

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

NATHAN FANTECELLE STREY

SUPERLUBRICIDADE NO DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS
LUBRIFICADOS COM ÁGUA

VITÓRIA

2019

NATHAN FANTECELLE STREY

**SUPERLUBRICIDADE NO DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS
LUBRIFICADOS COM ÁGUA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais, subárea Tribologia.

Orientador: Prof. Dr. Cherlio Scandian.

VITÓRIA

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

S914s Strey, Nathan, 1990-
Superlubricidade no deslizamento de cerâmicos lubrificados com água / Nathan Strey. - 2019.
104 f. : il.

Orientador: Cherlio Scandian.
Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Tribologia. 2. Material cerâmico. 3. Lubrificação e lubrificantes. 4. Desgaste mecânico. 5. Retificação e polimento. I. Scandian, Cherlio. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621



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

“SUPERLUBRICIDADE NO DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS LUBRIFICADOS EM ÁGUA”

NATHAN FANTECELLE STREY

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Cherlio Scandian
(Orientador – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Antônio César Bozzi
(Examinador interno – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Roberto Martins de Souza
(Examinador externo – PoliUSP)

Prof. Dr. Amilton Sinatora
(Examinador externo – ITV / PPGEM PoliUSP)

Prof. Dra. Henara Lillian Costa Murray
(Examinadora externa – FURG / FEMEC UFU)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 22 de novembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cherlio Scandian pela orientação, pela amizade sincera e pelos anos de parceria filosófica, científica e laboral;

Aos amigos da pós-graduação e do Laboratório TRICORRMAT, pelas ideias, discussões, ajuda nas diversas atividades, amizade e boa convivência;

A minha família e amigos, que me apoiaram nesta grande jornada que é o curso de doutorado;

A minha namorada, Thamila, pela paciência, compreensão e colaboração contínua para minha formação como pessoa;

Ao Prof. Dr. Eduardo Ariel Ponzio, pela disponibilização no microscópio de força atômica do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense;

Ao Prof. Dr. Roberto Martins de Souza, pela disponibilização do perfilômetro óptico tridimensional e do microscópio Raman do Laboratório de Fenômenos de Superfície do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Ao Dr. Antônio Augusto Lopes Marins, o Guto, pela disponibilização do difratômetro de raios-x do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo.

Ao INES – Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies – pela disponibilização de recursos para aquisição de amostras.

A FAPES - Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – pelo financiamento da bolsa e taxa de bancada do doutorado.

RESUMO

Superlubricidade é o estado de um tribossistema caracterizado por coeficientes de atrito extremamente baixos, com $\mu < 0,01$. A superlubricidade de pares cerâmicos deslizando em água foi reportada para diversos tribopares, similares e dissimilares: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$; SiC-SiC , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, etc. Por hipótese, algumas condicionantes devem ser satisfeitas para que superlubricidade nestes tribossistemas ocorra: pressão média de contato baixa o suficiente, acabamento superficial adequado, garantia de um regime de desgaste moderado durante o *running-in*, onde mecanismos triboquímicos sejam predominantes, e formação de um tribofilme macio e aderente às superfícies. Estas condicionantes foram reavaliadas através de diferentes abordagens: (i) otimizou-se parâmetros do processo de polimento durante preparação de cerâmicos de engenharia utilizados em componentes tribológicos e obteve-se melhor acabamento superficial para discos de SiC em relação a discos de Al_2O_3 ou ZTA; (ii) construiu-se mapas de desgaste para o deslizamento de cerâmicos dissimilares em ambiente aquoso que mostraram que a combinação de contra-corpos cerâmicos tribologicamente compatíveis estende a faixa de condições de operação de mancais de deslizamento cerâmicos e que o regime de desgaste moderado é uma condição necessária, mas não suficiente, para ocorrência de superlubricidade. Por fim, a construção de curvas de Stribeck para os pares $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$, elucidou que superlubricidade está associada ao regime misto ou hidrodinâmico de lubrificação, dependendo das condições operacionais, e que a razão entre a espessura mínima do filme hidrodinâmico e a amplitude dos picos da rugosidade superficial (razão λ) é o parâmetro que melhor explica o comportamento do coeficiente de atrito destes tribossistemas.

Palavras-chave: superlubricidade; cerâmicos de engenharia, lubrificação com água, curvas de Stribeck, mapas de desgaste, polimento

ABSTRACT

Superlubricity is the state of a tribosystem characterized by extremely low friction coefficients, with $\mu < 0.01$. The superlubricity of ceramic pairs sliding in water has been reported for several similar and dissimilar tribopairs: Si_3N_4 - Si_3N_4 ; SiC-SiC, Al_2O_3 - Al_2O_3 , ZrO_2 - ZrO_2 , Si_3N_4 -SiC, Si_3N_4 - Al_2O_3 , Al_2O_3 -SiC, ZrO_2 -SiC, etc. By hypothesis, some requirements must be satisfied for superlubricity in these tribosystems to occur: low enough mean contact pressure, adequate surface finish, a mild wear regime during *running-in* where tribochemical mechanisms are dominant, and formation of a soft tribofilm adhered to surfaces. These conditions were reevaluated through different approaches: (i) the polishing process parameters were optimized during the preparation of engineering ceramics used in tribological components and a better surface finish was obtained for SiC surfaces when compared to Al_2O_3 or ZTA ones; (ii) wear maps were developed for several dissimilar ceramics pair sliding in water which showed that the combination of tribologically compatible ceramic counterparts extends the operating conditions range of ceramic sliding bearings and that the mild wear regime is a necessary but not sufficient condition for the occurrence of superlubricity. Finally, (iii) the construction of Stribeck curves for Si_3N_4 -SiC, ZrO_2 -SiC, Si_3N_4 - Al_2O_3 and SiO_2 - SiO_2 pairs showed that superlubricity is associated with mixed or hydrodynamic lubrication regime, depending on operating conditions, and that the ratio between the minimum thickness of the hydrodynamic film and the amplitude of the surface roughness peaks (λ ratio) is the parameter that best explains the friction coefficient of these tribosystems.

Keywords: superlubricity; engineering ceramics; water lubrication; Stribeck curves; wear maps; polishing.

Qualquer coisa, por mais fina que seja, que esteja interposta entre objetos que deslizam entre si, diminui a dificuldade de se atritarem.

Leonardo Da Vinci (Forster II 132r, c. 1497)

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

2D	bidimensional
3D	Tridimensional
a	Parâmetro da rede cristalina (tamanho da aresta da célula unitária)
a	Raio da área real de contato (hertziana)
A	Constante empírica
AFM	Microscopia de força atômica
ANCOVA	Análise de covariância
ANOVA	Análise de variância
b	Parâmetro da rede cristalina (tamanho da aresta da célula unitária)
b	Constante empírica dependente da geometria da partícula abrasiva
B	Comprimento do mancal
B'	Constante
c	Parâmetro da rede cristalina (tamanho da aresta da célula unitária)
c	Calor específico
c'	Constante
C	Estrutura cristalina cúbica
C	Constante
C_i	Valor crítico da severidade do contato
COD	Cystallography Open Database
d	Tamanho da pré-trinca
d_c	Profundidade crítica de corte em processos abrasivos
d_e	Diâmetro da esfera
D_k	Constante empírica

D_{pd}	Distância entre centros da peça e do disco de polimento
DA	Método do deslocamento axial da esfera
DCVC	Método do diâmetro constante e velocidade crescente
DVVD	Método do diâmetro variável e velocidade decrescente
E	Módulo de elasticidade
E'	Modulo elástico reduzido ou módulo de contato ou módulo elástico efetivo
F	Condição final do deslizamento
$f(K)$	Função da razão de convergência do mancal
$f(\mu)$	Função que depende do coeficiente de atrito
FPSM	Full Profile Search Match
h_0	Espessura mínima do filme hidrodinâmico
h_c	Coeficiente de convecção
h_e	Altura da calota de desgaste da esfera
H	Estrutura cristalina hexagonal
H	Dureza
H_0	dureza do material mais macio
HV_1	Dureza Vickers a 1 kgf
I	Condição inicial do deslizamento
k	Condutividade térmica
k_d	Condutividade térmica do disco
k_e	Condutividade térmica da esfera
k_p	Constante empírica da Equação de Preston
k_w	Condutividade térmica da água
K	Razão de convergência do mancal
K_{Ic}	Tenacidade à fratura

K_{eff}	Condutividade térmica efetiva
l	Ordem de magnitude do comprimento dos reservatórios de lubrificante
l_e	“Comprimento” da esfera
L	Largura do mancal
LAMATE	Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
M	Estrutura cristalina monoclinica
MCF	Modo de contraste de fase
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MFD	Modo de força dinâmica
MFE	Modo de força estática
MFL	Modo de força lateral
MO	Microscopia óptica
MRR	Taxa de remoção de material no polimento
n	Número de passes de deslizamento que a aspereza sobrevive
Nu_D	Número de Nusselt
P1	Primeira etapa de polimento
P2	Segunda etapa de polimento
Pe	Número de Peclet
P_Y	Carga crítica para início da falha
P_c	Carga crítica para formação de trincas cônicas
P_m	Pressão hertziana média
P_{max}	Pressão hertziana máxima
PTFE	Politetrafluoretileno
q_d	Fluxo de calor médio que entra no disco

q_e	Fluxo de calor médio que entra na esfera
q_{total}	Taxa de calor total gerada por atrito por unidade de área de contato
r	Coefficiente de correlação linear de Pearson
r'	Raio da esfera em contato com a superfície
r_0	Raio do disco
r_e	Raio da calota de desgaste da esfera
r_j	Raio da junção de contato
r_w	Raio da peça no processo de polimento
R	Estrutura cristalina romboédrica
R_{wp}	Índice de concordância
RSm	Largura média dos elementos do perfil de rugosidade
Ra	Rugosidade média
Rk	Rugosidade do núcleo (2D)
Rpk	Rugosidade dos picos (2D)
Rsk	Assimetria da distribuição de alturas da superfície
Rz	Distância média entre o maior pico e o menor vale do perfil de rugosidade
R_e	Raio da esfera
R_{pm}	Altura máxima dos picos da superfície
R_{wp}	Razão entre velocidades angulares da peça e do disco de polimento
S	Número de Hersey
Sal	Comprimento de autocorrelação
SC	Sistema cristalino
Sk	Profundidade de rugosidade do núcleo
Sku	Curtose 3D
Spk	Altura reduzida do cume

S_q	Rugosidade quadrática média
S_{sk}	Assimetria 3D
S_{vk}	Profundidade reduzida do vale
S_D	Parâmetro de lubrificação com correção do diâmetro do mancal
S_E	Parâmetro de Emmens (1988) modificado
S_F	Parâmetro de Felder e Samper (1994) modificado
S_N	Parâmetro de Nogueira et al. (2002) modificado
$S_{c,m}$	Severidade de contato mecânica
$S_{c,t}$	Severidade de contato térmica
S_c	Severidade de contato
T	Estrutura cristalina tetragonal
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_c	Temperatura do contato
TC	Tamanho do cristalito
TRICORRMAT	Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UFF	Universidade Federal Fluminense
USP	Universidade de São Paulo
v	Velocidade de deslizamento
V	Velocidade de deslizamento
V_e	Volume desgastado da esfera
V_r	Velocidade relativa entre a partícula abrasiva e a peça no polimento
Vol.	Fração volumétrica
W	Força normal
ZTA	Alumina tenacificada por zircônia

$\frac{dh}{dt}$	Taxa de remoção de material no polimento
α	Parâmetro da rede cristalina (ângulo da célula unitária)
α	Fator de partição de calor
α'	Coeficiente de expansão térmica
β	Parâmetro da rede cristalina (ângulo da célula unitária)
β	Constante para fator intensidade de tensões
β_1	Constante para tensão térmica;
β_2	Constante para choque térmico
γ	Parâmetro da rede cristalina (ângulo da célula unitária)
γ	Razão de partição de calor
γ_d	Razão de partição de calor do disco
γ_e	Razão de partição de calor da esfera
ΔT_{SS}	Aumento nominal da temperatura em regime estacionário
ΔT_f	Aumento da temperatura <i>flash</i>
ΔT_s	Resistência ao choque térmico
ζ	Parâmetro cinemático do processo de polimento
η	Viscosidade absoluta
λ	Razão entre espessura mínima de filme e rugosidade do mancal
μ	Coeficiente de atrito
ν	Razão de Poisson
ν_w	Viscosidade cinemática da água
ξ_M	Constante para a superposição de tensão mecânica na tensão termo-mecânica
ξ_T	Constante para a superposição de tensão térmica na tensão termo-mecânica
Ξ	Parâmetro de severidade térmica
ρ	Densidade

σ_0	Pressão de contato no polimento
σ_D	Tensão trativa induzida por deslizamento crítica para propagação de trincas
σ^T	Tensão térmica trativa;
σ_f	Tensão de fratura
σ_{max}	Tensão trativa máxima no contato
σ_t	Tensão termo-mecânica total
ω	Velocidade angular do disco
ω_p	Velocidade angular do disco de polimento
ω_w	Velocidade angular da peça no polimento

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Parâmetros que influenciam o polimento e os resultados do processo. Fonte: Klocke (2009). Nota: traduzido pelo autor.	43
Figura 2. Mecanismos que afetam a distribuição de taxa de remoção de material nas superfícies da peça e do disco durante o polimento (esquerda). Representação esquemática de uma polidora rotativa (direita). Fonte: Kim e Jeong (2004). Nota: traduzido pelo autor...	45
Figura 3. Diagrama esquemático com o efeito das condições cinemáticas na distribuição de velocidades, direção das forças de atrito e distâncias deslizadas na peça e no disco. Fonte: Kim e Jeong (2004). Nota: traduzido pelo autor.	45
Figura 4. Ilustrações esquemáticas dos efeitos que contribuem para a distribuição de pressão no contato entre a peça e o disco no processo de polimento. Um gráfico típico da distribuição de pressão para cada efeito isolado é mostrado abaixo de cada desenho. Fonte: Suratwala, Feit e Steele (2010). Nota: traduzido pelo autor.....	46
Figura 5. Perfil de topografia de uma peça polida mostrando o efeito da não uniformidade de tensões na superfície que resultou em maior taxa de remoção de material na borda de entrada do contato (indicada pelo asterisco). Neste exemplo, a amostra não foi rotacionada durante o polimento. Fonte: Suratwala, Feit e Steele (2010).....	46
Figura 6. Taxa de remoção de material no polimento por ação mecânica, química e mecânica-química. Fonte: Venkatesh et al. (1995). Nota: traduzido pelo autor.	48
Figura 7. Esquema da configuração geométrica e cinemática do aparato de polimento (vista superior). Rotação é imposta ao disco e ao suporte independentemente. A posição do eixo central do suporte em relação ao disco é fixa. As amostras giram solidárias ao suporte e podem girar livremente em torno de seus respectivos eixos. Fonte: autor.	50
Figura 8. Distribuição dos valores dos parâmetros de rugosidade R_a , R_z , R_{sk} e R_{Sm} antes e após a primeira e segunda etapa de polimento (subscritos 0, 1 e 2, respectivamente). Não foi feita a distinção entre a força normal de polimento aplicada para construção destes gráficos. Fonte: autor.....	53
Figura 9. Gráficos de dispersão de R_{a1} em função de R_{a0} (esquerda) e de R_{a2} em função de R_{a1} (direita), demonstrando as correlações lineares entre estes parâmetros de rugosidade. Fonte: autor.	55

Figura 10. Micrografias originais (a, c, e) e processadas digitalmente (b, d, f) de amostras de Al_2O_3 (a, b), ZTA (c, d) e SiC (e, f) após P1. Fonte: autor.....	56
Figura 11. Efeito do material, força normal e posição da amostra na fração de poros superficiais após P1 (acima) e P2 (abaixo). As barras de erro representam um intervalo de confiança combinado de 95%, para cada uma das etapas de polimento. Fonte: autor.	59
Figura 12. Efeito do material e força normal no desgaste durante P1 e P2. As barras de erro representam um intervalo de confiança combinado de 95%. Fonte: autor.	59
Figura 13. (a) Perfil de rugosidade da superfície original de uma cerâmica sinterizada hipotética (preto) e perfis após polimento com MRR baixo (laranja) e alto (azul). (b) Vista hipotética superior das superfícies, onde elipses pretas representam poros e linhas tracejadas representam seções onde foram obtidos seus respectivos perfis de rugosidade. Fonte: autor.	61
Figura 14. Classificação de mecanismos de desgaste para materiais cerâmicos. Fonte: Ying (1996) apud Hsu e Shen (2000). Nota: traduzido pelo autor.	69
Figura 15. Mapas de desgaste por deslizamento de cerâmicos de engenharia em ambiente aquoso. Fonte: Hsu e Shen (2000). Nota: traduzido pelo autor.	70
Figura 16. Ilustração do tipo e escala do dano nos regimes moderado, severo e ultra-severo. Fonte: Hsu e Shen, 2004. Nota: traduzido pelo autor.	71
Figura 17. Mapa de desgaste de cerâmicos em função de parâmetros de severidade mecânica (S_c, m) e térmica (S_c, t). As linhas de transição de regime de moderado-severo de acordo com modelo mecânico (ADACHI; KATO; CHEN, 1997), térmico (METSELAAR et al., 2001) e termomecânico. Fonte: Pasaribu, Sloetjes e Schipper (2004). Nota: adaptado e traduzido pelo autor.....	74
Figura 18. Modelo de severidade para estimativa de desgaste no deslizamento de cerâmicos de engenharia. Fonte: Hsu e Shen (2004).....	75
Figura 19. Modelo de desgaste no deslizamento de cerâmicos de engenharia utilizando o método teórico invariante. Fonte: Drozdov, Nadein e Savinova (2008).....	75
Figura 20. Mapas para o deslizamento de (a) $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (b) $\text{ZrO}_2\text{-ZTA}$ em água. As linhas tracejadas representam as condições críticas, mecânica (C_m) e térmica (C_t), para a transição de desgaste moderado-severo [9,16]. I: condição inicial. F: condição final. Fonte: autor.....	82
Figura 21. Esquema da formação de partículas de desgaste (<i>debris</i>) durante o desgaste por deslizamento e seu papel abrasivo na interface. (a) Tensões de contato elásticas iniciais atuam	

na ponta da micro-trinca preexistente na superfície do disco. (b) Formação dos *debris* por fratura frágil de acordo com [8,15]. (c) Os *debris* atuam como abrasivos na interface. Fonte: autor. 83

Figura 22. Dados representativos da esfera Si_3N_4 deslizando contra o disco de Al_2O_3 na água.

(a) Curva do coeficiente de atrito em que apenas os primeiros 300 m deslizados de um total de 3500 m são mostrados. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor..... 86

Figura 23. Dados representativos da esfera Si_3N_4 deslizando contra o disco de ZTA na água. (a)

Curva do coeficiente de atrito em que apenas os primeiros 300 m deslizados de um total de 3500 m são mostrados. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor..... 87

Figura 24. Dados representativos da esfera Si_3N_4 deslizando contra o disco de SiC na água. (a)

Curva do coeficiente de atrito em que apenas os primeiros 300 m deslizados de um total de 3500 m mostrados. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca são os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor..... 88

Figura 25. Dados representativos da esfera ZrO_2 deslizando contra o disco de SiC na água. (a)

Curva do coeficiente de atrito. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor. 89

Figura 26. Dados representativos da esfera Al_2O_3 deslizando contra o disco de SiC na água. (a)

Curva do coeficiente de atrito. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor. 90

Figura 27. Comportamento do coeficiente de atrito em função da distância deslizada dos pares $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ e SiC-SiC em água. Fonte: Chen, Kato e Adachi (2002). Nota: traduzido pelo autor.	94
Figura 28. Curvas de Stribeck comparando a performance de pares cerâmicos lubrificados a água e pares metálicos lubrificados a óleo. Fonte: (WANG; KATO; ADACHI, 2004). Nota: traduzido e adaptado pelo autor.	95
Figura 29. Aproximação de um mancal plano circular por uma série de mancais planos retangulares, de acordo com o modelo de Jordi, Iliev e Fischer (2004). Fonte: autor.....	97
Figura 30. Modelo de lubrificação mista. Fonte: Xu e Kato (2000). Nota: traduzido pelo autor.	98
Figura 31. Detecção de tribofilme macio nos primeiros 100 nm da indentação da superfície de desgaste de Si_3N_4 após deslizar contra Si_3N_4 em água (curva da direita). O gráfico da esquerda representa uma curva típica de nanoindentação instrumentada do Si_3N_4 . Fonte: Gates, Ying e Hsu (2005). Nota: traduzido pelo autor.	101
Figura 32. Amostras de discos (da esquerda para a direita: Al_2O_3 , SiC e SiO_2) e esferas (da esquerda para a direita: Si_3N_4 , ZrO_2 e SiO_2) disponíveis. Os quadrados menores têm 1 cm de aresta. Fonte: autor.	103
Figura 33. Tribômetro PLINT TE67 e descrição breve de suas partes. Fonte: autor.	106
Figura 34. Curva de calibração da célula de carga da força de atrito. Fonte: autor.....	107
Figura 35. Sistema de lubrificação completo (esquerda) e detalhe do jato de lubrificante direcionado à interface deslizante esfera-disco (direita). Fonte: autor.	108
Figura 36. Desenho técnico do suporte do disco com ajuste. Fonte: autor.....	109
Figura 37. Nivelamento do batimento circular axial da superfície do disco cerâmico. Fonte: autor.....	110
Figura 38. Micrografia de uma calota de desgaste de uma esfera de Si_3N_4 utilizando a técnica Normaski (à esquerda) e micrografia da mesma calota utilizando apenas luz polarizada à direita. Fonte: autor.....	113
Figura 39. Determinação da área desgastada (região escura da imagem) da seção transversal da trilha de desgaste de um disco a partir do perfil médio de rugosidade. Fonte: autor.....	117
Figura 40. Espectro Raman para o padrão de silício monocristalino na região entre -100 e 600 cm^{-1} , mostrando a principal banda Raman localizada em 520 cm^{-1} , valor esperado para o Si. Os parâmetros utilizados nestas medidas são os mesmos da Tabela 10. Fonte: autor.....	119

Figura 41. Sonda do AFM em processo de aproximação para realizar medição da calota de desgaste de uma esfera. A viga tem comprimento de 225 μm , largura de 38 μm e espessura de 7 μm . Fonte: autor.....	120
Figura 42. Identificação da amplitude e frequência de ressonância livre da viga utilizadas nas medições no modo de força dinâmica. Fonte: autor.	122
Figura 43. Gráfico do deslocamento de fase em função da frequência de oscilação livre. Fonte: autor.	122
Figura 44. Gráfico demonstrando a calibração do sistema de medição do AFM com o padrão BudgetSensors HS-100MG, cujo perfil topográfico possui degraus com 117 nm de altura com espaçamento médio de 5 μm . Fonte: autor.....	123
Figura 45. Efeito da inclinação da superfície no sinal da força lateral. A meia largura do loop de atrito (W) é proporcional à força de atrito, enquanto que o deslocamento em relação ao eixo nulo (Δ) indica a inclinação da superfície. Fonte: Ogletree, Carpick e Salmeron (1996), traduzido pelo autor.....	125
Figura 46. Gráfico de $f(K)$ para K na faixa de 0 a 5. Fonte: autor.....	128
Figura 47. Difratoograma de raios-x do disco de Al_2O_3 (<i>data</i>), curva de ajuste Rietveld (<i>fit</i>) e difratograma de referência (<i>Corundum</i> , COD ID 1010951). Fonte: autor.	130
Figura 48. Micrografia óptica mostrando a microestrutura da Al_2O_3 . Fonte: Vaneli (2019). 131	
Figura 49. Difratoograma de raios-x do disco de SiC (<i>data</i>), curva de ajuste Rietveld (<i>fit</i>) e difratograma de referência (<i>Moissanite</i> , COD ID 9010158). Fonte: autor.	131
Figura 50. Micrografia óptica mostrando a microestrutura do SiC . Fonte: Vaneli (2019).....	132
Figura 51. Difratoograma de raios-x da esfera de Si_3N_4 (<i>data</i>), curva de ajuste Rietveld (<i>fit</i>) e difratogramas de referência (<i>Silicon nitride - β-beta</i> , COD ID 1001246 e 1001249). Fonte: autor.	133
Figura 52. Difratoograma de raios-x da esfera de ZrO_2 (<i>data</i>), curva de ajuste Rietveld (<i>fit</i>) e difratogramas de referência (O0.984 Y0.065 Zr0.935, COD ID 9015117; <i>Baddeleyite</i> , COD ID 9016714 e O2 Zr1, COD ID 2101234). Fonte: autor.	134
Figura 53. (a) Difratoograma de raios-x do disco de quartzo fundido (SiO_2) e (b) da esfera de sílica fundida. Fonte: autor.....	134
Figura 54. Coeficiente de atrito (acima) e desgaste acumulado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio sob diferentes velocidades de deslizamento para o par tribológico	

Si₃N₄-Al₂O₃. Os inúmeros pontos cor cinza representam os dados não tratados e as linhas pretas correspondem aos dados tratados com um filtro de média móvel de 255 pontos... 136

Figura 55. Evolução do diâmetro e morfologia da calota de desgaste gerada na esfera de Si₃N₄, quando deslizada contra Al₂O₃, analisada via MO. A borda de entrada de entrada do contato de cada calota é a da esquerda. Fonte: autor. 137

Figura 56. (a) Imagem de AFM-MCF da superfície desgastada da esfera de Si₃N₄ quando deslizada contra disco de Al₂O₃ (400 μm²). (b) Ampliação de região mostrada em a (25 μm²). A seta “i” indica um grão hexagonal e a “ii” um grão alongado. (c) Topografia 3D da região mostrada em b obtida via MFD. (d) Perfil 2D do grão hexagonal mostrado em b. Fonte: autor. 138

Figura 57. (a) Morfologia da trilha de desgaste e da e da superfície original adjacente (polida) do disco de Al₂O₃, quando deslizado contra esfera de Si₃N₄, obtida via MO. (b) Ampliação de uma região da trilha de desgaste. A seta indica o sentido de deslizamento da esfera sobre o disco. Fonte: autor. 139

Figura 58. Imagens de AFM da superfície do disco de Al₂O₃. (a) Superfície polida, derivada do sinal no MFD (400 μm²). A seta “i” indica uma inclusão e a “ii” uma trinca. (b) Ampliação da região adjacente à inclusão em a (25 μm²). (c) Superfície desgastada, sinal de amplitude de vibração no MFD. A seta indica um contorno de grão e a elipse tracejada circunda uma região de onde foi destacado material da superfície (d) Topografia 3D (MFD) do contorno de grão mostrado em c. 140

Figura 59. Coeficiente de atrito (acima) e desgaste acumulado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio sob diferentes velocidades de deslizamento para o par tribológico Si₃N₄-SiC. Os inúmeros pontos cor cinza representam os dados não tratados e as linhas pretas correspondem aos dados tratados com um filtro de média móvel de 255 pontos. 141

Figura 60. Evolução do diâmetro e morfologia da calota de desgaste gerada na esfera de Si₃N₄, quando deslizada contra disco de SiC, analisada via MO. A borda de entrada de entrada do contato de cada calota é a da esquerda. A seta indica um ponto escuro na superfície. 142

Figura 61. Imagem de AFM-MCF da superfície desgastada da esfera de Si₃N₄ quando deslizada contra disco de SiC (25 μm²). Fonte: autor. 142

Figura 62. a) Morfologia da trilha de desgaste e da e da superfície original adjacente (polida) do disco de SiC, quando deslizado contra esfera de Si₃N₄, obtida via MO. (b) Ampliação de uma

região no centro da trilha de desgaste. A seta indica uma região de onde material foi removido.	143
Figura 63. Imagens de AFM-MCF da superfície do disco de SiC deslizado contra Si ₃ N ₄ . (a) Superfície polida. (b) Superfície desgastada. Fonte: autor.	144
Figura 64. Coeficiente de atrito (acima) e desgaste acumulado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio sob diferentes velocidades de deslizamento para o par tribológico ZrO ₂ -SiC. Os inúmeros pontos cor cinza representam os dados não tratados e as linhas pretas correspondem aos dados tratados com um filtro de média móvel de 255 pontos.....	145
Figura 65. Evolução do diâmetro e morfologia da calota de desgaste gerada na esfera de ZrO ₂ , quando deslizada contra disco de SiC, analisada via MO. A borda de entrada de entrada do contato de cada calota é a da esquerda.....	145
Figura 66. (a) Imagem de AFM-MCF da calota de desgaste da esfera de ZrO ₂ deslizada contra SiC. As setas indicam partículas que parecem engastadas na superfície. (b) Ampliação de a. A seta “i” indica uma endentação, a “ii” indica uma microtrinca e a “iii” o desvio de um risco devido a uma endentação.	146
Figura 67. Morfologia da trilha de desgaste e da superfície original adjacente (polida) do disco de SiC, quando deslizado contra esfera de ZrO ₂ , obtida via MO. Fonte: autor.	147
Figura 68. (a) Imagem de AFM-MCF da trilha de desgaste do disco de SiC quando deslizado contra ZrO ₂ . (b) Topografia 3D de uma ampliação da região dos riscos de a. Fonte: autor..	147
Figura 69. Coeficiente de atrito (acima) e desgaste acumulado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio o par tribológico SiO ₂ - SiO ₂ . Os inúmeros pontos cor cinza representam os dados não tratados e as linhas pretas correspondem aos dados tratados com um filtro de média móvel de 255 pontos. Fonte: autor.....	148
Figura 70. Micrografia da calota de desgaste gerada na esfera (esquerda) e da trilha de desgaste do disco (direita) para o par de SiO ₂ -SiO ₂ , analisada via MO. A borda de entrada de entrada do contato de cada calota da esfera é a da esquerda.....	149
Figura 71. Micrografia de uma trilha de desgaste em um disco de quartzo fundido. O sentido de deslizamento da esfera é da direita para a esquerda. A seta “i” indica um platô liso, a “ii” região com inúmeras trincas hertzianas parciais e a “iii” região de onde foi removido material expondo uma superfície rugosa.	150
Figura 72. Imagens de AFM-MFD da superfície da esfera de SiO ₂ deslizada contra SiO ₂ . (a) Topografia 3D. (b) Derivada dos valores de a.	150

Figura 73. Imagens de AFM-MCF da superfície do disco de SiO ₂ deslizado contra SiO ₂ . (a) Superfície polida. (b) Superfície desgastada. (c) Derivada dos valores de b.	151
Figura 74. Volume desgastado acumulado da esfera em cada interrupção (int.) pelo método MO e para os discos na última interrupção. As barras de erro representam um intervalo de confiança de 95% para média de cada amostra.	153
Figura 75. Esquema do desalinhamento das superfícies de desgaste durante à montagem resulta um uma diferença máxima de altura (h) entre as superfícies, que induz um erro na estimativa do volume desgastado da esfera pelo método DA.	153
Figura 76. Geometria do contato para o par Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ vista em seção transversal. A linha cinza é um perfil na trilha de desgaste no disco enquanto que a linha preta é a seção transversal pelo centro da calota de desgaste na esfera.	156
Figura 77. Geometria do contato para o par ZrO ₂ -SiC vista em seção transversal. A linha cinza é um perfil na trilha de desgaste no disco enquanto que a linha preta é a seção transversal pelo centro da calota de desgaste na esfera.	156
Figura 78. Vista tridimensional da calota de desgaste de uma esfera de ZrO ₂ deslizada contra disco de SiC.	157
Figura 79. Perfil de rugosidade longitudinal através do centro da calota de desgaste de uma esfera de Si ₃ N ₄ deslizada contra disco de Al ₂ O ₃ . A borda de saída do contato é a da direita.	157
Figura 80. Curva de Stribeck utilizando o número de Hersey clássico. Pontos pequenos via método DCVC e pontos grandes via método DVVD. Fonte: autor.	159
Figura 81. Curva do tipo Stribeck utilizando o parâmetro $\eta V/PmD$. Pontos pequenos via método DCVC e pontos grandes via método DVVD.	160
Figura 82. Curvas de Stribeck obtidas segundo modelo de mancal hidrodinâmico unidimensional em função do parâmetro $\eta V/PmD$ para três diferentes valores de K.	160
Figura 83. Curva do tipo Stribeck utilizando o parâmetro de Emmens modificado.	161
Figura 84. Curva do tipo Stribeck utilizando o parâmetro de Felder modificado.	162
Figura 85. Curva do tipo Stribeck utilizando o parâmetro de Nogueira modificado.	162
Figura 86. Curva do tipo Stribeck utilizando a razão λ (considerando K=1,2).	162
Figura 87. Força lateral medida via AFM-MFL nas superfícies de discos de Al ₂ O ₃ , SiC e SiO ₂ . Nota: por limitações experimentais, nem todas as condições puderam ser contempladas no estudo.	164

