

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

NATHAN FANTECELLE STREY

**TRIBOLOGIA DE CERÂMICOS DISSIMILARES NO
DESLIZAMENTO EM ÁGUA**

Estudos de Caso: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$,
 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{-ZTA}$

VITÓRIA

2015

NATHAN FANTECELLE STREY

**TRIBOLOGIA DE CERÂMICOS DISSIMILARES NO
DESLIZAMENTO EM ÁGUA**

Estudos de Caso: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$,
 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{-ZTA}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais: Tribologia.
Orientador: Prof. Dr. Cherlio Scandian.

VITÓRIA

2015

NATHAN FANTECELLE STREY

TRIBOLOGIA DE CERÂMICOS DISSIMILARES NO DESLIZAMENTO EM ÁGUA

Estudos de Caso: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$,
 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{-ZTA}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais. Subárea: Tribologia.

Aprovada em 9 de setembro de 2015.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Cherlio Scandian
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Antônio César Bozzi
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Amilton Sinatora
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Deniol Katsuki Tanaka
Universidade de São Paulo

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Cherlio Scandian pela orientação, pela amizade sincera e pela confiança em meu trabalho;

Ao Prof. Dr. Amilton Sinatora pela discussão, sugestões e boa recepção em minha breve visita ao Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Universidade de São Paulo (USP);

Ao amigo MSc. Lionel Loic Limol, pelas interessantes “discussões tribológicas” ao longo do curso de mestrado;

Ao meu predecessor no tema de estudo, MSc. Roberto Balarini Junior, pela parceria intelectual nos artigos publicados;

Ao monitor Raulley Gilles e ao técnico Carlos Alberto Rosa, do Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), e aos doutorandos Flávio Marques e Leandro Bitti, pela amizade, boa convivência no laboratório e disposição em ajudar;

Ao técnico Yukio Nishida, do Laboratório de Caracterização da Superfície dos Materiais (LSCM), pela obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela amizade;

À especialista de desenvolvimento de materiais Michelli Siqueira Monteiro de Barros, pela realização de análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) no Laboratório de Materiais da empresa Prysmian Group filial Cariacica;

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, pelas medições de difração de raios-X no Laboratório TRICORRMAT da UFES, e às colegas de mestrado Caruline de Souza Carvalho Machado e Mariana Xavier Milagre pela ajuda com o software de análise dos difratogramas;

À Prof.^a. Dr.^a Célia Machado Ronconi, da Universidade Federal Fluminense (UFF), pela disponibilização do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE) e discussão sobre o tema deste trabalho, e ao técnico Francisco Bustamante pela realização de medição de potencial zeta no LAMATE;

À Prof.^a Dr. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima, da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), pela disponibilização do Laboratório de Espectrometria Atômica do Núcleo de Estudos em Química do Petróleo (LabPETRO), e a Rafael Montovaneli Sousa e Kamila Soares, que realizaram as medidas de concentração dos elementos;

Ao colega de mestrado Gustavo Alonso Barrientos Sandoval, pela realização da medição de viscosidade no Laboratório de Reologia da UFES;

À Agência Nacional do Petróleo (ANP), através do Programa de Recursos Humanos da UFES (PRH-29), pelo financiamento do projeto.

RESUMO

Sob determinadas condições, o deslizamento de cerâmicos lubrificadas com água apresenta ultrabaixo coeficiente de atrito ($\mu < 0,01$), o que caracteriza um estado de superlubricidade. A elevada capacidade de carga e eficiência energética destes tribossistemas, além do reduzido impacto ambiental, são características superiores aos tradicionais pares tribológicos metálicos lubrificadas a óleo. Pares similares de nitreto de silício (Si_3N_4) ou carbeto de silício (SiC) foram amplamente estudados e são apontados como os de melhor performance tribológica, enquanto que pares similares de cerâmicos óxidos, como alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2), geralmente apresentam baixo desempenho (baixa capacidade de carga e alto coeficiente de atrito) em condições de lubrificação com água. A literatura é escassa no que se refere aos pares cerâmicos dissimilares deslizando em água e, também, quanto à natureza do fenômeno de superlubricidade. Neste contexto, uma investigação do comportamento tribológico de sete diferentes combinações de cerâmicos dissimilares, óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 e alumina tenacificada por zircônia - ZTA) e não-óxidos (Si_3N_4 e SiC), na configuração esfera sobre disco foi realizada com o objetivo de identificar pares de materiais e condições operacionais onde superlubricidade ocorre, assim como determinar mecanismos de desgaste e regimes de lubrificação vigentes. No estudo de lubrificação, a verificação experimental de um modelo que considera efeitos da topografia superficial e de forças interfaciais de dupla camada elétrica foi realizado. Dos sete pares estudados, cinco apresentaram superlubricidade (Si_3N_4 -SiC, Si_3N_4 - Al_2O_3 , Si_3N_4 -ZTA, Al_2O_3 -SiC e ZrO_2 -SiC), sendo que para os últimos três não havia relatos na literatura. Em uma ampla faixa de cargas e velocidades, os dois outros pares (ZrO_2 - Al_2O_3 e ZrO_2 -ZTA) apresentaram transições entre regimes de desgaste moderado e severo, com respectivas transições no comportamento do atrito. Quanto à pressão média de contato, parâmetro que pode ser interpretado como a capacidade de carga de um mancal, o par ZrO_2 -SiC foi superior, com a magnitude pelo menos duas vezes maior que os demais pares. Da verificação do modelo de lubrificação, concluiu-se que todos os pares que apresentaram superlubricidade operaram em regime de lubrificação mista. De modo geral, a sustentação hidrodinâmica, auxiliada por efeitos da topografia superficial, foi importante na capacidade de carga do filme lubrificante, enquanto

que forças eletrocinéticas de dupla camada elétrica foram desprezíveis. Para estes pares, mecanismos de desgaste triboquímicos propiciaram a formação de tribofilmes nas superfícies em deslizamento. A manutenção de coeficientes de atrito tão baixos, mesmo em regime de lubrificação mista, suporta a ideia de que tribofilmes são imprescindíveis para a ocorrência do fenômeno.

Palavras-chave: cerâmicos de engenharia, lubrificação com água, superlubricidade, atrito, desgaste.

ABSTRACT

Under certain conditions, the sliding of ceramic materials under water lubrication shows ultra-low friction coefficient ($\mu < 0,01$), which characterizes a state of superlubricity. The high load capacity and energetic efficiency of these tribosystems, together with its reduced ambient impact, are superior characteristics if compared to the traditional oil-lubricated metallic tribological pairs. Similar pairs of silicon nitride (Si_3N_4) or silicon carbide (SiC) were widely studied and are pointed as having the greatest tribological performance, while similar pairs of oxide ceramics, such as alumina (Al_2O_3) and zirconia (ZrO_2), usually show poor performance (low load capacity and high friction coefficient) in water-lubricated conditions. Literature is scarce concerning to dissimilar ceramic pairs sliding in water and in explanations about the nature of the superlubricity phenomenon. In that context, an investigation of the tribological behavior of seven different combinations of dissimilar ceramic materials, oxide (Al_2O_3 , ZrO_2 and zirconia-toughened alumina – ZTA) and non-oxide (Si_3N_4 and SiC), using ball-on-disc test configuration was performed with the objective of identifying pair of materials and operational conditions where superlubricity occurs as well as to determine present wear mechanisms and lubrication regimes. In the study of lubrication, an experimental verification of a model that incorporates effects from surface topography and electrical double layer forces was done. Of the seven studied pairs, five showed superlubricity (Si_3N_4 - SiC , Si_3N_4 - Al_2O_3 , Si_3N_4 -ZTA, Al_2O_3 - SiC and ZrO_2 - SiC), noting that for the last three listed there were no previous reports in the literature. For a wide range of normal loads and sliding speeds, the other two pairs (ZrO_2 - Al_2O_3 and ZrO_2 -ZTA) showed transitions between mild and severe wear regimes, with respective transitions on frictional behavior. Regarding to mean contact pressure, a parameter that can be interpreted as the load capacity of a bearing, the pair ZrO_2 - SiC was superior, with the magnitude at least two times greater than the others. From the verification of the lubrication model, the conclusion was that every pair that showed superlubricity operated at a regime of mixed lubrication. In a general way, hydrodynamic pressure, assisted by effects of the surface topography, was important in determining the load capacity of the lubricating fluid film, while electrokinetic forces were negligible. For these pairs, tribochemical wear mechanisms led to the formation of tribofilms on the sliding

surfaces. Maintaining ultra-low friction coefficients, even in mixed lubrication regime, support the idea that the tribofilms are vital for the occurrence of the phenomenon.

Keywords: engineering ceramics, water lubrication, superlubricity, friction, wear.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Curvas de Stribeck comparando a performance de pares cerâmicos lubrificadas a água e pares metálicos lubrificadas a óleo. Fonte: (WANG, KATO e ADACHI, 2004). Nota: editado pelo autor.....38
- Figura 2 – Esquema mostrando o arranjo das camadas de íons Al^{3+} e O^{2-} na estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Fonte: (DOBROVINSKAYA, LYTVYNOV e PISHCHIK, 2009). 42
- Figura 3 – Esquema mostrando a tenacificação por transformação martensítica. (a) Trinca antes da indução de transformação das partículas de t-ZrO₂. (b) Retenção do avanço da trinca devido à transformação de fase induzida por deformação. Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2009). Nota: modificado pelo autor.44
- Figura 4 – (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura do nitreto de silício. (b) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) do contorno de dois grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, com destaque para a fase vítrea intergranular, com espessura de cerca de 1 nm. Fonte: (HAMPSHIRE, 2007). Nota: adaptado pelo autor.45
- Figura 5 – Modelo de dupla camada elétrica na superfície de um metal ou óxido. Fonte: (BUTT e KAPPL, 2010). Nota: adaptado pelo autor.....50
- Figura 6 – Ilustração da diferença entre área aparente e área real de contato. Fonte: (ZUM GAHR, 1987). Nota: adaptado pelo autor.53
- Figura 7 – Grupos silanóis e siloxanos na superfície da sílica amorfa coloidal e ligações da água com grupos silanóis mostrando as duas possíveis orientações da molécula de H₂O em relação à superfície. Fonte: (BERGNA, 1994). Nota: editado pelo autor.....56
- Figura 8 – Ilustração da diferença entre desgaste por deslizamento e por partículas duras. Fonte: (HUTCHINGS, 1992). Nota: editado pelo autor.58
- Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura da trilha de desgaste formada em uma placa de alumina quando deslizada contra esfera de alumina em ar em velocidade de 11,5 mm/s e carga normal de 9,8 N. Observam-se sulcos de deformação plástica e pequenas partículas de desgaste cilíndricas. Fonte: (FISCHER et al., 2000).....60

- Figura 10 – Aspecto da superfície desgastada resultado de um processo de alisamento (à esquerda) e esquema da evolução da topografia da superfície antes e após o desgaste (à direita). Fonte: (ADACHI, KATO e TAKIZAWA, 1996). Nota: editado pelo autor. 60
- Figura 11 – Tipos de trincas formadas durante o deslizamento de materiais cerâmicos. Fonte: (KATO, 1990). Nota: editado pelo autor. 61
- Figura 12 – Modelo de desgaste de um material frágil, onde as partículas de desgaste são geradas pela propagação de trincas pré-existentes durante contato elástico em deslizamento. (a) Contato elástico em deslizamento. (b) Aplicação de tensão trativa à ponta da trinca. (c) Propagação da trinca. (d) Geração da partícula de desgaste. Fonte: (KATO e ADACHI, 2000). Nota: editado pelo autor. 62
- Figura 13 – Mapa de desgaste para o deslizamento de cerâmicos similares em ar a temperatura ambiente em função da severidade mecânica ($S_{c,m}$) e térmica ($S_{c,t}$) de contato. Fonte: Adachi, Kato, and Chen (1997) apud Kato e Adachi (2000). Nota: editado pelo autor. 63
- Figura 14 – Esquema da reação da água com a ligação tensionada Zr-O-Zr na ponta de uma trinca. A reação envolve: (1) a adsorção da molécula de água à ligação Zr-O, (2) reação química com transferência de prótons e elétrons e (3) formação de hidroxilas na superfície. Fonte: (De AZA et al., 2002). 65
- Figura 15 – Desgaste triboquímico do Si_3N_4 em água. (a) Adsorção da água na superfície do Si_3N_4 . (b) Formação de produtos da reação triboquímica. (c) Remoção dos produtos da reação triboquímica. Fonte: (DANTE e KAJDAS, 2012). Nota: editado pelo autor. 66
- Figura 16 – Modelo de desgaste triboquímico pela delaminação de um tribofilme. (a) Crescimento do tribofilme de SiO_2 . (b) O tribofilme atinge uma espessura crítica e delamina. (c) Uma partícula de desgaste (*debris*) é gerada e uma nova superfície formada. Fonte: (XU e KATO, 2000). Nota: editado pelo autor. 67
- Figura 17 – Esquema de uma curva de Stribeck, mostrando os diferentes regimes de lubrificação e a respectiva faixa de valores para o parâmetro λ , razão entre a espessura mínima de filme lubrificante e a rugosidade composta das superfícies. Fonte: autor. ... 68

Figura 18 – Esquema de um mancal plano e sua distribuição de pressão. Fonte: (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000). Nota: editado pelo autor.....	69
Figura 19 – Gráfico do <i>flow factor</i> de pressão (ϕ_{xx}^p) em um mancal rugoso em função da razão λ e do parâmetro de anisotropia da topografia superficial, determinado pelo número de Peklenik (γ). Fonte: (PATIR e CHENG, 1979). Nota: editado pelo autor.	71
Figura 20 – Coeficiente de atrito em função da velocidade para pares cerâmicos à base de silício em deslizamento lubrificado à água. Fonte: (TOMIZAWA e FISCHER, 1987). Nota: editado pelo autor.....	73
Figura 21 – Curvas de atrito em função da distância deslizada para diversos pares cerâmicos (similares e dissimilares) em deslizamento lubrificado à água. Fonte: (ANDERSON, 1992). Nota: editado pelo autor.....	74
Figura 22 - Esferas de Si_3N_4 (à esquerda), esferas de ZrO_2 (centro) e esfera de Al_2O_3 (à direita). Fonte: autor.....	77
Figura 23 - Aspecto macroscópico de discos de Al_2O_3 (à esquerda), ZTA (centro) e SiC (à direita). Fonte: autor.....	77
Figura 24 - Esquema do reômetro com geometria rotativa de cilindros concêntricos utilizado para medição de viscosidade. Os valores dos parâmetros da geometria utilizados estão também apresentados. Fonte: (ANDRADE, 2013).	78
Figura 25 - Sequência de tratamento dos dados de topografia superficial de acordo com a norma ISO 25178 (2012). Fonte: Digital Surf Surface Intelligence (2006). Nota: Diagrama traduzido pelo autor.	83
Figura 26 - Mapa de autocorrelação para $ACF(\tau_x, \tau_y) = 0,5$ e a elipse a ele ajustada. Fonte: autor.....	84
Figura 27 – Definição das direções para determinação do número de Peklenik e ângulo de orientação da rugosidade das superfícies. Fonte: (LI e CHIEN, 2004). Nota: editado pelo autor.....	85
Figura 28 - Aparato para realização de ensaios lubrificados no tribômetro PLINT TE67. A foto foi tirada com um ensaio em andamento, mostrando as amostras montadas, assim como a cuba para o lubrificante com termopar para monitoramento de temperatura, o	

peso morto aplicado ao sistema, a alavanca que transmite a força de atrito para a célula de carga e a montagem do relógio comparador para monitoramento do desgaste linear do tribossistema. Fonte: autor.	86
Figura 29 - (a) Circuito de lubrificação com as mangueiras de sucção, recalque e retorno, a bomba peristáltica, o béquer e a cuba para armazenamento de lubrificante. (b) Detalhe da saída da mangueira de recalque direcionando o lubrificante para a superfície do disco. O movimento de rotação do disco trata de direcionar o lubrificante para o ponto de contato com a esfera. Fonte: autor.	87
Figura 30 - Amostras e componentes usados para fixá-las ao tribômetro. Fonte: autor.	87
Figura 31 - Montagem do relógio comparador para medição do batimento circular axial do disco. Fonte: autor.	88
Figura 32 – Procedimento de limpeza das amostras e componentes usados para fixá-las. Fonte: autor.	90
Figura 33. - Etapa final de montagem da esfera. Fonte: autor.	91
Figura 34 – (a) Sistema de alavanca para movimentação da esfera em relação ao disco. (b) Detalhe da montagem no tribômetro imediatamente antes do início de um ensaio. A seta dupla indica o afastamento entre a esfera e o disco, com este último em rotação plena. Fonte: autor.	91
Figura 35 - Sistema de calibração da célula de carga que mede a força de atrito. Fonte: autor.	92
Figura 36 - Curva de calibração da célula de carga para medição da força de atrito. A curva ideal ($y=x$) é mostrada com a linha tracejada. Fonte: autor.	93
Figura 37 - Exemplo de medição da calota de desgaste da esfera. O círculo (linha branca) é resultado do melhor ajuste de oito pontos escolhidos ao redor da circunferência da calota de desgaste. Fonte: autor.	95
Figura 38 - Esquema mostrando as posições de medição dos perfis de topografia para cálculo de volume desgastado dos discos. Fonte: autor.	96
Figura 39 - Perfil da trilha de desgaste do disco utilizado para cálculo do volume desgastado. A área em cor cinza foi tomada como a área desgastada neste perfil. Fonte: autor.	96

Figura 40 – Densidade dos cerâmicos medida pelo método de Arquimedes (ASTM B311, 2013). As barras de erros com duas vezes o desvio padrão é praticamente imperceptível na escala apresentada. Fonte: autor.....	102
Figura 41 - Dureza Vickers em função da carga normal para os discos. Observa-se um aumento do valor da dureza em menores cargas para os três materiais avaliados, fenômeno conhecido como efeito de escala de indentação (ISE, do inglês <i>indentation size effect</i>). Fonte: autor.	103
Figura 42 - Curva de carga de ensaio de dureza em função da diagonal média da impressão Vickers para os três materiais avaliados. O ajuste dos pontos a uma curva de lei de potência (lei de Meyer) revela o ISE. Fonte: autor.	103
Figura 43 - Difratoformas de raios-x dos discos. De cima para baixo: Al ₂ O ₃ , ZTA e SiC. Fonte: autor.....	105
Figura 44 - Difratoformas de raios-x das esferas. De cima para baixo: Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ e Al ₂ O ₃ . Fonte: autor.....	106
Figura 45 - Aspecto superficial dos discos por MO. (a) e (b) Al ₂ O ₃ . (c) e (d) ZTA. (e) e (f) SiC. Fonte: autor.....	107
Figura 46 – Aspecto superficial dos discos em MEV. (a) Al ₂ O ₃ . (b) ZTA. (c) SiC. Continua. Fonte: autor.....	108
Figura 47 - Aspecto superficial das esferas em MEV. (a) Si ₃ N ₄ . (b) ZrO ₂ . (c) Al ₂ O ₃ . Continua. Fonte: autor.....	109
Figura 48 – Aspecto da topografia superficial dos materiais cerâmicos. (a) Disco de Al ₂ O ₃ . (b) Disco de ZTA. (c) Disco de SiC. (d) Esfera de Si ₃ N ₄ . (e) Esfera de ZrO ₂ . (f) Esfera de Al ₂ O ₃ . Fonte: autor.....	111
Figura 49 – Valores de S _q para as diversas amostras de materiais cerâmicos como recebidos. Fonte: autor.....	112
Figura 50 – Mapa S _{sk} versus S _{ku} da distribuição de amplitudes da topografia superficial dos materiais cerâmicos. Fonte: autor.	112
Figura 51 – (a) Coeficiente de atrito em função da distância deslizada para o par Si ₃ N ₄ -SiC. (b) Destaque dos primeiros 120 m deslizados (<i>running-in</i>). (c) Destaque do intervalo	

deslizado entre 1000 e 1120 m. Oscilações de alta e baixa frequência durante o *running-in*. (d) e no regime estacionário (e). A linha branca em (b) e (c) é construída com a média dos quatro pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor. 114

Figura 52 – Evolução da quantidade de picos em μ em função do intervalo de distância deslizada no deslizamento de Si_3N_4 contra SiC . A instabilidade de μ diminui à medida que o deslizamento prossegue, indicando que um regime de lubrificação mais eficaz vai sendo estabelecido. Fonte: autor..... 115

Figura 53 – Taxa de desgaste específica durante o *running-in* das esferas de Si_3N_4 e discos de SiC . O valor médio negativo para os discos indica que houve ganho de material. A barra de erro representa o desvio padrão das observações. Fonte: autor. 116

Figura 54 - (a) Topografia da trilha de desgaste do disco de SiC em uma região onde ocorreu ganho de material proveniente da esfera ou da redistribuição de material do próprio disco. (b) Topografia da trilha de desgaste em uma região onde houve remoção de material. Fonte: autor..... 116

Figura 55 – Evolução do desgaste da esfera em função da distância deslizada. Fonte: autor. 117

Figura 56 - Microscopia óptica das superfícies desgastadas. (a) Calota de desgaste da esfera de Si_3N_4 . (b) Trilha de desgaste do disco de SiC em uma região com remoção de material. (c) Ampliação de (b). (d) Trilha de desgaste do disco de SiC em uma região com ganho de material proveniente da esfera ou da redistribuição de material do próprio disco. (e) Ampliação da região central de (d). Fonte: autor..... 118

Figura 57 – MEV da trilha de desgaste formada no disco de SiC quando deslizando contra Si_3N_4 . Continua..... 119

Figura 58 – Curva de coeficiente de atrito para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Apenas os primeiros 200 m dos 3500 m totais deslizados estão apresentados. A linha branca é construída com a média dos quatro pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor. 121

Figura 59 – Trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 após deslizar contra Si_3N_4 em água. (a) Sulcos de deformação plástica paralelos à direção de deslizamento. (b) Partículas de

desgaste na forma de plaqueta na iminência de desprender-se da superfície. Imagem obtida via MEV. As setas também indicam a direção de deslizamento. Fonte: autor. ...122

Figura 60 - Curva de coeficiente de atrito para o par esfera de Si_3N_4 deslizando contra disco de ZTA em água. Apenas os 200 primeiros metros deslizados do total de 3500 são mostrados. A linha branca é formada pela média dos 4 pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor.123

Figura 61 – Continuação. (b) MO da trilha de desgaste do disco de ZTA. Material transferido da esfera preencheu poros da superfície do disco. (c) MEV da trilha de desgaste do disco de ZTA mostrando sulcos de deformação plástica na direção do deslizamento e destacamento de material em forma de plaquetas. As setas indicam a direção do deslizamento. Fonte: autor.125

Figura 62 – Curvas de atrito para esfera de Al_2O_3 deslizando contra disco de SiC. (a) Condição A - velocidade de deslizamento: 1 m/s, carga normal: 24,6 N. (b) Condição B - velocidade de deslizamento: 1,5 m/s, carga normal: 15,8 N. As linhas brancas são formadas pela média dos 64 pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor.126

Figura 63 – Taxa de desgaste específica durante o *running-in* para esfera de Al_2O_3 deslizando contra disco de SiC em água nas duas condições ensaiadas. Fonte: autor.127

Figura 64 – Continuação. (c) Detalhe do vazio deixado na superfície devido ao destacamento de uma partícula de desgaste (MEV). Fonte: autor.129

Figura 65 – Superfície do disco de SiC após deslizada contra Al_2O_3 (24,6 N; 1 m/s). (a) Aspecto ao MO. (b) Detalhe do tribofilme (MEV). (c) Detalhe de região com deslocamento do tribofilme (MEV). Fonte: autor.129

Figura 66 - Microscopia óptica da superfície desgastada da esfera de Al_2O_3 e do disco de SiC sob carga normal de 15,8 N e velocidade de deslizamento de 1,5 m/s. (a) Calota de desgaste da esfera. (b) Ampliação de (a). (c) Trilha de desgaste do disco. (d) Ampliação de (c)(MEV). Fonte: autor.130

Figura 67 - Curva de atrito para o par tribológico esfera de ZrO_2 deslizando contra disco de SiC. A linha branca é formada pela média dos 64 pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor.131

- Figura 68 – Micrografias das superfícies desgastadas de esferas de ZrO_2 e discos de SiC, quando em deslizamento em água. (a) Calota de desgaste da esfera (MO). (b) Ampliação de (a) (MEV). (c) Trilha de desgaste do disco (MO). (d) Ampliação de (c) (MEV). Fonte: autor. 133
- Figura 69 - Mapa de atrito para o deslizamento de ZrO_2 contra Al_2O_3 em água. A linha tracejada delimita grosseiramente regiões com diferentes níveis de μ . Fonte: autor. . 134
- Figura 70 – Curvas de atrito para o deslizamento de ZrO_2 contra Al_2O_3 em água. (a) Região A. (b) Região B. (c) Região C. (referente às regiões no mapa de atrito da Figura 69). Continua. Fonte: autor. 135
- Figura 71 - Mapas de desgaste para ZrO_2 e Al_2O_3 quando deslizando em água. (a) Esfera de ZrO_2 . (b) Disco de Al_2O_3 . A linha tracejada delimita, grosseiramente, a transição entre as regiões com diferentes regimes de desgaste. Continua. Fonte: autor. 137
- Figura 72 – Imagens das superfícies desgastadas de ZrO_2 e Al_2O_3 em regime de desgaste moderado. (a) MO da calota de desgaste da esfera de ZrO_2 . (b) MEV da trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 mostrando microsulcos de deformação plástica (15,8 N; 0,1 m/s) e (c) partículas de desgaste triboquímicas na forma de cilindros que estão aprisionadas nos poros superficiais (8,9 N; 0,5 m/s). Continua. Fonte: autor. 138
- Figura 73 - MEV da calota de desgaste da esfera de ZrO_2 quando deslizada contra Al_2O_3 em água (15,8 N e 1,0 m/s). (a) Aspecto macroscópico. (b) Ampliação de (a). Fonte: autor. 140
- Figura 74 – MEV da trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 em regime de desgaste severo (24,6 N e 1,0 m/s). (a), (b) e (c) são imagens em ordem crescente de ampliação da mesma região da trilha. Fonte: autor. 141
- Figura 75 – Mapa de coeficiente de atrito para o deslizamento de ZrO_2 contra ZTA em água. As linhas tracejadas delimitam grosseiramente as regiões A, B e C. Fonte: autor. 142
- Figura 76 – Curvas de atrito características das diferentes regiões do mapa de coeficiente de atrito (Figura 75). (a) Curva representativas da região A, (b) região B e (c) região C. Continua. Fonte: autor. 143

Figura 77 - Mapa de desgaste para o deslizamento de esfera de ZrO_2 contra disco de ZTA em água. Os valores apresentados junto ao ponto de dados é a taxa de desgaste específica em $\mu m^3/N.m$. A linha tracejada delimita, grosseiramente, a transição entre desgaste moderado e severo. (a) Esfera. (b) Disco. Fonte: autor.....	145
Figura 78 – MEV da trilha de desgaste do disco de ZTA quando deslizando contra esfera de ZrO_2 em regime de desgaste moderado. Fonte: autor.....	146
Figura 79 - MEV das superfícies desgastadas da esfera de ZrO_2 e do disco de ZTA quando deslizando em regime de desgaste severo. (a) Esfera. (b) Disco. Continua. Fonte: autor.	147
Figura 80 – Coeficiente de atrito inicial ($\mu_{inicial}$) para os diversos pares tribológicos ensaiados. Fonte: autor.....	148
Figura 81 – Coeficiente de atrito em regime permanente (média de 1000 pontos de dados). Condições experimentais: Al_2O_3-SiC - 15,8 N e 1,5 m/s, ZrO_2-SiC , Si_3N_4-SiC , $Si_3N_4-Al_2O_3$ e Si_3N_4-ZTA – 24,6 N e 1 m/s, $ZrO_2-Al_2O_3$ – 6 N e 1 m/s, ZrO_2-ZTA – 6 N e 1,5 m/s. Fonte: autor.....	149
Figura 82 – Distância deslizada no <i>running-in</i> para os pares que apresentaram UBCA. Fonte: autor.....	150
Figura 83 - Volume total desgastado de esferas e discos para os pares que apresentaram UBCA. Para o par Al_2O_3-SiC apresenta-se a condição de carga normal 15,8 N e velocidade de deslizamento 1,5 m/s. Para os demais pares as condições são 24,6 N e 1 m/s. Fonte: autor.....	151
Figura 84 – Taxa de desgaste específica durante o <i>running-in</i> de esferas e discos para os pares que apresentaram UBCA. Fonte: autor.....	151
Figura 85 – S_q das superfícies de (a) esferas e (b) discos antes e após o processo de desgaste. As letras entre parêntesis indicam se o regime de desgaste foi moderado (m) ou severo (s). Continua. Fonte: autor.....	153
Figura 86 – Pressão média de contato em regime permanente para os pares que apresentaram UBCA em lubrificação com água sob carga normal de 24,6 N e velocidade	

de deslizamento de 1 m/s. A exceção a esta condição foi o par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ onde a carga normal foi de 15,8 N e a velocidade de deslizamento foi de 1,5 m/s. Fonte: autor..... 154

Figura 87 – Curva de capacidade de carga em função de λ para o deslizamento de esfera de ZrO_2 contra disco de SiC em água. Carga normal experimental: 24,6 N, velocidade de deslizamento: 1 m/s, potencial ζ : -21,1 mV, condutividade elétrica específica da água: 4 $\mu\text{S/cm}$, comprimento de Debye: 170 nm, $S_{q,e}$: 7 nm, $S_{q,d}$: 11 nm, γ_e : 1,44, γ_d : 2,66, d_e : 0,62946 mm. As linhas pontilhadas foram calculadas com o acúmulo de erros na medição dos diversos parâmetros experimentais, tomando sempre a média mais ou menos o desvio padrão de cada parâmetro. Fonte: autor. 155

Figura 88 – Razão λ_{Li} para cada um dos pares tribológicos que apresentaram UBCA, calculada com o modelo de Li (2005). O gráfico mostra que todos os pares operam em regime de lubrificação mista. Fonte: autor. 155

Figura 89 – Acréscimo percentual da estimativa da espessura mínima do filme lubrificante do modelo de Li (2005) em relação ao modelo clássico de lubrificação hidrodinâmica. Fonte: autor. 156

Figura 90 - Contribuição relativa na capacidade de carga de cada um dos fenômenos considerados no modelo de Li (2005). P_2 é a contribuição relativa das forças eletrocinéticas, P_1 é a da contribuição do efeito da topografia superficial enquanto que P_0 foi calculado sem considerar os demais efeitos, ou seja, pelo modelo de Reynolds. Fonte: autor. 157

Figura 91 - (a) Esquema do aparato de pesagem. (b) Foto do suporte para medição da massa das amostras imersas em água. Fonte: autor. 174

Figura 92 – Esquema da geometria de um indentador Vickers e da impressão residual deixada na superfície do material sendo avaliado. Fonte: ASTM C1327-08 (2008). 175

Figura 93 - Gráfico de probabilidade normal para as medições de microdureza dos discos. O bom ajuste da reta garante que os dados estão distribuídos de maneira normal. Fonte: autor. 182

Figura 94 – Curva de viscosidade em função da velocidade de rotação do rotor do reômetro da água destilada utilizada nos experimentos. Fonte: autor. 201

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de medição de topografia superficial.	82
Tabela 2 - Parâmetros experimentais	94
Tabela 3 - Parâmetros experimentais para o par tribológico $ZrO_2-Al_2O_3$	94
Tabela 4 - Parâmetros experimentais para o par tribológico ZrO_2-ZTA	94
Tabela 5 - Condições iniciais da água lubrificante.....	95
Tabela 6 - Propriedades da água utilizadas para cálculo do potencial ζ	98
Tabela 7 - Comparação dos valores de dureza dos discos medidos com os da literatura.....	104
Tabela 8 - Dureza Knoop das esferas.....	104
Tabela 9 – EDS do tribofilme formado no disco de SiC quando deslizado contra Al_2O_3	131
Tabela 10 - EDS do tribofilme formado no disco de SiC quando deslizado contra ZrO_2	133
Tabela 11 - Parâmetros de Topografia Superficial	169
Tabela 12. Propriedades dos materiais fornecidas pelos fabricantes.....	172
Tabela 13 - Densidade da água livre de bolhas	174
Tabela 14 - Densidade a 25 ± 1 °C (g/cm^3)	179
Tabela 15 – ANOVA: Densidade	179
Tabela 16 - Teste de Tukey: Densidade	180
Tabela 17 - Microdureza Vickers (HV) dos discos.....	181
Tabela 18 – ANOVA: Microdureza dos discos	182
Tabela 19 - S_q de esferas e discos como recebidos (em <i>nm</i>)	183
Tabela 20 - ANOVA: S_q de esferas e discos	183
Tabela 21 - Teste de Tukey: S_q de esferas e discos.....	183
Tabela 22 - Taxa de desgaste específica de esferas e discos (Si_3N_4-SiC).....	184

Tabela 23 – ANOVA: Taxa de desgaste específica ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$).....	184
Tabela 24 - Taxa de desgaste específica de esferas e discos ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$).....	185
Tabela 25 – ANOVA: Taxa de desgaste específica ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$)	185
Tabela 26 - Taxa de desgaste específica de esferas e discos ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$)	186
Tabela 27 – ANOVA: Taxa de desgaste específica ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$).....	186
Tabela 28 - Taxa de desgaste específica durante o <i>running-in</i> de esferas e discos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$). Carga Normal: 15,8 N, Velocidade de Deslizamento: 1,5 m/s	187
Tabela 29 - ANOVA: Taxa de desgaste específica ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$).....	187
Tabela 30 - Taxa de desgaste específica durante o <i>running-in</i> de esferas e discos ($\text{ZrO}_2\text{-SiC}$)	188
Tabela 31 - ANOVA: Taxa de desgaste específica ($\text{ZrO}_2\text{-SiC}$)	188
Tabela 32 - Coeficiente de atrito inicial	189
Tabela 33 – ANOVA: Coeficiente de atrito inicial	189
Tabela 34 - Teste de Tukey: Coeficiente de atrito inicial	189
Tabela 35 - Coeficiente de atrito final.....	190
Tabela 36 – ANOVA: Coeficiente de atrito final.....	190
Tabela 37 - Teste de Tukey: Coeficiente de atrito final	190
Tabela 38 - Distância deslizada no <i>running-in</i>	191
Tabela 39 – ANOVA: Distância deslizada no <i>running-in</i>	191
Tabela 40 - Teste de Tukey: Distância deslizada no <i>running-in</i>	191
Tabela 41. Volume total desgastado das esferas (μm^3)	192
Tabela 42 – ANOVA: Volume total desgastado das esferas	192
Tabela 43 - Teste de Tukey: Volume total desgastado das esferas	192
Tabela 44 - Volume total desgastado dos discos (μm^3).....	193
Tabela 45 – ANOVA: Volume total desgastado dos discos.....	193

Tabela 46 - Teste de Tukey: Volume total desgastado dos discos	193
Tabela 47 - Taxa de desgaste específica das esferas ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)	194
Tabela 48 – ANOVA: Taxa de desgaste específica das esferas	194
Tabela 49 - Teste de Tukey: Taxa de desgaste específica das esferas	194
Tabela 50 - Taxa de desgaste específica dos discos ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)	195
Tabela 51 – ANOVA: Taxa de desgaste específica dos discos	195
Tabela 52. Teste de Tukey - Taxa de desgaste específica dos discos	195
Tabela 53 - Pressão média de contato (MPa)	196
Tabela 54 – ANOVA: Pressão média de contato	196
Tabela 55 - Teste de Tukey: Pressão média de contato	196
Tabela 56 – Planilha de cálculo para determinação do comprimento de Debye (κ^{-1})	199
Tabela 57 - Parâmetros de topografia superficial utilizados na verificação do modelo de lubrificação	200
Tabela 58 – Potencial zeta, condutividade elétrica e concentração elementar	202

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Coeficiente angular de uma reta
$ACF(\tau_x, \tau_y)$	Mapa de autocorrelação
B	Comprimento do mancal
c	Calor específico
c_0	Concentração de íons
c_i^0	Concentração do i -ésimo íon
C_m	Severidade mecânica crítica
C_t	Severidade térmica crítica
d	Diagonal média da impressão residual Vickers
d'	Comprimento da trinca superficial
d_e	Diâmetro da calota esférica removida pelo desgaste
d_i	i -ésima diagonal de uma impressão Vickers
e	Carga elementar
f_x	Função auxiliar (modelo de lubrificação)
F	Força de atrito
F	Operador matemático (polinômio de terceiro grau ou superfície esférica)
F_0	Força de atrito medida pela célula de carga sob carregamento nulo
F_{medido}	Força de atrito medida pela célula de carga
$F_{transladado}$	Força de atrito após operação de translação
g_x	Função auxiliar (modelo de lubrificação)
h	Distribuição de espessura do filme ao longo do mancal hidrodinâmico
h_e	Altura da calota esférica removida pelo desgaste
h_0	Espessura mínima do filme lubrificante
$h_{0,Li}$	Espessura mínima do filme lubrificante pelo modelo de Li (2005)
H	Dureza
HV	Dureza Vickers
k	Condutividade térmica
k_b	Constante de Boltzmann

K	Razão de convergência do mancal
$K_{A0}, K_{A1}, \dots, K_b$	Constantes de equilíbrio de reações químicas
K_H	Constante de equilíbrio de Henry
K_{IC}	Tenacidade à fratura
L	Filtro matemático tipo spline; <i>Cut-off</i> do filtro L
L	Largura do mancal
m_A	Massa seca
\overline{m}_A	Massa seca (média)
m_B	Massa úmida
M	Quantidade de pontos experimentais (amplitude da topografia superficial em um dado ponto) ao longo de x
n	Parâmetro descritivo (lei de Meyer)
N	Quantidade de pontos experimentais (amplitude da topografia superficial em um dado ponto) ao longo de y
N'	Rotações por minuto
N_A	Número de Avogrado
p_{CO_2}	Pressão parcial de gás carbônico na atmosfera
P	Carga normal de indentação no ensaio de dureza Vickers
P_m	Pressão média de contato
P_{max}	Pressão máxima Hertziana
P_0	Contribuição relativa dos efeitos hidrodinâmicos
P_1	Contribuição relativa das topografia superficial
P_2	Contribuição relativa das forças eletrocinéticas
Q	Taxa de desgaste
r_e	Raio da calota esférica removida pelo desgaste
R	Raio trilha de desgaste
R_e	Raio da esfera
Re	Número de Reynolds
R_y	Distância vertical do pico mais alto ao vale mais profundo de um perfil de amplitudes da topografia superficial
S	Número de Sommerfeld

S	Filtro matemático tipo spline; <i>Cut-off</i> do filtro S
S_a	Desvio médio aritmético da distribuição das amplitudes da topografia superficial
$S_{c,m}$	Severidade mecânica de contato
$S_{c,t}$	Severidade térmica de contato
S_i	Área do i -ésimo perfil de rugosidade
S_{ku}	Curtose da distribuição das amplitudes da topografia superficial
S_q	Desvio médio quadrático da distribuição das amplitudes da topografia superficial
S_{sk}	Assimetria da distribuição das amplitudes da topografia superficial
T	Temperatura absoluta
v	Velocidade de deslizamento
V_d	Volume total desgastado do disco
V_e	Volume total desgastado da esfera
W	Carga normal experimental
W_c	Função da razão de convergência do mancal
W_{Re}	Capacidade de carga do mancal de acordo com o modelo clássico de Reynolds
x	Coordenada referente ao comprimento
y	Coordenada referente à largura
z	Coordenada referente à altura
Z_i	Valência do i -ésimo íon
α	Nível de significância estatística
α'	Constante (equação da taxa de desgaste)
β	Parâmetro descritivo (lei de Meyer)
γ	Número de Peklenik
γ'	Coefficiente de partição térmica
ΔT_s	Resistência ao choque térmico
ε	Permissividade dielétrica relativa
ε_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ζ	Potencial zeta da superfície

η	Viscosidade dinâmica
η_a	Viscosidade dinâmica aparente
$\eta(x_i, y_j)$	Distribuição de amplitudes da topografia superficial
θ	Ângulo de difração de raios-x
θ_r	Ângulo de orientação da aspereza representativa da topografia superficial
κ	Inverso do comprimento de Debye
κ^{-1}	Comprimento de Debye
λ	Razão entre a espessura mínima do filme e o a rugosidade média quadrática composta das superfícies
λ_{Li}	Razão λ calculada com o modelo de Li (2005)
λ_w	Comprimento de onda dos raios-x
λ_c	Condutividade elétrica específica
μ	Coefficiente de atrito dinâmico
$\mu_{inicial}$	Pico de coeficiente de atrito inicial
ρ	Densidade
ρ_{H_2O}	Densidade da água
ρ_e	Densidade local de cargas elétricas
σ	Rugosidade média quadrática composta das superfícies
σ_i	Desvio médio quadrático da distribuição das amplitudes da i-ésima superfície
τ_i	Coordenada do mapa de autocorrelação referente à direção x
τ_j	Coordenada do mapa de autocorrelação referente à direção y
ϕ_{xx}^p	<i>Flow factor</i> de pressão
ϕ_{xx}^s	<i>Flow factor</i> de cisalhamento
Φ_i	Função da topografia da i-ésima superfície (modelo de lubrificação)
ψ	Distribuição de potencial elétrico
$\frac{\partial p}{\partial x}$	Gradiente de pressão do filme lubrificante

LISTA DE SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

ANP - Agência Nacional do Petróleo

DLVO – DeJarguin, Landau, Verwey e Overbeek

EDS - Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X

HV – Dureza Vickers

HK – Dureza Knoop

ISE – Efeito de escala de indentação

LabPETRO - Núcleo de Estudos em Química do Petróleo

LAMATE - Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais

LCSM - Laboratório de Caracterização da Superfície dos Materiais

LFS – Laboratório de Fenômenos de Superfície

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia óptica

PRH-29 - Programa de Recursos Humanos da Universidade Federal do Espírito Santo

PSZ - Zircônia parcialmente estabilizada com magnésia

RIR – Método da razão de intensidade de referência (quantificação de fases cristalinas)

TRICORRMAT - Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais

UBCA – Ultrabaixo coeficiente de atrito

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

UFF - Universidade Federal Fluminense

USP – Universidade de São Paulo

ZTA – Alumina tenacificada por zircônia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	37
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	41
2.1	CERÂMICAS AVANÇADAS	41
2.1.1	Alumina (Al_2O_3)	42
2.1.2	Zircônia (ZrO_2)	43
2.1.3	Alumina tenacificada por Zircônia (ZTA).....	44
2.1.4	Nitreto de Silício (Si_3N_4)	45
2.1.5	Carbeto de Silício (SiC).....	46
2.1.6	Sílica (SiO_2).....	47
2.2	ÁGUA	48
2.3	DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	49
2.4	TRIBOLOGIA.....	52
2.4.1	Topografia de superfícies.....	52
2.4.2	Atrito	53
2.4.2.1	<i>Atrito de cerâmicos.....</i>	<i>55</i>
2.4.3	Desgaste	57
2.4.3.1	<i>Desgaste de cerâmicos.....</i>	<i>59</i>
2.4.3.1.1	<i>Desgaste mecânico dominado por plasticidade ou fratura frágil.....</i>	<i>59</i>
2.4.3.1.2	<i>Desgaste triboquímico.....</i>	<i>64</i>
2.4.4	Lubrificação.....	67
2.4.4.1	<i>Teoria clássica de lubrificação hidrodinâmica.....</i>	<i>68</i>
2.4.4.2	<i>Efeitos da rugosidade superficial e da dupla camada elétrica</i>	<i>70</i>
2.4.5	Superlubricidade em cerâmicas lubrificadas com água	72
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	77
3.1	MATERIAIS	77
3.1.1	Esferas e Discos	77
3.1.2	Água	78

3.2	MÉTODOS	79
3.2.1	Determinação de propriedades físicas, químicas, mecânicas e superficiais	79
3.2.1.1	<i>Densidade</i>	79
3.2.1.2	<i>Dureza</i>	79
3.2.1.3	<i>Fases Cristalinas</i>	80
3.2.1.4	<i>Microscopia óptica (MO)</i>	81
3.2.1.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	81
3.2.1.6	<i>Topografia superficial</i>	82
3.2.2	Caracterização tribológica	85
3.2.2.1	<i>Tribômetro</i>	85
3.2.2.2	<i>Preparação e execução dos ensaios tribológicos</i>	88
3.2.2.2.1	<i>Alinhamento do disco</i>	88
3.2.2.2.2	<i>Limpeza</i>	89
3.2.2.2.3	<i>Montagem</i>	90
3.2.2.2.4	<i>Execução do ensaio</i>	91
3.2.2.2.5	<i>Calibração da célula de carga</i>	92
3.2.2.3	<i>Planejamento experimental</i>	93
3.2.2.4	<i>Cálculo do Volume Desgastado e da Pressão Média de Contato</i>	95
3.2.2.5	<i>Água lubrificante</i>	97
3.2.2.5.1	<i>Concentração de partículas coloidais</i>	97
3.2.2.5.2	<i>Potencial Zeta (ζ)</i>	98
3.2.2.6	<i>Cálculos dos modelos de lubrificação</i>	98
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	101
4.1	PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, MECÂNICAS E SUPERFICIAIS	101
4.1.1	Densidade	101
4.1.2	Dureza	102
4.1.3	Fases Cristalinas	105
4.1.4	Aspecto das superfícies originais	106
4.1.5	Topografia superficial.....	110
4.2	CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA.....	113
4.2.1	Esfera de Si ₃ N ₄ deslizando contra disco de SiC (Si ₃ N ₄ -SiC)	113

4.2.1.1	Atrito.....	113
4.2.1.2	Desgaste	115
4.2.2	Esfera de Si ₃ N ₄ deslizando contra disco de Al ₂ O ₃ (Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃)	121
4.2.2.1	Atrito.....	121
4.2.2.2	Desgaste	121
4.2.3	Esfera de Si ₃ N ₄ deslizando contra disco de ZTA (Si ₃ N ₄ -ZTA).....	123
4.2.3.1	Atrito.....	123
4.2.3.2	Desgaste	124
4.2.4	Esfera de Al ₂ O ₃ deslizando contra disco de SiC (Al ₂ O ₃ -SiC)	125
4.2.4.1	Atrito.....	125
4.2.4.2	Desgaste	127
4.2.5	Esfera de ZrO ₂ deslizando contra disco de SiC (ZrO ₂ -SiC).....	131
4.2.5.1	Atrito.....	131
4.2.5.2	Desgaste	132
4.2.6	Esfera de ZrO ₂ deslizando contra disco de Al ₂ O ₃ (ZrO ₂ - Al ₂ O ₃).....	134
4.2.6.1	Atrito.....	134
4.2.6.2	Desgaste	136
4.2.7	Esfera de ZrO ₂ deslizando contra disco de ZTA (ZrO ₂ -ZTA)	142
4.2.7.1	Atrito.....	142
4.2.7.2	Desgaste	144
4.2.8	Comparação entre os pares tribológicos	148
4.2.8.1	Atrito.....	148
4.2.8.2	Desgaste	150
4.2.8.3	Lubrificação.....	153
5	CONCLUSÃO	159
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161
7	REFERÊNCIAS.....	163
	ANEXO A – DEFINIÇÕES E FÓRMULAS DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE TOPOGRAFIA SUPERFICIAL	169

ANEXO B – EQUAÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DOS <i>FLOW FACTORS</i>	170
ANEXO C – DIMENSÕES E TOLERÂNCIAS DOS DISCOS	171
ANEXO D – PROPRIEDADES DOS MATERIAIS FORNECIDAS PELOS FABRICANTES	172
APÊNDICE A – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE	173
APÊNDICE B – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA CURVA DE DUREZA	175
APÊNDICE C – CÁLCULO DA ESPESSURA DE FILME LUBRIFICANTE DE ACORDO COM O MODELO DE LI (2005)	176
APÊNDICE D – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA A DENSIDADE DAS AMOSTRAS	179
APÊNDICE E – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA A DUREZA DOS DISCOS	181
APÊNDICE F – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA <i>Sq</i> DAS AMOSTRAS	183
APÊNDICE G – TAXA DE DESGASTE ESPECÍFICA DE ESFERAS E DISCOS	184
G.1 – Si₃N₄-SiC	184
G.2 – Si₃N₄-Al₂O₃	185
G.3 – Si₃N₄-ZTA	186
G.4 - Al₂O₃-SiC	187
G.5 - ZrO₂-SiC	188
APÊNDICE H – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA O COEFICIENTE DE ATRITO INICIAL	189
APÊNDICE I – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA O COEFICIENTE DE ATRITO FINAL	190

APÊNDICE J - DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA A DISTÂNCIA DESLIZADA NO <i>RUNNING-IN</i>	191
APÊNDICE K – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA VOLUME TOTAL DESGASTADO DAS ESFERAS.....	192
APÊNDICE L - DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA VOLUME TOTAL DESGASTADO DOS DISCOS	193
APÊNDICE M - DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA TAXA DE DESGASTE ESPECÍFICA DAS ESFERAS.....	194
APÊNDICE N - DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA TAXA DE DESGASTE ESPECÍFICA DOS DISCOS	195
APÊNDICE O – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA A PRESSÃO MÉDIA DE CONTATO	196
APÊNDICE P – DADOS UTILIZADOS PARA VERIFICAÇÃO DO MODELO DE LUBRIFICAÇÃO.....	197
P.1 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS EM SOLUÇÃO.....	197
P.2 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE DEBYE	199
P.3 PARÂMETROS DE TOPOGRAFIA SUPERFICIAL	200
P.4 CURVA DE VISCOSIDADE DA ÁGUA	201
P.5 POTENCIAL ZETA, CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR	202

1 INTRODUÇÃO

Desde as revoluções industriais dos séculos XVIII e XIX, quando novos processos de manufatura possibilitaram ao homem o acesso facilitado a alimentos e diversos bens de consumo, deu-se início uma explosão populacional com conseqüente aumento do consumo energético, exploração de recursos do planeta e impactos ambientais associados. O limite para o crescimento depende da disponibilidade dos recursos naturais e da eficiência e sustentabilidade em sua utilização, com capacidade de suprir as necessidades de recursos das gerações atual e futura (BORGES e TACHIBANA, 2005). Neste contexto, soluções de engenharia para componentes tribológicos, que envolvem atrito, desgaste e lubrificação, são de extrema importância na busca por sistemas e processos mais eficientes e ambientalmente corretos.

A tribologia tem um impacto econômico muito grande em diversas atividades. Holmberg e Erdemir (2014) estimaram que cerca de 20% de toda energia produzida pelo homem é utilizada para superar a energia dissipada pelo atrito. Perdas com desgaste e gastos com lubrificação também têm significativo impacto econômico. Atenção adequada à tribologia no que se refere à educação, pesquisa e aplicações poderiam levar à economia de 1,3 a 1,6% do produto nacional bruto de um país (JOST, 1990).

Uma alternativa tecnológica no sentido de solucionar problemas tribológicos é a utilização de materiais cerâmicos. Em diversas aplicações, onde condições de operação incluem alta temperatura, ambientes extremamente corrosivos, altas velocidades de deslizamento e pressões de contato, além de restritas tolerâncias dimensionais e de acabamento superficial, a utilização destes materiais já é realidade. Componentes tribológicos cerâmicos incluem mancais de rolamento, cames, mancais de deslizamento (KATO, 1990) e faces rotativas de selos mecânicos em sistemas em deslizamento lubrificado ou não, insertos de ferramentas de usinagem, além de revestimentos resistentes ao desgaste abrasivo e erosivo.

Desde 1987, quando Tomizawa e Fischer reportaram a ocorrência de coeficiente de atrito milesimal no deslizamento do par cerâmico similar de nitreto de silício em lubrificação com água, associada a taxas de desgaste extremamente pequenas (em regime permanente), é crescente o interesse em identificar materiais, condições de operação, mecanismos de

desgaste e regimes de lubrificação em que o fenômeno ocorre. Sistemas tribológicos reais operando em tais condições representam imensa vantagem nos quesitos eficiência energética e impacto ambiental, se comparados aos tradicionais sistemas tribológicos metálicos lubrificadas com óleo. A Figura 1 apresenta curvas de Stribeck (ver também Seção 2.4.4) comparando o desempenho de pares metálicos lubrificadas à óleo e pares cerâmicos lubrificadas à água na configuração de mancal de deslizamento axial. Além do coeficiente de atrito até uma ordem de grandeza menor, os pares cerâmicos em água apresentam também maior capacidade de carga em relação aos metálicos em óleo (WANG, KATO e ADACHI, 2004).

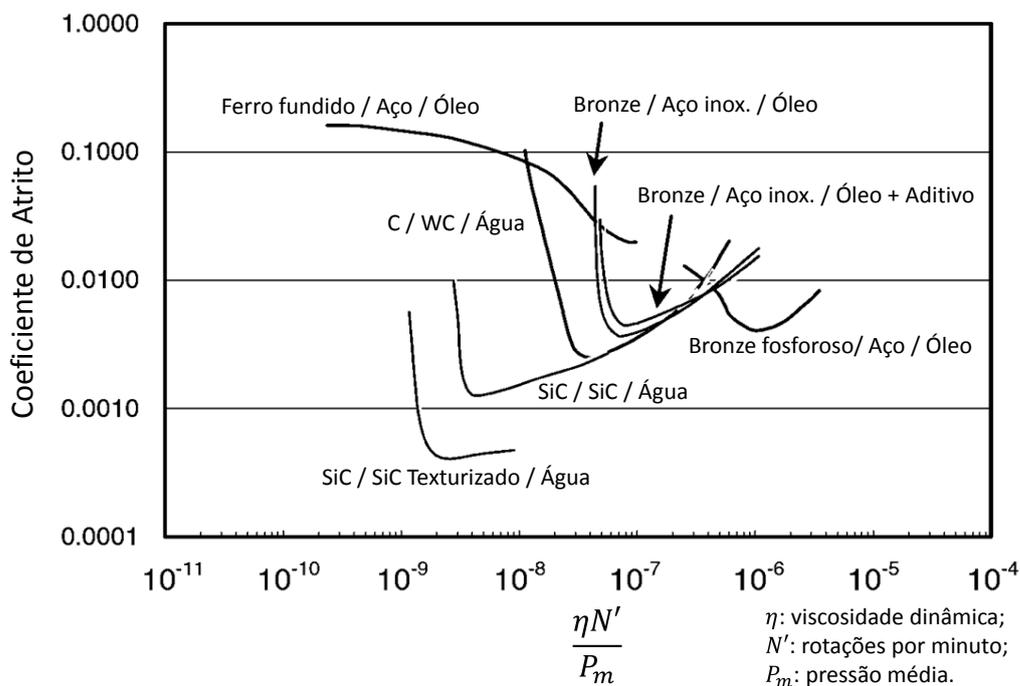


Figura 1 – Curvas de Stribeck comparando a performance de pares cerâmicos lubrificadas a água e pares metálicos lubrificadas a óleo. Fonte: (WANG, KATO e ADACHI, 2004). Nota: editado pelo autor.

A utilização e comercialização de compressores de ar lubrificadas e refrigeradas à água já é realidade. Diversas soluções de engenharia, dentre elas a utilização de mancais de material cerâmico, permitem uma economia de até 30% do consumo energético do equipamento em relação a compressores tradicionais lubrificadas e refrigeradas à óleo. Compressores de ar são responsáveis por cerca de 10% de todo o consumo industrial de energia elétrica na Europa (BLAUSTEIN e RADGEN, 2001 apud ATLAS COPCO, 2011) e de 5% do consumo nacional no Japão (Oil-free Compressor : DigInfo, 2008), portanto, a implantação em larga escala de equipamentos com elevada eficiência teria enorme e positivo impacto econômico e ambiental.

Em relação à tribologia de cerâmicos lubrificadas com água, a literatura concentra-se principalmente na investigação de pares cerâmicos similares de alumina, nitreto de silício e carbeto de silício, sendo escassa no que se refere a pares cerâmicos dissimilares. Alguns poucos exemplos são os trabalhos de Anderson (1992), que estuda diversos pares cerâmicos dissimilares em água, e de Ferreira, Yoshimura e Sinatora (2012) e Balarini Jr, Strey e Scandian (2014), que estudaram o par cerâmico dissimilar alumina-nitreto de silício.

Lacunas no conhecimento do comportamento do atrito, mecanismos de desgaste e regimes de lubrificação em água de pares cerâmicos necessitam ser preenchidas. Em atrito, o fenômeno de superlubricidade observado em determinadas condições instiga a pesquisa na área, sendo as origens das forças envolvidas no contato ainda tema de debate na comunidade científica. Quanto ao desgaste, é consenso que mecanismos triboquímicos levam a obtenção de superfícies suficientemente lisas para ocorrência de coeficiente de atrito milesimal, entretanto a formação de tribofilmes a partir da transferência de material e compactação de partículas de desgaste entre os corpos em deslizamento podem fornecer um mecanismo adicional de redução da severidade de contato. No que se refere a lubrificação, o fato dos filmes hidrodinâmicos formados serem muito finos (de escala nanométrica) devido à baixa viscosidade da água, indica que forças de superfície e interface (ex. van der Waals e dupla camada elétrica) podem ter um papel importante no fenômeno, assim como a topografia das superfícies e a deformação elástica das asperezas. É necessário determinar experimentalmente quais destes efeitos são realmente relevantes.

O objetivo geral do trabalho é estudar o comportamento tribológico de pares cerâmicos dissimilares (combinações de alumina, alumina tenacificada por zircônia, zircônia, nitreto de silício e carbeto de silício) quando em deslizamento lubrificado a água. Especificamente, os objetivos são:

Identificar, nas condições experimentais estudadas, em quais pares de materiais é possível estabelecer o fenômeno de superlubricidade e classificá-los quanto sua performance (capacidade de carga);

Estabelecer uma relação entre as curvas de atrito e demais características do tribossistema, como mecanismos de desgaste e regimes de lubrificação, identificando quais os fenômenos responsáveis pela dissipação de energia do atrito;

Caracterizar os mecanismos de desgaste, correlacionando-os com taxas de desgaste e mudanças na topografia das superfícies;

Verificar experimentalmente se o modelo de Li (2005), que considera efeitos de forças de dupla camada elétrica e da topografia superficial na teoria de lubrificação, é capaz de descrever o fenômeno de superlubricidade observado em cerâmicos lubrificadas com água, explicitando o quão relevante são estes efeitos na capacidade de carga e espessura do filme lubrificante do mancal;

Determinar o regime de lubrificação de cada par cerâmico estudado de acordo com o modelo de lubrificação de Li (2005).

Para alcançar tais objetivos o trabalho desenvolvido foi organizado da seguinte maneira: no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica sobre a tribologia de cerâmicas em água foi realizada, assim como das áreas da ciência julgadas importantes para esta temática como ciência dos materiais cerâmicos e interações superficiais de dupla camada elétrica; os materiais e as metodologias utilizadas são descritas no Capítulo 3; no Capítulo 4 os resultados, tanto experimentais quanto teóricos, são mostrados e discutidos confrontando-os com a literatura pertinente; no Capítulo 5 as conclusões e considerações finais sobre o trabalho são apresentadas; finalmente, no Capítulo 6, as referências bibliográficas utilizadas ao longo de todo o trabalho são exibidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CERÂMICAS AVANÇADAS

Cerâmicos (do grego *keramos*, “barro de oleiro”) são materiais caracterizados por ligações químicas de natureza covalente, iônica e às vezes metálica, consistindo de um padrão de átomos interconectados em rede e que não são moléculas discretas. Uma definição bastante aceita é que “[...] cerâmico é um sólido inorgânico, não metálico” (KINGERY, 1976 apud CARTER e NORTON, 2013). Em geral, cerâmicos são materiais frágeis, maus condutores de calor e eletricidade, de alta resistência mecânica em compressão, quimicamente estáveis e que podem ser transparentes, embora existam diversos exemplos de cerâmicos com comportamento atípico ao apresentado.

Cerâmicas podem ser classificadas em tradicionais ou avançadas. Cerâmicas tradicionais são geralmente utilizadas na construção civil (tijolos e telhas), em utensílios domésticos (louças e pias) ou em decoração (vasos e esculturas) e são constituídas, na maioria das vezes, de argila ou sílica. Cerâmicas avançadas têm propriedades mecânicas, de resistência à corrosão ou oxidação, elétricas, ópticas e/ou magnéticas superiores às tradicionais. Cerâmicas utilizadas na construção mecânica (chamadas de cerâmicas de engenharia) ainda apresentam alta dureza, baixa densidade, baixa porosidade, alta resistência mecânica em compressão, e alta tenacidade à fratura (K_{IC} de 1 a 5 MPa.m^{1/2}) dentre os materiais cerâmicos (CARTER e NORTON, 2013).

A indústria de cerâmica movimenta cerca de 100 bilhões de dólares por ano, sendo que 55% desde total é relativo à indústria de vidros enquanto que 17% é relativo à indústria de cerâmicos avançados. Dentre os cerâmicos avançados, as cerâmicas de engenharia representam 8% do setor (do valor em dólares americanos) (CARTER e NORTON, 2013).

As cerâmicas avançadas ainda podem ser classificadas quanto à sua natureza em: cerâmicas de óxidos (ex. alumina, Al₂O₃, zircônia, ZrO₂, e titânia, TiO₂), cerâmicas a base de nitretos (ex. nitreto de boro, BN e nitreto de silício, Si₃N₄), a base de carbetos (ex. carbeto de nióbio, NbC, e carbeto de silício, SiC), entre outros. As cerâmicas de interesse do presente trabalho são apresentadas a seguir.

2.1.1 Alumina (Al_2O_3)

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um composto químico formado por íons Al^{3+} e O^{2-} também conhecido por alumina (cerâmica) ou *corundum* (mineral). Na natureza, é o principal constituinte da bauxita, matéria prima mineral que industrialmente é purificada para a obtenção do alumínio metálico. As pedras preciosas rubi e safira também são formadas de Al_2O_3 , sendo suas cores características determinadas por traços de impurezas no material.

Em condições normais, o polimorfo mais estável é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sólido com estrutura cristalina trigonal e subestrutura do oxigênio pseudo-hexagonal (CARTER e NORTON, 2013). Os ânions O^{2-} têm um empilhamento hexagonal compacto com os cátions Al^{3+} ocupando dois terços dos interstícios octaédricos, balanceando a carga. O intercâmbio das posições octaédricas do Al^{3+} é replicado a cada três camadas (DOBROVINSKAYA, LYTVYNOV e PISHCHIK, 2009). Um esquema do arranjo das camadas de íons na estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é mostrado na Figura 2. Esta estrutura possui seis sistemas de escorregamento, sendo os principais localizados nos planos basal e prismático, o que explica a fragilidade do material, haja vista a limitada mobilidade permitida às discordâncias.

