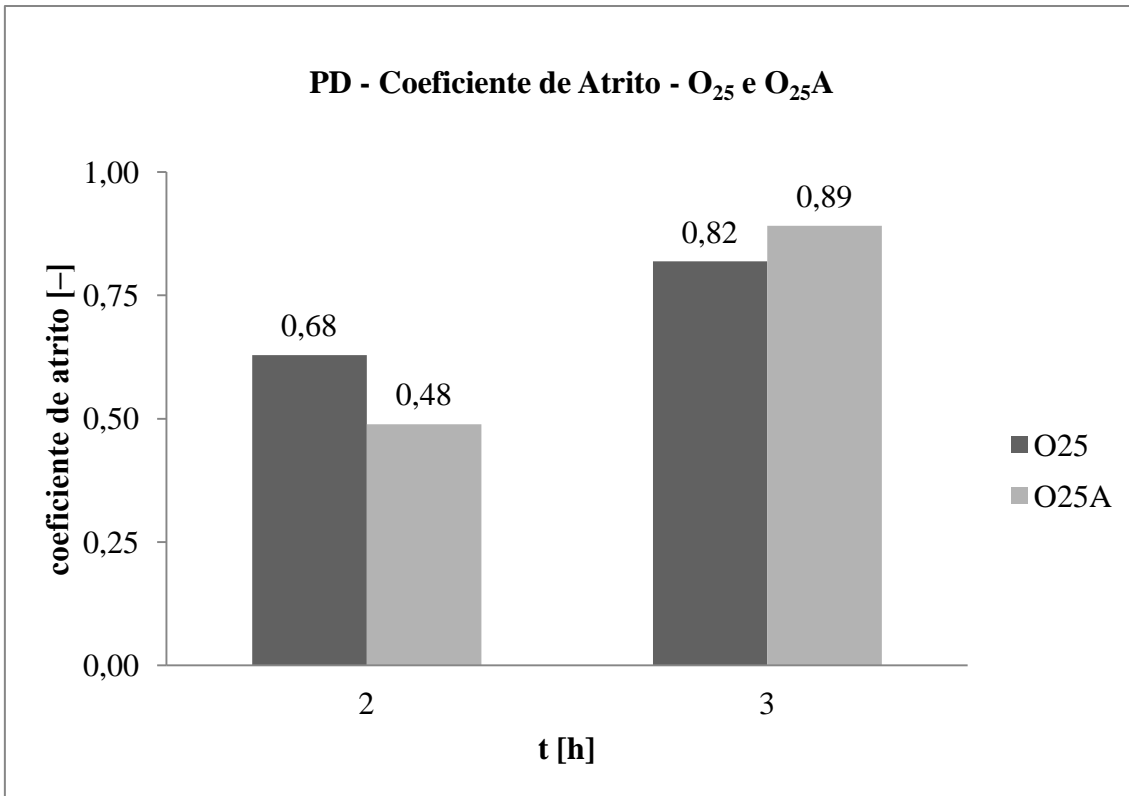


Figura A2.11 - Coeficiente de atrito nos ensaios PD para os óleos O₂₅ e O₂₅A.

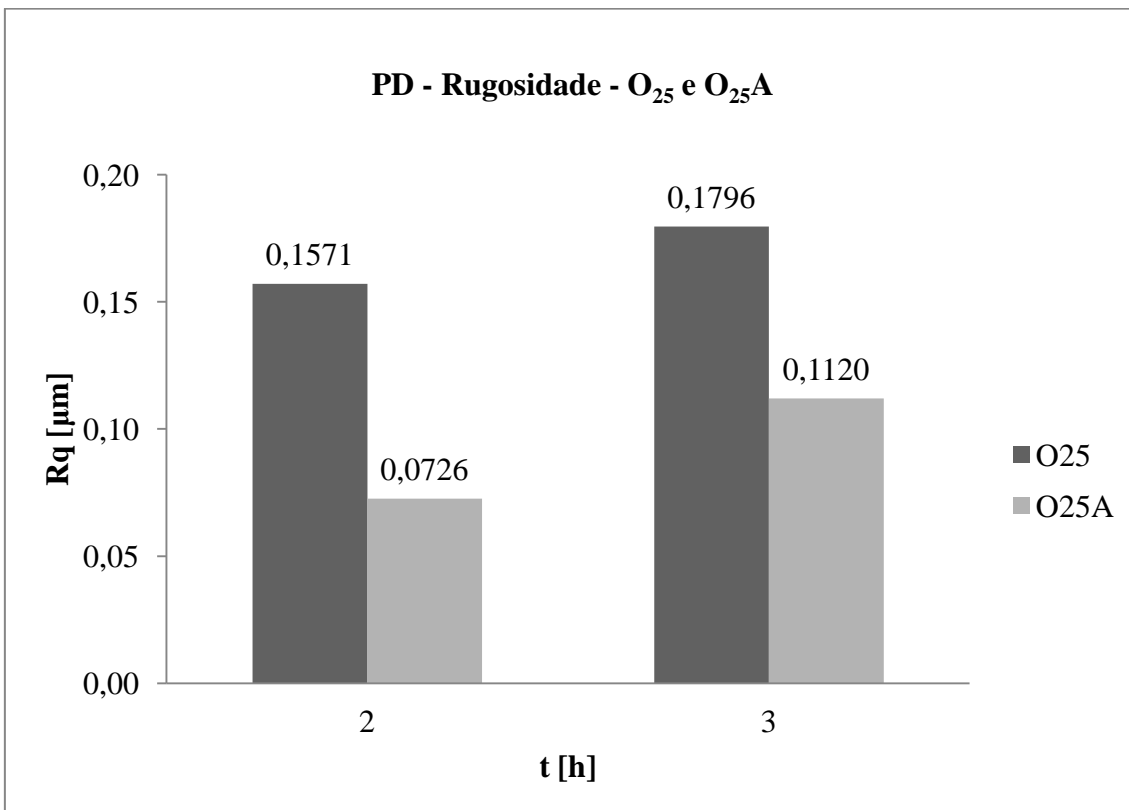


Figura A2.12 - Rugosidade nos ensaios PD para os óleos O₂₅ e O₂₅A.

APÊNDICE III

Resultados MEV/EDS

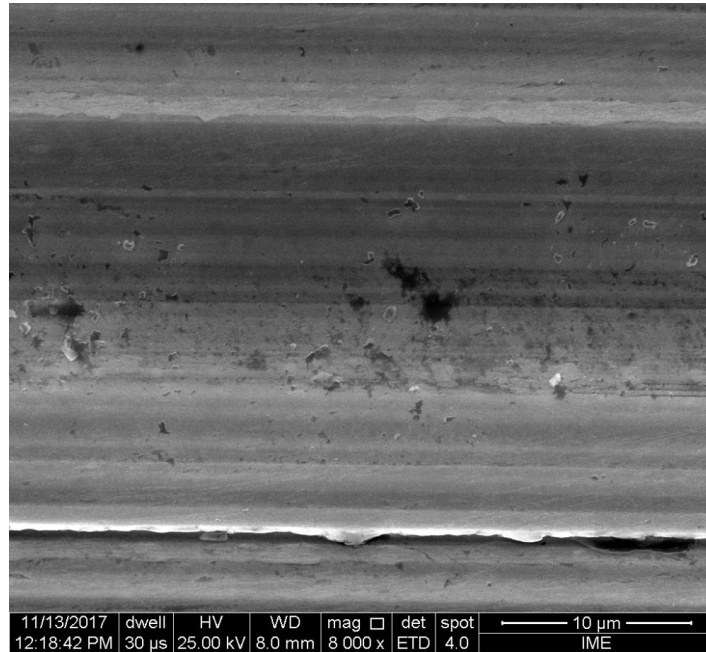


Figura A3.1 - Imagem obtida por MEV. Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀; t = 3h.