Figura 88. Espectros Raman obtidos das superfícies do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esquerda: (a) calota de desgaste da esfera de Si_3N_4 ; (b) região polida da mesma esfera; (c) espectro de referência do Si_3N_4 (RRUFF ID: R120129). Direita: (a) trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 ; (b) superfície polida do mesmo disco; (c) espectro de referência da alumina (RRUFF ID: R040096).....	165
Figura 89. Espectros Raman obtidos das superfícies do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Esquerda: (a) calota de desgaste da esfera de Si_3N_4 ; (b) espectro de referência do Si_3N_4 (RRUFF ID: R120129). Direita: (a) trilha de desgaste do disco de SiC; (b) superfície polida do mesmo disco; (c) espectro de referência do SiC (RRUFF ID: R150016).	166
Figura 90. Micrografia óptica da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 deslizada contra SiC e região do mapa Raman (esquerda). O ponto indicado no mapa Raman apresentou o espectro mostrado no gráfico à direita, contendo uma banda Raman intensa em 515 cm^{-1}	166
Figura 91. Espectro Raman da superfície desgastada de uma esfera de ZrO_2 deslizada contra SiC.	167
Figura 92. Espectro Raman das superfícies do par $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$. (a) Esfera desgastada; (b) Disco desgastado; (c) Disco polido.....	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de tribossistemas que apresentam superlubricidade	37
Tabela 2. Propriedades relevantes dos cerâmicos avançados.....	49
Tabela 3. Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) para os parâmetros de rugosidade avaliados.....	54
Tabela 4. Coletânea de dados de coeficientes de desgaste por deslizamento de cerâmicos de engenharia.....	67
Tabela 5. Modelos para a transição entre regimes de desgaste moderado para severo em materiais cerâmicos.....	72
Tabela 6. Expressões para as parcelas de aumento máximo de temperatura de contatos circulares em deslizamento	79
Tabela 7. Propriedades mecânicas e físicas dos cerâmicos utilizados.....	103
Tabela 8. Especificações técnicas do perfilômetro Taylor-Hobson CCI HD M112-4424-02...	115
Tabela 9. Parâmetros de rugosidade de área avaliados segundo norma ISO 25178.....	117
Tabela 10. Parâmetros experimentais utilizados para obtenção dos espectros Raman.	118
Tabela 11. Resumo dos resultados do refinamento Rietveld. Fonte: autor.	130
Tabela 12. Médias dos valores dos parâmetros de rugosidade avaliados em cada superfície*.	155
Tabela 13. Qualidade do ajuste (R^2) dos pontos experimentais a uma lei de potência para cada parâmetro de lubrificação estudado.	163
Tabela 14. ANCOVA para Ra_1 em função de material e força, controlado por Ra_0	195
Tabela 15. ANCOVA para Ra_2 em função do material e força, controlado por Ra_1	195
Tabela 16. ANOVA para fração de poros após P1 em função de material, força e posição do disco (raio).	196
Tabela 17. ANOVA para fração de poros após P2 em função de material, força e posição do disco (raio).	196
Tabela 18. ANOVA para desgaste P1 em função de material e força.	197
Tabela 19. ANOVA para desgaste em P2.....	197
Tabela 20. Propriedades dos materiais cerâmicos estudados no Capítulo 3. Fonte: Strey (2015).	207

Tabela 21. Parâmetros experimentais utilizados na construção dos mapas de desgaste
(Capítulo 3). Fonte: Strey (2015)..... 208

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	37
2	POLIMENTO DE CERÂMICOS DE ENGENHARIA: SiC, Al₂O₃ E ZTA	41
2.1	INTRODUÇÃO	41
2.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	42
2.3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
2.5	CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	62
2.6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS SOBRE POLIMENTO	63
3	DESGASTE POR DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS LUBRIFICADOS COM ÁGUA: MECANISMOS, TRANSIÇÕES E MAPAS	65
3.1	INTRODUÇÃO	65
3.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	67
3.3	MODIFICAÇÕES DO MODELO DE SEVERIDADE DE CONTATO	76
3.4	ESTIMATIVA DA RAZÃO DE PARTIÇÃO DE CALOR E TEMPERATURA DO CONTATO..	78
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	80
3.5.1	Pares de cerâmicos óxidos: ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ e ZrO ₂ -ZTA.....	80
3.5.2	Pares contendo cerâmicos a base de silício: Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ -ZTA, Si ₃ N ₄ -SiC, ZrO ₂ -SiC e Al ₂ O ₃ -SiC.	84
3.6	CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	91
3.7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS SOBRE MAPAS DE DESGASTE DE CERÂMICOS.....	92
4	REGIMES E MECANISMOS DE LUBRIFICAÇÃO NO DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS LUBRIFICADOS COM ÁGUA	93
4.1	INTRODUÇÃO	93
4.1.1	Superlubricidade e a importância das reações triboquímicas	93

4.1.2	Curvas de Stribeck.....	95
4.1.3	Modelo de lubrificação hidrodinâmica.....	96
4.1.4	Modelo de lubrificação mista.....	98
4.1.5	Caracterização de tribofilmes.....	99
4.1.6	Objetivo.....	101
4.2	MATERIAIS.....	102
4.3	MÉTODOS.....	104
4.3.1	Difração de raios-X.....	104
4.3.2	Ensaio tribológico.....	105
4.3.2.1	Pares tribológicos.....	105
4.3.2.2	Tribômetro e adaptações.....	105
4.3.2.3	Limpeza e montagem das amostras.....	110
4.3.2.4	Execução e parâmetros de ensaio.....	111
4.3.3	Microscopia óptica.....	113
4.3.4	Perfilometria óptica tridimensional.....	114
4.3.5	Microscopia Raman.....	117
4.3.6	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	120
4.3.6.1	Modo de força dinâmica (MFD) e modo de contraste de fase (MCF).....	120
4.3.6.2	Modo de força estática (MFE) e modo de força lateral (MFL).....	123
4.3.7	Construção de curvas de Stribeck.....	126
4.4	RESULTADOS.....	129
4.4.1	Difração de raios-X.....	129
4.4.2	Atrito e desgaste.....	135
4.4.2.1	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	135
4.4.2.2	Si ₃ N ₄ -SiC.....	141
4.4.2.3	ZrO ₂ -SiC.....	144

4.4.2.4	SiO ₂ -SiO ₂	147
4.4.2.5	Comparação do volume desgastado	152
4.4.2.6	Comparação da rugosidade superficial	154
4.4.2.7	Geometria do contato	155
4.4.3	Curvas de Stribeck	158
4.4.4	Microscopia de força lateral.....	163
4.4.5	Microscopia Raman	164
4.5	DISCUSSÃO.....	168
4.6	CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO	177
4.7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS SOBRE REGIMES E MECANISMOS DE LUBRIFICAÇÃO NO DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS LUBRIFICADOS COM ÁGUA	178
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	179
	REFERÊNCIAS.....	181
	APÊNDICE A.....	195
	APÊNDICE B.....	199
	APÊNDICE C.....	201
	ANEXO A	207

1 INTRODUÇÃO

Superlubricidade é o estado de um tribossistema caracterizado por coeficientes de atrito extremamente baixos, com $\mu < 0,01$ (ERDEMIR; MARTIN, 2007; XU; LI, 2015). As condições para ocorrência do fenômeno são geralmente muito específicas, mas este pode ser observado em sistemas nano, micro ou macroscópicos, em contatos deslizantes com ou sem uma interface líquida. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 1, mostrando um amplo espectro de escalas, materiais e ambientes possíveis.

Tabela 1. Exemplos de tribossistemas que apresentam superlubricidade.

Escala	Par tribológico	Ambiente	Referência
Macro	Si ₃ N ₄ -Si ₃ N ₄	Água	Tomizawa e Fischer (1987)
Nano	Mica+poliestireno-Mica	Tolueno	Klein et al. (1994)
Macro	Si ₃ N ₄ -Si ₃ N ₄	Água	Xu e Kato (2000)
Nano	W(011)-Si(001)	Vácuo	Hirano (2003)
Macro	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Água	Ferreira, Yoshimura e Sinatora (2012)
Micro	Grafite-Grafite	Ar	Yang et al. (2013)
Macro	(Grafeno + nanodiamantes)-DLC	Ar	Berman et al. (2015)
Macro	PTFE-Al ₂ O ₃	Água + H ₃ PO ₄	Deng et al. (2016)

Nota: “macro” refere-se a dimensão do contato na ordem do mm ou maior, “micro” refere-se a ordem do μm e “nano” refere-se a ordem do nm.

O atrito é responsável por grande parte do consumo de energia em muitos sistemas mecânicos, sendo enorme o potencial da utilização de sistemas que apresentam superlubricidade, logo, seu estudo e desenvolvimento é altamente justificado. Tribossistemas em escala macro encontrados na prática de engenharia, como guias, mancais de rolamento ou deslizamento, engrenagens ou cames, contatos entre anel e camisa de pistão em motores

ou compressores alternativos, quando bem lubrificados, geralmente apresentam coeficientes de atrito na faixa entre 0,01 e 0,5. A implementação de soluções de engenharia que apresentem redução de uma ou até duas ordens de grandeza nos coeficientes de atrito em diversos tribossistemas pode levar à redução direta de custos de operação destes e, indiretamente, à redução de custos de manutenção e substituição de peças, pois, em geral, também o desgaste é reduzido, além da atenuação de impactos ambientais.

Mancais de deslizamento cerâmicos lubrificados com água são uma alternativa tecnológica para redução de atrito e aumento de capacidade de carga (WAUKESHA BEARINGS, 2018), principalmente quando a própria água é o fluido de processo, típico em bombas e turbinas, equipamentos amplamente utilizados em sistemas de elevação de água e geração de energia hidroelétrica, respectivamente. Além disso, equipamentos rotativos tipicamente refrigerados e lubrificados a óleo podem ser desenvolvidos com refrigeração e lubrificação a água como, por exemplo, compressores de ar industriais (ATLAS COPCO, 2018; DENAIR, 2018; UTE ENGINEERING, 2018; DEHAHA COMPRESSOR, 2018; SHAFFAFENG ENGINEERING, 2018), apresentando maior eficiência energética e menores impactos ambientais.

A superlubricidade de cerâmicos deslizando sob lubrificação com água foi reportada pioneiramente por Tomizawa e Fischer (1987) para o par similar de Si_3N_4 . Desde então, outros pares cerâmicos deslizando em água, similares e dissimilares, também demonstraram, sob condições operacionais específicas de cada par, coeficientes de atrito milésimos: SiC-SiC (CHEN; KATO; ADACHI, 2001), Al_2O_3 - Al_2O_3 , ZrO_2 - ZrO_2 (WONG; UMEHARA; KATO, 1998a), Si_3N_4 - Al_2O_3 (FERREIRA; YOSHIMURA; SINATORA, 2012), Si_3N_4 -SiC, Al_2O_3 -SiC, ZrO_2 -SiC (STREY, 2015), etc. De forma geral, superfícies desgastadas muito lisas são formadas durante o período de *running-in* através de polimento triboquímico *in situ*, permitindo que haja sustentação hidrodinâmica através de um filme de água muito fino (< 100 nm). A explicação para o fenômeno também foi atribuída a um regime de lubrificação misto, onde parte da carga imposta seria suportada por um tribofilme macio aderido às superfícies deslizantes (XU; KATO, 2000). A alta reatividade triboquímica de cerâmicos à base de silício (Si_3N_4 e SiC) com a água é tida como fundamental para que tanto o polimento triboquímico quanto a formação de tribofilmes macios nas superfícies sejam factíveis, o que pode explicar sua melhor performance em relação a pares constituídos de cerâmicos óxidos (XU; KATO, 2000; RANI et al., 2004; DANTE; KAJDAS, 2012).

Por hipótese, algumas condicionantes devem ser satisfeitas para que superlubricidade seja alcançada em tribossistemas cerâmicos lubrificadas com água (XU; KATO, 2000; JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004; DANTE; KAJDAS, 2012):

- Pressão média de contato baixa o suficiente ou, para uma determinada carga normal aplicada, área aparente de contato grande o suficiente para que um filme hidrodinâmico seja formado. Neste sentido, mecanismo de lubrificação hidrodinâmica deve atuar para sustentação da carga do mancal;
- Acabamento superficial adequado obtido através de polimento. Superfícies devem ter rugosidade inicial baixa o suficiente por dois motivos: primeiramente, evitar danos excessivos por fratura frágil nos instantes iniciais do *running-in*, quando as pressões de contato em nível de asperezas são elevadas e, além disso, reduzir o tempo de acomodação para que as superfícies alcancem o nível de rugosidade necessário para estabelecimento do filme hidrodinâmico (usualmente, $R_a < 30$ nm). Uma vez que a obtenção de superfícies inicialmente lisas, através do processo de polimento, representa grande parte do custo de produção de componentes tribológicos cerâmicos, é relevante a otimização dos parâmetros deste processo e conhecimento de quais materiais apresentam menor custo de preparação, de forma a identificar quais deles têm maior potencial de aplicação;
- Garantia de um regime de desgaste moderado ao longo do *running-in*, onde mecanismos triboquímicos sejam predominantes. A seleção correta de materiais, geometria do mancal e parâmetros operacionais como carga normal e velocidade de deslizamento passam a ter papel fundamental. Neste ponto, mapas de desgaste são uma importante ferramenta, entretanto, os disponíveis para materiais cerâmicos não contemplam transições tribológicas em função de distância deslizada, a influência do ambiente ou aplicabilidade a pares dissimilares;
- Baixa resistência ao cisalhamento, quando do contato entre asperezas de superfícies em deslizamento, conferindo um mecanismo adicional, o limítrofe, para a superlubricidade, juntamente com a sustentação hidrodinâmica. Neste sentido, especula-se sobre a formação de tribofilmes nas superfícies cerâmicas a partir de reações triboquímicas, mas não existem evidências diretas e inequívocas de seu papel na superlubricidade;

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é estabelecer as condições necessárias para a ocorrência de superlubricidade em mancais cerâmicos deslizando em água. Especificamente, objetiva-se: (i) otimizar parâmetros do processo de polimento durante preparação de cerâmicos de engenharia utilizados em componentes tribológicos; (ii) construir mapas de desgaste para o deslizamento de cerâmicos dissimilares em ambiente aquoso; e (iii) identificar os regimes e mecanismos de lubrificação dos mancais cerâmicos deslizando em água através da construção de curvas de Stribeck e investigação das propriedades superficiais.

No Capítulo 2, foi abordada a otimização do processo de polimento de cerâmicos de engenharia visando melhor acabamento superficial. No Capítulo 3, mapas de desgaste utilizando o modelo de severidade de contato foram desenvolvidos, demonstrando a compatibilidade tribológica de pares de materiais dissimilares. O Capítulo 4 aborda a construção de curvas de Stribeck de pares cerâmicos que apresentam superlubricidade, assim como a investigação de suas propriedades superficiais. Por fim, as considerações finais foram apresentadas no Capítulo 5.

2 POLIMENTO DE CERÂMICOS DE ENGENHARIA: SiC, Al₂O₃ E ZTA

2.1 INTRODUÇÃO

A boa qualidade superficial de cerâmicos de engenharia, como a alumina (Al₂O₃), alumina tenacificada por zircônia (ZTA) e carbetos de silício (SiC), é essencial para sua resistência à fratura. A discrepância entre a resistência à fratura teórica destes materiais, descrita pela equação de Orowan e função da energia de ligação entre os átomos na rede cristalina, e sua resistência à fratura real deve-se, fundamentalmente, à presença de defeitos (trincas), que são concentradores locais de tensões. A tensão nominal aplicada, remotamente, necessária para causar a fratura, reduz proporcionalmente com o inverso da raiz quadrada do tamanho da pré-trinca (CARTER; NORTON, 2007). Portanto, em aplicações tribológicas, o controle da rugosidade superficial inicial em cerâmicos, que determina o tamanho das pré-trincas na superfície, é crítico para prevenir o início precoce dos danos por micromecanismos de desgaste frágeis (GATES; HSU, 2004; KATO, 1990). Desta forma, destaca-se o importante papel dos processos de preparação de superfícies, como é o caso do polimento, no desempenho do componente tribológico em serviço.

No contexto da superlubricidade de cerâmicos no deslizamento em água, curvas típicas de atrito em função da distância deslizada apresentam um período do *running-in* com coeficiente de atrito médio maior que 0,1 (JORDI, ILIEV, FISCHER, 2004). Nestes tribossistemas, a rugosidade inicial das superfícies influencia marcadamente na amplitude do pico de coeficiente de atrito inicial (ANDERSSON et al., 1996; FERREIRA, 2008), na tensão de contato em nível das asperezas (CHEN; KATO; ADACHI, 2001; BALARINI et al., 2016) e na distância de *running-in* requerida para reduzir o atrito para níveis menores que 0,01 em regime permanente (ANDERSSON et al., 1996; CHEN; KATO; ADACHI, 2001; WONG; UMEHARA; KATO, 1998b; JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004; FERREIRA, 2008). O fenômeno de superlubricidade, para estes tribossistemas, está condicionado ao polimento triboquímico *in situ* das superfícies no decorrer do deslizamento e ao tempo necessário para que o desgaste remova picos de asperezas que impedem a separação completa ou parcial das superfícies do mancal, promovendo lubrificação adequada. Assim, observam-se diferentes sensibilidades dos

materiais ao valor de rugosidade inicial, sendo os pares $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BALARINI et al., 2016) e SiC-SiC (CHEN; KATO; ADACHI, 2001) mais sensíveis que os $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$. Segundo Wong, Umehara e Kato (1998b), existe também, em função da carga normal, um valor de rugosidade inicial crítica abaixo do qual nenhum dano é provocado à superfície, permitindo uma condição de lubrificação puramente hidrodinâmica e running-in bastante curto. Entretanto, o custo da preparação da superfície por polimento para obter tais níveis de rugosidade (por exemplo, menor que $0,05 \mu\text{m RMS}$), passa a ser elevado. O entendimento e otimização de parâmetros do processo de polimento têm papel importante na viabilidade da utilização de cerâmicos de engenharia nesta e outras aplicações tribológicas.

Assim, os objetivos deste capítulo são: 1) diminuir rugosidade inicial de cerâmicos de engenharia sinterizados (Al_2O_3 , ZTA e SiC) e, conseqüentemente, tamanho de defeitos superficiais, condicionando as amostras para os ensaios tribológicos lubrificados com água; 2) otimizar o parâmetro operacional de polimento - força normal - para cada um dos materiais, suspensões abrasivas e panos de polimento utilizados, com enfoque na maior taxa de remoção de material e melhor acabamento e uniformidade superficial possíveis.

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A lapidação e o polimento são processos de fabricação cujo objetivo é remover material de uma peça para obter forma e acabamento requeridos através da ação de partículas abrasivas aleatoriamente orientadas. A mecânica destes processos é idêntica e consiste na alocação da peça em contato com um disco plano rotativo. Uma pasta ou líquido contendo abrasivos, com tamanho da ordem de μm ou nm , é então provido ao contato ou o abrasivo encontra-se engastado no disco (MARINESCU; UHLMANN; DOI, 2006).

Os mecanismos de remoção de material na lapidação e polimento podem ser por rolamento ou deslizamento, este último quando os abrasivos se encontram engastados na superfície do disco. No polimento, a superfície do disco é revestida com um pano, o que não ocorre na lapidação, onde o material do disco tem papel significativo no processo de remoção de material. De forma geral, o polimento resulta em superfícies com menor rugosidade, enquanto que na lapidação maior remoção de material e superfícies mais planas são obtidas,

muito embora a rugosidade superficial possa ser tão baixa quanto a do polimento em casos específicos (MARINESCU; UHLMANN; DOI, 2006).

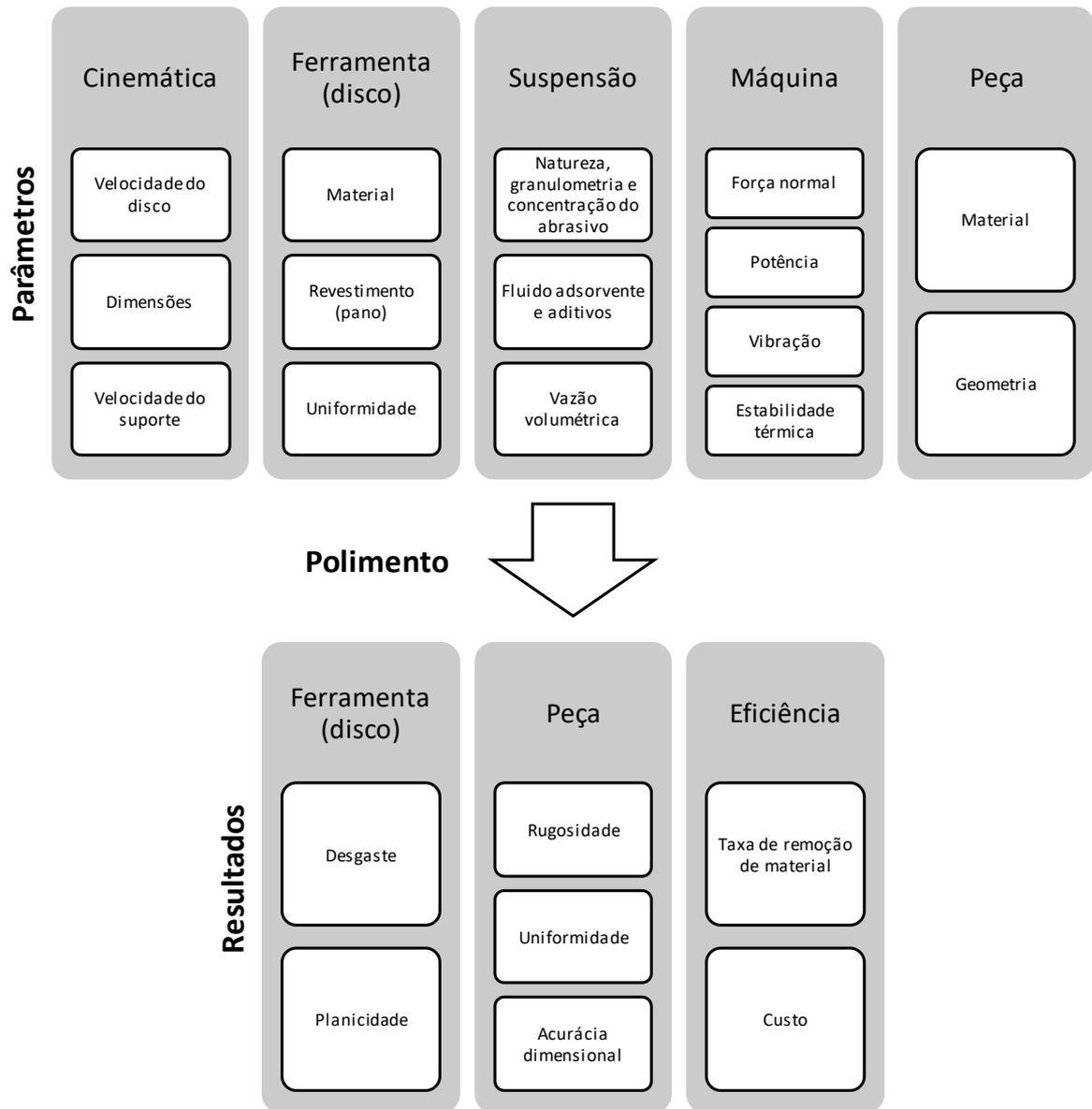


Figura 1. Parâmetros que influenciam o polimento e os resultados do processo. Fonte: Klocke (2009). Nota: traduzido pelo autor.

Os parâmetros de entrada apresentados na Figura 1 determinam as distribuições de temperaturas, velocidades e tensões na superfície das peças e discos durante o polimento que, por sua vez, são os fatores responsáveis por determinar a distribuição da taxa de remoção de material em cada ponto destas superfícies (Figura 2). A cinemática do processo de

polimento, definida pelas dimensões e velocidades de rotação relativas das partes envolvidas, determina as direções das forças de atrito e distribuição de velocidades lineares ao longo das superfícies da peça e do disco e, conseqüentemente, no tempo de exposição destas às partículas abrasivas, responsáveis pelo desgaste (KIM; JEONG, 2004; BARYLSKI, 2007; SURATWALA; FEIT; STEELE, 2010; LU et al., 2014). A Figura 3 mostra um diagrama esquemático com o efeito das condições cinemáticas na distribuição de velocidades, direção das forças de atrito e distâncias deslizadas na peça e no disco. No caso ideal (gráficos do centro), a distribuição de velocidades e distância deslizada na amostra é uniforme, enquanto que a direção da força de atrito é única ao longo de toda superfície da mesma. Segundo Kim e Jeong (2004), em uma polidora rotativa, como a esquematicamente mostrada na Figura 2, a condição ideal para a peça, i.e., maior uniformidade de desgaste na superfície, seria alcançada quando:

$$\zeta = \frac{r_w(1 - R_{wp})}{D_{pd}} = 0 \quad (1)$$

$$R_{wp} = \frac{\omega_w}{\omega_p} \quad (2)$$

Onde r_w é o raio da peça; D_{pd} é a distância entre os centros da peça e do disco; ω_w e ω_p são as velocidades de rotação da peça e do disco, respectivamente.

A distribuição de tensões no contato entre a peça e o disco, por sua vez, é complexa devido à variedade de fatores que a influenciam (Figura 4): (1) distribuição da pressão aplicada; (2) resposta elástica do disco; (3) forças hidrodinâmicas desenvolvidas no fluido; (4) momento resultante da ação da força de atrito ao longo do braço de alavanca até o ponto de apoio da amostra; (5) relaxação viscoelástica do revestimento (pano de polimento) e (6) incompatibilidade geométrica da interface. A distribuição de tensões resultante surgirá da interação destes fenômenos. A Figura 5 demonstra a ocorrência de maior taxa de remoção de material na borda de entrada do contato devido à concentração de tensões nesta região, para uma peça que não foi rotacionada durante o polimento. Para amostras que são rotacionadas, a distribuição de tensões pode ser considerada uma média temporal da distribuição para o caso sem rotação, rotacionada em relação ao centro da amostra (SURATWALA; FEIT; STEELE, 2010).

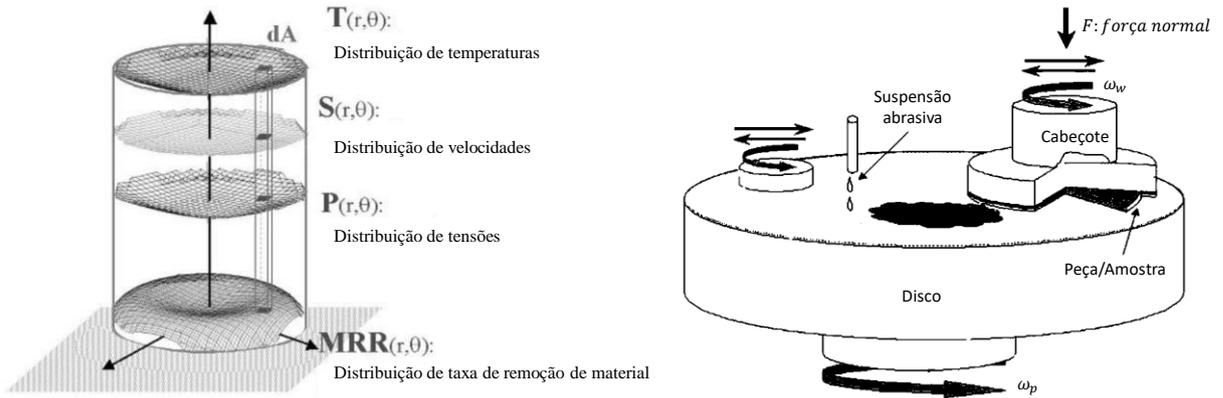


Figura 2. Mecanismos que afetam a distribuição de taxa de remoção de material nas superfícies da peça e do disco durante o polimento (esquerda). Representação esquemática de uma polidora rotativa (direita). Fonte: Kim e Jeong (2004). Nota: traduzido pelo autor.

	$\zeta > 0$ (disco rápido)	$\zeta = 0$	$\zeta < 0$ (amostra rápida)
Distribuição de velocidades			
Direção da força de atrito			
Distância deslizada (amostra)			
Distância deslizada (disco)			

Figura 3. Diagrama esquemático com o efeito das condições cinemáticas na distribuição de velocidades, direção das forças de atrito e distâncias deslizadas na peça e no disco. Fonte: Kim e Jeong (2004). Nota: traduzido pelo autor.

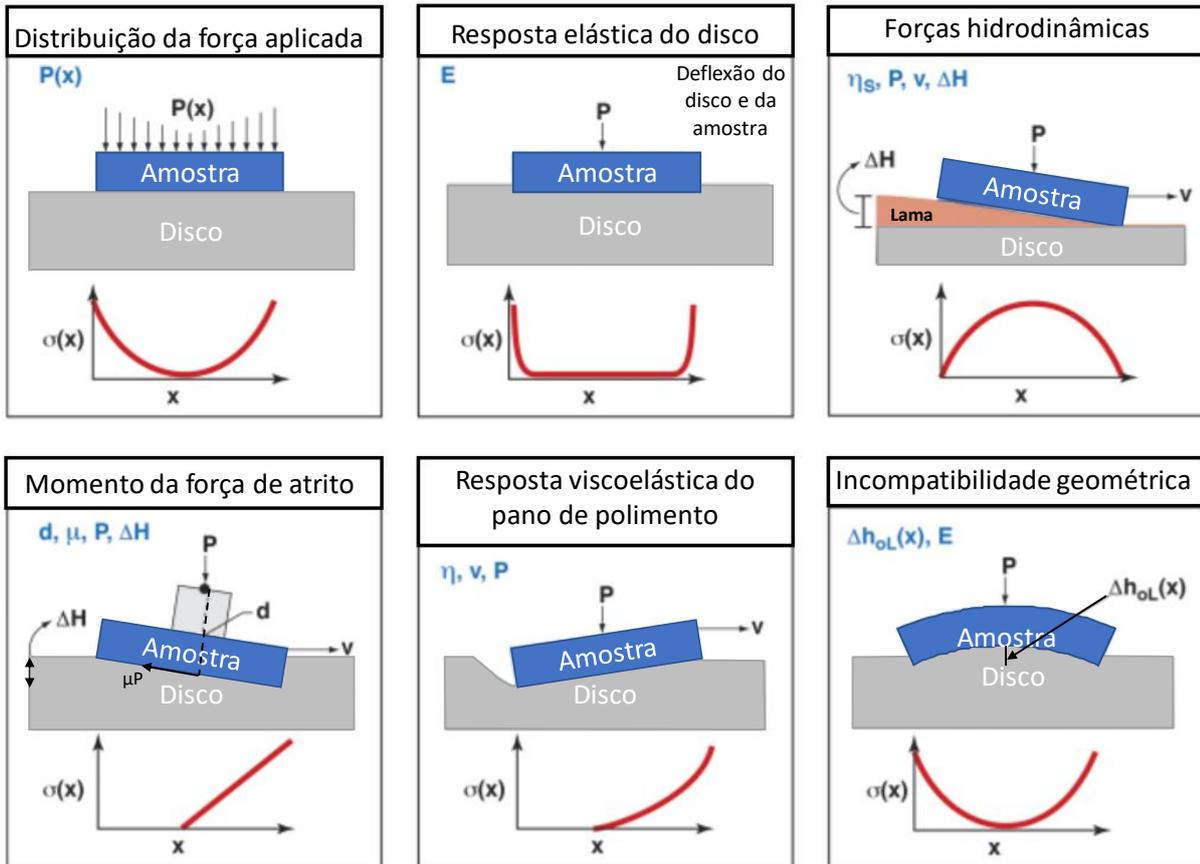


Figura 4. Ilustrações esquemáticas dos efeitos que contribuem para a distribuição de pressão no contato entre a peça e o disco no processo de polimento. Um gráfico típico da distribuição de pressão para cada efeito isolado é mostrado abaixo de cada desenho. Fonte: Suratwala, Feit e Steele (2010). Nota: traduzido pelo autor.

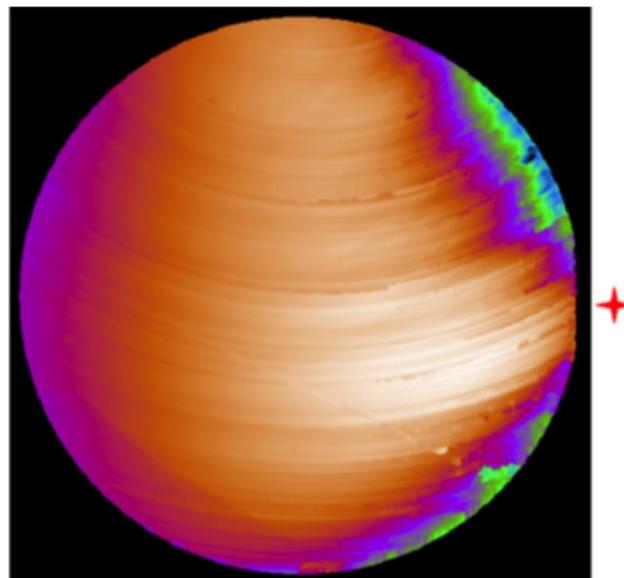


Figura 5. Perfil de topografia de uma peça polida mostrando o efeito da não uniformidade de tensões na superfície que resultou em maior taxa de remoção de material na borda de entrada do contato (indicada pelo asterisco). Neste exemplo, a amostra não foi rotacionada durante o polimento. Fonte: Suratwala, Feit e Steele (2010).