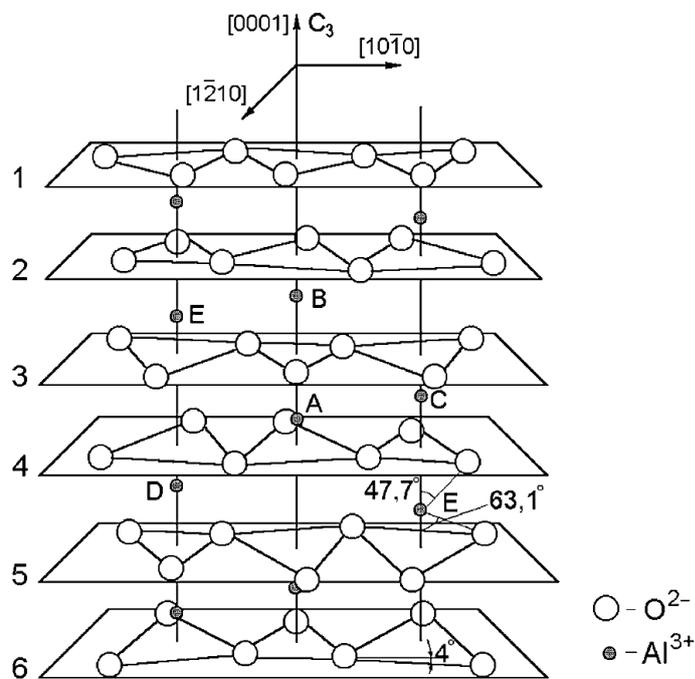


Figura 2 – Esquema mostrando o arranjo das camadas de íons Al^{3+} e O^{2-} na estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Fonte: (DOBROVINSKAYA, LYTVYNOV e PISHCHIK, 2009).

As aplicações da Al_2O_3 incluem sua utilização como abrasivo (devido sua dureza), como reforço de materiais compósitos, em próteses de articulações e odontológicas (biocompatibilidade), como isolador elétrico em velas de ignição e como isolador térmico em fornos de alta temperatura. É utilizada, também, em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste abrasivo e erosivo, além de mancais de rolamento de alta precisão.

2.1.2 Zircônia (ZrO_2)

O dióxido de zircônio é um composto químico de fórmula ZrO_2 , mais conhecido como zircônia, cujas ligações têm caráter predominantemente iônico e que ocorre naturalmente na forma do mineral badeleíta. Em temperatura ambiente e pressão atmosférica normal adota a estrutura cristalina monoclinica, ocorrendo transições em altas temperaturas para as estruturas tetragonal (em 1175 °C) e cúbica (em 2370 °C). Não é comum a utilização de zircônia monoclinica, porque as transformações $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ estão associadas a grande expansão volumétrica da rede cristalina, que induz altas tensões internas no material, causando trincamento no mesmo, em consequência do resfriamento desde altas temperaturas (SHUKLA e SEAL, 2005).

Na prática, a zircônia é geralmente dopada com óxidos de terras raras (exemplos, Y_2O_3 e CeO_2), que permitem as estruturas tetragonal ou cúbica existirem em temperatura ambiente de forma metaestável (ambas) ou completamente estável (apenas a cúbica), dependendo da concentração do dopante. Em temperatura ambiente, a $t\text{-ZrO}_2$ tem alta resistência mecânica em compressão e tenacidade à fratura de até $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, propriedades de grande interesse em aplicações de engenharia (NETTLESHIP e STEVENS, 1987).

A maior tenacidade à fratura e resistência mecânica desta cerâmica está relacionada com a transformação martensítica induzida por deformação, $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, na ponta de uma trinca. A transformação de fase, acompanhada da expansão de volume e consequente deformação por cisalhamento, induz tensões compressivas que reduzem e eventualmente cessam a propagação da trinca. A necessidade de um trabalho extra para propagação da trinca é refletida em aumento do valor de K_{IC} (WANG e STEVENS, 1989).

2.1.3 Alumina tenacificada por Zircônia (ZTA)

A inserção de grãos de zircônia ($t\text{-ZrO}_2$) em uma matriz de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), formando um compósito de matriz cerâmica (CMC) conhecido como alumina tenacificada por zircônia (ZTA, do inglês *zirconia-toughened alumina*), melhora as propriedades mecânicas (resistência e tenacidade), por meio da interação da fase dispersa com a trinca que avança no interior do mesmo. Enquanto que cerâmicos de engenharia convencionais possuem K_{Ic} de 1 a 5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, CMCs têm tenacidade à fratura estendida para uma faixa entre 6 e 20 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (CALLISTER e RETHWISCH, 2009).

A transformação martensítica tetragonal \rightarrow monoclínica dos grãos dispersos de zircônia, associada a expansão de volume e deformação por cisalhamento, resulta em vários mecanismos de tenacificação no compósito, incluindo tenacificação por transformação induzida por deformação (explicada na Seção 2.1.2), tenacificação por microtrincamento, por tensões compressivas na superfície e por deflexão de trincas (WANG e STEVENS, 1989). Um esquema do mecanismo de tenacificação por transformação é mostrado na Figura 3.

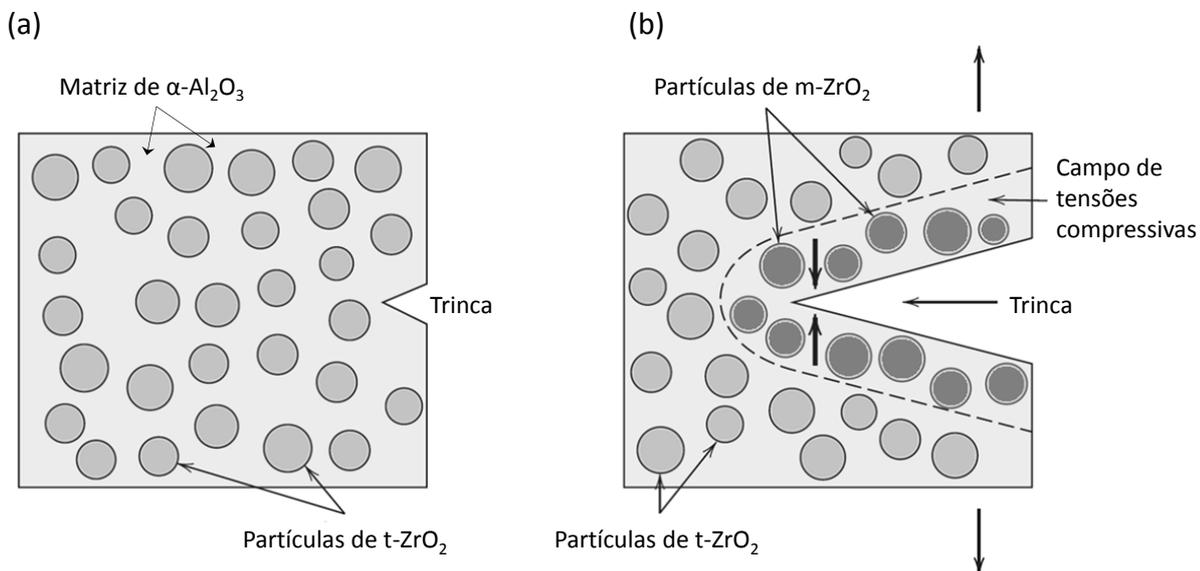


Figura 3 – Esquema mostrando a tenacificação por transformação martensítica. (a) Trinca antes da indução de transformação das partículas de $t\text{-ZrO}_2$. (b) Retenção do avanço da trinca devido à transformação de fase induzida por deformação. Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2009). Nota: modificado pelo autor.

2.1.4 Nitreto de Silício (Si_3N_4)

O nitreto de silício (Si_3N_4) é um cerâmico cujas ligações químicas têm carácter predominantemente covalente. É mais comumente produzido a partir da nitridação de pó de silício em temperaturas entre 1250 e 1400 °C, de acordo com a reação $3\text{Si}_{(s)} + 2\text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_{4(s)}$ (CARTER e NORTON, 2013). As duas estruturas cristalinas mais comuns do Si_3N_4 são hexagonais (fases α e β), e diferem apenas pela simetria (grupo espacial). As camadas de átomos na fase β têm uma sequência de empilhamento ABAB, enquanto que a fase α tem sequência de empilhamento ABCDABCD, sendo as camadas CD rotacionadas 180° ao redor do eixo c, em relação às camadas AB.

Toda partícula de Si_3N_4 é circundada por uma fina camada de sílica (SiO_2). Durante o processo de sinterização, aditivos óxidos usados para a densificação do cerâmico reagem com a sílica formando uma fase líquida. A fase α dissolve-se no líquido e precipita-se como $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, que cresce longitudinalmente na forma de cristais hexagonais prismáticos, eventualmente se colidem e intertravam-se, formando a microestrutura. Ao resfriar-se, a fase líquida forma uma fase intergranular vítrea. Micrografias da microestrutura e do contorno de grão (com destaque para a fase intergranular vítrea) do Si_3N_4 são mostradas na Figura 4. As propriedades do cerâmico dependem do tamanho e forma dos grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, além da composição química da fase vítrea intergranular. Estas características são determinadas, por sua vez, pelos aditivos de sinterização, geralmente óxidos de ítrio, alumínio e magnésio (HAMPSHIRE, 2007).

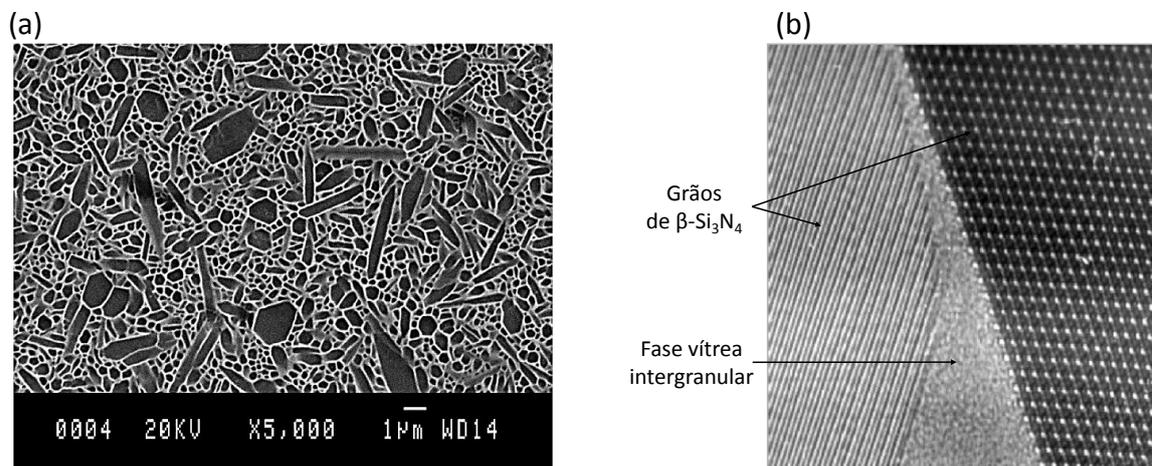


Figura 4 – (a) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura do nitreto de silício. (b) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) do contorno de dois grãos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, com destaque para a fase vítrea intergranular, com espessura de cerca de 1 nm. Fonte: (HAMPSHIRE, 2007). Nota: adaptado pelo autor.

Algumas das aplicações para o Si_3N_4 incluem insertos para ferramentas de corte, elementos para mancais de rolamento, refratários, cames de motores e rotores de turbocompressores (CARTER e NORTON, 2013). A ampla gama de aplicações é resultado de um material com alta dureza e resistência mecânica em compressão, baixa densidade, alta resistência à corrosão e alta tenacidade à fratura (dentre os cerâmicos).

2.1.5 Carbeto de Silício (SiC)

O carbeto de silício é a cerâmica não óxida mais amplamente utilizada. As principais aplicações incluem o uso como abrasivo em processos de desbaste ou polimento e como elemento de aquecimento em fornos de alta temperatura. Naturalmente, ocorre sob a forma do mineral extremamente raro chamado *moissanita*, encontrado em meteoritos. Devido à rareza do mineral, SiC sintético é obtido pelo processo Acheson, que consiste da mistura de SiO_2 e coque em forno a arco elétrico em temperaturas em torno de $2200\text{ }^\circ\text{C}$ (CARTER e NORTON, 2013).

A ligação química entre o silício e o carbono tem caráter predominantemente covalente (de até 88%) e determina as propriedades da cerâmica, que incluem alta resistência à oxidação, resistência mecânica em altas temperaturas, alta condutividade térmica e resistência ao choque térmico (IZHEVSKYI et al., 2000), além de elevada dureza e tenacidade à fratura (para um material cerâmico).

O carbeto de silício é a cerâmica com a mais rica coleção de politipos - um tipo de polimorfismo onde as diferentes estruturas cristalinas diferem na maneira como camadas de átomos estão empilhadas -, sendo mais de 200 já determinados. Apesar da variedade de politipos, é consenso referir-se ao politipo com estrutura cúbica como $\beta\text{-SiC}$, e a todas estruturas não cúbicas (trigonais e hexagonais) coletivamente como $\alpha\text{-SiC}$ (IZHEVSKYI et al., 2000).

Existem dois principais métodos de produção de componentes a partir de pós de SiC: sinterização via fase líquida (similar ao descrito para o Si_3N_4 , Seção 2.1.4) e sinterização por reação. Na sinterização por reação, uma mistura de pós compactados de SiC e grafite é

imerso em um banho de silício fundido. O silício infiltra-se nos poros do corpo compactado, reage com o grafite e forma SiC secundário. A microestrutura final consiste de uma matriz de SiC e 10 a 15% de silício residual (NESS e PAGE, 1986).

2.1.6 Sílica (SiO₂)

O dióxido de silício (SiO₂), também conhecido como sílica, é o principal constituinte da crosta terrestre. Combinado com óxidos de alumínio, magnésio, cálcio e ferro forma silicatos, presentes em rochas e solos (BERGNA, 1994). A sílica e os silicatos são os materiais cerâmicos mais amplamente utilizados pelo homem: na indústria de construção constituindo o cimento, na indústria de vidros, como componente indispensável para moldes de fundição, em componentes microeletrônicos etc.

A sílica pode ser natural ou sintética, cristalina ou amorfa. A unidade básica da sílica e silicatos é o tetraedro de [SiO₄]⁴⁻, com quatro átomos de oxigênio nos vértices do tetraedro e um íon de silício no centroide. Os polimorfos cristalinos naturais da sílica incluem o quartzo, a cristobalita, a tridimita e a coesita. A forma amorfa natural é a gema conhecida como opala (BERGNA, 1994).

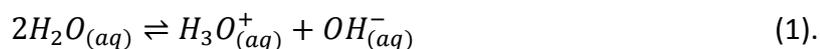
É de suma importância o estudo da sílica no contexto deste trabalho, uma vez que o Si₃N₄ e o SiC reagem com o oxigênio ou umidade formando uma camada passiva de SiO₂, composto termodinamicamente mais estável, nas suas respectivas superfícies, impedindo o prosseguimento da reação, ou seja, protege o material contra subsequente oxidação. Em contatos tribológicos de Si₃N₄ ou SiC, triborreações também levam a formação de SiO₂ nas superfícies (ver Seções 2.4.2.1 e 2.4.3.1.2).

2.2 ÁGUA

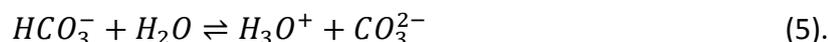
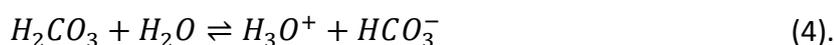
A molécula da água (H_2O) é formada por dois átomos de hidrogênio e um átomo de oxigênio, ligados covalentemente em uma geometria em forma de V. Devido à distribuição não homogênea de cargas na nuvem eletrônica da molécula de H_2O , ela forma um dipolo permanente. A interação entre os dipolos gera uma força de atração entre as moléculas, conhecida como força de Van der Waals. Para o caso da água, essa interação é chamada ligação de hidrogênio, responsável por muitas das inúmeras e peculiares propriedades da água. Efetivamente, não há moléculas de H_2O sem formar ligações de hidrogênio na água líquida à pressão e temperatura ambiente (CHAPLIN, 2012).

Apesar de ser tratada como uma estrutura permanente, no estado líquido os átomos de hidrogênio estão constantemente intercambiando entre moléculas de água, devido aos processos de protonação e deprotonação, sendo o tempo médio que os átomos em uma molécula de H_2O ficam juntos da ordem dos milissegundos. Esse tempo, entretanto, é muito maior que as escalas de tempo envolvidas nas propriedades de hidratação e ligações de hidrogênio (CHAPLIN, 2012).

Na prática, a água líquida pura consiste da mistura de moléculas e íons, incluindo H_2O , HDO ($\sim 10^{-2}$ %), H_3O^+ e OH^- ($\sim 10^{-6}$ %), H_2O_2 ($\sim 10^{-7}$ %), CO_2 ($\sim 10^{-4}$ %), O_2 ($\sim 10^{-4}$ %) e N_2 ($\sim 10^{-3}$ %). Os íons H_3O^+ e OH^- são formados na dissociação da água, de acordo com a Equação (1) (CHAPLIN, 2012).



Quando a água entra em contato com gás carbônico (CO_2) presente no ar, as reações de equilíbrio, descritas nas Equações (2) a (5), ocorrem (a 25 °C) (CHAPLIN, 2012).



A formação de ácido carbônico (H_2CO_3) – um ácido fraco - altera o equilíbrio dos íons H_3O^+ e OH^- . Na prática, o pH da água teoricamente pura (exemplos, água destilada ou deionizada)

em contato com ar, em pressão e temperatura ambiente, é de 5,65 (BIALKOWSKI, 2004), ou seja, não é neutra.

A interação da água com superfícies sólidas se dá inicialmente por meio de adsorção. O conhecimento dessas interações é necessário no estudo de eletroquímica, adesão, tribologia etc. Como a água está adsorvida e quais são as forças químicas e eletrostáticas envolvidas são algumas questões fundamentais nestas áreas do conhecimento (HENDERSON, 2002).

2.3 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Interações que atuam em pequenas escalas características de comprimento e cuja estrutura e dinâmica são dominadas pela interface ao invés da gravidade ou inércia são conhecidas como forças de interface ou de superfície. Estas interações incluem as forças de van der Waals, de dupla camada elétrica, de capilaridade, hidrodinâmicas e de solvatação e são determinantes no comportamento de sistemas coloidais, escoamento de fluidos em microcanais, lubrificação por filmes finos, adesão, atrito etc. (BUTT e KAPPL, 2010). A interação da dupla camada elétrica entre superfícies tem alcance (comprimento característico) e intensidade relativamente maior e será abordada a seguir.

A reação da água com superfícies de óxidos como a alumina e a sílica ocorre com transferência de carga (elétrons) suficiente para induzir a dissociação da molécula de água em prótons (H^+) e hidroxilas (OH^-) (FISCHER e MULLINS, 1994). O campo elétrico gerado pela carga das superfícies atrai íons com carga oposta da solução (contraíons), que podem ligar-se à superfície ou constituir uma camada difusa ao redor da mesma. Essa camada de cargas superficiais e de contraíons é chamada de dupla camada elétrica (DCE) (BUTT e KAPPL, 2010).

Um modelo da estrutura da DCE ao redor de uma superfície negativamente carregada (um metal ou óxido) é mostrado na Figura 5. A orientação das moléculas de água (a seta indica o momento dipolo), a adsorção de ânions, a hidratação de cátions (contraíons) e o início da camada difusa são apresentados.

A teoria de Poisson-Boltzmann modela as interações de DCE difusa ao redor de superfícies. O objetivo é conhecer a distribuição de potencial elétrico (ψ) perto de uma superfície plana carregada eletricamente ou ainda, para a seguinte dedução, entre duas superfícies planas e paralelas. A equação de Poisson-Boltzmann é dada por (BUTT e KAPPL, 2010):

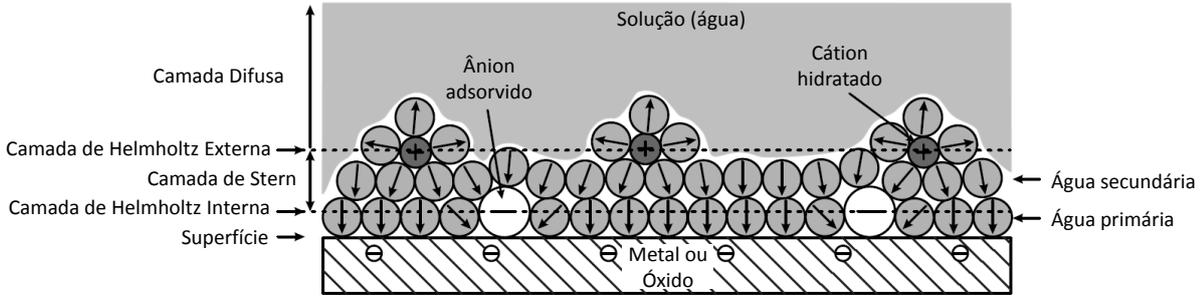


Figura 5 – Modelo de dupla camada elétrica na superfície de um metal ou óxido. Fonte: (BUTT e KAPPL, 2010). Nota: adaptado pelo autor.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (6).$$

Onde ρ_e é a densidade local de cargas elétricas, dada por:

$$\rho_e = c_0 e \left(e^{-\frac{e\psi}{k_b T}} - e^{\frac{e\psi}{k_b T}} \right) \quad (7).$$

k_b é a constante de Boltzmann ($1,38065 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$), e é a carga elementar ($1,60218 \times 10^{-19} C$), ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo ($8,85419 \times 10^{-12} A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$), ε é a permissividade dielétrica relativa da solução, c_0 é a concentração de íons da solução (em *partículas/m³*) e T é a temperatura (em K).

Para o caso de duas superfícies infinitas planas e paralelas, o problema é simétrico e o potencial varia apenas com a distância de uma das superfícies tomada como referência (z). A equação de Poisson-Boltzmann pode ser simplificada para (BUTT e KAPPL, 2010):

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = \frac{c_0 e}{\varepsilon \varepsilon_0} \left(e^{\frac{e\psi(z)}{k_b T}} - e^{-\frac{e\psi(z)}{k_b T}} \right) \quad (8).$$

Utilizando a aproximação de Debye-Huckel – válida para $e|\psi| \ll k_b T$ ($\psi < 25 mV$, em temperatura ambiente) – a Equação (8) pode ser simplificada para:

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = \kappa^2 \psi(z) \quad (9),$$

onde

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_b T} \sum_i c_i^0 Z_i^2} \quad (10).$$

κ é o inverso do comprimento de Debye, e c_i^0 e Z_i são a concentração e a valência do íon i , respectivamente. O comprimento de Debye (κ^{-1}) é o comprimento de decaimento da exponencial $e^{-\kappa z}$ e representa o comprimento característico da interação de DCE (BUTT e KAPPL, 2010).

Impondo as condições de contorno $\psi|_{z=0} = \zeta$ e $\psi|_{z=h} = \zeta$, onde h é a distância de separação entre as duas superfícies e ζ é o potencial zeta (em mV), a distribuição de potencial elétrico é dada pela Equação (11) (LI, 2005). O potencial zeta é a diferença de potencial entre o plano em que a camada de Stern termina e a camada difusa começa (ver Figura 5) (BUTT e KAPPL, 2010). Esse plano também é conhecido como camada externa de Helmholtz ou plano de cisalhamento.

$$\psi(z) = \zeta \cosh(\kappa z) + \zeta \frac{1 - \cosh(\kappa h)}{\sinh(\kappa h)} \frac{1 - \cosh(\kappa z)}{\sinh(\kappa z)} \quad (11).$$

As limitações do modelo incluem a não consideração do tamanho finito dos íons (trata-se de um modelo contínuo) e todas as propriedades discretas envolvidas, exemplos: carga elétrica, permissividade, efeitos de hidratação etc. A não consideração da rugosidade das superfícies é outra simplificação (BUTT e KAPPL, 2010).

As interações de DCE têm papel fundamental em tribologia em meio aquoso. Baixa resistência do plano de cisalhamento da DCE pode fornecer um mecanismo para alcançar baixos coeficientes de atrito por uma ação de lubrificação limítrofe. A agregação de partículas coloidais, fortemente influenciada pela existência da DCE, pode contribuir para formar filmes superficiais na presença de deslizamento (tribofilmes) que protegem do desgaste e reduzem a rugosidade das superfícies. Em lubrificação, forças eletrocinéticas repulsivas que surgem devido à presença da DCE atuam como um mecanismo extra para suporte de carga imposta a mancais em deslizamento.

2.4 TRIBOLOGIA

Tribologia, palavra cuja etimologia provém do grego antigo τρίβω (*tribos*), que significa “esfregar”, “atritar” ou “friccionar”, e λόγος (*logos*), “estudo de”, foi o termo cunhado em 1966 por Dr. Peter Jost para definir “a ciência e tecnologia de superfícies que interagem em movimento relativo e de temas e práticas relacionadas” (JOST, 2006). A tribologia pode ser dividida em três áreas: atrito, desgaste e lubrificação, cujos fenômenos fundamentais envolvidos são interdependentes.

O comportamento tribológico de pares de materiais tem carácter sistêmico. Isso quer dizer que atrito, desgaste e até mesmo lubrificação são determinados pela interação de vários fatores, dentre eles tipo de movimento, geometria de contato, pressão de contato, velocidade de deslizamento, temperatura, condições ambientais, além das propriedades mecânicas, físicas e químicas dos materiais e de suas superfícies. Para entender o comportamento de um determinado tribossistema é de fundamental importância estudar a topografia das superfícies e a maneira como interagem em contato tribológico, as origens da força de atrito, os mecanismos de desgaste e também os modos de lubrificação, assuntos que serão tratados a seguir, com enfoque especial aos materiais cerâmicos.

2.4.1 Topografia de superfícies

Superfícies sólidas possuem irregularidades que a afastam de sua forma geométrica nominal em diferentes escalas espaciais. A textura de uma determinada superfície é determinada pelo arranjo, forma e tamanho de elementos individuais como as asperezas (picos e vales em escala microscópica) (ZUM GAHR, 1987).

Parâmetros para quantificação da textura de superfícies tridimensionais geralmente usados são o desvio médio aritmético (S_a), o desvio médio quadrático (S_q), a assimetria (S_{sk}) e a curtose (S_{ku}) da distribuição das amplitudes. As equações para cálculo dos referidos parâmetros e de outros são apresentadas no ANEXO A.

Devido à rugosidade superficial, o contato entre duas superfícies nominalmente planas ocorre em áreas de pontos de contato individuais (área real), ou seja, não ocorre ao longo de toda área aparente de contato. A Figura 6 ilustra a diferença entre a área real e a área aparente de contato. A razão entre a área real e a área aparente de contato pode chegar a 10^{-4} , e depende da distribuição das asperezas da superfície, da força de contato e dureza do material mais macio. A área de contato real é aumentada quando as superfícies estão em deslizamento (ZUM GAHR, 1987), fenômeno conhecido como crescimento de junções (HUTCHINGS, 1992).

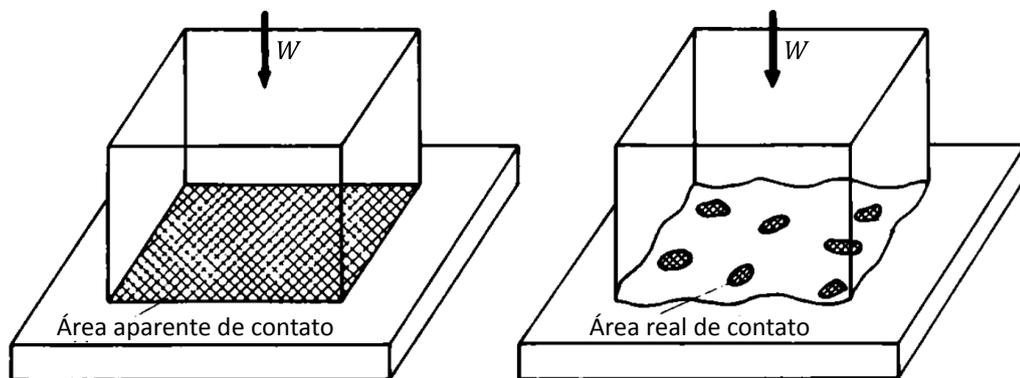


Figura 6 – Ilustração da diferença entre área aparente e área real de contato. Fonte: (ZUM GAHR, 1987). Nota: adaptado pelo autor.

O atrito e o desgaste dependem da natureza do contato entre as asperezas, ou seja, se o contato é elástico ou plástico. Greenwood e Williamson (1966) apud Hutchings (1992) propuseram uma teoria para o chamado índice de plasticidade, parâmetro que descreve a transição do regime elástico para o plástico no contato entre asperezas (sem deslizamento). A conclusão geral é que, na grande maioria dos casos, o contato de materiais metálicos é predominantemente plástico, enquanto que o de polímeros e cerâmicos é predominantemente elástico.

2.4.2 Atrito

Em escala macroscópica, atrito pode ser definido como a resistência ao movimento relativo entre dois corpos sólidos em contato. A resistência ao movimento se expressa na forma de uma força que atua no sentido contrário ao movimento, sendo esta chamada de força de

atrito (F). Em muitos casos, um baixo atrito é desejável, como em mancais e articulações, enquanto que em outros casos, como em sistemas de freio e no contato entre os pneus de um veículo com a superfície de uma rodovia, o atrito é essencial (HUTCHINGS, 1992).

A razão entre a força de atrito e a força normal (W) que atua entre os dois corpos é chamada de coeficiente de atrito ($\mu = F/W$). Distinguem-se dois tipos de coeficiente de atrito: o estático, que representa a resistência ao início do movimento, e o cinético ou dinâmico, que expressa a resistência à continuidade do movimento relativo após este ser estabelecido. Por motivos de simplificação, no presente trabalho o coeficiente de atrito cinético será chamado apenas de coeficiente de atrito ou μ .

Os primeiros pesquisadores em atrito - Da Vinci, Coulomb e Amontons – estabeleceram as chamadas “Leis do Atrito”, a saber:

A força de atrito é proporcional à força normal;

A força de atrito é independente da área aparente de contato;

A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

Apesar de serem obedecidas em diversos casos, as leis do atrito não são universais. Esse fato deve-se, principalmente, a não consideração da natureza dissipativa da força do atrito. A origem desta força está relacionada com as várias possibilidades de dissipação da energia friccional, listadas a seguir (BLAU, 2009):

Aquecimento pelo atrito;

Formação e ruptura de junções adesivas;

Ordenamento e desordenamento de espécies moleculares nas superfícies;

Deformação elástica e/ou plástica;

Geração de ondas sonoras ou vibrações;

Fratura;

Criação de defeitos ou transformações de fases;

Reações químicas superficiais (triborreações);

Perdas viscosas no meio interveniente (caso exista);

Compressão e redistribuição de partículas de desgaste na interface.

Além dos diversos fatores que afetam o atrito, transições tribológicas caracterizadas por evolução do comportamento friccional com o tempo (ou distância deslizada) estão geralmente presentes. As transições do atrito estão associadas com mudanças na magnitude da força de atrito, transições em mecanismos de desgaste e também flutuações de alta frequência na força do atrito (BLAU, 2008). Flutuações da força de atrito também surgem devido à vibração da máquina (com rigidez finita) que contém o componente em contato tribológico, pois a pressão de contato e a velocidade de deslizamento não são verdadeiramente constantes em função do tempo (LUDEMA, 2000).

Em tribologia, o regime estacionário (*steady state*) é a condição onde coeficiente de atrito, taxa de desgaste, temperatura do contato, rugosidade superficial etc. atingem e mantêm um nível relativamente constante (BLAU, 2008). A mudança na geometria, rugosidade, e propriedades físico-químicas das camadas superficiais dos materiais durante o período inicial de deslizamento, que geralmente manifesta-se em diminuição do trabalho friccional, temperatura do contato e taxa de desgaste é chamado *running-in* ou amaciamento (KRAGHELKY et al., 1982 apud BLAU, 2008).

Devido ao grande número de fatores que afetam o comportamento do atrito, é necessário identificar quais os principais aplicáveis a um determinado tribossistema de forma a simplificar o entendimento do mesmo. Alguns dos principais fatores que afetam o comportamento do atrito de cerâmicos em água, objeto de estudo do presente trabalho, são discutidos a seguir.

2.4.2.1 Atrito de cerâmicos

Materiais cerâmicos apresentam bem menos ductilidade que os metálicos em temperatura ambiente, sendo o contato entre pares cerâmicos predominantemente elástico. O crescimento de junções, fenômeno associado ao crescimento da área real de contato devido à imposição de um esforço tangencial (causado pela força de atrito) em nível de asperezas, também é muito limitado. Por isso, o coeficiente de atrito em materiais cerâmicos é

usualmente menor que em pares metálicos, e fica na faixa de 0,25 a 0,8 em ar ambiente (HUTCHINGS, 1992).

Por outro lado, em materiais cerâmicos as reações triboquímicas têm importância relativa maior do que em pares metálicos. Cerâmicas óxidas, como a alumina, a sílica e a zircônia, reagem com água formando camadas superficiais hidratadas.

Átomos de silício em superfícies de sílica amorfa tendem a ter geometria tetraédrica, e em meio aquoso a valência livre dos mesmos torna-se saturada com grupos hidroxilas, formando grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) e/ou siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), de acordo com a Figura 7. Água também pode estar associada a qualquer tipo de silanol superficial através de ligações de hidrogênio, sendo a energia de ativação para dessorção de H_2O de 25 a 42 kJ/mol, dependendo da posição da molécula em relação à superfície da sílica (Figura 7, canto direito inferior) (BERGNA, 1994). A energia dessas ligações está relacionada com a resistência ao cisalhamento da superfície, que determina o comportamento do atrito. Acredita-se que a baixa energia das ligações de hidrogênio é uma das principais razões da sílica amorfa hidratada ser um excelente lubrificante (XU e KATO, 2000).

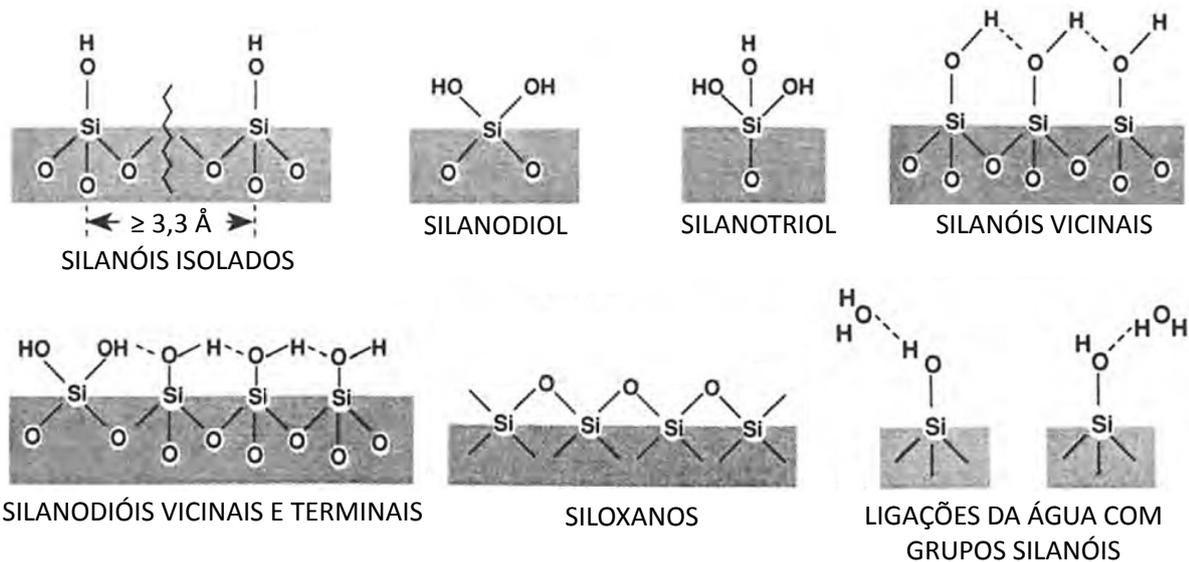


Figura 7 – Grupos silanóis e siloxanos na superfície da sílica amorfa coloidal e ligações da água com grupos silanóis mostrando as duas possíveis orientações da molécula de H_2O em relação à superfície. Fonte: (BERGNA, 1994). Nota: editado pelo autor.

As cerâmicas não óxidas Si_3N_4 e SiC reagem lentamente na presença de ar ou água formando filmes superficiais de oxinitretos, oxicarbeto e óxidos (principalmente SiO_2). Conseqüentemente, estes materiais têm química superficial similar ao da sílica (FISCHER e MULLINS, 1994).

Além de reações triboquímicas, outro fator que marcadamente influencia o comportamento do atrito de cerâmicos é a presença de fratura frágil nas superfícies em deslizamento. Quando ocorre, a fratura nas superfícies de cerâmicas funciona como um mecanismo adicional de dissipação de energia, e conseqüente aumento do coeficiente de atrito.

2.4.3 Desgaste

Desgaste é a alteração causada a uma superfície sólida pela perda ou deslocamento de material devido ao movimento relativo entre esta superfície e uma substância ou substâncias (ASTM G40-13, 2013). Na maioria dos casos o desgaste é prejudicial, levando a aumento de folgas entre componentes em movimento, perda de precisão e, até mesmo, podendo causar falha catastrófica de máquinas complexas. Entretanto, altas taxas de desgaste podem ser desejáveis em processos de usinagem, como torneamento, retífica e lapidação.

O desgaste pode ser classificado em dois grandes grupos: desgaste por partículas duras e desgaste por deslizamento. Esquemas que diferenciam estas categorias de desgaste estão apresentados na Figura 8. O desgaste por partículas duras pode ainda ser dividido em abrasivo, que envolve a remoção de material de uma superfície por partículas soltas (três corpos) ou por protuberâncias duras na superfície de um contra corpo (dois corpos), e erosivo, quando as partículas são carregadas por um fluido e impactam a superfície geralmente em alta velocidade. O desgaste por deslizamento ocorre quando duas superfícies movimentam em movimento relativo sem a presença de partículas duras. A distinção entre desgaste por deslizamento e por abrasão é artificial, uma vez que, em determinadas condições, desgaste por deslizamento pode gerar partículas de desgaste (*debris*) que podem provocar desgaste subsequente por abrasão. Além disso, uma diferença de dureza de apenas 20% entre materiais em deslizamento é suficiente para causar dano por abrasão (HUTCHINGS, 1992).

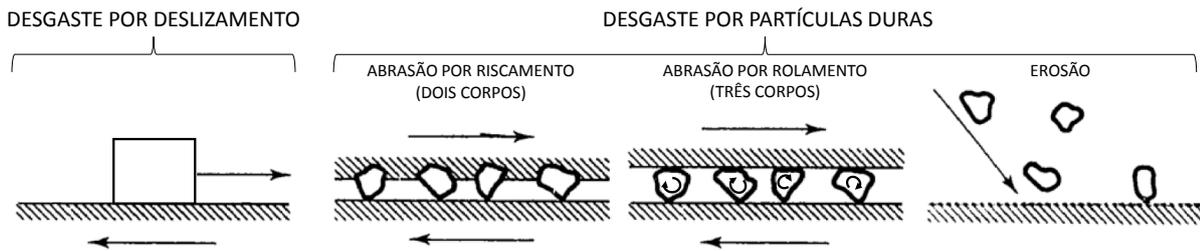


Figura 8 – Ilustração da diferença entre desgaste por deslizamento e por partículas duras. Fonte: (HUTCHINGS, 1992). Nota: editado pelo autor.

Em geral, o desgaste é avaliado pela magnitude de volume removido de material e pelo estado das superfícies e partículas de desgaste. O nível de desgaste é descrito pela taxa de desgaste (em mm^3/m), taxa de desgaste específica (em $\text{mm}^3/\text{N.m}$) ou coeficiente de desgaste (adimensional, produto da taxa de desgaste específica e dureza do material desgastado).

Assim como o atrito, o desgaste não é uma propriedade intrínseca de um determinado material e, sim, uma resposta do sistema tribológico. O desgaste pode mudar drasticamente mesmo com uma mudança relativamente pequena no tribossistema, que é composto de parâmetros do material, parâmetros dinâmicos e parâmetros ambientais (KATO e ADACHI, 2000). Entender desgaste requer reconhecer os mecanismos de remoção de material predominantes em um determinado tribossistema. Segundo Hutchings (1992), os mecanismos de desgaste podem ser divididos em:

Desgaste mecânico;

Dominado por plasticidade;

Dominado por fratura frágil;

Dominado por fadiga superficial;

Desgaste triboquímico.

Identificar os mecanismos de desgaste é um grande desafio, uma vez que geralmente não ocorrem separadamente em um determinado tribossistema. Além disso, transições em função do tempo (ou distância deslizada) também são comuns.

2.4.3.1 *Desgaste de cerâmicos*

Conforme já descrito em seções precedentes, devido à natureza das ligações interatômicas em cerâmicos, iônicas e/ou covalentes, estes materiais apresentam limitada capacidade de deformação plástica em temperatura ambiente. Por outro lado, cerâmicos são bastante propensos a responder a tensões através de fratura frágil. Reações triboquímicas também podem estar presentes, modificando a interface de deslizamento e levando à formação de tribofilmes e, por fim, efeitos ambientais (como a presença de água) influenciam tanto nas propriedades plásticas quanto na fratura, conseqüentemente influenciando o desgaste. Os diversos mecanismos de desgaste de cerâmicos aqui resumidos, serão detalhados nas seções a seguir.

2.4.3.1.1 *Desgaste mecânico dominado por plasticidade ou fratura frágil*

No regime de desgaste moderado, que ocorre para cargas suficientemente pequenas ou nos instantes iniciais de deslizamento de cerâmicos, o principal mecanismo de desgaste é o microrriscaamento - resultado de deformação plástica da superfície -, apresentando baixa taxa de desgaste específica (menor que 10^{-6} mm³/N.m ou 10^3 μm³/N.m) e partículas de desgaste pequenas (menores que o tamanho de grão original do material), na forma de pós (*powder-like*), que podem ser aglomeradas e compactadas na superfície ou formar partículas de desgaste cilíndricas. A Figura 9 mostra o aspecto superficial de uma trilha de desgaste formada em uma placa de alumina quando deslizada contra esfera do mesmo material, apresentando microrriscaamento e partículas de desgaste cilíndricas (FISCHER et al., 2000). A remoção dos picos das asperezas e a aglomeração destas finas partículas de desgaste preenchendo poros (ou vales) promovem a diminuição da rugosidade (alisamento) da superfície do material. O aspecto da superfície desgastada e um esquema da evolução da topografia superficial devido ao processo de alisamento são mostrados na Figura 10 (ADACHI, KATO e TAKIZAWA, 1996).

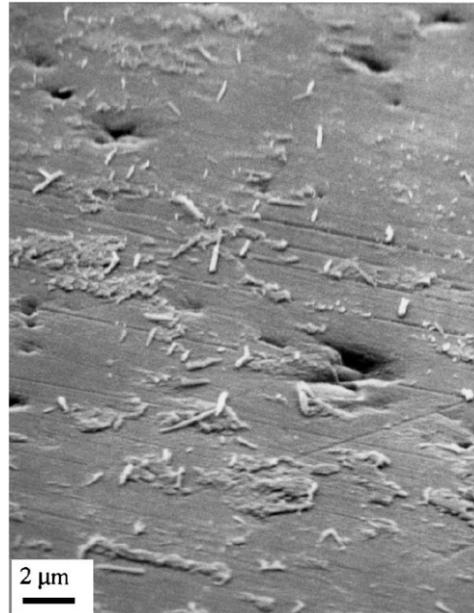


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura da trilha de desgaste formada em uma placa de alumina quando deslizada contra esfera de alumina em ar em velocidade de 11,5 mm/s e carga normal de 9,8 N. Observam-se sulcos de deformação plástica e pequenas partículas de desgaste cilíndricas. Fonte: (FISCHER et al., 2000).

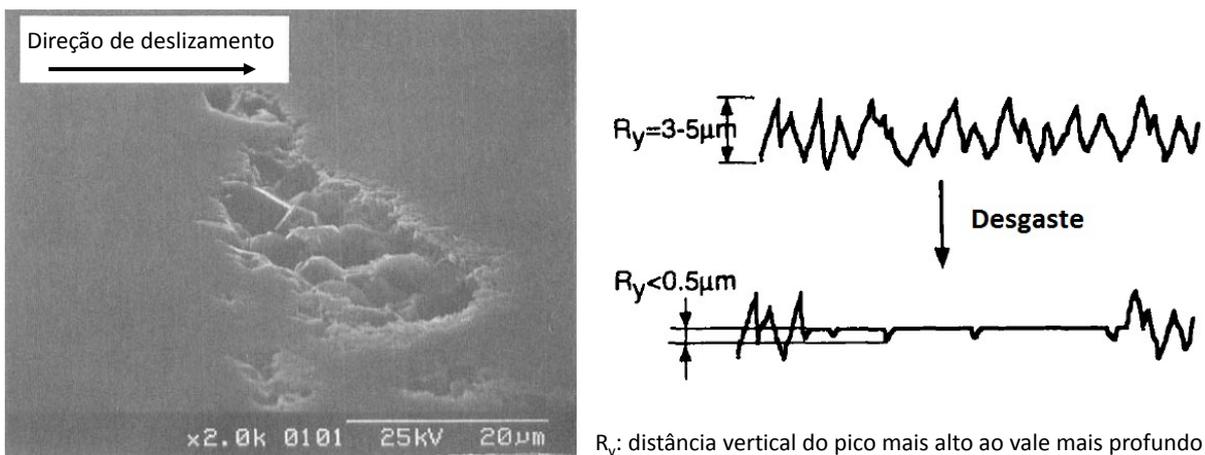


Figura 10 – Aspecto da superfície desgastada resultado de um processo de alisamento (à esquerda) e esquema da evolução da topografia da superfície antes e após o desgaste (à direita). Fonte: (ADACHI, KATO e TAKIZAWA, 1996). Nota: editado pelo autor.

No deslizamento de cerâmicos sob condições severas, diferentes tipos de trincas podem surgir por fratura frágil na superfície durante o deslizamento em razão da baixa tenacidade à fratura destes materiais, quais sejam: cônicas (Hertzianas), laterais, radiais e medianas, como mostra a Figura 11. Trincas verticais geralmente estão presentes e são defeitos provenientes da fabricação do material e da preparação da superfície. As partículas de desgaste são formadas quando algumas destas trincas se propagam e interceptam a superfície do material (KATO, 1990). Este é o mecanismo de desgaste característico de cerâmicos quando as taxas de desgaste específicas são maiores que $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ ($10^3 \text{ μm}^3/\text{N.m}$) (KATO e ADACHI, 2000).

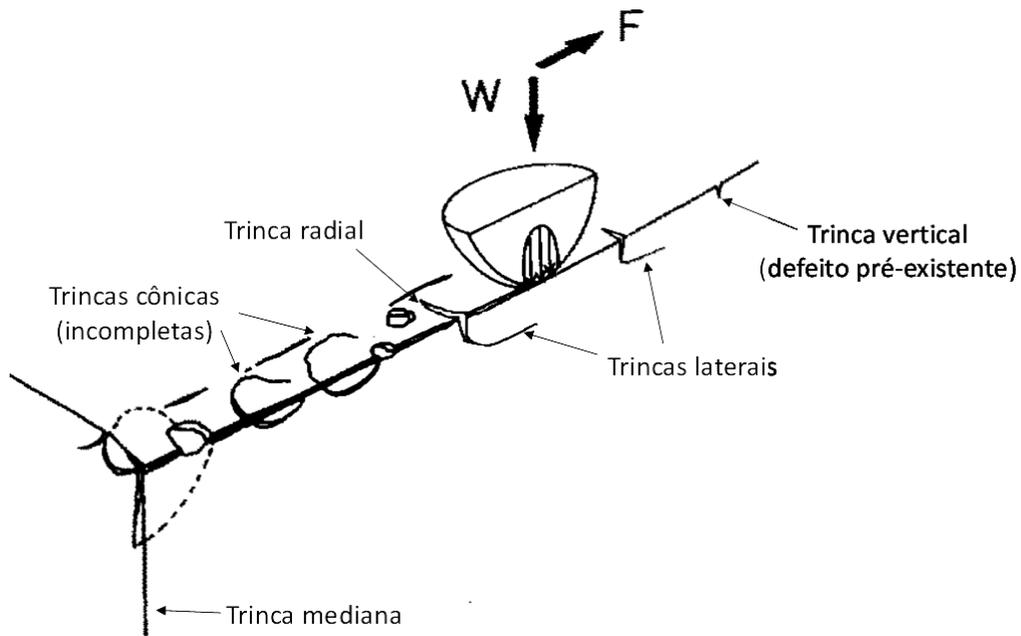


Figura 11 – Tipos de trincas formadas durante o deslizamento de materiais cerâmicos. Fonte: (KATO, 1990). Nota: editado pelo autor.

Um modelo onde a partícula de desgaste é gerada a partir de uma trinca vertical é mostrado na Figura 12. A propagação da trinca é estimulada pela tensão trativa induzida pelo atrito durante o contato elástico. Baseado no modelo de mecânica da fratura linear elástica, a condição crítica para propagação da trinca superficial é dada pelo parâmetro $S_{c,m}$ (severidade mecânica de contato), definido como (KATO e ADACHI, 2000):

$$S_{c,m} = \frac{(1 + 10\mu)P_{max}\sqrt{d'}}{K_{Ic}} \geq C_m \quad (12)$$

Onde μ é o coeficiente de atrito, P_{max} é a pressão máxima Hertziana, d' é o comprimento da trinca superficial, K_{Ic} é a tenacidade à fratura do material e C_m é uma constante determinada experimentalmente (≈ 6).

O deslizamento também gera pulsos de calor devido ao aquecimento gerado pelo atrito, que por sua vez gera deformações e tensões térmicas no contato. A condição crítica para propagação de trincas na superfície devido às tensões térmicas induzidas pelo contato é dada pelo parâmetro $S_{c,t}$ (severidade térmica de contato), definido por (KATO e ADACHI, 2000):

$$S_{c,t} = \frac{\gamma'\mu}{\Delta T_s} \sqrt{\frac{vWH}{k\rho c}} \geq C_t \quad (13)$$

Onde γ' é o coeficiente de partição térmica, μ é o coeficiente de atrito, ΔT_s é a resistência ao choque térmico, v é a velocidade de deslizamento, W é a carga normal, H é a dureza, k é a condutividade térmica, ρ é a densidade, c é o calor específico e C_t é uma constante determinada experimentalmente ($\approx 0,04$).

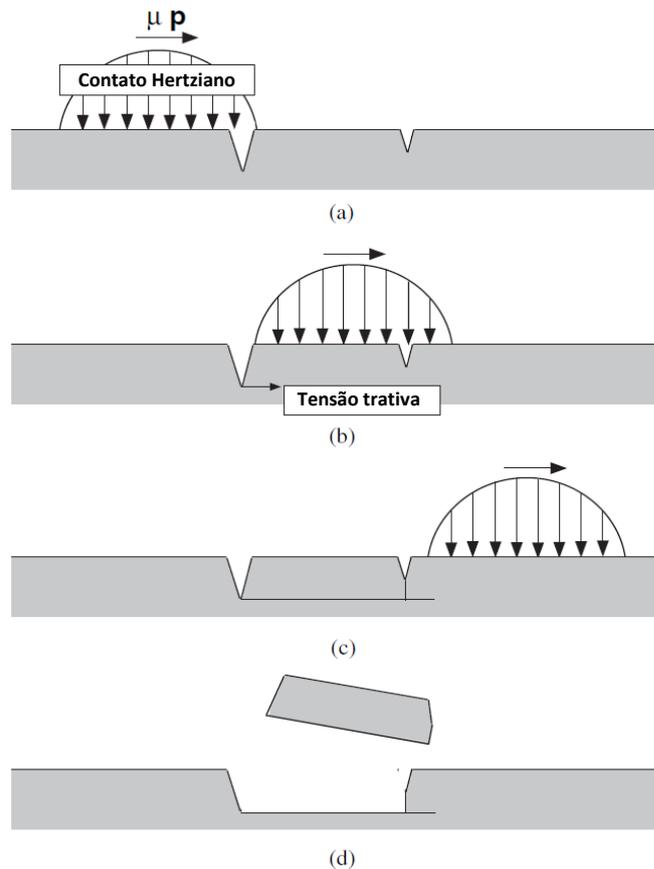


Figura 12 – Modelo de desgaste de um material frágil, onde as partículas de desgaste são geradas pela propagação de trincas pré-existentes durante contato elástico em deslizamento. (a) Contato elástico em deslizamento. (b) Aplicação de tensão trativa à ponta da trinca. (c) Propagação da trinca. (d) Geração da partícula de desgaste. Fonte: (KATO e ADACHI, 2000). Nota: editado pelo autor.

Quando $S_{c,m}$ excede o valor de C_m , ou $S_{c,t}$ excede o valor de C_t , propagação superficial de trincas ocorre e o regime de desgaste é considerado severo, caso contrário, o regime de desgaste é moderado. A separação entre as regiões de regime de desgaste pode ser observada no mapa de desgaste da Figura 13.

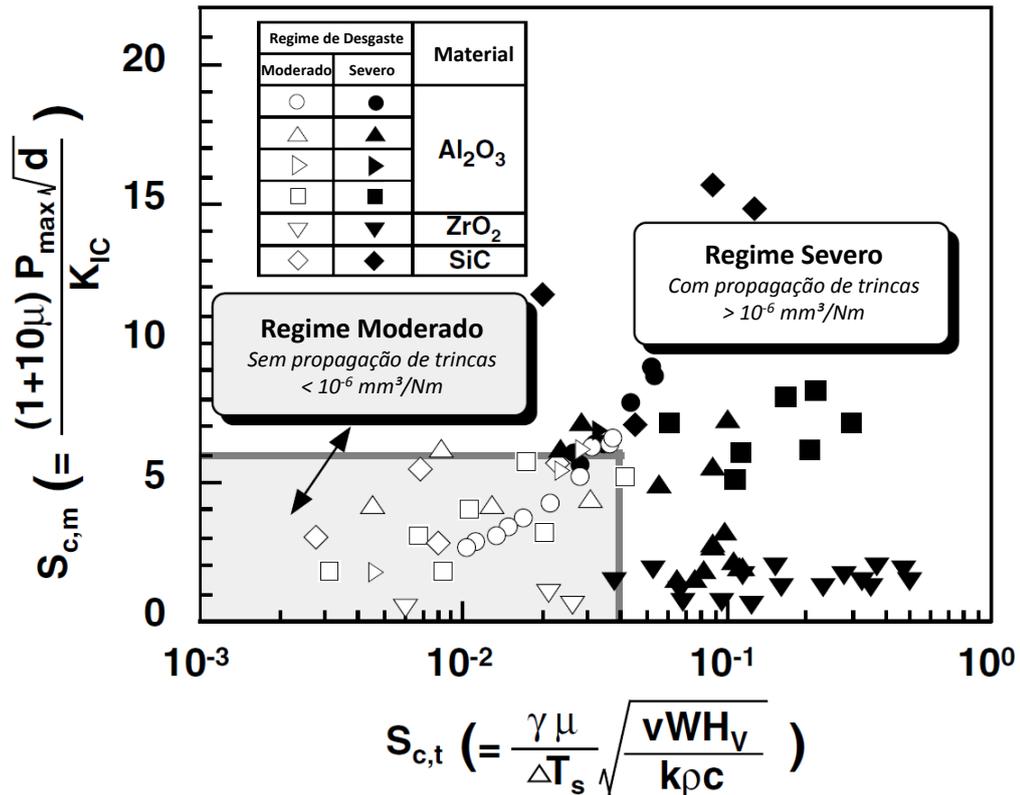


Figura 13 – Mapa de desgaste para o deslizamento de cerâmicos similares em ar a temperatura ambiente em função da severidade mecânica ($S_{c,m}$) e térmica ($S_{c,t}$) de contato. Fonte: Adachi, Kato, and Chen (1997) apud Kato e Adachi (2000). Nota: editado pelo autor.

Em um modelo que considera a geração de partículas de desgaste pela propagação de trincas laterais a partir de uma zona plástica, a taxa de desgaste (Q) pode ser calculada de acordo com a Equação (14) (EVANS e WILSHAW, 1976 apud KATO e ADACHI, 2000).

$$Q = \alpha' \frac{W^{5/4}}{K_{Ic}^{3/4} H^{1/2}} \quad (14)$$

Onde α' é uma constante.

Taxas de desgaste para mecanismos frágeis são consideravelmente mais altas do que quando os mecanismos são plásticos, porque o volume das partículas formadas pelas trincas é maior do que o sulco plástico na superfície. A dependência de Q com a carga normal é mais pronunciada quando o mecanismo de desgaste é por fratura frágil, $Q = f(W^{5/4})$, em relação quando o mecanismo é plástico, $Q = f(W)$. Ainda de acordo com a Equação (14), observa-se que importantes propriedades que influenciam no desgaste de cerâmicos por fratura frágil são dureza (H) e tenacidade à fratura (K_{Ic}), fato que é comprovado experimentalmente (HUTCHINGS, 1992).

2.4.3.1.2 *Desgaste triboquímico*

Apesar de serem considerados materiais inertes, sob condições de deslizamento materiais cerâmicos podem sofrer reações químicas, chamadas triborreações ou reações triboquímicas. Os possíveis mecanismos pelos quais o atrito acelera a taxa de reações químicas são (FISCHER, 1997):

Aquecimento pelo atrito, tanto aumentando a temperatura média do material quanto promovendo acréscimo instantâneo de temperatura no pico das asperezas (temperatura *flash*);

Exposição de superfícies limpas pela remoção periódica de material (desgaste);

Modificação do material das superfícies, incorporando defeitos que funcionam como sítios de alta energia com reatividade química elevada;

Em materiais iônicos, separação de cargas pelo esfregamento e fratura criam grandes potenciais eletrostáticos, que podem culminar em uma descarga elétrica no meio interveniente entre as superfícies. Emissão de elétrons de baixa energia (exoelétrons) também são apontados como causadores de reações triboquímicas;

Estímulo mecânico direto, aumentando a distância de separação interatômica, causando uma diminuição na energia de ativação para a transferência de elétrons que ocorre em reações químicas.

A triboquímica de cerâmicas depende dos materiais, além das condições ambientais e solicitações mecânicas. Pode consistir em trincamento induzido por reações químicas que aumenta o desgaste, modificações da composição e topografia das superfícies diminuindo o desgaste ou simplesmente dissolução do material em um ambiente líquido (desgaste puramente químico) (FISCHER, 1997). A triboquímica de cerâmicas em água, tema de relevância para o presente trabalho, será abordada a seguir.

Cerâmicas óxidas como a alumina e a zircônia sofrem um processo de fragilização por quimissorção na presença de água. Na ponta de uma trinca, a água ataca as ligações entre o metal e íons oxigênio (Al-O ou Zr-O), acarretando em aumento do desgaste (FISCHER e MULLINS, 1994). A água aumenta a velocidade de propagação de trincas subcríticas em

cerâmicos óxidos em um processo que envolve: (1) a adsorção da molécula de água à ligação metal-oxigênio (M-O), que se encontra altamente tensionada na ponta de uma trinca; (2) reação química com transferência de prótons e elétrons e; (3) formação de hidroxilas na superfície, desfazendo a ligação química original. Um esquema de fragilização por quimissorção em ZrO_2 é apresentado na Figura 14 (De AZA et al., 2002).

Óxidos também formam hidróxidos estáveis (não ionizáveis) em água, com solubilidade na faixa de 10^{-3} para sílica a 10^{-4} para a alumina (FISCHER e MULLINS, 1994). Segundo Iler (1979), em concentrações acima de $2 \cdot 10^{-3}$ M, o $Si(OH)_4$ polimeriza rapidamente formando moléculas maiores ou até partículas coloidais. As reações químicas entre alumina e água e entre a sílica e água formando hidróxidos são apresentadas nas Equações (15) e (16), respectivamente.



Reações superficiais da zircônia com água tendem a ser uma simples dissociação do óxido para formar Zr^{4+} e ZrO^{2+} em solução. Não se espera a ocorrência de hidróxidos (FISCHER e MULLINS, 1994).

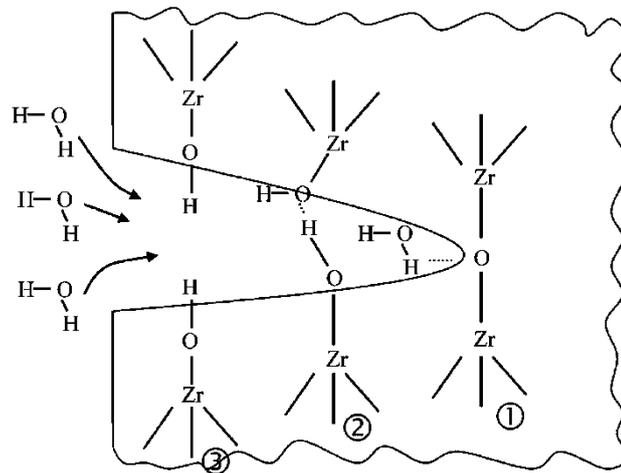


Figura 14 – Esquema da reação da água com a ligação tensionada Zr-O-Zr na ponta de uma trinca. A reação envolve: (1) a adsorção da molécula de água à ligação Zr-O, (2) reação química com transferência de prótons e elétrons e (3) formação de hidroxilas na superfície. Fonte: (De AZA et al., 2002).

Si_3N_4 e SiC reagem com água em condições de deslizamento formando sílica, de acordo com as Equações (17) e (18). A sílica formada na interface sofre posterior hidratação, como já mostrado na Equação (16). Um esquema do mecanismo de desgaste triboquímico do Si_3N_4 é mostrado na Figura 15. Após a adsorção da água ocorrer na superfície do Si_3N_4 , a reação

triboquímica ocorre resultando em uma superfície com grupos silanóis e siloxanos com propriedades lubrificantes (ver Seção 2.4.2.1). A etapa final consiste na remoção dos produtos da reação (moléculas pequenas e grandes, partículas coloidais etc.) pelo deslizamento subsequente (DANTE e KAJDAS, 2012).

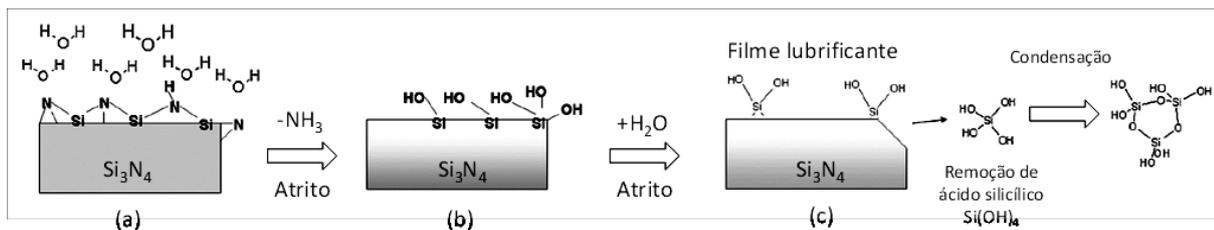
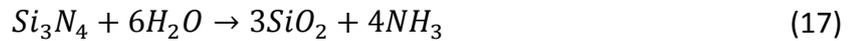


Figura 15 – Desgaste triboquímico do Si₃N₄ em água. (a) Adsorção da água na superfície do Si₃N₄. (b) Formação de produtos da reação triboquímica. (c) Remoção dos produtos da reação triboquímica. Fonte: (DANTE e KAJDAS, 2012). Nota: editado pelo autor.