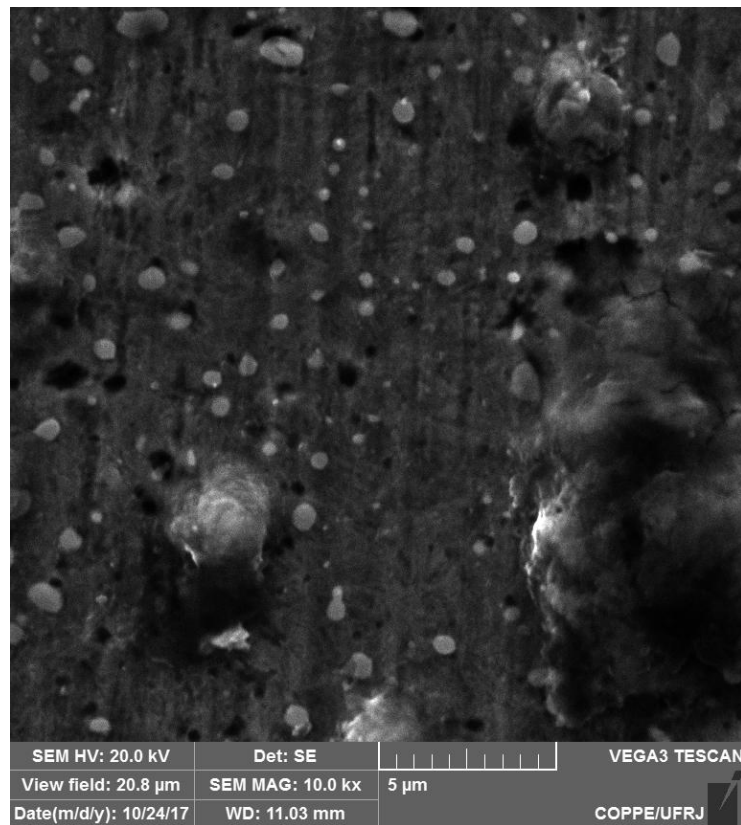


Figura A3.2 - Imagem obtida por MEV. Amostra: esfera; fluido: O_{100A}; t = 3h.

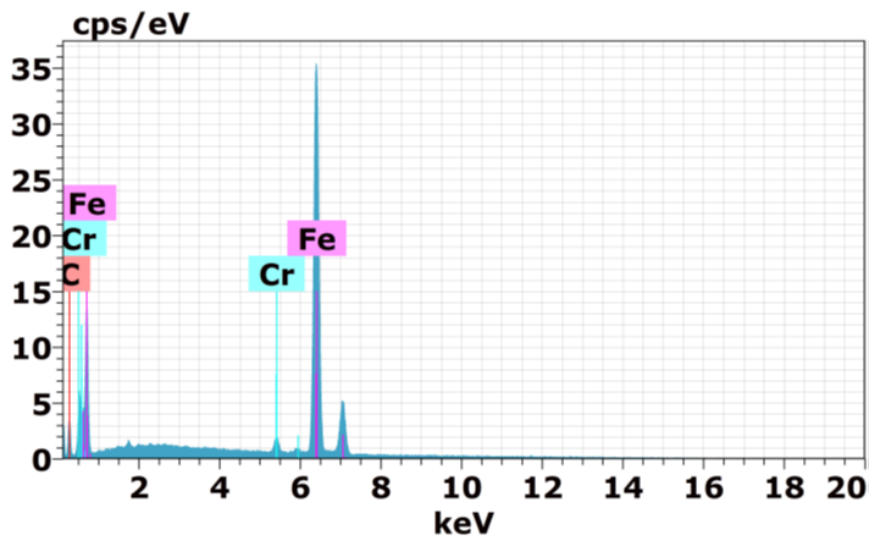
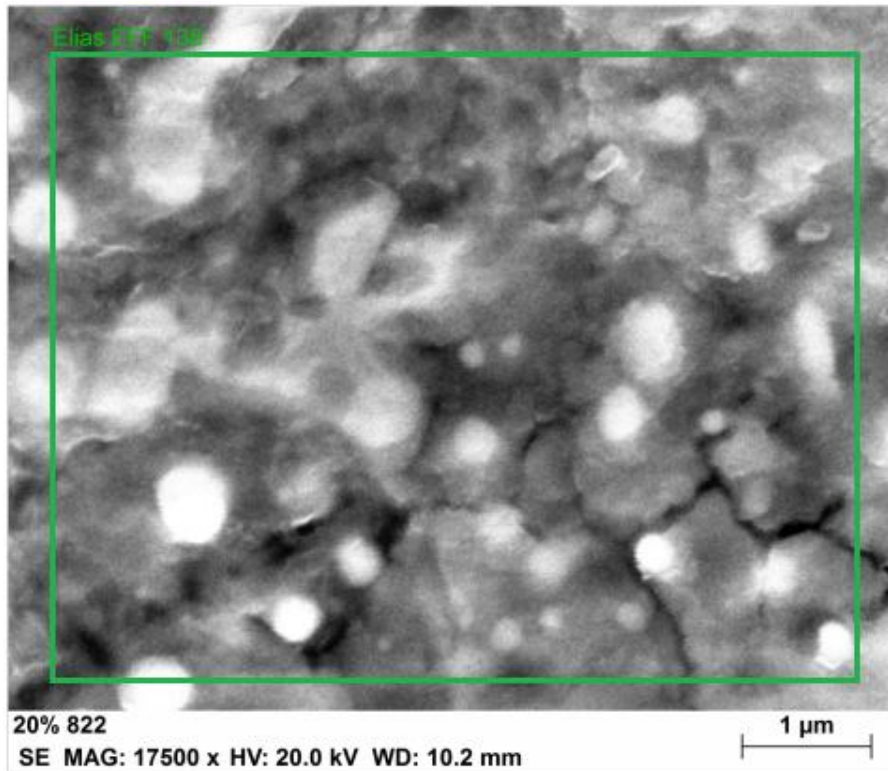


Figura A3.3 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV-FEG; (b) espectro EDS.

Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

Tabela A3.1 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada.

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	5.53	5.78	22.16	0.99
Cr	24	K-series	1.66	1.74	1.54	0.08
Fe	26	K-series	88.55	92.48	76.30	2.39
Total:			95.74	100.00	100.00	