A importância da distribuição de velocidades e tensões nas superfícies da peça e do disco é reconhecida, desde 1927, através da equação de Preston (Equação (3)), uma correlação empírica entre a taxa de remoção de material ($\frac{dh}{dt}$), a pressão no contato (σ_0) e a velocidade relativa entre a partícula abrasiva e a peça (V_r) (KLOCKE, 2009). A constante empírica k_p descreve macroscopicamente as interações microscópicas entre partículas e superfícies e depende dos demais parâmetros do processo.

$$\frac{dh}{dt} = k_p \sigma_0 V_r \quad (3)$$

A taxa de remoção (desgaste) também depende fortemente do material sendo polido. Dependendo do tipo de ligação atômica, da estrutura cristalina e da microestrutura da peça e dos abrasivos, os micromecanismos de remoção de material podem diferir (KOMANDURI, 1996). Em materiais metálicos, geralmente predominam mecanismos de falha por deformação plástica, enquanto que em cerâmicos, a natureza iônica e/ou covalente das ligações atômicas resulta em estruturas cristalinas que não possuem o número mínimo de sistemas de deslizamento independentes para que deformação plástica por escorregamento ocorra, sendo as falhas por fratura frágil mais comuns.

Entretanto, todos os materiais estão sujeitos a uma transição do modo de fratura dúctil para frágil durante operações de usinagem, quando a profundidade crítica de corte (d_c) é maior que um valor crítico (SREEJITH; NGOI, 2001; MARINESCU; UHLMANN; DOI, 2006):

$$d_c > b \left(\frac{K_{Ic}}{H} \right)^2 \left(\frac{E}{H} \right) \quad (4)$$

Onde K_{Ic} é a tenacidade à fratura do material, E o módulo elástico, H a dureza e b uma constante que depende da geometria da ferramenta (no caso do polimento, a partícula abrasiva). A equação (4) mostra que a deformação plástica é favorecida sobre a fratura frágil quando a profundidade de endentação é pequena ou quando o índice de fragilidade (K_{Ic}/H) é alto. De acordo com Sreejith e Ngoi (2001) (apud MARINESCU; UHLMANN; DOI, 2006), cerâmicos podem ser fabricados em regime dúctil quando a profundidade de corte é menor que 10 nm. A importância da determinação da transição dúctil-frágil reside-se no fato de que superfícies fabricadas em regime dúctil apresentarem melhor qualidade superficial (MALKIN; HWANG, 1996).

Além da ação mecânica para remoção de material, operações de polimento podem ser realizadas unicamente por ação química ou pela ação combinada (mecânica e química), o que pode acelerar a remoção de material e a redução de rugosidade e danos subsuperficiais (MARINESCU et al., 2004), dependendo da reatividade química entre a peça e suspensão abrasiva. A Figura 6 mostra um exemplo onde existe efeito sinérgico entre a ação mecânica e química na taxa de remoção de material durante o polimento de um cristal de Si. A magnitude da temperatura na superfície influencia significativamente a taxa de reações químicas, segundo uma exponencial de Arrhenius, o que contribui para o aumento da eficiência no polimento.

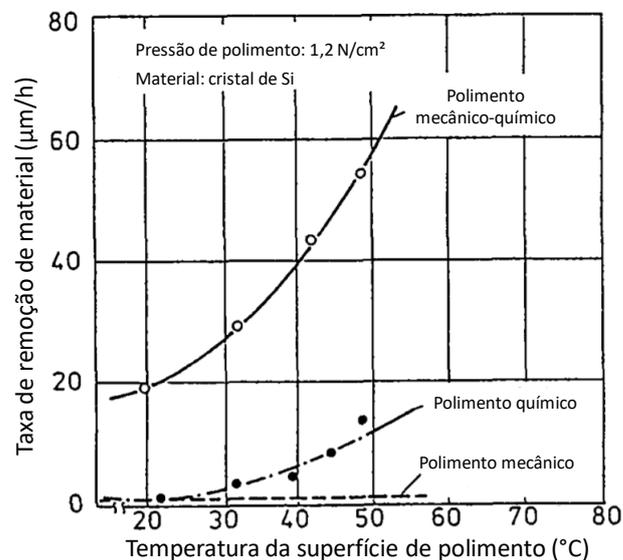


Figura 6. Taxa de remoção de material no polimento por ação mecânica, química e mecânica-química. Fonte: Venkatesh et al. (1995). Nota: traduzido pelo autor.

As cerâmicas SiC e Al₂O₃ são susceptíveis a reações triboquímicas em ambiente aquoso. Lin e Kao (2005) concluíram que mecanismos triboquímicos possibilitaram um polimento adequado do SiC em água, e que óxidos de ferro são catalizadores destas reações, que formam silicatos macios na superfície. No caso da Al₂O₃, o polimento em solução aquosa mostra que os planos basais (0 0 0 1) são susceptíveis ao polimento triboquímico, porque possuem menor dureza e, principalmente, por permitirem a formação de uma camada hidratada macia (hidróxidos de alumínio), com aproximadamente 1 nm de espessura, que é então removida pela ação mecânica das partículas abrasivas. (ZHU et al., 2004; ZHU et al., 2005).

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Discos sinterizados de alumina (Al_2O_3), alumina tenacificada por zircônia (ZTA, 10% vol. ZrO_2) e carbetto de silício (SiC) foram utilizados (fabricante Macéa Cerâmica Técnica Ltda.). Os discos tinham espessura de 7,0 mm, diâmetro externo de 53,8 mm e um furo central com diâmetro de 9,0 mm. Propriedades relevantes destes materiais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 2. Propriedades relevantes dos cerâmicos avançados.

Propriedade	Material		
	Al_2O_3 99,5%	SiC	ZTA (10 vol.% ZrO_2)
Dureza Vickers, HV_1 (GPa) ^a	13,9 ± 0,5	26,7 ± 0,9	15,0 ± 0,4
Módulo de Young, E (GPa) ^b	370	410	360
Tenacidade à fratura, K_{IC} (MPa.m ^{1/2}) ^a	3-4 ^b	3,3 ± 0,2	5,8 ± 0,2
Densidade, ρ (kg/m ³) ^c	3870 ± 2	3153 ± 1	4076 ± 1

^aChinn (2002). ^bMcColm (2013). ^cStrey (2015). Erros representam um intervalo de confiança de 95%.

O polimento das amostras foi realizado em uma politriz automática Struers TegraPol-25, equipada com um cabeçote TegraForce-5 (controle de força e rotação das amostras) e um dosador automático de abrasivo TegraDoser-5. A configuração geométrica/cinemática do processo de polimento é mostrada na Figura 7.

O processo de polimento foi realizado em duas etapas sequenciais, cada uma delas perfazendo um experimento fatorial completo 3². Material (Al_2O_3 , ZTA e SiC) e força normal (40, 50 e 60 N) foram os fatores estudados e, como variáveis resposta, avaliaram-se parâmetros de rugosidade (R_a , R_{Sm} , R_z e R_{sk}), porosidade superficial e o desgaste. A diferença entre cada uma das etapas consistiu no fluido abrasivo empregado, suspensões à base d'água de partículas de diamante monocristalino e lubrificante (Struers DiaDuo-2, 3 μm e 1 μm , chamadas P1 e P2, respectivamente) e no tipo de pano de polimento (Struers MD-Mol

e MD-Nap, respectivamente). A configuração geométrica/cinemática foi a mesma em ambos casos, com velocidades de rotação do disco e do suporte de 200 rpm e 50 rpm, respectivamente, ambos com o mesmo sentido de rotação. Cada uma das etapas de polimento foi realizada durante um tempo de 20 min, o que correspondeu a uma distância deslizada do centro de cada amostra de 2301 m, para as velocidades de rotação empregadas. Foram realizadas pelo menos três réplicas para cada condição, sendo o experimento completamente aleatorizado.

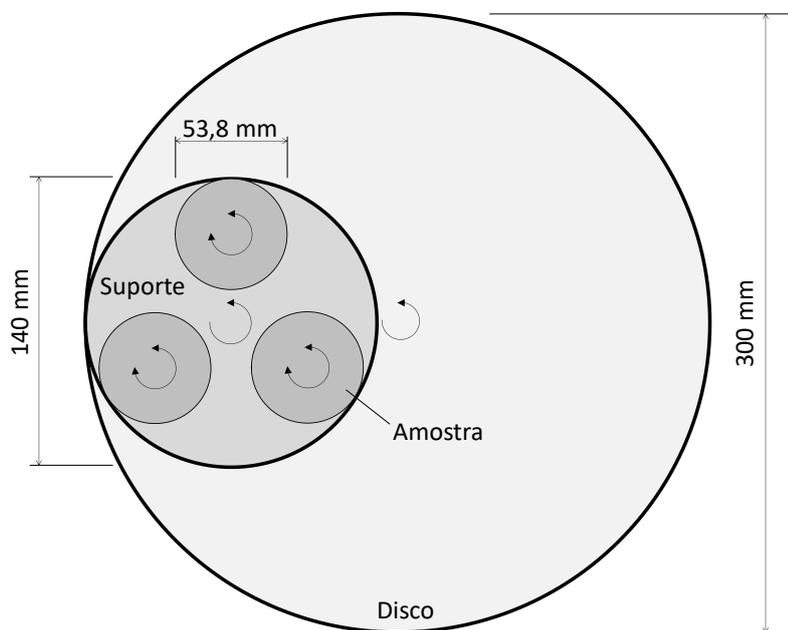


Figura 7. Esquema da configuração geométrica e cinemática do aparato de polimento (vista superior). Rotação é imposta ao disco e ao suporte independentemente. A posição do eixo central do suporte em relação ao disco é fixa. As amostras giram solidárias ao suporte e podem girar livremente em torno de seus respectivos eixos. Fonte: autor.

Para montagem das amostras na politriz, as mesmas foram unidas com cola à base de cera (lacre) a um suporte metálico, aquecendo-as a aproximadamente 100 °C em chapa aquecedora até que a cola fundisse. Após resfriamento, as amostras e suportes foram limpos com água corrente, bucha e sabão neutro e, então, a superfície a ser polida foi limpa com algodão encharcado em álcool etílico e depois seca com jato de ar quente. Tendo o processo de polimento sido realizado, as amostras foram desmontadas do suporte, utilizando novamente a chapa aquecedora, limpas em banho ultrassônico de acetona durante 10 min para remoção da cola, depois novamente em água, bucha e sabão neutro e, por fim, limpas

com álcool etílico e algodão e secas em jato de ar quente. As amostras estavam então prontas para as demais caracterizações, detalhadas a seguir.

A medição de rugosidade, antes e após cada etapa de polimento, foi realizada com um rugosímetro portátil Taylor Hobson Surtronic 25 montado com a haste padrão (tipo 112/1502), cuja distância entre a ponta de medição e o apoio (*skid*) é de 2,3 mm. Antes das medições, o equipamento foi calibrado utilizando um padrão tipo 112/1534 ($Ra = 6,0 \mu\text{m}$). A faixa de medição selecionada foi de 100 μm , o que resultou nas seguintes resoluções para cada parâmetro avaliado: 0,01 μm para Ra ; 0,1 μm para Rz ; 1,0 μm para RSm e 0,001 para Rsk . Além do filtro mecânico de forma proporcionado pelo *skid*, utilizou-se um filtro gaussiano digital com *cut-off* de 0,8 mm. Os parâmetros foram avaliados em um comprimento de amostragem total de 4,0 mm, sendo tais valores em acordo com norma ISO 4288 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1996).

Micrografias das superfícies polidas foram obtidas utilizando um microscópio óptico Nikon Eclipse MA200. As imagens foram feitas utilizando luz branca em campo claro, com filtro polarizador, e ampliação original de 50x. Para a medição da fração de poros superficiais, as imagens foram exportadas em formato JPEG (1280 x 960 pixels) e editadas com o software ImageJ. Foram aplicados, em sequência, os seguintes procedimentos de edição: filtro de remoção de background (raio da esfera rolante igual a 70 pixels); otimização automática de contraste com equalização do histograma de cores (RGB); conversão para imagem 8-bits (escala de cinza); conversão para 1-bit (preto e branco) com autodetecção de limiar. A fração de pixels pretos remanescentes foi considerada a fração de poros superficiais. Para a fração de poros, além dos fatores material e força, o efeito da posição do disco (com raios médios de 7,5 mm, 15,7 mm e 23,9 mm) foi avaliado. Um total de 486 imagens foram obtidas.

A perda de massa das amostras, resultado do processo de polimento, foi quantificada utilizando uma balança semi-analítica Sartorius CP225D (resolução de 0,01 mg). O método gravimétrico apresenta limitações, pois pode haver material desgastado acumulado nos poros dos cerâmicos, mas supõe-se que o processo de limpeza tenha sido capaz de removê-los, uma vez que não foram detectadas partículas dentro dos poros quando analisados via microscopia óptica. A massa de cada amostra foi medida pelo menos três vezes, antes e após cada etapa de polimento. As amostras foram deixadas na sala de medição, próximas à balança, por pelo menos 20 minutos para que todo o sistema entrasse em equilíbrio térmico. A densidade de

cada uma foi também determinada por Strey (2015), possibilitando converter a perda de massa em perda volumétrica, sendo a última mais adequada à avaliação do desgaste. A taxa de remoção de material (MRR) foi obtida dividindo o volume desgastado pelo produto entre a área da superfície de polimento e tempo de polimento.

A apresentação dos dados experimentais foi feita através de diagramas de dispersão e de diagramas de caixa (*box-plots*), cujas barras horizontais representam a mediana, o primeiro e terceiro quartis, o valores máximo e mínimo, os círculos (o) representam valores discrepantes (*outliers*), que estão 1,5 intervalos interquartis acima ou abaixo da mediana, e o símbolo x representa a média. Utilizando o software Tibco Statistica® 13, análise de variância (ANOVA) e de covariância (ANCOVA) foram realizados para inferência estatística, com um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), sendo suas respectivas tabelas apresentadas no APÊNDICE A. Quando apresentados intervalos de confiança combinados, um nível de 95% foi utilizado.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de rugosidade de cada material, medidos antes e após a primeira e segunda etapas de polimento (subscritos 0, 1 e 2, respectivamente) são mostrados na Figura 8. Notam-se diferenças significativas na distribuição de valores de Ra_0 e Rz_0 para Al_2O_3 em relação às amostras de ZTA e SiC, sendo os valores médios para a Al_2O_3 consideravelmente maiores. Quanto ao parâmetro Rsk_0 , que avalia a assimetria da distribuição de alturas da superfície, foram observados valores negativos para todas as amostras, indicando um deslocamento da distribuição à direita, ou seja, a frequência de valores de alturas acima da média é superior as que estão abaixo. A faixa de valores de Rsk_0 encontrada foi muito maior para as amostras de ZTA e SiC em relação às de Al_2O_3 , o que deve estar associado ao fato da porosidade ser mais uniforme ao longo da superfície da Al_2O_3 . A assimetria negativa é indicativo de uma topografia superficial constituída de platôs relativamente lisos e poros profundos, o que pode ser esperado para corpos cerâmicos sinterizados. Por fim, o espaçamento médio entre os elementos do perfil de rugosidade, RSm_0 , foi bastante similar para as amostras de Al_2O_3 e SiC, e um pouco menores para as amostras de ZTA.

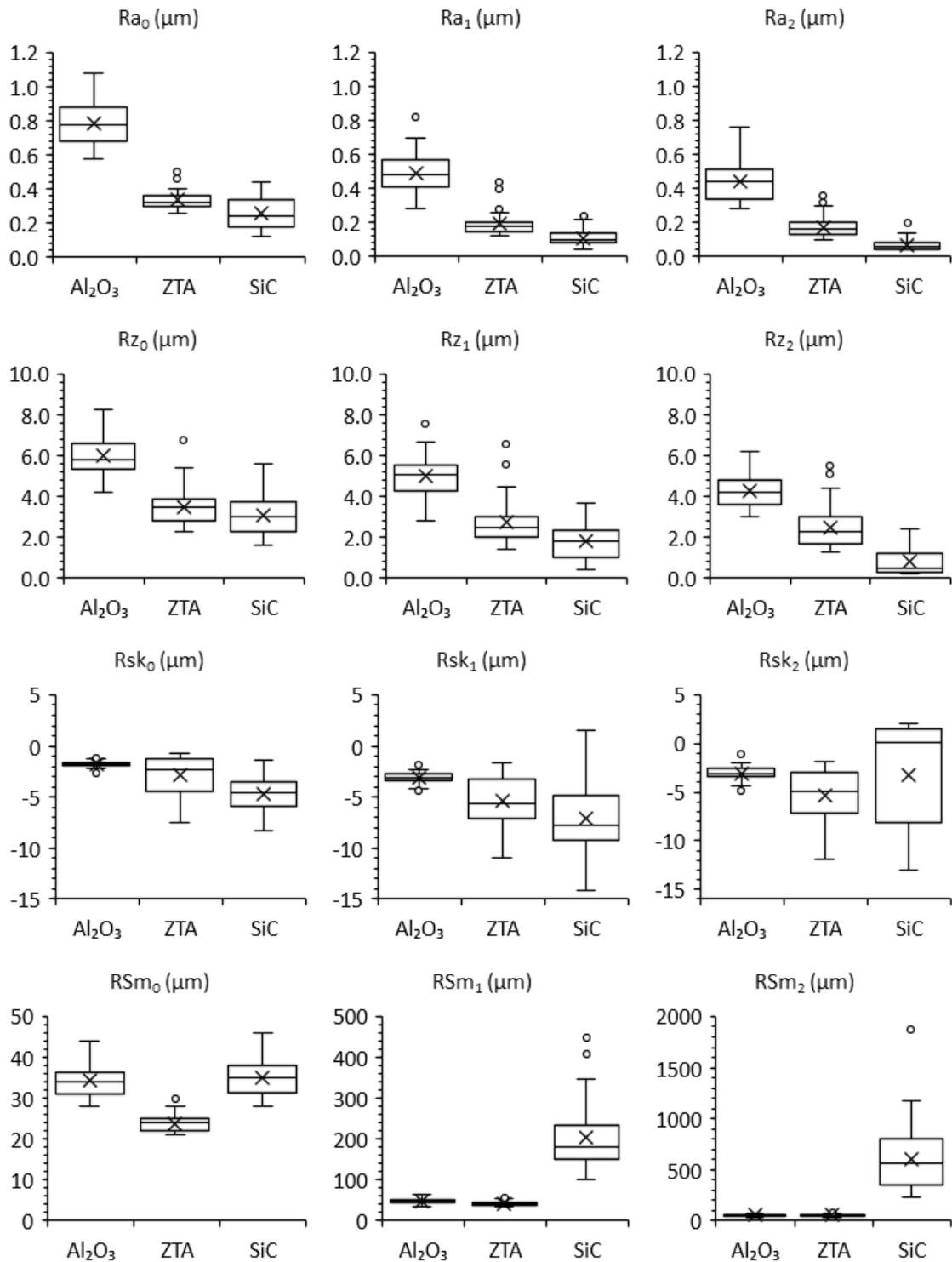


Figura 8. Distribuição dos valores dos parâmetros de rugosidade Ra , Rz , Rsk e RSm antes e após a primeira e segunda etapa de polimento (subscritos 0, 1 e 2, respectivamente). Não foi feita a distinção entre a força normal de polimento aplicada para construção destes gráficos. Fonte: autor.

As distribuições dos valores dos parâmetros de rugosidade, medidos após a etapa de polimento com suspensão de diamante de 3 μm (P1) e de 1 μm (P2), como mostra a Figura 8, sugerem que a redução de Ra e Rz ($Ra_2 < Ra_1 < Ra_0$ e $Rz_2 < Rz_1 < Rz_0$) e que ocorre um alargamento da faixa de valores do parâmetro Rsk e considerável aumento de RSm ao longo da sequência de polimento, especialmente para o SiC.

Observaram-se correlações fortes ($r \geq 0,88$) entre Ra e Rz antes, entre e após as etapas de polimento, indicativo de que poros relativamente profundos presentes na superfície, cuja profundidade máxima pode ser estimada por Rz , influenciam significativamente o valor da rugosidade média (Ra), independentemente do material avaliado. Não é possível inferir isoladamente, portanto, sobre a qualidade superficial (Ra) dos platôs lisos existentes nestas superfícies a partir das medições com o rugosímetro portátil. Os demais parâmetros de rugosidade das superfícies não apresentaram forte correlação linear entre si, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) para os parâmetros de rugosidade avaliados.

	Ra_0	Rz_0	Rsk_0	RSm_0	Ra_1	Rz_1	Rsk_1	RSm_1	Ra_2	Rz_2	Rsk_2	RSm_2
Ra_0	1.00											
Rz_0	<u>0.98</u>	1.00										
Rsk_0	0.83	0.81	1.00									
RSm_0	0.21	0.16	-0.22	1.00								
Ra_1	<u>0.97</u>	<u>0.93</u>	0.78	0.28	1.00							
Rz_1	<u>0.96</u>	<u>0.94</u>	0.84	0.16	<u>0.97</u>	1.00						
Rsk_1	0.78	0.71	0.75	0.05	0.81	0.77	1.00					
RSm_1	-0.56	-0.58	-0.78	0.54	-0.48	-0.58	-0.57	1.00				
Ra_2	<u>0.95</u>	<u>0.93</u>	0.80	0.17	<u>0.97</u>	<u>0.95</u>	0.83	-0.59	1.00			
Rz_2	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>	0.84	-0.10	<u>0.88</u>	<u>0.90</u>	0.82	-0.74	<u>0.95</u>	1.00		
Rsk_2	0.11	0.05	-0.04	0.60	0.16	0.10	0.07	0.53	0.00	-0.24	1.00	
RSm_2	-0.60	-0.59	-0.81	0.59	-0.57	-0.62	-0.64	0.84	-0.66	-0.81	0.46	1.00

O resultado da ANCOVA para P1 mostrou que não existe um efeito significativo dos fatores força ou material no valor médio de Ra_1 , quando controlados pelo valor da covariável Ra_0 . Ra_0 está fortemente correlacionado com Ra_1 , como mostra gráfico da Figura 9, que também demonstra que P1 reduziu consideravelmente a rugosidade média inicial das superfícies, independentemente do material. Já para P2, a ANCOVA realizada para avaliar o efeito dos mesmos fatores no valor médio de Ra_2 controlados pela covariável Ra_1 demonstra, por sua vez, que o material afeta de forma significativa, além de ser mantida a correlação forte entre Ra_2 e Ra_1 (Figura 9). Os intervalos de confiança de 95% para Ra_2 , controlados pela covariável Ra_1 , são: 0,21-0,40 μm (Al_2O_3), 0,17-0,26 μm (ZTA) e 0,08-0,21 μm (SiC). Logo, a diferença foi entre Al_2O_3 e SiC. Na Figura 9 ainda se nota que a redução de Ra foi maior em P1 do que em P2.

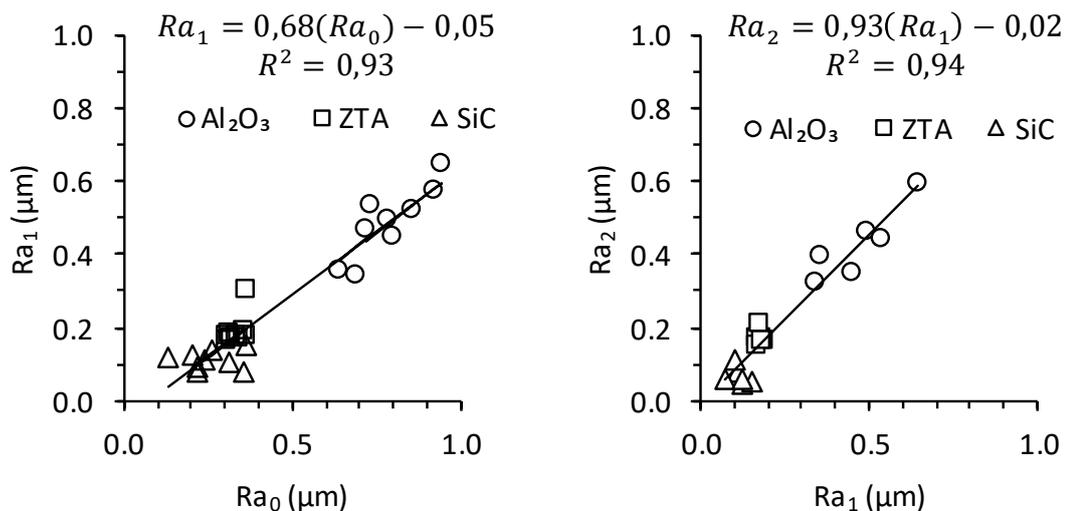


Figura 9. Gráficos de dispersão de Ra_1 em função de Ra_0 (esquerda) e de Ra_2 em função de Ra_1 (direita), demonstrando as correlações lineares entre estes parâmetros de rugosidade. Fonte: autor.

A comparação visual de micrografias originais, Figura 10 a, c, e, com as respectivas imagens digitalmente processadas, Figura 10 b, d, f, permite concluir que esta última foi uma representação razoável da primeira. A fração de poros superficiais (pixels pretos), avaliada na imagem processada, é visualmente menor nas amostras de SiC, intermediária nas de ZTA e maior nas de Al_2O_3 , para os exemplos apresentados.

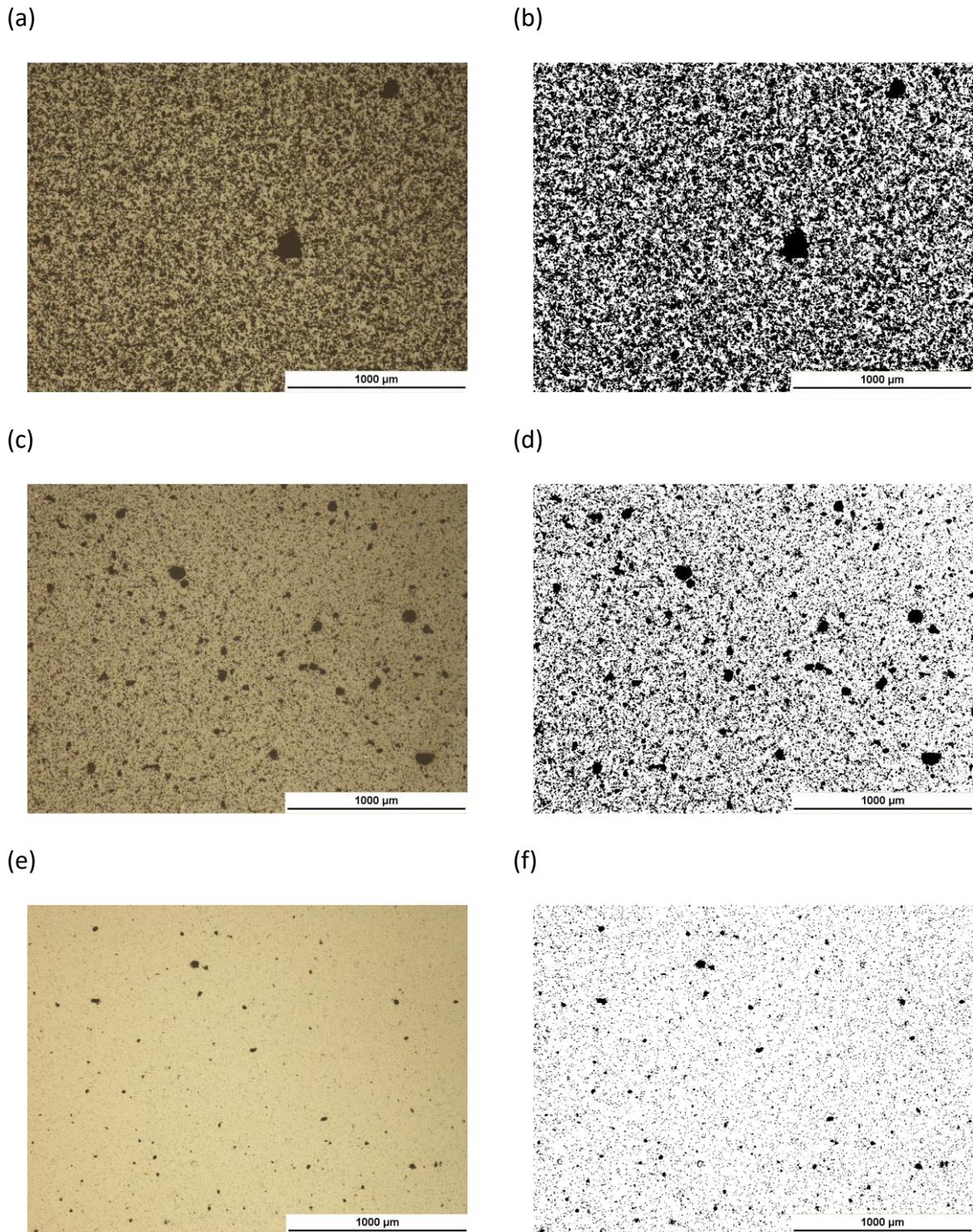


Figura 10. Micrografias originais (a, c, e) e processadas digitalmente (b, d, f) de amostras de Al_2O_3 (a, b), ZTA (c, d) e SiC (e, f) após P1. Fonte: autor.

A porosidade superficial é muito maior que a porosidade volumétrica das cerâmicas, cuja densidade medida (Tabela 1) é muito próxima de suas respectivas densidades teóricas, que

são 3980 kg / m³ para alumina (WEFERS; MISRA, 1987), 3217 kg / m³ para SiC (PADTURE, 1994) e 4190 kg / m³ para ZTA, que foi calculado a partir da densidade teórica de 6090 kg / m³ para zircônia tetragonal (CHANG et al., 2013) e 3980 kg / m³ para alumina. A porosidade volumétrica das amostras é então estimada em 97%, 97% e 98% da densidade teórica de Al₂O₃, ZTA e SiC, respectivamente.

A ANOVA mostrou que existe efeito principal significativo de material, força normal e posição do disco (raio) na fração de poros obtida após P1. A interação entre material e raio e, também, a interação simultânea entre as três variáveis estão presentes. O resultado da ANOVA para fração de poros obtida após P2, por sua vez, detectou influência significativa apenas de material, raio e da interação entre estas duas variáveis.

Os gráficos da Figura 11 mostram a fração de poros superficiais após P1 e P2 em função do material, força normal e posição do disco (raio médio). O SiC mostrou fração de poros menor que os cerâmicos óxidos, ZTA e Al₂O₃, em todas as condições avaliadas, podendo ser tão baixa quanto 0,5% após P2, além da maior uniformidade ao longo da superfície (invariância com o raio), principalmente após P2. A ZTA mostrou uma porosidade média da superfície igual ou menor que Al₂O₃, dependendo da carga de polimento e da posição do disco, mas a razão física para esse resultado não é clara, embora possa estar relacionada à sua topografia de superfície inicial diferente, uma vez que as porosidades volumétricas e taxas de remoção de material (MRR), como mostrado na Figura 12, são muito semelhantes.

A fração de poros superficiais é menor quanto mais se afasta do centro das amostras (maiores raios). São dois possíveis fenômenos responsáveis por este resultado:

- A cinemática do movimento. Para o presente estudo, considerando a velocidade de rotação do suporte como um todo, foi calculado $\zeta = 0,66$ (KIM; JEONG, 2004), o que significa que as bordas do suporte percorrem uma distância maior que a região interna ao longo do processo. Devido à liberdade de rotação de cada amostra no suporte em torno do seu próprio eixo, a distância deslizada na borda de cada amostra foi uniforme, mas maior que no centro da mesma.
- A distribuição não uniforme da pressão na área nominal do contato entre a amostra e o disco revestido com o pano de polimento, tal como mostrado esquematicamente na Figura 4. Acredita-se que, no presente estudo, a não uniformidade surge do momento da força de atrito desenvolvida no contato em relação ao ponto de apoio do suporte

da amostra e da resposta viscoelástica do pano de polimento, resultando em maior pressão na região de entrada e menor na saída do contato. Outros efeitos são, muito provavelmente, desprezíveis (SURATWALA; FEIT; STEELE, 2010). Em função da liberdade de rotação da amostra em relação ao próprio eixo, que é controlada unicamente pelas forças de atrito do sistema, o campo de tensões é rotacionado também em relação ao centro da amostra, tendo a superfície polida uniformidade circunferencial.