As reações triboquímicas ocorrem nos picos das asperezas em contato, que são removidos, resultando em superfícies mais lisas. A redução da rugosidade conduz à diminuição das tensões locais de contato responsáveis pelo desgaste mecânico, o que causa uma redução da taxa de desgaste. A sílica coloidal hidratada formada recobre a superfície e também contribui para a diminuição da rugosidade (FISCHER et al., 2000).

Partículas de sílica coloidal em meio aquoso estão carregadas positivamente devido à existência de uma dupla camada elétrica (ver Seção 2.3). Já a superfície do Si₃N₄, geralmente, encontra-se negativamente carregada devido ao fenômeno de polarização, que consiste na migração de íons da superfície para o interior do material, como forma de reduzir a energia superficial. A atração eletrostática entre a superfície do Si₃N₄ e partículas de sílica coloidal, que sofrem posterior compactação e deformação pelo deslizamento, forma um tribofilme também com uma dupla camada elétrica associada. O desgaste triboquímico ocorre pelo crescimento e delaminação deste filme óxido quando ele atinge uma espessura crítica, sendo muito improvável que apenas dissolução triboquímica da sílica forneça taxas de desgaste significativas. A Figura 16 mostra um modelo para o processo de desgaste triboquímico do Si₃N₄ pela delaminação do tribofilme de SiO₂ (XU e KATO, 2000).

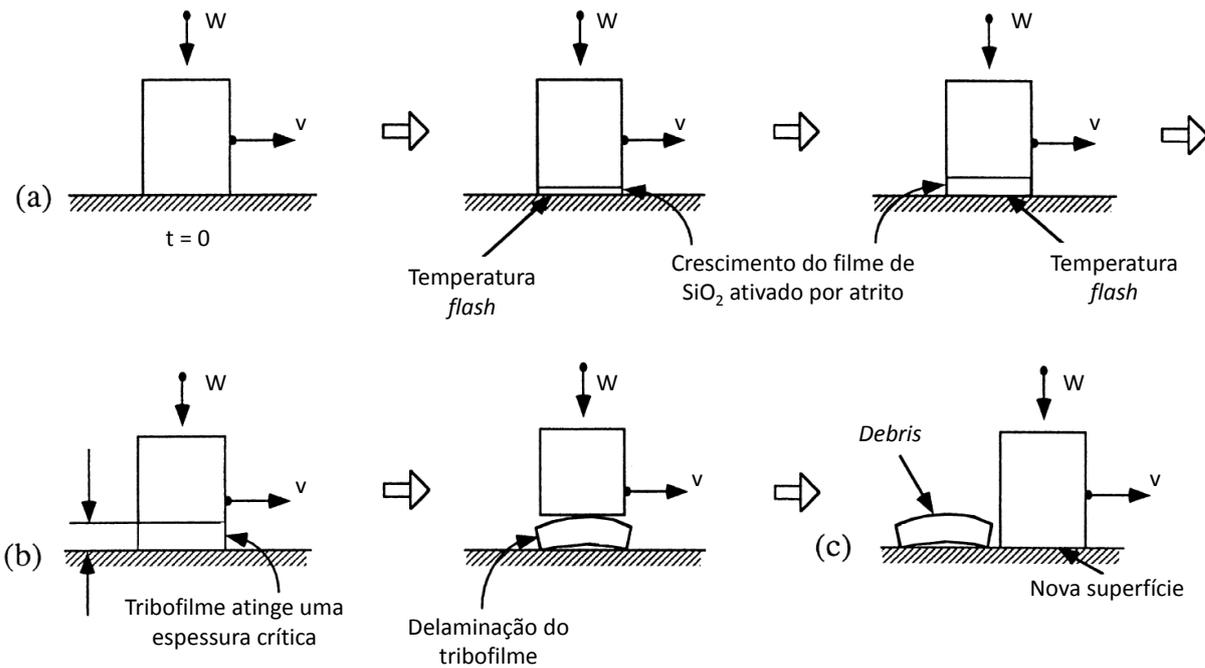


Figura 16 – Modelo de desgaste triboquímico pela delaminação de um tribofilme. (a) Crescimento do tribofilme de SiO₂. (b) O tribofilme atinge uma espessura crítica e delamina. (c) Uma partícula de desgaste (*debris*) é gerada e uma nova superfície formada. Fonte: (XU e KATO, 2000). Nota: editado pelo autor.

2.4.4 Lubrificação

Com o objetivo de reduzir as forças de atrito e desgaste entre superfícies em deslizamento, muitas vezes é imprescindível a utilização de lubrificantes. Vários tipos de materiais, sólidos, líquidos e gasosos podem ser utilizados. Entretanto, o tipo ou mecanismo de lubrificação pode variar.

Quando as superfícies estão completamente separadas por um filme fluido, tem-se um regime de lubrificação hidrodinâmico. A pressão hidrostática do filme causa apenas pequenas deformações elásticas nas superfícies que, com uma boa aproximação, podem ser tratadas como rígidas. No regime elasto-hidrodinâmico, o filme fluido é tão fino que deformações elásticas nas superfícies não podem ser desprezadas, de fato, elas são fundamentais para este regime de lubrificação. Quando o contato entre as asperezas é inevitável, apenas filmes moleculares adsorvidos às superfícies podem protegê-las, diz-se que o regime de lubrificação é limítrofe (HUTCHINGS, 1992). Há também a possibilidade de

ocorrer lubrificação em regime misto, com uma parte da carga imposta sendo suportada pela pressão hidrodinâmica do fluido e outra pelas asperezas em contato.

A curva de Stribeck (Figura 17) é um gráfico que mostra o coeficiente de atrito em função número de Sommerfeld ($S = \eta v/W$) para um mancal de deslizamento, onde η é a viscosidade do fluido lubrificante, v a velocidade de deslizamento e W a carga normal. Para altos valores de $\frac{\eta v}{W}$, o regime de lubrificação é hidrodinâmico, enquanto que no outro extremo o regime de lubrificação é limitrofe. A razão entre a espessura mínima do filme (h_0) e o valor da rugosidade composta das superfícies ($\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$, onde σ_i é o desvio quadrático médio da distribuição de amplitudes da topografia da i -ésima superfície), conhecida como razão λ , também determina o regime de lubrificação, sendo que para ocorrer separação completa entre as superfícies λ deve ser maior que 3.

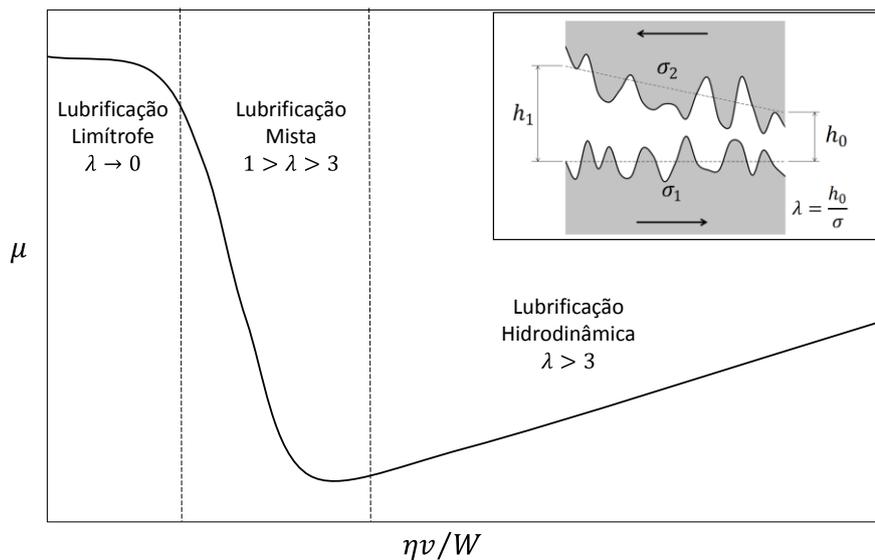


Figura 17 – Esquema de uma curva de Stribeck, mostrando os diferentes regimes de lubrificação e a respectiva faixa de valores para o parâmetro λ , razão entre a espessura mínima de filme lubrificante e a rugosidade composta das superfícies. Fonte: autor.

2.4.4.1 Teoria clássica de lubrificação hidrodinâmica

Quando duas superfícies conformes são colocadas em movimento relativo separadas por um fluido, uma pressão hidrostática surge. A teoria clássica de lubrificação hidrodinâmica foi

publicada em 1886 por Osborn Reynolds e continha dados experimentais fornecidos pelo engenheiro industrial Beauchamp Tower que a validava (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000).

De acordo com a teoria, duas condições precisam ser satisfeitas para ocorrência de lubrificação hidrodinâmica:

As superfícies devem deslizar com velocidade suficiente para que o filme fluido se forme;

As superfícies devem estar inclinadas certo ângulo uma em relação à outra.

A equação diferencial que descreve a distribuição de pressão para mancais planos, de acordo com o esquema da Figura 18, é dada por (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 6v\eta \frac{\partial h}{\partial x} \quad (19)$$

Onde $\frac{\partial p}{\partial x}$ é o gradiente de pressão, v é a velocidade de deslizamento, η é a viscosidade dinâmica do fluido e h é a espessura do filme no ponto x .

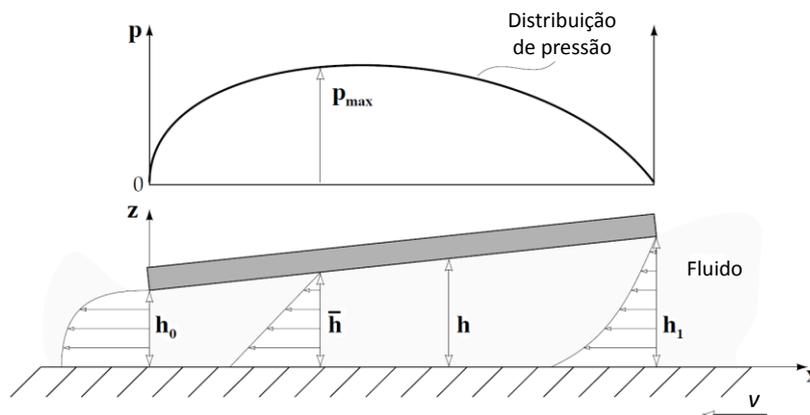


Figura 18 – Esquema de um mancal plano e sua distribuição de pressão. Fonte: (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000). Nota: editado pelo autor.

Várias simplificações foram necessárias para a dedução da Equação (19), a saber: forças de corpo desprezadas (gravidade); a pressão ao longo do filme é constante; a velocidade do fluido é nula nas superfícies; o fluido tem comportamento Newtoniano; o fluxo é laminar; a inércia do fluido é desprezada; a densidade do fluido é constante; a viscosidade do fluido é constante; o fluido escoar em apenas um sentido; a distância entre as superfícies permanece constante; o gradiente de pressão perpendicular à direção de deslizamento é nulo (aproximação de mancal infinitamente longo) (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2000). A partir da distribuição de pressão é possível calcular capacidade de carga, coeficiente de atrito e vazão de lubrificante, parâmetros fundamentais no projeto de um mancal.

2.4.4.2 Efeitos da rugosidade superficial e da dupla camada elétrica

Em um mancal rugoso, a pressão hidrodinâmica local é uma quantidade aleatória, uma vez que a espessura de filme local também tem natureza randômica. A teoria clássica de lubrificação hidrodinâmica (Seção 2.4.4.1) não considera tal efeito, que é particularmente importante quando a distância nominal entre as superfícies em deslizamento é pequena, ou seja, $\lambda < 5$.

Patir e Cheng (1979) introduziram um modelo de fluxo médio para investigar os efeitos da rugosidade na lubrificação. A equação original de Reynolds é modificada através da introdução de coeficientes, chamados *flow factors*. O coeficiente que corrige o gradiente de pressão, ϕ_{xx}^p , é calculado como a razão entre o fluxo esperado no mancal rugoso e o fluxo em um mancal perfeitamente liso com mesma geometria. Um gráfico de ϕ_{xx}^p em função da razão λ e do parâmetro de anisotropia da topografia superficial, determinado pelo número de Peklenik (γ), é mostrado na Figura 19. Como já mencionado, observa-se que os efeitos da rugosidade afetam significativamente o gradiente de pressão quando a distância entre as superfícies é pequena ($\lambda < 5$). Superfícies com um padrão de rugosidade transversal ao sentido do deslizamento ($\gamma \rightarrow \infty$) favorecem o fluxo de fluido neste sentido, enquanto que superfícies com padrão de rugosidade longitudinal ($\gamma \rightarrow 0$) ou isotrópicas ($\gamma = 1$) restringem o fluxo em comparação com um mancal perfeitamente liso.

O propósito final do modelo é calcular a pressão média esperada em um mancal rugoso a partir de estatísticas da topografia superficial, além dos parâmetros operacionais (carga e velocidade), geometria do mancal e propriedades do fluido lubrificante.

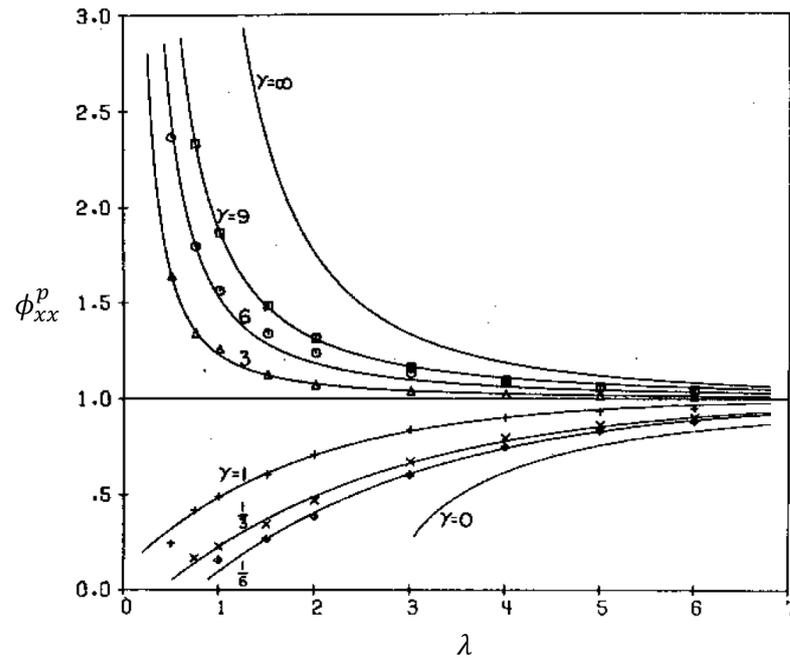


Figura 19 – Gráfico do *flow factor* de pressão (ϕ_{xx}^p) em um mancal rugoso em função da razão λ e do parâmetro de anisotropia da topografia superficial, determinado pelo número de Peklenik (γ). Fonte: (PATIR e CHENG, 1979). Nota: editado pelo autor.

Outro fenômeno que pode influenciar a lubrificação é a existência da dupla camada elétrica nas superfícies em deslizamento quando imersas em um eletrólito. De acordo com Li (2005), “o movimento relativo entre duas superfícies carregadas eletricamente e separadas por um filme fino de eletrólito causa a convecção das cargas dentro da nuvem de contraíons que circunda cada superfície. O potencial eletrocinético induzido gera uma força eletrocinética repulsiva nos corpos”. Portanto, ao promover uma força repulsiva adicional, a existência da dupla camada elétrica aumenta a capacidade de carga de um dado mancal. Mais uma vez, o efeito só é significativo se a distância de separação das duas superfícies for bem pequena, da ordem do comprimento de Debye (ver Seção 2.3), que geralmente está na faixa de algumas dezenas de nanômetros.

Li (2005) desenvolveu um modelo que considerada os efeitos supracitados na teoria de lubrificação. A equação de Reynolds unidimensional modificada de acordo com este modelo assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \phi_{xx}^p \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 6v\eta_a \frac{\partial}{\partial x} (h + \sigma \phi_{xx}^s) \quad (20)$$

Onde ϕ_{xx}^s é o coeficiente de correção referente à parcela de cisalhamento, e η_a é a viscosidade dinâmica aparente do fluido, dada pela Equação (21).

$$\eta_a = \eta + \frac{12\varepsilon^2\varepsilon_0^2\zeta^2}{\lambda_c h^2} \left[-\frac{2 \cosh(\kappa h) - 1}{\kappa h \sinh(\kappa h)} \right] \quad (21)$$

ε , ε_0 , ζ e κ foram definidos na Seção 2.3, λ_c é a condutividade elétrica específica do fluido. Nota-se que a viscosidade dinâmica aparente (η_a) é composta de duas parcelas: a viscosidade dinâmica original do fluido (η) e um termo referente a consideração da ação da DCE que, em resumo, causa um acréscimo na viscosidade dinâmica aparente.

De acordo com o modelo proposto por Li (2005) (ver também LI, 2008), os *flow factors* de pressão e cisalhamento podem ser calculados de acordo com as Equações (22) e (23), respectivamente.

$$\phi_{xx}^p = 1 + g_x \left(\frac{\sigma}{h}\right)^2 - f_x^2 \left(\frac{\sigma}{h}\right)^2 \left[\left(\frac{\sigma_2}{h}\right)^2 \Phi_2 + \left(\frac{\sigma_1}{h}\right)^2 \Phi_1 \right] \quad (22)$$

$$\phi_{xx}^s = -f_x \left(\frac{\sigma}{h}\right) \left[\left(\frac{\sigma_2}{h}\right)^2 \Phi_2 - \left(\frac{\sigma_1}{h}\right)^2 \Phi_1 \right] \quad (23)$$

As funções f_x e g_x dependem das propriedades do fluido e da DCE, enquanto que a função Φ_i depende da topografia das i -ésima superfície. As equações para determinação destas funções são apresentadas no ANEXO B.

Como resultado, o modelo prevê uma sinergia entre os efeitos da rugosidade e DCE. O gradiente de pressão é afetado significativamente pela presença da DCE, fazendo a capacidade de carga de um mancal aumentar. Para o caso particular de superfícies perfeitamente lisas e sem efeitos de DCE, $\phi_{xx}^p = 1$, $\phi_{xx}^s = 0$ e $\eta_a = \eta$, a Equação (20) volta a ter a forma da equação de Reynolds tradicional (Equação (19)).

2.4.5 Superlubricidade em cerâmicas lubrificadas com água

Coeficientes de atrito milésimos (ou seja, $\mu < 0,01$) podem ser classificados como ultrabaixo coeficiente de atrito (UBCA) (FERREIRA, YOSHIMURA e SINATORA, 2012), e caracterizam um estado de superlubricidade (ERDEMIR e MARTIN, 2007). A superlubricidade pode ser observada em tribossistemas reais de escala nano ou macro em ambiente seco, no vácuo, em óleo ou mesmo em soluções aquosas (ERDEMIR e MARTIN, 2007). Há grande interesse

em estabelecer materiais, condições operacionais e mecanismos de lubrificação e desgaste responsáveis pelo fenômeno que, ocorrendo em equipamentos e componentes reais como mancais de deslizamento, resultaria em grande eficiência energética.

Após perceberem que o vapor d'água sofre uma reação triboquímica com o nitreto de silício, formando um tribofilme de sílica hidratada (FISCHER e TOMIZAWA, 1985), Tomizawa e Fischer (1987) realizaram experimentos em pares cerâmicos a base de silício (Si_3N_4 e SiC) lubrificadas com água e observaram que alguns destes pares apresentaram $\mu < 0,002$. As superfícies de desgaste resultantes eram muito lisas, resultado de um polimento triboquímico, com rugosidade na ordem de alguns nm. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20, que mostra que UBCA só é alcançado acima de certa velocidade de deslizamento para o par Si_3N_4 - Si_3N_4 . Para os autores, a explicação para o valor tão baixo de μ está associado à obtenção de um regime de lubrificação hidrodinâmico, com espessura de filme estimada em 70 nm. Sasaki (1989) chegou a conclusões similares quanto ao regime de lubrificação e mecanismos de desgaste para o par Si_3N_4 - Si_3N_4 .

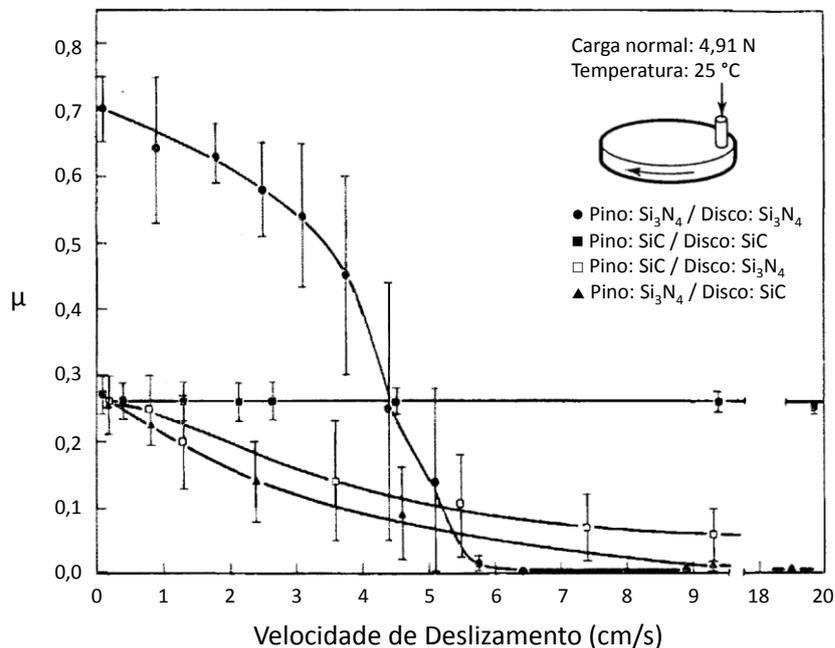


Figura 20 – Coeficiente de atrito em função da velocidade para pares cerâmicos à base de silício em deslizamento lubrificado à água. Fonte: (TOMIZAWA e FISCHER, 1987). Nota: editado pelo autor.

Anderson (1992) também investigou o comportamento tribológico de diversos pares cerâmicos lubrificadas com água. Curvas de atrito em função da distância deslizada são mostradas na Figura 21. É interessante notar que baixo coeficiente de atrito foi alcançado apenas quando pelo menos um dos cerâmicos era à base de silício. Com exceção do par

similar de zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (PSZ), para todos os outros pares cerâmicos avaliados (combinações entre Al_2O_3 , ZTA, SiC e SiAlON) o deslizamento causou um polimento das superfícies e nenhuma partícula de desgaste foi encontrada na água, indicando que foram dissolvidos por reações triboquímicas. Os comportamentos de atrito e desgaste foram explicados com base em mecanismos de lubrificação limítrofe (Al_2O_3 e ZTA), lubrificação hidrodinâmica (SiC e SiAlON) e remoção mecânica de material (PSZ). Para o par similar de SiC, os autores afirmaram que não foram visíveis *debris* e que um regime de lubrificação hidrodinâmico foi alcançado, conclusão que difere de Tomizawa e Fischer (1987). Neste último, para condições semelhantes de carga e velocidade em relação ao primeiro, partículas de desgaste muito pequenas com formato cilíndrico foram encontradas nas superfícies e, segundo os autores, não ocorreu o regime de lubrificação hidrodinâmica.

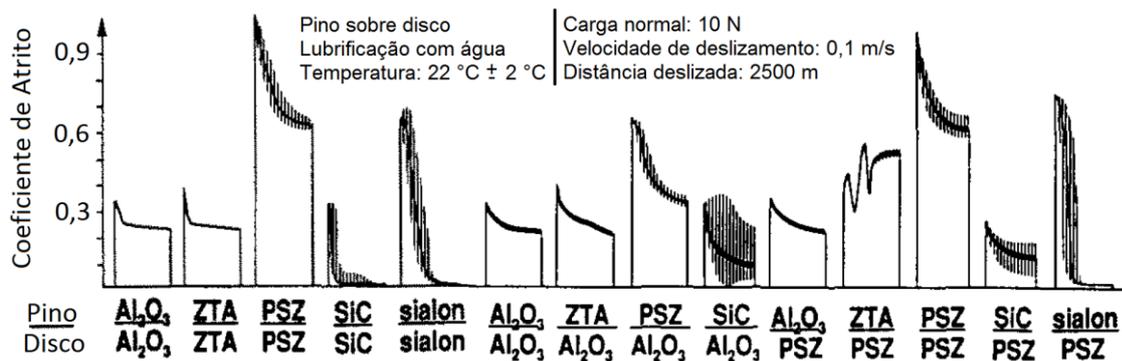


Figura 21 – Curvas de atrito em função da distância deslizada para diversos pares cerâmicos (similares e dissimilares) em deslizamento lubrificado à água. Fonte: (ANDERSON, 1992). Nota: editado pelo autor.

A explicação para os mecanismos de desgaste e regimes de lubrificação responsáveis pela ocorrência de UBCA no deslizamento de pares similares de Si_3N_4 no ensaio pino sobre disco em água ainda é motivo de controvérsia na literatura. Tomizawa e Fischer (1987), Sasaki (1989), Anderson (1992), Jordi, Iliev e Fischer (2004) e Chen, Kato e Adachi (2001) suportam a ideia de que o regime de lubrificação é hidrodinâmico, enquanto que Xu, Kato e Hirayama (1997) e Xu e Kato (2000) defendam que a lubrificação é mista, onde a carga é suportada por um tribofilme de sílica e também pela pressão hidrodinâmica da água. Um mecanismo alternativo foi ainda proposto por Jahanmir, Ozmen e Ives, (2004), onde a ocorrência do baixo atrito seria em razão da baixa energia superficial e, portanto, baixa adesão das superfícies de SiO_2 terminadas em hidroxilas. Por fim, Gates e Hsu (2004) propuseram que o mecanismo de lubrificação poderia ser elasto-hidrodinâmico, onde o tribofilme macio de sílica deformaria elasticamente sob carga reduzindo a pressão de contato local.

Para o deslizamento de pares similares de SiC em água na configuração pino sobre disco ou anel sobre disco, o consenso é que a ocorrência de UBCA está relacionada a um regime de lubrificação misto (WONG, UMEHARA e KATO, 1998; CHEN, KATO e ADACHI, 2001; MATSUDA, KATO e HASHIMOTO, 2011), ou muda de misto para puramente hidrodinâmico quando o número de Sommerfeld é suficientemente grande (CHEN, KATO e ADACHI, 2002; WANG, KATO e ADACHI, 2004). Regime de lubrificação hidrodinâmico também foi observado por Anderson e Lintula (1994) no deslizamento de SiC-SiC na configuração eixo contra mancal radial, resultando em baixo atrito.

A ocorrência de UBCA no deslizamento de cerâmicas óxidas (alumina, zircônia e ZTA) depende de condições mais restritivas de velocidade e carga. A taxa de reações triboquímicas para estes materiais é bem menor que para o Si_3N_4 e o SiC, o que resulta em maior dificuldade de obtenção de superfícies polidas o suficiente para estabelecer um filme hidrodinâmico ou ainda dificuldade de formação de um tribofilme capaz que conferir lubrificação limítrofe satisfatória. Apesar disso, Andersson e Lintula (1994) observaram lubrificação eficaz no deslizamento em água de pares similares de alumina e ZTA na configuração eixo contra mancal radial, com μ atingindo 0,01. A capacidade de carga, entretanto, foi bem menor que para os cerâmicos à base de silício. Wong, Umehara e Kato (1998) também observaram $\mu < 0,03$ no deslizamento de Al_2O_3 - Al_2O_3 e ZrO_2 - ZrO_2 em água (configuração anel sobre disco), mais uma vez em condições operacionais muito mais restritas que para os pares cerâmicos não-óxidos.

Mais recentemente, UBCA foi observado entre pares cerâmicos dissimilares Si_3N_4 contra Al_2O_3 (FERREIRA, YOSHIMURA e SINATORA, 2012; BALARINI JR, STREY e SCANDIAN, 2014). O modelo de lubrificação de Ferreira, Yoshimura e Sinatora (2012) considera que a obtenção de superfícies planas e polidas possibilitando a estabelecimento de um fino filme de água somada a formação de tribofilmes de hidróxido de alumínio e sílica hidratada foram os responsáveis pela ocorrência de superlubricidade. Segundo Oliveira et al. (2015), um mecanismo adicional que confere as excelentes propriedades lubrificantes dos tribofilmes de hidróxido de alumínio e sílica hidratada é suporte eletrostático promovido pelas cargas elétricas nas superfícies (de acordo com a teoria DLVO para sistemas coloidais), que aumenta a separação entre as mesmas quando o tribossistema opera em regime de lubrificação limítrofe.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Esferas e Discos

Esferas de nitreto de silício (Si_3N_4), zircônia-ítria (ZrO_2) e alumina (Al_2O_3) disponíveis comercialmente foram utilizadas (fabricante Coorstek®). A Figura 22 mostra o aspecto macroscópico das mesmas. As esferas de Si_3N_4 e de Al_2O_3 têm diâmetro de 11,105 mm, enquanto que as esferas de ZrO_2 têm diâmetro de 11,095 mm.



Figura 22 - Esferas de Si_3N_4 (à esquerda), esferas de ZrO_2 (centro) e esfera de Al_2O_3 (à direita). Fonte: autor.

Discos fabricados sob medida de alumina e ZTA pelo processo de sinterização em estado sólido e de carbetto de silício sinterizado por reação (SiC) foram utilizados. As dimensões e tolerâncias dos discos são mostradas no ANEXO C enquanto que uma foto com o aspecto macroscópico dos discos é mostrada na Figura 23. Segundo o fabricante (MACEA CERÂMICA TÉCNICA), o processo final de acabamento das superfícies dos discos foi o polimento em suspensão de diamante (a granulometria do abrasivo não foi informada).



Figura 23 - Aspecto macroscópico de discos de Al_2O_3 (à esquerda), ZTA (centro) e SiC (à direita). Fonte: autor.

Várias propriedades mecânicas das esferas e discos foram avaliadas (métodos na Seção 3.2.1), enquanto que outras foram fornecidas pelos fabricantes (ANEXO D). As propriedades foram tabeladas e apresentadas na seção de resultados.

3.1.2 Água

Água destilada foi utilizada como fluido lubrificante. A água foi produzida em um destilador tipo Pilsen e armazenada em barriletes de policloreto de vinila (PVC) de 5 ℓ de capacidade. O tempo de armazenamento da água após ter sido produzida foi de, no máximo, três dias.

A viscosidade da água foi medida utilizando um reômetro THERMO SCIENTIFIC Haake Mars II no Laboratório de Reologia da UFES. Um banho termostático (THERMO SCIENTIFIC P1-C50P Thermo Haake Phoenix II) foi usado para controle da temperatura em 25°C. Foi utilizada geometria rotativa de cilindros concêntricos com dupla folga para realização dos ensaios (ver Figura 24), que permite a avaliação da viscosidade em uma ampla faixa de números de Reynolds. Os parâmetros da geometria e outras condições do ensaio também estão apresentados na Figura 24.

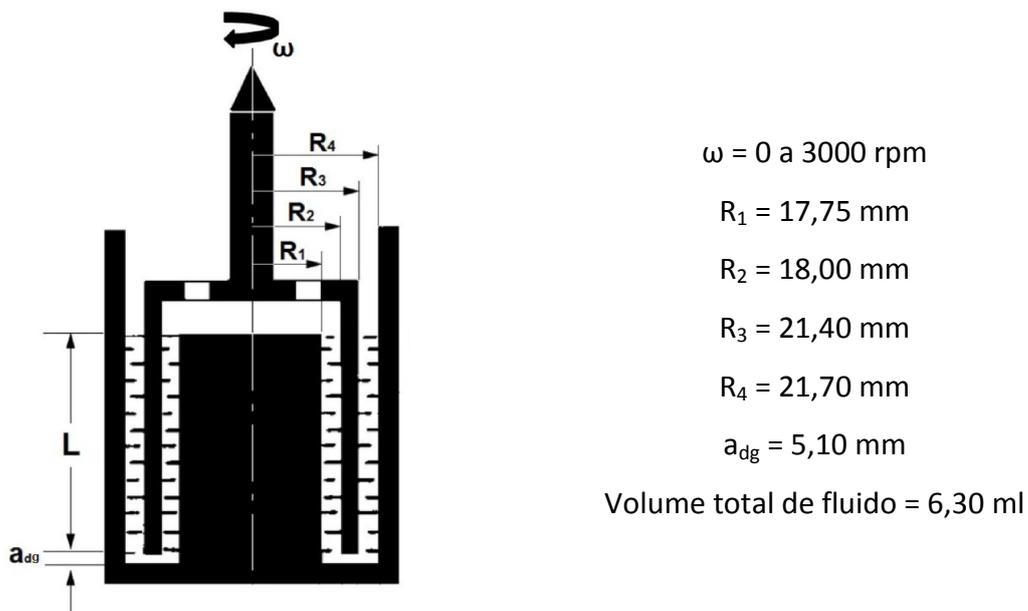


Figura 24 - Esquema do reômetro com geometria rotativa de cilindros concêntricos utilizado para medição de viscosidade. Os valores dos parâmetros da geometria utilizados estão também apresentados. Fonte: (ANDRADE, 2013).

Antes e ao longo de cada ensaio tribológico o pH (pHmetro KASVI K39-0014P), a condutividade elétrica específica e a temperatura da água (condutivímetro digital de bancada BEL ENGINEERING W12D) foram monitorados. Antes de cada ensaio tribológico, a água foi deixada no ambiente de realização de ensaio durante pelo menos 30 minutos a fim de entrar em equilíbrio térmico com o mesmo.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Determinação de propriedades físicas, químicas, mecânicas e superficiais

3.2.1.1 Densidade

A densidade dos materiais cerâmicos foi determinada segundo a norma ASTM B311 (2013), sendo que os detalhes específicos do procedimento estão apresentados no APÊNDICE A. O ensaio é baseado no método do empuxo da água (ou método de Arquimedes). As medições foram realizadas no Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais da UFES (TRICORRMAT).

Os valores calculados para as densidades foram organizados de forma tabular e análise de variância (ANOVA) seguido do teste de Tukey foram realizados a fim de determinar se estatisticamente existem diferenças entre as densidades de cada amostra para um nível de significância (α) igual a 0,05. Os cálculos foram realizados no software Microsoft Excel® com o suplemento de ferramentas de análise.

3.2.1.2 Dureza

A curva de dureza Vickers de cada material dos discos foi determinada seguindo procedimentos da norma ASTM C1327 (2008). Foi utilizado um microdurômetro PANTEC

PANAMBRA devidamente calibrado e as medições foram realizadas no TRICORRMAT. Os procedimentos e os parâmetros experimentais estão detalhados no APÊNDICE B.

Um total de nove réplicas para cada combinação de material e carga foram realizadas e os valores das medições foram organizados em uma tabela. A análise experimental fatorial foi implementada (ANOVA com dois fatores) para determinar se estatisticamente material e carga influenciam o valor da dureza. Os cálculos foram realizados no software Microsoft Excel® com o suplemento de ferramentas de análise.

Com o objetivo de identificar o comportamento conhecido como efeito de escala de indentação (ISE, do inglês *indentation size effect*) os valores das cargas de indentação (P) foram plotadas em função das diagonais m dias da impressão residual (d). Os pontos experimentais foram ajustados de acordo com o modelo fenomenológico conhecido como lei de Meyer, Equa o (24).

$$P = \beta d^n \quad (24)$$

Onde β e n são parâmetros descritivos derivados da curva de ajuste dos dados experimentais.

3.2.1.3 Fases Cristalinas

A técnica de difrac o de raios-X (difratômetro RIGAKU Ultima IV) foi utilizada com o intuito de identificar as fases cristalinas dos diversos materiais cerâmicos, sendo que apenas uma amostra (esfera ou disco) de cada material foi analisada. O difratômetro possui geometria Bragg-Brentano, com uma fonte de radia o $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_w = 1,54056 \text{ \AA}$ e $1,54439 \text{ \AA}$). A varredura foi feita na faixa de ângulos (2θ) de 5° a 80° , com resolu o de $0,04^\circ$. As medidas foram realizadas no TRICORRMAT.

Os difratogramas obtidos foram tratados com o software X'Pert HighScore Plus®. Após remo o de ruído de fundo (*background*), o software realizou a identifica o automática de picos de difrac o e apresentou os possíveis candidatos (fases cristalinas) para os picos

encontrados. Manualmente, foram selecionados os candidatos mais representativos (baseados em informações prévias fornecidas pelos fabricantes dos materiais).

Para o caso dos materiais multifásicos (ZTA e SiC), análise semiquantitativa da proporção de fases cristalinas foi realizada através do método da “razão de intensidade de referência (RIR)”. A razão entre a área abaixo dos picos de difração de uma determinada fase e a área total abaixo de todos os picos encontrados foi tomada como a proporção daquela fase no material.

3.2.1.4 Microscopia óptica (MO)

O aspecto das superfícies das amostras como recebidas e das superfícies desgastadas foi observado com microscópio óptico (NIKON Eclipse MA200) em aumentos de 50, 100, 200, 500 e 1000 vezes. O objetivo era identificar grãos, fases, poros superficiais, marcas de fabricação etc. nas superfícies antes dos ensaios tribológicos e, também, caracterizar as superfícies desgastadas. Utilizou-se iluminação com luz polarizada e diversos filtros de cores para capturar as diferentes características das superfícies. A caracterização foi realizada no TRICORRMAT.

3.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Outra ferramenta para caracterização das superfícies utilizada foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVO 40, com o principal objetivo de identificação dos mecanismos de desgaste vigentes durante os ensaios tribológicos. O aspecto das superfícies fora da trilha de desgaste também foi visualizado. A caracterização foi realizada no Laboratório de Caracterização de Superfície dos Materiais (LCSM) da UFES. Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) das superfícies também foi realizada no Laboratório de Materiais da

Prysmian filial Cariacica, utilizando um MEV Hitachi S3400-N com EDS Bruker 129 eV acoplado.

Por serem materiais com baixa condutividade elétrica, antes de serem analisadas, as amostras de cerâmicos receberam um filme fino superficial de platina por um processo de deposição física de vapor com plasma de argônio (equipamento EMITECH K550X).

3.2.1.6 Topografia superficial

Dados da topografia superficial das amostras foram adquiridos através do analisador tridimensional de superfícies TAYLOR-HOBSON Talysurf CLI 1000 no LCSM, utilizando a técnica de perfilometria de contato. Os parâmetros de medição estão detalhados na Tabela 1. A convenção de nomenclatura de eixos de medição utilizada é x, y e z, representando comprimento, largura e altura, respectivamente. A resolução no eixo z para as esferas foi maior porque, para trabalhar na menor faixa de resolução, a forma avaliada devia ter uma maior planicidade, o que não pode ser conseguido com uma geometria esférica, a não ser que a área avaliada fosse muito pequena.

Tabela 1 - Parâmetros de medição de topografia superficial.

Área analisada	Resolução (eixos x e y)	Resolução (eixo z)	Velocidade de varredura
0,0625 mm ² (250 μm x 250 μm)	0,5 μm	3 nm (discos) 7 nm (esferas)	500 μm/min

Após as medições, o tratamento dos dados e os cálculos dos parâmetros de topografia foram realizados com o software Talysurf Talygold 4.1. A sequência de tratamento dos dados está apresentada no diagrama da Figura 25, que está de acordo com a norma ISO 25178 (2012) apud Digital Surf Surface Intelligence (2006). Os *cut-offs* S₁ e L utilizados nas operações de filtragem foram de 8 μm e 80 μm, respectivamente. O operador F consistiu na remoção da forma da superfície com um polinômio de grau 3 para o caso das superfícies

nominalmente planas (discos e calotas de desgaste das esferas) ou com uma superfície esférica (para o caso das esferas não desgastadas), seguido de nivelamento das mesmas. Os filtros S e L utilizados foram do tipo interpolação por *spline* cúbica, que é um tipo de filtro com resultados semelhantes ao tradicional filtro gaussiano, com a vantagem de exigir menor esforço computacional.

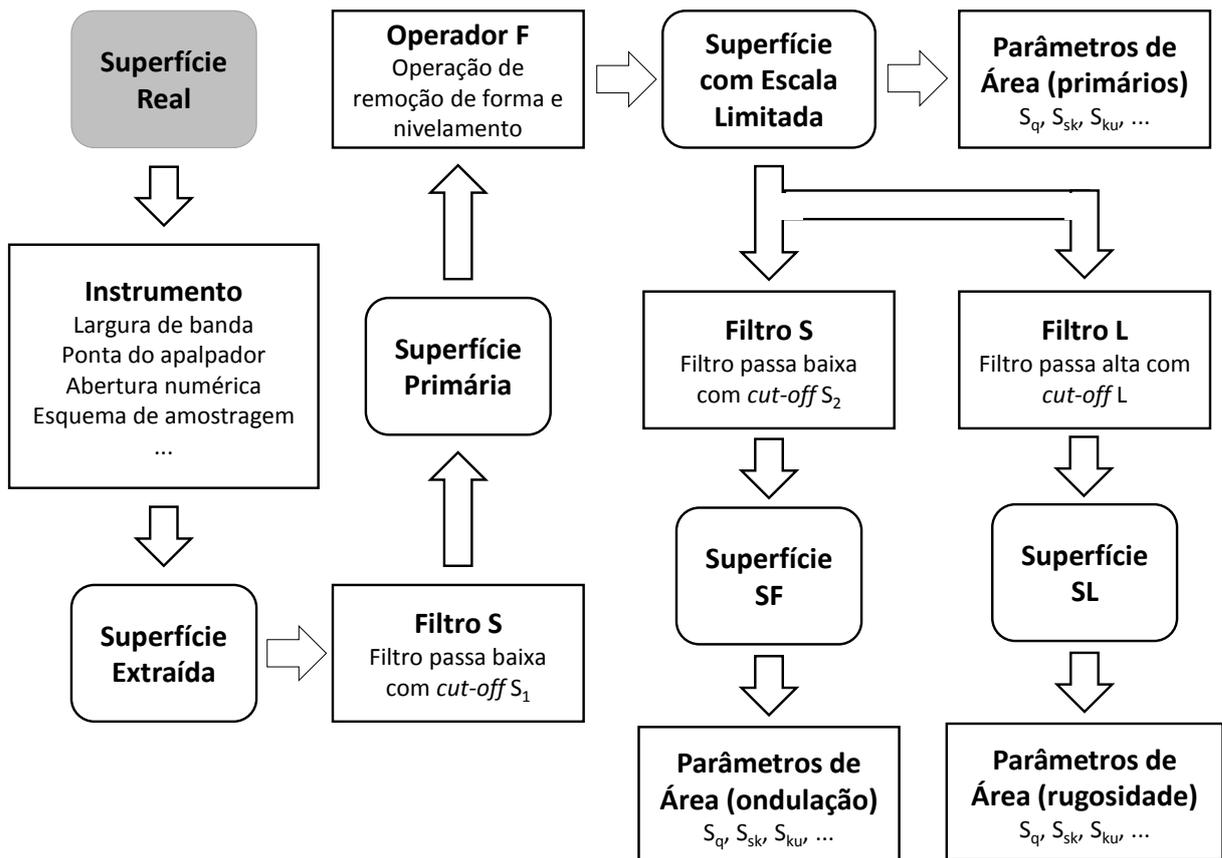


Figura 25 - Sequência de tratamento dos dados de topografia superficial de acordo com a norma ISO 25178 (2012). Fonte: Digital Surf Surface Intelligence (2006). Nota: Diagrama traduzido pelo autor.

Para fins de verificação experimental do modelo de lubrificação de Li (2005), a distribuição de amplitudes foi truncada, após a operação de nivelamento, em uma razão de área de contato (da curva de Abbott-Firestone) de 95%, sendo que os pontos truncados foram excluídos dos cálculos para determinação dos parâmetros de topografia. O procedimento excluiu da análise os poros mais profundos da superfície que, com uma boa aproximação, podem ser considerados como regiões que não contribuem para a capacidade de carga do filme hidrodinâmico (considerando também efeitos de cavitação desprezíveis). O modelo de lubrificação proposto também exige que a distribuição de amplitudes das superfícies seja

gaussiana. A operação de truncamento remove os valores atípicos (devido aos poros) e torna as distribuições de amplitudes mais próximas de distribuições normais.

Apenas parâmetros topográficos de área foram calculados no presente trabalho. Tais parâmetros foram: S_q , S_{sk} , S_{ku} e o mapa de autocorrelação $ACF(\tau_x, \tau_y)$, cujas definições e equações de cálculo estão apresentadas no ANEXO A.

A partir do mapa de autocorrelação obtido, um procedimento similar ao utilizado por Li e Chien (2004) foi feito para calcular o parâmetro espacial chamado número de Peklenik (γ) e o ângulo de orientação da aspereza representativa da topografia superficial (θ_r). A Figura 26 mostra o mapa de autocorrelação para $ACF(\tau_x, \tau_y) = 0,5$, e uma elipse ajustada manualmente ao mapa com o software DraftSight®.

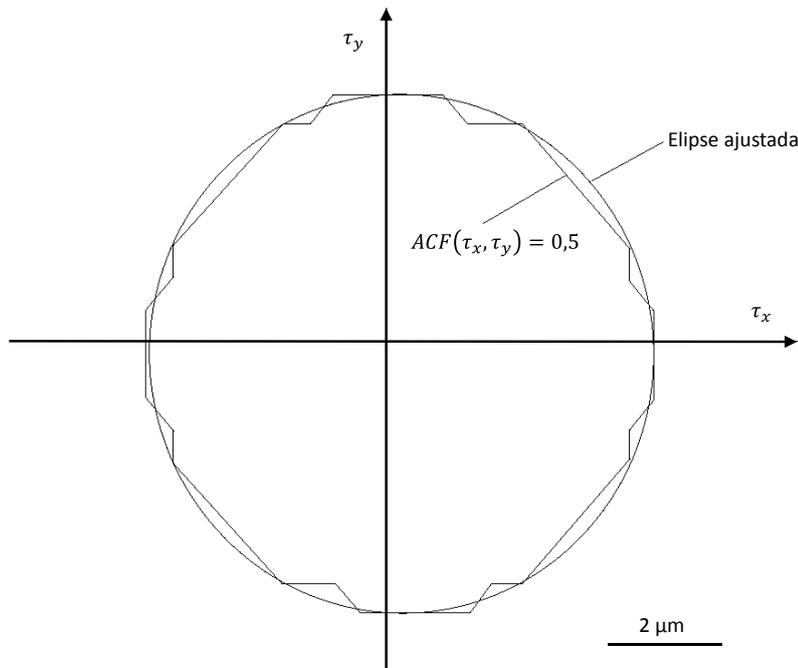


Figura 26 - Mapa de autocorrelação para $ACF(\tau_x, \tau_y) = 0,5$ e a elipse a ele ajustada. Fonte: autor.

O ângulo de orientação (θ_r) foi definido como o menor ângulo entre um dos principais eixos da elipse ajustada e a direção de deslizamento (dependendo da direção de medição da topografia, a direção de deslizamento corresponde ao eixo x ou y de medição). A direção na qual foi definido θ_r ficou definida como a direção principal. O número de Peklenik (γ) foi então calculado como a razão entre os eixos principal e ortogonal ao principal da elipse. Estas quantidades estão definidas na Figura 27. O número de Peklenik é um parâmetro que caracteriza a anisotropia da topografia das superfícies, sendo que para superfícies isotrópicas $\gamma \approx 1$ e para superfícies anisotrópicas $\gamma \ll 1$ ou $\gamma \gg 1$.

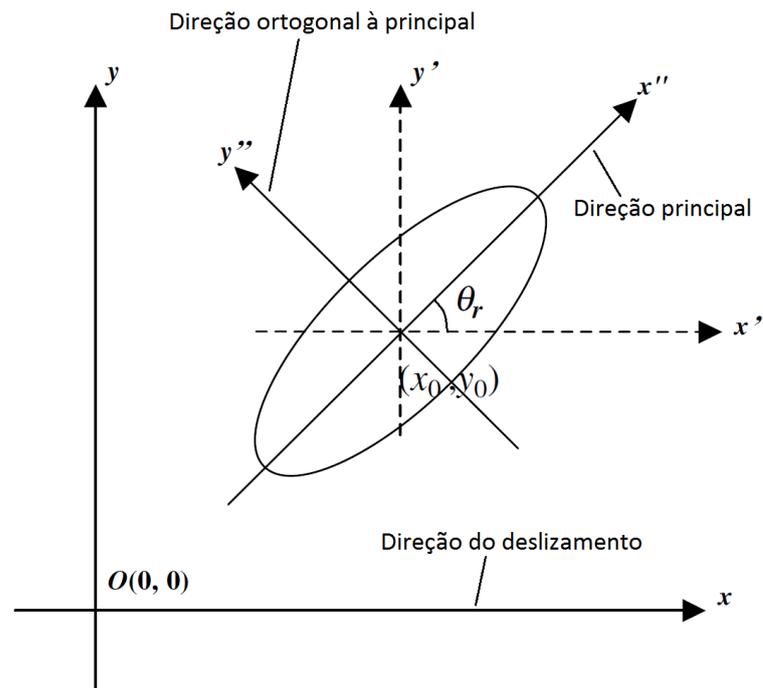


Figura 27 – Definição das direções para determinação do número de Peklenik e ângulo de orientação da rugosidade das superfícies. Fonte: (LI e CHIEN, 2004). Nota: editado pelo autor.

Antes dos ensaios tribológicos, foram feitas cinco medições para cada material em locais aleatórios da superfície. A ordem de realização das medições entre os materiais também foi aleatória. Os parâmetros de topografia foram analisados, um a um, através de ANOVA e teste de Tukey, utilizando as ferramentas de análise do software Microsoft Excel®. Após os ensaios tribológicos, três áreas em cada trilha de desgaste dos discos e em cada calota de desgaste das esferas foram avaliadas.

3.2.2 Caracterização tribológica

3.2.2.1 Tribômetro

Um tribômetro pino sobre disco controlado por microprocessador PLINT TE67, juntamente com o aparato para realização de ensaios lubrificados PLINT TE67/LE (Figura 28) foi utilizado para realização dos ensaios no TRICORRMAT. O tribômetro conta com controle de velocidade de rotação, monitoramento de força de atrito e temperatura durante os ensaios

através do software supervisorío COMPEND 2000. A carga normal foi aplicada por um sistema de peso morto com lastros de aço inoxidável. A fim de permitir o monitoramento do desgaste linear do tribossistema, um relógio comparador digital milesimal MITUTOYO ID-S112M foi adaptado ao sistema de peso morto. O acréscimo na carga normal devido a inserção do instrumento foi considerado.

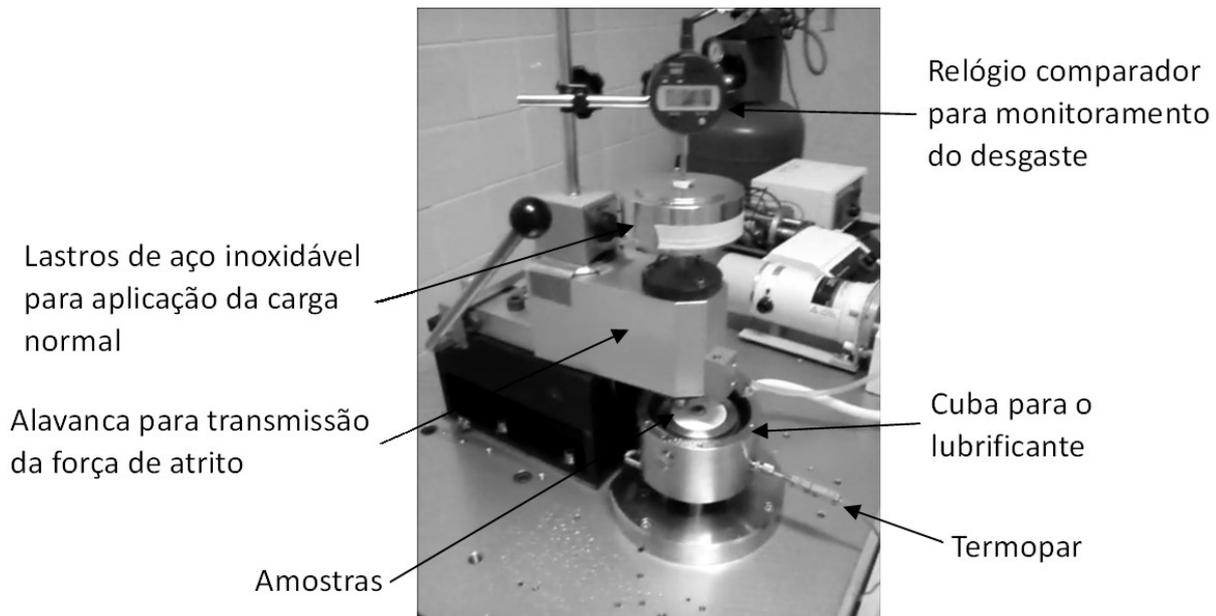


Figura 28 - Aparato para realização de ensaios lubrificados no tribômetro PLINT TE67. A foto foi tirada com um ensaio em andamento, mostrando as amostras montadas, assim como a cuba para o lubrificante com termopar para monitoramento de temperatura, o peso morto aplicado ao sistema, a alavanca que transmite a força de atrito para a célula de carga e a montagem do relógio comparador para monitoramento do desgaste linear do tribossistema. Fonte: autor.

O sistema de lubrificação foi modificado através da inserção de uma bomba peristáltica (MASTERFLEX L/S) e de um béquer com capacidade de 800 ml, com a função de homogeneizar o fluido e permitir a utilização de maior quantidade de lubrificante no tribossistema. A água lubrificante era bombeada do béquer para a interface de contato pela bomba peristáltica através de mangueiras de silicone e retornava por gravidade novamente ao béquer, fechando o circuito de lubrificação. A Figura 29 mostra a montagem do sistema de lubrificação.

A Figura 30 mostra as amostras e os componentes utilizados para fixa-las no tribômetro. Todos eles foram submetidos a um processo de limpeza rigoroso antes de cada ensaio tribológico, como mostrado na Seção 3.2.2.2.2.

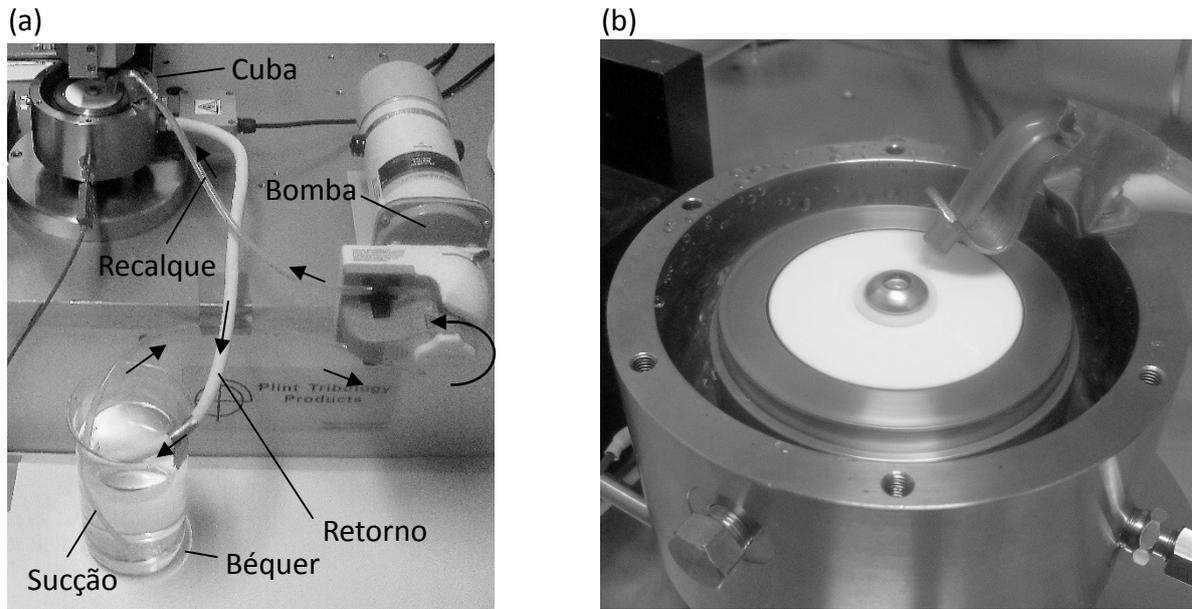


Figura 29 - (a) Circuito de lubrificação com as mangueiras de sucção, recalque e retorno, a bomba peristáltica, o béquer e a cuba para armazenamento de lubrificante. (b) Detalhe da saída da mangueira de recalque direcionando o lubrificante para a superfície do disco. O movimento de rotação do disco trata de direcionar o lubrificante para o ponto de contato com a esfera. Fonte: autor.



Figura 30 - Amostras e componentes usados para fixá-las ao tribômetro. Fonte: autor.

3.2.2.2 Preparação e execução dos ensaios tribológicos

3.2.2.2.1 Alinhamento do disco

O batimento circular axial dos discos montados no tribômetro é um dos fatores que pode influenciar no comportamento do tribossistema (BALARINI JR., 2013; BALARINI JR, STREY e SCANDIAN, 2014). Um alinhamento minucioso do disco no tribômetro foi feito a fim de controlar o batimento circular axial do mesmo. A montagem para aferir este alinhamento é mostrada na Figura 31.

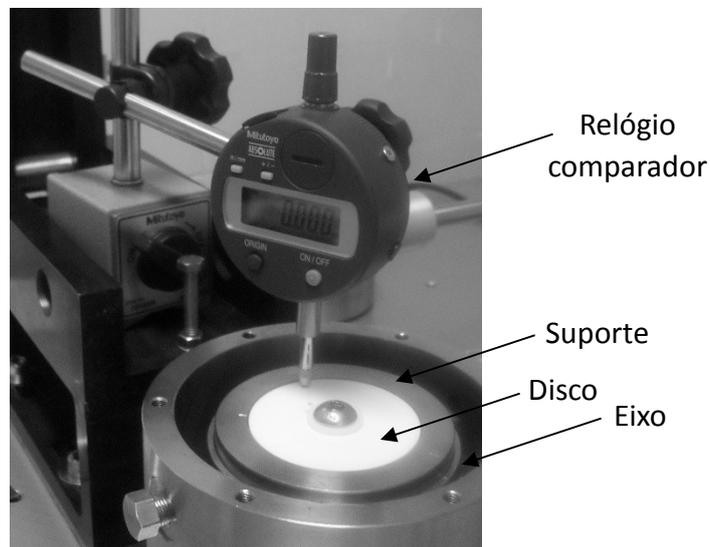


Figura 31 - Montagem do relógio comparador para medição do batimento circular axial do disco. Fonte: autor.

Após montado o relógio comparador com a ponta de medição aproximadamente na posição da futura trilha de desgaste, o disco foi colocado para rotacionar a 4 rpm e a diferença entre o maior e o menor valor observado ao longo de 3 rotações completas tomado como o batimento circular axial. O valor máximo estipulado para este parâmetro foi de 5 μm . Quando o valor medido não ficava abaixo de 5 μm , o disco era desmontado de seu suporte e montado novamente em uma nova posição rotacionada em relação à anterior. Ou ainda, o disco era mantido fixo em relação ao suporte e ambos eram rotacionados em relação ao eixo. O procedimento foi repetido até que os erros de paralelismo do disco, do suporte e do eixo do tribômetro se compensassem de modo a permitir um batimento circular axial tão baixo. Isso só foi possível porque os erros de paralelismo de cada componente estavam na mesma ordem de grandeza, em torno de $20 \pm 10 \mu\text{m}$. O batimento circular axial do eixo foi

medido utilizando a mesma montagem mostrada na Figura 31, sem que o disco e o suporte estivessem instalados. As espessuras do disco e do suporte foram medidas em diferentes pontos de suas respectivas circunferências com um micrômetro TESA 0-25 mm (resolução de 0,001 mm) e o erro de paralelismo foi estimado como a diferença entre o maior e o menor valor observado.

O alinhamento foi realizado antes da limpeza das amostras e componentes. Após a limpeza e montagem no tribômetro, uma última verificação do batimento circular axial foi realizada. Este procedimento evitou a manipulação excessiva das amostras entre a limpeza e o início do ensaio.

3.2.2.2.2 *Limpeza*

A limpeza, antes de cada ensaio, das amostras e dos componentes usados para fixá-las (ver Figura 30) foi realizada de maneira criteriosa e seguiu recomendações apresentadas por Stachowiak, Batchelor e Stachowiak (2004). O procedimento detalhado está mostrado no diagrama da Figura 32. Após a limpeza com água e sabão neutro seguida de secagem, as amostras e componentes foram manipulados com luvas de borracha sintética nitrílica sem talco.

A exceção ao procedimento da Figura 32 foi a arruela de politetrafluoretileno (PTFE). Por se tratar de um material polimérico, poderia ser degradada quando limpa em banho ultrassônico. A arruela foi então limpa com bucha e sabão neutro, seguido de enxágue em água de torneira, secagem, enxágue em álcool, nova secagem e finalmente enxágue em água destilada com posterior secagem com jato de ar quente.

As ferramentas utilizadas para montagem das amostras e componentes de fixação foram limpas previamente com água e sabão neutro, seguido de enxágue em água e secagem com jato de ar quente.

A limpeza do sistema de lubrificação consistia em circular 250 ml de água destilada em circuito fechado durante 10 minutos antes da montagem das amostras no tribômetro. A água destilada utilizada neste procedimento era então descartada. Após a montagem das

amostras no tribômetro, outros 200 ml de água destilada eram bombeados em circuito aberto, ou seja, não retornavam ao béquer.