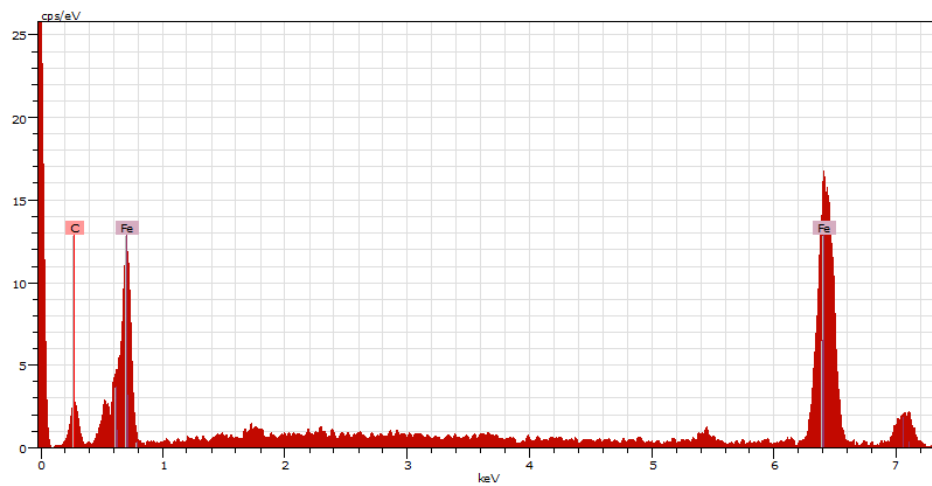
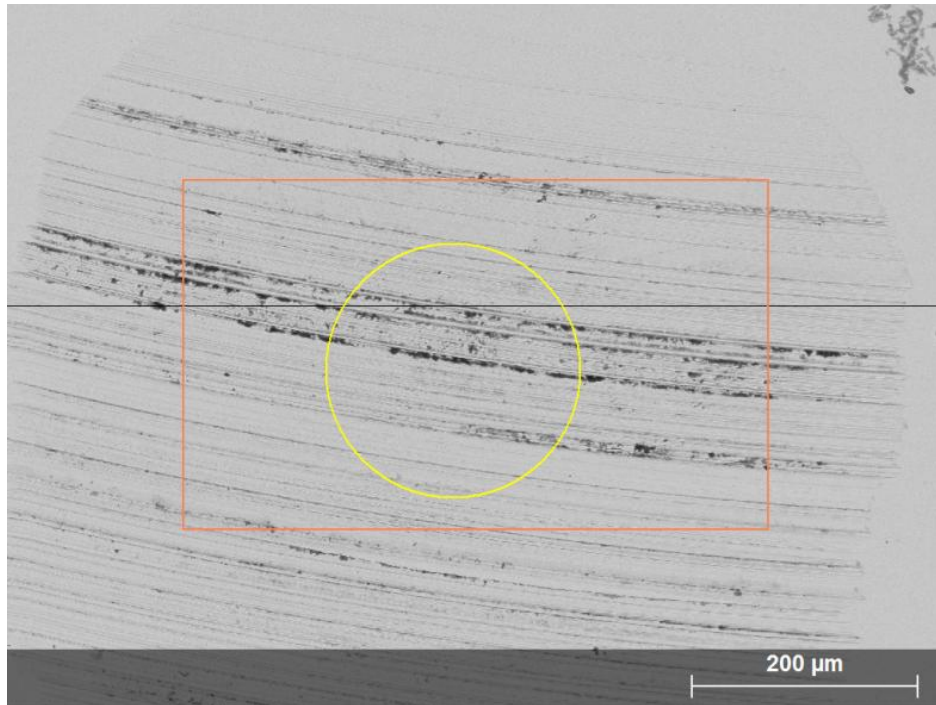


Figura A3.4 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV; (b) espectro EDS.

Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

Tabela A3.2 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada.

Spectrum: Point

Element	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Iron	26	K-series	5158	72.23	57.41	2.1
Carbon	6	K-series	354	11.52	42.59	2.4
Total:				83.76	100.00	100.00

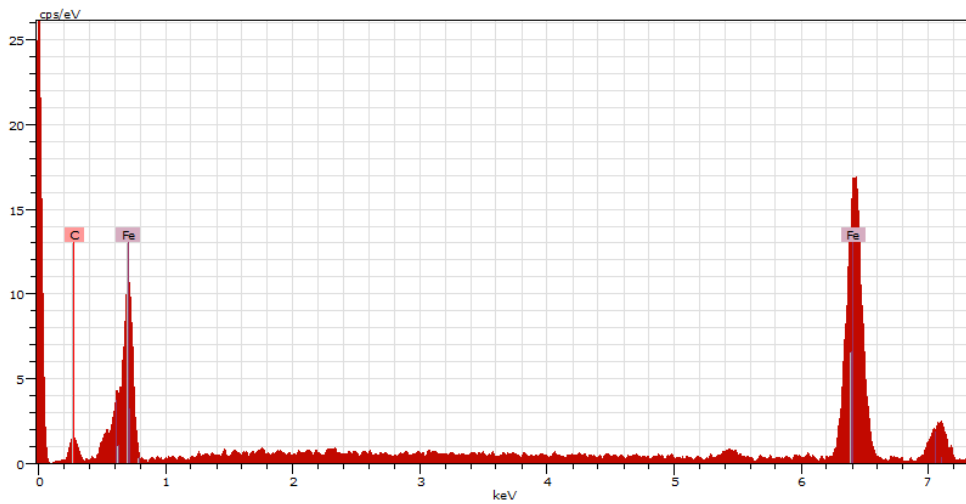
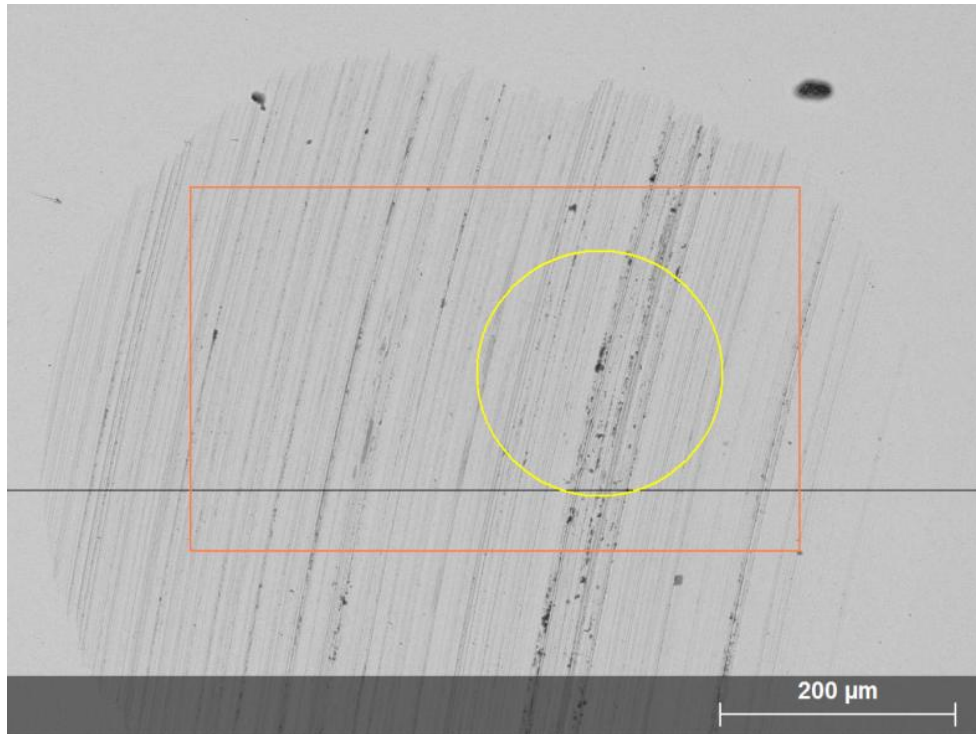


Figura A3.5 - MEV com EDS. (a) Imagem MEV; (b) espectro EDS.

Amostra: esfera; fluido: O₁₀₀A; t = 3h.

Tabela A3.3 - EDS: porcentagem de cada elemento na superfície analisada.