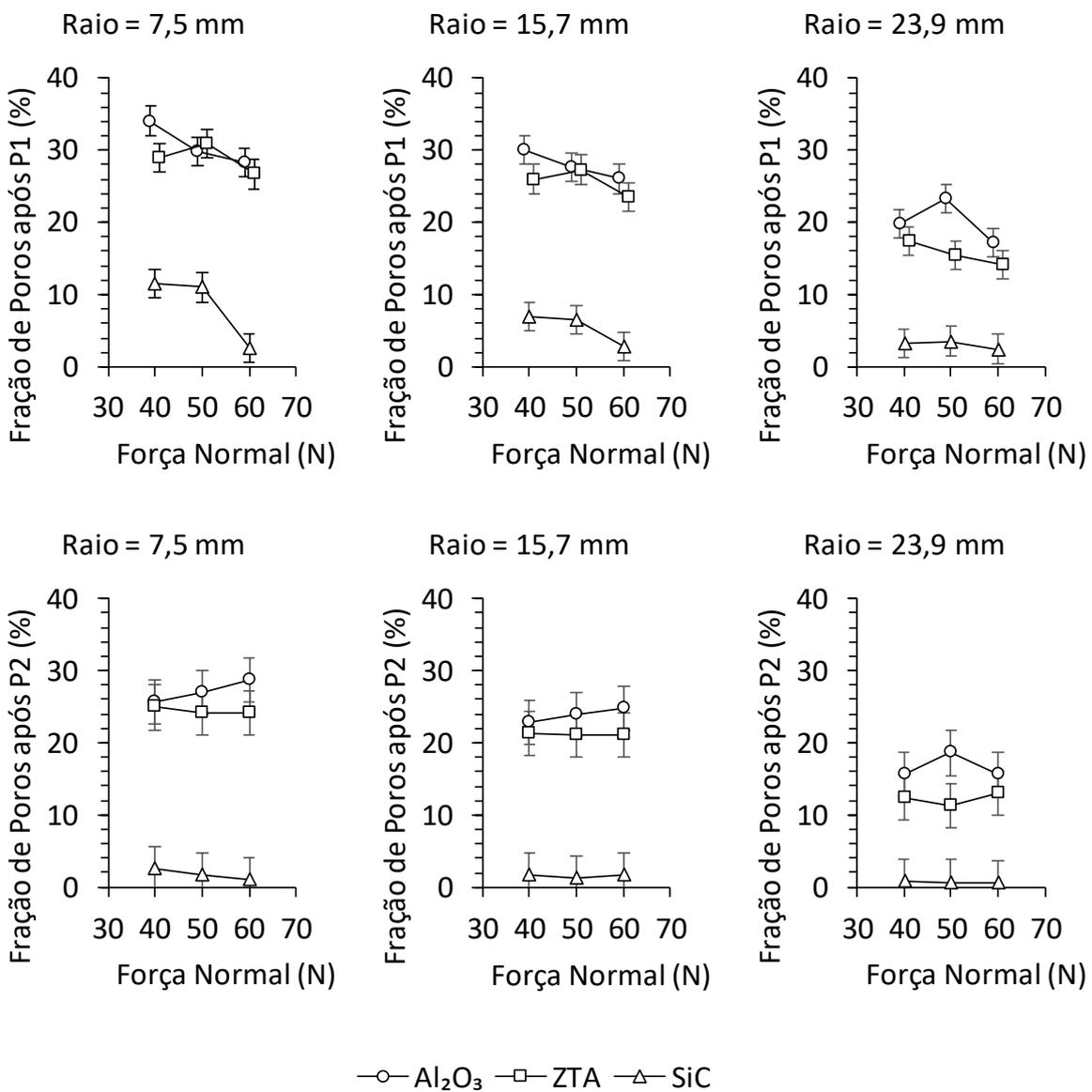


Figura 11. Efeito do material, força normal e posição da amostra na fração de poros superficiais após P1 (acima) e P2 (abaixo). As barras de erro representam um intervalo de confiança combinado de 95%, para cada uma das etapas de polimento. Fonte: autor.

O efeito da força normal só foi detectado para o SiC após P1 e fica evidente no menor raio avaliado (7,5 mm). Acredita-se que a maior taxa de desgaste observada com o aumento da força normal, fez com que o acabamento superficial final alcançasse a fração de poros mínima para esta condição (suspensão abrasiva e material), no tempo de polimento disponível (20 min), o que não foi possível nas menores forças. O efeito só foi observado no SiC, pois este material desgasta-se mais durante o polimento, como será visto a seguir.

A ANOVA para o desgaste, tanto em P1 e quanto em P2, em função de material e força normal, mostra que ambos fatores têm efeito principal significativo, assim como a interação entre eles. Os gráficos da Figura 12 demonstram que o desgaste do SiC foi maior que o das cerâmicas óxidas em todas as condições avaliadas, exceto para a força de 40 N em P1, quando foi estatisticamente igual ao da Al_2O_3 para um nível de confiança de 95%. O desgaste de todos os materiais em P2 foi consideravelmente menor que em P1, não tendo sido detectada perda de massa de Al_2O_3 e da ZTA em P2. Em ambas etapas de polimento, o aumento da força normal promoveu um aumento proporcional no volume desgastado para o SiC, enquanto que o desgaste da Al_2O_3 e da ZTA praticamente não foi alterado.

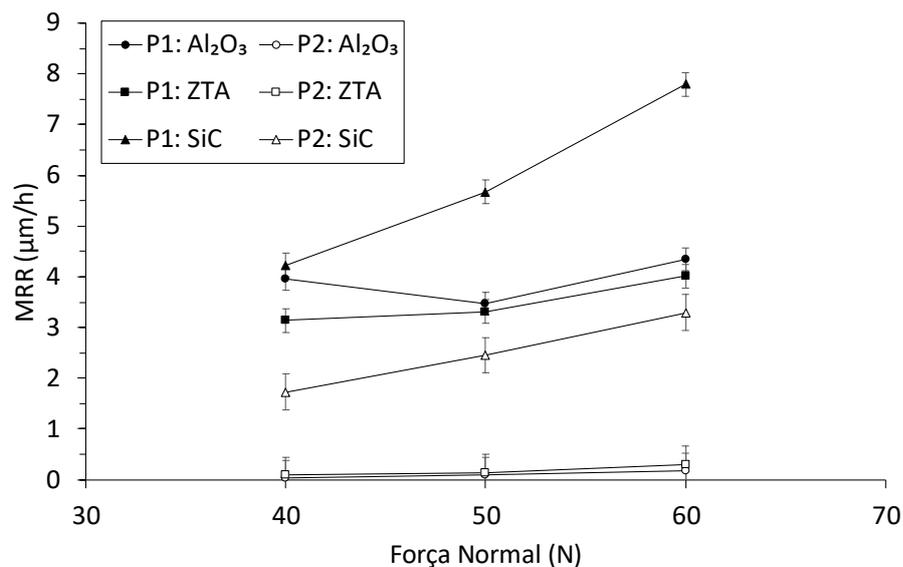
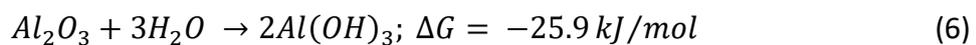
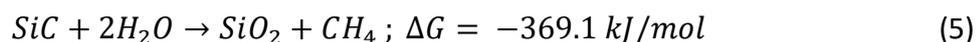


Figura 12. Efeito do material e força normal no desgaste durante P1 e P2. As barras de erro representam um intervalo de confiança combinado de 95%. Fonte: autor.

A profundidade crítica de corte (d_c) calculada para Al_2O_3 , ZTA e SiC foi de 0,253 μm , 0,538 μm e 0,035 μm , respectivamente, considerando a constante $b = 0,15$ (BIFANO; DOW; SCATTERGOOD, 1991), mas outras abordagens resultaram em valores ainda maiores, por exemplo, 0,35 a 1,0 μm para retificação de SiC monocristalino (LIU et al., 2018; DAI et al., 2018). Não se espera que partículas abrasivas de 1 μm ou mesmo 3 μm , que estão soltas sobre panos de polimento macios, causem danos a uma profundidade máxima maior que a profundidade crítica calculada para cada material, ou seja, é muito improvável que o processo de polimento esteja operando em um regime totalmente frágil em todas as condições testadas (LIU et al., 2010).

Como a dureza do SiC é consideravelmente maior e sua tenacidade a fratura é similar aos dos outros dois materiais (ver Tabela 2), o maior desgaste observado em P1 ou P2 não pode ser explicado por uma maior severidade de mecanismos dúcteis (governados pela dureza) ou frágeis (governados pela dureza, tenacidade à fratura e tamanho de defeitos superficiais). A interação triboquímica deste material com o fluido abrasivo, que é uma suspensão à base d'água, deve ser a responsável pelo maior desgaste, já que o SiC é muito mais reativo com a água do que a Al_2O_3 ou a ZTA, principalmente quando interações tribológicas estão envolvidas. As seguintes reações triboquímicas são esperadas (RANI et al., 2004):



A maior variação da energia livre (ΔG) da reação entre a água e o SiC, quando comparada à entre a água e a Al_2O_3 , indica que a primeira é muito mais provável de ocorrer e poderia explicar a maior MRR do SiC durante o polimento. É provável que uma sinergia entre a ação triboquímica e a ação mecânica de partículas abrasivas aumente a MRR (QIN et al., 2004; LIU et al., 2012; XIN et al., 2010; WANG et al., 2016).

Para o SiC, com o aumento da força normal, deve ter havido maior a dissipação de energia por atrito por calor na superfície de polimento, aumentando a taxa de reações triboquímicas, logo, o desgaste. De fato, para todas as condições experimentais, houve um acréscimo considerável de temperatura da superfície das amostras, que muitas vezes não podiam ser manipuladas somente com a mão logo após o polimento, por risco de queimadura. Já para as cerâmicas

óxidas, o desgaste mecânico de natureza dúctil, mecanismo corroborado pela baixa rugosidade obtida nas superfícies polidas, não respondeu de forma significativa ao aumento da força normal, para o nível de detecção utilizado. A pressão de contato localizada (entre partícula abrasiva e a superfície do cerâmico) não deve ter tido considerável variação com o aumento da força, na faixa de valores investigada, pois o aumento da força normal também permite que mais partículas entrem em contato com a superfície resultando em nova redistribuição desta força (WANG et al., 2016). Desta forma, largura e profundidade dos sulcos gerados pelas partículas na superfície permaneceriam praticamente constantes e, conseqüentemente, o desgaste se manteria inalterado.

A Figura 13a ilustra como uma superfície hipotética de uma cerâmica sinterizada, formada por platôs relativamente lisos e poros profundos e porosidade interna nula ou desprezível, é alterada pelo processo de polimento. O perfil da superfície original (cor preta), quando submetido a um processo com alta MRR, resultando no perfil da superfície indicado na cor azul, possui muito menos poros e estes são mais rasos que os gerados por um polimento com baixa MRR, cujo perfil é indicado em laranja. Assim, espera-se que a MRR durante o polimento esteja diretamente relacionada à redução da porosidade da superfície e à profundidade dos poros. Além disso, espera-se que os platôs de superfícies polidas sejam mais lisos do que os das superfícies originais, conforme mostrado na Figura 13b.

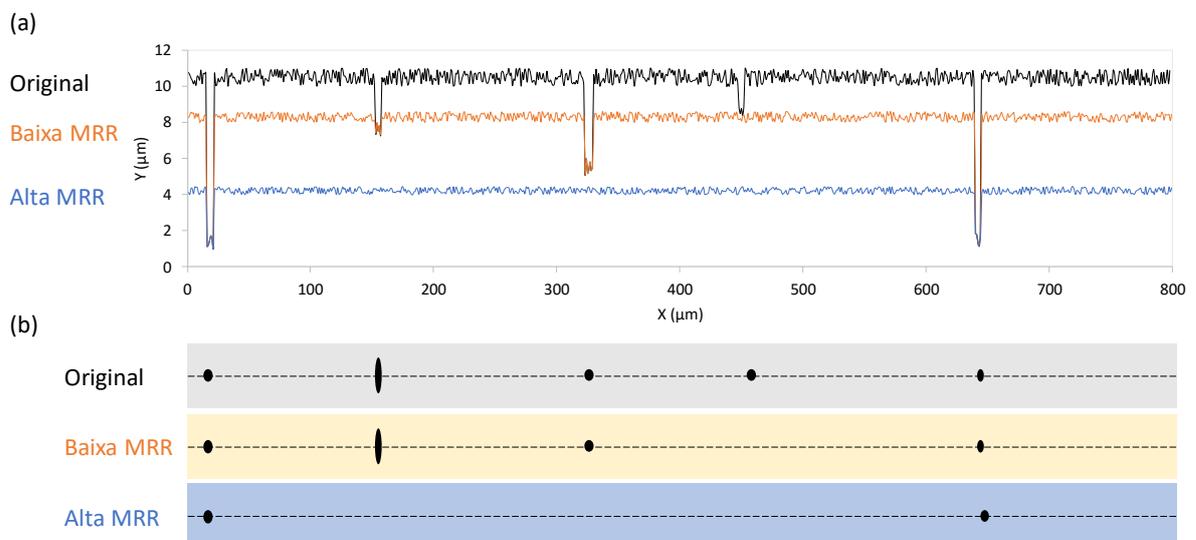


Figura 13. (a) Perfil de rugosidade da superfície original de uma cerâmica sinterizada hipotética (preto) e perfis após polimento com MRR baixo (laranja) e alto (azul). (b) Vista hipotética superior das superfícies, onde elipses

pretas representam poros e linhas tracejadas representam seções onde foram obtidos seus respectivos perfis de rugosidade. Fonte: autor.

As vistas esquemáticas das superfícies originais e polidas com MRR baixo e alto são mostradas na Figura 13b. À medida que o número de poros da superfície é reduzido pelo polimento e os próprios poros tornam-se mais escassos na superfície, sendo a escassez dependente do MRR, o parâmetro de rugosidade do RSm é consideravelmente aumentado, porque há menos cruzamentos positivos do perfil de rugosidade com a linha média. A maior esparsidade dos poros nas superfícies polidas, em comparação com as originais, também pode explicar a faixa mais ampla de valores de Rsk observados na Figura 8 para as superfícies polidas, pois esse parâmetro é muito sensível a ocasionais vales profundos (poros) ou altos picos (GADELMAWLA et al., 2002).

2.5 CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

As implicações práticas deste trabalho incluem a contribuição com dados experimentais para o polimento de cerâmicas de engenharia, que geralmente são dados proprietários. Além disso, as seguintes conclusões podem ser estabelecidas:

- As etapas de polimento com abrasivo de 3 μm (P1) e 1 μm (P2) reduziram em sucessão a rugosidade nas superfícies dos cerâmicos (Ra e Rz), tendo a maior redução absoluta ocorrida em P1. Em P1, força normal ou material não afetaram no valor médio de Ra_1 , quando controlados pelo valor da covariável Ra_0 . Já para P2 (abrasivo de 1 μm), o efeito do material foi significativo na rugosidade (Ra_2), mesmo quando controlado por Ra_1 . O intervalo de confiança de 95% de rugosidade final (Ra_2) obtida para cada material foi: 0,21-0,40 μm (Al_2O_3), 0,17-0,26 μm (ZTA) e 0,08-0,21 μm (SiC);
- Correlações lineares fortes ($r \geq 0,88$) entre Ra e Rz antes, entre e após as etapas de polimento, indicam que poros relativamente profundos presentes (profundidade estimada por Rz) na superfície influenciam significativamente o valor da rugosidade média (Ra), independentemente do material avaliado.

- A fração de poros superficiais após o polimento foi afetada principalmente pelo material, tendo sido consideravelmente mais baixa e mais uniforme ao longo da superfície para o SiC, em ambas etapas de polimento. A força normal apresentou algum efeito somente em P1, tendo a maior magnitude (60 N) responsável pelas menores frações de poros, principalmente para o SiC, pois foi o material que mais desgastou;
- O desgaste do SiC, devido à ocorrência de mecanismos triboquímicos neste material durante o polimento em sinergia com a ação mecânica provocada pelas partículas abrasivas, foi maior que o da Al_2O_3 e ZTA em todas as condições avaliadas. Vale ressaltar que, embora, *a priori*, a construção experimental seja para polimento convencional (puramente abrasivo), a triboquímica desempenha um papel fundamental nos resultados do SiC;
- Em ambas etapas de polimento, o aumento da força normal na faixa de 40 a 60 N promoveu um aumento proporcional no volume desgastado para o SiC, possivelmente devido ao acréscimo da temperatura na superfície que aumenta a taxa de reações triboquímicas, enquanto que o desgaste da Al_2O_3 e da ZTA praticamente não foi alterado;
- Melhor acabamento superficial foi obtido para o SiC em relação ao Al_2O_3 e ZTA, o que sugere que o SiC seja melhor o candidato para aplicação em mancais cerâmicos lubrificados com água, uma vez que a obtenção de superfícies extremamente polidas se demonstrou mais factível considerando as condições de polimento avaliadas.

2.6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS SOBRE POLIMENTO

Baseado na experiência obtida no curso deste trabalho, as seguintes sugestões de estudo foram propostas:

- Avaliar rugosidade dos sinterizados através dos parâmetros Rk e Rpk , de acordo com a norma ISO 23519 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2010), com o objetivo de mensurar a qualidade da superfície filtrando a porosidade;

- Realizar estudo para otimizar parâmetros cinemáticos com o objetivo de obter maior uniformidade nas superfícies (fração de poros);
- Investigar mecanismos de remoção de material em cada caso via MEV;
- Investigar largura dos riscos (mecanismos dúcteis) e correlacionar com taxas de desgaste para os cerâmicos óxidos;
- Medir temperatura na superfície de polimento e correlacionar com taxa de reações triboquímicas e de desgaste no caso do SiC.

3 DESGASTE POR DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS LUBRIFICADOS COM ÁGUA: MECANISMOS, TRANSIÇÕES E MAPAS

3.1 INTRODUÇÃO

Cerâmicos de engenharia (ex., Al_2O_3 , SiC e Si_3N_4) estão atualmente sendo utilizados em tribo-componentes como mancais de deslizamento e rolamento. Quando lubrificados com água, mancais cerâmicos podem prover, sob certas condições operacionais, alta eficiência e vida em serviço extensa (baixo atrito e desgaste), juntamente com o impacto ambiental reduzido e projetos construtivos mais simples se comparados aos tradicionais mancais metálicos lubrificados a óleo (KATO, 1990; WONG; UMEHARA; KATO, 1998a; ANDERSSON; LINTULA, 1994; RANI et al., 2004; JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004).

Embora a zircônia (ZrO_2) seja uma cerâmica de engenharia estrutural muito importante, devido à sua alta dureza e tenacidade à fratura, seu uso como tribo-componente é restrito a condições de baixa velocidade de deslizamento, pois sua baixa condutividade térmica dificulta a remoção do calor gerado pelo atrito do contato (ANDERSSON, 1992; ANDERSSON; LINTULA, 1994). Estudos onde se reporta a combinação de ZrO_2 com pares tribológicos dissimilares em deslizamento lubrificados com água não são comuns, mas é lógico pensar que algumas combinações de materiais podem estender a faixa de condições onde a operação deste importante cerâmico é viável. A possibilidade de utilizar cerâmicas óxidas como alternativa para materiais de mancais deslizantes tem grande importância tecnológica, pois representam uma classe de cerâmica de engenharia amplamente conhecida e aplicada (FERREIRA; YOSHIMURA; SINATORA, 2012).

Mapas de mecanismos de desgaste são úteis para estudar o comportamento tribológico (e transições) por causa de sua capacidade de correlacionar muitas variáveis do tribossistema e mecanismos de desgaste correspondentes, além de ser uma ferramenta muito útil para o projeto de componentes tribológicos (LIM; ASHBY, 1987; HSU; WANG; MUNRO, 1989; HOKKIRIGAWA, 1991; ADACHI; KATO; CHEN, 1997; LIM, 1998; PASARIBU; SLOETJES; SCHIPPER, 2004). Para cerâmicas, os mapas de desgaste geralmente fornecem o valor da taxa de desgaste em função de pressões de contato e velocidades de deslizamento para um

determinado tribopar como, por exemplo, os de Lee, Hsu e Shen (1993) e Hsu e Shen (1996). O modelo de desgaste de severidade de contato (ADACHI; KATO; CHEN, 1997; KATO; ADACHI, 2002) é uma tentativa de generalização da transição de regimes de desgaste moderado para severo de materiais cerâmicos como função de parâmetros adimensionais que incluem as propriedades dos materiais (físicas, térmicas, mecânicas), parâmetros operacionais (força normal e velocidade de deslizamento), atrito, defeitos superficiais, etc. O modelo foi modificado em seguida, incluindo uma análise mais detalhada das tensões térmicas e partições de calor que atuam no contato (PASARIBU; SLOETJES; SCHIPPER, 2004; METSELAAR et al., 2001). Entretanto, transições tribológicas ocorrendo em função da distância deslizada (atrito, pressão de contato, temperatura de contato, geração e partição de calor) são ignoradas e a aplicabilidade do conceito de mapa de desgaste para pares cerâmicos dissimilares ainda é restrita. A importância da caracterização de transições tribológicas com a distância de deslizamento é justificável porque as condições de *running-in* são, frequentemente, muito diferentes das condições em regime permanente (WANG; HSU, 1996a; BLAU, 2008; BLAU, 2015).

Tratando-se da superlubricidade de cerâmicos deslizando em água, o regime estacionário de atrito e desgaste é atingido após um período de *running-in*, onde ocorrem mudanças significativas nos mecanismos de desgaste (XU; KATO; HIRAYAMA, 1997). No regime estacionário, taxas de desgaste de Si_3N_4 deslizando contra Si_3N_4 em água são da ordem de 10^{-11} mm^3/Nm , enquanto que a taxa média durante o *running-in* é da ordem de 10^{-6} - 10^{-5} mm^3/Nm (JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004). Estes valores de taxas de desgaste e mecanismos reportados permitem concluir que uma das condições *sine qua non* para a operação de mancais cerâmicos lubrificadas com água é a ocorrência de regimes de desgaste moderados ou ultra-moderados, onde é revelada a importância dos mapas de mecanismos de desgaste destes tribossistemas.

Desta forma, mapas de desgaste para deslizamento de zircônia (ZrO_2) contra alumina (Al_2O_3) e alumina tenacificada por zircônia (ZTA) em água foram construídos com base no modelo de severidade de contato. Um esforço foi feito para levar em consideração as transições tribológicas que ocorrem em função da distância de deslizamento. Além disso, o conceito foi aplicado para construção de mapas de desgaste mostrando a evolução da severidade do

contato durante o running-in de pares que apresentaram superlubricidade em água (Si_3N_4 - Al_2O_3 , Si_3N_4 -ZTA, Si_3N_4 -SiC, ZrO_2 -SiC e Al_2O_3 -SiC).

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desgaste não é uma propriedade intrínseca dos materiais, mas uma função sistêmica complexa envolvendo propriedades dos materiais, condições operacionais (força, velocidade), geometria do contato, tipo de movimento, rugosidade superficial e ambiente (lubrificação, temperatura e contaminantes). Por este motivo, taxas de desgaste típicas abrangem várias ordens de magnitude. A coletânea de dados na literatura para o desgaste por deslizamento de materiais cerâmicos de engenharia mostrada na Tabela 4 exemplifica esta afirmativa.

Tabela 4. Coletânea de dados de coeficientes de desgaste por deslizamento de cerâmicos de engenharia.

Propriedades	Al_2O_3	Si_3N_4	SiC	ZrO_2
Densidade (g/cm^3)	3,8-3,9	3,1-3,4	2,8-3,2	5,7-6,0
Módulo de elasticidade (GPa)	340-410	290-333	390-402	196-216
Dureza (GPa)	11-22	13-17	13-34	10-14
Tenacidade à fratura, ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	2-6	1,4-6	1,5-4	5-15
Coeficiente de desgaste adimensional $K = QH/W$				
Ar seco	10^{-9} - 10^{-3}	10^{-5} - 10^{-4}	10^{-6} - 10^{-2}	10^{-7} - 10^{-4}
Ar úmido	10^{-7} - 10^{-6}	10^{-9} - 10^{-4}	-	-
Lubrificado	10^{-7} - 10^{-2}	-	-	10^{-8} - 10^{-6}

Fonte: Hsu et al. (1991). Nota: adaptado pelo autor.

Uma prática comum na indústria é testar componentes submetidos ao desgaste em suas condições reais durante um determinado período de tempo, de forma que não haja dúvida a respeito do desempenho deste material em serviço. A grande desvantagem deste método de seleção de materiais, entretanto, é seu alto custo e duração prolongada, além da baixa quantidade de materiais testados (HSU; SHEN, 2000). Para contornar tal problema, ensaios de laboratório são geralmente realizados para investigar mecanismos de desgaste ou simular as condições reais de forma a prover dados, por exemplo, sobre taxas de desgaste. Entretanto, boas correlações entre ensaios de desgaste de laboratório e condições operacionais reais não estão comumente disponíveis, porque o conhecimento dos mecanismos de desgaste e como estes mecanismos variam em função das condições operacionais geralmente não estão bem estabelecidos para cada tribossistema real específico (HSU; WANG; MUNRO, 1989). Boas correlações só podem ser estabelecidas quando superfícies de desgaste e *debris* são similares no ensaio de laboratório e no componente real, de forma que os mecanismos de desgaste sejam reproduzidos (ZUM GAHR, 1987).

Diferentes mecanismos de desgaste foram identificados, podendo ocorrer isoladamente ou simultaneamente, dependendo do tribossistema. Para materiais cerâmicos, compreendem fratura intergranular, abrasão, desgaste triboquímico, destacamento de grãos, fratura intragranular e corrosão (HSU; SHEN, 2000). De modo geral, podem ser classificados em processos físicos e químicos e suas interrelações, como mostra a Figura 14.

Uma maneira sistemática de comparar e selecionar materiais para desgaste é através de mapas de desgaste. Os mapas mostram regiões onde predominam determinados mecanismos e regimes de desgaste em função de variáveis chave como, por exemplo, pressão, velocidade e temperatura. Lim e Ashby (1987) demonstraram com sucesso o uso de mapas de desgaste para aços, correlacionando os diferentes regimes e mecanismos de desgaste com temperaturas alcançadas em nível de asperezas. As temperaturas foram calculadas como função de pressões de contato e velocidades de deslizamento, normalizadas por propriedades mecânicas e térmicas do material, respectivamente.

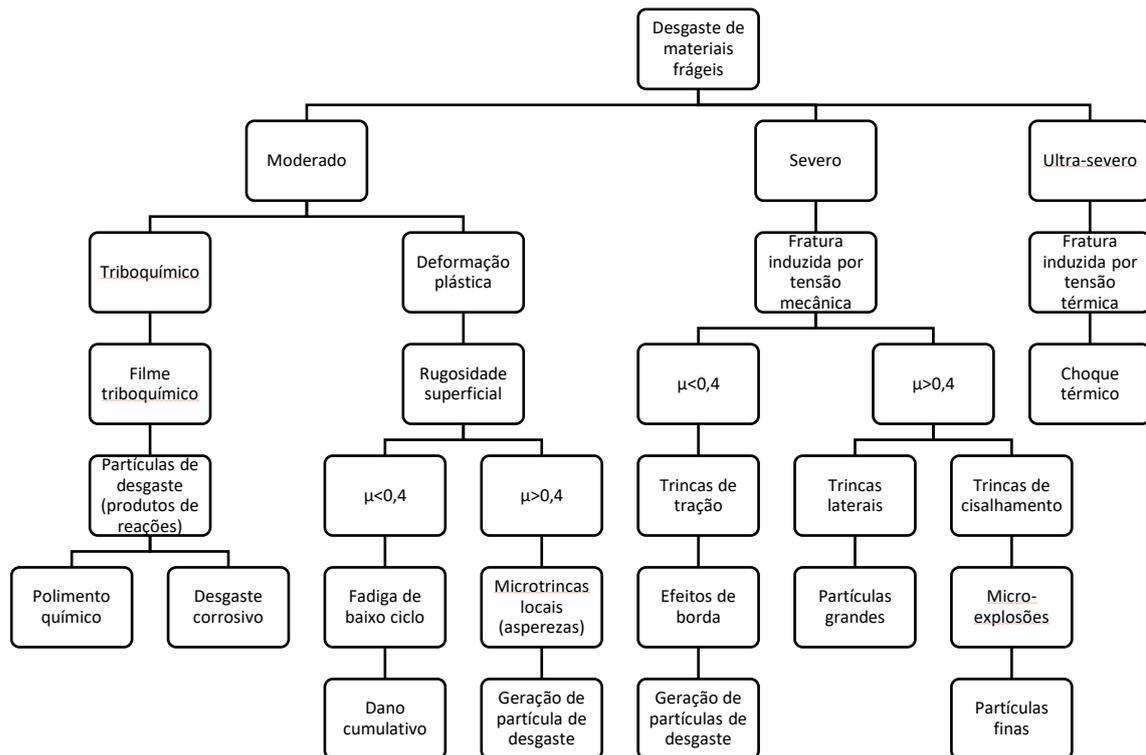


Figura 14. Classificação de mecanismos de desgaste para materiais cerâmicos. Fonte: Ying (1996) apud Hsu e Shen (2000). Nota: traduzido pelo autor.

Uma metodologia para construção de mapas de desgaste por deslizamento para materiais cerâmicos foi desenvolvida por Hsu et. al (1991). O conceito foi baseado na observação de que o desgaste do material pode estar dominado por um determinado mecanismo dentro de uma faixa limitada de condições operacionais de força normal e velocidade de deslizamento. Mapas de desgaste em condições sem lubrificação, em óleo e em água para alumina (HSU; WANG; MUNRO, 1989; WANG; HSU; MUNRO, 1991), zircônia (HSU; SHEN, 1996), nitreto de silício (LEE; SHEN; HSU, 1994) e carbeto de silício (YING et al., 1997) foram reportados. Para todos os cerâmicos, foram identificados três regimes de desgaste: moderado ($Q < 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{m}$), severo ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{m} < Q < 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$) e ultra-severo ($Q > 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$). Exemplos de mapas de desgaste em ambiente aquoso são mostrados na Figura 15 para estes quatro cerâmicos de engenharia.

A Figura 16 mostra esquematicamente o tipo e a escala do dano em cada um dos três regimes. No regime moderado, o dano mecânico ocorre por microabrasão, ou seja, por deformação plástica localizada. Para o regime severo, trincamento em nível de asperezas ocorre. Já no

ultra-severo, as tensões no contato são altas na escala da área nominal de contato, o que corresponde à escala do dano na superfície (HSU; SHEN, 2004).

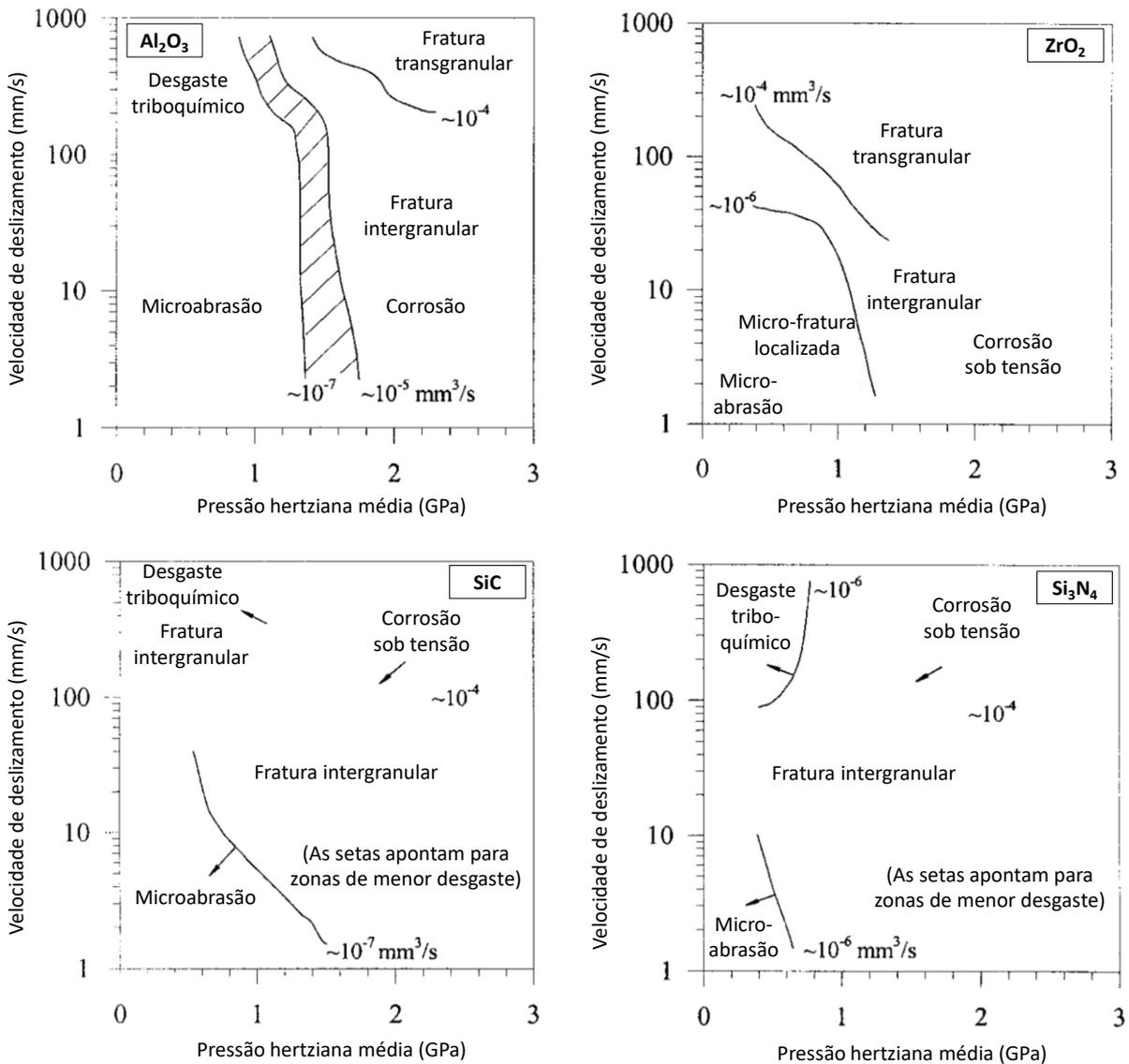


Figura 15. Mapas de desgaste por deslizamento de cerâmicos de engenharia em ambiente aquoso. Fonte: Hsu e Shen (2000). Nota: traduzido pelo autor.