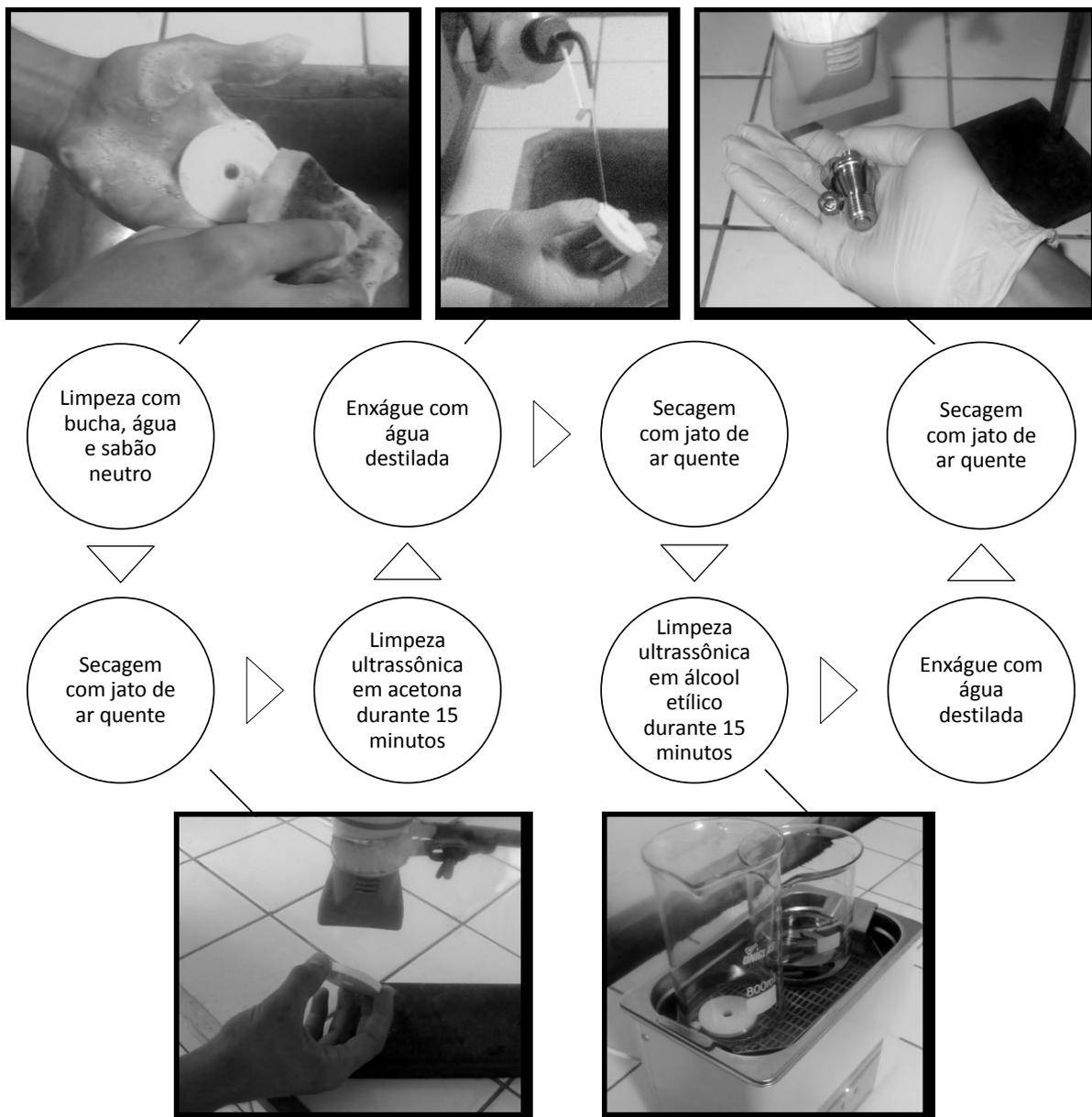


Figura 32 – Procedimento de limpeza das amostras e componentes usados para fixá-las. Fonte: autor.

3.2.2.2.3 Montagem

Finalizado o procedimento de limpeza, as esferas e discos foram montados em seus respectivos suportes e instalados no tribômetro. A Figura 33 mostra a esfera na etapa final de montagem. O disco após montado no tribômetro pode ser visto na Figura 29b.



Figura 33. - Etapa final de montagem da esfera. Fonte: autor.

3.2.2.2.4 Execução do ensaio

O início do ensaio se dava com a aplicação da carga normal, que era feita após o disco atingir a rotação plena e o sistema de lubrificação estar em funcionamento. Para que isso fosse possível, um sistema de alavanca para afastar a esfera e evitar o contato com o disco antes do início do ensaio foi construído e adaptado ao tribômetro (Figura 34). Ao iniciar o ensaio, lentamente a esfera era movimentada em direção ao disco até que o contato ocorresse.

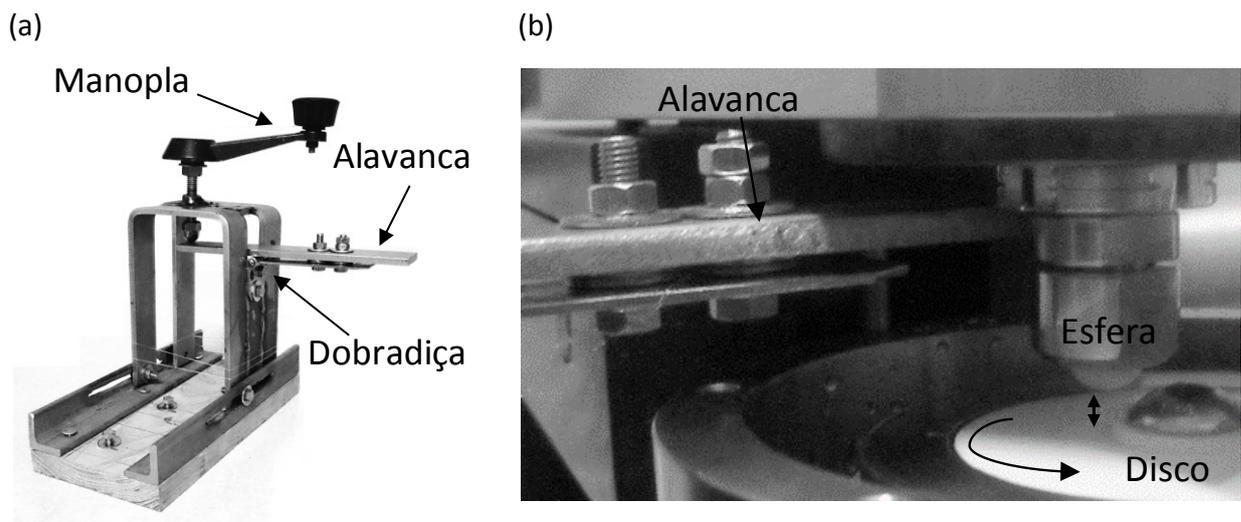


Figura 34 – (a) Sistema de alavanca para movimentação da esfera em relação ao disco. (b) Detalhe da montagem no tribômetro imediatamente antes do início de um ensaio. A seta dupla indica o afastamento entre a esfera e o disco, com este último em rotação plena. Fonte: autor.

Ao fim do ensaio, o contato da esfera com o disco era desfeito com o mesmo aparato e só então a rotação do disco era reduzida até este parar, evitando que o deslizamento em velocidades cada vez menores modificasse o aspecto das superfícies que deslizaram em velocidade plena. O sistema de lubrificação era então desligado e as amostras eram removidas do equipamento.

3.2.2.2.5 *Calibração da célula de carga*

A força de atrito foi monitorada em cada ensaio com uma célula de carga com resolução de 0,1 N e carga máxima de 5 kg, com uma taxa de aquisição de dados de 10 Hz. Após o término de cada ensaio, a célula de carga foi calibrada através de um sistema de peso morto com lastros de aço inoxidável (Figura 35). A aplicação da carga foi feita na direção do deslizamento do ensaio tribológico com o auxílio de uma roldana e um cabo de aço. Lastros com pesos conhecidos de 6,57 N e 9,97 N foram aplicados e os valores da leitura da célula de carga anotados, assim como o ponto de carregamento nulo. Uma curva de calibração da célula de carga similar à da Figura 36 foi então obtida.

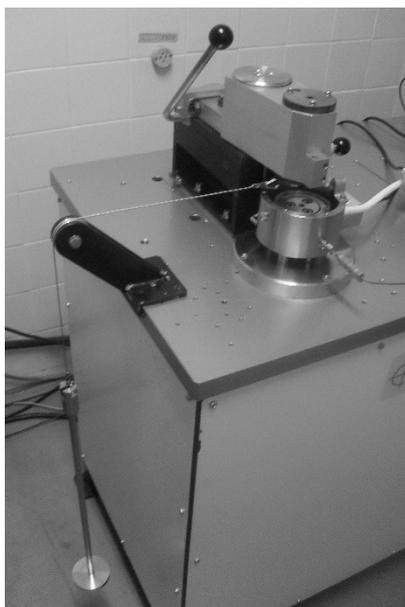


Figura 35 - Sistema de calibração da célula de carga que mede a força de atrito. Fonte: autor.

Transformações lineares dos valores da força de atrito medidos nos ensaios tribológicos foram feitas para que fosse convertida em seu valor real. A primeira transformação foi a de

translação, de acordo com a Equação (25, em seguida foi realizada uma transformação de rotação, Equação (26).

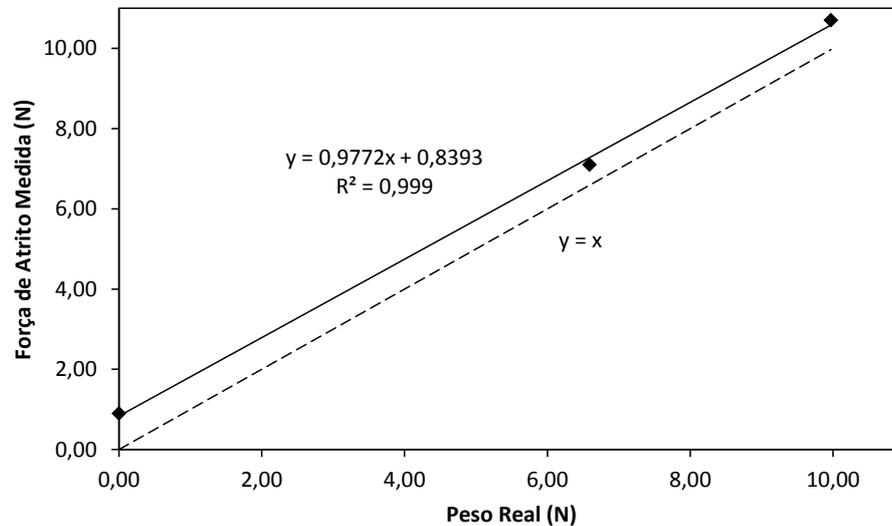


Figura 36 - Curva de calibração da célula de carga para medição da força de atrito. A curva ideal ($y=x$) é mostrada com a linha tracejada. Fonte: autor.

$$F_{transladado} = F_{medido} - F_0 \quad (25)$$

Onde $F_{transladado}$ é o valor da força medida após a translação, F_{medido} é a força de atrito medida durante o ensaio tribológico e F_0 a leitura da célula de carga com peso nulo.

$$F = \frac{F_{transladado}}{a} \quad (26)$$

Onde F é a força de atrito real e a é o coeficiente angular da reta que melhor se ajusta aos 3 pontos da curva de calibração.

3.2.2.3 Planejamento experimental

Os parâmetros carga normal, velocidade de deslizamento, distância deslizada, raio da trilha de desgaste e número de réplicas experimentais para os diversos pares de materiais utilizados nos 59 ensaios tribológicos estão apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4. Os ensaios da Tabela 2 são os que seguem um planejamento experimental rigoroso, já os das Tabelas 3 e 4 são de caráter exploratório. As condições iniciais da água lubrificante utilizada são apresentadas na Tabela 5.

A ordem de realização dos ensaios foi aleatória, sendo a sequência gerada no site www.random.org (1998). Isso permitiu a realização de análises estatísticas das diversas respostas do tribossistema de maneira sistemática, utilizando a ferramenta ANOVA (simples ou fatorial).

Tabela 2 - Parâmetros experimentais

Material da Esfera	Material do Disco	Carga Normal (N)	Velocidade de Deslizamento (m/s)	Distância Deslizada (m)	Raio da Trilha de Desgaste (mm)	Número de Réplicas
Si ₃ N ₄	SiC	24,6	1,0	3500	17	4
					21	4
	Al ₂ O ₃				17	5
					21	5
	ZTA				17	5
					21	5
Al ₂ O ₃	SiC	24,6	1,0	3500	21	1
		15,8	1,5	5500	17	2
					21	1
ZrO ₂	SiC	24,6	1,0	3500	17	4
					21	4

Tabela 3 - Parâmetros experimentais para o par tribológico ZrO₂-Al₂O₃

Carga Normal (N)	Velocidade de Deslizamento (m/s)			
	0,1	0,5	1,0	2,0
6,0	-	-	3500 - 21 - 1	85 - 21 - 1
8,9	-	1750 - 21 - 1	107 - 21 - 1	-
15,8	365 - 17 - 1	1750 - 17 - 1	71 - 17 - 1	-
24,6	-	1750 - 17 - 1	540 - 17 - 1	-

Nota: Os dados apresentados em cada célula das Tabelas 3 e 4 representam distância deslizada (m), raio da trilha de desgaste (mm) e número de réplicas, respectivamente.

Tabela 4 - Parâmetros experimentais para o par tribológico ZrO₂-ZTA

Carga Normal (N)	Velocidade de Deslizamento (m/s)					
	0,1	0,3	1,0	1,5	1,7	2,0
6,0	360 - 21 - 1	1080 - 21 - 1	3500 - 17 - 1	5250 - 17 - 1	24 - 17 - 1	34 - 17 - 1
			6000 - 21 - 2			
6,9	-	-	3500 - 21 - 1	35 - 17 - 1	-	-

Tabela 5 - Condições iniciais da água lubrificante

Temp. (°C)	pH	Condutividade Elétrica (μS/cm)	Volume (ml)	Vazão (ml/min)
23 ± 2	6,0 ± 0,2	< 2,0	800	330

3.2.2.4 Cálculo do Volume Desgastado e da Pressão Média de Contato

A partir da medição do raio da calota esférica removida pelo desgaste no software NIS Elements D 3.2 do microscópio óptico NIKON Eclipse MA200 (Figura 37) foi possível determinar o volume desgastado das esferas, de acordo com as Equações (27) e (28) (ASTM G99, 2010).

$$h_e = R_e - \sqrt{R_e^2 - r_e^2} \quad (27)$$

$$V_e = \frac{\pi h_e}{6} (3r_e^2 + h_e^2) \quad (28)$$

Onde h_e e r_e são a altura e raio da calota esférica removida pelo desgaste, respectivamente, R_e é o raio da esfera e V_e é o volume total desgastado da esfera.

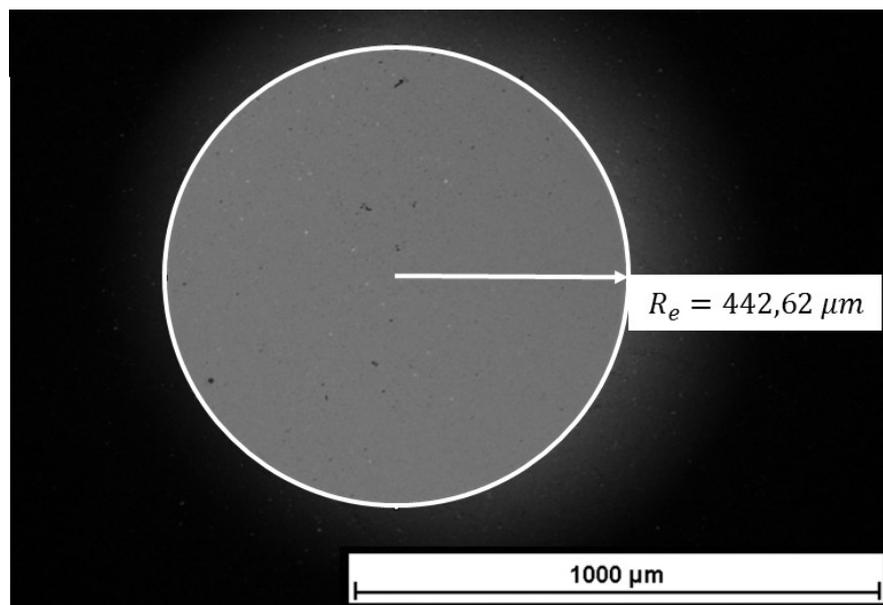


Figura 37 - Exemplo de medição da calota de desgaste da esfera. O círculo (linha branca) é resultado do melhor ajuste de oito pontos escolhidos ao redor da circunferência da calota de desgaste. Fonte: autor.

A pressão média de contato foi então calculada de acordo com a Equação (29).

$$P_m = \frac{W}{\pi r_e^2} \quad (29)$$

Onde P_m é a pressão média de contato, W é a carga normal e πr_e^2 é a área da calota de desgaste formada na esfera.

Para a determinação do volume desgastado dos discos um total de 30 perfis de topografia superficial igualmente distribuídos em 3 regiões distintas (defasadas de 90° uma da outra) da trilha de desgaste foram obtidos através de perfilometria de contato com o equipamento TAYLOR-HOBSON Talysurf CLI1000, como mostra o esquema da Figura 38. Os perfis foram processados com o software Talysurf Talygold 4.1, onde foi obtida a área da seção transversal da trilha formada no disco para cada perfil, como pode ser observado na Figura 39.

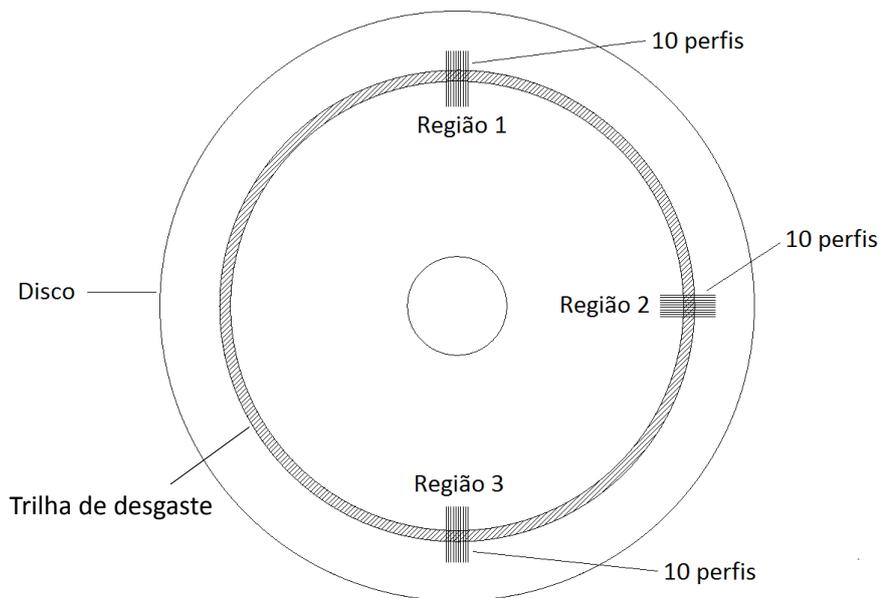


Figura 38 - Esquema mostrando as posições de medição dos perfis de topografia para cálculo de volume desgastado dos discos. Fonte: autor.

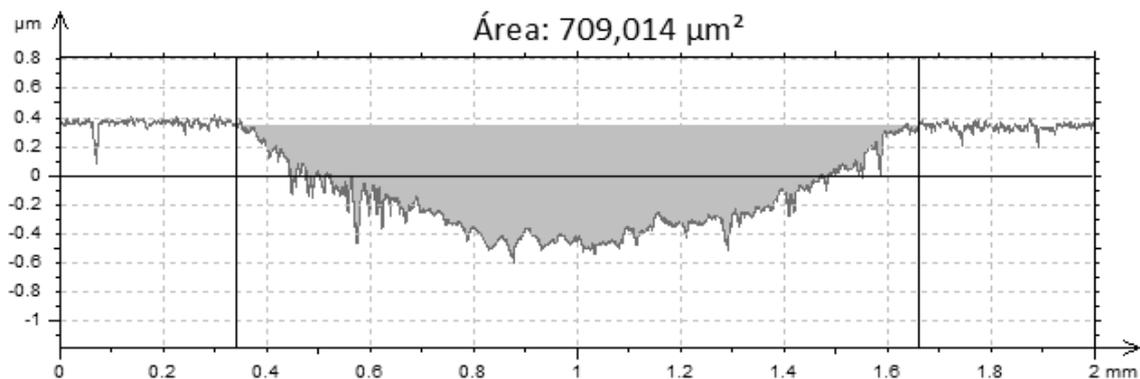


Figura 39 - Perfil da trilha de desgaste do disco utilizado para cálculo do volume desgastado. A área em cor cinza foi tomada como a área desgastada neste perfil. Fonte: autor.

Finalmente, o volume total desgastado do disco (V_d) foi calculado de acordo com a Equação (30).

$$V_d = \frac{2\pi R}{30} \sum_{i=1}^{30} S_i \quad (30)$$

Onde R é o raio da trilha de desgaste e S_i é a área do i -ésimo perfil da topografia superficial.

3.2.2.5 Água lubrificante

Após a realização de cada ensaio tribológico, a água lubrificante foi coletada para medição da concentração de partículas e do potencial zeta (ζ) da superfície destas. A água foi vertida diretamente do béquer (ver Figura 29a) para um tubo de polipropileno tipo Falcon com 50 ml de capacidade e foi armazenada resfriada a 4 °C até a realização das análises.

3.2.2.5.1 Concentração de partículas coloidais

Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, espectrômetro PERKIN ELMER Optima 7000 DV) foi a técnica utilizada para análise da concentração de partículas coloidais presentes na água lubrificante. O sistema de introdução da amostra foi através de meio aquoso por um nebulizador PERKIN ELMER Mira Mist em uma câmara ciclônica padrão, à temperatura de 25 °C. Os elementos químicos analisados foram alumínio (Al) e silício (Si). Após a análise, um procedimento para determinação do limite de detecção do equipamento foi realizado. As análises foram feitas no Laboratório de Espectrometria Atômica do Núcleo de Competência em Química do Petróleo da UFES.

3.2.2.5.2 Potencial Zeta (ζ)

A medição do potencial ζ da superfície das partículas coloidais presentes na água lubrificante foi realizada no equipamento MALVERN Zetasizer Nano 90ZS em uma célula capilar DTS1070, no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE) da Universidade Federal Fluminense (UFF). O dispersante utilizado para a medição foi a própria água lubrificante, sendo que os valores das propriedades utilizadas como parâmetros de entrada estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades da água utilizadas para cálculo do potencial ζ .

Índice de refração	Viscosidade (cP)	Constante dielétrica (ϵ)	Temperatura (°C)
1,330	0,8872	78,5	25,0

3.2.2.6 Cálculos dos modelos de lubrificação

O cálculo da espessura mínima de filme lubrificante (h_0) e da capacidade de carga foi feito de acordo com a teoria clássica de lubrificação hidrodinâmica utilizando a Equação (19). Jordi, Iliev e Fischer (2004) apresentaram a solução desta equação diferencial para a geometria de mancal utilizada no presente trabalho, que consiste de uma superfície plana circular (a calota de desgaste formada na esfera) que desliza contra um plano (a trilha de desgaste do disco). A espessura mínima de filme lubrificante de acordo com o modelo de Reynolds (h_0) é então dada pela Equação (31)..

$$h_0 = \sqrt{\frac{\eta v d_e^3}{W} 6W_c(K)} \quad (31).$$

Onde η é a viscosidade dinâmica do fluido, v é a velocidade de deslizamento, d_e é o diâmetro da superfície plana circular, W é a carga normal utilizada nos experimentos e $6W_c(K)$ é uma função da razão de convergência do mancal (K) que, por sua vez, depende da inclinação entre as superfícies que o forma. De acordo com Jordi, Iliev e Fischer (2004),

$6W_c(K) = 0,09 \pm 0,005$ para $0,6 < K < 2$. Para fins de cálculo, no presente trabalho utilizou-se $6W_c(K) = 0,09$.

Cálculos da espessura mínima do filme e capacidade de carga de acordo com o modelo de Li (2005), $h_{0,Li}$ e W respectivamente, também foram realizados a fim de estabelecer a importância da topografia superficial e da DCE na lubrificação. Para tal, a solução da equação diferencial considerando estes efeitos (Equação (20)) foi obtida para a geometria do mancal em estudo. A dedução é apresentada no APÊNDICE C, sendo a solução final para a espessura mínima de filme dada pela Equação (32).

$$h_{0,Li} = \sqrt{\frac{\eta_a v d_e^3}{\phi_{xx}^p W} 6W_c(K)} \quad (32).$$

Onde W é a carga normal utilizada no experimento (ver Tabela 2), ϕ_{xx}^p é o *flow factor* de pressão, calculado de acordo com a Equação (22), e η_a é a viscosidade aparente do fluido, calculada com a Equação (21).

Para fins de comparação, a capacidade de carga do mancal de acordo com o modelo clássico de Reynolds (W_{Re}) foi também calculada, tomando como referência a espessura mínima de filme estimada para o modelo de Li (2005), de acordo com a Equação (33).

$$W_{Re} = \frac{\eta v d_e^3}{h_{0,Li}^2} 6W_c(K) \quad (33).$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS, MECÂNICAS E SUPERFICIAIS

As propriedades dos materiais mensuradas durante o presente trabalho estão apresentadas nas seções seguintes, enquanto que as fornecidas pelos fabricantes das amostras cerâmicas estão contidas no ANEXO D.

4.1.1 Densidade

Os dados de medição de densidade, assim como da ANOVA e do teste de Tukey, estão detalhados no APÊNDICE D. A densidade de um dos discos de Al_2O_3 (D04) é estatisticamente diferente dos demais discos do mesmo material para um nível de significância (α) igual a 5%, ou seja, com uma confiança de 95%. Os discos de Al_2O_3 são ligeiramente menos densos do que a esfera deste material, indicando que a esfera possui um nível de porosidade menor, fato também confirmado pelo aspecto superficial das amostras (ver Figura 46a e Figura 47c). Quanto à densidade, os 5 discos de ZTA são estatisticamente iguais entre si, assim como os 5 discos de SiC. O mesmo vale para as esferas de Si_3N_4 e ZrO_2 . Os resultados indicam que, de uma maneira geral, o processo de fabricação das amostras garantiu a homogeneidade das mesmas. Os valores médios da densidade estão apresentados na Figura 40.

Na base de dados MatWeb: Material Property Data (1996) a densidade da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 99,5% de pureza é de $3,90 \text{ g/cm}^3$, para a ZTA (10% em ZrO_2) fica entre $4,05$ e $4,10 \text{ g/cm}^3$, para o SiC é de $3,10$ a $3,21 \text{ g/cm}^3$, para o Si_3N_4 é de $3,20$ a $3,30 \text{ g/cm}^3$ e para a ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 é de $6,10 \text{ g/cm}^3$. Nota-se que os valores mensurados estão próximos dos encontrados na referida base de dados.

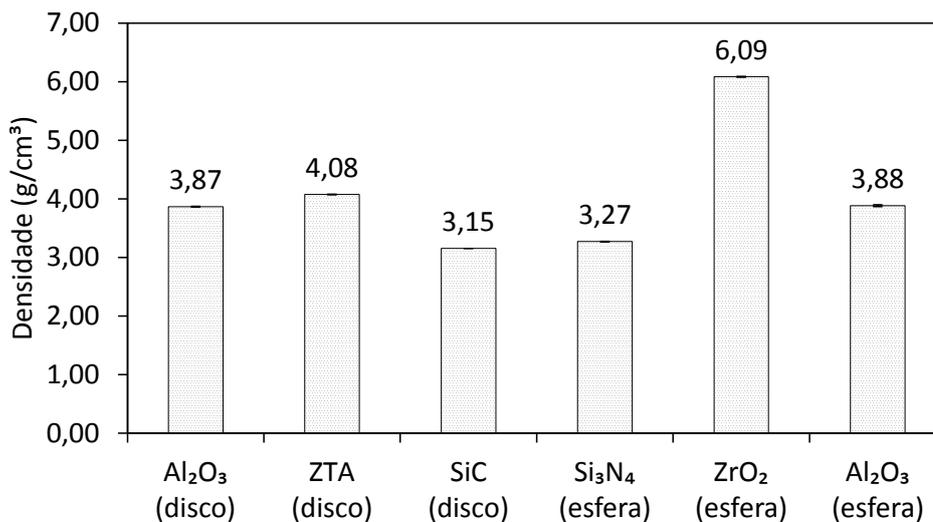


Figura 40 – Densidade dos cerâmicos medida pelo método de Arquimedes (ASTM B311, 2013). As barras de erros com duas vezes o desvio padrão é praticamente imperceptível na escala apresentada. Fonte: autor.

4.1.2 Dureza

Dados da medição e teste estatístico ANOVA para microdureza dos discos estão contidos no APÊNDICE E. Da análise estatística, nota-se que carga e material são significativos em influenciar o valor da dureza Vickers destes materiais com uma confiança de 95%.

O gráfico da dureza em função da carga normal é mostrado na Figura 41. Para os discos de Al₂O₃, a dureza média cai de 1892 HV em uma carga de 25 gf para 1390 HV em uma carga de 1000 gf. Para os discos de ZTA a dureza cai de 1860 HV para 1501 HV nestas mesmas cargas. As curvas de dureza de destes materiais são muito similares. Já para os discos de SiC, a dureza é bem maior em toda a faixa de cargas avaliadas. O valor da dureza varia de 3138 HV em 25 gf até 2725 HV em 1000 gf. A diminuição da dureza com o aumento da carga é conhecida como efeito escala de indentação (ISE, do inglês *indentation size effect*) (JIANG, 2012).

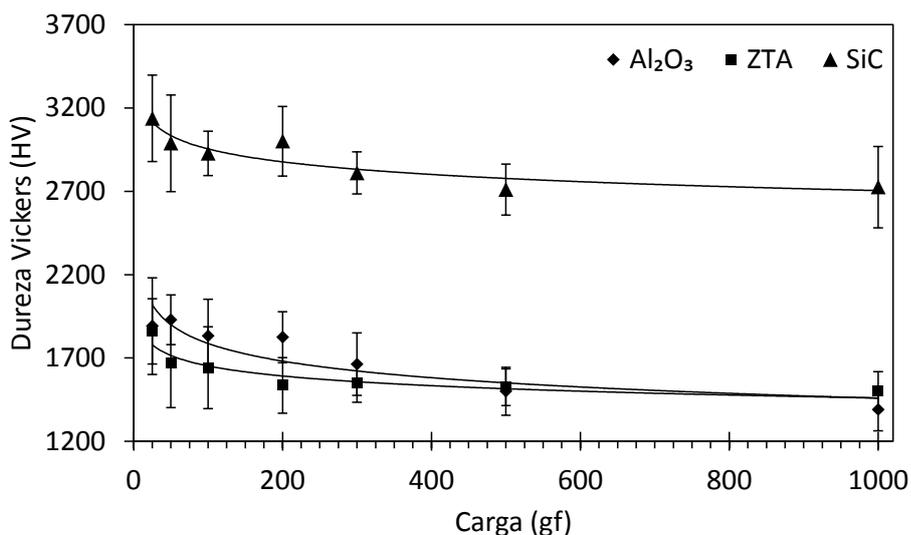


Figura 41 - Dureza Vickers em função da carga normal para os discos. Observa-se um aumento do valor da dureza em menores cargas para os três materiais avaliados, fenômeno conhecido como efeito de escala de indentação (ISE, do inglês *indentation size effect*). Fonte: autor.

A plotagem dos pontos experimentais em uma curva de carga em função do tamanho da diagonal da impressão Vickers está mostrada na Figura 42. O gráfico também mostra que os pontos experimentais se ajustam bem a uma curva de lei de potência (lei de Meyer). Quanto mais próximo a 2 o valor do expoente da curva (n), que o é valor quando o material não apresenta ISE, menos susceptível ao efeito é o material. Em ordem decrescente, o ISE é mais pronunciado para Al₂O₃ ($n = 1,83$), em seguida para ZTA ($n = 1,89$) e por último para o SiC ($n = 1,92$).

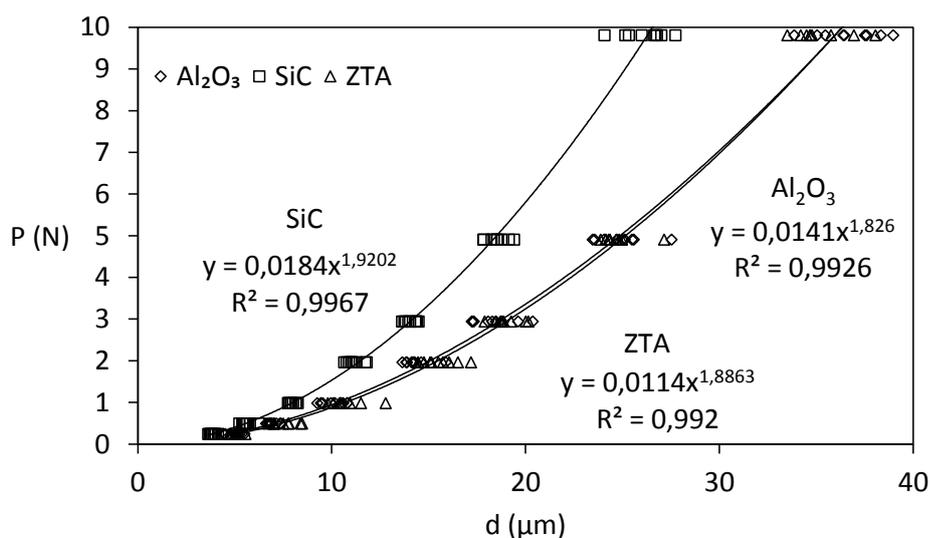


Figura 42 - Curva de carga de ensaio de dureza em função da diagonal média da impressão Vickers para os três materiais avaliados. O ajuste dos pontos a uma curva de lei de potência (lei de Meyer) revela o ISE. Fonte: autor.

A importância de se determinar o comportamento de ISE é que, especialmente para os materiais cerâmicos, acredita-se que o comportamento tribológico seja também função de sua curva de dureza, não apenas de um valor único desta propriedade. O desafio é identificar em qual (ou quais) escalas os fenômenos tribológicos são mais relevantes. Adewoye e Page (1981) confirmaram, em ensaios de riscamento de monocristais de SiC, que o coeficiente de atrito varia em função da carga normal aplicada porque ela influencia na formação de trincas e no comportamento elástico e plástico do material, ou seja, o fenômeno tem relação com o ISE.

A Tabela 7 compara o valor da dureza medida (HV_1) com os dados fornecidos pelo fabricante (MACÉA Cerâmica Técnica Ltda) e com os de McColm (1990). É notável a discrepância entre os valores medidos e os dados fornecidos pelo fabricante, com uma diferença relativa de mais de 30%. A consulta em literatura especializada (McCOLM, 1990) confirma que as medições estão dentro do esperado, com uma diferença relativa de valores em torno de 5%.

Tabela 7 - Comparação dos valores de dureza dos discos medidos com os da literatura.

Material	HV_1 (Medido)	HV (Fabricante)	Dif. rel. (%)	HV (McColm)	Dif. rel. (%)
Al_2O_3	1390 ± 127	2039	31,8	1325	4,9
ZTA	1501 ± 117	1682	10,8	1427	5,2
SiC	2725 ± 244	2038	33,7	2824	3,5

A dureza das esferas, de acordo com os dados do fabricante (COORSTEK, 2015), está apresentada na Tabela 8. O método de ensaio utilizado foi o de dureza Knoop, com carga de 1000 gf.

Tabela 8 - Dureza Knoop das esferas

Material	HK_1
Si_3N_4	1600
ZrO_2	1300
Al_2O_3	1440

Fonte: Coorstek®

4.1.3 Fases Cristalinas

Os difratogramas de raios-X para os diferentes materiais avaliados estão apresentados na Figura 43 e Figura 44. A fase α , com estrutura cristalina romboédrica (ou trigonal), foi a única encontrada nos discos e esferas de Al_2O_3 , confirmando que se tratam de amostras de alta pureza, da ordem de 99,5%, de acordo com o fabricante. Os discos de ZTA são formados por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (estrutura cristalina romboédrica) e t-ZrO_2 (tetragonal) em uma proporção mássica de 92% e 8%, respectivamente. Nos discos de SiC detectou-se as fases $\alpha\text{-SiC}$ (79% em massa), com estrutura cristalina hexagonal, e $\alpha\text{-SiO}_2$ (21% em massa), de estrutura cristalina trigonal. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (hexagonal) foi a única fase cristalina encontrada nas esferas de nitreto de silício e t-ZrO_2 foi a encontrada na esfera de zircônia.

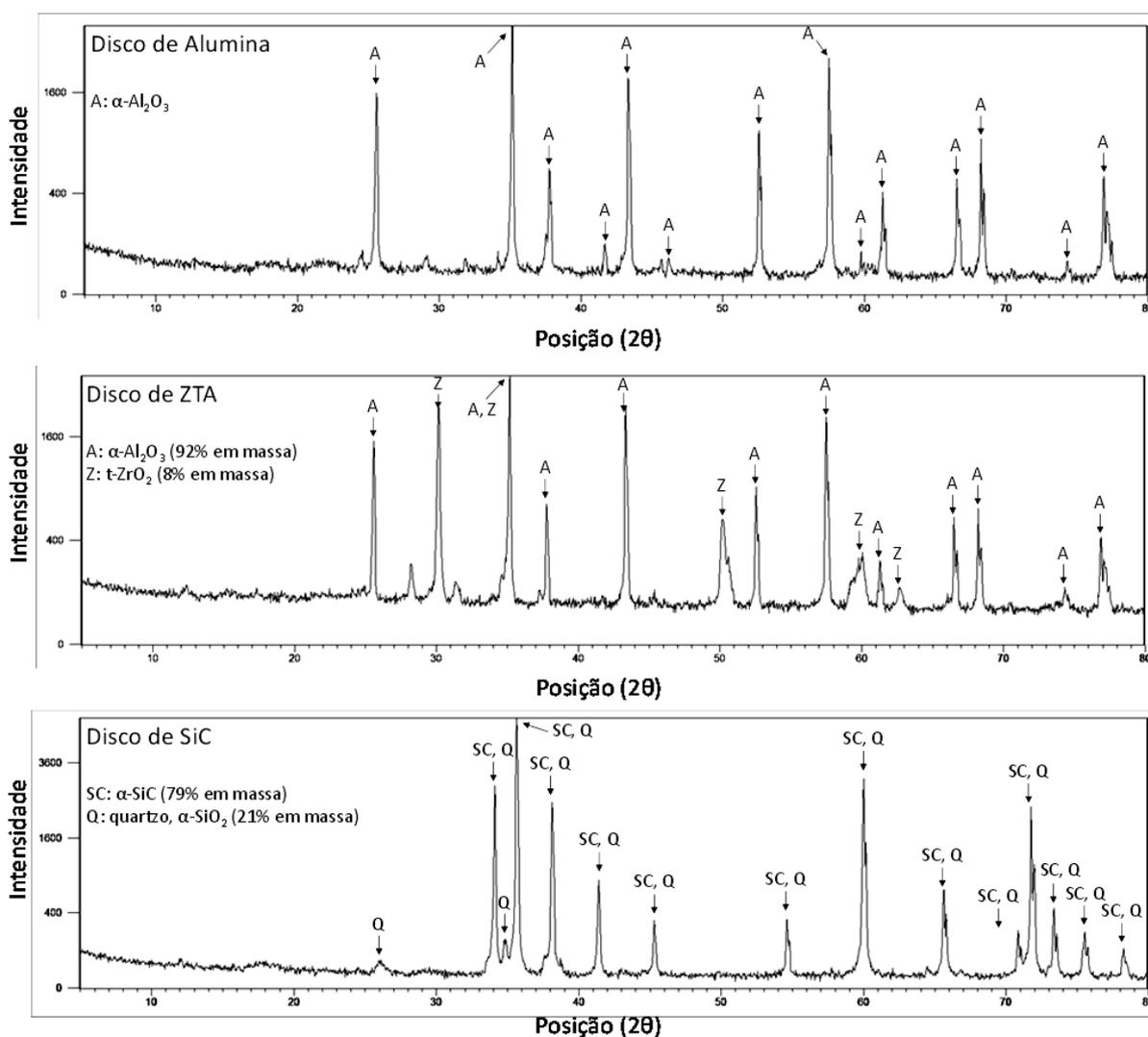


Figura 43 - Difratogramas de raios-x dos discos. De cima para baixo: Al_2O_3 , ZTA e SiC. Fonte: autor.

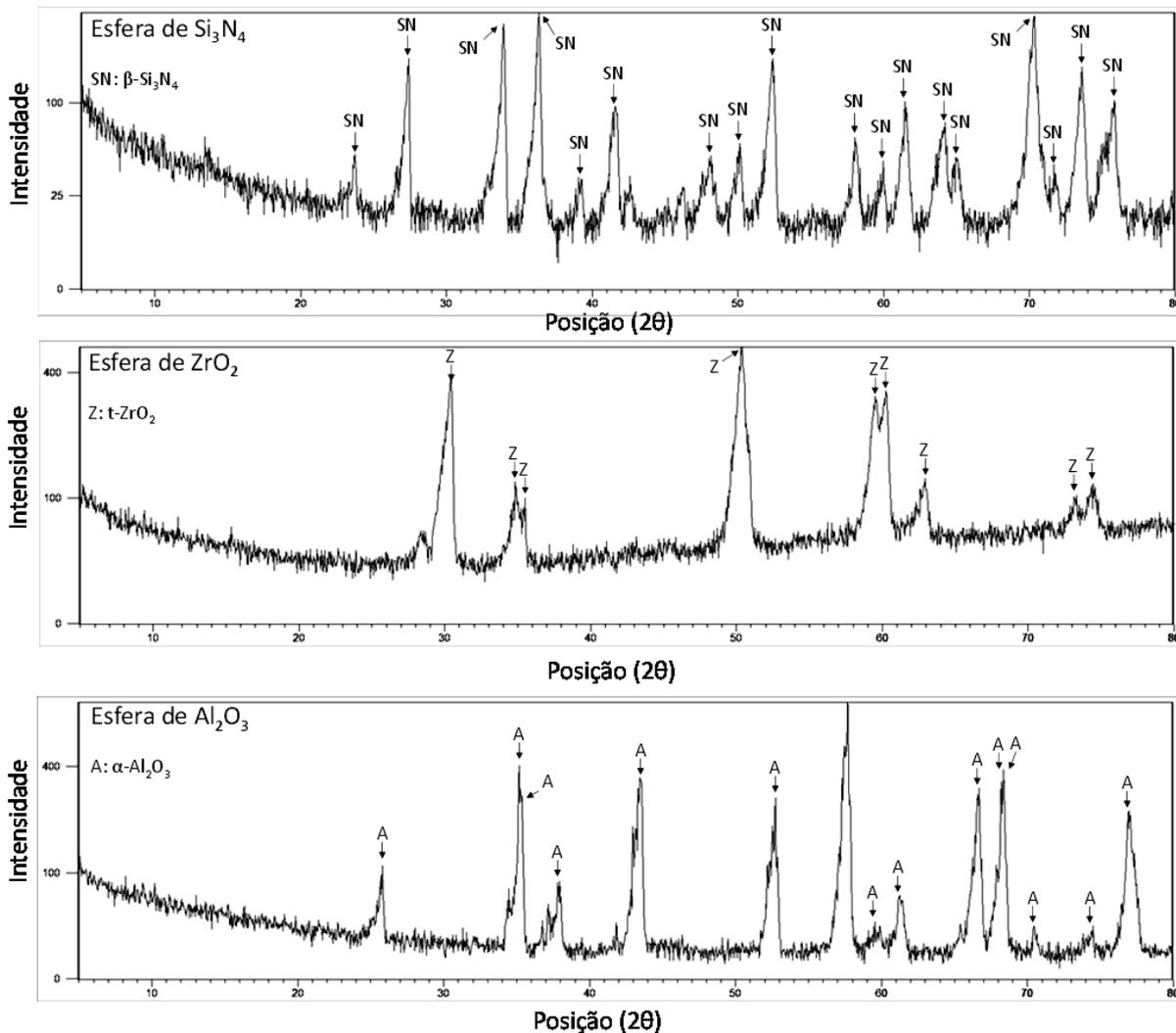


Figura 44 - Difratoogramas de raios-x das esferas. De cima para baixo: Si_3N_4 , ZrO_2 e Al_2O_3 . Fonte: autor.

4.1.4 Aspecto das superfícies originais

O aspecto superficial dos discos por MO antes dos ensaios tribológicos está apresentado na Figura 45. Nos discos de Al_2O_3 (Figura 45a e Figura 45b) nota-se que boa parte da superfície é preenchida por poros (regiões escuras). A região clara é formada por grãos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e possui aspecto polido, sendo que os riscos do processo de polimento podem ser vistos na Figura 45b.

Diferentemente dos discos de alumina, a faixa de tamanho dos poros nos discos nos discos de ZTA é bem mais ampla (Figura 45c e Figura 45d), com poros com diâmetros de até 100

μm . As duas diferentes fases podem ser vistas na Figura 45d, sendo a fase $t\text{-ZrO}_2$ a mais clara. Da maneira como estão distribuídos os grãos de $t\text{-ZrO}_2$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode-se afirmar que a microestrutura do composto cerâmico se trata de alumina com zircônia estabilizada dispersa, de acordo com Wang e Stevens (1989). Na Figura 45d ainda pode-se observar marcas de polimento na superfície do cerâmico.

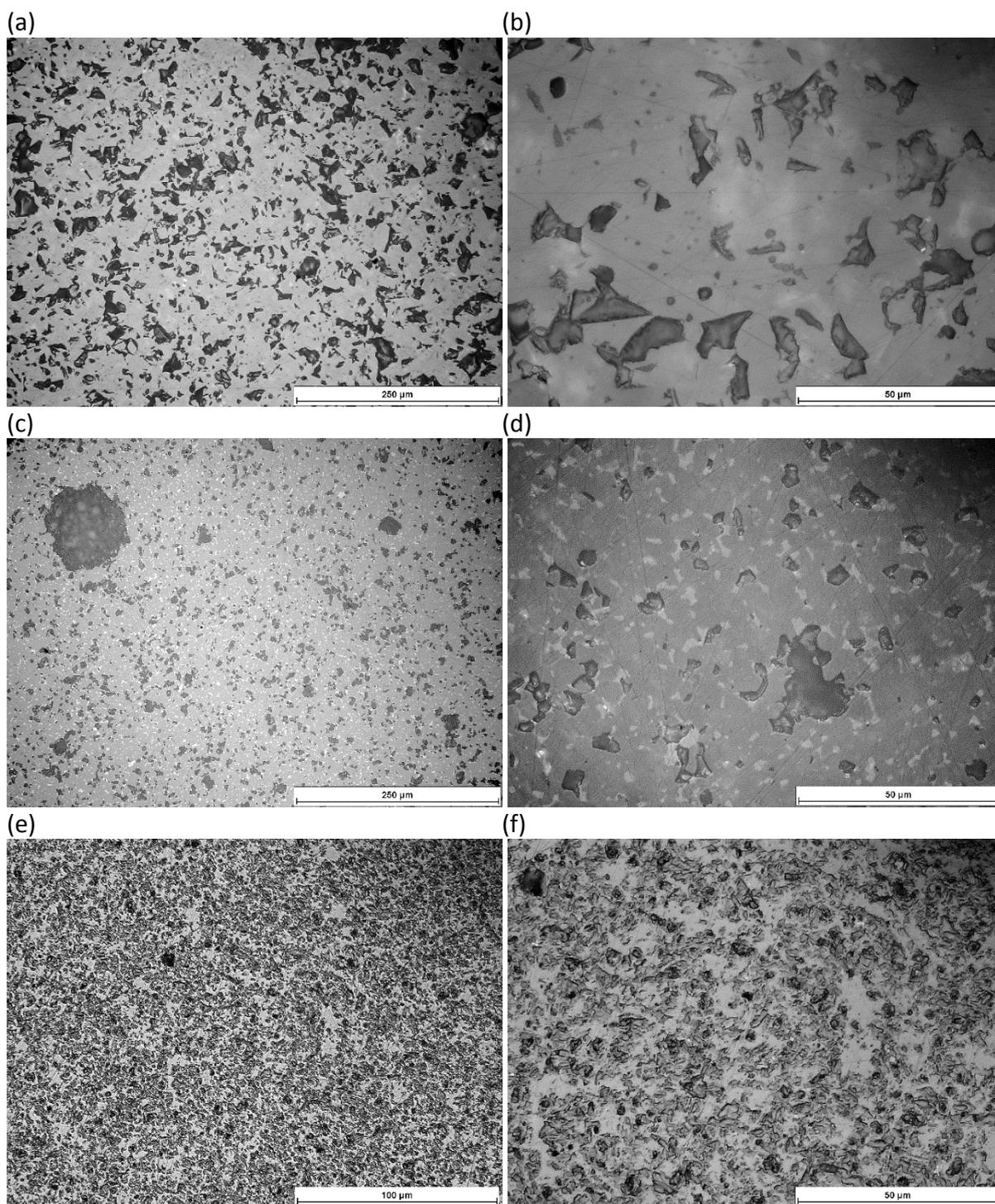


Figura 45 - Aspecto superficial dos discos por MO. (a) e (b) Al_2O_3 . (c) e (d) ZTA. (e) e (f) SiC. Fonte: autor.

Os discos de SiC (Figura 45e e Figura 45f) apresentam poucos poros superficiais e os existentes são de tamanho menor se comparado aos de Al_2O_3 ou ZTA. Não é possível distinguir os contornos de grão de α -SiC. Pressupõe-se que a região mais clara seja sílica, enquanto que a mais escura grãos de SiC.

Imagens em MEV com maior ampliação e profundidade de foco destacaram mais detalhes das superfícies dos discos e são apresentadas na Figura 46.

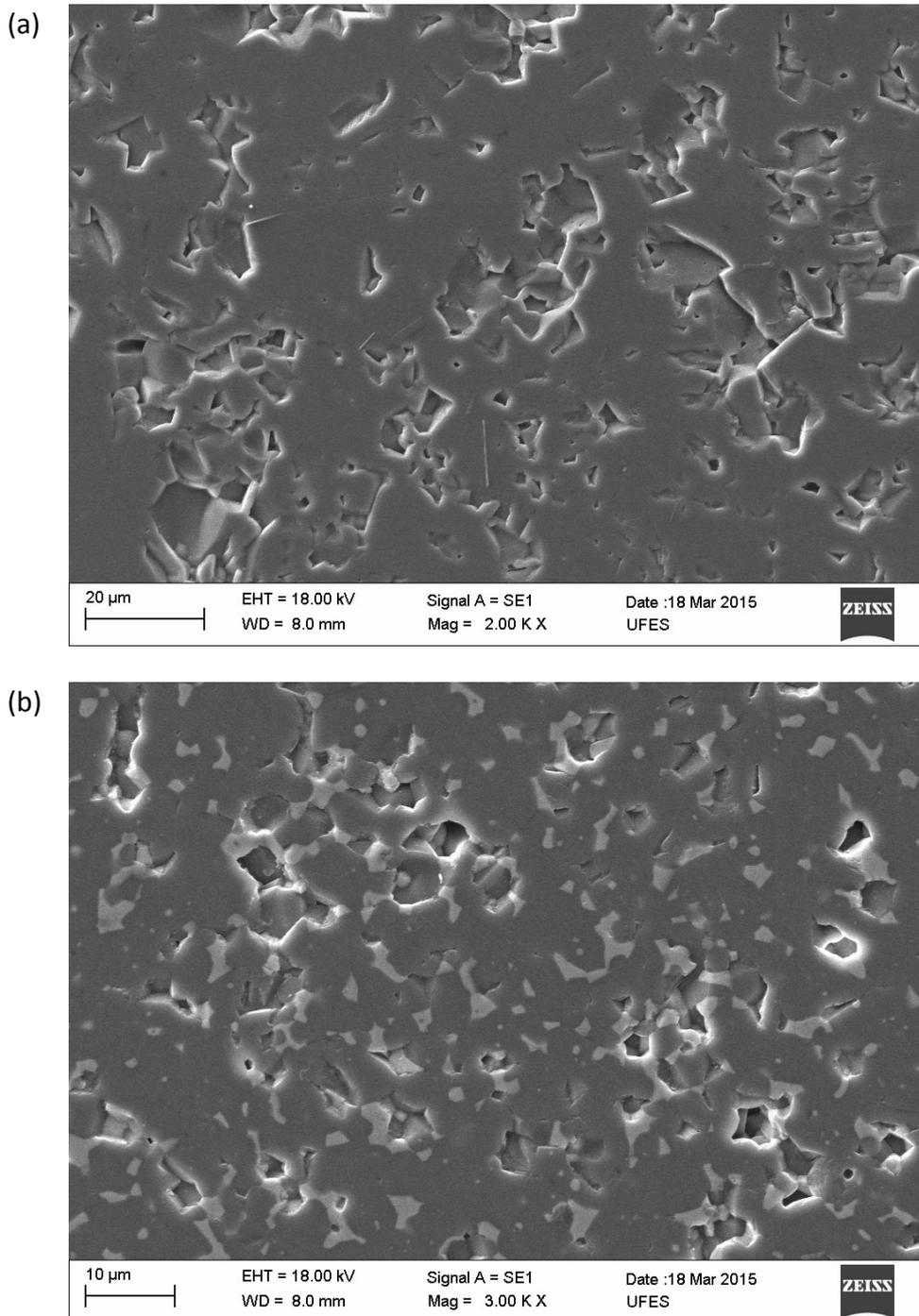


Figura 46 – Aspecto superficial dos discos em MEV. (a) Al_2O_3 . (b) ZTA. (c) SiC. Continua. Fonte: autor

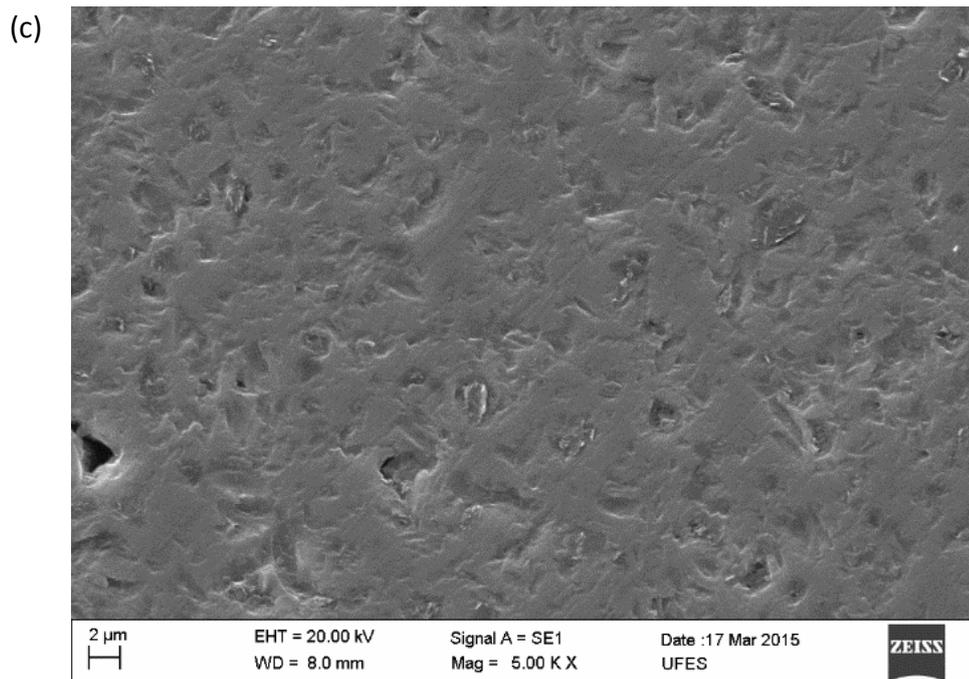


Figura 46 – Continuação. Fonte: autor.

O aspecto superficial por MEV das esferas como recebidas é mostrado na Figura 47. As esferas de Si_3N_4 são lisas e livre de poros (Figura 47a), enquanto que as de ZrO_2 possuem sulcos de polimento e poros esparsos (Figura 47b). As esferas de Al_2O_3 (Figura 47c) são bastante lisas, porém possuem poros com até 20 µm de diâmetro.

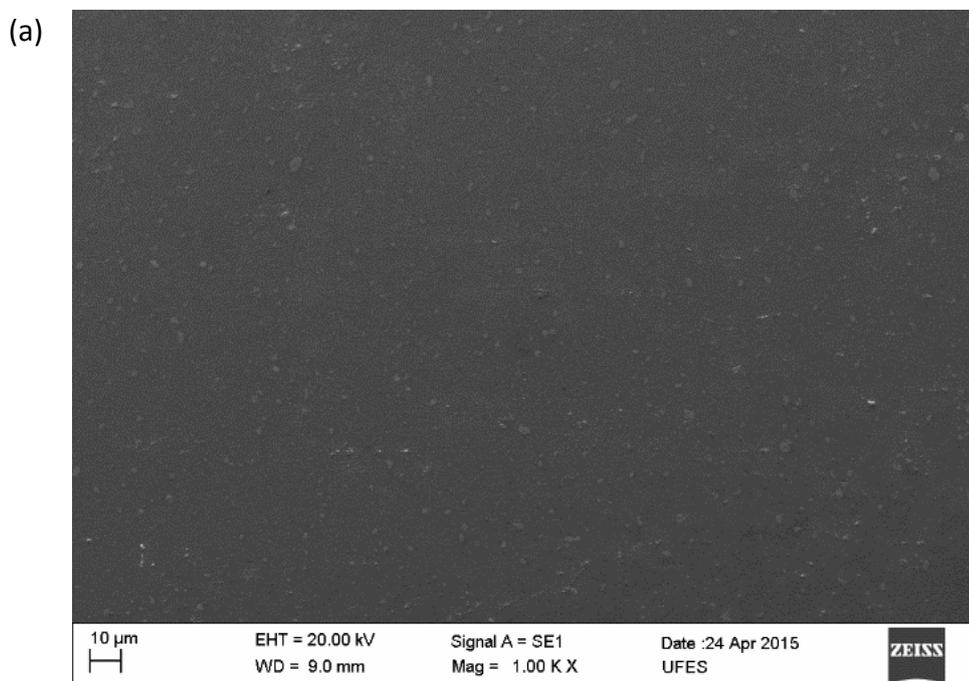


Figura 47 - Aspecto superficial das esferas em MEV. (a) Si_3N_4 . (b) ZrO_2 . (c) Al_2O_3 . Continua. Fonte: autor.

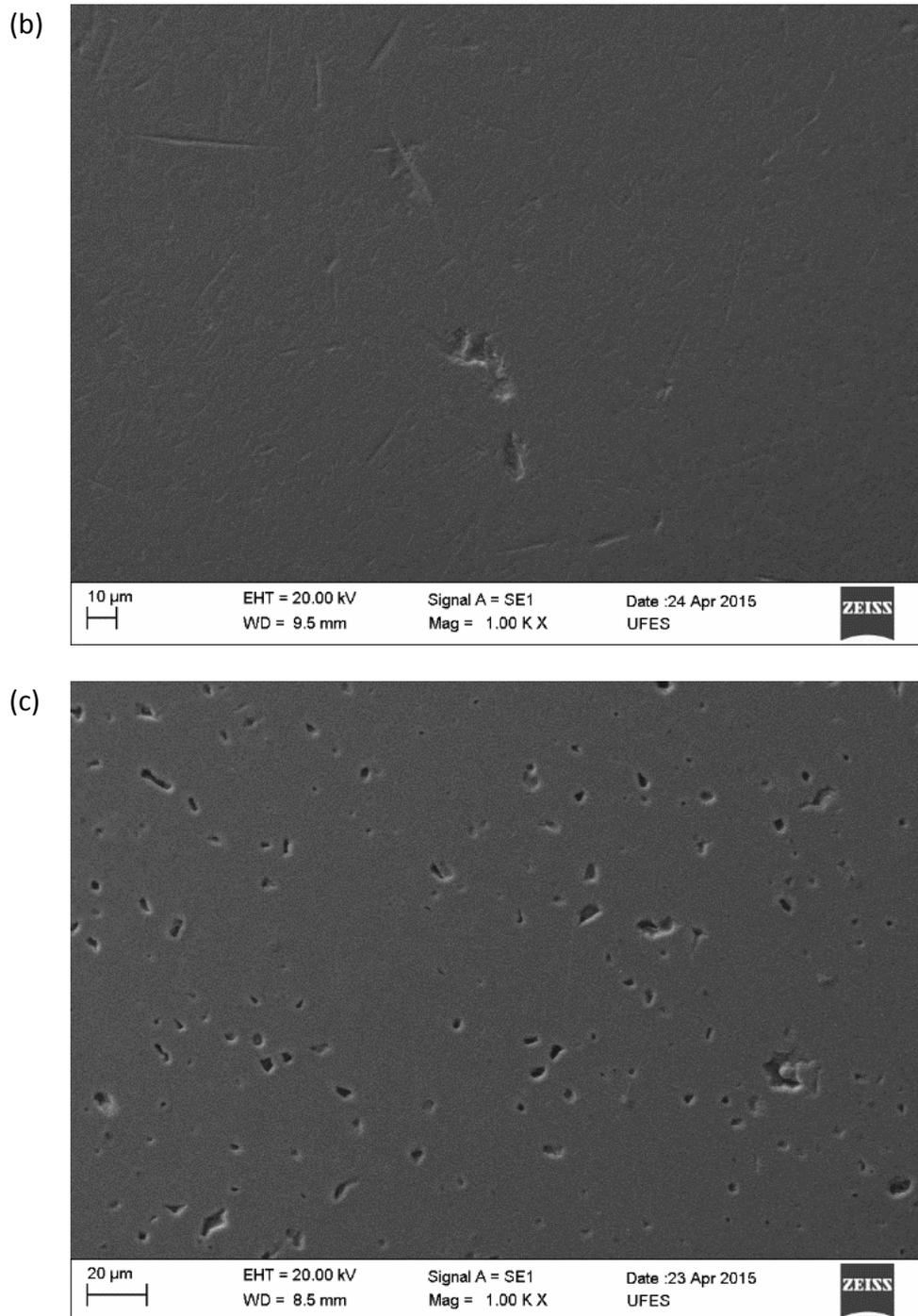


Figura 47 – Continuação. Fonte: autor.

4.1.5 Topografia superficial

O aspecto geral da topografia superficial dos discos pode ser observado na Figura 48. Em ordem decrescente da porosidade, e conseqüente rugosidade superficial, fica o disco de

Al_2O_3 , seguido pelo de ZTA e o de SiC. Os valores de S_q para as diversas amostras cerâmicas como recebidas estão apresentados na Figura 49. Os resultados da ANOVA e teste de Tukey estão detalhados no APÊNDICE F e mostram que, quando comparados em conjunto, S_q de todos os discos são diferentes estatisticamente entre si, enquanto o S_q das esferas e dos discos de SiC são iguais entre si, para uma confiança de 95%.