Spectrum: Point

Element	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom.	Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Iron	26	K-series	6600	65.09	91.32	1.9
Carbon	6	K-series	258	6.19	8.68	1.4
Total:			71.28	100.00	100.00	

APÊNDICE IV

Resultados Raman

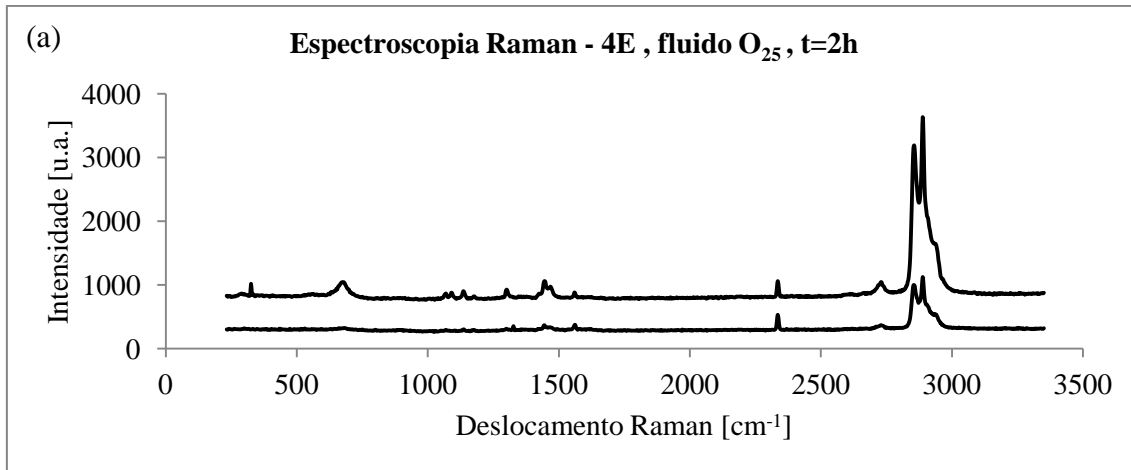


Figura A4.1 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O₂₅; t = 2h.

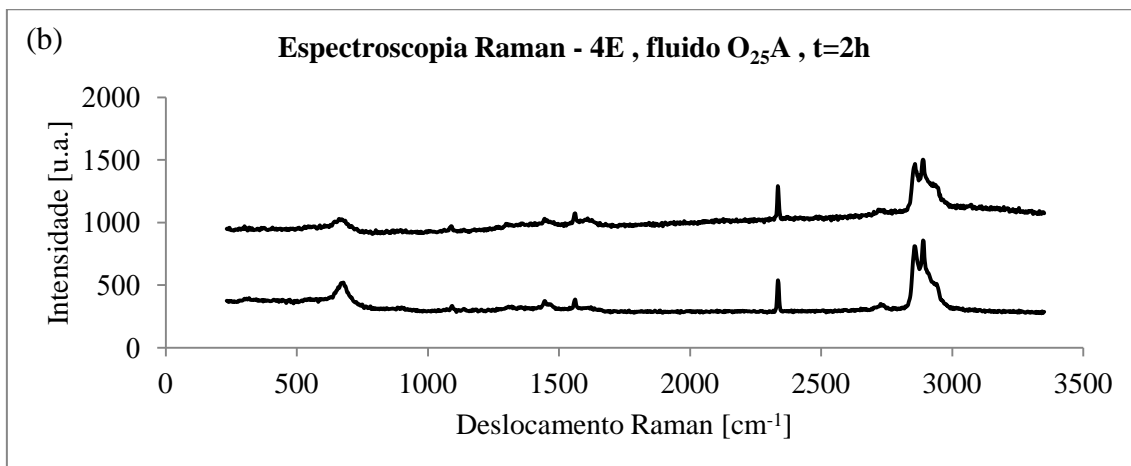


Figura A4.2 - Espectroscopia Raman. Amostra: esfera; fluido: O_{25A}; t = 2h.

Os espectros das Figuras A4.1 e A4.2 se referem, respectivamente, a amostras esféricas após ensaio com óleo O₂₅ e O_{25A}. Observa-se que os espectros são essencialmente semelhantes, de modo que não estão presentes informações significativas referentes ao aditivo.

Alguns espectros foram selecionados e analisados nas Figuras A4.3 (óleo O₂₅) e A4.4 (óleo O_{25A}). Assim como nos espectros de amostras ensaiadas com óleos O₁₀₀ e O_{100A} (Figuras 4.32 – 4.37), observa-se a presença de anéis aromáticos, carbono amorfo hidrogenado e hidrocarbonetos CH_n.

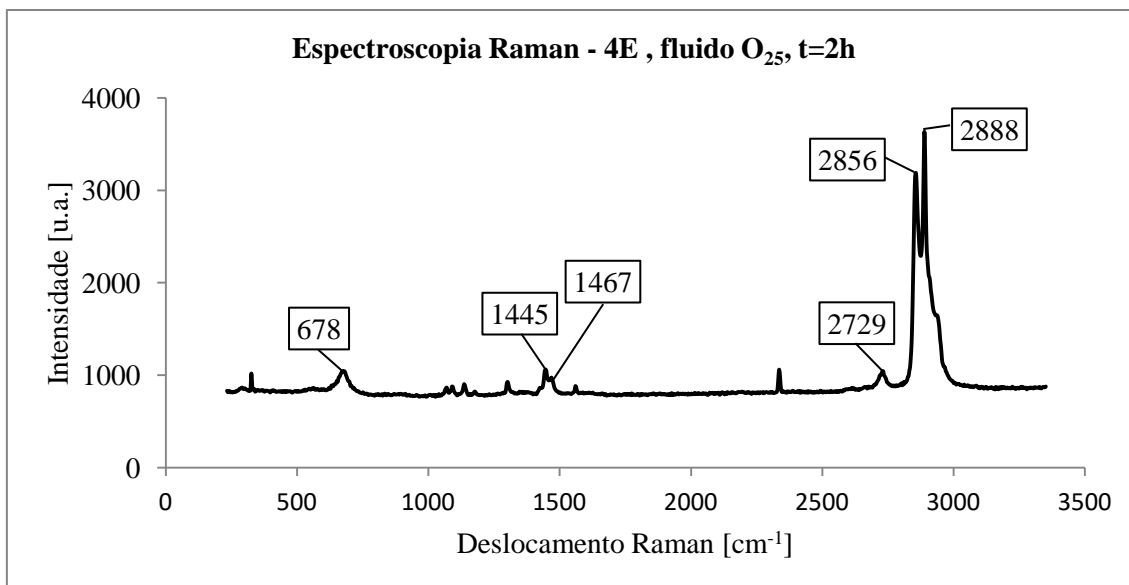


Figura A4.3 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O₂₅; t = 2h.

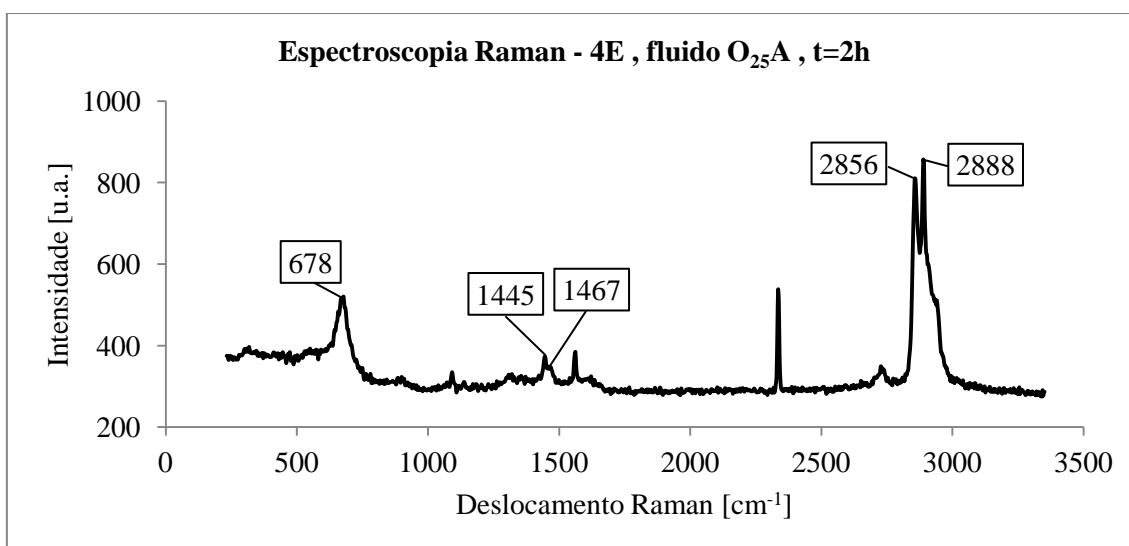


Figura A4.4 - Análise de espectro Raman. Amostra: esfera; fluido: O₂₅A; t = 2h.