As transições entre regimes de desgaste geralmente ocorrem de forma abrupta, ou seja, uma pequena variação na intensidade das variáveis de operação (ex., força ou velocidade) resultam em acréscimos de ordens de magnitude na taxa de desgaste. O conhecimento da localização destas zonas de transição é importante na seleção e projeto de componentes tribológicos. Tratando-se de cerâmicos, a localização das zonas de transição de desgaste é diferente entre

os diferentes materiais e depende de suas propriedades e características como dureza, tenacidade à fratura, densidade, condutividade térmica, distribuição de tamanho e forma de grãos, além de suas interações físico-químicas com o meio (HSU; SHEN, 2000).

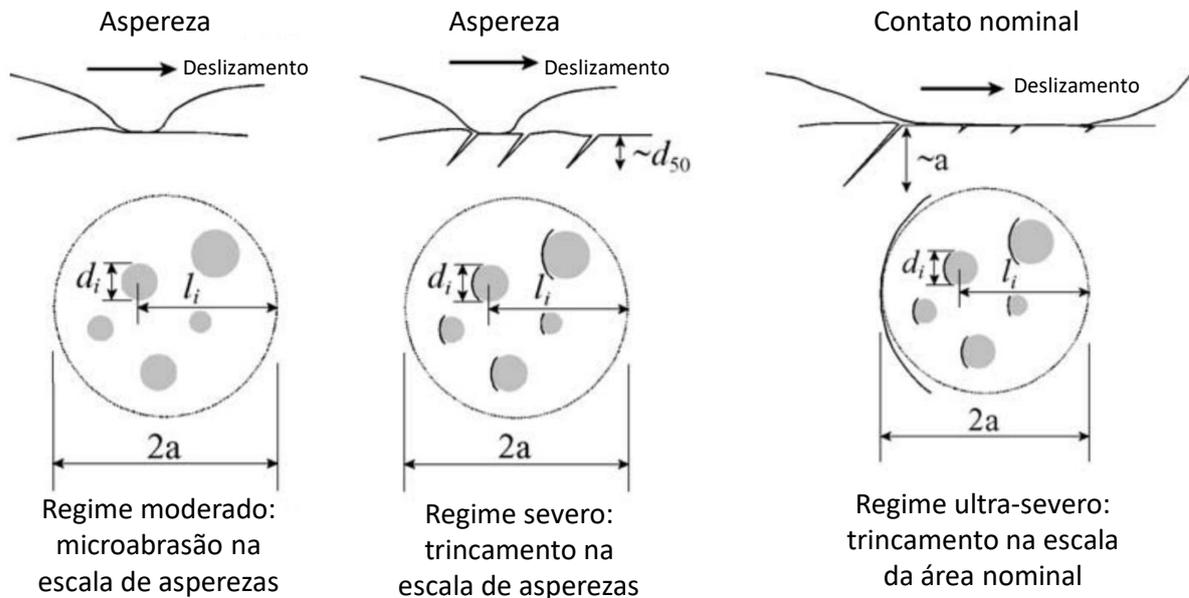


Figura 16. Ilustração do tipo e escala do dano nos regimes moderado, severo e ultra-severo. Fonte: Hsu e Shen, 2004. Nota: traduzido pelo autor.

A Tabela 5 apresenta uma coletânea de modelos com diferentes critérios para determinar a localização das transições de regime em função das características do tribossistema. Todos os modelos, que têm viés semi-empírico, baseiam suas premissas fundamentalmente em mecanismos de dano mecânicos, térmicos ou termomecânicos. De forma geral, os modelos puramente mecânicos preveem que o desgaste estará no regime severo quando as tensões trativas na superfície excedem a resistência à fratura do material, dada pela razão entre a tenacidade à fratura (K_{IC}) e o tamanho máximo de pré-trincas superficiais (d). Já os modelos puramente térmicos pressupõem que desgaste severo ocorrerá quando tensões térmicas resultantes de pulsos de calor gerados pelo atrito são suficientes para superar a resistência à fratura do material. Os cerâmicos, por terem baixa difusividade térmica, concentram muito calor do atrito nos contatos de asperezas, o que acarreta em pulsos de alta temperatura localizada (*flash*), cujas tensões trativas resultantes (que surgem durante o rápido resfriamento) podem ser suficientes para propagar trincas na superfície do material, dando

gênese a partículas de desgaste. Os modelos termomecânicos procuram combinar ambos efeitos anteriores em um único critério para a transição de desgaste moderado-severo. A Figura 17 mostra um mapa de desgaste e linhas de transição de desgaste moderado-severo para modelos mecânico, térmico e termomecânico, onde apenas o último consegue explicar relativamente bem a transição para todo o conjunto de dados experimentais.

Tabela 5. Modelos para a transição entre regimes de desgaste moderado para severo em materiais cerâmicos.

Equação	Mecanismo de dano	Materiais	Ambiente	Referência
$S_c = \frac{P_{max}\sqrt{d}}{K_{IC}} > \frac{7}{1 + 10\mu}$	Mecânico	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , SiC, TiO ₂	Ar, vácuo	Kato (1990)
$P_m > \frac{4,5}{(1 + 10\mu)} \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi d}}$	Mecânico	Al ₂ O ₃	Ar	Kong e Ashby (1992)
$\sigma^T = \frac{\beta_1 \gamma_2 E_2 \alpha'_2 \mu H_0 v r_j}{\sqrt{\pi} (1 - \nu_2) k_2} \tan^{-1} \sqrt{\frac{0,9 n_2 \pi a_2}{v r_j}}$ $> \sigma_f = \beta_2 \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi d}}$	Térmico	Al ₂ O ₃	Ar	Kong e Ashby (1992)
$\sigma_t = \xi_M H_0 \left[\frac{1 - 2\nu}{3} + \frac{(4 + \nu)\pi\mu}{8} \right]$ $+ \xi_T H_0 \left[\frac{\beta_1 \gamma_2 E_2 \alpha'_2 \mu H_0 v r_j}{\sqrt{\pi} (1 - \nu_2) k_2} \tan^{-1} \sqrt{\frac{0,9 n_2 \pi a_2}{v r_j}} \right]$ $> \beta_2 \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi d}}$	Termo- mecânico	Al ₂ O ₃	Ar	Kong e Ashby (1992)
$\sigma_{max} = P_{max} \left[\frac{1 - 2\nu}{3} + \frac{(4 + \nu)\pi\mu}{8} \right] > \sigma_D$	Mecânico	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , SiC	Ar, água, óleo	Wang e Hsu (1996b)
$S_{c,m} = \frac{(1 + 10\mu)P_{max}\sqrt{d}}{K_{IC}} \geq 6$	Mecânico	Al ₂ O ₃ , SiC, SiC	Ar, água, alta temperatura	Adachi, Kato e Chen (1997)

Tabela 5. Continuação.

$S_{c,t} = \frac{\gamma\mu}{\Delta T_s} \sqrt{\frac{vWH}{k\rho c}}$ $\geq 0,04$	Térmico	Al ₂ O ₃ , SiC, SiC	Ar, água, alta temperatura	Adachi, Kato e Chen (1997)
$\Xi = \frac{\mu W v}{\Delta T_s a K_{eff}} > \frac{1}{c' \beta}$	Térmico	Al ₂ O ₃ , SiC, Si ₃ N ₄ , ZrO ₂	Ar	Metselaar, Winnubst e Schipper (1999) e Metselaar et al. (2001)
$\frac{P_Y}{P_c}$ $= \frac{D_k H}{A E'} \left(\frac{H}{K_{IC}} \right)^2 r' f(\mu)$	Mecânico	Al ₂ O ₃ , SiC, Si ₃ N ₄	Ar	Jahanmir (2002)
$2,7S_{c,m} + 6\Xi \geq 16,2$	Termomecânico	Al ₂ O ₃ , SiC, Si ₃ N ₄ , ZrO ₂	Ar	Pasaribu, Sloetjes e Schipper (2004)

Legenda: S_c – severidade de contato; P_{max} – pressão hertziana máxima; K_{IC} – tenacidade à fratura; μ – coeficiente de atrito; d – tamanho da pré-trinca; P_m – pressão hertziana média; σ^T – tensão térmica trativa; β_1 – constante para tensão térmica; β_2 – constante para choque térmico; γ – razão de partição de calor; α' – coeficiente de expansão térmica; E – módulo de elasticidade; H_0, H – dureza do material mais macio; v – velocidade de deslizamento; r_j – raio do junção de contato; ν – razão de Poisson; k – condutividade térmica; n – número de passes de deslizamento que a aspereza sobrevive; a – raio da área real de contato (hertziana); σ_f – tensão de fratura; σ_t – tensão termo-mecânica total; ξ_M – constante para a superposição de tensão mecânica na tensão termo-mecânica; ξ_T – constante para a superposição de tensão térmica na tensão termo-mecânica; σ_{max} – tensão trativa máxima no contato; σ_D – tensão trativa induzida por deslizamento crítica para propagação instantânea de trincas; $S_{c,m}$ – severidade de contato mecânica; $S_{c,t}$ – severidade de contato térmica; ΔT_s – resistência ao choque térmico; W – carga normal; ρ – densidade; c – calor específico; Ξ – parâmetro de severidade térmica; K_{eff} – condutividade térmica efetiva; c' – constante; β – constante para fator intensidade de tensões; P_Y – carga crítica para início da falha; P_c – carga crítica para formação de trincas cônicas; A, D_k – constantes empíricas; E' – módulo elástico reduzido; r' – raio da esfera em contato com a superfície; $f(\mu)$ – função que depende do coeficiente de atrito.

Após delimitar as regiões do mapa de desgaste para um determinado tribossistema, entendendo mecanismos de desgaste e seus processos em cada região, é possível modelar com maior precisão as taxas de desgaste no deslizamento de materiais cerâmicos. Um

conjunto de modelos, um para cada região do mapa, pode então ser desenvolvido para descrever o desgaste e permitir previsão de vida útil de componentes tribológicos. Dois destes modelos termomecânicos semi-empíricos são apresentados na Figura 18 e Figura 19, onde bons ajustes puderam ser obtidos entre o conjunto de dados experimentais e suas respectivas equações.

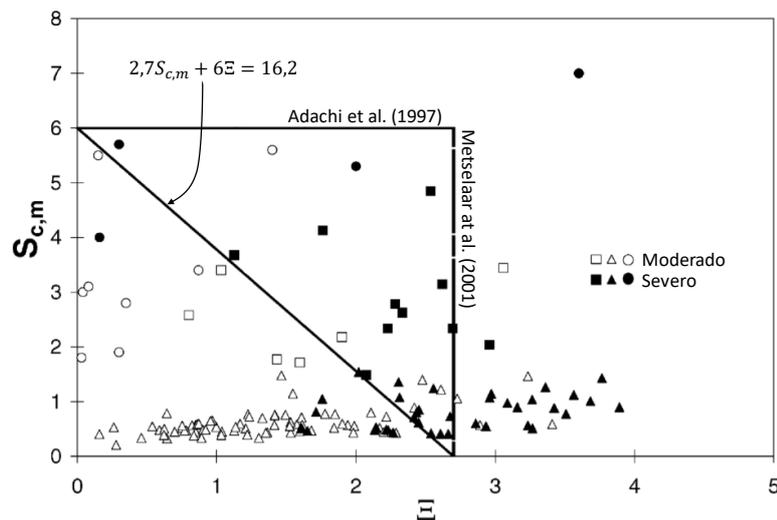


Figura 17. Mapa de desgaste de cerâmicos em função de parâmetros de severidade mecânica ($S_{c,m}$) e térmica ($S_{c,t}$). As linhas de transição de regime de moderado-severo de acordo com modelo mecânico (ADACHI; KATO; CHEN, 1997), térmico (METSELAAR et al., 2001) e termomecânico. Fonte: Pasaribu, Sloetjes e Schipper (2004). Nota: adaptado e traduzido pelo autor.

Em desgaste, o conhecimento das propriedades dos materiais na escala apropriada é muito importante. Apesar das propriedades macroscópicas terem sua importância, as propriedades na escala das asperezas frequentemente controlam o desgaste, por exemplo, dureza local, tenacidade à fratura local, tamanho de grão, etc. (HE; HUTCHINSON, 1989 apud HSU; SHEN, 2000). Essa é uma das limitações com as quais os modelos de desgaste disponíveis não são capazes de lidar. Pode-se ainda destacar outras limitações importantes destes modelos, que não contemplam: (i) transições tribológicas em função do tempo, principalmente efeitos temporais de longo prazo como fadiga de alto e baixo ciclo; (ii) o sinergismo entre diferentes mecanismos de desgaste que frequentemente ocorrem concomitantemente (por exemplo, microabrasão e triboquímico); (iii) alteração das propriedades mecano-físico-químicas superficiais dos cerâmicos pelo ambiente (umidade, lubrificante, contaminantes) nas condições de deslizamento (tensões e temperaturas locais).

Assim, o desenvolvimento de um único parâmetro que descreva o comportamento de materiais em desgaste parece ser uma pretensão não realística no atual estado da arte, mas é possível estabelecer correlações bastante razoáveis dentro de regiões dos mapas de desgaste onde os mecanismos são bem compreendidos. Apesar de todas estas limitações, o conceito dos mapas de mecanismos de desgaste parece ser o único até o momento que consegue apresentar uma visão integrada e abrangente do fenômeno (HSU; SHEN, 2000).

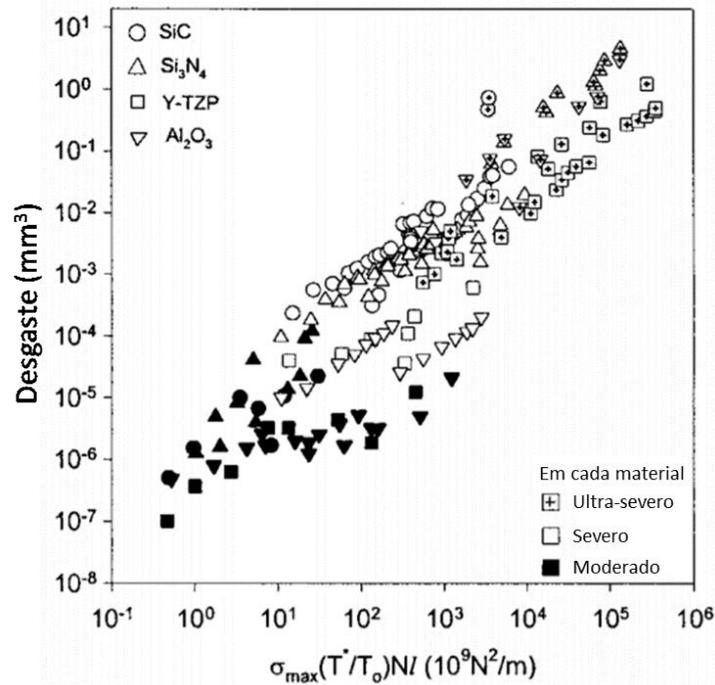


Figura 18. Modelo de severidade para estimativa de desgaste no deslizamento de cerâmicos de engenharia. Fonte: Hsu e Shen (2004).

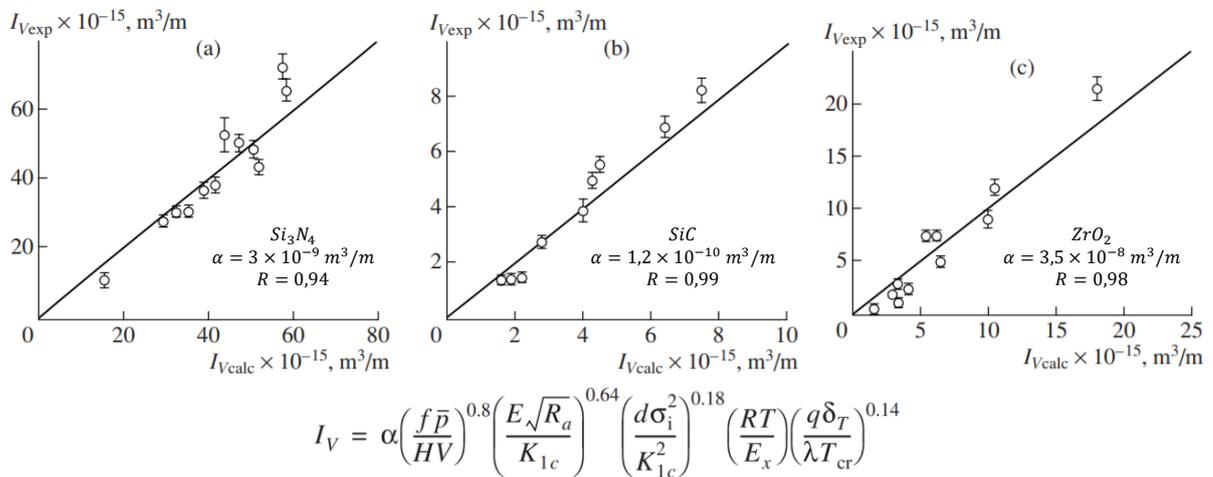


Figura 19. Modelo de desgaste no deslizamento de cerâmicos de engenharia utilizando o método teórico invariante. Fonte: Drozdov, Nadein e Savinova (2008).

3.3 MODIFICAÇÕES DO MODELO DE SEVERIDADE DE CONTATO

A condição crítica para a transição do regime de desgaste moderado para severo em materiais cerâmicos foi avaliada usando o modelo de severidade do contato de Adachi, Kato e Chen (1997) e Kato e Adachi (2002) modificado. O modelo termomecânico de Pasaribu, Sloetjes e Schipper (2004) foi preterido neste trabalho pois limita-se a condições onde o número de Peclet (definido na seção 3.4) é maior que dois, o que não é um fator limitante no modelo de Kato e Adachi (2002). Neste modelo, assume-se que o desgaste severo ocorre quando as tensões trativas induzidas pelo atrito (de origem mecânica ou térmica) são altas o suficiente para propagar microtrincas superficiais pré-existentes ao longo de contornos de grão, gerando partículas de desgaste por um processo de fratura frágil intergranular. Para o regime de desgaste moderado, mecanismos dominados pela plasticidade ou dominados por reações triboquímicas podem ocorrer, dependendo das especificidades de cada tribossistema.

O modelo original foi aqui expandido para levar em conta as transições tribológicas que ocorrem em função da distância de deslizamento. Alterações na magnitude do coeficiente de atrito, tamanho da área de contato e topografia da superfície (S_t : altura máxima da topografia superficial 3D) com a distância deslizada foram incluídas na análise, o que resultou em diferentes pressões máximas de contato, magnitudes dos fluxos de calor e suas distribuições (parabólica ou uniforme), razões de partição de calor e, finalmente, severidades térmicas e mecânicas de contato. Um modelo mais completo também deveria levar em conta as mudanças das propriedades físicas, térmicas e mecânicas com a pressão de contato e a temperatura, mas isso não foi incluído aqui por motivo de simplificação. Duas outras melhorias do modelo abordadas neste trabalho foram: 1) sua aplicação para tribopares dissimilares e 2) a inclusão do papel do ambiente (a água, neste caso) na remoção de calor da interface deslizante. Por simplicidade, nenhum outro efeito do ambiente no tribossistema foi incluído como, por exemplo, a sua influência nas propriedades dos materiais (ex. dureza e tenacidade à fratura).

O modelo foi alimentado com os dados experimentais provenientes do trabalho de Strey (2015), que realizou ensaios esfera-sobre disco lubrificados com água. Propriedades dos materiais e condições experimentais relevantes para implementação do modelo estão

apresentados no ANEXO A, respectivamente, para referência. Os resultados referentes aos pares $ZrO_2-Al_2O_3$ e ZrO_2-ZTA já foram publicados (STREY; SCANDIAN, 2017).

No presente trabalho, as condições críticas para desgaste severo foram expressas pelas Equações (7) e (8), para tensões mecânicas e térmicas induzidas pelo atrito para cada um dos corpos do tribopar, respectivamente.

$$S_{c,m,j} = \frac{(1 + 10\mu)P_{max}\sqrt{d_j}}{K_{IC,j}} \geq 6 \quad (7)$$

$$S_{c,t,j} = \frac{\gamma_j\mu}{\Delta T_{s,j}} \sqrt{\frac{vWH_j}{k_j\rho_jc_j}} \geq 0,04 \quad (8)$$

Onde $S_{c,m}$ é a severidade mecânica de contato, μ o coeficiente de atrito, P_{max} a pressão máxima no contato, d o comprimento da trinca superficial (aproximada por S_t : altura total da superfície) e K_{IC} a tenacidade à fratura, $S_{c,t}$ é a severidade térmica de contato, γ a razão de partição de calor, ΔT_s a resistência ao choque térmico, v a velocidade de deslizamento, W a força normal, H a dureza Vickers (a 1 kgf), k a condutividade térmica, ρ a densidade e c o calor específico. O subscrito j , em ambas equações, indica em qual dos corpos do tribopar (esfera (e) ou disco (d)) a quantidade está sendo avaliada.

No início do deslizamento, quando ocorre um contato não conforme entre esfera e disco, a pressão máxima no contato, P_{max} , foi calculada através da Equação (9), que considera um contato hertziano (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

$$P_{max} = \left(\frac{6WE'^2}{\pi^3 R_e^2} \right)^{1/3} \quad (9)$$

Onde E' é o módulo de contato e R_e é o raio da esfera.

Após o instante inicial do deslizamento, as superfícies tornam-se conformes devido ao desgaste. Nestas condições, P_{max} foi estimado como 1,5 vezes a pressão média de contato (razão da força normal e área do contato instantânea). O monitoramento *in situ* do deslocamento da esfera devido ao desgaste durante os ensaios realizados por Strey (2015) permitiu estimar, através de relações puramente geométricas, o diâmetro da calota de desgaste da esfera em cada instante de do ensaio.

Não está claro no modelo original como γ foi estimado. A metodologia apresentada por Kennedy, Lu e Baker (2015) foi utilizada para estimativa das razões de partição de calor e respectivas temperaturas de contato para cada um dos corpos do tribopar. O cálculo da razão de partição de calor, γ , para cada um dos corpos do tribopar foi o que permitiu aplicar o modelo a pares dissimilares e, também, incluir o efeito do ambiente na remoção de calor. O método está resumido na Seção 3.4.

3.4 ESTIMATIVA DA RAZÃO DE PARTIÇÃO DE CALOR E TEMPERATURA DO CONTATO

O método para estimar razões de partição de calor e temperaturas de contato apresentadas por Kennedy, Lu e Baker (2015) é baseado na abordagem de muitos trabalhos anteriores (JAEGER, 1942; ASHBY; ABULAWI; KONG, 1991; TIAN; KENNEDY, 1994; ALILAT; BAÏRI; LARAQI, 2004). A razão de partição de calor determina a fração de calor gerado pelo atrito que entra em cada corpo do tribopar. Um resumo das principais equações e simplificações utilizadas são apresentadas a seguir.

A taxa de calor total gerada por atrito por unidade de área de contato (q_{total}), supondo que toda a energia de atrito seja convertida em calor, é dada por:

$$q_{total} = q_e + q_d = \mu \cdot P \cdot v \quad (10)$$

Onde q_e e q_d são os fluxos de calor médios que entram na esfera e no disco, respectivamente, e P a pressão de contato média.

A temperatura do contato (T_c) é considerada como a soma de três contribuições: temperatura ambiente (T_{amb}), aumento nominal da temperatura em estado estacionário (ΔT_{SS}) e aumento da temperatura *flash* (ΔT_f).

$$T_c = T_{amb} + \Delta T_{SS} + \Delta T_f \quad (11)$$

Expressões para ΔT_{SS} e ΔT_f para distribuições de fluxo de calor parabólicas (contato elástico) e uniformes para contatos circulares são mostradas na Tabela 6, onde a é o raio real da área de contato, r_0 o raio do disco, k_e e k_d as condutividades térmicas da esfera e disco,

respectivamente, Pe o número de Peclet ($Pe = v \cdot a / 2 \cdot k_d$), l_e o “comprimento” da esfera ($l_e \approx 2R_e$) e d_e o diâmetro do esfera ($d_e = 2R_e$).

Tabela 6. Expressões para as parcelas de aumento máximo de temperatura de contatos circulares em deslizamento

Parcela de aumento de temperatura	de Distribuição de fluxo de calor	do Corpo estacionário (esfera)	Contra-corpo em movimento (disco)
ΔT_{SS}	Parabólica	$\left(\frac{4a^2}{d_e^2}\right) \frac{q_e l_e}{k_e}$	$\frac{q_d}{h_c} \left(\frac{a}{r_0}\right)^2$
	Uniforme	$\frac{q_e l_e}{k_e}$	
ΔT_f	Parabólica	$\frac{3\pi q_e a}{8k_e}$	$\frac{2.32 q_d a}{k_d \sqrt{\pi(1.234 + Pe)}}$
	Uniforme	$\frac{q_e a}{k_e}$	$\frac{2 q_d a}{k_d \sqrt{\pi(1.273 + Pe)}}$

Fontes: (JAEGER, 1942; ASHBY; ABULAWI; KONG, 1991; TIAN; KENNEDY, 1994; ALILAT; BAÏRI; LARAQI, 2004).

O coeficiente médio de transferência de calor por convecção (h_c) da superfície do disco em rotação, imerso em um fluido sob regime de escoamento laminar, é dado pela equação (12) (KREITH; MANGLIK; BOHN, 2012).

$$h_c = Nu_D \frac{k_w}{D} = 0.36 \left(\frac{\omega D^2}{\nu_w}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_w}{D} \quad (12)$$

Onde Nu_D é o número de Nusselt, $k_w = 0.6061 \text{ W/mK}$ and $\nu_w = 0.8928 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a condutividade térmica e viscosidade da água a 25 °C, respectivamente, D é o diâmetro do disco e ω a velocidade angular do disco.

Considerando que a temperatura máxima de contato é a mesma para esfera e disco (postulado de Blok), a expressão final para a temperatura de contato é:

$$T_c = T_{amb} + \frac{q_e}{k_e} \left(\frac{4al_e}{d^2} + Ca \right) = T_{amb} + q_d \left[\frac{1}{h_c} \left(\frac{a^2}{r_0^2} \right) + \frac{Aa}{k_d \sqrt{\pi(B' + Pe)}} \right] \quad (13)$$

Onde T_{amb} é a temperatura ambiente, $A = 2.32$, $B' = 1.234$ e $C = 3\pi/8$ para uma distribuição de fluxo de calor parabólica, $A = 2$, $B = 1.273$ e $C = 1$ para o caso de distribuição de fluxo de calor uniforme. Para as condições iniciais de deslizamento, uma distribuição parabólica de fluxo de calor gerado por atrito é considerada (contato hertziano, não conforme), enquanto que se assume uma distribuição uniforme de fluxo de calor para a sequência do deslizamento (contato conforme).

A partir da equação (13), é possível calcular o fator de partição de calor (α) de acordo com:

$$\alpha = \frac{q_e}{q_d} = \frac{\frac{1}{h_c} \left(\frac{a}{r_0^2} \right) + \frac{A}{k_d \sqrt{\pi(B + Pe)}}}{\frac{1}{k_e} \left(\frac{4al_e}{d^2} + C \right)} \quad (14)$$

Finalmente, as razões de partição de calor da esfera (γ_b) e do disco (γ_d) são determinadas usando as equações (15) e (16).

$$\gamma_e = \frac{q_e}{q_{total}} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (15)$$

$$\gamma_d = \frac{q_d}{q_{total}} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (16)$$

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Pares de cerâmicos óxidos: $ZrO_2-Al_2O_3$ e ZrO_2-ZTA

A Figura 20 mostra os mapas de desgaste para $ZrO_2-Al_2O_3$ e ZrO_2-ZTA . As linhas tracejadas representam as condições críticas originais (ADACHI; KATO; CHEN, 1997; KATO; ADACHI, 2002), mecânicas e térmicas, para a transição de desgaste moderado-severo. Os dados foram classificados de acordo com o regime de desgaste (moderado ou severo), corpo (esfera ou disco) e se é a condição inicial (I) ou final (F).

Uma tendência geral dos mapas de desgaste é que, para todos os ensaios há uma redução de $S_{c,m}$ das condições iniciais para as finais, devido à diminuição vertiginosa da pressão média de contato quando o sistema muda do contato não-conforme (esfera-sobre-plano) para um contato conforme (plano-sobre-plano) em função do desgaste da esfera. Os valores iniciais de $S_{c,m}$ são da mesma ordem para um dado corpo do tribopar (por exemplo, $2,9 < S_{c,m} < 5,7$ para o disco de Al_2O_3 na Figura 20a) enquanto que $S_{c,t}$ inicial abrange uma ordem de grandeza de valores e, neste caso, define o regime de desgaste.

A linha $S_{c,t} > 0,04$ descreve razoavelmente bem a transição de desgaste moderado para severo para os discos, tanto para a condição inicial como final, sendo um pouco conservadora (para o desgaste moderado) em alguns ensaios. No entanto, para as esferas, $S_{c,t} > 0,04$ não descrevem muito bem esta transição. Este resultado não é inconsistente no sentido de que não se deve analisar cada corpo do tribossistema (esfera ou disco) independentemente, porque o desgaste é um fenômeno retroalimentado em circuito fechado. Se a condição de deslizamento é tal que promove um mecanismo de desgaste severo na superfície do disco, as partículas de desgaste (*debris*) iniciais gerados a partir desta que ficam presos na interface podem alterar o tribossistema para um modo de desgaste abrasivo, como mostrado esquematicamente Figura 21. Sob tal situação, é improvável que um mecanismo de desgaste moderado ocorra na superfície da esfera devido ao papel abrasivo destes *debris*, causando desgaste por deformação plástica (riscos ou sulcos) e/ou fratura frágil (microtrincas). Nesse sentido, propõe-se que a condição necessária para a ocorrência de desgaste severo é que a severidade do contato ($S_{c,m}$ ou $S_{c,t}$) de pelo menos um dos corpos exceda o valor crítico. Em termos matemáticos:

$$S_{c,i,j} > C_i \quad (17)$$

Onde $S_{c,i,j}$ é a severidade de contato, $i = \{\text{mecânica (m); térmica (t)}\}$, $j = \{\text{esfera (e); disco (d)}\}$ e C_i o valor crítico ($C_m = 6$ e $C_t = 0,04$).

A grande diferença de $S_{c,t}$ entre as esferas e os discos é explicada pelas respectivas razões de partição de calor. Considerando todas as condições avaliadas, estima-se que 93% a 99% do calor gerado por atrito seja conduzido a partir da interface através do material do disco (Al_2O_3 ou ZTA), porque a ZrO_2 tem uma condutividade térmica muito baixa. A temperatura máxima flash calculada foi de cerca de 1000 °C para a condição mais severa.