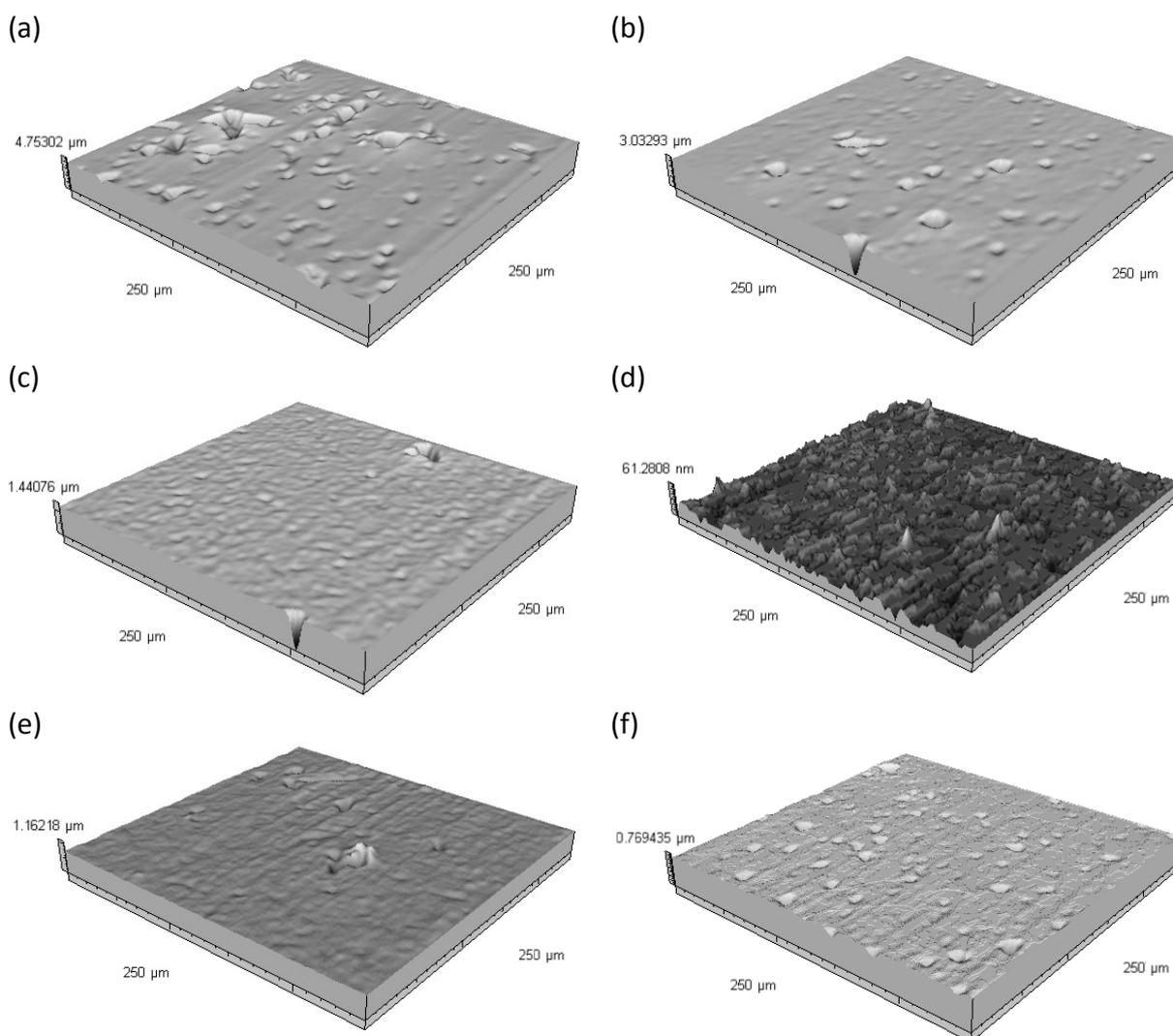


Figura 48 – Aspecto da topografia superficial dos materiais cerâmicos. (a) Disco de Al_2O_3 . (b) Disco de ZTA. (c) Disco de SiC. (d) Esfera de Si_3N_4 . (e) Esfera de ZrO_2 . (f) Esfera de Al_2O_3 . Fonte: autor.

A assimetria e curtose da distribuição de amplitudes da topografia superficial (S_{sk} e S_{ku} , respectivamente) são plotados no gráfico da Figura 50. A distribuição de amplitudes da topografia superficial das esferas de Si_3N_4 é gaussiana, com $S_{sk} \approx 0$ e $S_{ku} \approx 3$ (mesocúrtica), enquanto que para os outros materiais utilizados há assimetria negativa ($S_{sk} < 0$), ou seja, existe maior probabilidade de encontrar amplitudes acima do valor médio, e distribuição leptocúrtica (afunilada) com $S_{ku} \gg 3$, indicando que os valores das amplitudes tem baixa

dispersão. Em suma, exceto para as superfícies de esferas de Si_3N_4 , o aspecto das demais superfícies é caracterizado por um platô liso e vales profundos (poros).

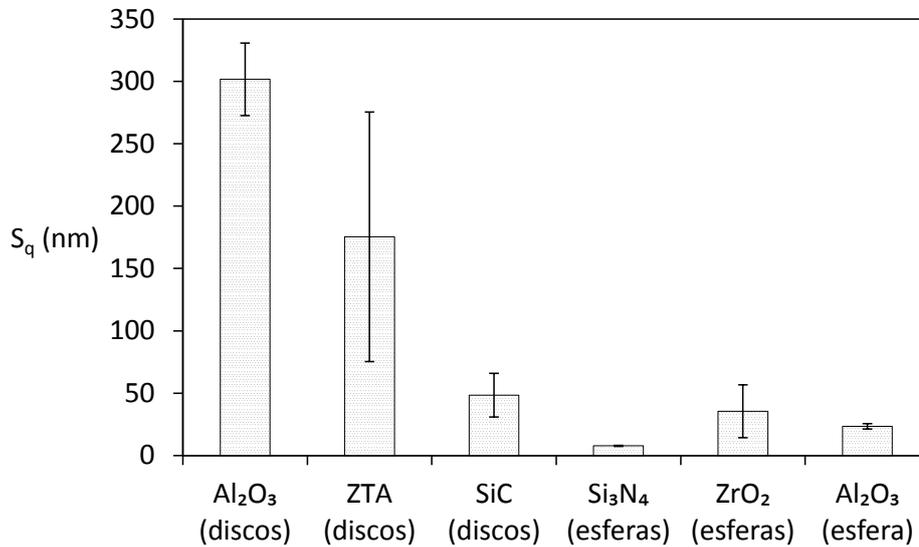


Figura 49 – Valores de S_q para as diversas amostras de materiais cerâmicos como recebidos. Fonte: autor.

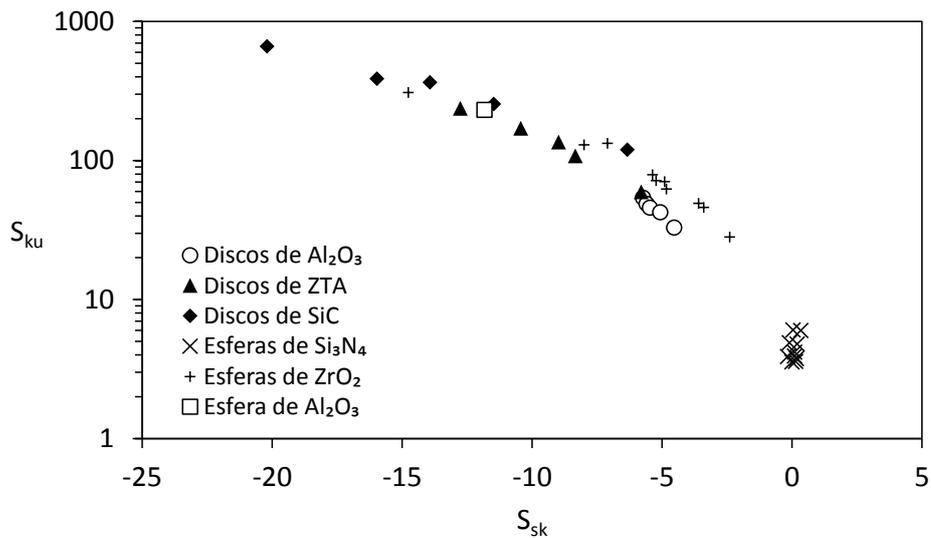


Figura 50 – Mapa S_{sk} versus S_{ku} da distribuição de amplitudes da topografia superficial dos materiais cerâmicos. Fonte: autor.

Em relação à anisotropia da superfície, quantificada pelo número de Peklenik (γ), a média dos valores (mais ou menos o desvio padrão) para todas as superfícies analisadas em conjunto foi de $1,47 \pm 0,35$, indicativo de que são próximas de superfícies isotrópicas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

4.2.1 Esfera de Si_3N_4 deslizando contra disco de SiC (Si_3N_4 -SiC)

4.2.1.1 Atrito

A curva de atrito para o deslizamento de esferas de Si_3N_4 contra discos de SiC é mostrada na Figura 51a. O coeficiente de atrito atinge um pico de $0,20 \pm 0,02$ e cai gradualmente até atingir $0,013 \pm 0,010$ (destaque na Figura 51b). A distância deslizada no *running-in* é de 136 ± 51 m. Blau (2008) sugere que uma curva com esse formato indica a remoção dos picos das asperezas formando superfícies mais lisas. A redução gradativa da força de atrito em função da distância deslizada está associada também à redução da pressão de contato e, portanto, da severidade mecânica de contato ($S_{c,m}$, Equação (12)), de forma a influenciar nos mecanismos de desgaste vigentes. De acordo com Xu e Kato (2000), nos instantes iniciais do deslizamento, quando a pressão de contato é alta, o mecanismo de desgaste é predominantemente mecânico. Ao decorrer do deslizamento o mecanismo de desgaste evolui para predominantemente triboquímico após a pressão de contato ser reduzida para um determinado valor, ou seja, há uma transição no mecanismo de desgaste durante o período de *running-in*.

Observando em maior detalhe o período de *running-in* (Figura 51d), identifica-se oscilações em duas diferentes frequências (uma alta, com picos agudos, e outra baixa, na forma de “ondulações”). Uma análise mais profunda é necessária para explicar estas oscilações e a relação com as características do tribossistema, por exemplo, a rigidez mecânica do tribômetro, sendo este um ponto que permanecerá em aberto no presente trabalho. Ferramentas matemáticas como a transformada de Fourier ou *Wavelets* podem ser um ponto de partida para a identificação das frequências e níveis de energia do sinal de coeficiente de atrito. Sugere-se também aquisição de dados em maior frequência para evitar problemas de amostragem.

Após finalizado o *running-in*, nota-se que μ ainda apresenta instabilidades com picos de até 0,2 (destaque na Figura 51c), apesar do valor médio manter-se na ordem centesimal, ou até

na ordem milésima em alguns ensaios. Estes picos têm amplitude da mesma ordem de grandeza do coeficiente de atrito inicial (μ_{inicial}), quando a pressão de contato é bastante elevada e os cerâmicos estão expostos ao contato sem a proteção de um tribofilme espesso. Oscilações em duas diferentes frequências também são observadas no regime estacionário, porém com uma amplitude bem menor (Figura 51e). A curva de atrito neste regime assume um formato em “dente de serra”, o que é indicativo de colapso periódico de um filme lubrificante, crescimento e destacamento periódico de um tribofilme de sílica, promovendo contato entre asperezas dos materiais dos substratos (os cerâmicos Si_3N_4 e SiC), e/ou transferência e retransferência de material do tribofilme. O esclarecimento desta questão é apresentado na Seção 4.2.1.2, a partir da análise das superfícies e identificação dos mecanismos de desgaste.

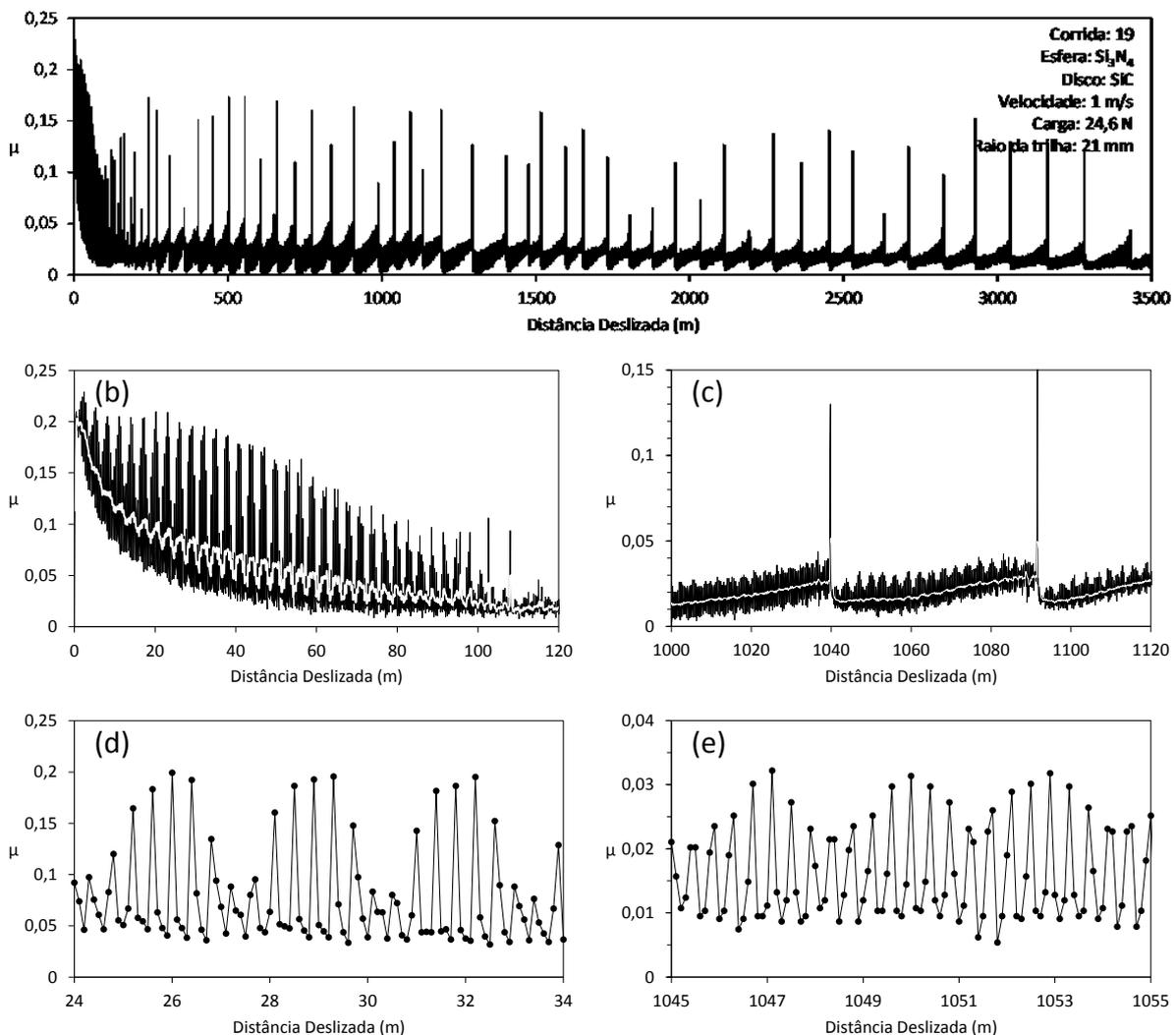


Figura 51 – (a) Coeficiente de atrito em função da distância deslizada para o par Si_3N_4 - SiC . (b) Destaque dos primeiros 120 m deslizados (*running-in*). (c) Destaque do intervalo deslizado entre 1000 e 1120 m. Oscilações de alta e baixa frequência durante o *running-in*. (d) e no regime estacionário (e). A linha branca em (b) e (c) é construída com a média dos quatro pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor.

A quantidade de picos em μ após o *running-in* em função dos intervalos de distância deslizada é mostrada na Figura 52. À medida que a distância deslizada aumenta, a frequência de picos é gradativamente reduzida, indicando que certa acomodação das superfícies ainda acontece, proporcionando um regime de lubrificação menos instável.

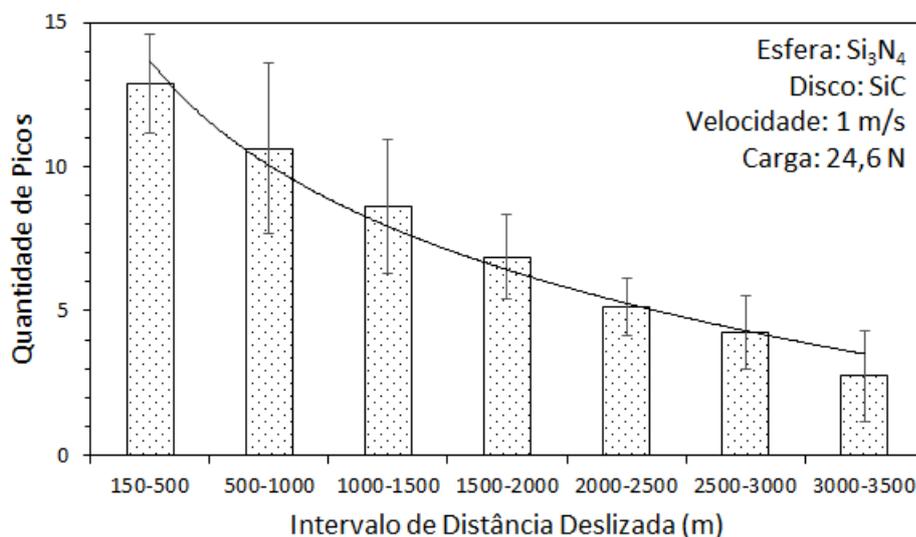


Figura 52 – Evolução da quantidade de picos em μ em função do intervalo de distância deslizada no deslizamento de Si_3N_4 contra SiC. A instabilidade de μ diminui à medida que o deslizamento prossegue, indicando que um regime de lubrificação mais eficaz vai sendo estabelecido. Fonte: autor.

Exceto pelo trabalho de Tomizawa e Fischer (1987), que também observaram $\mu < 0,01$ para o deslizamento de Si_3N_4 -SiC em água, nenhum outro reporta coeficientes de atrito tão baixos para este par tribológico, e ainda, não há relatos na literatura para as condições de carga normal e velocidade utilizados no presente trabalho, assim como sobre o comportamento de μ ao longo do tempo (curva de atrito).

4.2.1.2 Desgaste

A taxa de desgaste específica durante o *running-in* das esferas de Si_3N_4 e discos de SiC está apresentada na Figura 53, enquanto que ANOVA para testar a diferença entre as taxas é mostrada no APÊNDICE G.1. Para o disco, o valor médio negativo da taxa de desgaste específica indica que houve ganho de material. A Figura 54a mostra a topografia da trilha de desgaste indicando a ganho de material proveniente da esfera ou da redistribuição de

material proveniente do próprio disco. A baixa repetitividade para o desgaste dos discos é uma característica do tribossistema e não ocorre somente devido a erros no método de medição. A Figura 54b mostra, em contraste com a Figura 54a, que há regiões na trilha de desgaste que tiveram material removido.

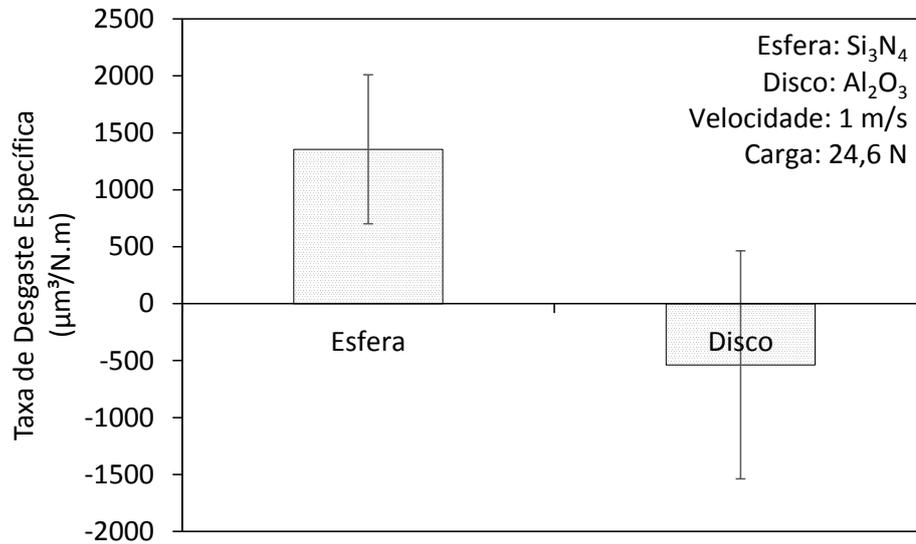


Figura 53 – Taxa de desgaste específica durante o *running-in* das esferas de Si_3N_4 e discos de SiC . O valor médio negativo para os discos indica que houve ganho de material. A barra de erro representa o desvio padrão das observações. Fonte: autor.

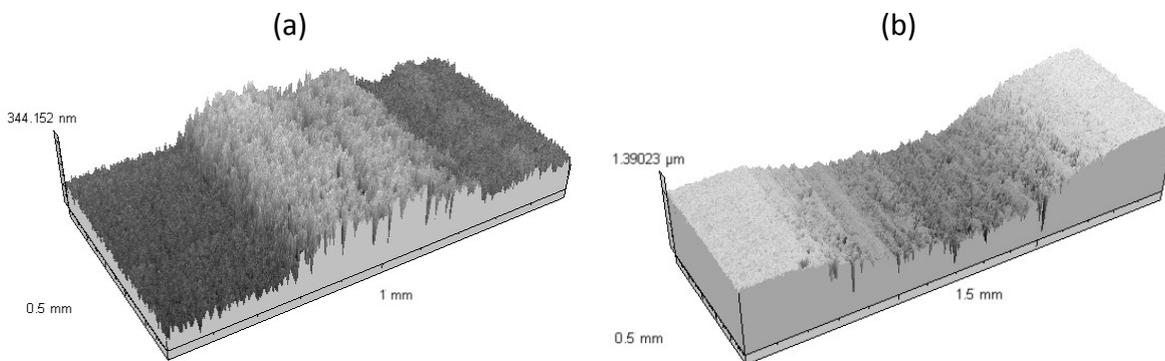


Figura 54 - (a) Topografia da trilha de desgaste do disco de SiC em uma região onde ocorreu ganho de material proveniente da esfera ou da redistribuição de material do próprio disco. (b) Topografia da trilha de desgaste em uma região onde houve remoção de material. Fonte: autor.

O comportamento do desgaste do tribossistema em função da distância deslizada é apresentado na Figura 55. Como o cálculo do volume foi feito a partir da altura desgastada do tribossistema, e a altura desgastada na trilha do disco é desprezível em relação à da esfera, o gráfico de fato representa o volume desgastado da esfera. Após o *running-in*, a taxa de desgaste específica é cerca de 100 vezes menor do que durante o mesmo, de $1,13 \pm 0,38 \cdot 10^1 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$. O desgaste observado após o período de *running-in* indica que contato de

asperezas ainda acontece, o que corrobora com o comportamento do coeficiente de atrito, mostrado na Seção 4.2.1.1.

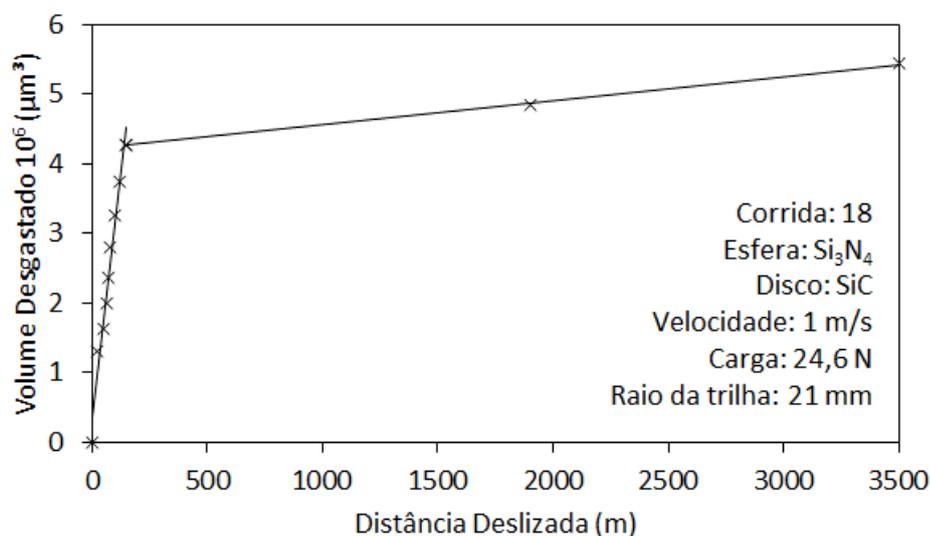


Figura 55 – Evolução do desgaste da esfera em função da distância deslizada. Fonte: autor.

Na Figura 56a observa-se a calota de desgaste da esfera ao microscópio óptico. A superfície é extremamente lisa ($S_q = 5 \pm 2 \text{ nm}$), sem riscos, trincas, destacamento de material ou partículas aderidas. Essas características já foram observadas por vários autores (TOMIZAWA e FISCHER, 1987; CHEN, KATO e ADACHI, 2001; GATES e HSU, 2004) no deslizamento de Si_3N_4 em água. Há um consenso na literatura de que tal superfície é resultado de um mecanismo de desgaste triboquímico. Partículas de desgaste formadas nos instantes iniciais do deslizamento por mecanismo de desgaste predominantemente mecânico foram cominuídas e, subsequentemente, reagiram triboquimicamente com a água formando sílica coloidal, que se adsorveu nas superfícies formando um tribofilme, conforme modelo proposto por Xu e Kato (2000). Algumas partículas de desgaste maiores, entretanto, ficaram aprisionadas em poros ou vales da superfície do disco, como mostra a Figura 57a.

Na Figura 56b é mostrada uma região da trilha de desgaste do disco de SiC que teve material removido (corresponde à topografia da Figura 54b). Não é possível observar trincas ou sulcos de deformação mesmo em uma maior ampliação (Figura 56c). Também é bastante difundido que o mecanismo de desgaste do SiC quando exposto a umidade ou água é triboquímico (SASAKI, 1989; JORDI, ILIEV e FISCHER, 2004; MATSUDA, KATO e HASHIMOTO, 2011). Em outra região da trilha de desgaste do disco (Figura 56d e Figura 56e) observa-se transferência de material proveniente da esfera ou redistribuição de material do próprio

disco (corresponde à topografia da Figura 54a). Este material transferido é provavelmente sílica coloidal hidratada, produto da triborreação do Si_3N_4 e do SiC com água (de acordo com as Equações (16), (17) e(18)), que forma um tribofilme sobre a superfície.

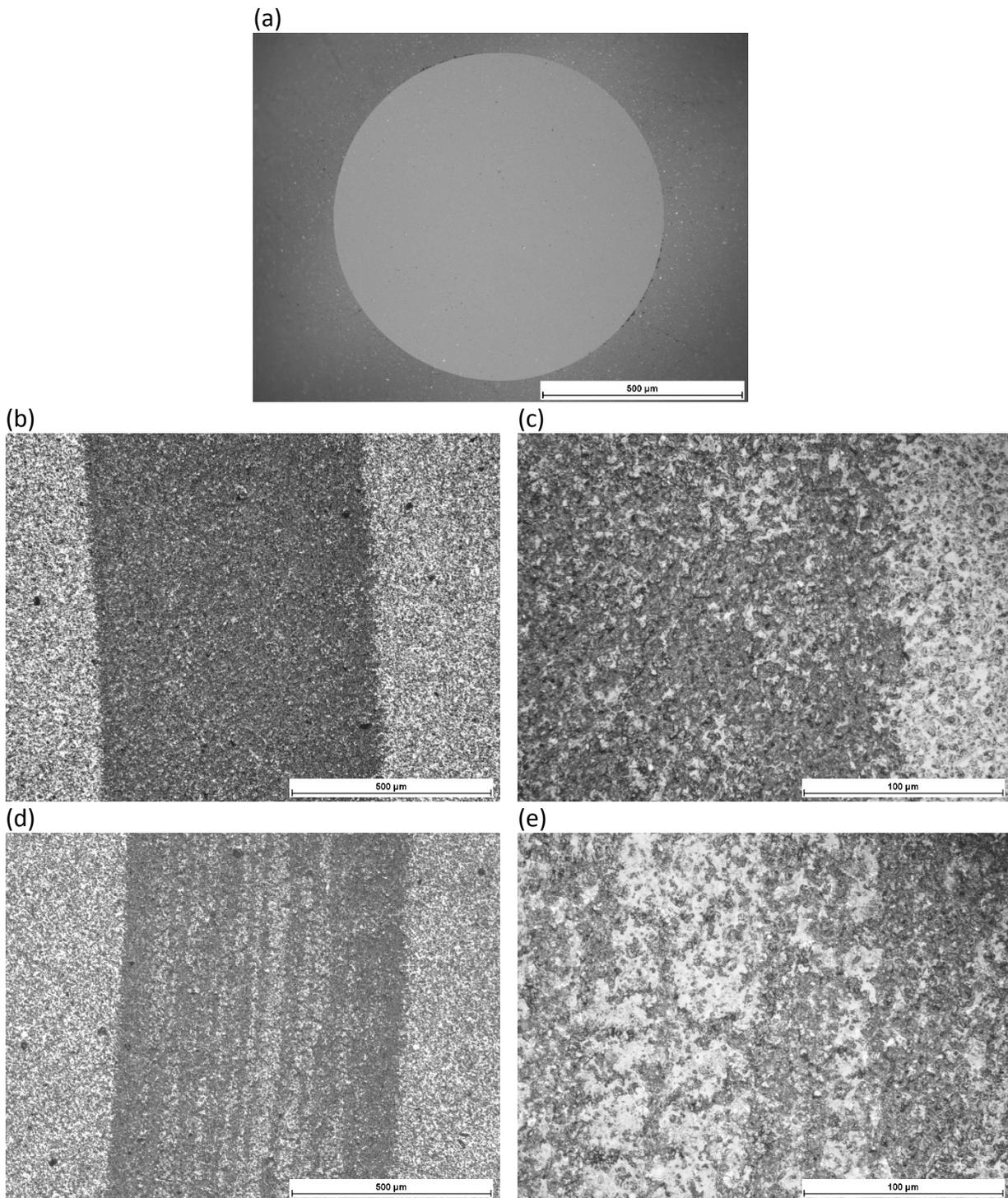


Figura 56 - Microscopia óptica das superfícies desgastadas. (a) Calota de desgaste da esfera de Si_3N_4 . (b) Trilha de desgaste do disco de SiC em uma região com remoção de material. (c) Ampliação de (b). (d) Trilha de desgaste do disco de SiC em uma região com ganho de material proveniente da esfera ou da redistribuição de material do próprio disco. (e) Ampliação da região central de (d). Fonte: autor.

Imagens de MEV das superfícies desgastadas dos discos de SiC revelam que o tribofilme é constituído de plaquetas, como pode ser observado na Figura 57a. As plaquetas foram formadas da união das partículas coloidais de $SiO_2 \cdot xH_2O$, e subsequente esmagamento e deformação devido às tensões impostas pelo deslizamento (XU e KATO, 2000). O tribofilme foi capaz de preencher poros (indicados pelas setas brancas) e tornar a superfície mais lisa (comparar com o aspecto original da superfície, Figura 46c), reduzindo S_q de $48 \pm 33 \text{ nm}$ para $27 \pm 12 \text{ nm}$. As setas pretas indicam que vales da topografia superficial funcionaram como armadilhas que aprisionaram partículas de desgaste, evitando que recirculassem no sistema.

O tribofilme formado, entretanto, não é completamente aderente à superfície. A Figura 57b mostra que há regiões lisas (a seta indica uma delas) e uma região mais rugosa (em destaque no retângulo branco). Uma ampliação desta região (Figura 57c) revela que há destacamento do tribofilme da região inicialmente lisa (indicada pela seta). O crescimento e destacamento periódico do tribofilme, expondo o material do substrato ao contato, pode explicar o comportamento do atrito em regime estacionário (Figura 51c).

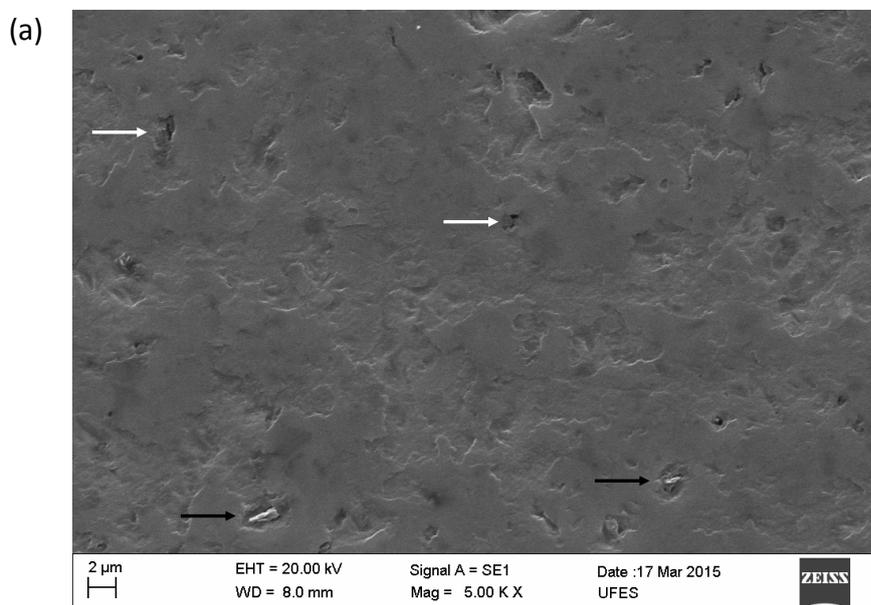


Figura 57 – MEV da trilha de desgaste formada no disco de SiC quando deslizando contra Si_3N_4 . Continua.

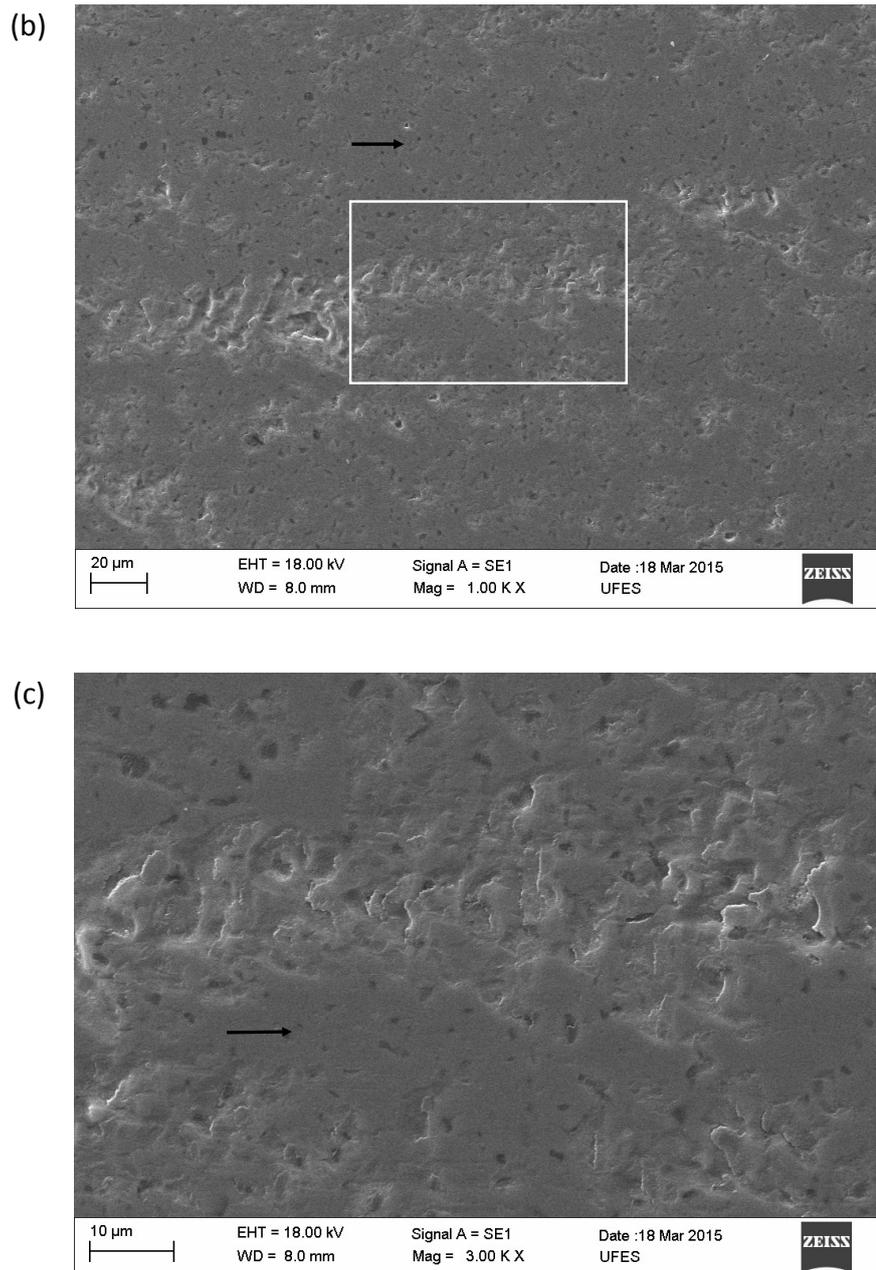


Figura 57 – Continuação. Imagens de MEV da trilha de desgaste formada no disco de SiC quando deslizando contra Si_3N_4 em água. As setas indicam, além dos detalhes apresentados no texto, a direção do deslizamento. (a) Detalhe do tribofilme em forma de plaquetas. (b) Duas diferentes regiões do tribofilme, uma lisa e outra rugosa. (c) Ampliação da região destacada de (b). Fonte: autor.

4.2.2 Esfera de Si_3N_4 deslizando contra disco de Al_2O_3 ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$)

4.2.2.1 Atrito

O comportamento de μ em função da distância deslizada para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ é mostrado na Figura 58, onde apenas os primeiros 200 m dos 3500 m totais são apresentados. O coeficiente de atrito atinge um pico de $0,45 \pm 0,04$ no início do deslizamento. O *running-in* caracteriza-se por μ médio de $0,12 \pm 0,04$, com desvio padrão de $0,12 \pm 0,03$ e com picos de até $0,50 \pm 0,04$. A distância percorrida durante o este período é de 154 ± 25 m, sendo esta a distância necessária para o desgaste diminuir a pressão aparente de contato e promover a diminuição da rugosidade das superfícies. Após o *running-in*, μ alcança um valor de $0,004 \pm 0,002$, sendo classificado como UBCA. O comportamento é estável até o final do ensaio, com ocorrência de alguns raros picos em μ .

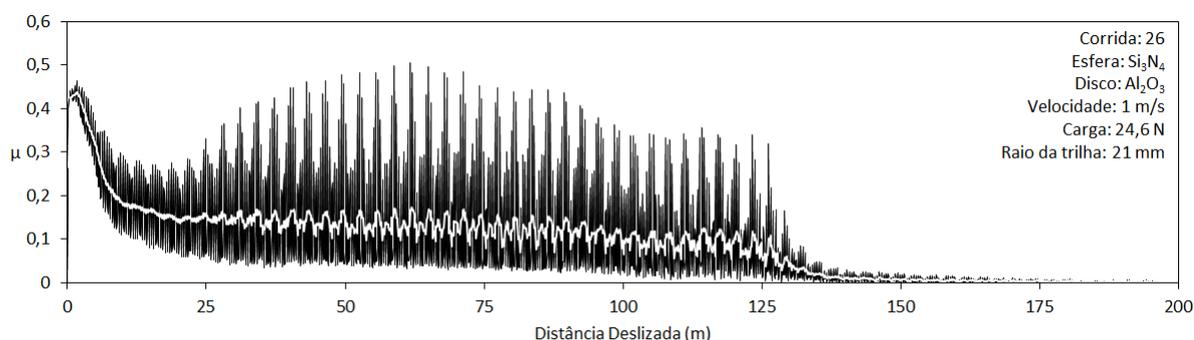


Figura 58 – Curva de coeficiente de atrito para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Apenas os primeiros 200 m dos 3500 m totais deslizados estão apresentados. A linha branca é construída com a média dos quatro pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor.

4.2.2.2 Desgaste

A taxa de desgaste específica das esferas e discos durante o *running-in* foi de 2205 ± 979 $\mu\text{m}^3/\text{N.m}$ e 1305 ± 321 $\mu\text{m}^3/\text{N.m}$, respectivamente. Não houve desgaste detectável após o sistema atingir UBCA. ANOVA dos dados mostra que há diferença estatística entre a taxa de desgaste específica das esferas e discos para um nível de significância de 5% (ver APÊNDICE G.2). A taxa de desgaste específica das esferas foi $1,65 \pm 0,48$ vezes maior que a dos discos.

O aspecto superficial da calota de desgaste da esfera ao MO é similar ao da Figura 56a, com $S_q = 5 \pm 1 \text{ nm}$. Na imagem obtida via MEV da trilha de desgaste dos discos, Figura 59a, é possível observar vários sulcos de deformação plástica, paralelos à direção de deslizamento. Em determinadas regiões (Figura 59b) observam-se marcas de microrriscaamento ou formação de partículas de desgaste na forma de plaquetas, de acordo com o mecanismo de Kato e Adachi (2000). Os poros fazem parte da topografia original da superfície do material (comparar com Figura 46a). A redução da rugosidade superficial devido ao processo de desgaste é significativa, com S_q reduzido de $302 \pm 51 \text{ nm}$ para $221 \pm 66 \text{ nm}$.

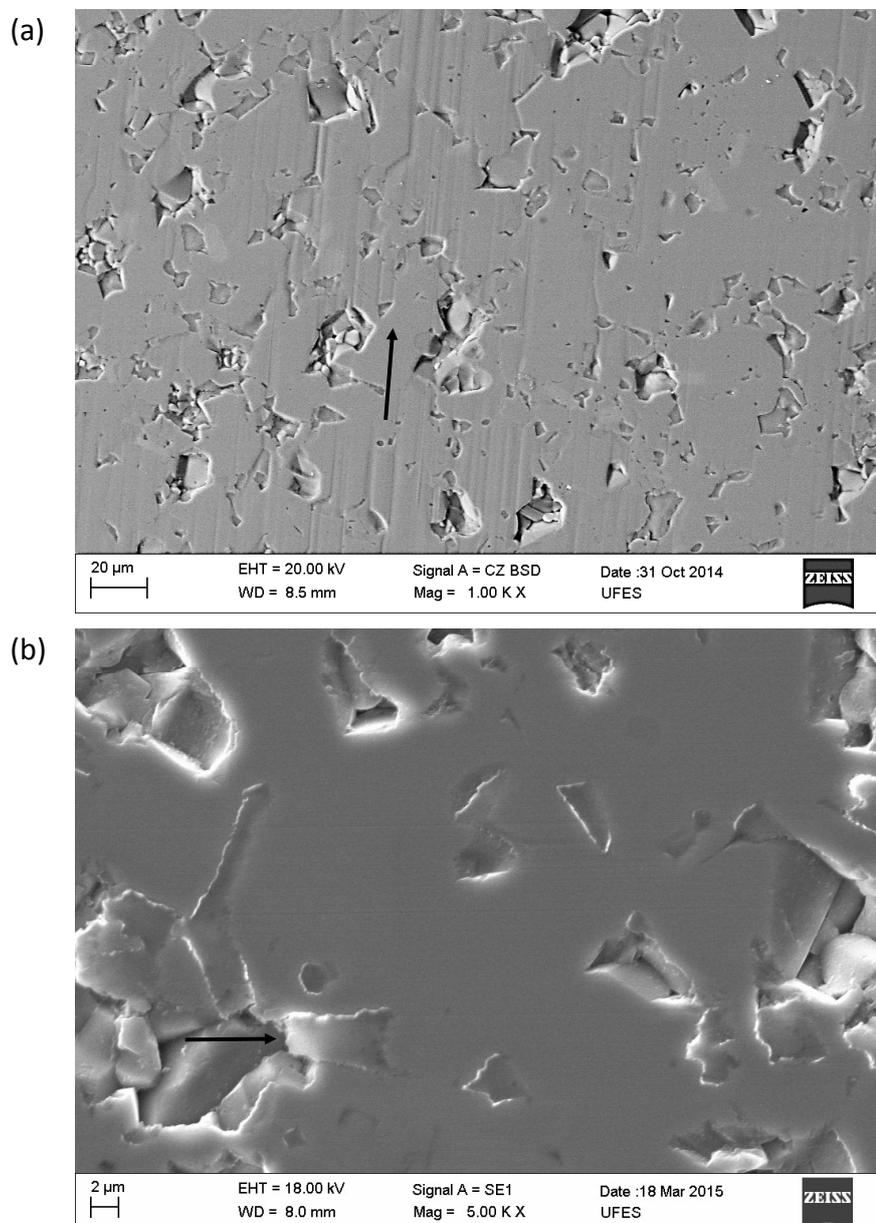


Figura 59 – Trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 após deslizar contra Si_3N_4 em água. (a) Sulcos de deformação plástica paralelos à direção de deslizamento. (b) Partículas de desgaste na forma de plaqueta na iminência de desprender-se da superfície. Imagem obtida via MEV. As setas também indicam a direção de deslizamento. Fonte: autor.

4.2.3 Esfera de Si_3N_4 deslizando contra disco de ZTA (Si_3N_4 -ZTA)

De forma geral, o comportamento tribológico do par Si_3N_4 -ZTA foi bastante similar em relação ao par Si_3N_4 - Al_2O_3 . Entretanto, diferença estatística significativa foi detectada entre algumas propriedades desses tribossistemas, como pode ser visto na Seção 4.2.8.

4.2.3.1 Atrito

A curva de atrito para Si_3N_4 deslizando contra ZTA é apresentada na Figura 60. O pico inicial de coeficiente de atrito atinge $0,38 \pm 0,04$. O período de *running-in* é caracterizado por μ médio de $0,19 \pm 0,03$ com um desvio padrão de $0,16 \pm 0,03$ e estende-se por 159 ± 21 m, ponto no qual o sistema alcança UBCA, com μ de $0,003 \pm 0,003$, que se mantém até o final do ensaio. É importante salientar que não há relatos na literatura a respeito da ocorrência de UBCA para este par específico de materiais.

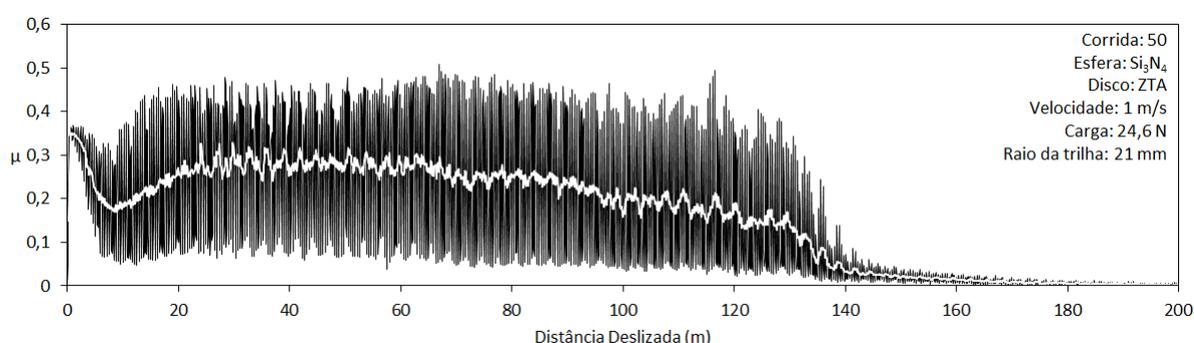


Figura 60 - Curva de coeficiente de atrito para o par esfera de Si_3N_4 deslizando contra disco de ZTA em água. Apenas os 200 primeiros metros deslizados do total de 3500 são mostrados. A linha branca é formada pela média dos 4 pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor.

Comparando a forma da curva de atrito do par Si_3N_4 - Al_2O_3 (Figura 58) com a do par Si_3N_4 -ZTA (Figura 60), percebe-se que, para este último, o coeficiente de atrito médio (linha branca) cai nos instantes iniciais de deslizamento e volta a subir em seguida, enquanto que para o primeiro esta queda é lenta e progressiva até alcançar o regime estacionário. A explicação está no fato de que a dissipação de energia é maior quando o disco é de ZTA em função da maior severidade do desgaste durante o *running-in*, o que será discutido na seção a seguir.

4.2.3.2 Desgaste

A esfera de Si_3N_4 possui uma taxa de desgaste específica no período de *running-in* $2,35 \pm 0,90$ vezes maior que a do disco de ZTA, sendo $3742 \pm 497 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$ a taxa da esfera e a do disco de $1893 \pm 549 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$. Resultados da ANOVA estão apresentados no APÊNDICE G.3 e mostram que há diferença estatística entre as taxas de desgaste da esfera e do disco para α de 5%. O desgaste após alcançado UBCA ficou abaixo do limite de detecção do método de medição.

A superfície desgastada da esfera apresenta sulcos de deformação plástica, Figura 61a. Entretanto, a superfície ainda é bastante lisa ($S_q = 5 \pm 2 \text{ nm}$), sem trincas e sem partículas de desgaste a ela aderidas, o que leva a crer que o mecanismo de desgaste predominante foi triboquímico. Na trilha de desgaste do disco parece haver material transferido da esfera formando um tribofilme (Figura 61b) e também sulcos de deformação plástica e remoção de material na forma de plaquetas (Figura 61c). Na média, a rugosidade superficial do disco foi reduzida de $S_q = 95 \pm 37 \text{ nm}$ para $S_q = 46 \pm 15 \text{ nm}$ durante o deslizamento.

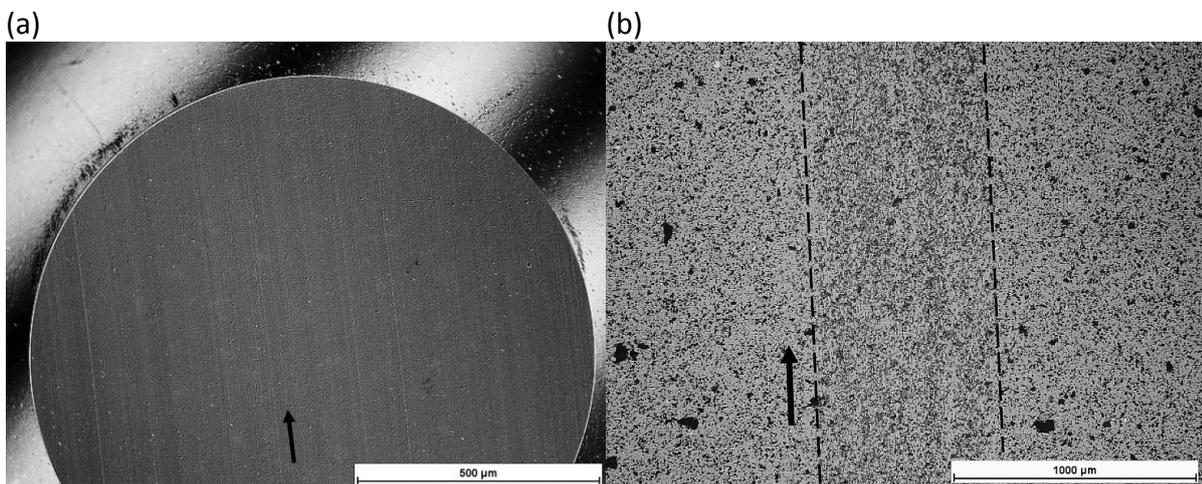


Figura 61 - (a) MO da calota de desgaste formada na esfera de Si_3N_4 quando deslizada contra ZTA em água. Sulcos de deformação plástica, na direção de deslizamento, podem ser observados. Continua.

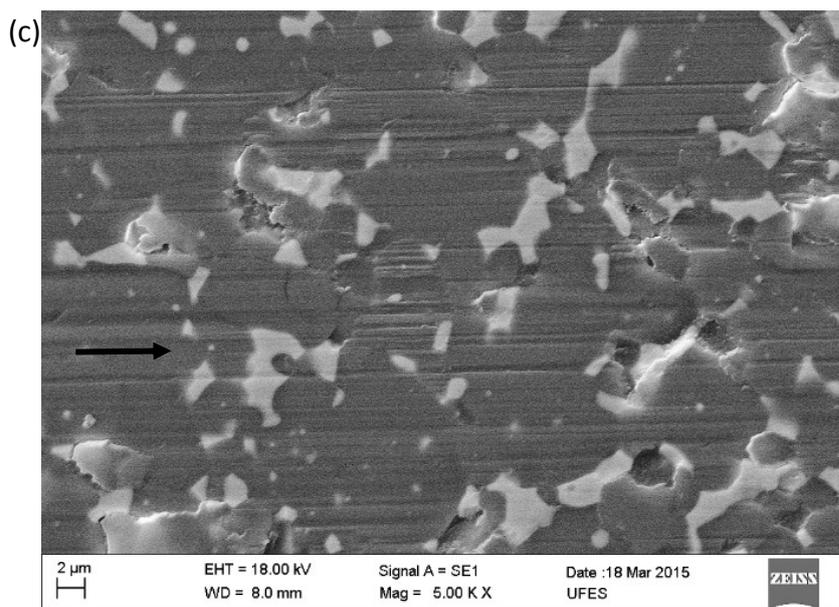


Figura 61 – Continuação. (b) MO da trilha de desgaste do disco de ZTA. Material transferido da esfera preencheu poros da superfície do disco. (c) MEV da trilha de desgaste do disco de ZTA mostrando sulcos de deformação plástica na direção do deslizamento e destacamento de material em forma de plaquetas. As setas indicam a direção do deslizamento. Fonte: autor.

4.2.4 Esfera de Al_2O_3 deslizando contra disco de SiC (Al_2O_3 -SiC)

4.2.4.1 Atrito

Para o par Al_2O_3 -SiC, curvas de atrito para as duas condições de carga normal e velocidade ensaiadas são mostradas na Figura 62. Na condição A (Figura 62a), com carga normal de 24,6 N e velocidade de deslizamento de 1 m/s, μ tem um pico inicial de 0,15, após isso o valor cai ligeiramente, volta a subir para aproximadamente 0,25 e entra em um período de gradual queda no valor médio (linha branca), porém com aumento de amplitude de oscilação até o final do ensaio, onde μ é de 0,14.

Na condição B (Figura 62b), o comportamento de μ é bastante similar ao da condição A até os 2750 ± 370 m deslizados, quando μ cai para $0,005 \pm 0,001$. Instabilidades nos valores de μ tão baixos são observadas, entretanto o sistema recupera o UBCA após algum tempo. O período de *running-in* tem μ médio de $0,12 \pm 0,03$ com desvio padrão de $0,07 \pm 0,02$. O resultado é importante do ponto de vista científico e tecnológico, uma vez que não há relatos na literatura da ocorrência de UBCA para este par tribológico.

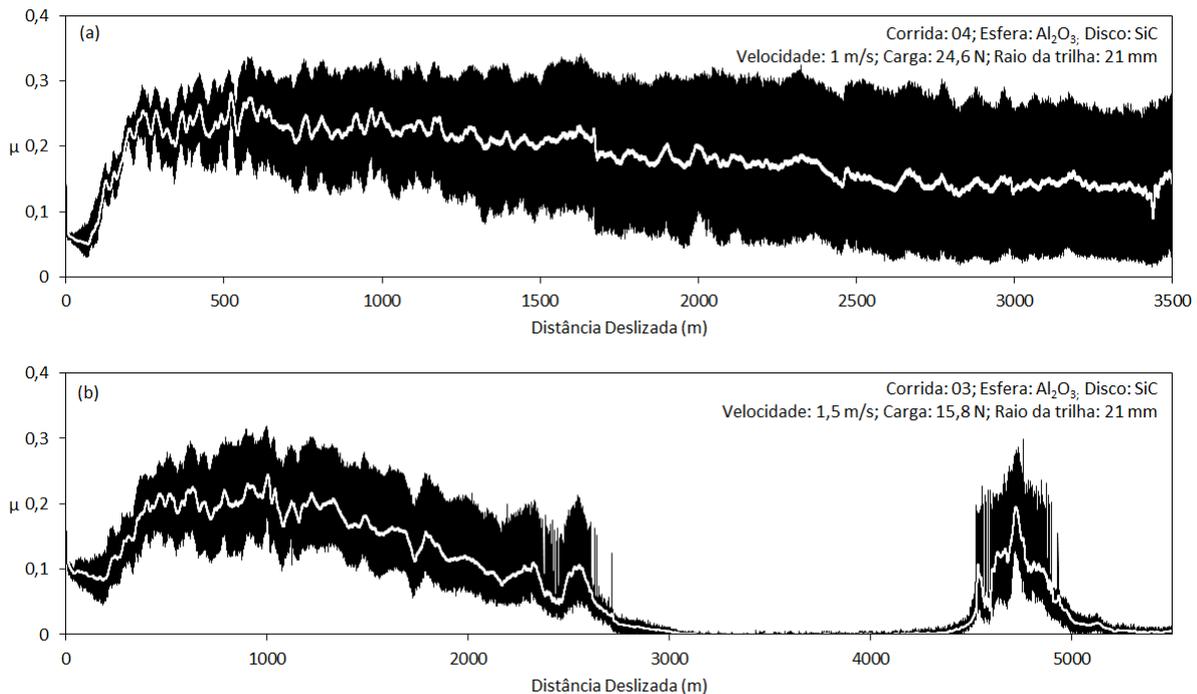


Figura 62 – Curvas de atrito para esfera de Al_2O_3 deslizando contra disco de SiC. (a) Condição A - velocidade de deslizamento: 1 m/s, carga normal: 24,6 N. (b) Condição B - velocidade de deslizamento: 1,5 m/s, carga normal: 15,8 N. As linhas brancas são formadas pela média dos 64 pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor.

Segundo Blau (2008), curvas de atrito com o formato observado na Figura 62 são características de tribossistemas que apresentam acentuado desgaste inicial e redução da pressão aparente de contato (com queda no valor de μ), e posterior formação de uma camada de *debris* ou excessiva transferência de material (o que volta a aumentar μ). O fato de o valor de μ cair gradualmente após aproximadamente 500 m deslizados indica ainda que o tribofilme torna-se mais homogêneo e compacto à medida que o deslizamento prossegue. Estas hipóteses são de fato comprovadas na análise dos mecanismos de desgaste (Seção 4.2.4.2).

A menor severidade de contato para a condição B favoreceu a obtenção de UBCA após obtenção de superfícies suficientemente conformes e lisas. Para a condição A, sugere-se uma nova bateria de ensaios com maior distância deslizada para determinar se é possível ou não estabelecer UBCA, uma vez que ao final dos 3500 m deslizados ainda se observa tendência de diminuição do valor de μ .

4.2.4.2 Desgaste

A taxa de desgaste específica durante o *running-in* para Al_2O_3 deslizando contra SiC nas duas condições ensaiadas estão apresentadas na Figura 63. Na condição de carga normal de 15,8 N e velocidade de deslizamento 1,5 m/s (B), a ANOVA mostra que há diferença estatística significativa entre a taxa de desgaste específica da esfera e do disco para um nível de significância de 5% (ver APÊNDICE G.4). A taxa de desgaste específica da esfera é $30\% \pm 12\%$ do disco. Devido à realização de apenas uma réplica experimental para a condição A, não é possível testar se estatisticamente existe diferença quanto ao desgaste em relação a condição B. Entretanto, o resultado mostrado na Figura 63 parece indicar que a taxa de desgaste específica é cerca de duas vezes maior, tanto para a esfera quanto para o disco.

Caso fosse considerada a ocorrência de mecanismos de desgaste puramente mecânicos, seria particularmente estranho observar que a esfera de Al_2O_3 sofreu menor desgaste em relação ao disco de SiC, por duas razões: I) o contato da esfera é contínuo enquanto que para cada ponto da trilha de desgaste do disco o contato é intermitente; II) a dureza do SiC é superior ao do Al_2O_3 (Seção 4.2.1), para a mesma faixa de tenacidade à fratura (ANEXO D), ou seja, as propriedades mecânicas de interesse do SiC são superiores. A explicação para o maior desgaste do disco de SiC está relacionada com a maior cinética das reações triboquímicas com água em relação à Al_2O_3 .

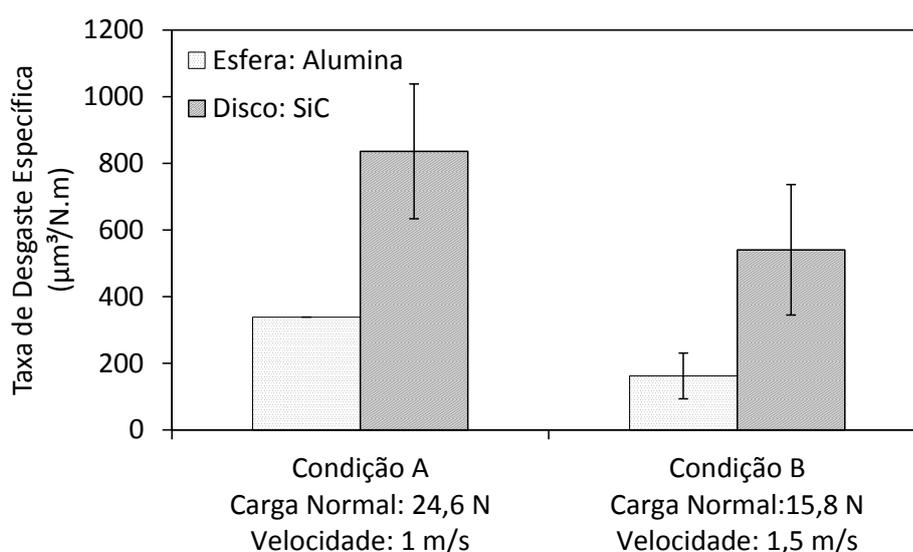


Figura 63 – Taxa de desgaste específica durante o *running-in* para esfera de Al_2O_3 deslizando contra disco de SiC em água nas duas condições ensaiadas. Fonte: autor.

MO da superfície desgastada da esfera na condição com carga normal de 24,6 N e velocidade de 1 m/s (condição A) é mostrada nas Figura 64a e 65b. Marcas de microrriscaamento e trincas intergranulares podem ser observadas, além de poros que são uma característica original do material (comparar com a superfície original, Figura 47c). Um vazio deixado por uma partícula de desgaste que foi removida pode ser observado na Figura 64c. A partícula de desgaste foi gerada por um processo mecânico de deslocamento, de acordo com o mecanismo de Adachi, Kato e Chen (1997) apud Kato e Adachi (2000) (Seção 2.4.3.1.1). Partículas de desgaste soltas não foram observadas, indicando que após o deslocamento elas foram prontamente cominuídas entre as superfícies em deslizamento. S_q passou de $23 \pm 3 \text{ nm}$ para 127 nm , indicando que o deslizamento aumentou a rugosidade superficial da esfera.

Material da esfera foi transferido para a trilha de desgaste do disco e a revestiu parcialmente (Figura 65a). Não houve alteração significativa na rugosidade superficial da trilha, uma vez que a rugosidade original do disco era baixa, com $S_q = 48 \pm 33 \text{ nm}$. O tribofilme é liso e compacto (Figura 65b), preenchendo poros da superfície original, porém não resiste completamente às condições do deslizamento, ocorrendo deslocamento do mesmo em certas regiões (Figura 65c). O mecanismo de desgaste do disco é triboquímico, com remoção do tribofilme quando este atinge uma espessura crítica, de acordo com o modelo de Xu e Kato (2000).

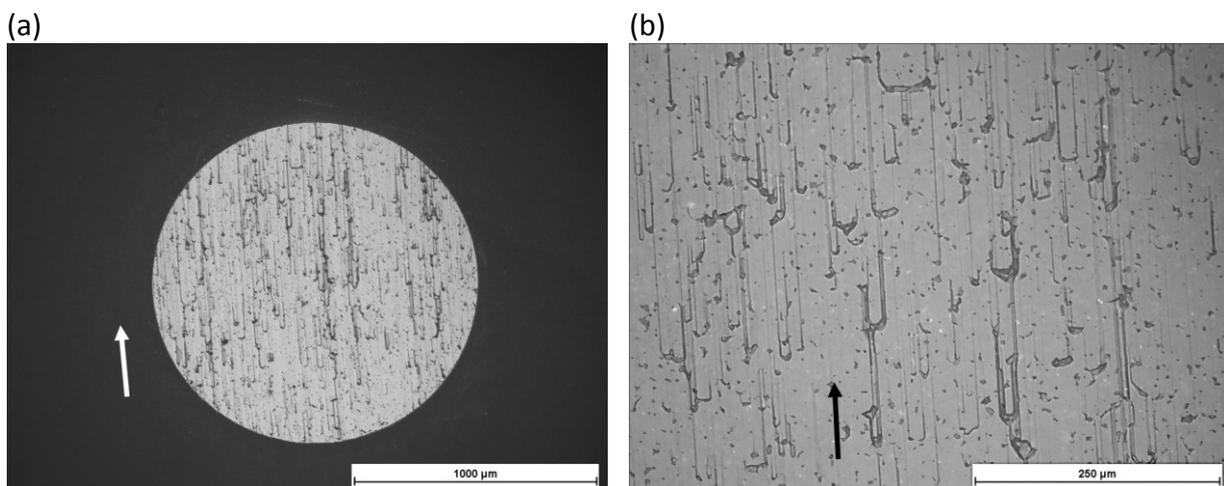


Figura 64 - Imagens da superfície desgastada da esfera de Al_2O_3 quando deslizada contra disco de SiC em água sob carga normal de 24,6 N e velocidade de deslizamento de 1 m/s. (a) Aspecto geral da calota de desgaste (MO). (b) Ampliação de (a), mostrando trincas e sulcos de deformação plástica (MO). Continua.