Tabela A4.1 - Bandas em destaque no espectro Raman - óleos O₂₅ e O₂₅A, t=2h.

ω_{EXP} [cm ⁻¹]	Composto Químico	ω_{REF} [cm ⁻¹]	Tipo
678	anel aromático	673	Estiramento do anel
1445	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
1467	a-C:H	~ 1400 – 1600 ⁽¹⁾	Estiramento
2856	CH _n	–	Estiramento CH
2888	CH _n	–	Estiramento CH

⁽¹⁾ Referência: CASIRAGHI *et al.*, 2005.

APÊNDICE V

Resultados AFM

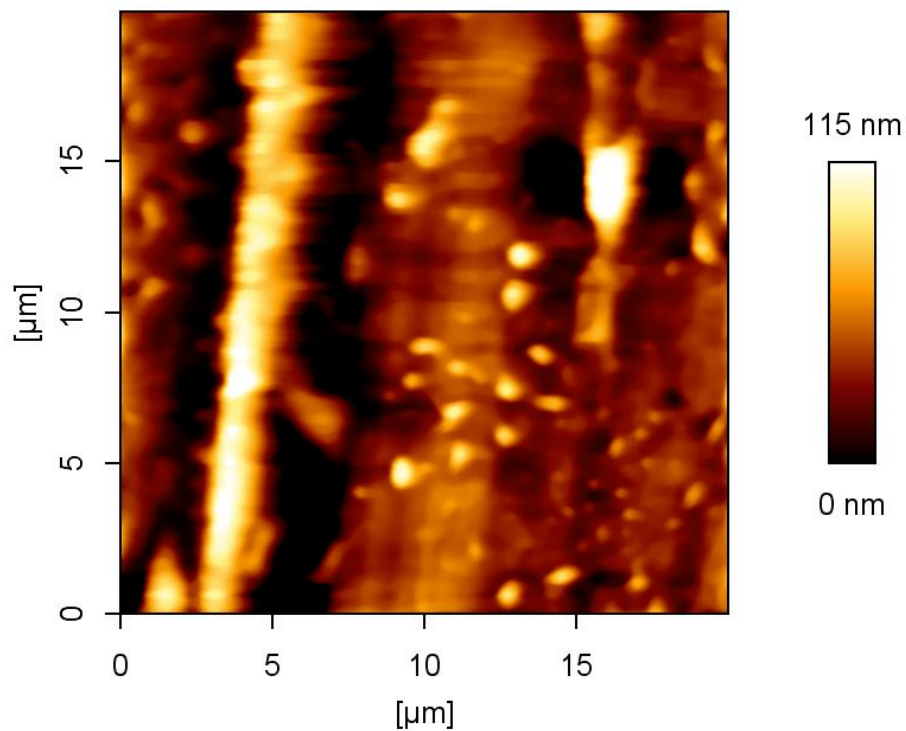


Figura A5.1 - Imagem de altura (AFM).

Amostra: esfera; fluido: O_{100} ; $t = 3h$.

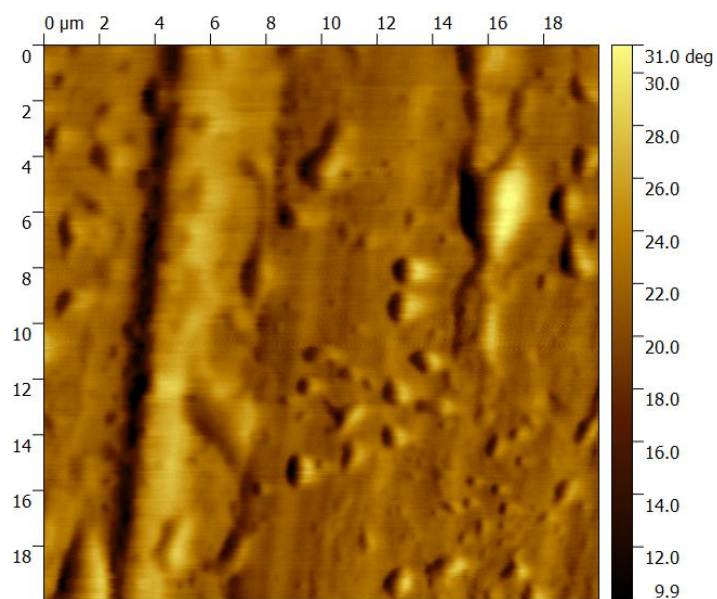


Figura A5.2 - Imagem de ângulo de fase (AFM).

Amostra: esfera; fluido: O_{100} ; $t = 3h$.

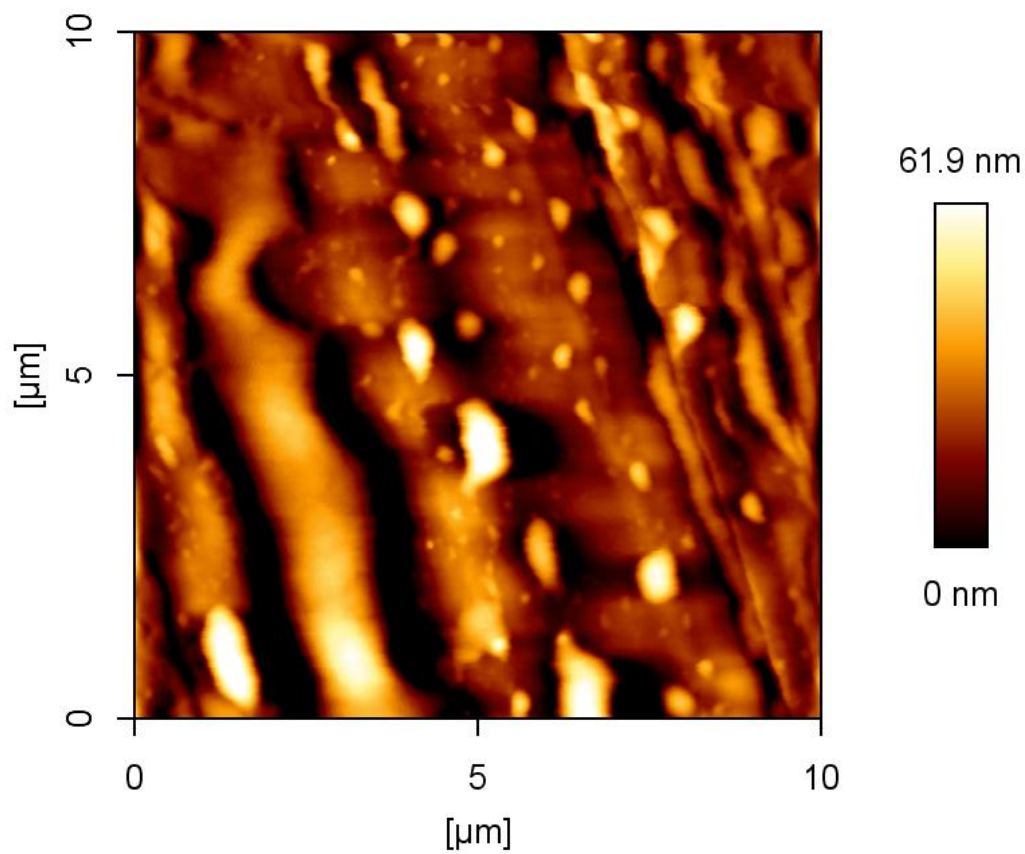


Figura A5.3 - Imagem de altura (AFM).
 Amostra: esfera; fluido: O_{100}A ; $t = 3\text{h}$.