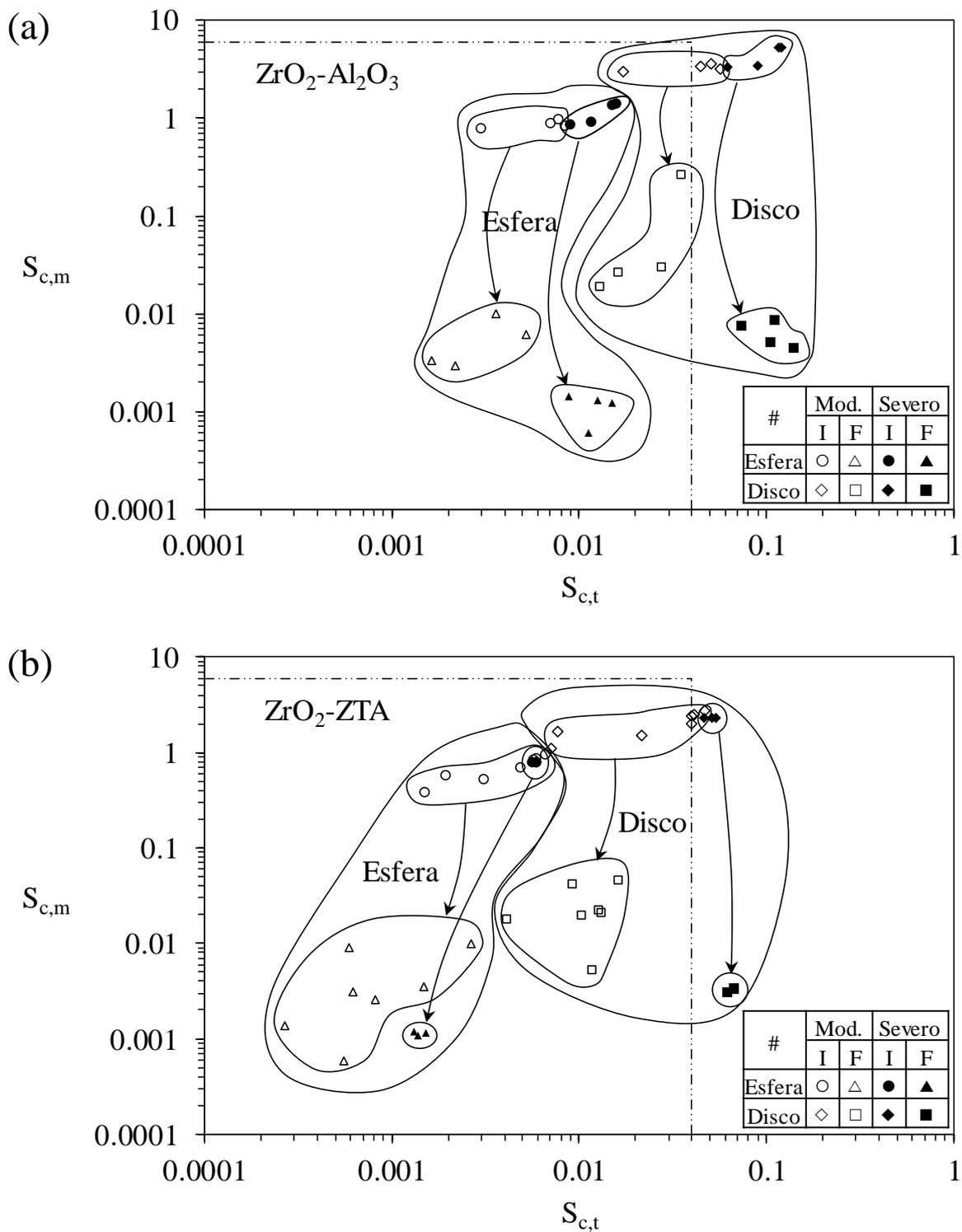


Figura 20. Mapas para o deslizamento de (a) $ZrO_2-Al_2O_3$ e (b) ZrO_2-ZTA em água. As linhas tracejadas representam as condições críticas, mecânica (C_m) e térmica (C_t), para a transição de desgaste moderado-severo [9,16]. I: condição inicial. F: condição final. Fonte: autor.

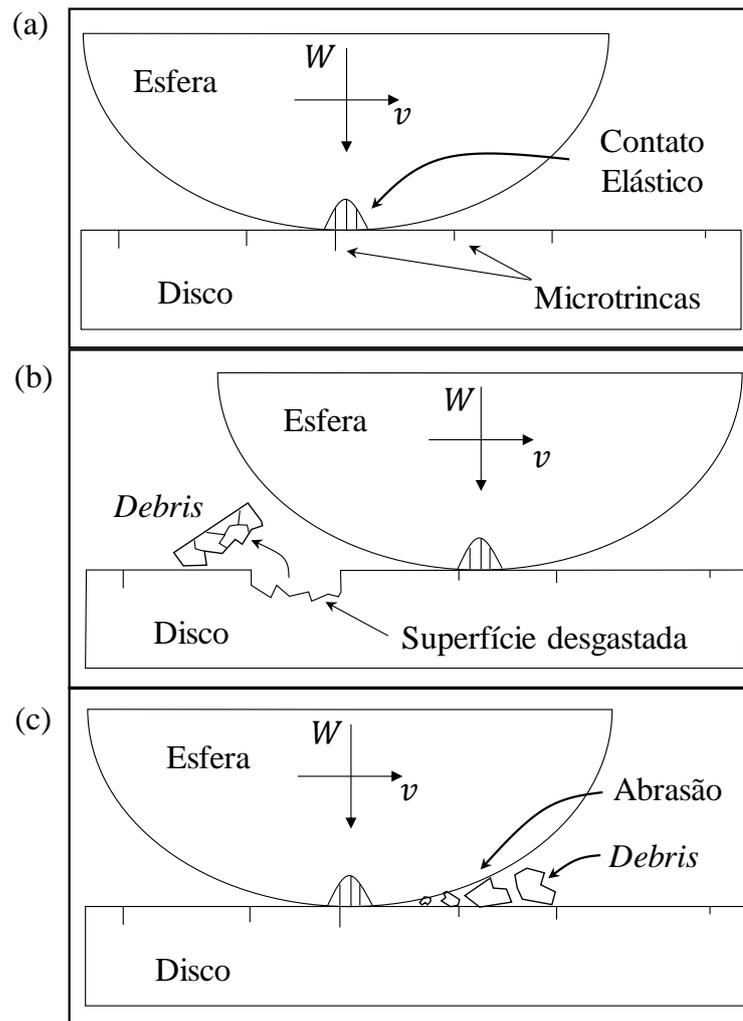


Figura 21. Esquema da formação de partículas de desgaste (*debris*) durante o desgaste por deslizamento e seu papel abrasivo na interface. (a) Tensões de contato elásticas iniciais atuam na ponta da microtrinca preexistente na superfície do disco. (b) Formação dos *debris* por fratura frágil de acordo com [8,15]. (c) Os *debris* atuam como abrasivos na interface. Fonte: autor.

Ao simular o uso de discos de ZrO_2 (em vez de Al_2O_3 ou ZTA) sob as mesmas condições de carga, velocidade, coeficiente de atrito, geometria, ambiente etc., constatou-se que muito mais calor é conduzido pela esfera ($20\% < \gamma_b < 42\%$) e que as temperaturas de contato são muito mais altas, atingindo facilmente $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ou mais quando as velocidades de deslizamento são superiores a cerca de $0,5\text{ m/s}$, resultando em $S_{c,t} > C_t$. Esta observação concorda com as de Adachi, Kato e Chen (1997) e Kato e Adachi (2002), onde o desgaste de deslizamento severo de ZrO_2 deslizando contra ZrO_2 ocorre em velocidades de deslizamento tão baixas quanto $0,1\text{ m/s}$ (sob carga de 2 N). Assim, foi demonstrado que a combinação de ZrO_2 com um contra-corpo tribologicamente compatível, como Al_2O_3 ou ZTA, que retira

preferencialmente o calor gerado na interface, permite a operação de mancais de ZrO_2 em velocidades de deslizamento muito maiores (por exemplo, 1,5 m/s sob 6 N de carga para ZrO_2 -ZTA) do que o anteriormente relatado.

Embora os coeficientes de convecção de calor calculados (h_c) das superfícies dos discos em rotação sejam cem vezes maiores na água que no ar, sugerindo que o ambiente aquoso tem um papel importante na remoção de calor da interface, apenas pequenas diferenças (no máximo ~5%) em temperaturas de contato e razões de partição de calor foram estimadas ao comparar entre estas duas condições (por simplicidade, o mesmo μ foi considerado em ambos os casos). A explicação deste resultado é que, para o caso dos materiais com baixa difusividade térmica como cerâmicas de engenharia (isolantes), a parcela de aumento máximo da temperatura flash (ΔT_f) é o termo dominante na expressão de temperatura de contato e é independente de h_c . Os coeficientes de convecção de calor determinam o aumento nominal da temperatura de superfície em estado estacionário (ΔT_{SS}) e têm apenas um papel secundário na estimativa de temperaturas no pico das asperezas para os tribossistemas cerâmicos apresentados.

3.5.2 Pares contendo cerâmicas a base de silício: $Si_3N_4-Al_2O_3$, Si_3N_4 -ZTA, Si_3N_4 -SiC, ZrO_2 -SiC e Al_2O_3 -SiC.

A Figura 22 até a Figura 26 apresentam o conjunto de dados que mostram a evolução dos parâmetros tribológicos adquiridos e/ou calculados para os pares contendo cerâmicas a base de silício: $Si_3N_4-Al_2O_3$, Si_3N_4 -ZTA, Si_3N_4 -SiC, ZrO_2 -SiC e Al_2O_3 -SiC. Apesar de apresentarem magnitudes diferentes, todos os pares apresentam tendências semelhantes em vários aspectos:

- (i) O coeficiente de atrito decresce durante o running-in, com oscilações de grande magnitude, até atingir superlubricidade ($\mu < 0,01$);
- (ii) A pressão média de contato reduz vertiginosamente no início do deslizamento devido à alteração da geometria não conforme (esfera-plano) para conforme (plano-plano) e estabiliza mesmo antes de ser atingida superlubricidade;

- (iii) A duração do *wear-in*, ou seja, período de estabilização da taxa de desgaste, é menor do que a do *running-in*. Não foi detectado desgaste durante o regime de superlubricidade;
- (iv) A temperatura do contato atinge um pico no início do deslizamento, coincidindo com o pico de pressão média e de coeficiente de atrito, e alcança valores muito próximos a temperatura ambiente, mesmo antes do fim do *running-in*;
- (v) A maior parcela do calor gerada no contato, entre 80% e 99%, é removida da interface por condução através do material do disco;
- (vi) Os sistemas operaram, majoritariamente, na região do regime moderado de desgaste ao longo de todo o *running-in* sendo que, em um mesmo ponto de operação do tribossistema, tanto $S_{c,t}$ quanto $S_{c,m}$ eram menores na esfera do que no disco;
- (vii) Tanto $S_{c,t}$ quanto $S_{c,m}$ tendem a reduzir ao longo do *running-in*, mas $S_{c,m}$ reduz, geralmente, em maior magnitude no começo do deslizamento e $S_{c,t}$ reduz mais pronunciadamente no final do *running-in*;

Os dados para o par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, Figura 26, mostram duas condições: A (24,6 N e 1,0 m/s) e B (15,8 N e 1,5 m/s). O sistema não alcançou superlubricidade na condição A, mas o atingiu na condição B, apesar de ambos terem apresentado evolução de $S_{c,t}$ e $S_{c,m}$ bastante similares. Portanto, baseado nestes resultados e nos da seção anterior, pode-se dizer que o *wear-in* em regime moderado é uma condição necessária, mas não suficiente, para ocorrência de superlubricidade no deslizamento de cerâmicos lubrificadas com água. Strey (2015) relata que o par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ não apresentou superlubricidade na condição A possivelmente porque as superfícies não eram tão polidas e uniformes como as observadas na condição B. Os mapas de desgaste no *running-in* mostraram-se úteis para entendimento destes tribossistemas e podem servir de ferramenta para monitoramento da condição de operação dos mesmos.

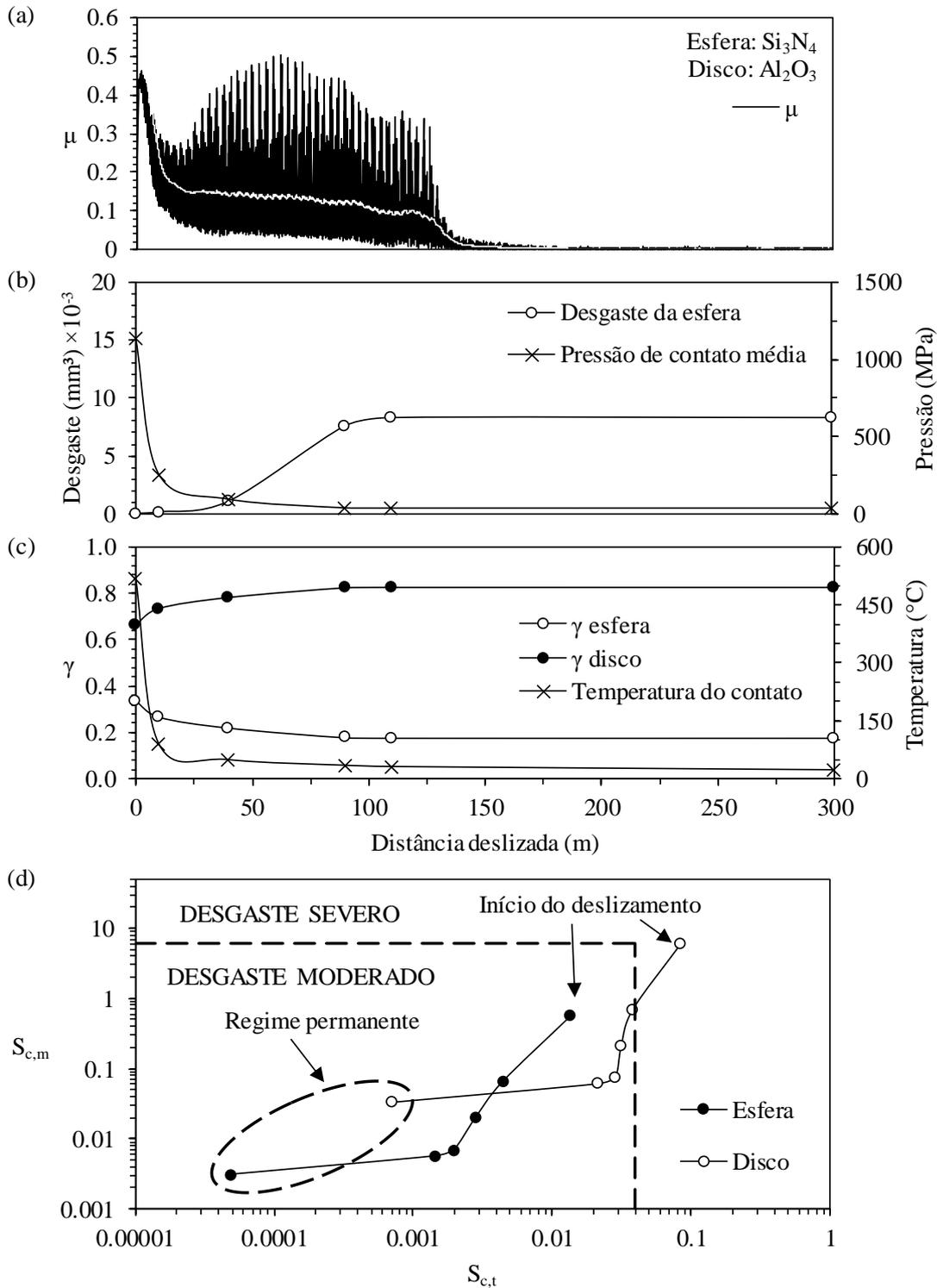


Figura 22. Dados representativos da esfera Si_3N_4 deslizando contra o disco de Al_2O_3 na água. (a) Curva do coeficiente de atrito em que apenas os primeiros 300 m deslizados de um total de 3500 m são mostrados. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor.

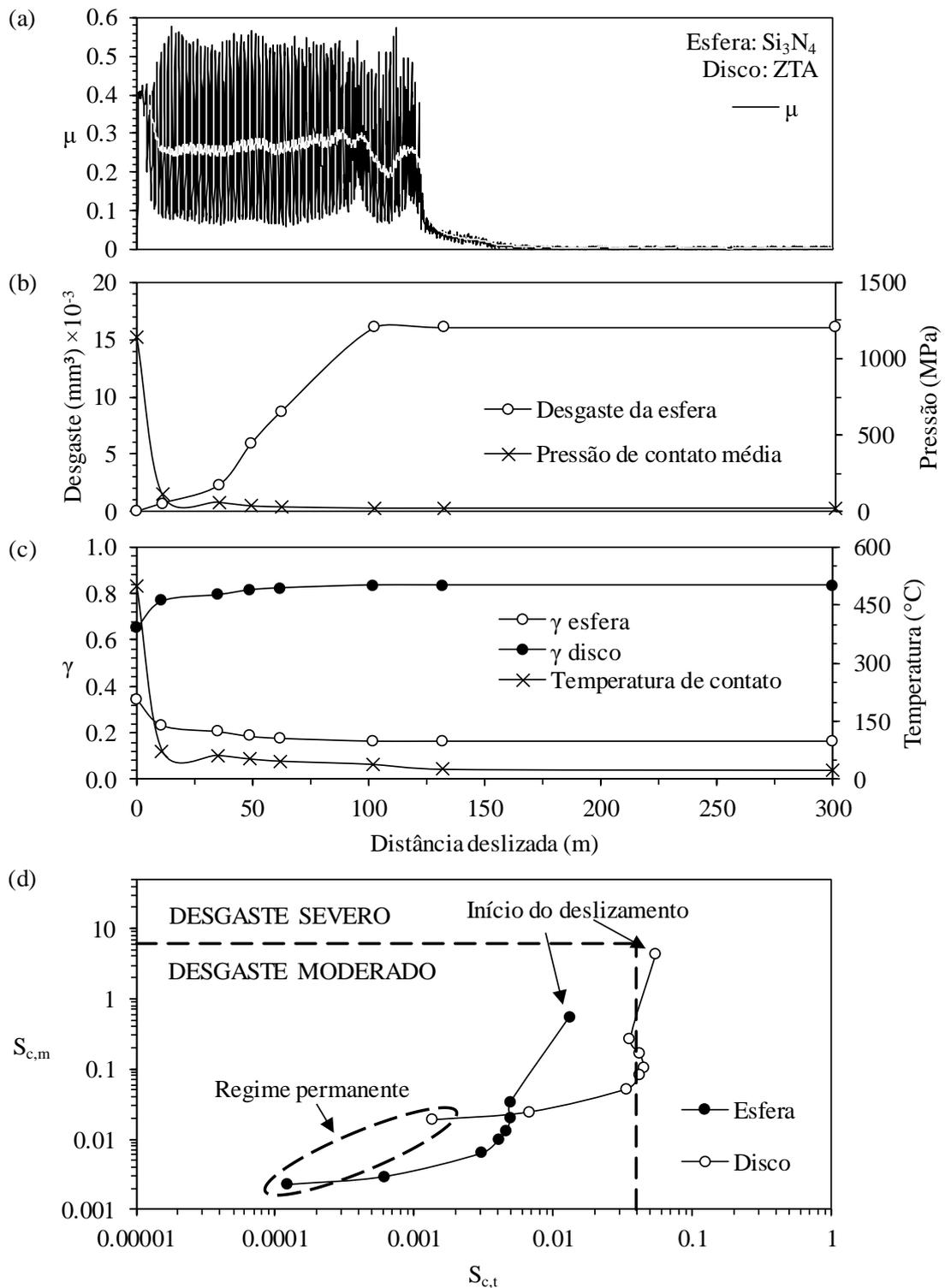


Figura 23. Dados representativos da esfera Si_3N_4 deslizando contra o disco de ZTA na água. (a) Curva do coeficiente de atrito em que apenas os primeiros 300 m deslizados de um total de 3500 m são mostrados. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor.

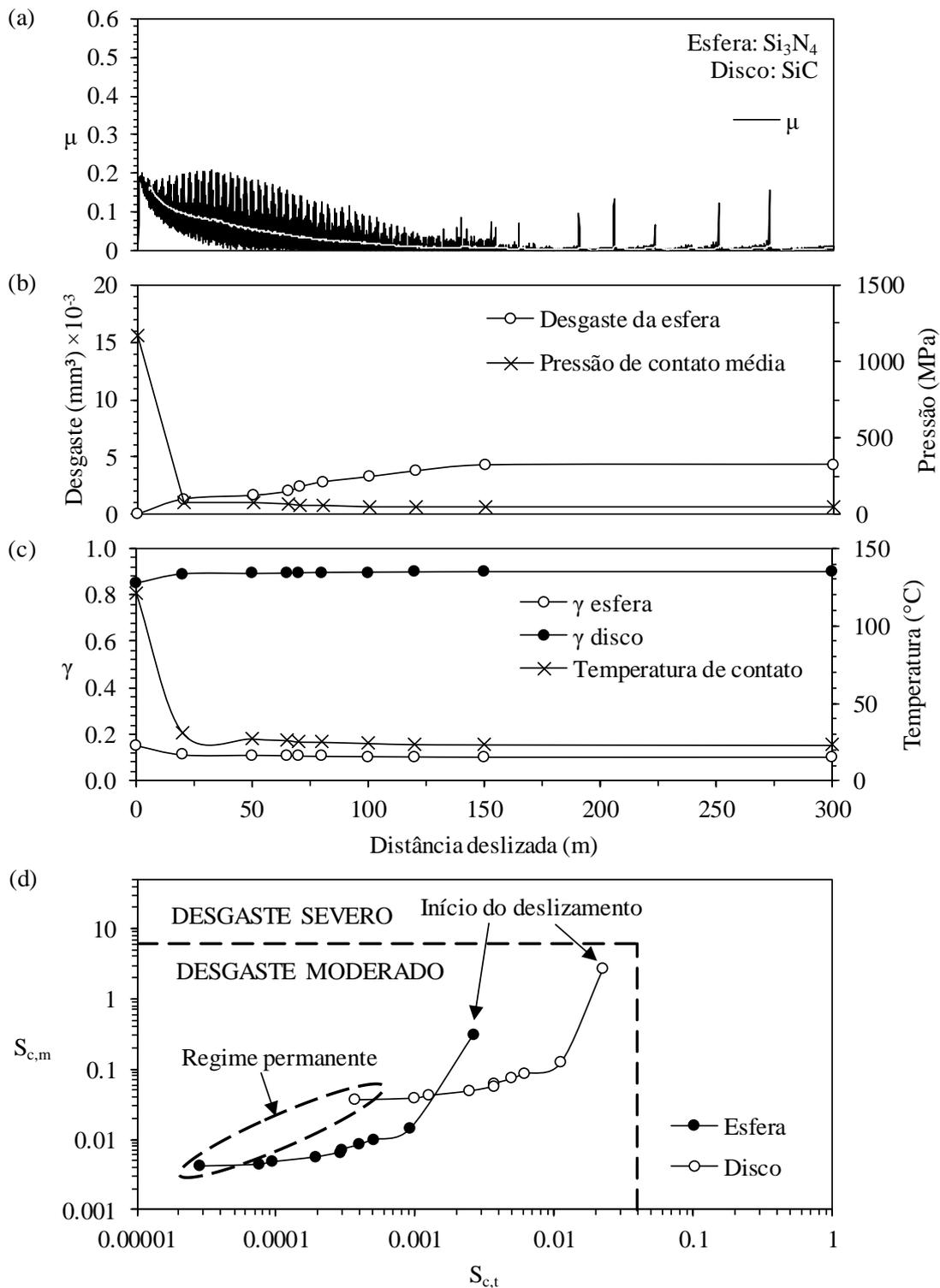


Figura 24. Dados representativos da esfera Si_3N_4 deslizando contra o disco de SiC na água. (a) Curva do coeficiente de atrito em que apenas os primeiros 300 m deslizados de um total de 3500 m mostrados. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca são os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor.

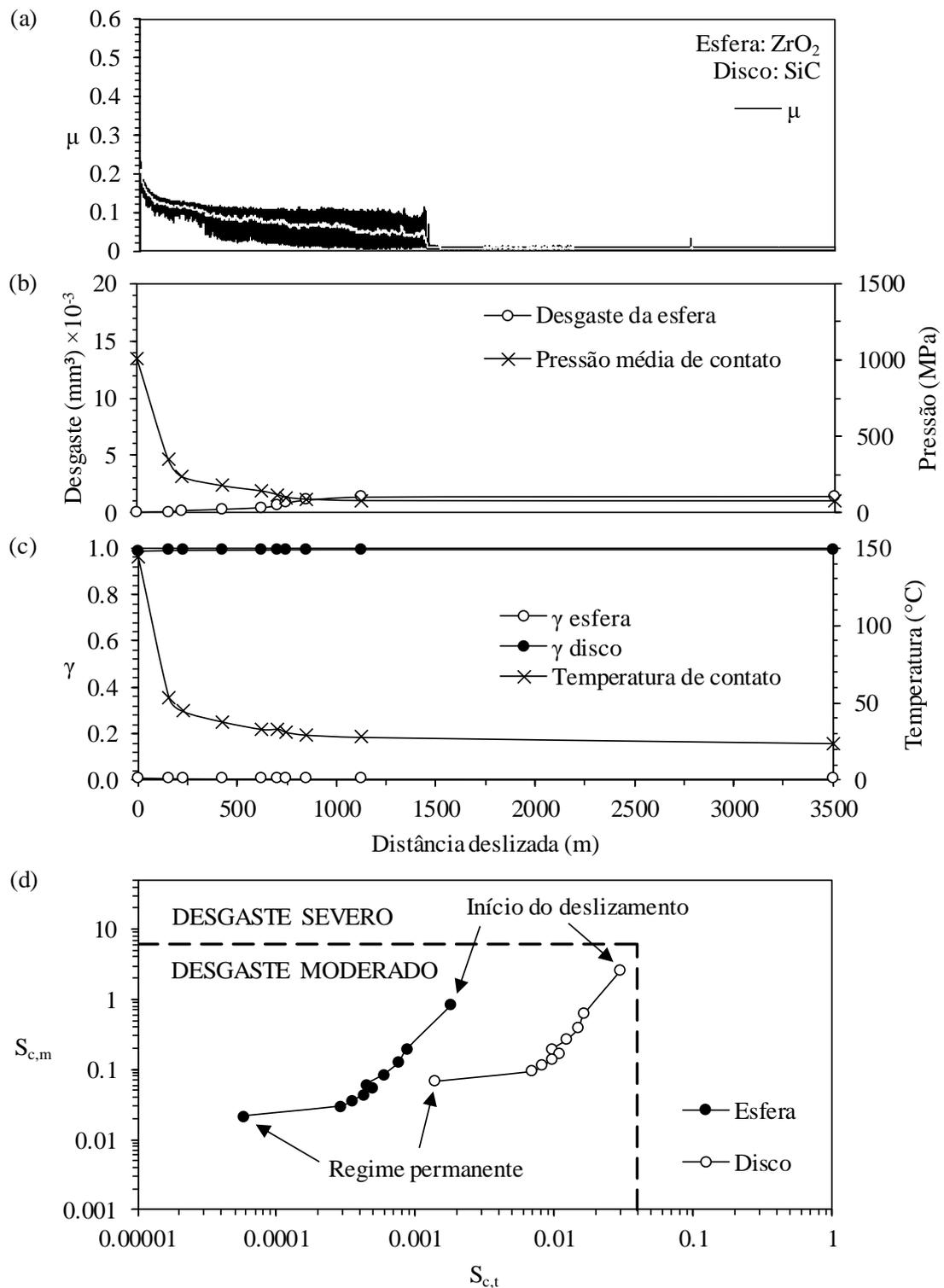


Figura 25. Dados representativos da esfera ZrO₂ deslizando contra o disco de SiC na água. (a) Curva do coeficiente de atrito. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor.

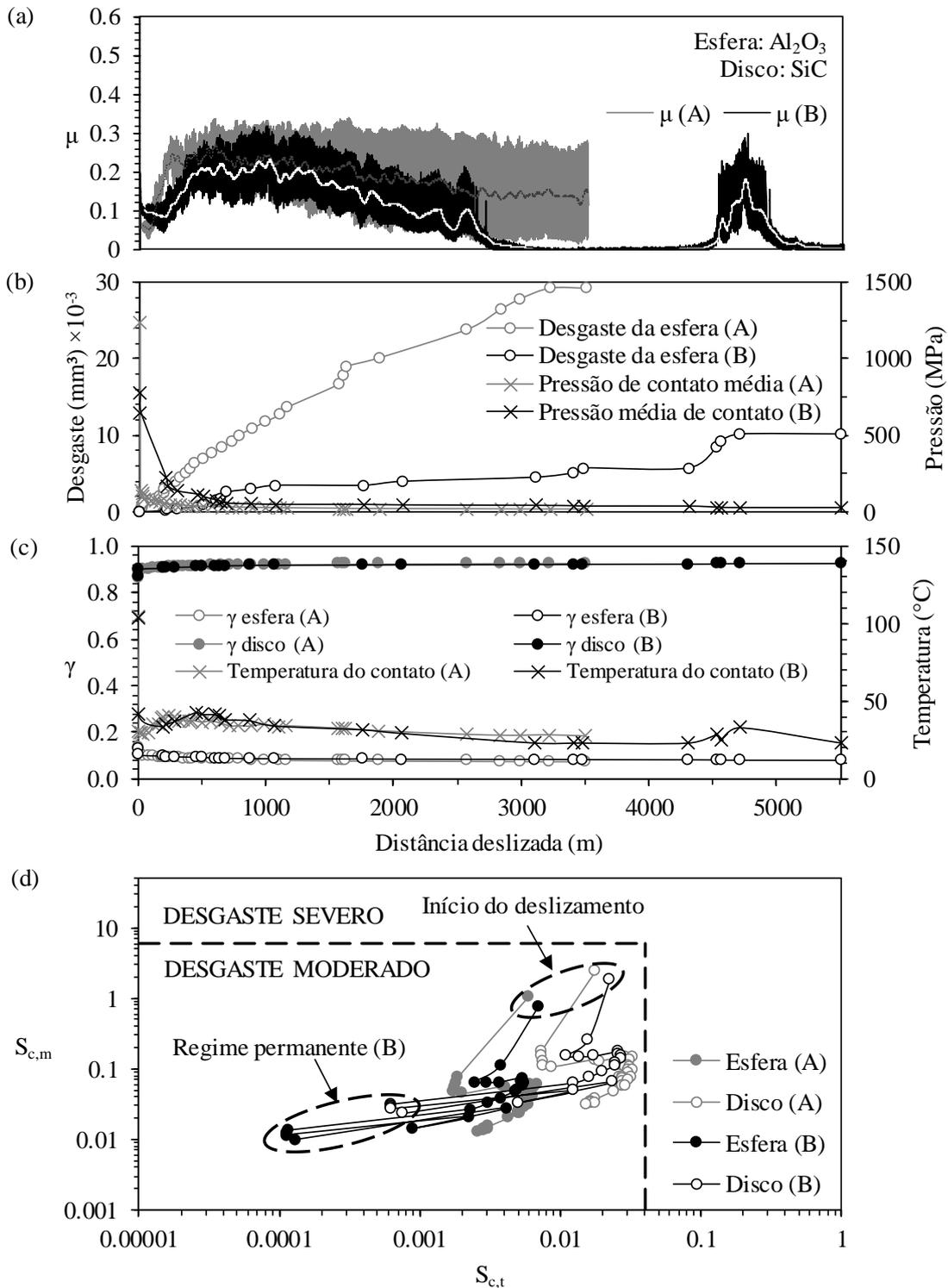


Figura 26. Dados representativos da esfera Al_2O_3 deslizando contra o disco de SiC na água. (a) Curva do coeficiente de atrito. A linha preta representa o sinal de 10 Hz, enquanto a linha branca os dados filtrados (filtro de média móvel de 5 segundos). (b) Evolução do volume de desgaste da esfera e pressão média de contato. (c) Evolução da razão de partição térmica e temperatura de contato. (d) Mapa de desgaste do running-in. Fonte: autor.