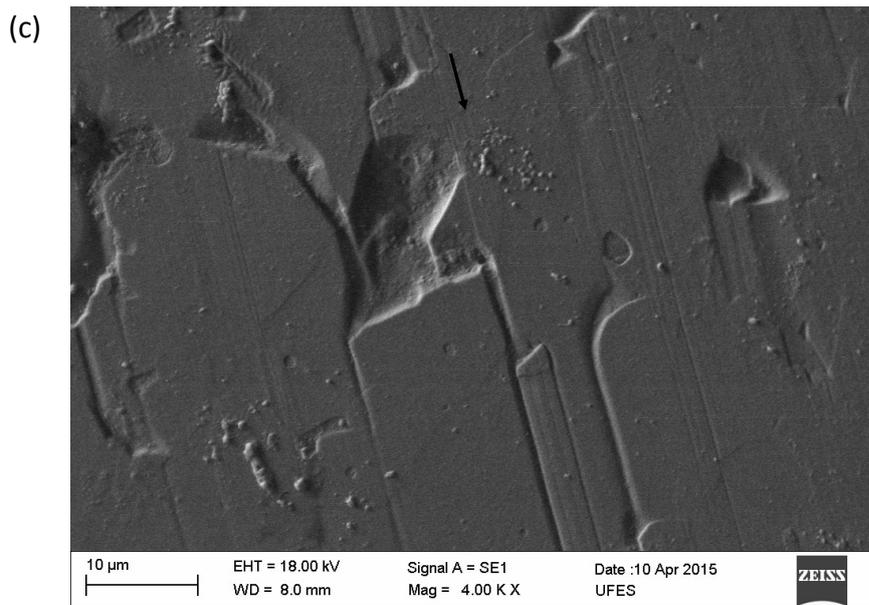


Figura 64 – Continuação. (c) Detalhe do vazio deixado na superfície devido ao destacamento de uma partícula de desgaste (MEV). Fonte: autor.

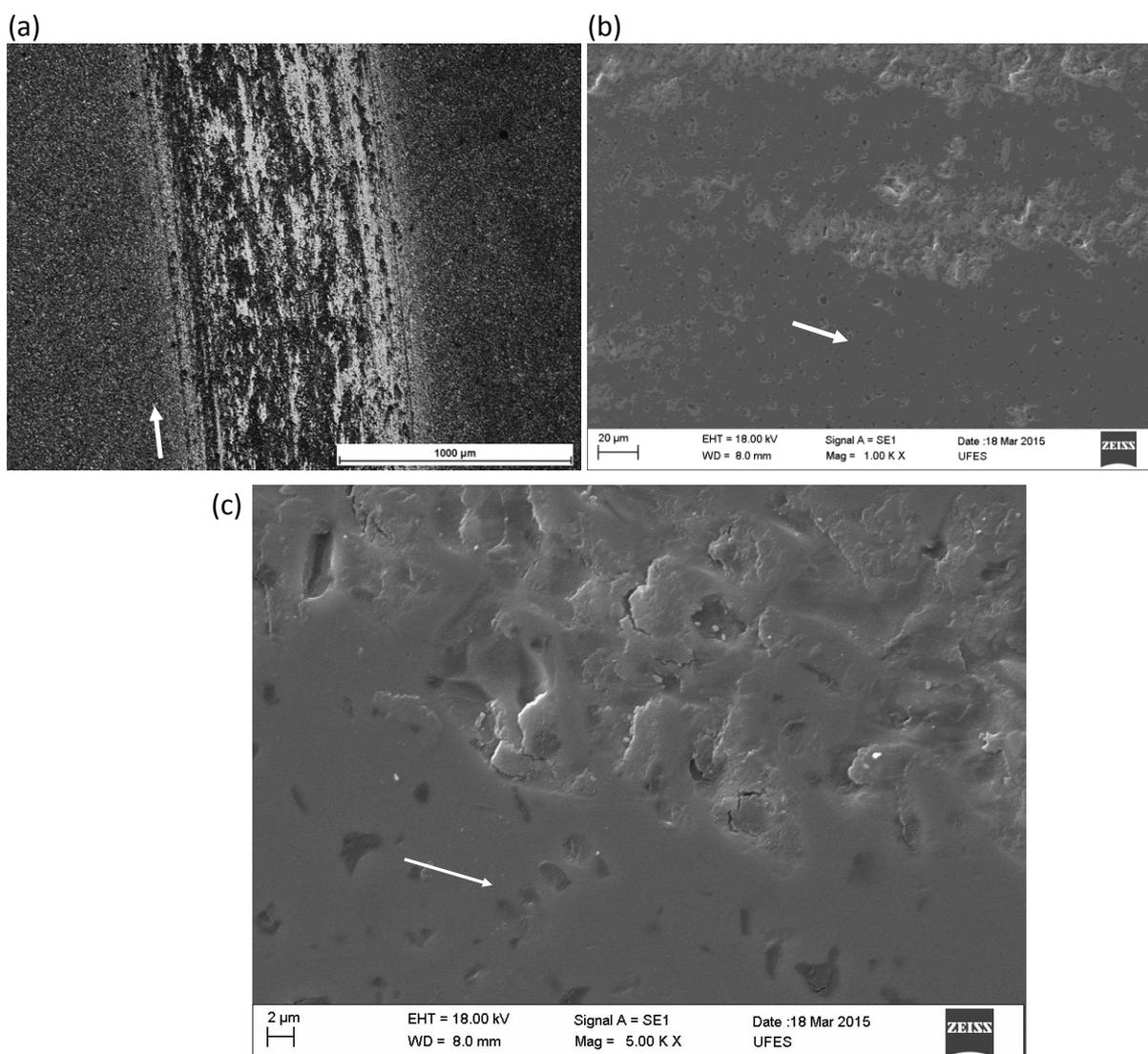


Figura 65 – Superfície do disco de SiC após deslizada contra Al_2O_3 (24,6 N; 1 m/s). (a) Aspecto ao MO. (b) Detalhe do tribofilme (MEV). (c) Detalhe de região com deslocamento do tribofilme (MEV). Fonte: autor.

Na condição de 15,8 N e 1,5 m/s (condição B) o aspecto das superfícies difere do caso anterior. As Figura 66a e Figura 66b mostram que a calota de desgaste da esfera apresenta menos sulcos de deformação plástica e trincas intergranulares em relação à condição anterior, sendo esta uma condição menos severa de desgaste. Apesar de S_q passar de $23 \pm 3 \text{ nm}$ para $49 \pm 15 \text{ nm}$, o aumento não é tão pronunciado quanto na condição A. Material proveniente da esfera recobriu quase totalmente a trilha de desgaste do disco (Figura 66c). Esta camada parece lisa e compacta em uma imagem de MEV com maior ampliação (Figura 66d). Análise de EDS do tribofilme revelou a presença de alumínio, como mostrado na Tabela 9. O aumento da concentração (%at) de oxigênio em relação à superfície original indica a possível presença de hidróxidos de alumínio e/ou sílica no tribofilme.

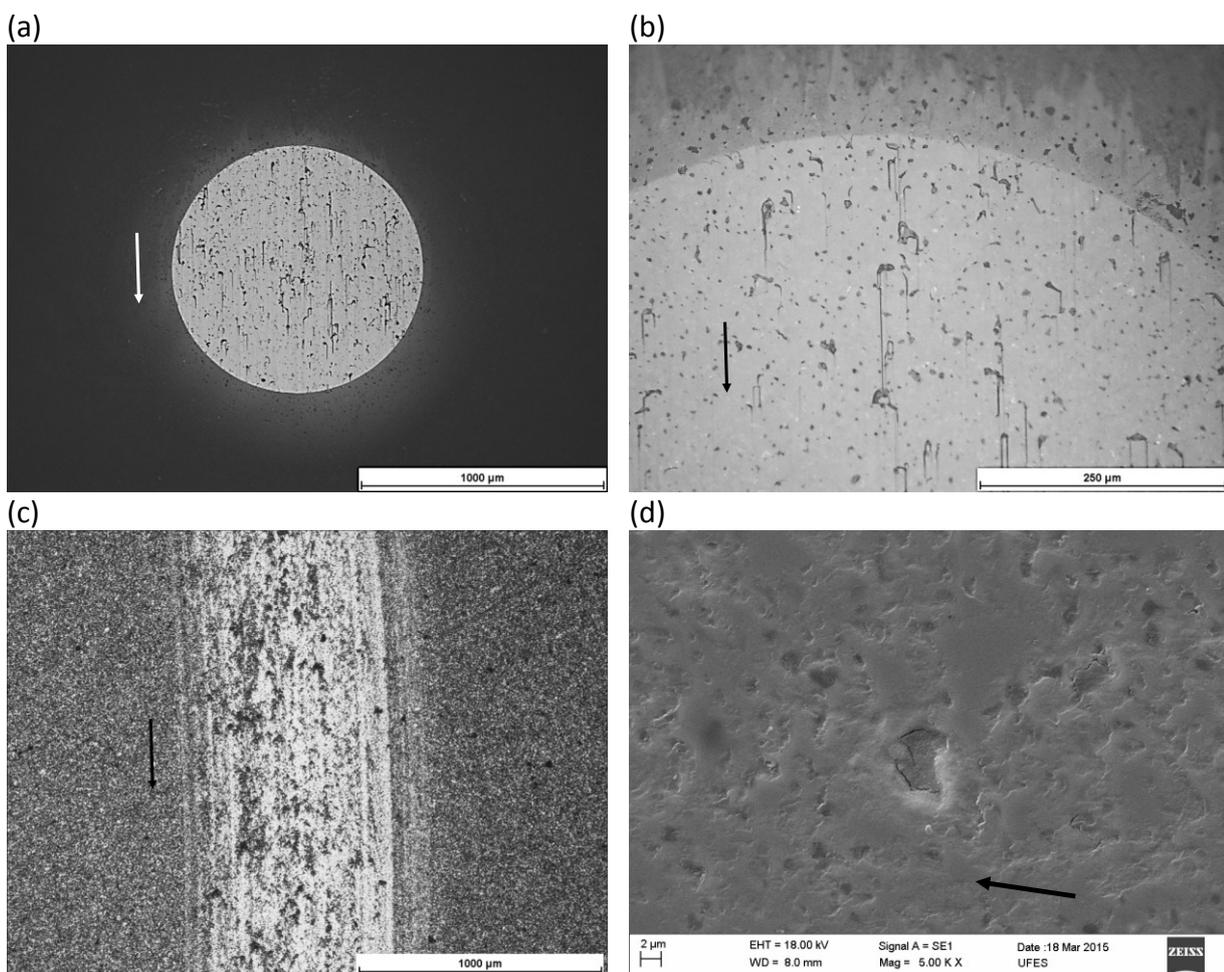


Figura 66 - Microscopia óptica da superfície desgastada da esfera de Al_2O_3 e do disco de SiC sob carga normal de 15,8 N e velocidade de deslizamento de 1,5 m/s. (a) Calota de desgaste da esfera. (b) Ampliação de (a). (c) Trilha de desgaste do disco. (d) Ampliação de (c) (MEV). Fonte: autor.

Tabela 9 – EDS do tribofilme formado no disco de SiC quando deslizado contra Al₂O₃

Elemento Químico	Número atômico	Série	Concentração no tribofilme (%p)	Concentração no tribofilme (%at)	Concentração original (%at)
Silício	14	K	58,44 ± 1,84	44,43	48,71
Carbono	6	K	25,12 ± 3,80	44,66	47,97
Platina	78	L	8,53 ± 0,32	0,93	0,68
Oxigênio	8	K	6,86 ± 1,02	9,15	2,25
Alumínio	13	K	1,05 ± 0,07	0,83	0,38

Nota: A presença de platina é devida ao revestimento para visualização das superfícies em MEV.

4.2.5 Esfera de ZrO₂ deslizando contra disco de SiC (ZrO₂-SiC)

4.2.5.1 Atrito

A curva de atrito para o par tribológico esfera de ZrO₂ deslizando contra disco de SiC é mostrada na Figura 67. Duas regiões bem distintas podem ser notadas: o *running-in* e o regime permanente. O período de *running-in* tem um pico inicial do coeficiente de atrito de $0,22 \pm 0,03$, seguido de uma queda progressiva no valor médio de μ com gradual aumento da amplitude de oscilação, e distância total de 1197 ± 201 m. O coeficiente de atrito médio durante o *running-in* é de $0,08 \pm 0,03$, com desvio padrão de $0,04 \pm 0,01$. Após o *running-in*, inicia-se o regime permanente, que é caracterizado por μ de $0,006 \pm 0,002$, ou seja, esse é mais um par tribológico que apresenta o fenômeno de UBCA. Novamente, não há relatos na literatura para a ocorrência de μ tão baixo para este par de materiais.

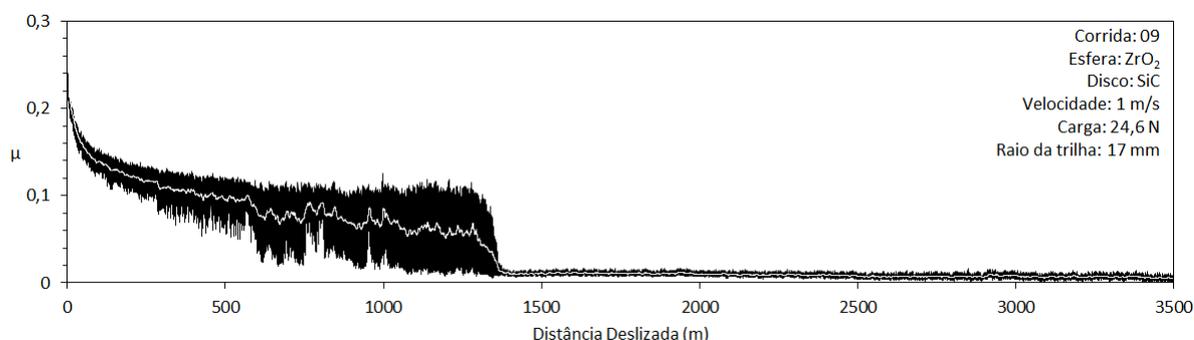


Figura 67 - Curva de atrito para o par tribológico esfera de ZrO₂ deslizando contra disco de SiC. A linha branca é formada pela média dos 64 pontos adjacentes a um determinado ponto de dados. Fonte: autor.

4.2.5.2 Desgaste

A taxa de desgaste específica das esferas de ZrO_2 durante o *running-in* foi de $40 \pm 7 \mu m^3/N.m$, enquanto que dos discos de SiC foi de $245 \pm 51 \mu m^3/N.m$, sendo portanto a da esfera $17\% \pm 4\%$ a do disco. O teste ANOVA (detalhes no APÊNDICE G.5) demonstra que há diferença estatística entre as taxas de desgaste da esfera e do disco para um nível de significância de 5%. Após atingir o regime permanente, não foi possível detectar desgaste no tribossistema.

Imagens das superfícies desgastadas da esfera e do disco são mostradas na Figura 68. A calota de desgaste da esfera (Figura 68a e Figura 68b) possui riscos de deformação plástica no sentido do deslizamento resultado de um mecanismo de desgaste mecânico por microrriscamento e não foi possível observar trincas. Apesar dos riscos observados, a rugosidade da superfície é menor que a da superfície original, sendo que S_q passa de $27 \pm 18 nm$ para $7 \pm 2 nm$. Adachi, Kato e Chen (1997) observaram que quando ZrO_2 desliza contra si mesmo há formação de trincas e deslocamento de partículas de desgaste por microfratura em velocidades tão baixas quanto 0,1 m/s, caracterizando um regime de desgaste severo. A baixa condutividade térmica da ZrO_2 favorece o aparecimento das trincas térmicas, pois o calor não é extraído com facilidade do contato, ou seja, a severidade térmica de contato ($S_{c,t}$) é alta. No presente trabalho, o fato da ZrO_2 deslizar contra SiC (que é um cerâmico de alta condutividade térmica) permite o calor ser extraído do contato através deste último material, resultando em menor $S_{c,t}$ e estendendo o regime de desgaste moderado para a ZrO_2 para a velocidade de 1 m/s. O fato do deslizamento ocorrer em água também contribui para extração do calor de contato, porque o lubrificante também promove uma ação refrigerante.

Na trilha de desgaste do disco (Figura 68c e Figura 68d), material da esfera foi transferido e compactado formando uma camada lisa, com S_q diminuindo de 48 ± 33 para $10 \pm 5 nm$, similar ao observado para o par Al_2O_3 -SiC (Figura 66c e Figura 66d). A presença de Zr no tribofilme do disco foi detectada através de EDS (Tabela 10), mas o resultado é muito próximo do limite de detecção da técnica. O aumento relativo da concentração (%at) de oxigênio em relação à superfície original indica a possível presença de sílica no tribofilme.

Regiões com deslocamento deste tribofilme não foram encontradas ao longo da trilha de desgaste, ou seja, ele é mais aderente e compacto em relação ao do par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$.

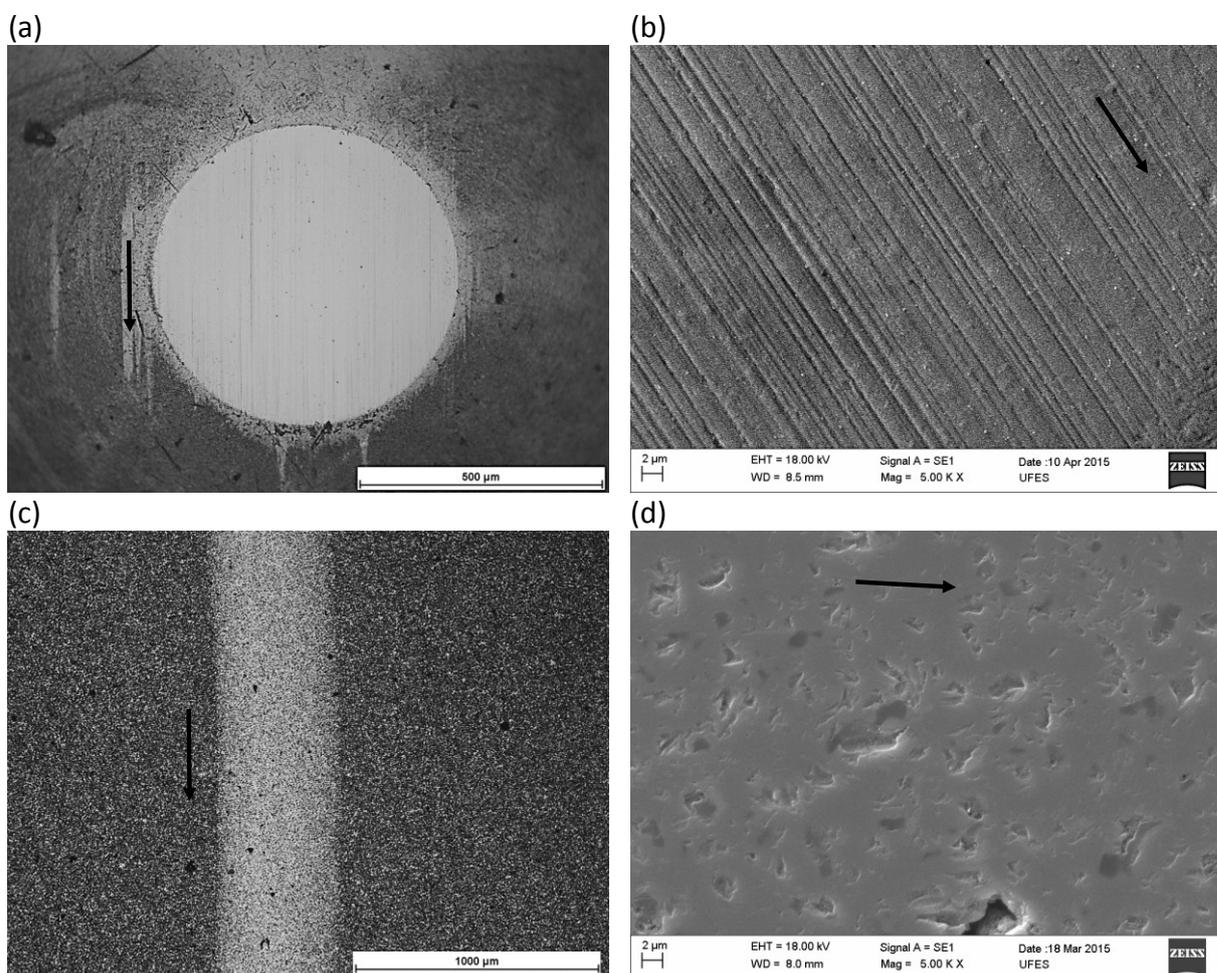


Figura 68 – Micrografias das superfícies desgastadas de esferas de ZrO_2 e discos de SiC, quando em deslizamento em água. (a) Calota de desgaste da esfera (MO). (b) Ampliação de (a) (MEV). (c) Trilha de desgaste do disco (MO). (d) Ampliação de (c) (MEV). Fonte: autor.

Tabela 10 - EDS do tribofilme formado no disco de SiC quando deslizado contra ZrO_2

Elemento Químico	Número atômico	Série	Concentração no tribofilme (%p)	Concentração no tribofilme (%at)	Concentração original (%at)
Silício	14	K	$58,51 \pm 3,15$	$43,81 \pm 3,44$	48,71
Carbono	6	K	$29,23 \pm 7,16$	$50,99 \pm 3,60$	47,97
Platina	78	L	$8,53 \pm 0,54$	$0,92 \pm 0,06$	0,68
Oxigênio	8	K	$3,16 \pm 1,03$	$4,15 \pm 0,03$	2,25
Zircônio	40	L	$0,82 \pm 0,74$	$0,19 \pm 0,18$	-

Considerando que todo o volume desgastado da esfera de ZrO_2 foi transferido para a trilha de desgaste do disco de SiC de forma homogênea (o que é plausível, dado o aspecto da trilha de desgaste, Figura 68d), é possível estimar a espessura média da camada formada dividindo o volume total desgastado da esfera pela largura da trilha de desgaste no disco (ou pelo

diâmetro da calota de desgaste na esfera). O resultado foi uma espessura média de apenas $16 \pm 3 \text{ nm}$, sendo o valor real provavelmente menor do que o calculado, pois se espera que apenas uma fração do ZrO_2 removido na esfera foi transferida para a superfície do disco. A espessura nanométrica desta tribocamada explica a dificuldade em se detectar Zr na superfície da trilha de desgaste do disco de SiC.

4.2.6 Esfera de ZrO_2 deslizando contra disco de Al_2O_3 (ZrO_2 - Al_2O_3)

4.2.6.1 Atrito

O mapa de coeficiente de atrito para o deslizamento de esfera de ZrO_2 contra disco de Al_2O_3 é mostrado na Figura 69. Duas transições de μ podem ser observadas, uma entre 0,1 e 0,5 m/s (da região A para a região B), e outra entre 0,5 e 1 m/s (da região B para a região C), quando a carga normal é maior que 8,9 N. Para a carga de 6 N, a segunda transição ocorre entre velocidades de 1 e 2 m/s. Estas transições ocorrem entre dois patamares de coeficiente de atrito, um considerado baixo ($0,1 < \mu < 0,2$) e outro alto ($0,4 < \mu < 0,5$).

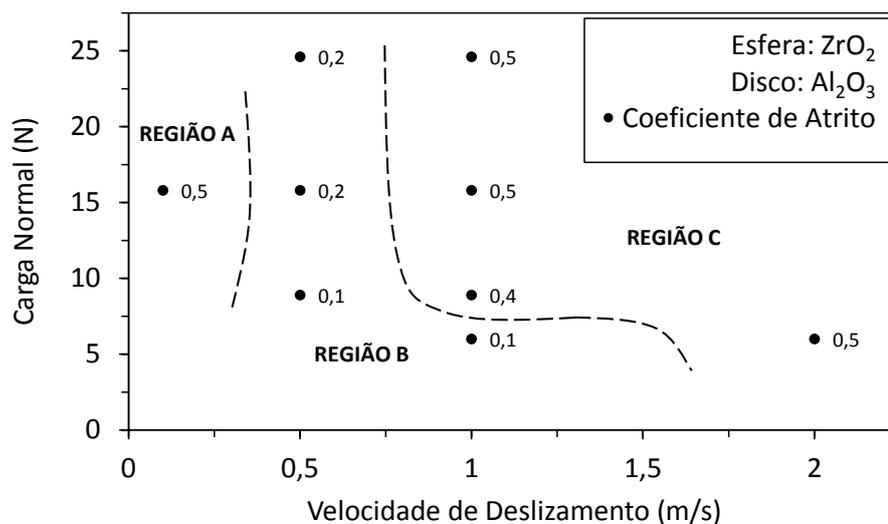


Figura 69 - Mapa de atrito para o deslizamento de ZrO_2 contra Al_2O_3 em água. A linha tracejada delimita grosseiramente regiões com diferentes níveis de μ . Fonte: autor.

Uma curva de atrito para deslizamento sob carga normal de 15,8 N e velocidade de 0,1 m/s é mostrada na Figura 70a (região A do mapa de atrito da Figura 69). Ao final do ensaio $\mu = 0,51$

$\pm 0,03$, entretanto, o formato da curva sugere que o coeficiente de atrito ainda não havia estabilizado. A Figura 70b mostra uma curva onde μ estabiliza em $0,18 \pm 0,01$, correspondendo a um comportamento observado na região B. Na Figura 70c apresenta-se a curva de atrito para as condições mais severas de carga e velocidade, região C do mapa de atrito. μ atinge o valor estacionário logo nos primeiros metros deslizados, com valor de $0,44 \pm 0,04$.

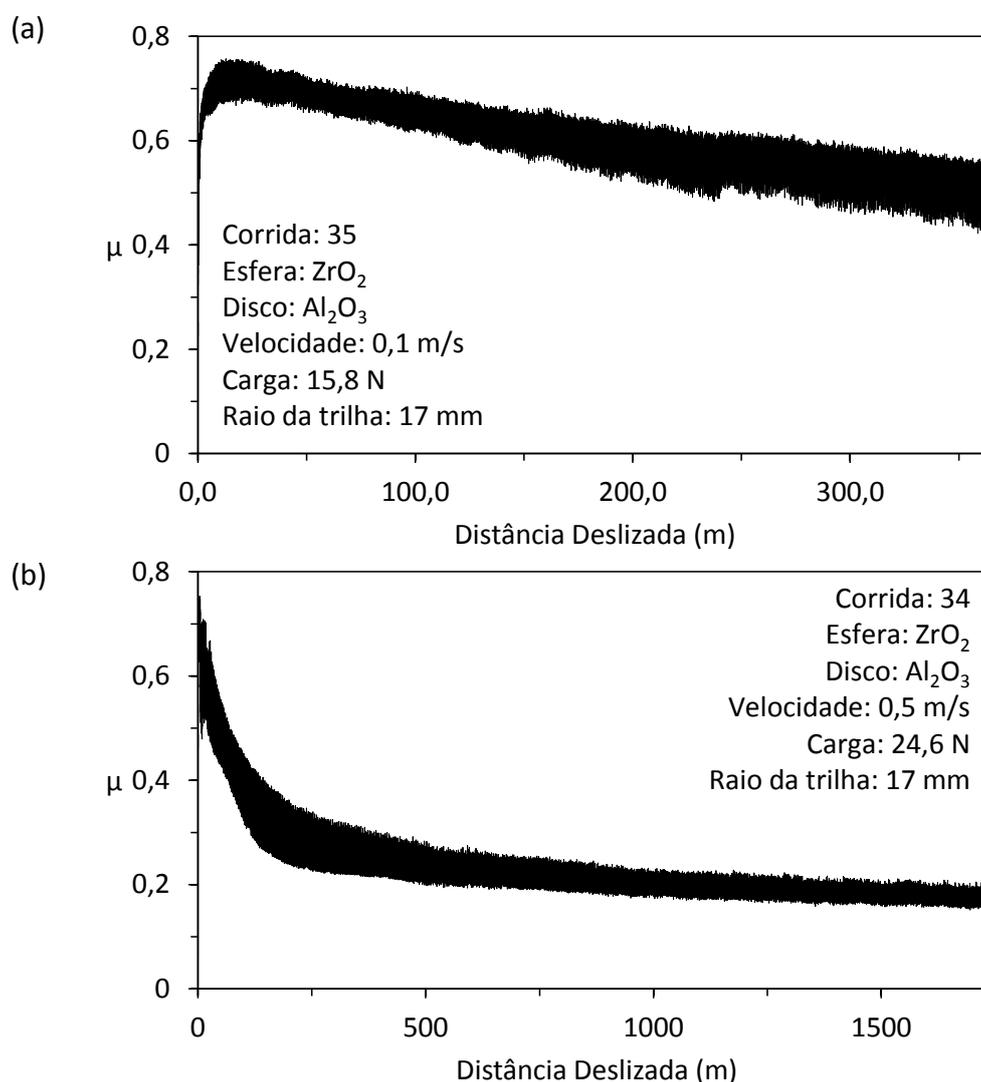


Figura 70 – Curvas de atrito para o deslizamento de ZrO_2 contra Al_2O_3 em água. (a) Região A. (b) Região B. (c) Região C. (referente às regiões no mapa de atrito da Figura 69). Continua. Fonte: autor.

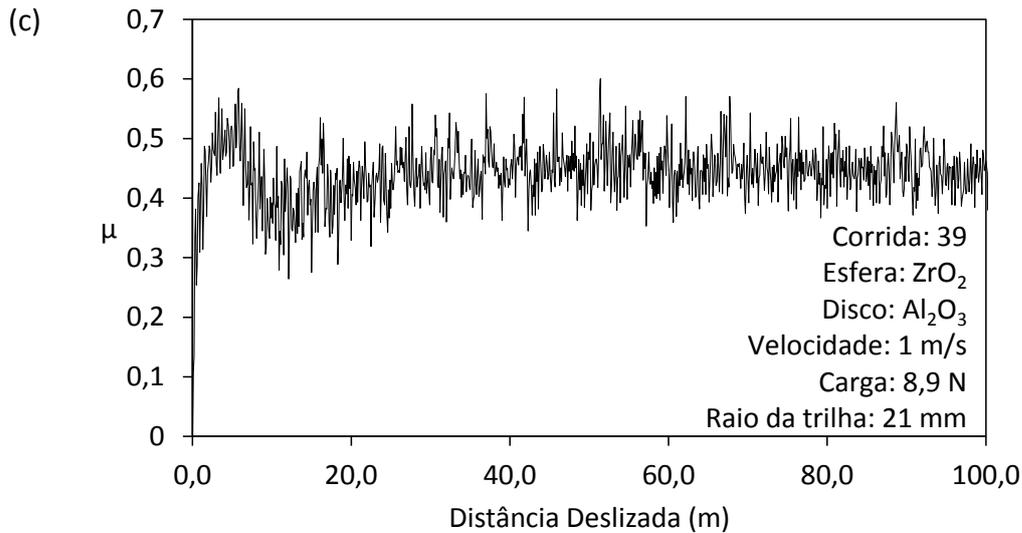


Figura 70 – Continuação. Fonte: autor.

Baseado nas curvas de atrito e nos mecanismos de desgaste (Seção 4.2.6.2), observados em cada região do mapa da Figura 69, presume-se que o alto μ na região A está associado a ausência de um mecanismo de lubrificação eficaz como um tribofilme macio ou sustentação hidrodinâmica por um filme de água, o que promove contato direto entre as asperezas do material causando microrriscaamento nas superfícies (Figura 72a e Figura 72b). Como o ensaio foi interrompido antes de observar-se estabilização de μ , pode ser que o atrito em regime permanente atingisse o mesmo nível da região B, que é tão baixo quanto 0,1, após uma transição para um mecanismo de desgaste triboquímico (Figura 72c) que promove menor dissipação de energia.

Na região C, com $0,4 < \mu < 0,5$, mecanismos de dissipação de energia adicionais atuam, quais sejam: microfatura, deformação plástica e mútua transferência de material envolvendo adesão, compressão e redistribuição das partículas de desgaste entre as superfícies em deslizamento. Um som audível é também notado durante os ensaios nestas condições severas de deslizamento, sendo a emissão acústica outra forma de dissipação de energia.

4.2.6.2 Desgaste

No deslizamento de esferas de ZrO₂ contra discos de Al₂O₃, onde diversas condições de carga normal e velocidade foram estudadas, observou-se uma transição no regime de desgaste em

função da combinação desses parâmetros. As Figura 71a e 72b mostram os mapas de desgaste para a esfera e o disco, respectivamente. Tanto para a esfera quanto para o disco, quando a carga normal é maior ou igual 8,9 N, uma transição do regime de desgaste moderado para o severo ocorre entre velocidades de deslizamento de 0,5 e 1 m/s. Para a carga de 6 N, o regime de desgaste moderado estende-se por uma faixa maior de velocidades, com a transição ocorrendo entre 1 e 2 m/s.

No regime de desgaste moderado, a taxa de desgaste específica das esferas é de $167 \pm 180 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$ enquanto que a dos discos é de $190 \pm 165 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$, ou seja, estão na mesma ordem de grandeza. Já quando o regime de desgaste é severo, a taxa de desgaste da esfera é de $1,4 \cdot 10^6 \pm 6,1 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$ e a do disco é de $3,6 \cdot 10^4 \pm 3,0 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$, sendo a da esfera até 100 vezes maior que a do disco.

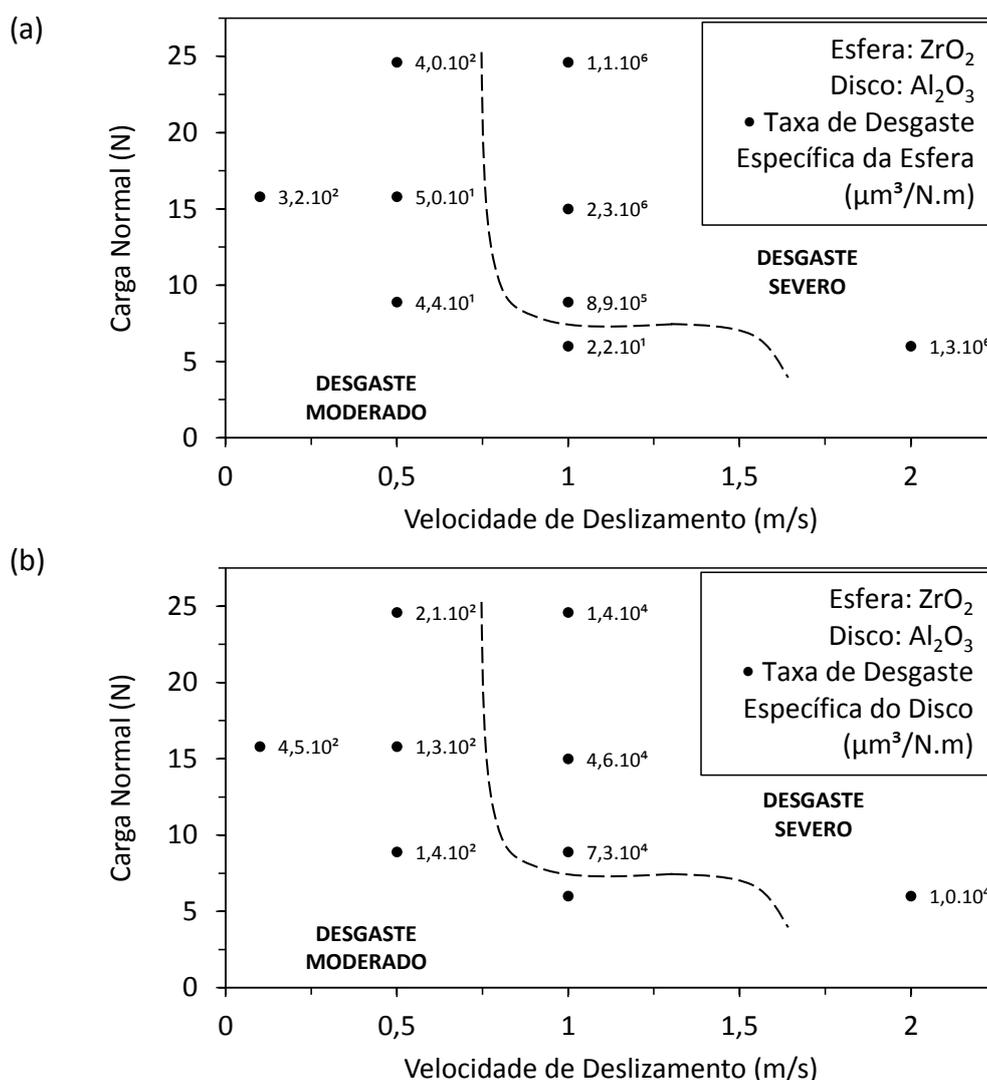


Figura 71 - Mapas de desgaste para ZrO_2 e Al_2O_3 quando deslizando em água. (a) Esfera de ZrO_2 . (b) Disco de Al_2O_3 . A linha tracejada delimita, grosseiramente, a transição entre as regiões com diferentes regimes de desgaste. Continua. Fonte: autor.

O aspecto das superfícies desgastadas difere bastante entre os regimes moderado e severo de desgaste. No regime de moderado (Figura 72), a calota da esfera possui sulcos de deformação plástica no sentido do deslizamento (Figura 72a), mas a superfície desgastada tem S_q igual a $10 \pm 3 \text{ nm}$, que é menor que o da superfície original ($28 \pm 18 \text{ nm}$). Nas trilhas de desgaste dos discos pode-se observar microrriscamento (Figura 72b) ou partículas de desgaste triboquímicas com tamanho na ordem do nm aprisionadas aos poros da superfície (Figura 72c), mecanismos de desgaste que alteram pouco a topografia da superfície original.

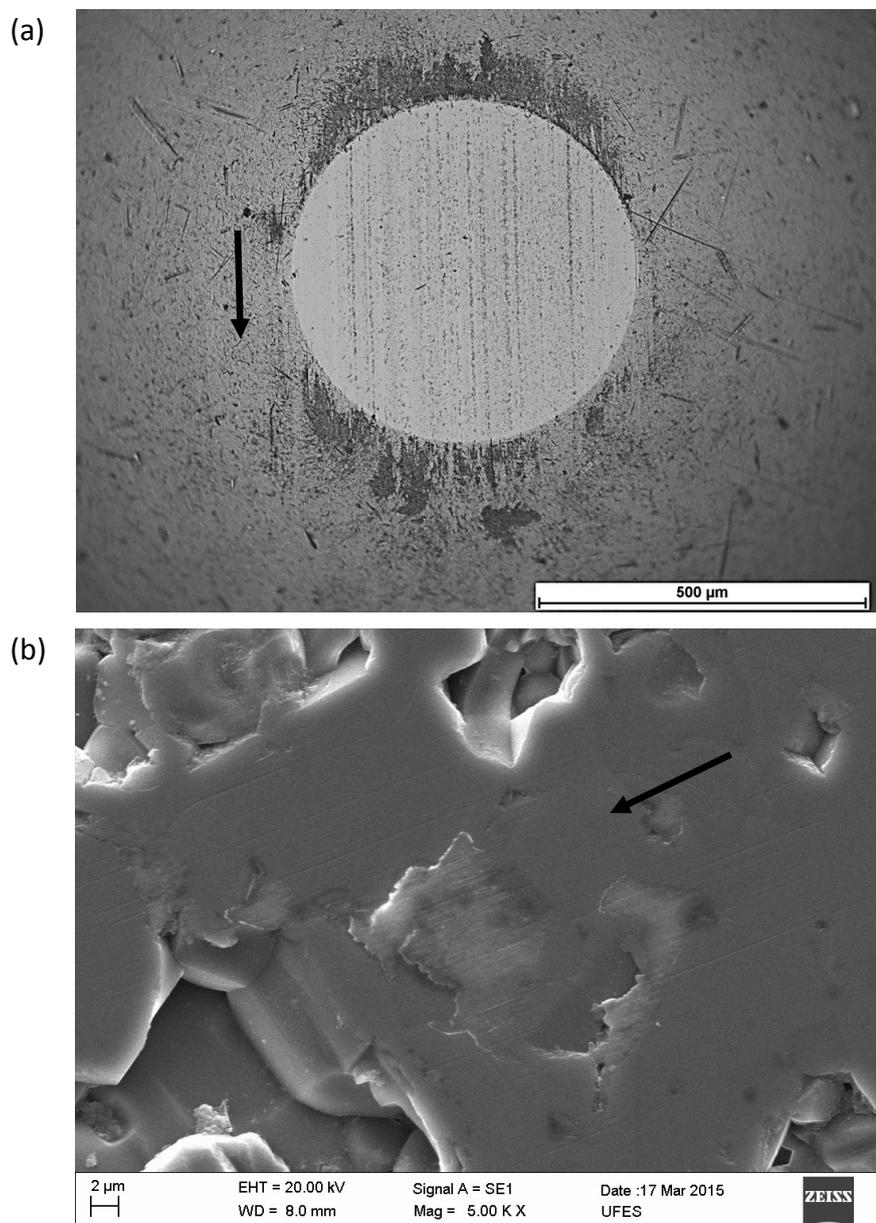


Figura 72 – Imagens das superfícies desgastadas de ZrO_2 e Al_2O_3 em regime de desgaste moderado. (a) MO da calota de desgaste da esfera de ZrO_2 . (b) MEV da trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 mostrando microssulcos de deformação plástica (15,8 N; 0,1 m/s) e (c) partículas de desgaste triboquímicas na forma de cilindros que estão aprisionadas nos poros superficiais (8,9 N; 0,5 m/s). Continua. Fonte: autor.

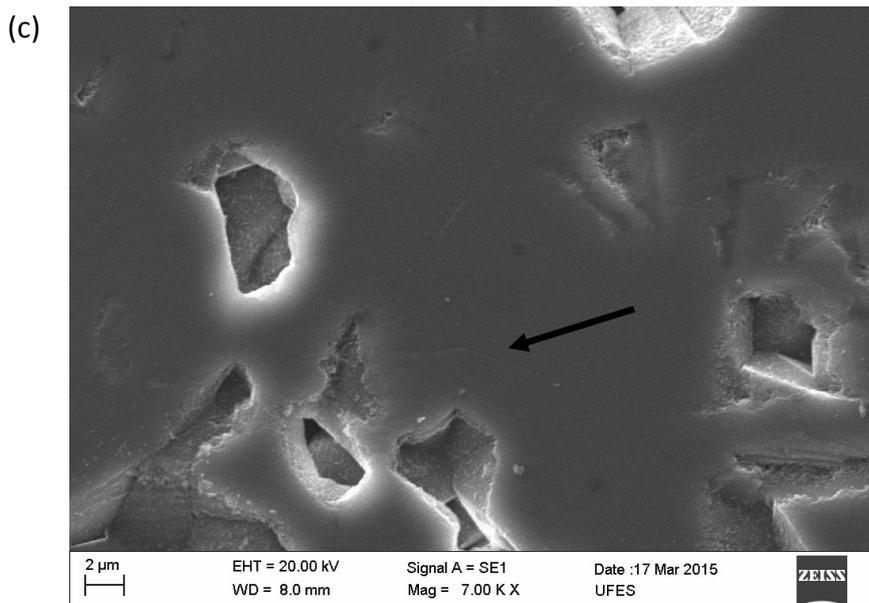


Figura 72 – Continuação. Fonte: autor.

Quando o regime de desgaste é severo, sulcos mais profundos de deformação plástica e trincas preferencialmente perpendiculares à direção de deslizamento são observados na calota de desgaste da esfera (Figura 73a e Figura 73b). A topografia da superfície é completamente alterada, com S_q aumentando de $28 \pm 18 \text{ nm}$ para $487 \pm 72 \text{ nm}$. Na trilha de desgaste do disco (Figura 74) três regiões distintas podem ser observadas. Referindo-se à Figura 74b, observa-se uma região com destacamento de grãos de Al_2O_3 do disco (à direita), uma região com material transferido da esfera que foi deformado e que possui trincas perpendiculares à direção de deslizamento (ao centro), e ainda outra região com material transferido da esfera preenchendo poros da superfície original (à esquerda). O material transferido da esfera para o disco foi formado pela aglomeração de partículas bem pequenas, geradas pela cominuição de partículas de desgaste maiores ao decorrer do deslizamento, como pode ser observado nas superfícies desgastadas do corpo e do contracopo, Figura 73b e Figura 74c. O processo de desgaste alterou significativamente a topografia da superfície do disco, com S_q aumentando de $302 \pm 51 \text{ nm}$ para $1096 \pm 626 \text{ nm}$.

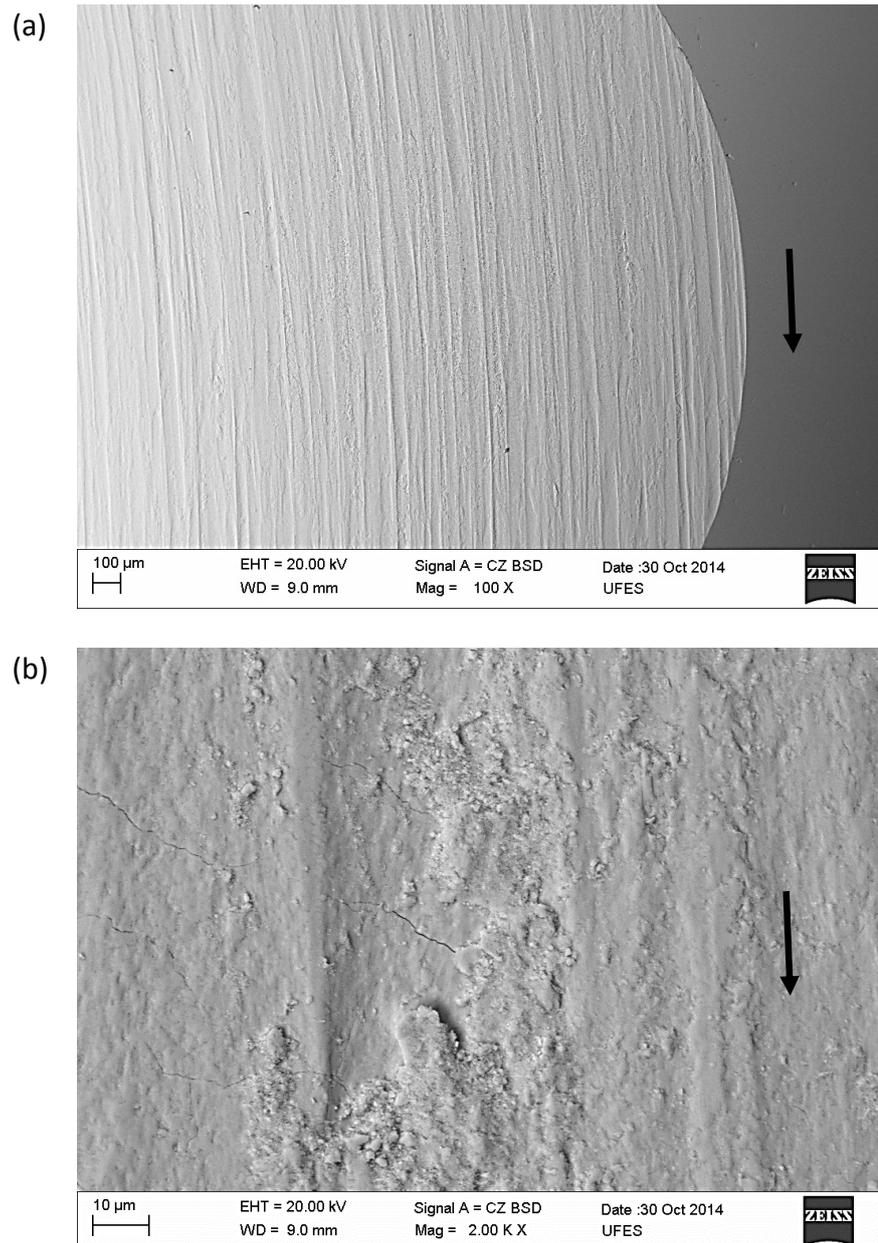


Figura 73 - MEV da calota de desgaste da esfera de ZrO_2 quando deslizada contra Al_2O_3 em água (15,8 N e 1,0 m/s). (a) Aspecto macroscópico. (b) Ampliação de (a). Fonte: autor.

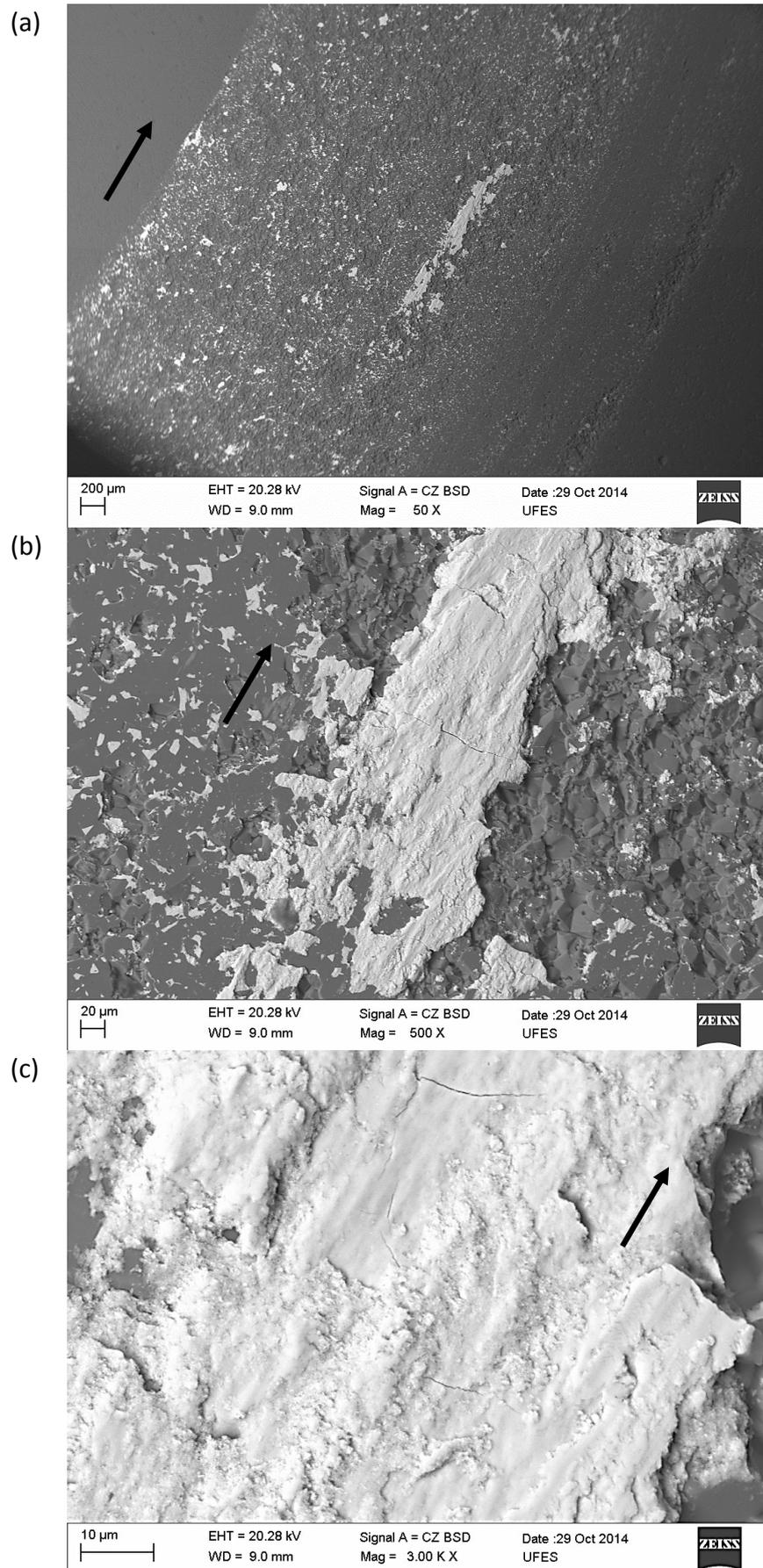


Figura 74 – MEV da trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 em regime de desgaste severo (24,6 N e 1,0 m/s). (a), (b) e (c) são imagens em ordem crescente de ampliação da mesma região da trilha. Fonte: autor.

4.2.7 Esfera de ZrO_2 deslizando contra disco de ZTA (ZrO_2 -ZTA)

De forma geral, o comportamento tribológico do par ZrO_2 -ZTA foi similar ao par ZrO_2 - Al_2O_3 (Seção 4.2.6).

4.2.7.1 Atrito

O mapa de coeficiente de atrito em função dos parâmetros carga normal e velocidade de deslizamento é mostrado na Figura 75. O mapa foi dividido grosseiramente em três regiões: A, B e C. Nas regiões A e C, μ é de $0,50 \pm 0,03$ enquanto que na região B μ está entre 0,09 e 0,24. A transição entre A e B ocorre entre velocidades de deslizamento de 0,1 e 0,3 m/s, para uma carga de 6 N. A transição de B para C ocorre entre 1,5 e 1,7 m/s para carga de 6 N e entre 1 e 1,5 m/s para carga de 6,9 N.

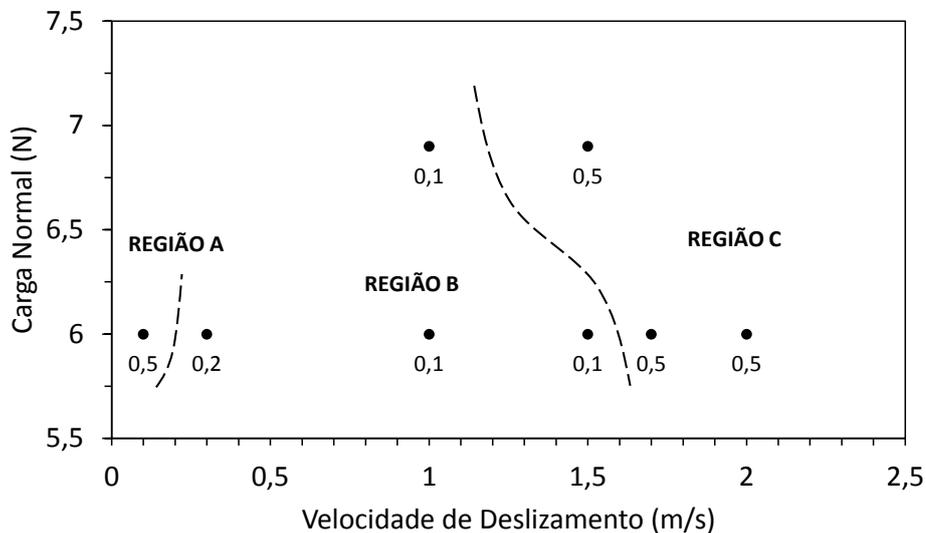


Figura 75 – Mapa de coeficiente de atrito para o deslizamento de ZrO_2 contra ZTA em água. As linhas tracejadas delimitam grosseiramente as regiões A, B e C. Fonte: autor.

Curvas de atrito características de cada uma das três regiões estão apresentadas na Figura 76. Na Figura 76a, uma curva de atrito característica da região A é mostrada. O coeficiente de atrito atinge valores de até 0,72, e ao longo do ensaio decresce gradativamente até $0,53 \pm 0,05$. Na Figura 76b (região B), μ tem um pico inicial de 0,45 e cai de maneira acentuada

até cerca de 500 m deslizados, para em seguida decrescer gradualmente até alcançar $0,09 \pm 0,06$ ao final do ensaio. Já na Figura 76c (região C), μ atinge o valor final de $0,47 \pm 0,02$ logo nos primeiros metros deslizados e se mantém até o final do ensaio. A explicação para o valor de μ para cada uma das regiões é similar ao caso do par $ZrO_2-Al_2O_3$ (Seção 4.2.6.1).

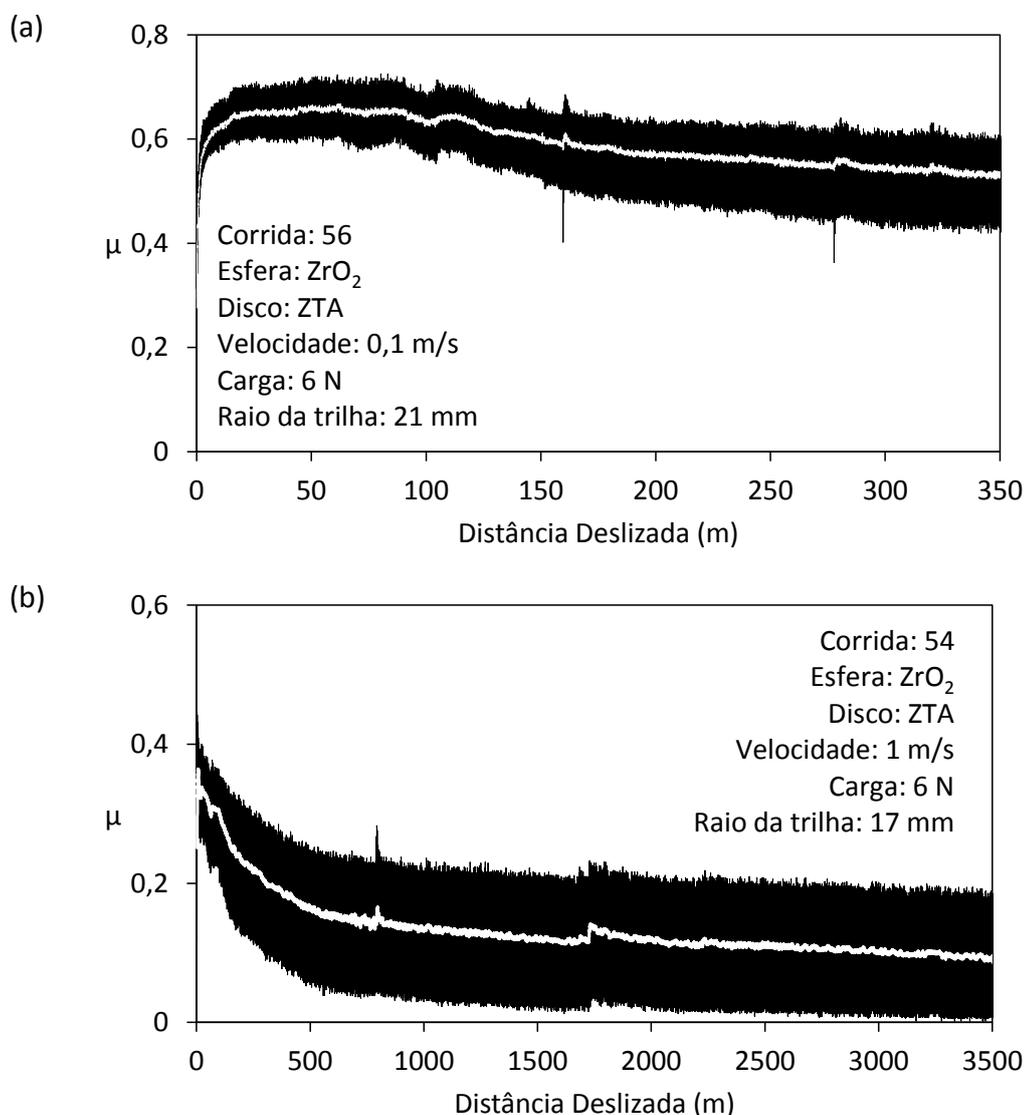


Figura 76 – Curvas de atrito características das diferentes regiões do mapa de coeficiente de atrito (Figura 75). (a) Curva representativas da região A, (b) região B e (c) região C. Continua. Fonte: autor.

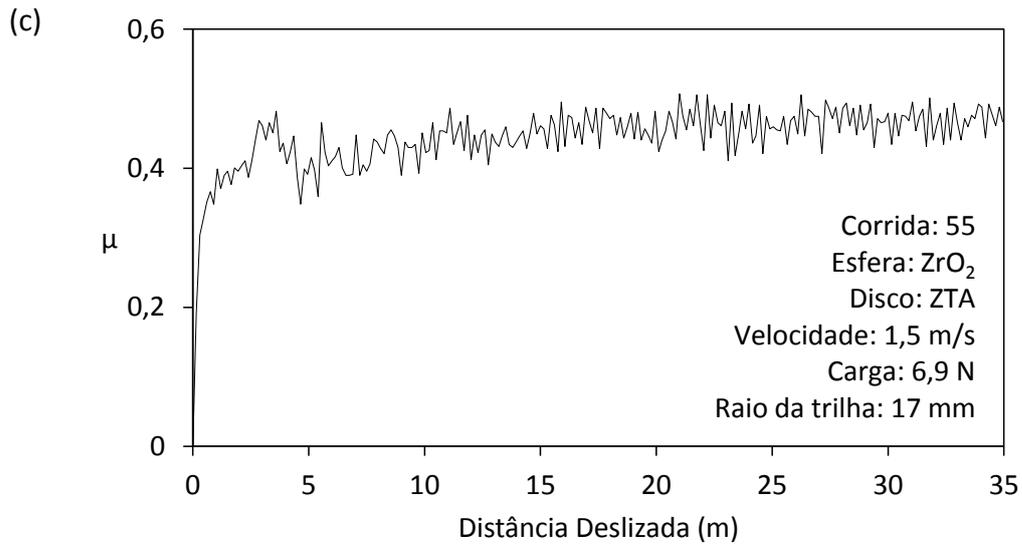


Figura 76 – Continuação. Fonte: autor.

4.2.7.2 Desgaste

O mapa de desgaste da esfera de ZrO₂ em função da carga normal e velocidade de deslizamento é mostrado na Figura 77a. Há uma transição entre regimes de desgaste moderado e severo, delimitados grosseiramente pela linha tracejada. Para carga de 6 N, a transição ocorre entre velocidades de 1,5 e 1,7 m/s, enquanto que para a carga de 6,9 N a transição ocorre em menores velocidades, entre 1 e 1,5 m/s. No regime de desgaste moderado, a taxa de desgaste específica é da ordem de $10^1 \mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, enquanto que no regime de desgaste severo a ordem de grandeza é de 10^6 . Para o disco, Figura 77b, o mapa de desgaste é similar, sendo a taxa de desgaste específica no regime moderado na mesma ordem de grandeza da esfera. No regime severo, entretanto, a taxa é menor que a da esfera ou mesmo negativa (representando ganho de material), devido à transferência de material da esfera para o disco.