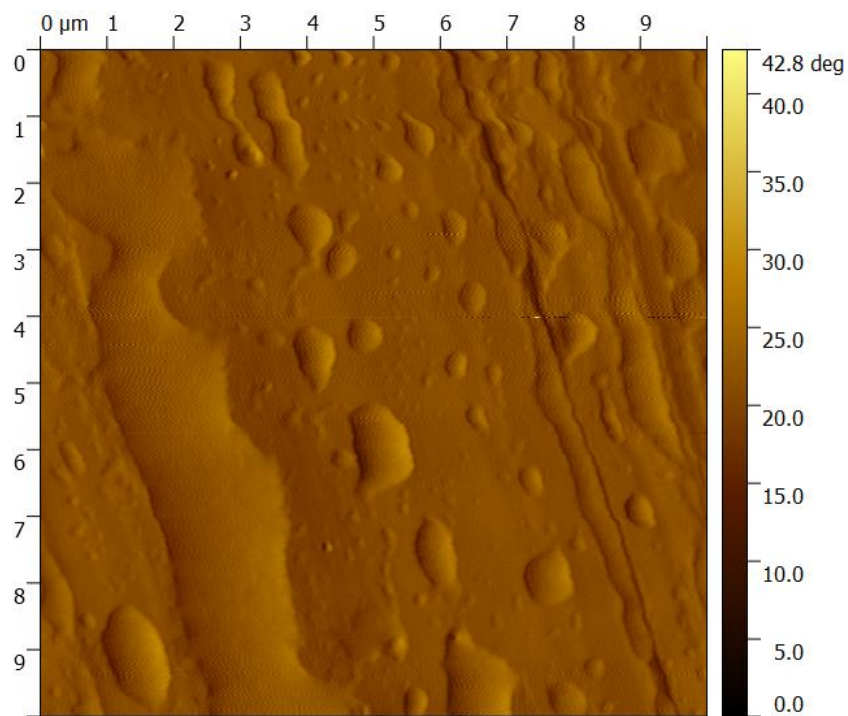


Figura A5.4 - Imagem de ângulo de fase (AFM).
 Amostra: esfera; fluido: O_{100}A ; $t = 3\text{h}$.

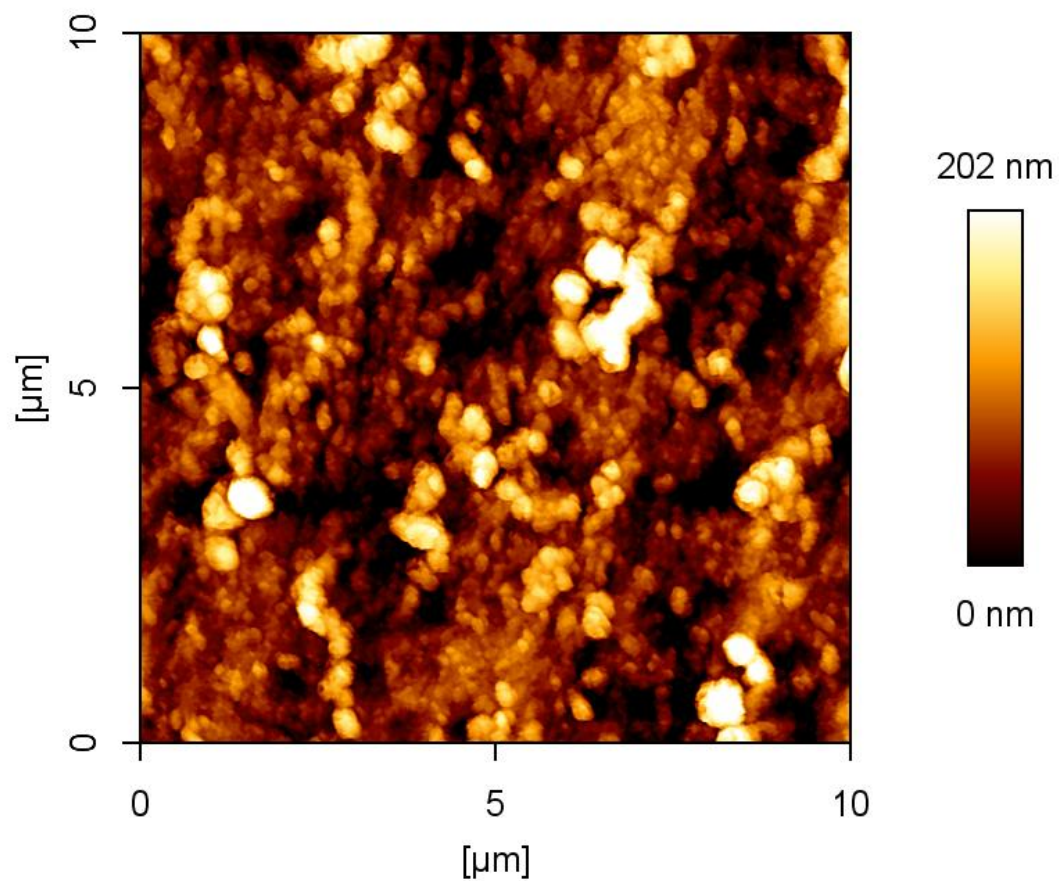


Figura A5.5 - Imagem de altura (AFM).

Amostra: pino; fluido: O_{100} ; $t = 3\text{h}$.

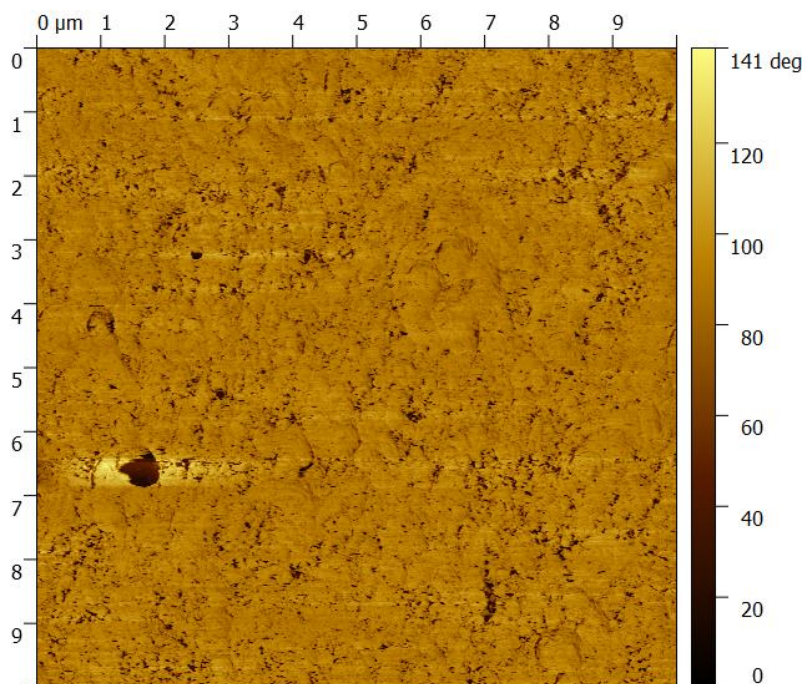


Figura A5.6 - Imagem de ângulo de fase (AFM).

Amostra: pino; fluido: O_{100} ; $t = 3\text{h}$.