3.6 CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

Transições tribológicas no deslizamento de $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-ZTA , $Si_3N_4-Al_2O_3$, Si_3N_4-ZTA , Si_3N_4-SiC , ZrO_2-SiC e Al_2O_3-SiC em água foram investigadas através do modelo de severidade de contato. As principais conclusões foram:

- O mapa de desgaste baseado nos parâmetros de severidade de contato foi adaptado para incorporar transições tribológicas em função da distância de deslizamento, aplicabilidade para tribopares de materiais dissimilares e inclusão do papel do ambiente na remoção de calor da interface.
- A evolução do coeficiente de atrito, área de contato e topografia superficial com a distância de deslizamento resultou em diferenças nas pressões de contato, nas magnitudes e distribuições do fluxo de calor, razões de partição térmica, temperaturas de contato e severidades de contato entre as condições inicial e final.
- A condição necessária para a ocorrência de desgaste severo em ambos os corpos deslizantes é que a severidade do contato ($S_{c,m}$ ou $S_{c,t}$) de pelo menos um dos corpos exceda o valor crítico (6 ou 0,04, respectivamente), o que sugere que os debris gerados a partir do desgaste de um corpo podem atuar como abrasivos na interface.
- É possível operar mancais de ZrO_2 em altas velocidades de deslizamento acoplado a um contra-corpo tribologicamente compatível com uma difusividade térmica relativamente maior (por exemplo, Al_2O_3 ou ZTA) que preferencialmente conduz o calor da interface. Este conceito pode ser estendido para outros pares cerâmicos dissimilares deslizando em lubrificação com água, onde também é possível observar o fenômeno de superlubricidade, como o par ZrO_2-SiC .
- Os mapas de desgaste durante o running-in conseguiram demonstrar a evolução da severidade do contato dos tribopares cerâmicos estudados ao longo do tempo de operação. Esses mapas representam um primeiro passo no desenvolvimento de ferramentas para monitorar em tempo real tribossistemas deslizantes cerâmicos (por exemplo, mancais hidrodinâmicos cerâmicos).
- Os valores críticos propostos por Adachi, Kato e Chen (1997) permanecem critérios adequados e conservadores para a predição do regime de desgaste moderado, que é uma condição necessária, mas não suficiente, para alcançar a superlubricidade;

3.7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS SOBRE MAPAS DE DESGASTE DE CERÂMICOS

- Avaliação de diferentes modelos de temperatura do contato nos modelos de desgaste disponíveis para materiais cerâmicos;
- Avaliação experimental de propriedades mecânicas, físicas e químicas em condições que simulam as solicitações térmicas e mecânicas na escala do dano (micro e nanodureza, tenacidade à fratura local, propriedades térmicas, reatividade química com o ambiente);
- Construção de mapas de desgaste com inclusão das variações temporais e locais das propriedades e condições de operação para pares cerâmicos dissimilares que apresentam superlubricidade em água.

4 REGIMES E MECANISMOS DE LUBRIFICAÇÃO NO DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS LUBRIFICADOS COM ÁGUA

4.1 INTRODUÇÃO

4.1.1 Superlubricidade e a importância das reações triboquímicas

Sob determinadas condições, o deslizamento de materiais cerâmicos à base de silício, como o nitreto (Si_3N_4) e o carbeto de silício (SiC), em lubrificação com água, apresentam o fenômeno de superlubricidade, estado no qual o coeficiente de atrito em regime estacionário atinge valores milésimos, $\mu < 0,01$ (ERDEMIR; MARTIN, 2007; TOMIZAWA; FISCHER, 1987; CHEN; KATO; ADACHI, 2001; JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004; GATES; HSU, 2004). Além disso, nestas condições, o desgaste é extremamente pequeno (JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004).

Tomizawa e Fischer (1987) foram os primeiros a reportar coeficientes de atrito milésimos para pares cerâmicos similares de Si_3N_4 deslizando sob lubrificação com água e atribuíram o resultado à obtenção de lubrificação hidrodinâmica, pois as superfícies desgastadas tinham rugosidade muito baixa devido ao polimento triboquímico *in situ*, o que permitia, segundo os autores, com que o filme fino de água separasse completamente as superfícies. A espessura mínima do filme hidrodinâmico foi estimada em 70 nm. As conclusões sobre o mecanismo de lubrificação de Tomizawa e Fischer (1987) foram corroboradas para estes e outros pares cerâmicos similares deslizando em água: Si_3N_4 (SASAKI, 1989; JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004; CHEN; KATO; ADACHI, 2001), SiC e SiAlON (ANDERSSON, 1992).

Outros estudos mostraram que o deslizamento de pares similares de SiC (CHEN; KATO; ADACHI, 2001; WANG; KATO; ADACHI, 2004) e, mais recentemente, os pares de cerâmicos dissimilares $\text{CN}_x\text{-SiC}$ (ZHOU; KATO; ADACHI, 2015), $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ (STREY, 2015) e $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FERREIRA; YOSHIMURA; SINATORA, 2012; BALARINI JR et al., 2016), lubrificados com água, também apresentam superlubricidade. Em comum, todos tribossistemas eram formados por pelo menos um material cerâmico à base de silício, além da ocorrência de um período de *running-in*, onde o coeficiente de atrito é muito maior e mais instável, como mostra a Figura 27.

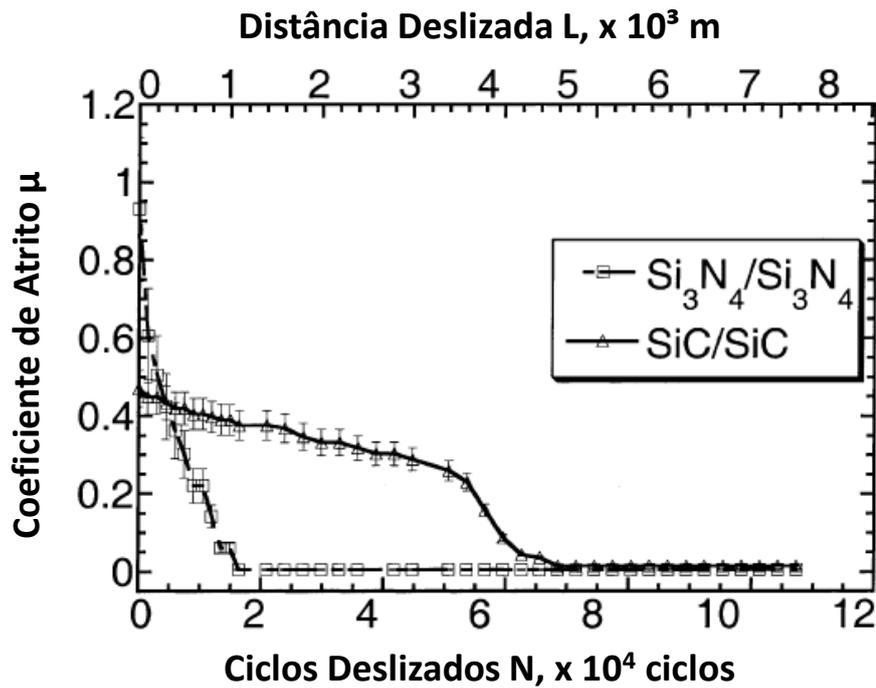
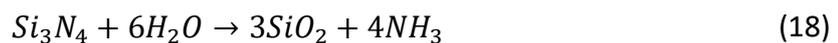


Figura 27. Comportamento do coeficiente de atrito em função da distância deslizada dos pares Si₃N₄-Si₃N₄ e SiC-SiC em água. Fonte: Chen, Kato e Adachi (2002). Nota: traduzido pelo autor.

Reações triboquímicas que ocorrem durante o *running-in*, no deslizamento dos cerâmicos Si₃N₄ e SiC, são extremamente importantes no fenômeno de superlubricidade. Elas levam à formação de ácido silícico, de acordo com as Equações (18) a (20) (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011), que, por sua vez, polimeriza-se (ILER, 1979), formando um tribofilme de sílica coloidal hidratada que se adere às superfícies em deslizamento (XU; KATO, 2000). Além disso, as reações triboquímicas são o mecanismo de desgaste responsável por tornar as superfícies extremamente planas e polidas, o que reduz significativamente a pressão de contato permitindo que um filme hidrodinâmico muito fino se forme (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; XU; KATO, 2000).



4.1.2 Curvas de Stribeck

A maneira usual de reportar as características operacionais de mancais de deslizamento é através de curvas de Stribeck, que correlacionam características do mancal como carga (W), velocidade de deslizamento (V) e/ou viscosidade do lubrificante (η), ou parâmetros característicos (exemplo, $\eta V/W$), com o coeficiente de atrito (μ). Lubrificação hidrodinâmica e limítrofe ocorrem para altos e baixos valores de $\eta V/W$, respectivamente, enquanto que lubrificação mista ocorre para valores intermediários. Uma limitação destas curvas é que elas não são genéricas, ou seja, são específicas de cada mancal, principalmente na região correspondente à lubrificação limítrofe e mista, como mostra a Figura 28. Esta figura também mostra que mancais de pares cerâmicos lubrificadas com água apresentam melhor performance (maior capacidade de carga e menor μ) em relação aos tradicionais mancais de materiais metálicos lubrificadas com óleo (WANG; KATO; ADACHI, 2004), além do reduzido impacto ambiental em razão do uso de água como lubrificante.

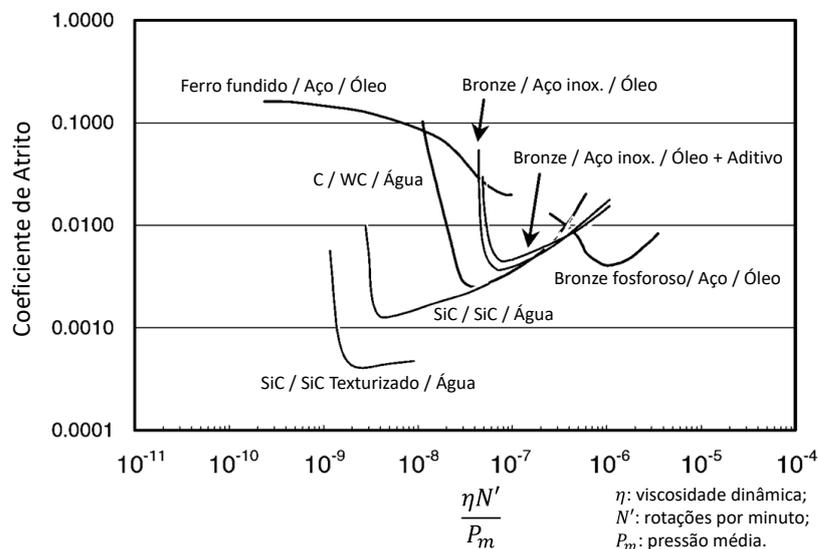


Figura 28. Curvas de Stribeck comparando a performance de pares cerâmicos lubrificadas a água e pares metálicos lubrificadas a óleo. Fonte: (WANG; KATO; ADACHI, 2004). Nota: traduzido e adaptado pelo autor.

A premissa clássica para lubrificação hidrodinâmica é de que o coeficiente de atrito, μ , é função da viscosidade do fluido, η , da velocidade de deslizamento, V , e da carga aplicada ou pressão de contato, P_m . A curva de Stribeck é um conceito útil para entender os vários regimes

de lubrificação de um mancal de deslizamento que relaciona o parâmetro $\eta V/P_m$ (chamado de número de Hersey) com o coeficiente de atrito. Neste contexto, faz sentido usá-la como ferramenta para compreender os regimes de lubrificação atuantes no deslizamento de cerâmicos em água.

Os parâmetros de Emmens (1988), Felder e Samper (1994) e Nogueira et al. (2002), entre outros, tentam, a partir de premissas físicas do fenômeno, estabelecer uma única “curva mestre” que explique o comportamento do mancal nos diferentes regimes de lubrificação. Emmens (1988) estudou experimentalmente o efeito das asperezas superficiais no parâmetro hidrodinâmico da curva de Stribeck, propondo que o atrito é governado pelo fluxo de lubrificante através de microcanais formados na interface em deslizamento. O autor concluiu que durante os regimes de lubrificação misto ou limítrofe o coeficiente de atrito é uma função linear de $\eta V/P_m R_{pm}^2$, onde R_{pm} é a altura máxima dos picos da superfície. Felder e Samper (1994) propuseram que efeitos microhidrodinâmicos, como o aumento localizado de pressão devido à existência de pequenos reservatórios de lubrificantes, formados nos vales da topografia superficial, poderiam contribuir para o aumento da capacidade de carga de superfícies em deslizamento lubrificado. Estes autores propuseram a utilização do parâmetro $3\eta V l/P_m R_a^2$, onde l é a ordem de magnitude do comprimento dos reservatórios de lubrificante e R_a é a rugosidade média da superfície. Por fim, para levar em consideração o efeito da deformação elástica das asperezas na superfície, Nogueira et al. (2002) construíram curvas do tipo Stribeck utilizando o parâmetro $\eta V/P_m R_{pm}^2 E'^{2/3}$, onde E' é o módulo elástico efetivo da teoria de Hertz (JOHNSON, 1987.). Todas as três curvas mostraram ser capazes de melhorar o ajuste dos pontos experimentais à uma curva mestre, principalmente na região hidrodinâmica, mas, em certo nível, na região mista e limítrofe.

4.1.3 Modelo de lubrificação hidrodinâmica

Conforme propuseram inicialmente Tomizawa e Fischer (1987), a superlubricidade de cerâmicos lubrificadas com água deve estar associada com um regime de lubrificação hidrodinâmico. A equação de Reynolds modela a curva de Stribeck no regime hidrodinâmico

e pode apenas ser resolvida analiticamente aplicando uma série de simplificações e para geometrias relativamente simples (STACHOWIAK, 2000; HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004).

Jordi, Iliev e Fischer (2004) modelaram o regime de lubrificação hidrodinâmica adaptando a equação da capacidade de carga e espessura mínima do filme lubrificante de um mancal plano retangular para o mancal plano circular. Eles dividiram o mancal circular em uma série de mancais retangulares paralelos (Figura 29) e somaram a contribuição de cada mancal retangular para estimar a capacidade do mancal circular correspondente. Há dúvidas se este modelo seria o mais adequado para esta geometria, uma vez que, para pequenos incrementos no ângulo α , cada mancal retangular é muito maior na direção longitudinal ao deslizamento (direção de V) do que na direção transversal, o que geraria uma estimativa errônea na distribuição de pressão no sentido transversal deste mancal. Os autores parecem ter sido os únicos a aplicarem um modelo que contemple a geometria adequada para o estudo de superlubricidade de cerâmicos deslizando em água.

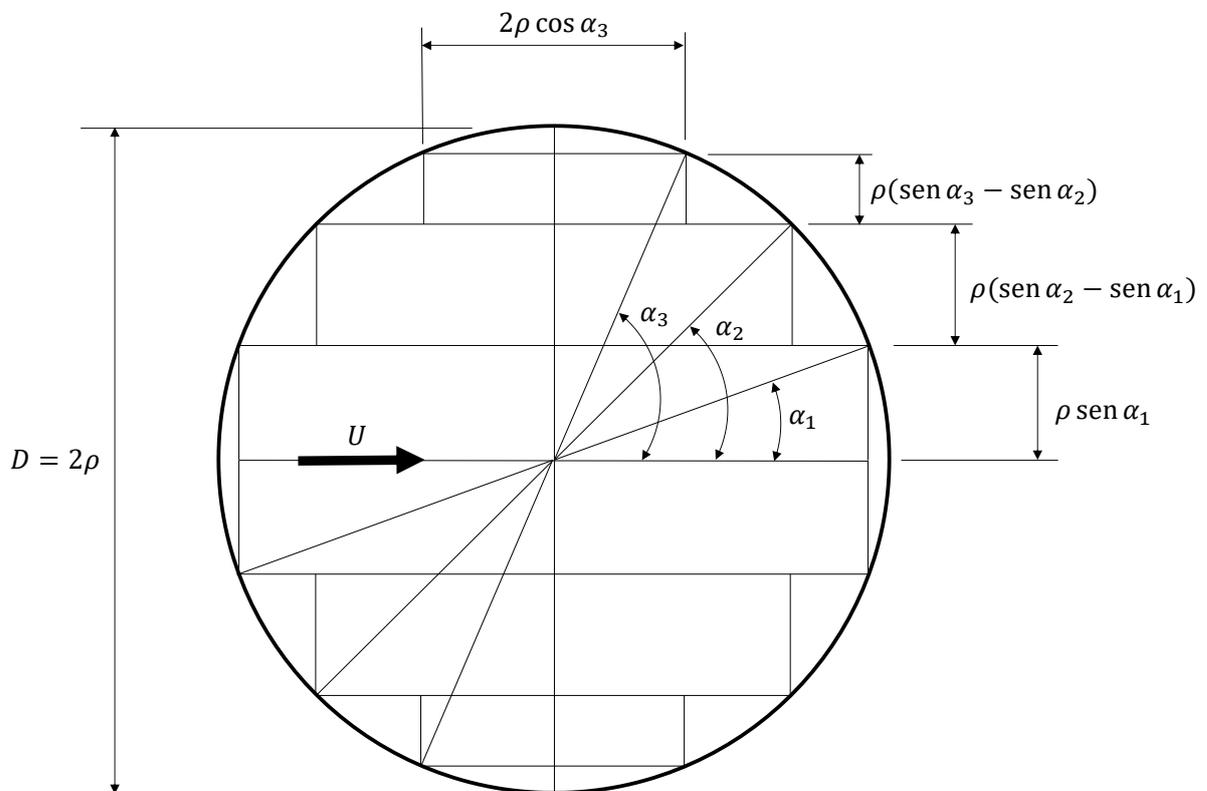


Figura 29. Aproximação de um mancal plano circular por uma série de mancais planos retangulares, de acordo com o modelo de Jordi, Iliev e Fischer (2004). Fonte: autor.

4.1.4 Modelo de lubrificação mista

Em outra vertente de pensamento, Xu e Kato (2000), afirmaram que o mecanismo de lubrificação de Si_3N_4 - Si_3N_4 deslizando em água é misto: parte hidrodinâmico, parte limítrofe, pois um tribofilme de sílica hidratada, com baixa resistência ao cisalhamento, suporta parte da carga imposta ao mancal, como mostra esquematicamente a Figura 30. Xu, Kato e Hirayama (1997), Wong, Umehara e Kato (1998a), Chen, Kato e Adachi (2001), Matsuda, Kato e Hashimoto (2011), Ferreira, Yoshimura e Sinatora (2012), Strey (2015) e Balarini et al. (2016) também reforçam a hipótese do modelo de lubrificação mista para pares similares e dissimilares: Si_3N_4 - Si_3N_4 , SiC - SiC e Si_3N_4 - Al_2O_3 , Si_3N_4 - SiC , ZrO_2 - SiC , dentre outros.

O modelo macroscópico para o regime misto de lubrificação de Xu e Kato (2000) considera que a carga suportada no mancal é uma contribuição da carga suportada pelo filme hidrodinâmico mais a carga suportada pelo contato entre asperezas, que estão recobertas por um tribofilme macio de sílica hidratada (Figura 30). Para estimativa do coeficiente de atrito, a equação do mancal retangular para a contribuição hidrodinâmica foi utilizada, mesmo tratando-se da geometria circular. Já para a parcela limítrofe, o coeficiente de atrito foi modelado como a razão entre a resistência ao cisalhamento do tribofilme e da dureza do substrato (Si_3N_4 , no caso). Apesar de simples, o modelo mostra, ao menos qualitativamente, que o tribofilme pode ter um papel importante na superlubricidade destes tribossistemas. O modelo misto para o coeficiente de atrito apresentado por Jordi, Iliev e Fischer (2004) é bastante similar a este.

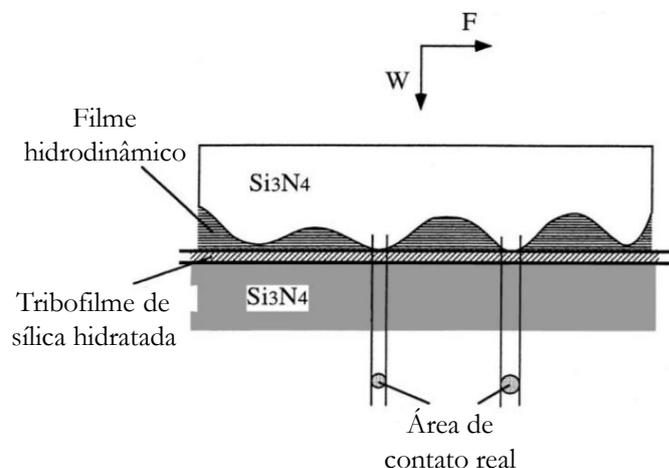


Figura 30. Modelo de lubrificação mista. Fonte: Xu e Kato (2000). Nota: traduzido pelo autor.

Claramente, há uma divergência nas opiniões sobre o mecanismo de lubrificação atuante em tribossistemas cerâmicos deslizando em água. Tal divergência surge da inerente dificuldade em medir espessuras nanométricas de filmes lubrificantes *in situ* para estes tribossistemas e determinar, direta ou indiretamente, a ocorrência ou não de contato entre asperezas nas condições de operação. Mas por que esta informação é tão importante? Conhecer o real mecanismo de lubrificação atuante permite desenvolver modelos que podem estimar de maneira mais adequada as características operacionais do mancal de deslizamento, sendo as principais capacidade de carga, coeficiente de atrito e vazão de lubrificante em função, por exemplo, de sua geometria, materiais empregados e suas propriedades superficiais e velocidade de deslizamento.

O fato dos filmes hidrodinâmicos de lubrificação encontrados nestes tribossistemas serem muito finos (<100 nm), devido à baixa viscosidade da água, acrescenta várias dificuldades em analisá-los, tanto em abordagens experimentais quanto em modelos teóricos ou semi-empíricos. Isto porque, nestas reduzidas dimensões, além de efeitos hidrodinâmicos, interações interfaciais e de superfície como forças de Van der Waals e de dupla camada elétrica (BUTT; KAPPL, 2010), deformação elástica em nível de asperezas (GATES; HSU, 2004) e influência da topografia superficial (LI, 2005) podem ter um papel importante no estabelecimento de superlubricidade, assim como a presença de filmes triboquímicos nas superfícies, que têm propriedades significativamente diferentes do substrato cerâmico (XU; KATO, 2000).

4.1.5 Caracterização de tribofilmes

Apesar da importância dada aos tribofilmes, como lubrificante limítrofe no deslizamento de cerâmicos em água, poucos são os estudos experimentais que avaliam suas características, sendo alguns exemplos encontrados nos trabalhos de Gee e Jennett (1996), Zhou, Kato e Adachi (2005), Liu et al. (2008) e Olofsson, Bexell e Jacobson (2012). Diferentes combinações de pares cerâmicos formam tribofilmes com características distintas e que podem determinar o desempenho do par tribológico. Não existe um estudo abrangente de suas propriedades

fundamentais em nanoescala, quais sejam: físicas (ex. energia interfacial sólido/água), químicas (ex. composição), topográficas (ex. nanorugosidade), mecânicas (ex. nanodureza e elasticidade), estruturais e morfológicas, e sua relação com os mecanismos de dissipação da energia do atrito, importantes no regime de lubrificação misto.

O uso de técnicas de nanoindentação e de análise da composição química de superfícies de alumina foi capaz de revelar diferenças de propriedades entre tribofilmes formados sob diferentes condições de deslizamento (baixa e alta umidade) (OLOFSSON; BEXELL; JACOBSON, 2012). Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV/FEG), microscopia de força atômica (AFM), perfilometria a laser e nanodureza também foram ferramentas fundamentais na caracterização de tribofilmes de hidróxido de alumínio em superfícies de alumina, que deslizaram sob umidade controlada, confirmando que os tribofilmes são bem menos duros do que a superfície original e que são formados pela compactação de partículas coloidais (GEE; JENNETT, 1995).

Para pares similares de Si_3N_4 que apresentaram superlubricidade deslizando em água, Gates, Ying e Hsu (2005) detectaram um tribofilme macio nas superfícies de desgaste através de técnicas de nanoindentação (Figura 31) e microscopia óptica, entretanto não os caracterizaram quimicamente. Özmen (2016) atribuiu picos de atrito à falha do filme lubrificante (hidrodinâmico e limítrofe) e criação de estriações nas superfícies de desgaste, estas detectadas por AFM. Descobriu-se também que o efeito das propriedades físico-químicas (energia interfacial sólido-líquido) nas propriedades lubrificantes de tribofilmes de sílica, alumina e cromo, durante condições de deslizamento e rolamento em água, parece ter papel fundamental no aumento localizado da viscosidade e, conseqüentemente, na espessura do filme elasto-hidrodinâmico (LIU et al., 2008).

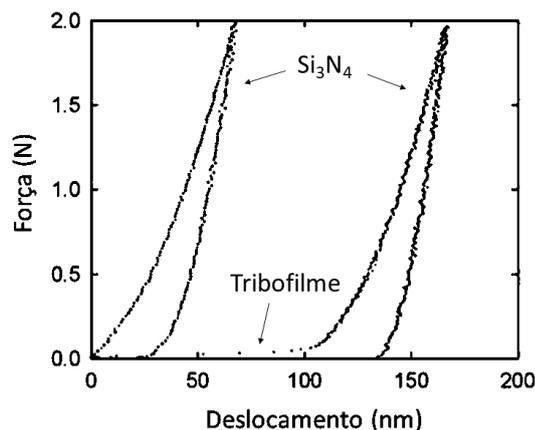


Figura 31. Detecção de tribofilme macio nos primeiros 100 nm da endentação da superfície de desgaste de Si_3N_4 após deslizar contra Si_3N_4 em água (curva da direita). O gráfico da esquerda representa uma curva típica de nanoindentação instrumentada do Si_3N_4 . Fonte: Gates, Ying e Hsu (2005). Nota: traduzido pelo autor.

4.1.6 Objetivo

O objetivo deste capítulo é, através de uma abordagem experimental e teórica simplificada, identificar os regimes e mecanismos de lubrificação envolvidos no deslizamento de pares cerâmicos lubrificadas com água e discutir sua importância para o fenômeno da superlubricidade.

São objetivos específicos:

- Entender quais alterações superficiais (geométricas, topográficas, morfológicas e químicas) são necessárias para ocorrência de superlubricidade;
- Construir curvas de Stribeck com diferentes parâmetros de lubrificação, visando a construção de uma única curva mestre que explique os fenômenos para diferentes pares cerâmicos;
- Identificar dentre os pares tribológicos $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, cuja literatura relata ocorrência de superlubricidade, qual apresenta melhor performance;
- Investigar se o comportamento tribológico do par modelo $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ pode contribuir para elucidar mecanismos de lubrificação das cerâmicas a base de silício Si_3N_4 e SiC ;

4.2 MATERIAIS

Esferas sinterizadas, comercialmente disponíveis, de nitreto de silício (Si_3N_4) e zircônia (ZrO_2) (Só Esferas Comércio de Esferas Ltda) com diâmetro nominal de 11,112 mm e especificação G10 de acordo com a ABMA (American Bearing Manufacturers Association) foram utilizadas. As tolerâncias para o diâmetro nominal e rugosidade média (R_a), de acordo com esta especificação, são de 0,25 μm e 25 nm, respectivamente. Além destas, esferas de sílica fundida - SiO_2 - (Optolife Enterprise Limited) com diâmetro $11,112 \pm 0,005$ mm, largura máxima de risco de 40 μm e diâmetro máximo de defeito de 0,20 mm, foram adquiridas.

Discos sinterizados de alumina (Al_2O_3) e carbetto de silício (SiC) foram adquiridos (Macéa Cerâmica Técnica Ltda.). Estes discos foram polidos de acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 1. Discos polidos de quartzo fundido (SiO_2) também foram adquiridos da empresa Vidrak Visores de Vidro Industrial. A diferente nomenclatura para o disco e esfera de SiO_2 , quartzo fundido ou sílica fundida, deve-se aos diferentes processos de fabricação a que foram submetidos, que resulta em um material com nível de pureza mais elevado para o último caso (HERAEUS, 2019). Todos os discos têm diâmetro externo de 53,80 mm (+0,00 mm/-0,40 mm), um furo central de diâmetro $9,00 \pm 0,20$ mm e espessura de $7,00 \pm 0,20$ mm.

O aspecto macroscópico das amostras é mostrado na Figura 32, enquanto que as propriedades físicas e mecânicas relevantes para este trabalho são mostradas na Tabela 7.

Água destilada em um destilador do tipo Pilsen foi utilizada como lubrificante. A condutividade elétrica da água foi medida, ao longo dos ensaios, com um condutímetro digital de bancada BEL Engineering W12D e controlada para que fosse menor de 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ antes de cada ensaio. Além disso, um pHmetro portátil com compensação automática de temperatura KASVI K39-0014PA, devidamente calibrado através de soluções tampão com pHs de 4, 7 e 10, foi utilizado para monitoramento de pH antes e ao longo dos ensaios. A água foi circulada pelo sistema de lubrificação até que valores de pH menores que 6,5 fossem alcançados antes do início de cada ensaio.

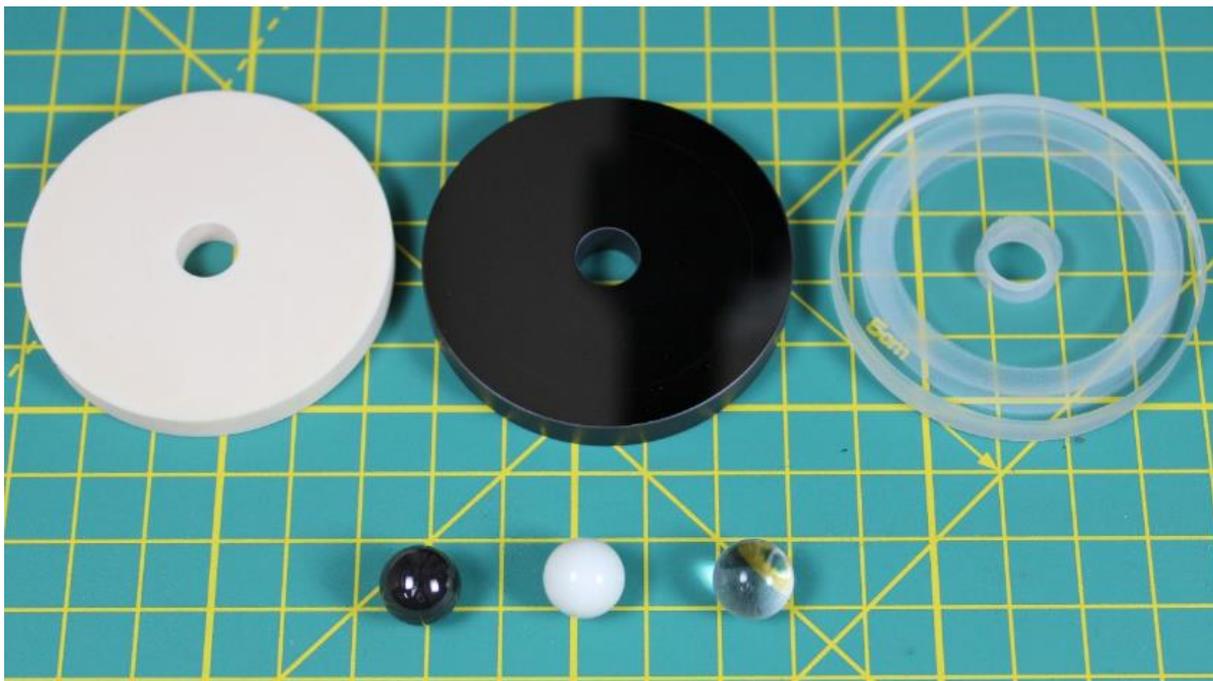


Figura 32. Amostras de discos (da esquerda para a direita: Al_2O_3 , SiC e SiO_2) e esferas (da esquerda para a direita: Si_3N_4 , ZrO_2 e SiO_2) disponíveis. Os quadrados menores têm 1 cm de aresta. Fonte: autor.

Tabela 7. Propriedades mecânicas e físicas dos cerâmicos utilizados.

Propriedade	Esfera			Disco		
	SiO_2	ZrO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	SiO_2	SiC
Densidade, ρ (kg/m^3)	2200	6086	3270	3870	2200	3153
Dureza Vickers, HV_1 (GPa)	8,8	13,0	14,6	13,6	8,8	26,7
Módulo de Young, E (GPa)	72	210	310	370	72	410
Razão de Poisson, ν	0,17	0,30	0,27	0,22	0,17	0,20
Tenacidade à fratura, K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	0,67	13	6.5	4	0,67	4

Fontes: Strey (2015), Macéa (2019), Coorstek (2019).

4.3 MÉTODOS

4.3.1 *Difração de raios-X*

Difratometria de raios-X foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Discover do Laboratório de Raios-X do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) do Departamento de Química da UFES com o objetivo de identificar e quantificar as fases cristalinas dos materiais utilizados. Este equipamento é construído conforme a geometria Bragg-Brentano. As medidas foram realizadas em uma faixa de ângulos (2θ) de 5° a 80° com taxa de varredura de 5° por min. Apenas uma amostra de cada material, escolhida aleatoriamente, foi analisada. Resultados foram confrontados com o estudo ceramográfico de Vaneli (2019).