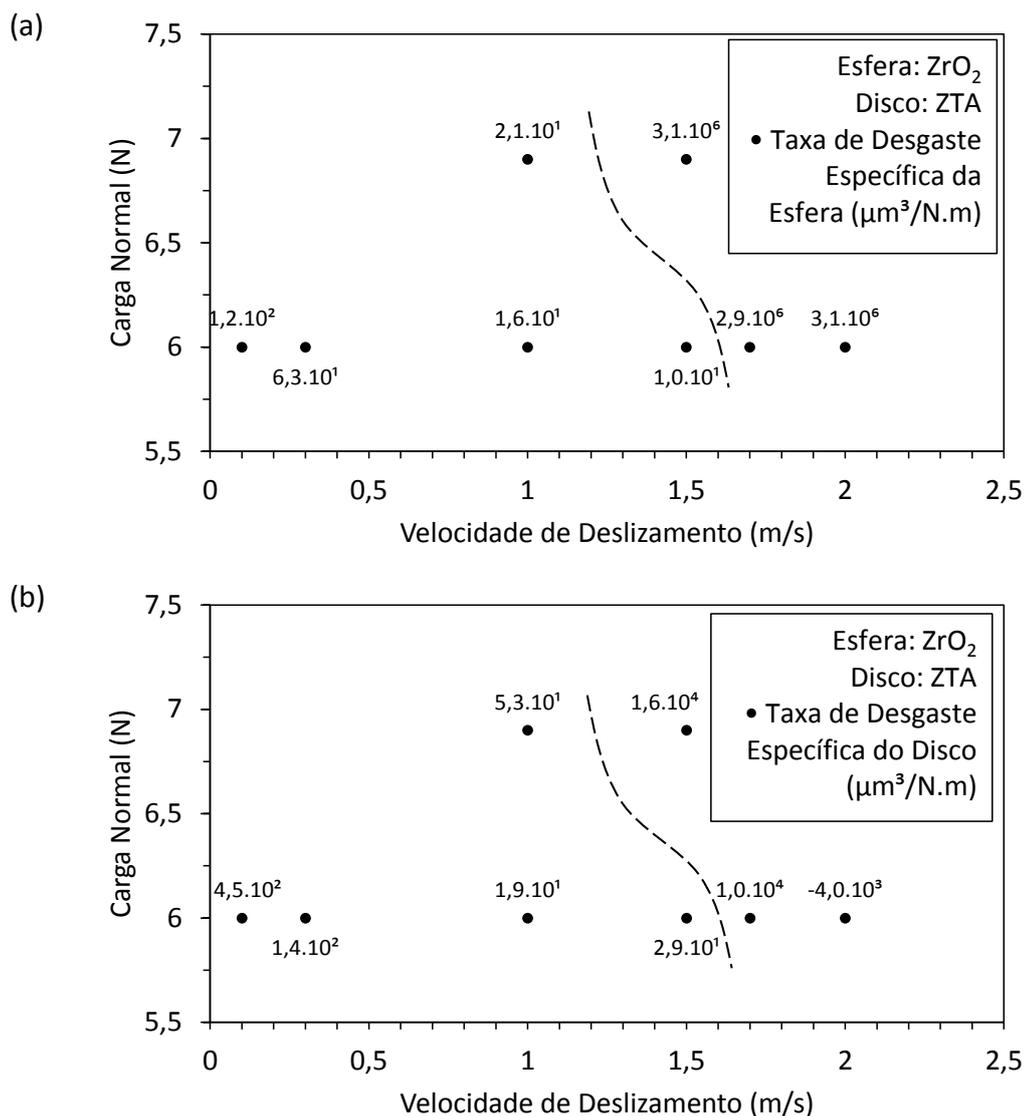


Figura 77 - Mapa de desgaste para o deslizamento de esfera de ZrO_2 contra disco de ZTA em água. Os valores apresentados junto ao ponto de dados é a taxa de desgaste específica em $\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. A linha tracejada delimita, grosseiramente, a transição entre desgaste moderado e severo. (a) Esfera. (b) Disco. Fonte: autor.

No regime de desgaste moderado, a superfície desgastada da esfera apresenta microssulcos, resultado de mecanismo de desgaste mecânico dominado por deformação plástica, similar ao da Figura 72a. O desgaste promoveu um polimento da superfície da esfera, sendo S_q reduzido de $28 \pm 18 \text{ nm}$ para $8 \pm 1 \text{ nm}$. Já na trilha de desgaste do disco de ZTA, partículas de desgaste (formadas por triboerções e que assumem a forma de cilindros de tamanho nanométrico) ficam aprisionadas nos poros da superfície (Figura 78). Uma particularidade para o par ZrO_2 -ZTA em relação ao ZrO_2 - Al_2O_3 é que algumas microtrincas surgem na superfície do disco para o primeiro par, preferencialmente na interface entre os grãos de ZrO_2 e Al_2O_3 . Uma destas microtrincas é apontada pela seta na Figura 78. Ainda assim, a

rugosidade superficial do disco foi diminuída pelo processo de desgaste, sendo S_q reduzido de $95 \pm 37 \text{ nm}$ para $59 \pm 28 \text{ nm}$.

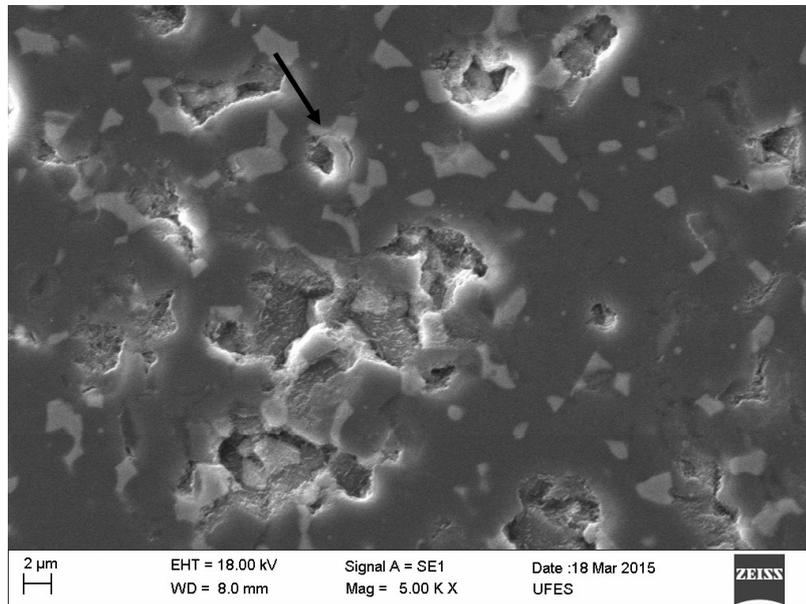


Figura 78 – MEV da trilha de desgaste do disco de ZTA quando deslizando contra esfera de ZrO_2 em regime de desgaste moderado. Fonte: autor.

No regime de desgaste severo observou-se deformação plástica, transferência de material e microfraturas na superfície do disco (Figura 79b). Entretanto, nota-se que não há trincas na superfície desgastada da esfera (Figura 79a), o que pode ser explicado pela menor severidade mecânica de contato uma vez que, para este par, os ensaios foram realizados em menor carga normal, se comparado ao par $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. A rugosidade superficial foi aumentada de forma significativa durante o deslizamento, sendo que S_q passou de $28 \pm 18 \text{ nm}$ para $396 \pm 103 \text{ nm}$ e de $95 \pm 37 \text{ nm}$ para $241 \pm 165 \text{ nm}$, para a esfera e para o disco, respectivamente.

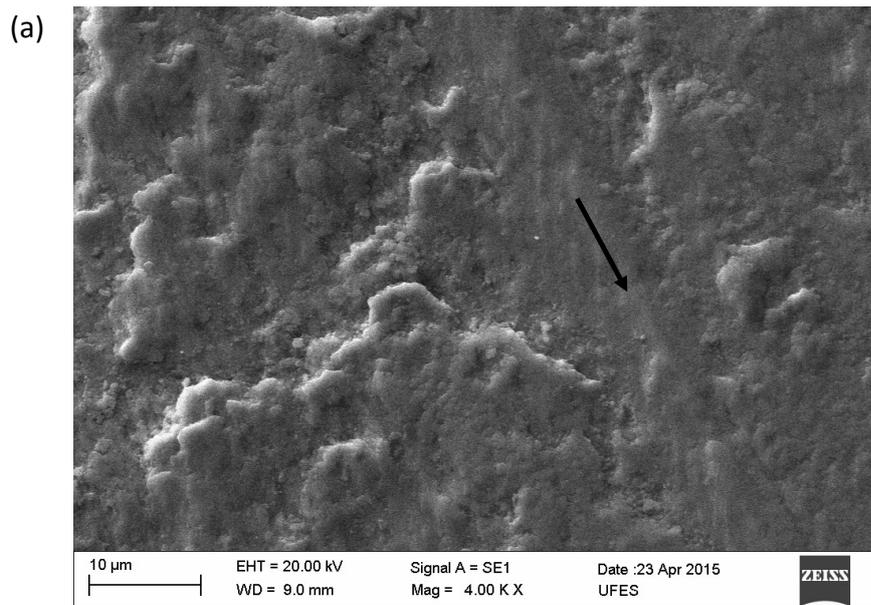


Figura 79 - MEV das superfícies desgastadas da esfera de ZrO_2 e do disco de ZTA quando deslizando em regime de desgaste severo. (a) Esfera. (b) Disco. Continua. Fonte: autor.

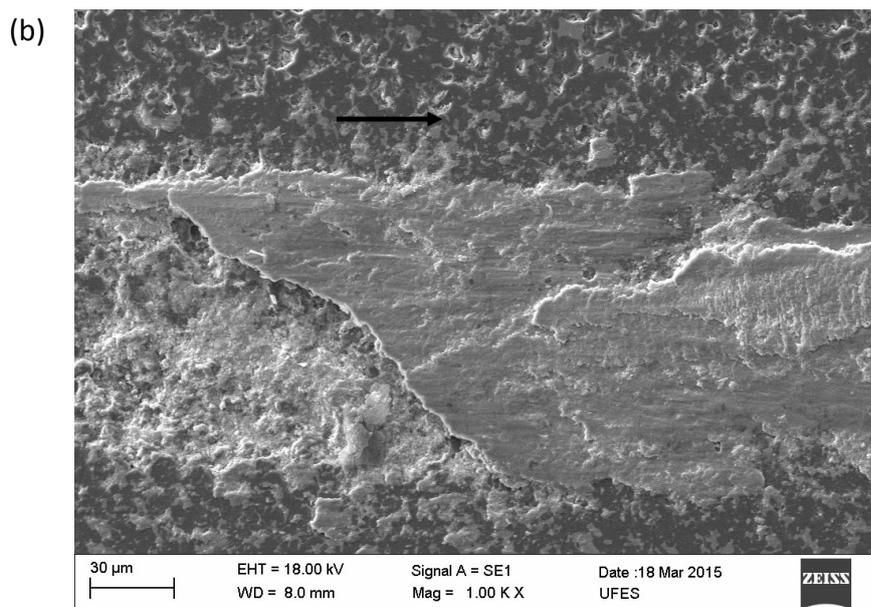


Figura 79 – Continuação. Fonte: autor.

4.2.8 Comparação entre os pares tribológicos

4.2.8.1 Atrito

O pico de coeficiente de atrito inicial (μ_{inicial}) para cada um dos pares tribológicos estudados é apresentado na Figura 80. Nota-se que, quando o disco é de SiC, μ_{inicial} fica em torno de 0,2, independente da esfera utilizada. Já quando o disco era de óxido (Al_2O_3 ou ZTA), μ_{inicial} é maior, aproximadamente 0,4. ANOVA e teste de Tukey para os pares que tiveram réplicas experimentais suficientes para tal ($\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$) foram realizados, sendo os detalhes apresentados no APÊNDICE H. Em suma, exceto para os pares $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, todos são diferentes estatisticamente entre si, para um nível de significância de 5%. O menor μ_{inicial} observado quando o disco era de SiC está provavelmente associado a existência do filme de sílica que recobre toda a superfície deste cerâmico e que oferece boas características de lubrificação limítrofe (XU e KATO, 2000).

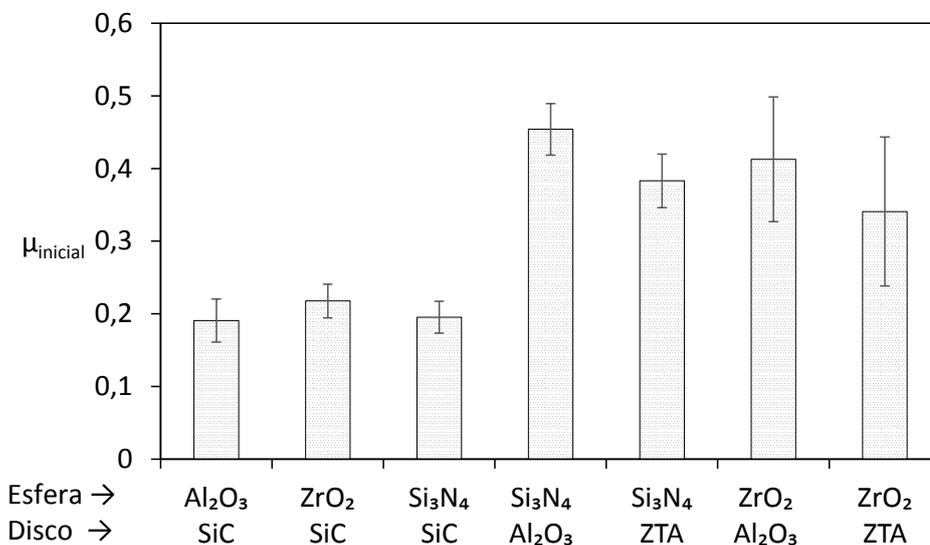


Figura 80 – Coeficiente de atrito inicial (μ_{inicial}) para os diversos pares tribológicos ensaiados. Fonte: autor.

O coeficiente de atrito médio em regime permanente alcançado pelos diversos pares tribológicos estudados é apresentado na Figura 81. Para os pares em que mais de uma condição de carga e velocidade foi estudada, o menor μ observado foi utilizado para comparação. Em todos os pares tribológicos estudados, um baixo valor de coeficiente de atrito ($\mu < 0,1$) foi observado em pelo menos uma condição de carga normal e velocidade de deslizamento. Nos pares onde ambos cerâmicos eram óxidos (Al_2O_3 ou ZTA), μ foi maior que

os demais. Os demais pares, com exceção do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, apresentam μ inferior a 0,01, caracterizando UBCA. Teste estatístico ANOVA para diferença no valor do coeficiente de atrito em regime permanente foi realizado, nos pares onde a quantidade de réplicas foi suficiente para realização da análise ($\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$). As tabelas são mostradas no APÊNDICE I. O único par estatisticamente diferente dos demais é o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, para um nível de significância de 5%.

O fato de pelo menos um dos cerâmicos do par tribológico ser a base de silício (Si_3N_4 ou SiC) ser condicionante para a ocorrência de UBCA sugere que a sílica hidratada, produto da triborreação destes cerâmicos com água, tem papel fundamental no estabelecimento do estado de superlubricidade, tanto promovendo a redução da rugosidade superficial quanto pela ação de lubrificação limítrofe (XU e KATO, 2000).

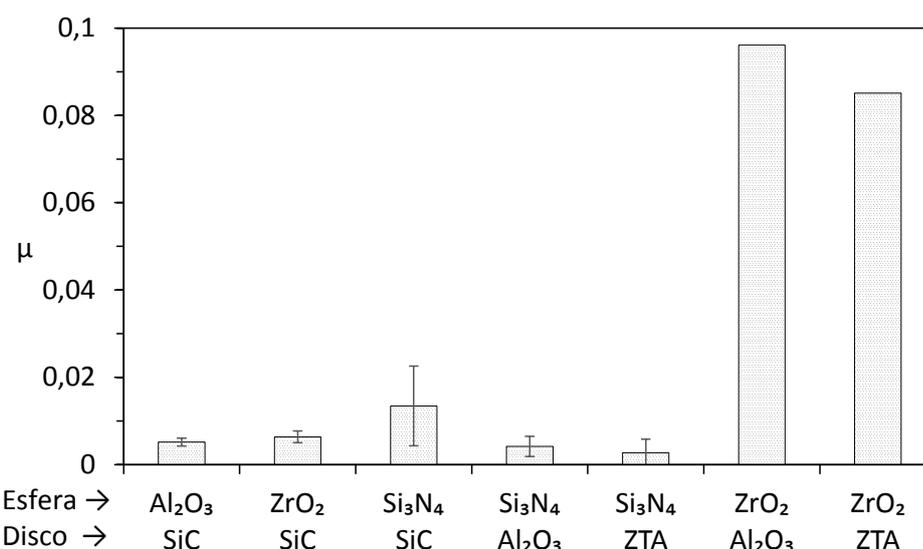


Figura 81 – Coeficiente de atrito em regime permanente (média de 1000 pontos de dados). Condições experimentais: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ - 15,8 N e 1,5 m/s, $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$ – 24,6 N e 1 m/s, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 6 N e 1 m/s, $\text{ZrO}_2\text{-ZTA}$ – 6 N e 1,5 m/s. Fonte: autor.

A comparação da distância deslizada durante o *running-in* para os pares onde houve transição para um regime de superlubricidade é mostrada na Figura 82. Fica evidente do gráfico que o material da esfera foi determinante na duração do *running-in*, pois, quando a esfera era de Si_3N_4 , a distância deslizada foi uma ordem de grandeza menor em relação quando as esferas são de óxidos (Al_2O_3 ou ZrO_2). A diferença entre estes dois grupos deve-se primordialmente aos distintos mecanismos de desgaste, como será discutido a seguir na Seção 4.2.8.2. Detalhes da ANOVA e teste de Tukey para a distância deslizada no *running-in* dos pares tribológicos $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$ são mostrados no

APÊNDICE J. O teste estatístico comprovou que apenas o par ZrO_2 -SiC difere dos demais, para um nível de significância de 5%.

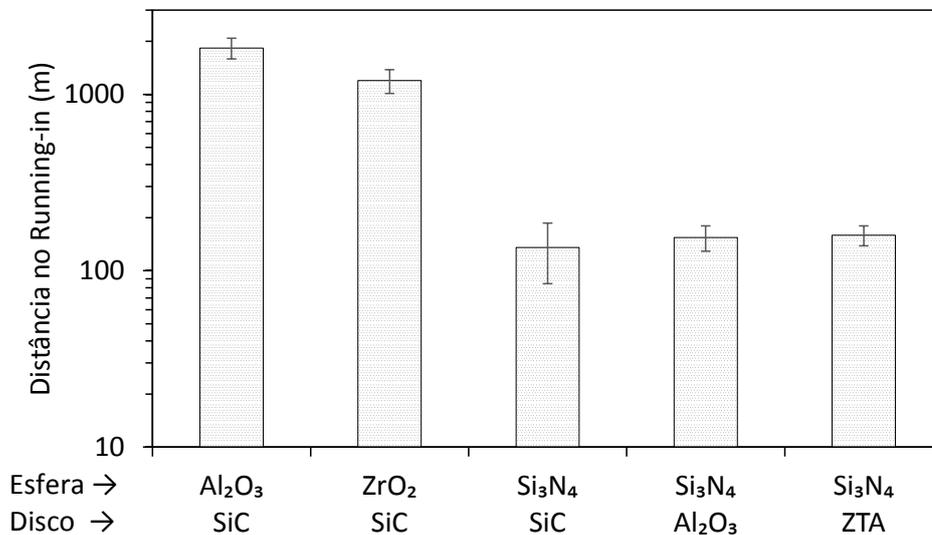


Figura 82 – Distância deslizada no *running-in* para os pares que apresentaram UBCA. Fonte: autor.

4.2.8.2 Desgaste

A comparação entre o volume total desgastado de esferas e discos é mostrada na Figura 83, sendo que para o par Al_2O_3 -SiC, os dados plotados são para o caso de carga normal 15,8 N e velocidade de deslizamento de 1,5 m/s (condição em que ocorreu UBCA), enquanto que para os outros pares os valores são 24,6 N e 1 m/s. Nota-se que a esfera de ZrO_2 quando deslizando contra SiC foi a que menos se desgastou entre todas as outras. Para esfera de Si_3N_4 , o menor volume desgastado ocorreu quando deslizando contra SiC e o maior quando deslizando contra ZTA. ANOVA e teste de Tukey para o volume total desgastado das esferas é apresentado no APÊNDICE K, mostrando que há diferenças estatísticas entre o volume desgastado das esferas para $\alpha=5\%$.

Para os discos, no que se refere ao volume total desgastado, o APÊNDICE L detalha os dados e testes estatísticos realizados. Concordando com o que se observa na Figura 83, apenas não diferem estatisticamente o disco de SiC, quando deslizando contra ZrO_2 , e o disco de ZTA, quando deslizando contra Si_3N_4 , para $\alpha = 5\%$. Em contraste com os demais pares tribológicos, quando Si_3N_4 desliza contra SiC, há um ganho de material no disco

(representado pelo valor negativo). De uma maneira geral, em relação ao volume total desgastado do tribossistema o par Si_3N_4 -SiC teve a melhor performance (menor desgaste).

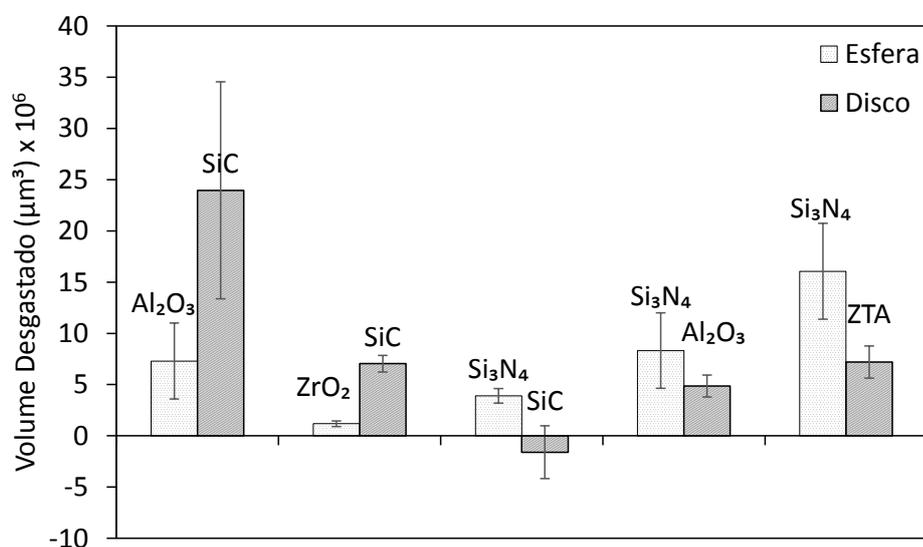


Figura 83 - Volume total desgastado de esferas e discos para os pares que apresentaram UBCA. Para o par Al_2O_3 -SiC apresenta-se a condição de carga normal 15,8 N e velocidade de deslizamento 1,5 m/s. Para os demais pares as condições são 24,6 N e 1 m/s. Fonte: autor.

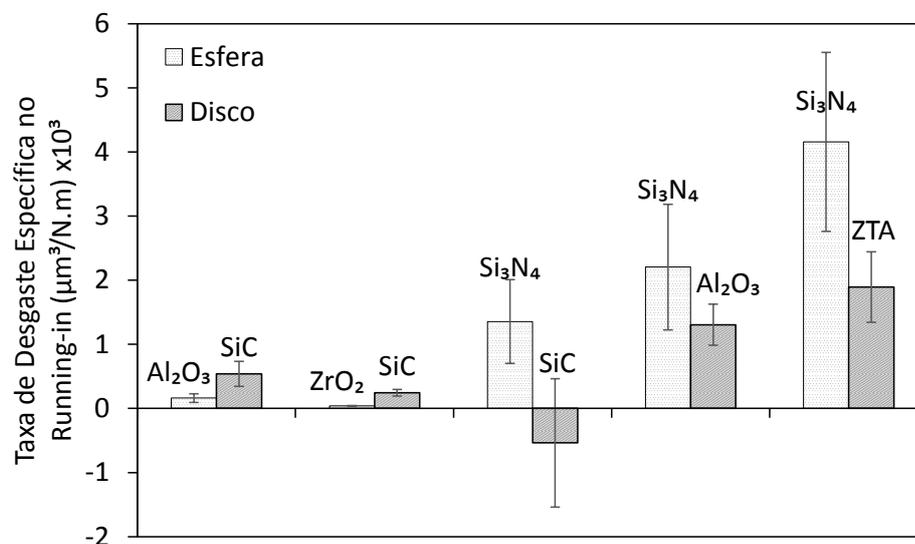


Figura 84 – Taxa de desgaste específica durante o *running-in* de esferas e discos para os pares que apresentaram UBCA. Fonte: autor.

A taxa de desgaste específica média durante o *running-in* para os diversos tribossistemas é apresentada na Figura 84. O APÊNDICE M mostra em detalhes os dados e testes estatísticos para a taxa de desgaste específica das esferas, que foram estatisticamente diferentes para $\alpha = 5\%$, exceto para as esferas de Si_3N_4 quando deslizando contra SiC e Al_2O_3 .

Durante o *running-in*, o mecanismo de desgaste por microrriscaamento e limitado microtrincamento observado nas esferas de óxidos (Al_2O_3 e ZrO_2) resulta em taxas de

desgaste menores que as de Si_3N_4 , onde o mecanismo de desgaste predominante foi triboquímico. Enquanto que na esfera de Al_2O_3 observaram-se trincas intergranulares na superfície desgastada, na de ZrO_2 observou-se apenas microrriscaimento, mecanismo de desgaste menos severo, o que explica a menor taxa de desgaste desta última esfera. O que favorece a ocorrência do mecanismo de desgaste por microrriscaimento na ZrO_2 é possivelmente a maior tenacidade à fratura deste cerâmico em relação ao Al_2O_3 (ver ANEXO D).

Quando a esfera era de Si_3N_4 , a taxa de desgaste específica da mesma dependeu também da severidade do mecanismo de desgaste do disco, sendo a taxa maior da esfera para mecanismos mais severos no disco. No disco de SiC (Figura 57), o mecanismo de desgaste predominante foi triboquímico, com formação de um tribofilme de sílica resultando em ganho de material. Já quando os discos eram de Al_2O_3 ou ZTA, o mecânico dominado por fratura frágil foi possivelmente o maior responsável pela perda de material, sendo mais severo para o disco de ZTA (comparar Figura 59 e Figura 61c). O APÊNDICE N apresenta os dados e testes estatísticos para a taxa de desgaste específica dos discos. Todos foram diferentes estatisticamente entre si, para $\alpha = 5\%$. Quando deslizando contra esferas de Si_3N_4 , o disco de SiC teve menor taxa de desgaste, enquanto que o disco de ZTA apresentou o maior valor.

Em relação à topografia das superfícies, gráficos do valor de S_q antes e após o processo de desgaste são mostrados na Figura 85. Nos pares que apresentaram UBCA observou-se uma diminuição em S_q tanto na esfera quanto no disco devido ao deslizamento, com exceção da esfera do par Al_2O_3 -SiC, que apresentou ligeiro aumento. É importante notar que a única trilha de desgaste do disco onde S_q ficou abaixo de 10 nm foi para o par ZrO_2 -SiC, que é resultado de um tribofilme uniformemente compactado ao longo da trilha de desgaste (Figura 68c e Figura 68d). Para os pares que não apresentaram UBCA (ZrO_2 - Al_2O_3 e ZrO_2 -ZTA), uma redução de S_q ocorreu quando o regime de desgaste foi moderado (m) enquanto que um aumento expressivo ocorreu quando o regime de desgaste foi severo (s). A redução de rugosidade em regimes de desgaste moderados está associada à remoção gradativa dos picos das asperezas mais altas, além do preenchimento dos vales com as partículas de desgaste, que podem ser compactadas no decorrer no processo de deslizamento (ADACHI, KATO e TAKIZAWA, 1996).

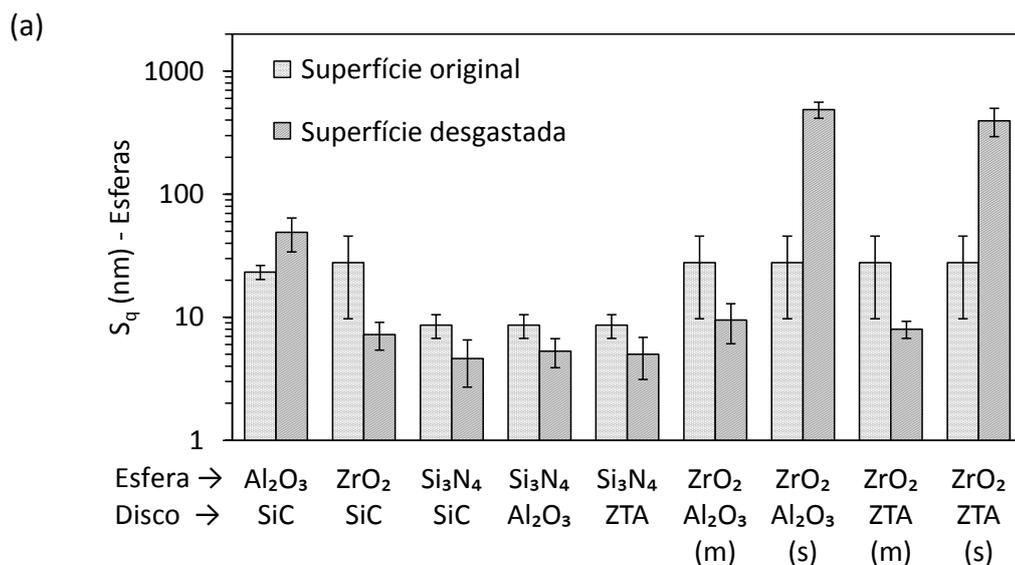


Figura 85 – S_q das superfícies de (a) esferas e (b) discos antes e após o processo de desgaste. As letras entre parêntesis indicam se o regime de desgaste foi moderado (m) ou severo (s). Continua. Fonte: autor.

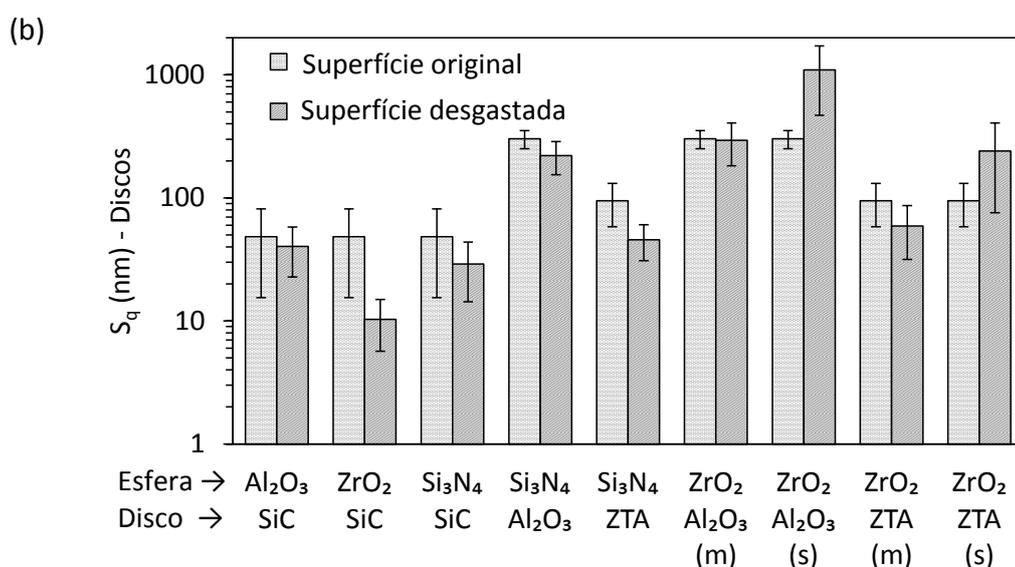


Figura 85 – Continuação. Fonte: autor.

4.2.8.3 Lubrificação

A pressão média de contato no deslizamento dos pares tribológicos que apresentaram UBCA é mostrada na Figura 86. Os testes estatísticos contidos no APÊNDICE O mostram que todos os pares testados são diferentes estatisticamente entre si quanto a pressão média de contato, para um nível de significância de 5%. O par Al₂O₃-SiC não participou do teste

estatístico pela falta de réplicas experimentais, mas parece ter um desempenho inferior aos demais. O par ZrO_2 -SiC teve uma pressão de contato pelo menos duas vezes maior que os demais pares estudados, possivelmente devido à melhor qualidade superficial do tribofilme formado no disco, que é mais homogêneo (ver Figura 68c e Figura 68d) e menos rugoso (Figura 85) se comparado aos outros.

O fato da condição de lubrificação com UBCA ser alcançada em pressões de contato diferentes em função do par tribológico indica que outros fatores além da sustentação hidrodinâmica têm papel fundamental no fenômeno. Como a viscosidade do fluido, geometria do mancal, carga e velocidade são iguais para os diversos pares (exceto para o par Al_2O_3 -SiC), a equação de Reynolds para lubrificação hidrodinâmica (Equação (19)) prevê a mesma pressão média de contato para todos eles, o que de fato não ocorre.

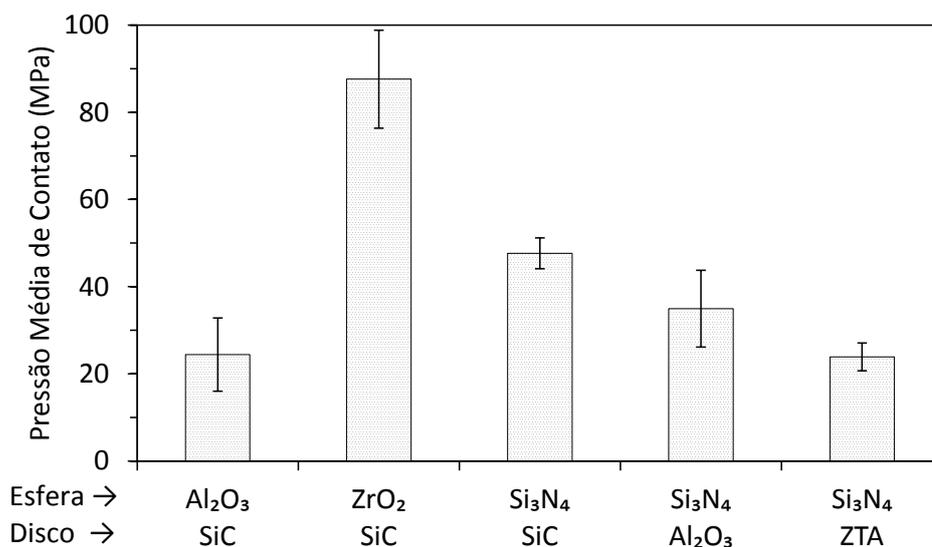


Figura 86 – Pressão média de contato em regime permanente para os pares que apresentaram UBCA em lubrificação com água sob carga normal de 24,6 N e velocidade de deslizamento de 1 m/s. A exceção a esta condição foi o par Al_2O_3 -SiC onde a carga normal foi de 15,8 N e a velocidade de deslizamento foi de 1,5 m/s. Fonte: autor.

Utilizando o modelo de Li (2005), com as Equações (20) a (23) e os dados e cálculos contidos no APÊNDICE P, a capacidade de carga em função da razão λ foi calculada. O resultado para um dos experimentos do par ZrO_2 -SiC é mostrado na Figura 87. O gráfico também mostra uma linha constante que é a carga normal utilizada no experimento. O ponto de interseção entre essas duas curvas determina o ponto de operação do mancal. Para este caso, λ é igual a 2,3.

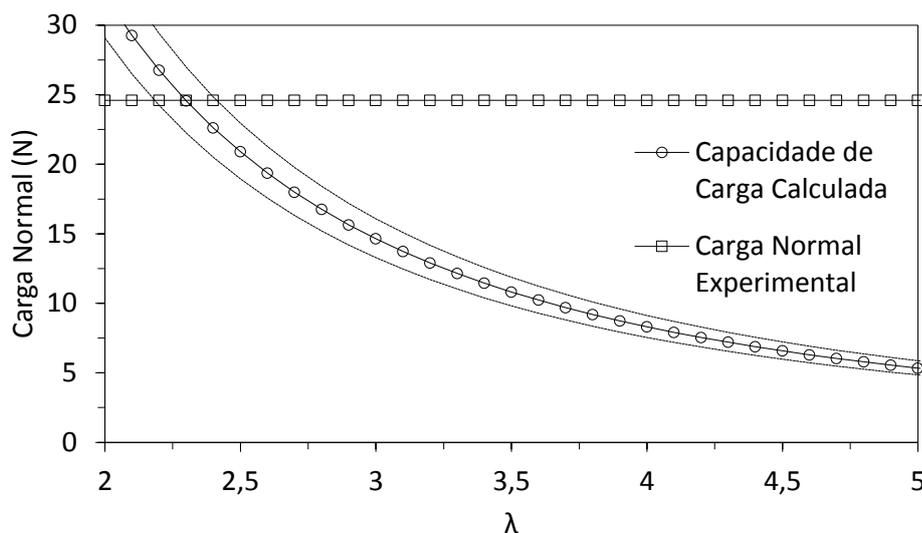


Figura 87 – Curva de capacidade de carga em função de λ para o deslizamento de esfera de ZrO_2 contra disco de SiC em água. Carga normal experimental: 24,6 N, velocidade de deslizamento: 1 m/s, potencial ζ : -21,1 mV, condutividade elétrica específica da água: 4 $\mu S/cm$, comprimento de Debye: 170 nm, $S_{q,e}$: 7 nm, $S_{q,d}$: 11 nm, γ_e : 1,44, γ_d : 2,66, d_e : 0,62946 mm. As linhas pontilhadas foram calculadas com o acúmulo de erros na medição dos diversos parâmetros experimentais, tomando sempre a média mais ou menos o desvio padrão de cada parâmetro. Fonte: autor.

O ponto de operação para cada um dos pares tribológicos que apresentaram UBCA é mostrado na Figura 88. O valor médio de λ situou-se entre 1,8 e 2,6 para todos os tribossistemas, que é a faixa de valores esperada quando o regime de lubrificação é misto (parte hidrodinâmica e parte limítrofe). Tribofilmes de sílica hidratada nas superfícies dos cerâmicos em deslizamento são responsáveis pelas boas propriedades de lubrificação limítrofe (baixa resistência ao cisalhamento) que garantem $\mu < 0,01$ (XU e KATO, 2000).

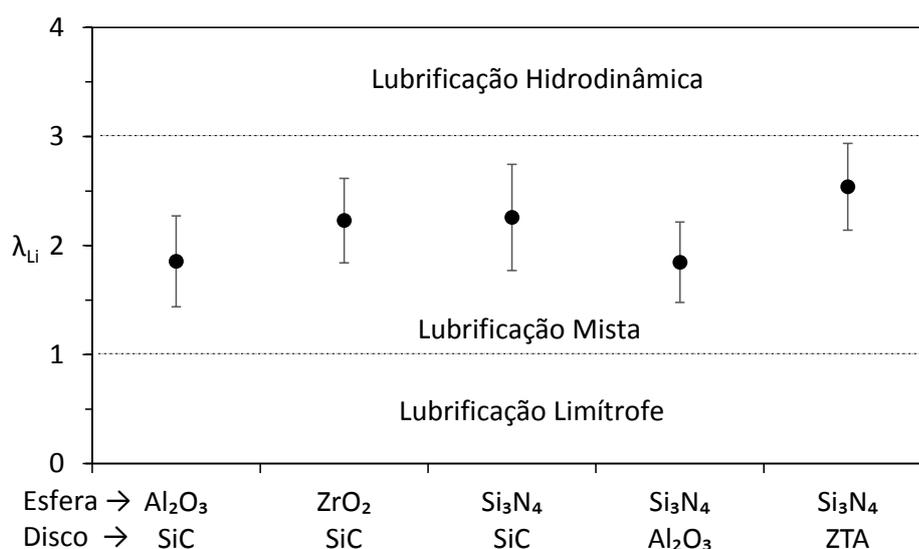


Figura 88 – Razão λ_{Li} para cada um dos pares tribológicos que apresentaram UBCA, calculada com o modelo de Li (2005). O gráfico mostra que todos os pares operam em regime de lubrificação mista. Fonte: autor.

O modelo de Li (2005) estima uma espessura mínima de filme lubrificante ($h_{0,Li}$) maior do que o modelo clássico de Reynolds (h_0), exceto para o par ZrO_2 -SiC, onde não há diferença entre os valores, como mostra a Figura 89. Isso indica que, apesar dos sistemas operarem em regime de lubrificação mista, a frequência de interação entre as asperezas é menor do que a prevista quando o cálculo da espessura mínima é feito utilizando o modelo de Reynolds. Ainda na Figura 89, é interessante notar que a espessura mínima de filme lubrificante (h_0) é de ordem nanométrica devido à baixa viscosidade da água. Nestas dimensões tão reduzidas, forças interfaciais e de superfície e efeitos da rugosidade superficial passam a ter um papel mais importante na condição de lubrificação (BUTT e KAPPL, 2010).

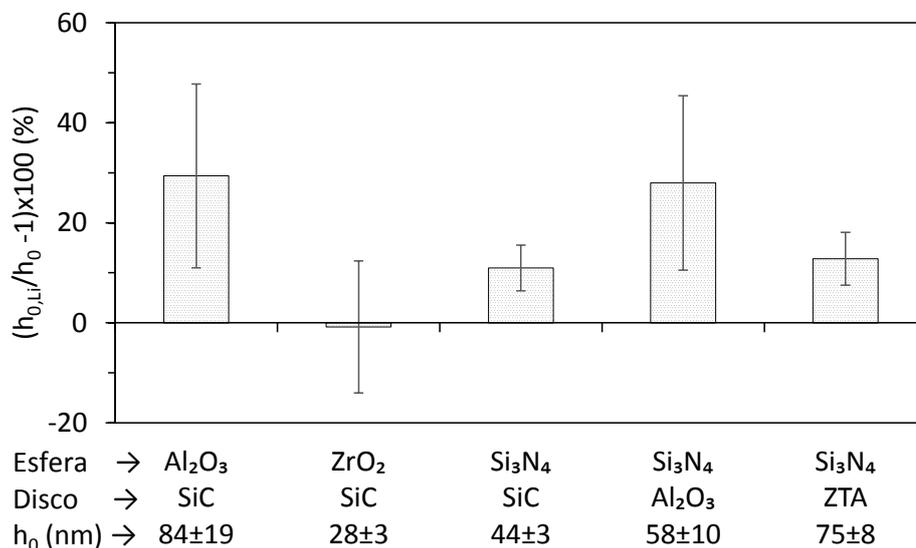


Figura 89 – Acréscimo percentual da estimativa da espessura mínima do filme lubrificante do modelo de Li (2005) em relação ao modelo clássico de lubrificação hidrodinâmica. Fonte: autor.

A contribuição relativa na capacidade de carga de cada um dos fenômenos considerados no modelo de Li (2005) é apresentada na Figura 90. P_2 é a contribuição relativa das forças eletrocinéticas, P_1 é a da contribuição do efeito da rugosidade das superfícies enquanto P_0 foi calculada sem considerar estes dois efeitos, ou seja, considera apenas efeitos hidrodinâmicos. Os cálculos foram realizados mantendo a espessura mínima de filme lubrificante fixa e igual a $h_{0,Li}$. A contribuição das forças eletrocinéticas é menor que 2% para todos os pares, indicando que seu efeito é desprezível neste estudo. Isso ocorre porque o potencial ζ das superfícies é de no máximo 30 mV (em módulo) (ver APÊNDICE P.5), que é um valor relativamente baixo. Diversos estudos (ZHANG e UMEHARA, 1998; WONG, HUANG e MENG, 2003; ZUO, HUANG e SU, 2012) sugerem que um potencial ζ de pelo menos 100

mV é necessário para alterar significativamente a distribuição de pressão do fluido e, conseqüentemente, a capacidade de carga de um mancal em lubrificação com filmes finos (com espessura de até 100 nm). Apesar de no presente trabalho a influência da DCE ser desprezível, é interessante notar que o controle do potencial ζ do tribofilme indica uma maneira de controlar a condição de lubrificação de mancais cerâmicos lubrificadas com água, sendo desejáveis potenciais ζ de maior magnitude. Interações de dupla camada elétrica podem também ser importantes das propriedades de lubrificação limítrofe e no fenômeno de formação de tribofilmes pela agregação de partículas de desgaste nanométricas, efeitos que não estão abordados no presente trabalho.

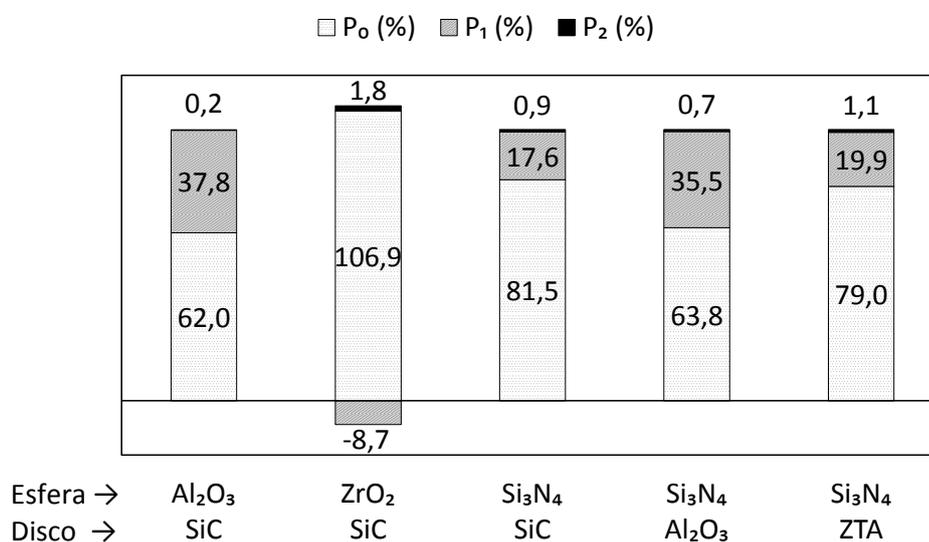


Figura 90 - Contribuição relativa na capacidade de carga de cada um dos fenômenos considerados no modelo de Li (2005). P₂ é a contribuição relativa das forças eletrocinéticas, P₁ é a da contribuição do efeito da topografia superficial enquanto que P₀ foi calculado sem considerar os demais efeitos, ou seja, pelo modelo de Reynolds. Fonte: autor.

A contribuição do efeito das rugosidades das superfícies na capacidade de carga pode chegar a quase 38%, ou ainda ter um efeito contrário, reduzindo-a em 8,7%, no caso do par ZrO₂-SiC. A anisotropia da topografia das superfícies desgastadas foi a razão pela qual a estimativa da capacidade de carga foi aumentada ou reduzida para os diversos pares estudados. Quando a topografia das superfícies é isotrópica, $\gamma \approx 1$, ou com textura transversal ao sentido do deslizamento, $\gamma < 1$, o fluxo de fluido fica restringido neste sentido ($\phi_{xx}^p < 1$), o que aumenta a pressão média no filme resultando em maior capacidade de carga do mancal. Já quando a textura da topografia superficial é longitudinal ao sentido do deslizamento ($\gamma > 1$), o fluxo de fluido é favorecido neste sentido ($\phi_{xx}^p > 1$), diminuindo a pressão média no filme e, conseqüentemente, sua capacidade de carga.

O modelo de Li (2005) apresenta simplificações adotadas para a solução do problema de lubrificação. Considera-se que as limitações mais relevantes, para as condições de operação dos tribossistemas relatadas no presente trabalho, são:

Não consideração do contato entre as asperezas ou deformação elástica das mesmas. Ambos são fenômenos importantes para a faixa de valores de λ observados no presente trabalho (ver Figura 88);

Não consideração do quanto a rugosidade superficial afeta a intensidade das interações de DCE, uma vez que a equação de Poisson-Boltzman é resolvida considerando superfícies perfeitamente lisas. Simulações numéricas preveem que interações eletrostáticas de van der Waals e DCE são alteradas quando se considera as imperfeições da topografia superficial (SUN e WALZ, 2001);

O comprimento de Debye (κ^{-1}) deve ser menor que o dobro da separação entre as superfícies para que não ocorra sobreposição das DCEs (LI, 2005), o que não é uma condição respeitada no presente estudo, uma vez que $\kappa^{-1} = 170 \text{ nm}$ e $h_0 < 100 \text{ nm}$;

Outra simplificação, que tem relação com o tratamento experimental dado ao problema, foi que o potencial ζ das superfícies (ou tribofilmes) foi considerado como o mesmo das superfícies das partículas coloidais que formam a solução. Apesar de se tratar de uma aproximação grosseira à primeira vista, é razoável admitir que os tribofilmes foram formados pela redistribuição e compactação destas partículas eletricamente carregadas nas superfícies cerâmicas, portanto, acredita-se que o valor utilizado nos cálculos seja pelo menos da mesma ordem de grandeza do valor real.

5 CONCLUSÃO

Levando-se em conta os resultados e discussões previamente apresentadas a respeito da tribologia de pares cerâmicos dissimilares no deslizamento em água, concluiu-se que:

Dos sete diferentes pares cerâmicos dissimilares estudados, cinco deles ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZTA}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$) apresentaram, sob determinadas condições, ultrabaixo coeficiente de atrito, que é um estado de superlubricidade. Não havia relatos na literatura sobre a ocorrência do fenômeno para os três últimos pares citados. Em comum, todos apresentam pelo menos um material à base de silício (Si_3N_4 ou SiC), cerâmicos cuja triboquímica em água favorece a formação de tribofilmes de sílica hidratada;

Nos pares onde apenas cerâmicos óxidos deslizavam entre si ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{-ZTA}$) não ocorre UBCA na faixa de cargas e velocidades avaliadas, entretanto ocorrem transições no atrito e desgaste em função da severidade do contato. De uma forma geral, em altas cargas e velocidades o desgaste e o coeficiente de atrito eram altos (aproximadamente 0,5) devido a diversos mecanismos de dissipação de energia e remoção de material atuantes: deformação plástica, transferência, redistribuição e compactação de partículas de desgaste, microtrincamento, emissão de som, etc. Sob cargas e velocidades baixas o suficiente, muitos destes severos mecanismos de desgaste e de dissipação de energia são suprimidos, com conseqüente diminuição do desgaste e de μ , que pode ser tão baixo quanto 0,09;

Quando a severidade de contato foi baixa, permitindo o estabelecimento de baixo ($\approx 0,1$) ou ultrabaixo coeficiente de atrito ($< 0,01$) e moderado regime de desgaste (com taxa de desgaste específica da ordem de $10^3 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$ ou menor), o deslizamento promoveu uma diminuição da rugosidade superficial, tanto pela remoção dos picos das asperezas por processos triboquímicos e/ou mecânicos, quanto pelo preenchimento de vales da topografia com partículas de desgaste. Quando o regime de desgaste foi severo (com taxa de desgaste específica maior que $10^4 \mu\text{m}^3/\text{N.m}$), expressivo aumento da rugosidade ocorreu devido à remoção e redistribuição de grandes partículas de desgaste entre os corpos em deslizamento por processos mecânicos plásticos e frágeis;

A verificação experimental do modelo de lubrificação proposto por Li (2005) para os pares tribológicos que apresentaram UBCA mostrou que a sustentação hidrodinâmica promovida pelo filme lubrificante foi significativamente afetada pela topografia superficial (positiva ou negativamente, dependendo do caso), o que é de se esperar quando a distância média de separação entre as superfícies é muito pequena, na ordem nanométrica. Em contraste, forças eletrocinéticas de dupla camada elétrica foram desprezíveis na contribuição para a sustentação hidrodinâmica do filme lubrificante devido ao relativamente baixo potencial ζ das superfícies, mas podem ser importantes nas propriedades de lubrificação limítrofe assim como no fenômeno de formação dos tribofilmes;

O regime de lubrificação de todos os pares tribológicos que apresentaram UBCA é misto (parte hidrodinâmico, parte limítrofe). O estabelecimento de $\mu < 0,01$, mesmo neste regime de lubrificação, onde algum contato de asperezas ocorre, indica que os tribofilmes (formados principalmente por sílica hidratada) têm importantes propriedades de lubrificação limítrofe (baixa resistência ao cisalhamento);

No quesito pressão média de contato, o par ZrO_2 -SiC foi superior, com valor médio pelo menos duas vezes maior que os demais, mantendo ainda um estado de superlubricidade. A maior homogeneidade ao longo da trilha de desgaste e menor rugosidade do tribofilme no disco de SiC explica a melhor performance deste par.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nas experiências do presente trabalho, sugestões para trabalhos futuros são:

Estudar os mecanismos fundamentais das causas do baixo atrito promovido pelos tribofilmes formados durante o deslizamento de cerâmicos em água. Por exemplo, determinando propriedades dos tribofilmes: físicas (ex. forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e adsorção), químicas (ex. composição, cinética de reações triboquímicas), topográficas (ex. nanorugosidade) e mecânicas (ex. nanodureza e módulo de elasticidade), e sua relação com os mecanismos de dissipação de energia do atrito;

Verificar um modelo de lubrificação mista que incorpore efeitos da topografia superficial como, por exemplo, os modelos de Persson (2010) ou Larsson (2009);

Investigar, experimentalmente, a influência da adição de sílica coloidal com diferentes modificações da carga superficial (um exemplo é encontrado no trabalho de Pham, Fullston e Sagoe-Crentsil (2007)) na espessura do filme lubrificante e, portanto, no regime de lubrificação, e nas propriedades de lubrificação limítrofe dos tribofilmes.

7 REFERÊNCIAS

ADACHI, K.; KATO, K.; CHEN, N. Wear map of ceramics. **Wear**, v. 203-204, p. 291-301, 1997. ISSN 0043-1648.

ADACHI, K.; KATO, K.; TAKIZAWA, R. Smoothing effect of the third body compaction on alumina surface in sliding contact. In: DOWSON, D. **Tribology Series**. [S.l.]: Elsevier, v. 31, 1996. p. 585–596.

ADEWOYE, O. O.; PAGE, T. F. Electron microscopy study of surface and subsurface friction damage in single-crystal SiC. **Wear**, Lausanne, v. 73, n. 1, p. 247-260, 1981.

ANDERSON, P. Water-lubricated pin-on-disc tests with ceramics. **Wear**, v. 154, p. 37-47, 1992.

ANDERSON, P.; LINTULA, P. Load-carrying capability of water-lubricated ceramic journal bearings. **Tribology International**, v. 27, n. 5, p. 315-321, 1994. ISSN 0301-679X.

ANDRADE, R. M. D. **Análise experimental da redução de arrasto em soluções com polímeros rígidos e flexíveis em uma geometria rotativa desde os primeiros instantes do escoamento turbulento**. Vitória: Dissertação de Mestrado, 2013.

ASTM B311-13. **Standard Test Method for Density of Powder Metallurgy (PM) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity**. ASTM International. West Conshohocken. 2013.

ASTM C1327-08. **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**. ASTM International. West Conshohocken, p. 8. 2008.

ASTM G40-13. **Standard Terminology Relating to Wear and Erosion**. ASTM International. West Conshohocken. 2013.

ASTM G99-05. **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus**. ASTM International. West Conshohocken. 2010.

ATLAS COPCO. Atlas Copco. **Atlas Copco**, 2011. Disponível em: <www.atlascopco.com/useyourenergytwiceus/energyintheindustry/whyisenergyimportant/>. Acesso em: 26 Junho 2015.

BALARINI JR, R.; STREY, N. F.; SCANDIAN, C. Ultra-low friction coefficient in the sliding of Si₃N₄-Al₂O₃ in water: ab initio study of running-in. **Proceedings of the Second International Brazilian Conference on Tribology**, Foz do Iguaçu, Novembro 2014.

BALARINI JR., R. **Ultra baixo coeficiente de atrito no deslizamento de Si₃N₄-Al₂O₃ em água: Estudo ab initio do running-in**. Vitória: Dissertação de Mestrado, 2013.

BERGNA, H. E. (Ed.). **The Colloid Chemistry of Silica**. 1ª. ed. Washington: American Chemical Society, 1994.

BIALKOWSKI, S. E. **Carbon Dioxide - Carbonic Acid Equilibrium**, 2004. Disponível em: <ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/Carbonate/CO2>. Acesso em: 13 Maio 2015.

BLAU, P. **Friction Science and Technology: From Concepts to Applications**. 2ª. ed. Boca Raton: CRC Press , v. 1, 2008.

BLAU, P. Embedding wear models into friction models. **Tribology Letters**, v. 34, p. 75-79, 2009.

BORGES, F. ; TACHIBANA, W.. A evolução da preocupação ambiental e seus reflexos no ambiente dos negócios: uma abordagem histórica. **XXV Encontro Nac. de Eng. de Produção**, Porto Alegre, p. 5235-5242, 2005.

BUTT, H.-J.; KAPPL,. **Surface and Interfacial Forces**. ISBN: 978-3-527-40849-8. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

CALLISTER, D. J.; RETHWISCH,. **Materials science and engineering: an introduction**. 8ª. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

CARTER, C. B.; NORTON, G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2ª. ed. Nova Iorque: Springer, 2013.

CHAPLIN, M. **Water Structure and Science**, 2012. Disponível em: <www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science>. Acesso em: 13 Maio 2015.

CHEN, M.; KATO, K.; ADACHI, K. Friction and wear of self-mated SiC and Si₃N₄ sliding in water. **Wear**, v. 250, p. 246–255, 2001. ISSN 0043-1648.

CHEN, M.; KATO, K.; ADACHI, K. The difference in running-in period and friction coefficient between self-mated Si₃N₄ and SiC under water lubrication. **Tribology Letters**, v. 11, n. 1, p. 23-28, 2001. ISSN 1023-8883.

CHEN, M.; KATO, K.; ADACHI, K. The comparisons of sliding speed and normal load effect on friction coefficients of self-mated Si₃N₄ and SiC under water lubrication. **Tribology International**, v. 35, p. 129-135, 2002. ISSN 0301-679X.

COORSTEK. **Coorstek: Ceramic Material Property Chart**, 2015. Disponível em: <www.coorstek.com/resource-library/library/8510-1042_ceramic_material_properties.pdf>. Acesso em: 2 Março 2015.

DANTE, R. C.; KAJDAS, C. K. A review and a fundamental theory of silicon nitride tribochemistry. **Wear**, v. 288, p. 27-38, 2012.

DE AZA, A. H. et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**, v. 23, p. 937–945, 2002.

DIGITAL Surf Surface Intelligence, 2006. Disponível em: <www.digitalsurf.com/en/guidefiltrationtechniques.html>. Acesso em: 30 Abril 2015.

DOBROVINSKAYA, E. R.; LYTVYNOV, A.; PISHCHIK,. **Sapphire: Material, Manufacturing, Applications**. Nova Iorque: Springer, 2009.

DOWSON, D. **History of Tribology**. 2ª. ed. Londres: Professional Engineering Publishing, 1998.

ERDEMIR, A.; MARTIN, -M. (Eds.). **Superlubricity**. 78-0-444-52772-1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2007.

FERREIRA , ; YOSHIMURA, H. N.; SINATORA, A. Ultra-low friction coefficient in alumina–silicon nitride pair lubricated with water. **Wear**, v. 296, p. 656–659, 2012. ISSN 0043-1648.

- FISCHER, T. E. Tribochemistry of ceramics: science and applications. **New Directions in Tribology**, p. 211-215, 1997.
- FISCHER, T. E. et al. Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics. **Wear**, v. 245, p. 53–60, 2000.
- FISCHER, T. E.; MULLINS, W. M. Relation Between Surface Chemistry and Tribology of Ceramics. In: JAHANMIR, S. **Friction and wear of Ceramics**. 1^a. ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1994. Cap. 3, p. 51-60.
- FISCHER, T. E.; TOMIZAWA, . Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride. **Wear**, v. 105, p. 29-45, 1985. ISSN 0043-1648.
- FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introduction to Fluid Mechanics**. 6^a. ed. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc., 2004.
- GATES, R. S.; HSU, M. Tribochemistry between water and Si₃N₄ and SiC: Induction time analysis. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 399-407, Outubro 2004.
- HAMPSHIRE, . Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 24, n. 1, p. 43-50, Setembro 2007. ISSN 1734-8412.
- HENDERSON, M. A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. **Surface Science Reports**, v. 46, p. 1-308, 2002.
- HOLMNERG, K.; ERDEMIR, A. Global Impact of Friction on Energy Use in Transportation and Industry. **Proceedings of the Second International Brazilian Conference on Tribology - Tribobr 2014**, Foz do Iguaçu, Novembro 2014.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**. Londres: Edward Arnold, 1992.
- ILIER, R. K. **The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. New York/Chichester/Brisbane/Toronto: Wiley-Interscience, 1979.
- IZHEVSKYI, V. A. et al. Review article: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 297, p. 4-13, Março 2000. ISSN 0366-6913.
- JAHANMIR, S.; OZMEN, Y.; IVES, L. K. Water lubrication of silicon nitride in sliding. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 409-417, Outubro 2004.
- JIANG, D. Recent progresses in the phenomenological description for the indentation size effect in microhardness testing of brittle ceramics. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 1, n. 1, p. 38-49, 2012.
- JORDI, L.; ILIEV, C.; FISCHER, T. E. Lubrication of silicon nitride and silicon carbide by water: Running in, wear and operation of sliding bearings. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 367-376, Outubro 2004. ISSN 1023-8883.
- JOST, H. P. Tribology - Origin and Future. **Wear**, v. 136, p. 1-17, 1990.
- JOST, P. Tribology: How the word was coined 40 years ago. **Tribology and Lubrication Technology**, v. 3, p. 24-29, Março 2006.
- KATO, K. Tribology of Ceramics. **Wear**, v. 136, p. 117-133, 1990.

KATO, K.; ADACHI, K. Wear Mechanisms. In: BUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook: Principles of Tribology**. 1ª. ed. Boca Ration: CRC Press, v. 1, 2000. Cap. 7, p. 273-300.

LANGE, F. F. Transformation toughening. Part 4: Fabrication, fracture toughness and strength of Al₂O₃-ZrO₂ composites. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 1, p. 247-254, 1982. ISSN ISSN 1573-4803.

LARSSON, R. Modelling the effect of surface roughness on lubrication in all regimes. **Tribology International**, v. 42, n. 4, p. 512-516, 2009. ISSN ISSN: 0301-679X.

LI, W.-L. Effects of electrodouble layer (EDL) and surface roughness on lubrication theory. **Tribology Letters**, v. 20, p. 53-61, Setembro 2005.

LI, W.-L. Effects of Electrodouble Layer (EDL) and Surface Roughness on Lubrication Theory ERRATUM. **Tribology Letters**, v. 30, p. 81-82, 2008.

LI, W.-L.; CHIEN, W.-T. Parameters for roughness pattern and directionality. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 547-551, Outubro 2004.

LUDEMA, K. C. Friction. In: BUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook: Principles of Tribology**. Boca Raton: CRC Press, v. 1, 2000. Cap. 5, p. 205-233.

MACEA CERÂMICA TÉCNICA. **Macea Cerâmica Técnica: Materiais**. Disponível em: <www.macea.com.br/materiais>. Acesso em: 15 abril 2015.