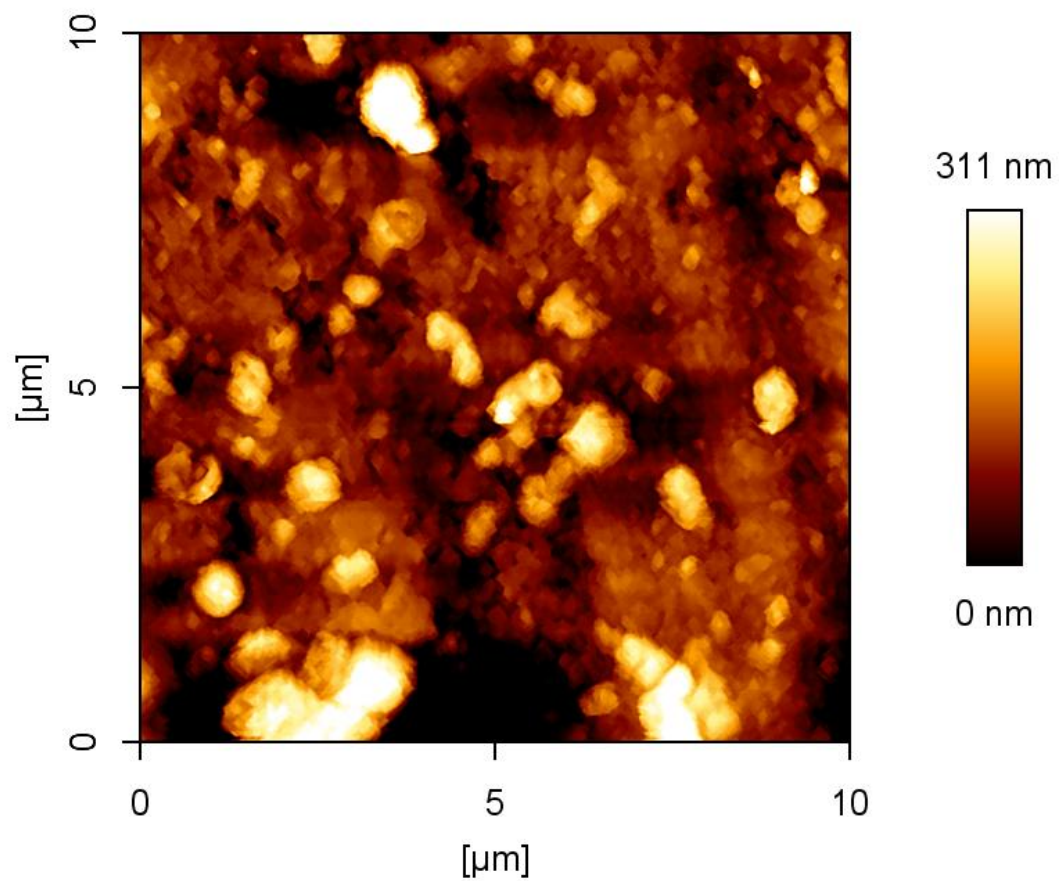


Figura A5.7 - Imagem de altura (AFM).
 Amostra: pino; fluido: O_{100}A ; $t = 3\text{h}$.

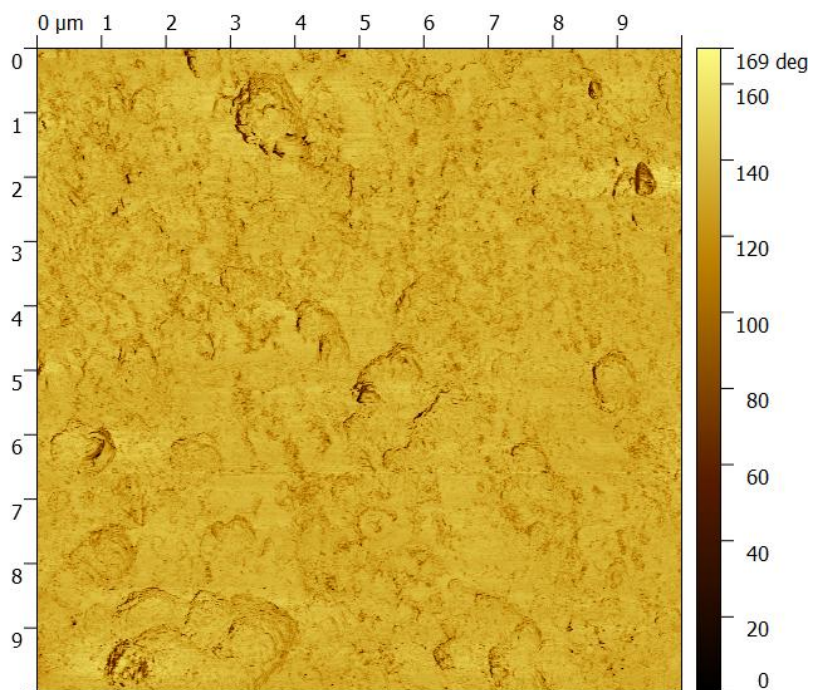


Figura A5.8 - Imagem de ângulo de fase (AFM).
 Amostra: pino; fluido: O_{100}A ; $t = 3\text{h}$.

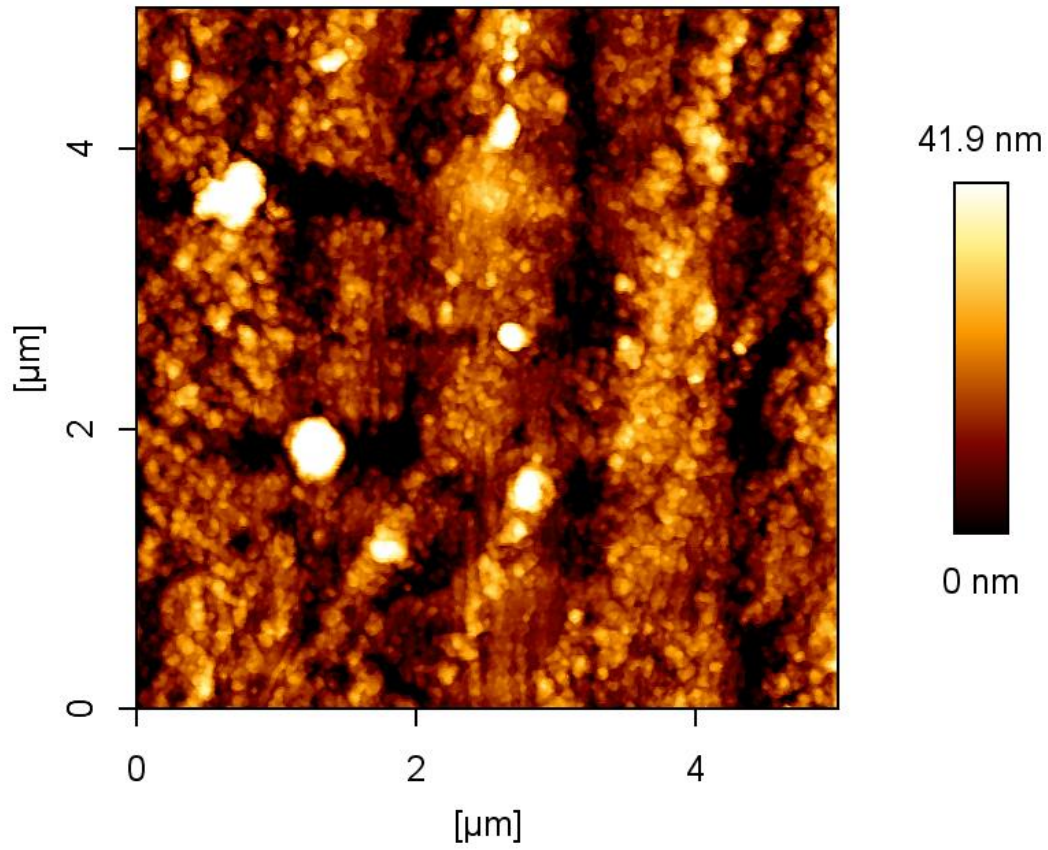


Figura A5.9 - Imagem de altura (AFM).