MATSUDA, M.; KATO, ; HASHIMOTO,. Friction and Wear Properties of Silicon Carbide in Water from Different Sources. **Tribology Letters**, v. 43, p. 33-41, Abril 2011.

MATWEB: Material Property Data. **MatWeb Material Property Data**, 1996. Disponível em: <www.matweb.com>. Acesso em: 10 Fevereiro 2015.

MCCOLM, I. J. **Ceramic Hardness**. New York: Plenum Press, 1990.

NESS, J. N.; PAGE, T. F. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 4, p. 1377-1397, Abril 1986. ISSN ISSN 1573-4803.

NETTLESHIP, ; STEVENS,. Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) - A Review. **International Journal of High Technology Ceramics**, v. 3, n. 1, p. 1-32, 1987. ISSN ISSN: 0955-2219.

OIL-FREE Compressor : DigInfo. [S.l.]: DigInfo TV. 2008.

OLIVEIRA, R. P. D. et al. Effect of pH on wear and friction of silicon nitride sliding against alumina in water. **Tribology International**, v. 90, p. 356-361, 2015. ISSN 0301-679X.

PATIR, N.; CHENG, H. S. Aplication of average flow model to lubrication between rough sliding surfaces. **Journal of Lubrication Technology**, v. 101, p. 220-230, Abril 1979.

PERSSON, B. N. J. Fluid dynamics at the interface between contacting elastic solids with randomly rough surfaces. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 26, p. 265004, 2010. ISSN ISSN: 0953-8984.

PHAM, K. N.; FULLSTON, D.; SAGOE-CRENTSIL, K. Surface charge modification of nano-sized silica colloid. **Australian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 9, p. 662-666, 2007. ISSN ISSN: 0004-9425.

SASAKI, S. The effects of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride. **Wear**, v. 134, p. 185-200, 1989.

SHAKHASHIRI, B. Z. Chemical of the Week: Ammonia. **Scifun.org**, 2009. Disponível em: <www.scifun.org/CHEMWEEK/PDF/Ammonia.pdf>. Acesso em: 15 Abril 2015.

SHUKLA, ; SEAL,. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. **International Materials Reviews**, v. 50, n. 1, p. 45-64, Fevereiro 2005. ISSN ISSN: 1743-2804.

STACHOWIAK, ; BATCHELOR,. **Engineering Tribology**. 1ª. ed. [S.l.]: Elsevier, 2000.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W.; STACHOWIAK, G. B. **Experimental Methods in Tribology**. 1ª. ed. Amsterdam, Holanda: ELSEVIER B.V., 2004.

SUN , ; WALZ, J.. A Model for Calculating Electrostatic Interactions between Colloidal Particles of Arbitrary Surface Topology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 234, p. 90-105, 2001. ISSN 0021-9797.

TOMIZAWA, H.; FISCHER, T. E. Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water: hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear. **ASLE Transactions**, v. 30, n. 1, p. 41-46, 1987.

TOMIZAWA, H.; FISCHER, T. E. Friction and Wear of Silicon Nitride and Silicon Carbide in Water: Hydrodynamic Lubrication at Low Sliding Speed Obtained by Tribochemical Wear. **ASLE Transactions**, v. 30, n. 1, p. 41-46, 1987.

WANG, ; KATO, K.; ADACHI, K. The critical condition for the transition from HL to ML in water-lubricated SiC. **Tribology Letters**, v. 16, n. 4, p. 253-258, Maio 2004.

WANG, ; STEVENS, R. Review: Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 3421-3440, 1989.

WONG, H.-C.; UMEHARA, ; KATO, K. Frictional characteristics of ceramics under water-lubricated conditions. **Tribology Letters**, v. 5, p. 303-308, 1998.

WONG, P. L.; HUANG, P.; MENG, Y. The effect of the electric double layer on a very thin water lubricating film. **Tribology Letters**, v. 14, n. 3, p. 197-203, Abril 2003. ISSN 1023-8883.

WWW.RANDOM.ORG. **RANDOM.ORG**, 1998. Disponível em: <www.random.org>. Acesso em: 1 Julho 2014.

XU, J.; KATO, K. Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction. **Wear**, v. 245, p. 61-75, 2000. ISSN 0043-1648.

XU, J.; KATO, K.; HIRAYAMA,. The transition of wear mode during the running-in process of silicon nitride sliding in water. **wear** , v. 205 , p. 55-63, 1997. ISSN 0043-1648.

ZHANG, B.; UMEHARA, N. Hydrodynamic lubrication theory considering electro double layer for very thin water film lubrication of ceramics. **JSME International Journal: Series C**, v. 41, n. 2, p. 285-290, 1998.

ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and Wear of Materials**. New York: Elsevier, 1987.

ZUO, ; HUANG, P.; SU, F. Theory analysis of asymmetrical electric double layer effects on thin film lubrication. **Tribology International**, v. 49, p. 67-74, 2012. ISSN 0301-679X.

ANEXO A – DEFINIÇÕES E FÓRMULAS DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE TOPOGRAFIA SUPERFICIAL

Tabela 11 - Parâmetros de Topografia Superficial

Descrição do Parâmetro	Equação
Desvio quadrático médio da distribuição de amplitudes	$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{M-1} \eta^2(x_i, y_j)} \quad (34)$
Assimetria da distribuição de amplitudes	$S_{sk} = \frac{1}{MNS_q^3} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{M-1} \eta^3(x_i, y_j) \quad (35)$
Curtose da distribuição de amplitudes	$S_{ku} = \frac{1}{MNS_q^4} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{M-1} \eta^4(x_i, y_j) \quad (36)$
Mapa de autocorrelação	$ACF(\tau_i, \tau_j) = \frac{1}{(M-i)(N-j)} \sum_{l=1}^{N-j} \sum_{k=1}^{M-i} \eta(x_k, y_k) \eta(x_{k+i}, y_{l+j})$ <p style="text-align: center;"> $i = 0, 1, \dots, m < M; j = 0, 1, \dots, n < N;$ $\tau_i = i\Delta x; \tau_j = j\Delta y$ </p> <p style="text-align: right;">(37)</p>

Nota: $\eta(x_i, y_j)$ é a distribuição de amplitudes da topografia superficial, M é a quantidade de pontos experimentais (amplitude em um dado ponto) ao longo de x , N é a quantidade de pontos experimentais ao longo de y , $\tau_{i,j}$ são as coordenadas do mapa de autocorrelação referentes às direções x e y , respectivamente.

ANEXO B – EQUAÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DOS *FLOW FACTORS*

$$\phi_{xx}^p = 1 + g_x \left(\frac{\sigma}{h}\right)^2 - f_x^2 \left(\frac{\sigma}{h}\right)^2 \left[\left(\frac{\sigma_2}{h}\right)^2 \Phi_2 + \left(\frac{\sigma_1}{h}\right)^2 \Phi_1 \right] \quad (38)$$

$$\phi_{xx}^s = -f_x \left(\frac{\sigma}{h}\right) \left[\left(\frac{\sigma_2}{h}\right)^2 \Phi_2 - \left(\frac{\sigma_1}{h}\right)^2 \Phi_1 \right] \quad (39)$$

$$\Phi_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1 - \gamma_i}{1 + \gamma_i} \right) \cos 2\theta_i \quad (40)$$

$$f_x = 6 - \frac{A_1}{A_0} \quad (41)$$

$$g_x = 15 - \frac{6A_1}{A_0} - \frac{A_2 A_0 - 2A_1^2}{2A_0^2} \quad (42)$$

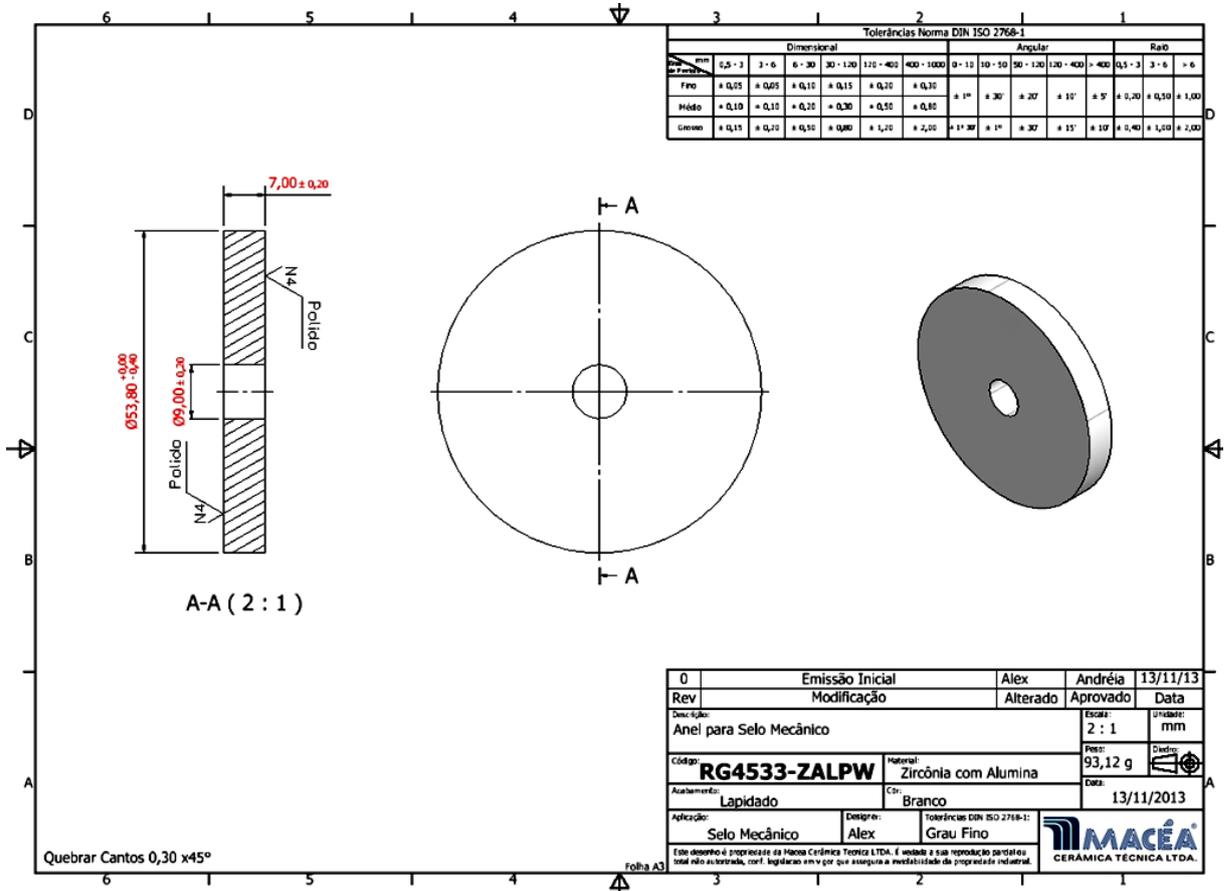
$$A_0 = 1 + \frac{12\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \zeta^2}{\lambda_c h^2 \eta} \left[1 - \frac{2 \cosh(\kappa h) - 1}{\kappa h \sinh(\kappa h)} \right] \quad (43)$$

$$A_1 = 3 + \frac{12\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \zeta^2}{\lambda_c h^2 \eta} \left[1 - 2 \frac{\cosh(\kappa h) - 1}{\sinh^2(\kappa h)} \right] \quad (44)$$

$$A_2 = 6 + \frac{24\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \zeta^2}{\lambda_c h^2 \eta} \left\{ \frac{\kappa h [\cosh(\kappa h) - 1]^2}{\sinh^3(\kappa h)} \right\} \quad (45)$$

Onde ϕ_{xx}^p é o *flow factor* de pressão, ϕ_{xx}^s é o *flow factor* de cisalhamento, h é a espessura do filme lubrificante, σ é a desvio quadrático médio composto das amplitudes da topografia das superfícies ($\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$), ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo ($8,85419 \times 10^{-12} A.s.V^{-1}.m^{-1}$), ε é a permissividade dielétrica relativa da solução (igual a 78,5 para a água), ζ é o potencial zeta, λ_c é a condutividade elétrica específica da solução, κ é o inverso do comprimento de Debye e η é a viscosidade dinâmica do fluido.

ANEXO C – DIMENSÕES E TOLERÂNCIAS DOS DISCOS



Fonte: Macéa Cerâmica Técnica Ltda (fabricante).

ANEXO D – PROPRIEDADES DOS MATERIAIS FORNECIDAS PELOS FABRICANTES

Tabela 12. Propriedades dos materiais fornecidas pelos fabricantes

G	F	M	Cor	ρ (g/cm ³)	Dureza	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	E (GPa)	RP	CT (W/mK)	TG (μ m)
		Al ₂ O ₃	Marfim	3,9	HV _{5,6} 2039	4 - 5*	390	0,22*	28	-
Disco	Macéa	ZTA	Branco	4,1	HV _{5,6} 1683	5 - 6*	350	0,30*	19	-
		SiC	Cinza	3,01	HV _{5,6} 2039	4*	430	0,20*	71,2	-
		Al ₂ O ₃	Marfim	3,90	HK ₁ 1440	4 - 5	370	0,22	30	6
Esfera	Coorstek	ZrO ₂	Marfim	6,02	HK ₁ 1300	13	210	0,30	2,2	1
		Si ₃ N ₄	Cinza	3,21	HK ₁ 1600	6,5	310	0,27	34	-

Notas: Os valores com * foram retirados da tabela de propriedades de cerâmicos da Coorstek (COORSTEK, 2015). G: geometria, F: fabricante, M: material, ρ : densidade, E: Módulo de Young, RP: razão de Poisson, CT: condutividade térmica, TG: tamanho de grão.

APÊNDICE A – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

A massa de cada uma das amostras foi medida em ar ambiente com temperatura controlada (25 ± 1 °C) utilizando-se uma balança analítica SARTORIUS CP225D, com resolução de 0,01 mg e reprodutibilidade de 0,02 mg (na faixa de massas mensuradas). Para as esferas, exceto para a única esfera de Al_2O_3 , a massa conjunta de cinco esferas foi medida. Esta massa é chamada massa seca (m_A). Antes de cada uma das medições, as amostras foram limpas com água e detergente neutro, depois com álcool etílico e em seguida foram secas com jato de ar a temperatura ambiente. Foram feitas três réplicas para cada amostra (ou conjunto de amostras, no caso das esferas) e a sequência de ensaios seguiu uma ordem aleatória (sequência de números aleatórios gerados no site www.random.org).

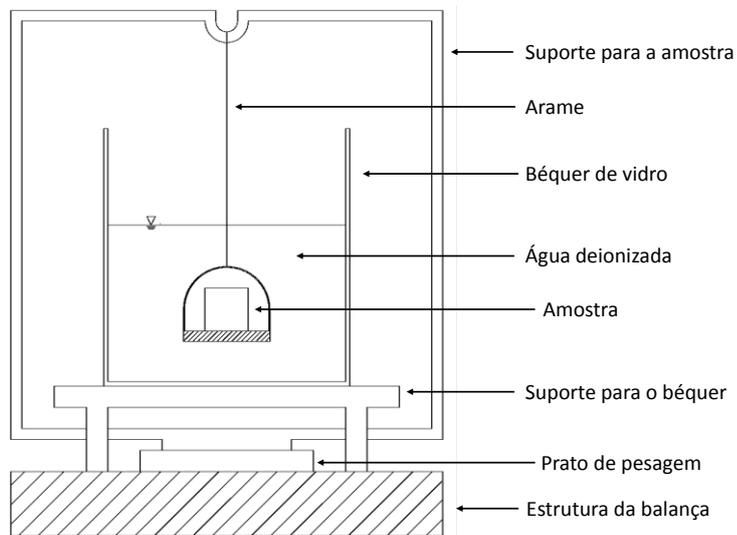
Utilizando um suporte construído segundo a norma ASTM B311-13 (2013) (esquema na Figura 91a e foto na Figura 91b), a massa das amostras imersas em 800 ml de água deionizada foi medida. Cuidado foi tomado a fim de evitar a formação de bolhas de ar na superfície das amostras. Antes de cada medição, a balança era tarada com o suporte para a amostra imerso em água e a temperatura da água medida com um termômetro de mercúrio com resolução de 0,5 °C. Assim como para m_A , a massa úmida (m_B) foi medida para cada disco cerâmico e para conjuntos de cinco esferas, exceto pela única esfera de Al_2O_3 . Três réplicas para cada amostra (ou conjunto de amostras, para o caso das esferas) foram feitas e a sequência de medições seguiu uma ordem aleatória.

Para cada amostra, a média de m_A ($\overline{m_A}$) foi calculada e a densidade foi determinada para cada valor de m_B medido, segundo a Equação (46):

$$\rho = \frac{\rho_{H_2O} \overline{m_A}}{\overline{m_A} - m_B} \quad (46)$$

Onde ρ_{H_2O} é a densidade da água, cujos valores tabelados em função da temperatura estão apresentados na Tabela 13.

(a)



(b)



Figura 91 - (a) Esquema do aparato de pesagem. (b) Foto do suporte para medição da massa das amostras imersas em água. Fonte: autor.

Tabela 13 - Densidade da água livre de bolhas

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)
18,0	0,9986	22,5	0,9976	27,0	0,9965
18,5	0,9985	23,0	0,9975	27,5	0,9964
19,0	0,9984	23,5	0,9974	28,0	0,9962
19,5	0,9983	24,0	0,9973	28,5	0,9961
20,0	0,9982	24,5	0,9972	29,0	0,9959
20,5	0,9981	25,0	0,9970	29,5	0,9958
21,0	0,9980	25,5	0,9969	30,0	0,9956
21,5	0,9979	26,0	0,9968		
22,0	0,9978	26,5	0,9966		

Fonte: Metrological Handbook 145 apud ASTM B311-13. Nota: Transcrito do original pelo autor.

APÊNDICE B – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA CURVA DE DUREZA

A dureza foi avaliada em sete diferentes cargas normais (25, 50, 100, 200, 300, 500 e 1000 gf) a fim de obter a curva de dureza para cada um dos materiais dos discos. O tempo de aplicação da carga foi de 15 segundos. Antes de cada um dos ensaios, as amostras e o indentador foram limpos com álcool etílico e secos com jato de ar à temperatura ambiente. Uma indentação em liga de cobre (material macio) também era feita, com o objetivo de limpar possíveis partículas aderidas ao indentador. Após a retirada da carga, foram feitas as medições das duas diagonais (d_1 e d_2) da impressão residual deixada pelo indentador na superfície, que surge devido à deformação plástica do material (ver esquema na Figura 92).

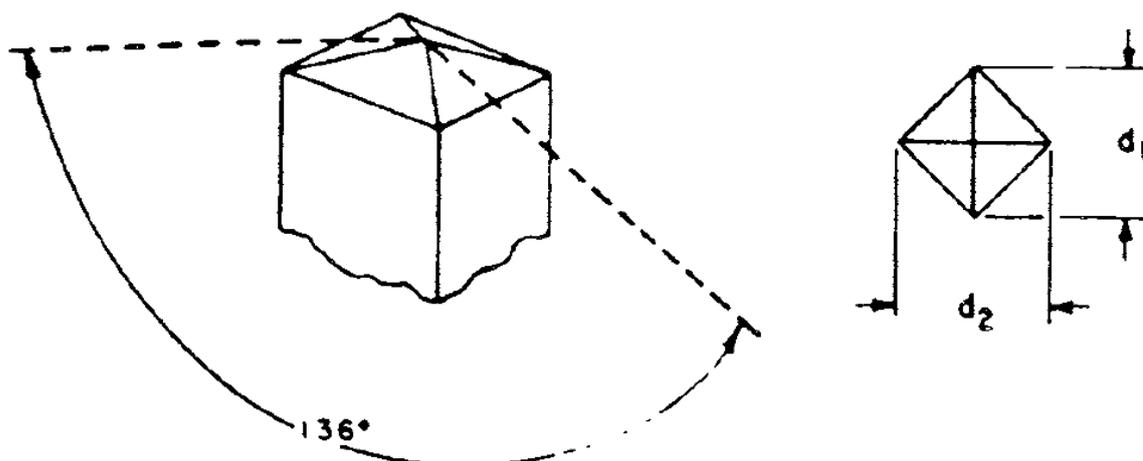


Figura 92 – Esquema da geometria de um indentador Vickers e da impressão residual deixada na superfície do material sendo avaliado. Fonte: ASTM C1327-08 (2008).

O valor da dureza Vickers (HV) foi então calculado de acordo com a Equação (47):

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (47)$$

Onde P é a carga aplicada em kgf e d é a média entre d_1 e d_2 em mm .

APÊNDICE C – CÁLCULO DA ESPESSURA DE FILME LUBRIFICANTE DE ACORDO COM O MODELO DE LI (2005)

A equação que modela a distribuição de pressão em um mancal plano unidimensional considerando o efeito da rugosidade das superfícies e da ação das forças eletrocinéticas de dupla camada elétrica, pela aproximação de mancal infinitamente longo é:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \phi_{xx}^p \frac{\partial p}{\partial x} \right) = 6v\eta_a \frac{\partial}{\partial x} (h + \sigma \phi_{xx}^s) \quad (20).$$

A viscosidade η_a é tomada como constante e é calculada para a espessura mínima do filme lubrificante (h_0), portanto o valor utilizado é um limite superior (ver Equação (21)). Por definição, ϕ_{xx}^p e ϕ_{xx}^s dependem apenas de parâmetros da topografia e da espessura mínima do filme, logo não variam com x . A equação pode então ser simplificada para:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) = \frac{6v\eta_a}{\phi_{xx}^p} \frac{\partial}{\partial x} (h + \sigma \phi_{xx}^s) \quad (48)$$

Integrando com relação a x :

$$h^3 \frac{dp}{dx} = \frac{6v\eta_a}{\phi_{xx}^p} (h + \sigma \phi_{xx}^s) + C_1 \quad (49)$$

Onde C_1 é uma constante de integração. Aplicando a condição de contorno $\frac{dp}{dx} = 0$ em $h = \bar{h}$, onde \bar{h} é a espessura onde a pressão é máxima, C_1 pode ser calculada como:

$$C_1 = -\frac{6v\eta_a}{\phi_{xx}^p} (\bar{h} + \sigma \phi_{xx}^s) \quad (50)$$

Substituindo a expressão para C_1 na Equação (49) obtém-se:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{6v\eta_a}{\phi_{xx}^p} \left(\frac{h - \bar{h}}{h^3} \right) \quad (51)$$

Seja:

$$h = h(x) = h_{0,Li} + x \operatorname{tg} \alpha = h_{0,Li} + x \left(\frac{h_1 - h_{0,Li}}{B} \right) = h_0 \left(1 + \frac{h_1 - h_{0,Li}}{h_0} \frac{x}{B} \right) \quad (52)$$

Onde α é a inclinação entre as superfícies do mancal, h_1 é a espessura máxima do filme e B é o comprimento do mancal. A convergência (K) do mancal é definida como:

$$K = \frac{h_1 - h_{0,Li}}{h_{0,Li}} \quad (53)$$

A Equação (52) pode então ser reescrita como:

$$h = h_{0,Li} \left(1 + \frac{Kx}{B} \right) \quad (54)$$

Derivando e separando as variáveis:

$$dx = \frac{B}{Kh_{0,Li}} dh \quad (55)$$

Substituindo a Equação (55) na Equação (51):

$$\frac{dp}{\frac{B}{Kh_{0,Li}} dh} = \frac{6v\eta_\alpha}{\phi_{xx}^p} \left(\frac{h - \bar{h}}{h^3} \right) \Rightarrow \frac{Kh_{0,Li}\phi_{xx}^p}{6v\eta_\alpha B} dp = \left(\frac{h - \bar{h}}{h^3} \right) dh \quad (56)$$

Integrando com relação a h :

$$\frac{Kh_{0,Li}\phi_{xx}^p}{6v\eta_\alpha B} p = -\frac{1}{h} + \frac{\bar{h}}{2h^2} + C_2 \quad (57)$$

Onde C_2 é outra constante de integração. Aplicando as condições de contorno $p = 0$ em $h = h_{0,Li}$ e em $h = h_1$, encontra-se \bar{h} e C_2 :

$$\bar{h} = \frac{2h_0h_1}{h_1 + h_{0,Li}} \quad (58)$$

$$C_2 = \frac{1}{h_1 + h_{0,Li}} \quad (59)$$

Em função de K , \bar{h} e C_2 podem ser reescritos como:

$$\bar{h} = 2h_{0,Li} \left(\frac{K + 1}{K + 2} \right) \quad (60)$$

$$C_2 = \frac{1}{h_{0,Li}(K + 2)} \quad (61)$$

Substituindo as Equações (60) e (61) na Equação (57) e isolando p :

$$p = \frac{6v\eta_a B}{Kh_{0,Li}\phi_{xx}^p} \left[-\frac{1}{h} + \frac{h_0}{h^2} \left(\frac{K+1}{K+2} \right) + \frac{1}{h_0(K+2)} \right] \quad (62)$$

A capacidade de carga (W) por unidade de largura do mancal (L) pode ser calculada por:

$$\frac{W}{L} = \int_0^B p \, dx \quad (63)$$

Substituindo p e integrando:

$$W = \frac{6v\eta_a BL}{Kh_{0,Li}\phi_{xx}^p} \int_0^B \left[-\frac{1}{h} + \frac{h_0}{h^2} \left(\frac{K+1}{K+2} \right) + \frac{1}{h_{0,Li}(K+2)} \right] dx \quad (64)$$

$$W = \frac{6v\eta_a B^2 L}{h_{0,Li}^2 \phi_{xx}^p K^2} \left[-\ln(K+1) + \frac{2K}{K+2} \right] = \frac{v\eta_a B^2 L}{h_{0,Li}^2 \phi_{xx}^p} 6W^*(K) \quad (65)$$

Onde:

$$W^*(K) = \frac{1}{K^2} \left[-\ln(K+1) + \frac{2K}{K+2} \right] \quad (66)$$

Usando a aproximação de Jordi, Iliev e Fischer (2004) para mancal na geometria plana circular deslizando contra um plano infinito, a função $6W^*(K)$ é substituída por $6W_c(K)$, enquanto que o comprimento (B) e a largura do mancal (L) são substituídos pelo diâmetro da calota formada na esfera (d_e). A expressão para a capacidade de carga do mancal fica:

$$W = \frac{v\eta_a d_e^3}{h_{0,Li}^2 \phi_{xx}^p} 6W_c(K) \quad (67)$$

Onde $6W_c(K) = 0,09 \pm 0,005$, para $0,6 < K < 2$. Já que a capacidade de carga do mancal (W) no presente trabalho é conhecida (a carga utilizada no experimento), pode-se estimar a espessura mínima do filme lubrificante:

$$h_{0,Li} = \sqrt{\frac{\eta_a v d_e^3}{\phi_{xx}^p W} 6W_c(K)} \quad (68)$$

APÊNDICE D – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA A DENSIDADE DAS AMOSTRAS

Tabela 14 - Densidade a 25 ± 1 °C (g/cm³)

Discos														
Al ₂ O ₃					ZTA					SiC				
D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15
3,86611	3,86591	3,86181	3,87704	3,85745	4,07556	4,07318	4,07392	4,08061	4,07753	3,15366	3,15244	3,15139	3,15321	3,15459
3,86536	3,86636	3,86132	3,87560	3,85676	4,07323	4,07070	4,07420	4,08132	4,07759	3,15294	3,15142	3,14967	3,15351	3,15298
3,86616	3,86473	3,86304	3,87622	3,85402	4,07363	4,07191	4,07355	4,08054	4,07740	3,15352	3,15270	3,15025	3,15522	3,15277

Esferas					
Si ₃ N ₄		ZrO ₂			Al ₂ O ₃
E1 a E5	E6 a E10	E17 a E21		E22 a E26	E27
3,27077	3,26559	6,08026		6,09635	3,87243
3,27169	3,27158	6,08100		6,08072	3,87890
3,27814	3,27689	6,09037		6,08502	3,90322

Tabela 15 – ANOVA: Densidade

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	39,88359814	19	2,099136744	99671,60404	1,75862E-87	1,852891824
Dentro dos grupos	0,000842421	40	2,10605E-05			
Total	39,88444056	59				

Nota: SQ - soma dos quadrados, gl – graus de liberdade, MQ – média dos quadrados

Tabela 16 - Teste de Tukey: Densidade

		T de Tukey = 0,014																	Grupo				
	Média	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	E1-E5	E6-E10	E17-E21	E22-E26	E27		
E22-E26	6,087	0,000																					
E17-E21	6,084	0,004	0,014																				
E6-E10	3,271	0,020	0,006	0,218	0,198	0,212	0,208	0,206	0,002	0,000	0,218	0,198	0,212	0,208	0,208	0,002	0,009	0,007	0,225	0,205	0,219	0,215	0,215
E1-E5	3,274	0,004	0,011	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,004	0,004	0,006	0,003	0,221	0,201	0,215	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212	0,212
D2	3,866																						
D3	3,862																						
D4	3,876																						
D5	3,856																						
D6	4,074																						
D7	4,072																						
D8	4,074																						
D9	4,081																						
D10	4,078																						
D11	3,153																						
D12	3,152																						
D13	3,150																						
D14	3,154																						
D15	3,153																						
E1-E5	3,274																						
E6-E10	3,271																						
E17-E21	6,084																						
E22-E26	6,087																						

Nota 2: Interpretação dos resultados do teste de Tukey: Para as diferenças absolutas (módulo) entre as médias dos tratamentos (grupos) menores que o valor T do teste de Tukey (destacadas em negrito), não há diferença estatística entre as médias dos tratamentos tomadas uma a uma.

APÊNDICE E – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA A DUREZA DOS DISCOS

Tabela 17 - Microdureza Vickers (HV) dos discos

Carga (gf)		25	50	100	200	300	500	1000
Material	Al₂O₃	1808,7	1820	1654,2	1923	1584,4	1684,4	1221,6
		1612	1947,4	1873,1	1820	1875,1	1470,1	1311,6
		1532,4	1990,5	2167,2	1839,2	1853,4	1427,3	1617,2
		1854,2	1728	1694,1	1736,9	1629,7	1483,4	1474,6
		1854,2	1698,9	1795,6	1839,2	1663,5	1604,7	1510,6
		2289,2	2019,9	1593,6	1994,1	1869,5	1417,5	1396,6
		2380,9	2080,9	1589,9	1469,2	1702,8	1223,7	1318,6
		1681,8	2120,5	2082	1858,8	1446,3	1670	1400,6
		2012,1	1954,4	2044	1936,9	1341,7	1519,7	1262,5
	ZTA	1791,2	1294,7	1136,3	1631,9	1738,7	1257,7	1586,6
		1504,9	1528,7	1822,3	1543,7	1588,7	1591,4	1543,5
		1991,2	1885,3	1930,9	1776,1	1632	1504,5	1652,3
		1681,8	1892,2	1826,7	1618,4	1501,3	1486,5	1450
		2054,5	2019,9	1681,9	1437,5	1389	1628,2	1533,5
		2076,4	1872,1	1402,1	1701,8	1563,5	1563,8	1557,9
		1854,2	1543,7	1550,1	1497,4	1578,2	1573,3	1359,1
		2033,3	1317,9	1702,1	1255,4	1571,8	1522,8	1280,8
		1747,8	1648,2	1718,5	1360,1	1371,9	1591,4	1542,3
	SiC	3168,6	2780,3	2952,5	3065	2696,8	2918	2598,7
		3409,1	3023,6	2724,6	3201,9	2996,8	2910,1	2934,8
		3231,6	2969,8	2897,6	2697,9	2915,8	2701,7	2745,9
		3527,8	3194,4	3087,4	3128,8	2720,4	2783,8	2891,5
		2971,3	3379,9	2800,4	3269,9	2655,1	2749,9	3199,6
		3067,6	2373,5	2980,8	2923,8	2823,1	2531,7	2543,6
		2708,1	3093,1	3087,4	2663,7	2687,5	2698,3	2613,6
		3274,6	2904,5	3028,5	3051,3	2942,5	2637,3	2412,5
		2879,3	3179,6	2791,9	3003,3	2858,5	2463,5	2586,6

Tabela 18 – ANOVA: Microdureza dos discos

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra (Material)	64459530,78	2	32229765,39	849,2183338	1,44832E-88	3,049792132
Colunas (Carga)	3813707,111	6	635617,8518	16,74782073	4,19539E-15	2,152910953
Interações	700623,1439	12	58385,26199	1,538386467	0,114834704	1,810189166
Dentro (Erro)	6375981,736	168	37952,27224			
Total	75349842,77	188				

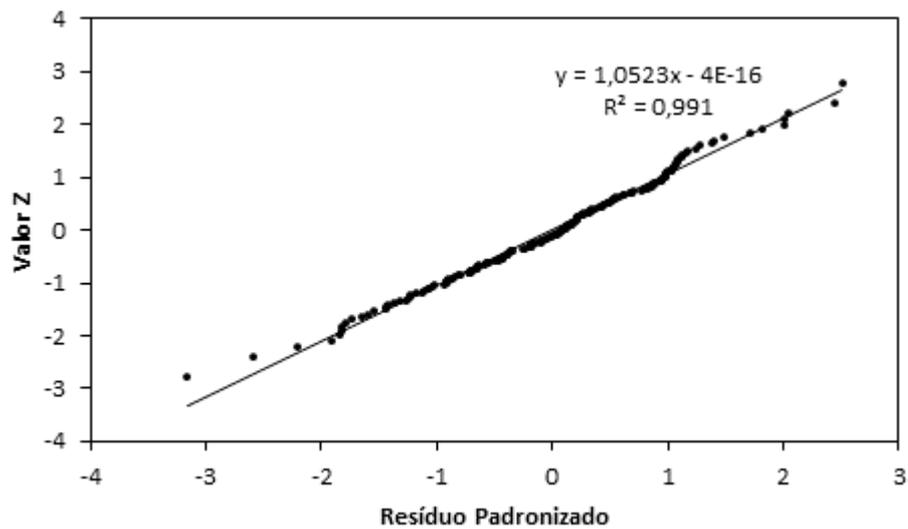


Figura 93 - Gráfico de probabilidade normal para as medições de microdureza dos discos. O bom ajuste da reta garante que os dados estão distribuídos de maneira normal. Fonte: autor.

APÊNDICE F – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA S_q DAS AMOSTRAS

Tabela 19 - S_q de esferas e discos como recebidos (em nm)

Discos			Esferas		
Al_2O_3	ZTA	SiC	Si_3N_4	ZrO_2	Al_2O_3
293	347	36	8	17	24
273	128	65	8	62	20
296	95	26	8	25	26
296	130	49	8	54	23
351	176	66	7	19	23

Tabela 20 - ANOVA: S_q de esferas e discos

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	337894,0444	5	67578,80889	34,89976636	2,96385E-10	2,620654148
Dentro dos grupos	46472,84444	24	1936,368519			
Total	384366,8889	29				

Tabela 21 - Teste de Tukey: S_q de esferas e discos

T de Tukey = 86,08						
Grupo	Discos de ZTA	Discos de SiC	Esferas de Si_3N_4	Esferas de ZrO_2	Esfera de Al_2O_3	
	Média	175,33	48,40	7,73	35,47	23,33
Discos de Al_2O_3	301,73	126,40	253,33	294,00	266,27	278,40
Discos de ZTA	175,33		126,93	167,60	139,87	152,00
Discos de SiC	48,40			40,67	12,93	25,07
Esferas de Si_3N_4	7,73				27,73	15,60
Esferas de ZrO_2	35,47					12,13

APÊNDICE G – TAXA DE DESGASTE ESPECÍFICA DE ESFERAS E DISCOS

G.1 – Si₃N₄-SiC

Tabela 22 - Taxa de desgaste específica de esferas e discos (Si₃N₄-SiC)

Taxa de desgaste específica da esfera ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)	Taxa de desgaste específica do disco ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)
2889	40
1229	-284
1387	-742
1095	-921
702	-244
1023	338
1319	273
1200	-2757

Tabela 23 – ANOVA: Taxa de desgaste específica (Si₃N₄-SiC)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	15702468,83	1	15702468,83	54,01327964	1,63701E-06	4,493998478
Dentro dos grupos	4651439,48	16	290714,9675			
Total	20353908,31	17				

G.2 – Si₃N₄-Al₂O₃Tabela 24 - Taxa de desgaste específica de esferas e discos (Si₃N₄-Al₂O₃)

Taxa de desgaste específica da esfera ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)	Taxa de desgaste específica do disco ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)
3007	1750
1978	960
3325	1784
944	1050
1353	1108
1362	1243
3740	1652
2997	1399
1884	968
1457	1134

Tabela 25 – ANOVA: Taxa de desgaste específica (Si₃N₄-Al₂O₃)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	4047705	1	4047705	7,628415	0,01284	4,413873
Dentro dos grupos	9550959	18	530608,9			
Total	13598664	19				

G.3 – Si₃N₄-ZTATabela 26 - Taxa de desgaste específica de esferas e discos (Si₃N₄-ZTA)

Taxa de desgaste específica da esfera ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)	Taxa de desgaste específica do disco ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)
3472	1666
3943	1294
3903	2261
2519	1782
3915	2575
4182	2518
3816	1123
4040	2400
3888	1247

Tabela 27 – ANOVA: Taxa de desgaste específica (Si₃N₄-ZTA)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	15702468,83	1	15702468,83	54,01327964	1,63701E-06	4,493998478
Dentro dos grupos	4651439,48	16	290714,9675			
Total	20353908,31	17				

G.4 - Al₂O₃-SiC

Tabela 28 - Taxa de desgaste específica durante o *running-in* de esferas e discos (Al₂O₃-SiC).

Carga Normal: 15,8 N, Velocidade de Deslizamento: 1,5 m/s

Taxa de desgaste específica da esfera ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)	Taxa de desgaste específica do disco ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)
213	481
84	381
189	759

Tabela 29 - ANOVA: Taxa de desgaste específica (Al₂O₃-SiC)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	214987,8673	1	214987,8673	9,988680375	0,034168071	7,708647422
Dentro dos grupos	86092,6005	4	21523,15012			
Total	301080,4678	5				

G.5 - ZrO₂-SiCTabela 30 - Taxa de desgaste específica durante o *running-in* de esferas e discos (ZrO₂-SiC)

Taxa de desgaste específica da esfera ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)	Taxa de desgaste específica do disco ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)
41	189
40	333
30	296
32	229
42	241
41	206
53	271
42	199

Tabela 31 - ANOVA: Taxa de desgaste específica (ZrO₂-SiC)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	168614,7595	1	168614,7595	128,9692403	1,89147E-08	4,600109937
Dentro dos grupos	18303,64068	14	1307,402906			
Total	186918,4002	15				

APÊNDICE H – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA O COEFICIENTE DE ATRITO INICIAL

Tabela 32 - Coeficiente de atrito inicial

Observação	ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
1	0,231730235	0,214329247	0,405134822	0,359927539
2	0,181350166	0,138997886	0,455386943	0,358893304
3	0,228131602	0,194198993	0,462143121	0,407612377
4	0,184278349	0,208381104	0,423935771	0,422292028
5	0,255377972	0,212154189	0,522145679	0,353702011
6	0,23500753	0,188645135	0,44028682	0,400560268
7	0,205691057	0,209627515	0,463111089	0,379266847
8	0,219320444	0,195696655	0,492407278	0,349022736
9	0,217610919	0,19525384	0,413980368	0,454726931
10	0,217610919	0,19525384	0,461063212	0,343956029

Tabela 33 – ANOVA: Coeficiente de atrito inicial

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,477310715	3	0,159103572	176,1464885	1,44468E-21	2,866265551
Dentro dos grupos	0,032516848	36	0,000903246			
Total	0,509827563	39				

Tabela 34 - Teste de Tukey: Coeficiente de atrito inicial

T de Tukey ($\alpha = 5\%$) = 0,036209952					
Grupo		ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
	Média	0,217610919	0,19525384	0,45395951	0,382996007
ZrO ₂ -SiC	0,217610919		0,022357079	0,236348591	0,165385088
Si ₃ N ₄ -SiC	0,19525384			0,25870567	0,187742167
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	0,45395951				0,070963503

APÊNDICE I – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA O COEFICIENTE DE ATRITO FINAL

Tabela 35 - Coeficiente de atrito final

Observação	ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
1	0,0065763	0,01443221	0,006516388	0,001490449
2	0,004436312	0	0,008282427	0,009380367
3	0,005444989	0,010519181	0,006198009	0,006702822
4	0,008103881	0,030899539	0,004768965	0
5	0,006140371	0,013962732	0,002583421	4,22079E-07
6	0,004681655	0,023587386	0,002267683	5,47002E-05
7	0,006633698	0,001036238	0,003313972	0,000851734
8	0,008803659	0,014250544	0,000603756	0,004013964
9	0,006150437	0,012792533	0,002943993	0,002335276
10	0,006567362	0,012916676	0,003995881	0,002313851

Tabela 36 – ANOVA: Coeficiente de atrito final

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,00067939	3	0,000226463	8,98694396	0,000141101	2,866265551
Dentro dos grupos	0,00090717	36	2,51992E-05			
Total	0,00158656	39				

Tabela 37 - Teste de Tukey: Coeficiente de atrito final

T de Tukey ($\alpha = 5\%$) = 0,00604808704420723

Grupo		Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
	Média	0,013439704	0,00414745	0,002714359
ZrO ₂ -SiC	0,006353866	0,007085838	0,00220642	0,003639508
Si ₃ N ₄ -SiC	0,013439704		0,00929225	0,010725345
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	0,00414745			0,001433091

APÊNDICE J - DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA A DISTÂNCIA DESLIZADA NO *RUNNING-IN*

Tabela 38 - Distância deslizada no *running-in*

Observação	ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
1	1025	110	137	145
2	1078	54	180	166
3	1380	144	120	168
4	900	148	121	145
5	1075	240	146,2	134
6	1360	180	170	192
7	1300	108	180	139
8	1455	100	187	157
9	1196,625	135,5	135	151
10	1196,625	135,5	166	192

Tabela 39 – ANOVA: Distância deslizada no *running-in*

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	8225969	3	2741990	312,2846	8,12E-26	2,866266
Dentro dos grupos	316095,1	36	8780,42			
Total	8542064	39				

Tabela 40 - Teste de Tukey: Distância deslizada no *running-in*

T de Tukey ($\alpha = 5\%$) = 112,897058950831				
Grupo		Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
	Média	135,5	154,22	158,9
ZrO ₂ -SiC	1196,625	1061,125	1042,405	1037,725
Si ₃ N ₄ -SiC	135,5		18,72	23,4
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	154,22			4,68

APÊNDICE K – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA VOLUME TOTAL DESGASTADO DAS ESFERAS

Tabela 41. Volume total desgastado das esferas (μm^3)

Observação	ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
1	1050691,755	3570007,151	10132624,05	13923357,6
2	1053847,707	3837666,73	13271254,65	16497347,51
3	1389746,339	3624485,297	3992592,991	16067923,15
4	670364,3187	3988302,944	4053412,748	14916868,36
5	1041162,53	3755115,53	13451984,14	12906797,01
6	1390630,3	4146143,837	8270175,067	18024330,69
7	1405009,347	5440611,152	6451297,971	27012983,35
8	1037712,861	3685460,137	8664635,943	9728202,153
9	1469348,893	2951230,902	11043574,19	12898324,19
10	1325675,35	4055861,507	3854738,5	18624715,09

Tabela 42 – ANOVA: Volume total desgastado das esferas

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,26694E+15	3	4,22314E+14	47,1079097	1,50739E-12	2,866265551
Dentro dos grupos	3,22733E+14	36	8,96481E+12			
Total	1,58967E+15	39				

Tabela 43 - Teste de Tukey: Volume total desgastado das esferas

T de Tukey ($\alpha = 5\%$) = 3607410,44				
Grupo		Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
	Média	3905488,519	8318629,024	16060084,91
ZrO ₂ -SiC	1183418,94	2722069,579	7135210,084	14876665,97
Si ₃ N ₄ -SiC	3905488,519		4413140,506	12154596,39
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	8318629,024			7741455,887

APÊNDICE L - DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA VOLUME TOTAL DESGASTADO DOS DISCOS

Tabela 44 - Volume total desgastado dos discos (μm^3)

Observação	ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
1	6082751,696	738902,5921	5898026,048	8066353,297
2	8822848,808	52778,75658	6192707,439	9799255,805
3	6984388,787	1196318,482	3272282,908	5154725,226
4	6544565,816	-3351451,04	3698911,19	8981185,078
5	7108638,777	-340862,803	5942008,345	8488583,35
6	7164716,206	-1442619,35	4015583,73	5304265,036
7	6658919,789	-1255694,58	5023081,661	7037167,544
8	7323052,476	-1970406,91	4451008,472	6883987,819
9	6764477,302	-6782070,22	5924415,426	6188309,209
10	6977791,443	-2862697,77	4288273,972	6113539,304

Tabela 45 – ANOVA: Volume total desgastado dos discos

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	5,10773E+14	3	1,70258E+14	70,63175812	3,74496E-15	2,866265551
Dentro dos grupos	8,67779E+13	36	2,4105E+12			
Total	5,97551E+14	39				

Tabela 46 - Teste de Tukey: Volume total desgastado dos discos

T de Tukey ($\alpha = 5\%$) = 1870589,04294304				
Grupo		Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
	Média	-1601780,28	4870629,919	7201737,167
ZrO ₂ -SiC	7043215,11	8644995,394	2172585,191	158522,057
Si ₃ N ₄ -SiC	-1601780,28	x	6472410,203	8803517,451
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	4870629,919	x	x	2331107,248

APÊNDICE M - DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA TAXA DE DESGASTE ESPECÍFICA DAS ESFERAS

Tabela 47 - Taxa de desgaste específica das esferas ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)

Observação	ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
1	42	1319	3007	3903
2	40	2889	2997	4040
3	41	1023	1353	3888
4	30	1095	1362	4182
5	38	1582	3740	3915
6	53	702	1978	3816
7	42	1229	1457	7900
8	32	1387	1884	2519
9	41	1200	3325	3472
10	42	1129	944	3943

Tabela 48 – ANOVA: Taxa de desgaste específica das esferas

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	89402593	3	29800864	36,66598	4,86E-11	2,866266
Dentro dos grupos	29259581	36	812766,1			
Total	1,19E+08	39				

Tabela 49 - Teste de Tukey: Taxa de desgaste específica das esferas

T de Tukey ($\alpha = 5\%$) = 1086,19				
Grupo		Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
	Média	1355,583	2204,556	4157,896
ZrO ₂ -SiC	40,08830967	1315,495	2164,468	4117,808
Si ₃ N ₄ -SiC	1355,582821		848,9734	2802,313
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	2204,556214			1953,34

APÊNDICE N - DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA TAXA DE DESGASTE ESPECÍFICA DOS DISCOS

Tabela 50 - Taxa de desgaste específica dos discos ($\mu\text{m}^3/\text{N.m}$)

Observação	ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
1	241	273	1750	2261
2	333	40	1399	2400
3	206	338	1108	1247
4	296	-921	1243	2518
5	269	-68	1652	2575
6	271	-244	960	1123
7	199	-284	1134	2058
8	229	-742	968	1782
9	189	-2757	1784	1666
10	222	-1007	1050	1294

Tabela 51 – ANOVA: Taxa de desgaste específica dos discos

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	35220603	3	11740201	38,02727	2,97E-11	2,866266
Dentro dos grupos	11114320	36	308731,1			
Total	46334923	39				

Tabela 52. Teste de Tukey - Taxa de desgaste específica dos discos

T de Tukey ($\alpha = 5\%$) = 669,45				
Grupo		Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
	Média	1355,583	2204,556	4157,896
ZrO ₂ -SiC	245,4019	1110,181	1959,154	3912,494
Si ₃ N ₄ -SiC	-537,067		2741,623	4694,962
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	1304,811			2853,085

APÊNDICE O – DADOS E TESTES ESTATÍSTICOS PARA A PRESSÃO MÉDIA DE CONTATO

Tabela 53 - Pressão média de contato (MPa)

Observação	ZrO ₂ -SiC	Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
1	91	49	29	25
2	91	48	26	23
3	79	49	47	23
4	114	47	46	24
5	94	48	25	26
6	79	46	32	22
7	79	40	37	18
8	92	49	32	30
9	77	54	28	26
10	82	47	47	22

Tabela 54 – ANOVA: Pressão média de contato

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	23185,19952	3	7728,39984	136,1768371	1,05404E-19	2,866265551
Dentro dos grupos	2043,096316	36	56,75267545			
Total	25228,29584	39				

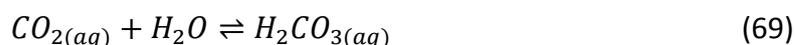
Tabela 55 - Teste de Tukey: Pressão média de contato

T de Tukey ($\alpha = 5\%$) = 9,076				
Grupo		Si ₃ N ₄ -SiC	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄ -ZTA
	Média	47,638	34,965	23,880
ZrO ₂ -SiC	87,595	39,958	52,631	63,715
Si ₃ N ₄ -SiC	47,638	x	12,673	23,757
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	34,965	x	x	11,084

APÊNDICE P – DADOS UTILIZADOS PARA VERIFICAÇÃO DO MODELO DE LUBRIFICAÇÃO

P.1 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS EM SOLUÇÃO

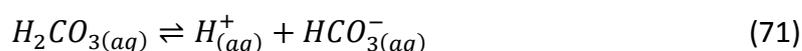
A equação da formação de ácido carbônico (H_2CO_3) na reação entre CO_2 e H_2O é (BIALKOWSKI, 2004):



$$K_{A0} = \frac{[H_2CO_{3(aq)}]}{[CO_{2(aq)}]} = 1,3 \cdot 10^{-3} \quad (70)$$

Onde K_{A0} é a constante de equilíbrio da reação (1 atm e 25 °C).

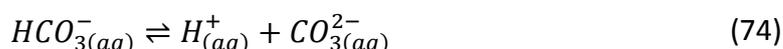
O gás carbônico dissolvido na forma de ácido carbônico pode perder até dois prótons através das reações de equilíbrio (BIALKOWSKI, 2004):



$$K'_{A1} = \frac{[H_{(aq)}^+][HCO_{3(aq)}^-]}{[H_2CO_{3(aq)}]} = 2,0 \cdot 10^{-4} \quad (72)$$

Ou:

$$K_{A1} = \frac{[H_{(aq)}^+][HCO_{3(aq)}^-]}{[CO_{2(aq)}]} = 4,45 \cdot 10^{-7} \quad (73)$$



$$K_{A2} = \frac{[H_{(aq)}^+][CO_{3(aq)}^{2-}]}{[HCO_{3(aq)}^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11} \quad (75)$$

A concentração de $CO_{2(aq)}$ pode ser obtida da Lei de Henry (BIALKOWSKI, 2004):

$$[CO_{2(aq)}] = K_H \cdot p_{CO_2} \quad (76)$$

$$K_H = 3,38 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{\ell \cdot atm} \quad (25 \text{ } ^\circ C) \quad (77)$$

Como o CO_2 compõe cerca de 0,0355 % da atmosfera, sua pressão parcial à 1 atm é de (BIALKOWSKI, 2004):

$$p_{CO_2} = \frac{0,0355}{100} \times 1 \text{ atm} = 0,000355 \text{ atm} \quad (78)$$

Logo:

$$[CO_{2(aq)}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\ell} \quad (1 \text{ atm e } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (79)$$

Das Equações (73) e (79):

$$[HCO_{3(aq)}^-] = K_{A1} \frac{[CO_{2(aq)})]}{[H_{(aq)}^+]} = \frac{(4,45 \cdot 10^{-7})(1,2 \cdot 10^{-5})}{[H_{(aq)}^+]} \quad (80)$$

Das Equações (75) e (80):

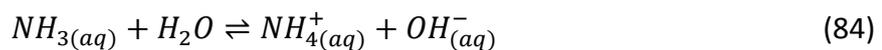
$$[CO_{3(aq)}^{2-}] = K_{A2} \frac{[HCO_{3(aq)}^-]}{[H_{(aq)}^+]} = \frac{(4,69 \cdot 10^{-11})(4,45 \cdot 10^{-7})(1,2 \cdot 10^{-5})}{[H_{(aq)}^+]^2} \quad (81)$$

As concentrações molares de íons $H_{(aq)}^+$ e $OH_{(aq)}^-$ foram calculadas a partir do valor do pH da solução, medido em cada experimento (ver Seção 3.1.2), e são dadas pelas Equações (82 e (83.

$$[H_{(aq)}^+] = 10^{-pH} \quad (82)$$

$$[OH_{(aq)}^-] = 10^{pH-14} \quad (83)$$

Em água, a triborreação do Si_3N_4 produz sílica e NH_3 (Equação (17), enquanto que a do SiC produz sílica e CH_4 (Equação (18). A sílica subsequentemente reage com a água formando um composto solúvel conhecido como ácido silicílico, $Si(OH)_4$ (Equação (16). De acordo com Iler (1979), o $Si(OH)_4$ “[...] é essencialmente não iônico em soluções neutras ou levemente ácidas [...]” portanto, não forma íons em solução para as condições experimentais utilizadas. A concentração de sílica em água medida em cada experimento (Seção 3.2.2.5.1) foi utilizada para estimar indiretamente a concentração molar de NH_3 ou CH_4 , a partir das Equações (17 e (18. A amônia (NH_3) é um gás com alta solubilidade em água, e forma íons NH_4^+ de acordo com a seguinte reação (a 25 °C) (SHAKHASHIRI, 2009):



$$K_b = \frac{[NH_{4(aq)}^+][OH_{(aq)}^-]}{[NH_{3(aq)}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad (85)$$

Onde K_b é a constante de equilíbrio para a reação.

P.2 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DE DEBYE

A Tabela 56 mostra as constantes físicas e parâmetros medidos ou calculados para determinação do comprimento de Debye característico da dupla camada elétrica.

Tabela 56 – Planilha de cálculo para determinação do comprimento de Debye (κ^{-1})

Descrição do parâmetro	Símbolo	Unidade	Equação	Valor
Carga elementar	e	C	-	$1,60.10^{-19}$
Permissividade Dielétrica do Vácuo	ϵ_0	$A. s. V^{-1}. m^{-1}$	-	$8,85.10^{-12}$
Permissividade Dielétrica Relativa da Água	ϵ	-	-	78,5
Constante de Boltzman	κ_B	$J. K^{-1}$	-	$1,38.10^{-23}$
Temperatura	T	K	-	298
Número de Avogrado	N_A	mol^{-1}	-	$6,02.10^{23}$
pH da água	pH	-	-	6,0
Concentração de H^+	$[H_{(aq)}^+]$	mol/ℓ	(82)	$1,00.10^{-6}$
Concentração de H^+	c_1	$part./m^3$	$c_1 = 1000. N_A. [H_{(aq)}^+]$	$6,02.10^{20}$
Valência do íon H^+	Z_1	-	-	1
Concentração de OH^-	$[OH_{(aq)}^-]$	mol/ℓ	(83)	$1,00.10^{-8}$
Concentração de OH^-	c_2	$part./m^3$	$c_2 = 1000. N_A. [OH_{(aq)}^-]$	$6,02.10^{18}$
Valência do íon OH^-	Z_2	-	-	-1
Concentração de HCO_3^-	$[HCO_3^-]$	mol/ℓ	(80)	$5,34.10^{-6}$
Concentração de HCO_3^-	c_3	$part./m^3$	$c_3 = 1000. N_A. [HCO_3^-]$	$3,22.10^{21}$
Valência do íon HCO_3^-	Z_3	-	-	-1
Concentração de CO_3^{2-}	$[CO_3^{2-}]$	mol/ℓ	(81)	$2,50.10^{-10}$
Concentração de CO_3^{2-}	c_4	$part./m^3$	$c_4 = 1000. N_A. [CO_3^{2-}]$	$1,51.10^{17}$
Valência do íon CO_3^{2-}	Z_4	-	-	-2
Concentração de NH_4^+	$[NH_4^+]$	mol/ℓ	(85)	$8,57.10^{-18}$
Concentração de NH_4^+	c_5	$part./m^3$	$c_6 = 1000. N_A. [NH_4^+]$	$5,16.10^9$
Valência do íon NH_4^+	Z_5	-	-	1
Comprimento de Debye	κ^{-1}	m	$\kappa^{-1} = \left(\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 \kappa_B T} \sum_i c_i^0 Z_i^2 \right)^{-1/2}$	$1,71.10^{-7}$

Nota: "part." é uma abreviação para "partículas".

P.3 PARÂMETROS DE TOPOGRAFIA SUPERFICIAL

Tabela 57 - Parâmetros de topografia superficial utilizados na verificação do modelo de lubrificação

Corrida	Material da Esfera	Material do Disco	$S_{q,disco}$ (nm)	$S_{q,esfera}$ (nm)	γ_{disco}	γ_{esfera}
1			38 ± 5	34	1,1 ± 0,1	1,2
2	Al ₂ O ₃	SiC	24 ± 7	64	6,4 ± 5,7	1,0
3			28 ± 2	49	1,2 ± 0,1	1,0
5			8 ± 1	8	1,0 ± 0,0	2,1
6			18 ± 3	6	1,2 ± 0,1	7,3
7			10 ± 5	7	6,5 ± 8,8	4,8
8	ZrO ₂	SiC	9 ± 3	8	1,4 ± 0,4	1,9
9			7 ± 1	11	1,4 ± 0,2	2,7
10			11 ± 7	7	8,5 ± 10,7	38,5
11			7 ± 1	5	15,9 ± 22,3	2,1
12			12 ± 4	6	1,2 ± 0,3	40,0
13			15 ± 4	3	1,2 ± 0,1	1,6
14			32 ± 14	4	5,0 ± 3,3	2,0
15			17 ± 7	4	1,2 ± 0,2	2,3
16	Si ₃ N ₄	SiC	39 ± 2	4	18,6 ± 16,2	2,0
17			29 ± 6	5	1,5 ± 0,3	1,8
18			29 ± 9	5	1,2 ± 0,1	1,7
19			23 ± 10	9	1,7 ± 0,8	1,3
20			20 ± 2	3	1,3 ± 0,2	1,4
21			51 ± 11	6	1,1 ± 0,0	1,5
22			36 ± 13	4	1,1 ± 0,1	1,1
23			50 ± 16	8	1,2 ± 0,1	1,1
24	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	33 ± 5	7	1,4 ± 0,1	2,0
25			34 ± 13	4	1,1 ± 0,1	1,9
26			44	5	1,1 ± 0,2	1,7
29			35	4	1,3 ± 0,3	1,3
30			56 ± 16	5	1,2 ± 0,1	1,4
41			29 ± 3	6	1,1 ± 0,0	17,2
42			33 ± 6	3	1,3 ± 0,3	14,1
43			31 ± 0	6	1,1 ± 0,1	1,6
44			39 ± 10	8	1,1 ± 0,0	1,2
45	Si ₃ N ₄	ZTA	44 ± 12	5	1,1 ± 0,0	16,9
46			24 ± 6	3	1,2 ± 0,1	1,4
47			25 ± 6	4	1,1 ± 0,0	1,5
48			27 ± 5	3	1,1 ± 0,0	1,7
49			33 ± 8	7	1,1 ± 0,0	1,6

P.4 CURVA DE VISCOSIDADE DA ÁGUA

A curva de viscosidade para a água utilizada nos experimentos, medida no Laboratório de Reologia da UFES, é apresentada na Figura 94. No regime laminar, onde a viscosidade é constante, é igual a $0,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, valor utilizado na verificação do modelo de lubrificação.

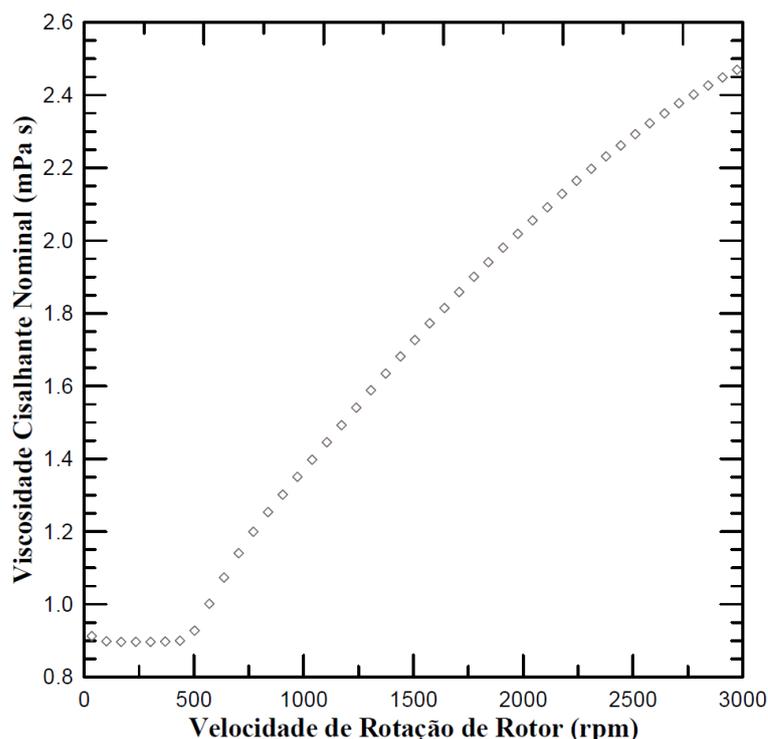


Figura 94 – Curva de viscosidade em função da velocidade de rotação do rotor do reômetro da água destilada utilizada nos experimentos. Fonte: autor.

Para o problema de duas placas paralelas e infinitas, o número de Reynolds (Re), parâmetro adimensional que permite prever se o regime de escoamento de um dado fluido é laminar ou turbulento, é dado por (FOX, MCDONALD e PRITCHARD, 2004):

$$Re = \frac{\rho v h}{\eta} \quad (86)$$

Onde ρ é a densidade do fluido, v a velocidade relativa entre as placas, h é a distância entre as placas (espessura média do filme lubrificante), e η é a viscosidade cinemática do fluido.

Para a água $\rho = 0,997 \text{ g/cm}^3$ (Tabela 13, APÊNDICE A) e $\eta = 0,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Figura 94). Nos experimentos foi utilizado $v = 1,0 \text{ m/s}$ e estimou-se h da ordem de 100 nm . Com estes valores, $Re \approx 0,1$, que caracteriza um regime laminar, de acordo com Fox, McDonald e Pritchard (2004).

P.5 POTENCIAL ZETA, CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR

Tabela 58 – Potencial zeta, condutividade elétrica e concentração elementar

Par de Materiais	Potencial Zeta (mV)	Condutividade Elétrica Específica (mS/cm)	Concentração Elementar (ICP-AES)	
			Al (ppb)	Si (ppb)
Al ₂ O ₃ -SiC	-7,23 ± 8,31	0,003	22,7 ± 0,3	186,1 ± 0,1
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	-21,15 ± 9,02	0,01	16,4 ± 0,2	28,1 ± 0,0
Si ₃ N ₄ -SiC	-23,2 ± 7,60	0,01	-	46,3 ± 17,7
Si ₃ N ₄ -ZTA	-18,1 ± 6,84	0,005	17,9 ± 5,6	53,5 ± 43,3
ZrO ₂ -SiC	-21,1 ± 7,00	0,004	-	21,6 ± 7,6
Limite de Detecção	-	-	0,8 ± 0,03	1,1 ± 0,02