Amostra: pino; fluido: O_{25} ; $t = 3\text{h}$.

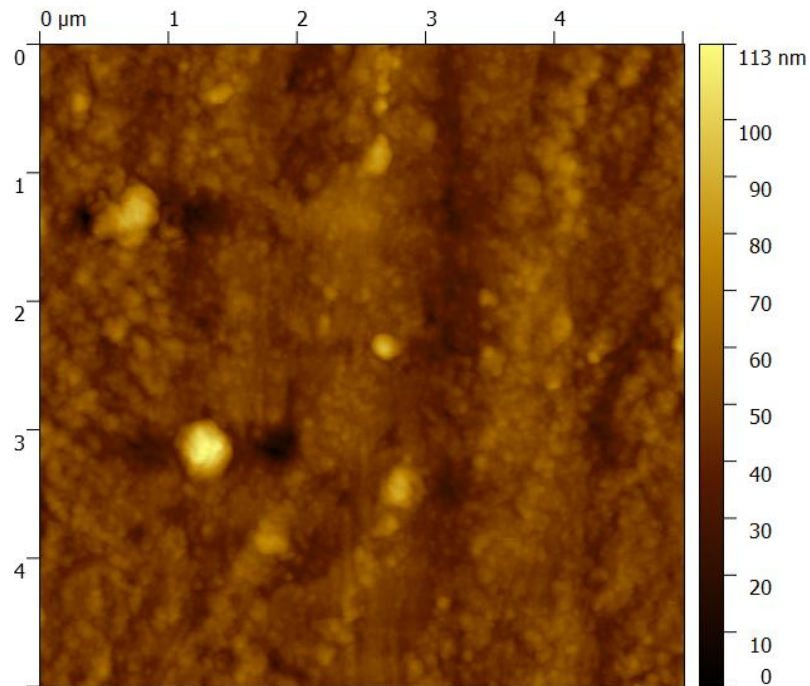


Figura A5.10 - Imagem de ângulo de fase (AFM).

Amostra: pino; fluido: O_{25} ; $t = 3\text{h}$.

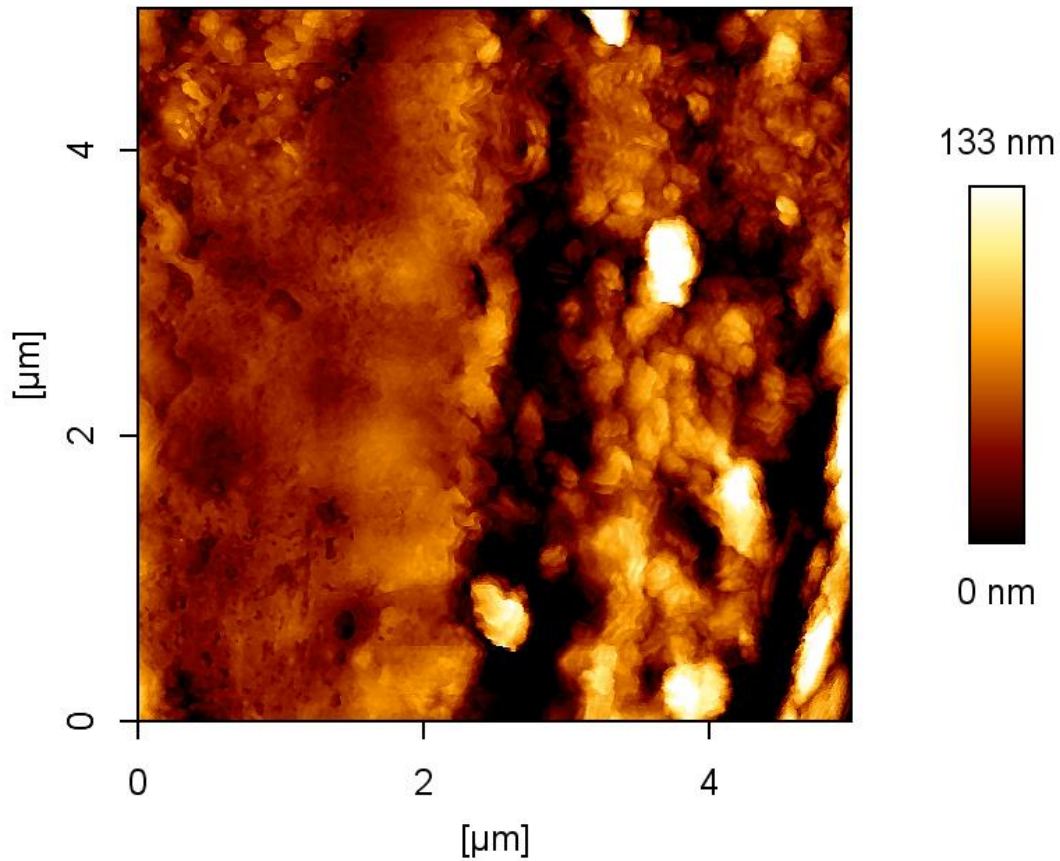


Figura A5.11 - Imagem de altura (AFM).

Amostra: pino; fluido: O_{25}A ; $t = 3\text{h}$.

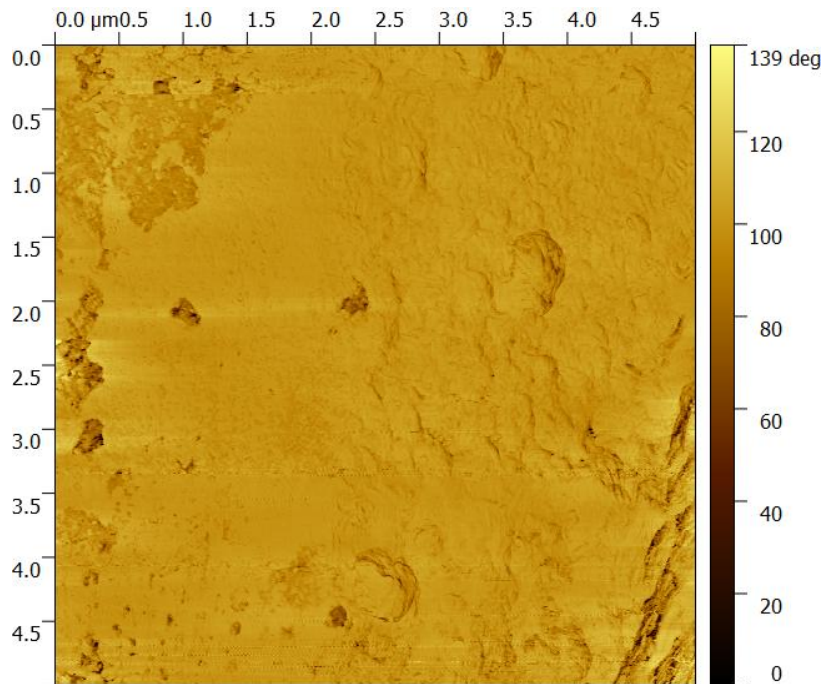


Figura A5.12 - Imagem de ângulo de fase (AFM).

Amostra: pino; fluido: óleo O_{25}A ; $t = 3\text{h}$.