Análises dos difratogramas de raios-X foram realizadas através da ferramenta online Full Profile Search Match (FPSM) (LUTTEROTTI, 2012). A ferramenta utiliza um procedimento de refinamento tipo Rietveld para testar todas as estruturas cristalinas possíveis do banco de dados gratuito Crystallography Open Database (COD) (GRAŽULIS et al., 2011), classificá-las e elencar as mais compatíveis ao difratograma em análise. Os resultados da análise são as frações volumétricas das estruturas cristalinas identificadas e o tamanho de cristalito. A qualidade do ajuste foi avaliada através do índice de concordância R_{wp} , conforme descrito por McCusker et al. (1999) e Young, Prince e Sparks (1982). Uma desvantagem da ferramenta FPSM é que ela é incapaz de identificar ou quantificar fases que não estejam na biblioteca do COD. Toda a metodologia FPSM está detalhada no trabalho de Lutterotti et al. (2019).

4.3.2 *Ensaio tribológicos*

4.3.2.1 *Pares tribológicos*

Três distintos pares de materiais cerâmicos dissimilares que a literatura reporta superlubricidade no deslizamento em água foram estudados: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ (esfera-disco). O primeiro par dissimilar, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, relativamente mais estudado (FERREIRA; YOSHIMURA; SINATORA, 2012; DE OLIVEIRA et al., 2015; BALARINI et al., 2016.), pode ser comparado com tribossistemas apenas recentemente investigados ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$) (STREY, 2015). Os cerâmicos de engenharia a base de silício, Si_3N_4 e SiC , podem reagir com a água formando sílica hidratada, que possui propriedades lubrificantes. Por este motivo, também foi investigado o comportamento tribológico do par cerâmico “similar” de sílica fundida e quartzo fundido ($\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$), para revelar (ou não), suas propriedades lubrificantes, em uma tentativa de torná-lo um tribossistema modelo para estudo de cerâmicos a base de silício lubrificados com água.

4.3.2.2 *Tribômetro e adaptações*

Ensaio tribológicos na configuração esfera fixa sobre disco rotativo lubrificados com água foram realizados no tribômetro PLINT TE 67 (Phoenix Tribology Ltd, Kingsclere, Berkshire Inglaterra) do Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT/UFES), mostrado na Figura 33, contendo breve descrição de suas partes. A configuração utilizada pode ser interpretada como um tribossistema modelo para estudo de mancais de deslizamento axiais.

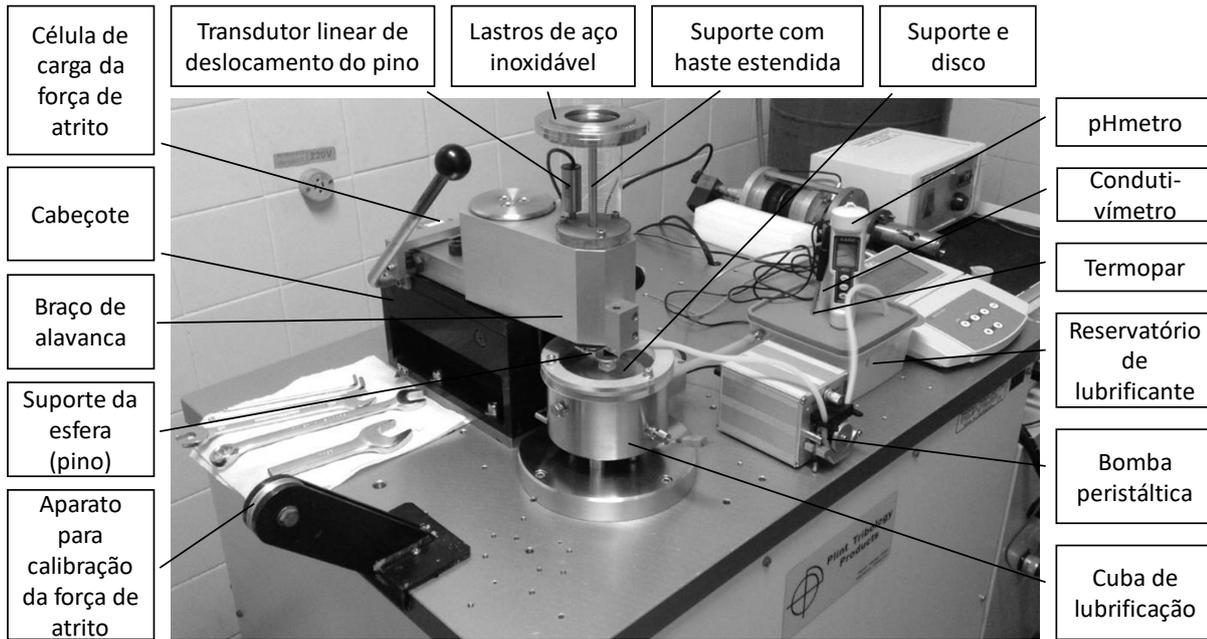


Figura 33. Tribômetro PLINT TE67 e descrição breve de suas partes. Fonte: autor.

A carga normal do ensaio foi aplicada por sistema de peso morto, utilizando lastros de aço inoxidável com pesos conhecidos. Um suporte customizado para aplicação do peso morto ao sistema foi projetado e fabricado para que fosse possível a adaptação do sistema de medição do deslocamento axial da esfera ao longo dos ensaios, o que causou um acréscimo na carga normal inicial do sistema. Os desenhos técnicos de fabricação deste suporte estão mostrados no APÊNDICE B. A verificação da força normal aplicada ao contato foi realizada através de uma célula de carga posicionada abaixo da esfera, considerando todo o sistema de aplicação de carga e suas perdas.

Ao longo dos ensaios, aquisição de sinal da força de atrito, deslocamento axial do pino e temperatura do lubrificante foi realizado através do software supervisor COMPEND 2000 com uma frequência de aquisição de 10 Hz. A célula de carga da força de atrito possui capacidade máxima de 50 N e resolução de 0,1 N e foi calibrada em uma faixa de 0 a 50 N através de um sistema de peso morto. A curva de calibração da célula de carga é mostrada na Figura 34 e indica uma excelente correlação entre força aplicada e medida. Após cada ensaio, com o tribossistema em repouso e, portanto, sem qualquer força tangencial aplicada à superfície da esfera, o sinal da força de atrito foi adquirido durante 10 segundos (a 10 Hz) para determinar o seu deslocamento (*offset*) em relação ao valor nominal de 0 N. A força de atrito

medida ao longo de todo o ensaio foi posteriormente corrigida subtraindo o valor médio deste *offset*. A origem do *offset* deve estar relacionada à histerese da célula de carga ou mesmo às diferenças de temperatura entre o dia da calibração e o dia do ensaio. O valor do *offset* foi, de modo geral, menor que a resolução (0,1 N) e de, no máximo, 0,3 N para todos os ensaios realizados.

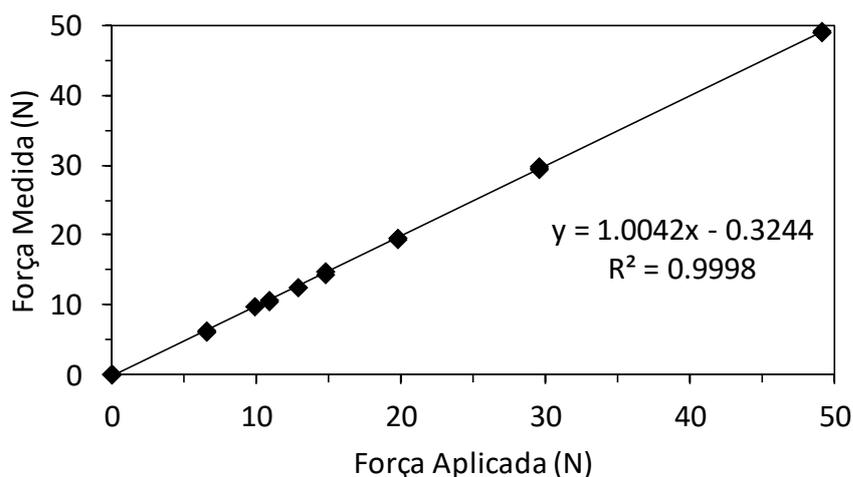


Figura 34. Curva de calibração da célula de carga da força de atrito. Fonte: autor.

O deslocamento linear do pino foi mensurado com um transdutor linear RS 646-482, com repetibilidade reportada pelo fabricante de 0,0015 mm. Devido à montagem do transdutor poder ser não perfeitamente paralela à direção de movimentação do pino devido ao desgaste, uma calibração de seu curso foi realizada utilizando como referência a medida do curso realizada com um paquímetro universal Mitutoyo 530-115 (resolução de 0,05 mm). O deslocamento linear do pino foi convertido em volume desgastado da esfera através da Equação (23), mostrada na Seção 4.3.3 (método DA). O termopar para monitoramento da temperatura do lubrificante foi, por sua vez, calibrado na faixa de 15 a 32 °C (em água fria e quente, respectivamente) utilizando como referência um termômetro de bulbo seco HB Enviro-Safe L87252.

O sistema de lubrificação adaptado para a realização dos ensaios é mostrado na Figura 35, assim como o detalhe do jato de lubrificante sendo direcionado à interface de deslizamento. O sistema consiste de um reservatório de onde o lubrificante (água) é succionado por uma

bomba peristáltica (Watson Marlow Sci 400) através de mangueiras de látex e direcionado para a cuba de lubrificante original da máquina, fabricada em aço inoxidável, onde uma tampa de acrílico foi adaptada. Esta tampa contém um furo em ângulo por onde a mangueira de recalque é encaixada para direcionar a água a uma região da superfície do disco onde a ação centrífuga da rotação força a água para a interface em deslizamento. A tampa ainda evita que ocorram perdas por evaporação ou respingamento, além de prevenir contaminações externas. Por fim, a água retorna ao reservatório por gravidade através de uma mangueira, de forma que a cuba não acumula lubrificante, o que dispensa o uso do sistema de vedação original da máquina, um retentor elastomérico, entre a cuba e o eixo do tribômetro, o que poderia gerar interferências no ensaio como aquecimento da cuba e lubrificante ou mesmo geração de partículas de desgaste do elastômero. O volume total de lubrificante utilizado foi de 900 mL e a vazão da bomba ajustada em aproximadamente 60 mL/min antes de cada ensaio, utilizando uma proveta graduada e cronômetro. A temperatura média da água manteve-se na temperatura ambiente da sala, na faixa de 22 a 24 °C.

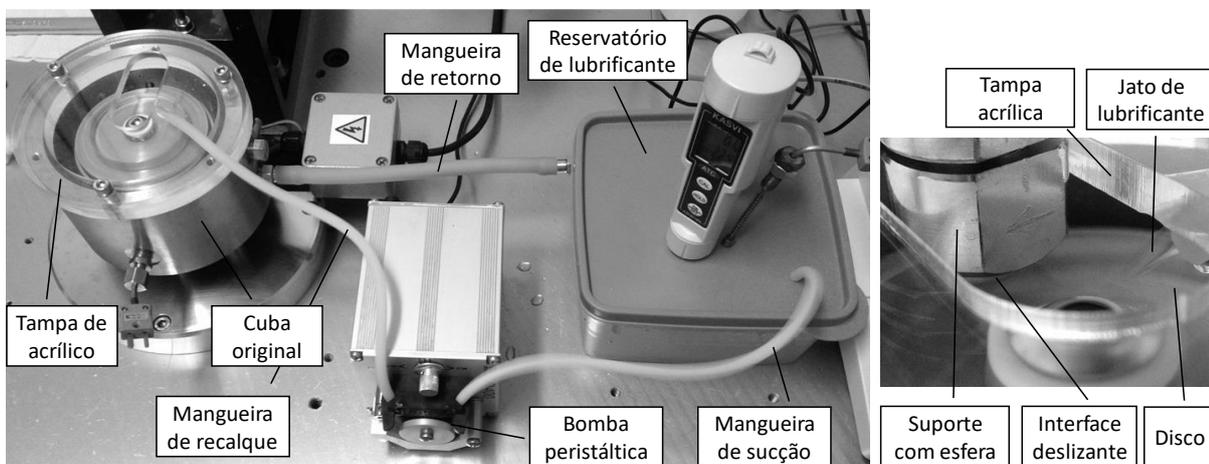


Figura 35. Sistema de lubrificação completo (esquerda) e detalhe do jato de lubrificante direcionado à interface deslizante esfera-disco (direita). Fonte: autor.

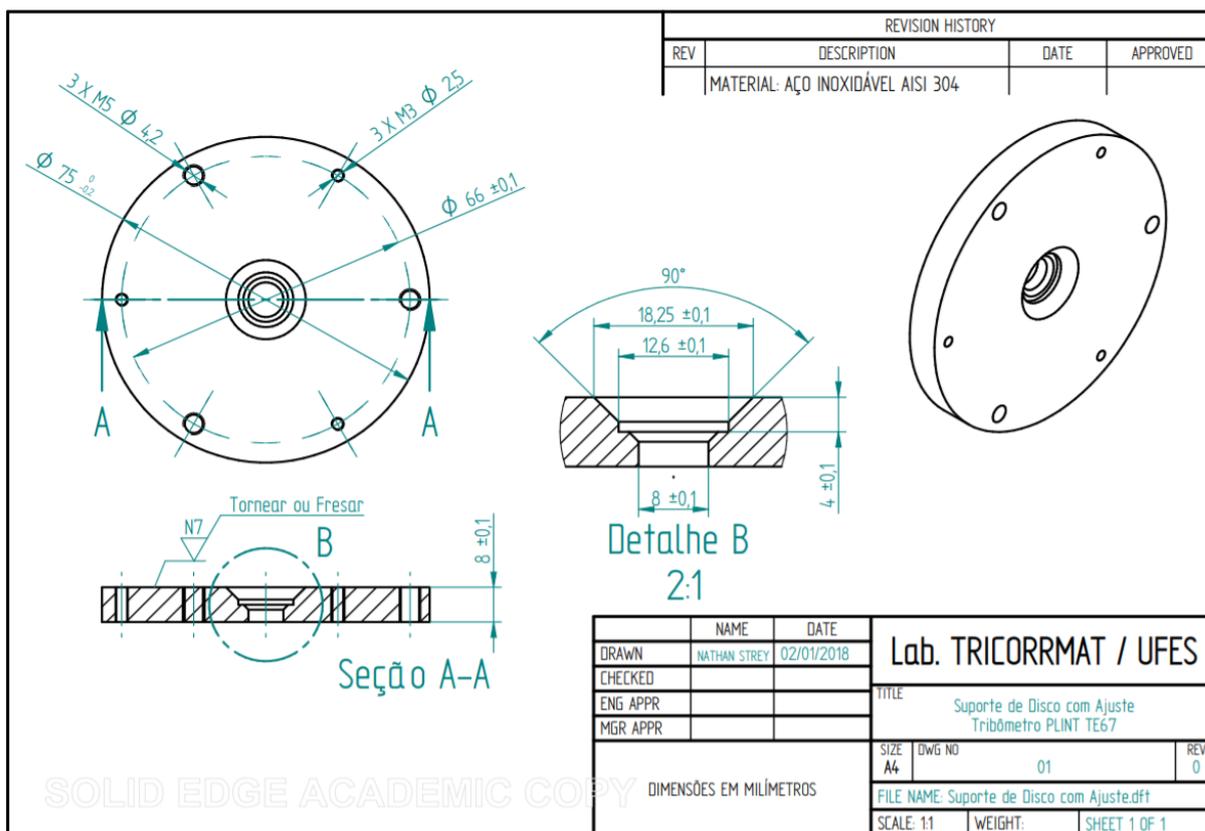


Figura 36. Desenho técnico do suporte do disco com ajuste. Fonte: autor.

Para nivelamento do disco cerâmico no tribômetro, que controla o batimento circular axial durante sua rotação no ensaio e é um dos fatores que determina a estabilidade do regime de superlubricidade (BALARINI et al., 2016), foi projetado e fabricado um suporte ajustável, conforme desenho técnico mostrado na Figura 36. O apoio deste suporte ajustável no suporte original do disco (que é montado no eixo do tribômetro) foi feito na extremidade de três parafusos M3 (ou seja, em apenas três “pontos”), que determinam um plano, enquanto que a fixação do mesmo foi feita através de um parafuso central M8, juntamente com o disco cerâmico a ser ensaiado. Após a montagem do disco cerâmico sobre o suporte ajustável e este sobre o suporte de disco original da máquina, o nivelamento do mesmo foi realizado utilizando um relógio comparador digital Mitutoyo Absolute ID-S112M através do ajuste de cada parafuso M3 até que o plano do disco cerâmico tivesse um batimento circular axial menor que 5 μm , conforme mostra a Figura 37. Para este procedimento, o eixo foi posto a girar com velocidade angular de 4 rpm. Este nivelamento minucioso do disco do tribômetro tem ainda o objetivo de minimizar os erros na medição de coeficientes de atrito milésimos (LI et al., 2013).

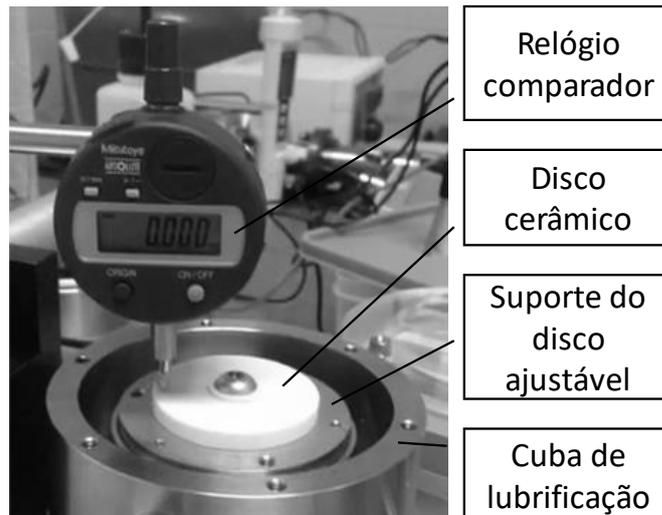


Figura 37. Nivelamento do batimento circular axial da superfície do disco cerâmico. Fonte: autor.

4.3.2.3 Limpeza e montagem das amostras

Os discos de Al_2O_3 e SiC foram todos e juntamente armazenados em uma estufa a temperatura de $240\text{ }^\circ\text{C}$ durante 19 h para decomposição de resíduos de cola provenientes do processo de polimento antes da sequência de experimentos começar. Antes de cada ensaio, esfera e disco e seus respectivos suportes foram submetidos a um rigoroso processo de limpeza, sem contato manual direto, ou seja, através do uso de luvas nitrílicas sem talco ou pinças, de acordo com os passos a seguir:

- Limpeza de esfera, disco e suportes com água, espuma macia e sabão de coco, enxágue e secagem com ar quente;
- Limpeza com acetona PA em banho ultrassônico durante 15 min e secagem em ar quente;
- Limpeza com álcool etílico PA em banho ultrassônico durante 15 min e secagem em ar quente;
- Enxágue com água destilada de todas as peças;

Após a limpeza, suporte ajustável e disco foram montados ao tribômetro, fixando-os com parafuso M8 de aço inoxidável e uso de arruela de PTFE e devidamente alinhados, conforme

descrito na seção anterior. A ponta de medição do relógio comparador foi limpa com algodão e álcool etílico e posicionada próxima a borda do disco, afastada da região da futura trilha de desgaste. Em seguida, a esfera foi montada em seu suporte, que consiste de um pino e uma porca de aço inoxidável, mostrados na Figura 35. Marcações no cabeçote do tribômetro, no pino e na porca da esfera permitiram que a mesma posição de montagem fosse mantida ao longo de todas as montagens e desmontagens do sistema. Uma seta indicativa da direção de deslizamento do disco em relação à esfera, conforme a mostrada no suporte da esfera na Figura 35, facilitou a identificação da direção de deslizamento nos equipamentos de caracterizações das superfícies desgastadas.

4.3.2.4 Execução e parâmetros de ensaio

Para os pares $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, após a limpeza e montagem, a esfera era cuidadosamente posta em contato com o disco estacionário e, em seguida, era feita a aplicação dos lastros no sistema de peso morto até atingir a carga normal de 26,7 N no contato. A posição do contato da esfera em relação ao centro do disco, isto é, o raio da trilha de desgaste, foi de 21 mm. Uma rampa de velocidade foi programada no software COMPEND 2000 para que o sistema saia do repouso até a velocidade de rotação de 455 rpm, correspondendo a uma velocidade tangencial no centro da área de contato de 1,0 m/s, em um intervalo de 20 segundos. Estes parâmetros operacionais foram similares ao utilizado por Strey (2015), onde os pares $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ apresentaram superlubricidade após o *running-in*.

Após alcançado o estado de superlubricidade e quando este permanecia estável por um período igual ou superior a 5 min, ou quando não houvesse qualquer redução perceptível da força de atrito (ou seja, maior que a resolução da célula de carga, 0,1 N) durante um período de 5 min, a esfera era retirada do contato com o disco empurrando seu suporte para cima com o uso de uma alavanca apoiada na cuba de lubrificação. Só então a rotação do disco era interrompida e a esfera posta novamente em contato com o disco estacionário, cuidadosamente, para que nenhuma força tangencial fosse aplicada, de forma que fosse feita

a medição do *offset* da força de atrito, conforme descrito na Seção 4.3.2.2. Apesar do critério de parada, a princípio, depender fortemente da experiência do operador, os resultados de atrito e desgaste foram tão repetitivos quanto os de Strey (2015), uma vez que não se espera alterações significativas nas superfícies após a superlubricidade ser alcançada.

Interrompido o ensaio, a esfera montada em seu suporte era removida do cabeçote do tribômetro. Remoção do excesso de água aderido à superfície foi então feita chacoalhando o conjunto, em seguida, cuidadosamente, com o uso de papel filtro quantitativo e, por fim, aguardando a evaporação por alguns instantes. Este procedimento foi necessário para visualização e medição do diâmetro da calota de desgaste formada na esfera através de microscopia óptica na sequência, descritas em maiores detalhes na Seção 4.3.3.

Após esta primeira interrupção, a esfera foi remontada junto ao seu suporte no tribômetro na mesma posição em que foi retirada (utilizando um sistema de marcações para correto alinhamento), e o ensaio foi reiniciado com a mesma carga normal, mas com nova velocidade de deslizamento, de 0,8 m/s, e mantido em execução até que seja alcançado um novo regime estacionário e este permaneça por 5 min. Utilizando os mesmos procedimentos e critérios, foram realizadas mais 6 interrupções, sendo a velocidade de deslizamento progressivamente reduzida em cada etapa para 0,6 m/s, 0,4 m/s, 0,2 m/s, 0,1 m/s e 0,01 m/s e, novamente, para 1,0 m/s. A compilação dos dados de coeficiente de atrito e diâmetro da calota de desgaste na esfera em cada etapa de ensaio permitiu o levantamento de curvas de Stribeck para cada um destes tribossistemas, conforme discutido na Seção 4.3.7. Cinco réplicas experimentais foram realizadas para cada par tribológico estudado.

Para o par $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$, por escassez de dados da literatura, ensaios exploratórios foram realizados para garantir que os parâmetros de carga normal e velocidade de deslizamento propostos não resultassem em um regime de desgaste severo por mecanismos frágeis, o que, em princípio, impossibilitaria a obtenção de superlubricidade, conforme discutido no Capítulo 3. Carga normal de 4,8 N, que é a menor possível para o tribômetro PLINT TE 67, e velocidade de deslizamento de 1,0 m/s foram empregadas em um ensaio com duração total de 63 min. Para este par, não foram realizadas outras etapas, mas os demais procedimentos e parâmetros foram iguais aos descritos para os demais pares estudados.

Um protocolo para realização dos ensaios foi criado para que a execução fosse feita o mais padronizada possível ao longo de todo o experimento. Este protocolo está apresentado no APÊNDICE C.

4.3.3 *Microscopia óptica*

Análise morfológica das superfícies desgastadas via microscopia óptica foi realizada em um microscópio óptico Nikon Eclipse MA200 do Laboratório TRICORRMAT da UFES. As micrografias foram obtidas com luz verde polarizada em modo campo claro utilizando a técnica de contraste por interferometria diferencial (Normaski) em ampliações de 50x a 1000x. A utilização da técnica Normaski pode ser justificada através do exemplo apresentado na Figura 38, onde ficam nítidas marcas do processo de desgaste na calota de uma esfera de Si_3N_4 , o que não é possível observar quando se usa apenas a luz polarizada da mesma calota analisada.

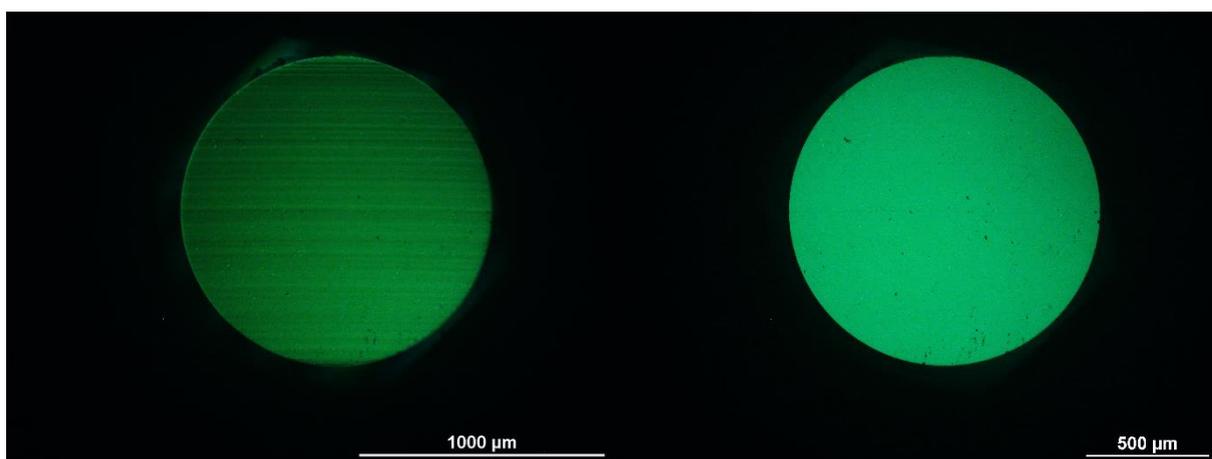


Figura 38. Micrografia de uma calota de desgaste de uma esfera de Si_3N_4 utilizando a técnica Normaski (à esquerda) e micrografia da mesma calota utilizando apenas luz polarizada à direita. Fonte: autor.

A medida do raio da calota de desgaste das esferas foi realizada através do software NIS-Elements, acoplado ao sistema de microscopia óptica, através da marcação manual de pelo menos 8 pontos no perímetro do círculo formado, com os quais o software calculava o raio do

círculo que melhor ajustava-se a estes pontos. De posse do raio da calota de desgaste da esfera, foi possível calcular a pressão média de contato (P_m) e o volume desgastado da esfera (V_e) utilizando as equações disponíveis na norma ASTM G99-17 (ASTM International, 2017) e replicadas abaixo (método MO):

$$P_m = \frac{W}{\pi r_e^2} \quad (21)$$

$$h_e = R_e - \sqrt{R_e^2 - r_e^2} \quad (22)$$

$$V_e = \frac{\pi h_e}{6} (3r_e^2 + h_e^2) \quad (23)$$

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, 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.

4.3.4 Perfilometria óptica tridimensional

A topografia das superfícies, tanto as originais quanto as desgastadas, foi avaliada em um perfilômetro óptico tridimensional Taylor-Hobson CCI HD M112-4424-02 no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Universidade de São Paulo (LFS/USP), cujo princípio de medição é baseado em interferometria de correlação de coerência. O objetivo desta caracterização foi entender como a topografia da superfície foi alterada pelo desgaste, contribuindo para interpretação dos mecanismos de desgaste dominantes, além de servir de ferramenta para determinação do volume desgastado dos discos. A Tabela 8 mostra as especificações técnicas do equipamento na configuração utilizada em todas as medições.

Ao longo da trilha de desgaste de cada disco ensaiado, medidas foram realizadas em 4 distintas regiões, igualmente espaçadas ao longo da circunferência da trilha de desgaste. A largura de cada área medida era de 1,65 mm e o comprimento era selecionado para que fosse o suficiente para varrer transversalmente toda a trilha de desgaste e ainda sobrar aproximadamente 0,8 mm de superfície não desgastada em cada borda da trilha. Portanto, o

comprimento total de amostragem variou de acordo com a largura da trilha de desgaste em cada disco.

Tabela 8. Especificações técnicas do perfilômetro Taylor-Hobson CCI HD M112-4424-02.

Lente	Nikon CF Plan
Ampliação	10x
Campo de visão	1,65 x 1,65 mm
Resolução óptica	1,3 μm
Tamanho do pixel	0,83 μm
Inclinação máxima	14°
Distância de trabalho	7,4 mm
Abertura numérica	0,30
Tipo de interferômetro	Mirau

Fonte: Taylor Hobson (2012), traduzido pelo autor.

O tratamento matemático dos dados obtidos, através do software Talymap Gold 6.2, para determinação da área da seção transversal desgastada de cada região da trilha de desgaste do disco, foi realizado de acordo na sequência a seguir:

- Nivelamento de toda área obtida através de operação de rotação, excluindo a região desgastada da superfície;
- Truncamento aplicado para remoção de picos discrepantes e de poros muito profundos. O ajuste do plano de truncamento foi feito manualmente de forma a otimizar o contraste entre cores nas imagens topográficas, revelando informação da profundidade da trilha de desgaste dos discos. De forma geral, os picos foram truncados em uma fração de área superior de 0,5% a 2% enquanto que o plano de truncamento dos vales localizava-se em uma fração de área inferior a cerca de 95%;

- Preenchimento de pontos não medidos através de interpolação com uma função suave (spline cúbica);
- Extração do perfil transversal médio (2D) a partir dos 1024 perfis transversais à direção de deslizamento na trilha de desgaste;
- Nivelamento do perfil médio, excluindo a região correspondente à trilha de desgaste;
- Cálculo da área da seção transversal desgastada em relação a linha média da superfície não desgastada, conforme mostra a Figura 39.

O procedimento para determinação dos parâmetros de rugosidade das superfícies de esferas e discos, também no software Talymap Gold 6.2, foi diferente do anterior, segundo a sequência a seguir:

- Nivelamento de toda área obtida através de operação de rotação, excluindo a região desgastada da superfície;
- Preenchimento de pontos não medidos através de interpolação com uma função suave (spline cúbica);
- Seleção de uma região de 250 μm x 250 μm na região da trilha de desgaste, próxima à borda, e de outra, fora da trilha de desgaste;
- Novo nivelamento de cada uma das regiões selecionadas através de rotação;
- Cálculo dos parâmetros de rugosidade de área segundo a norma ISO 25178. Foram avaliados os parâmetros listados na Tabela 9.

Todos os discos ensaiados foram avaliados, enquanto que apenas uma esfera de cada par foi medida.

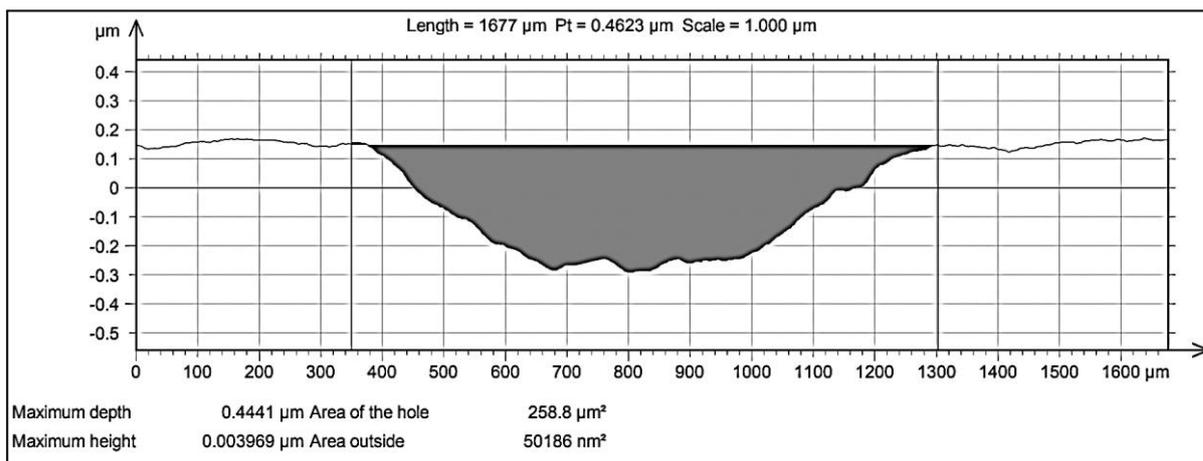


Figura 39. Determinação da área desgastada (região escura da imagem) da seção transversal da trilha de desgaste de um disco a partir do perfil médio de rugosidade. Fonte: autor.

Tabela 9. Parâmetros de rugosidade de área avaliados segundo norma ISO 25178.

Categoria	Símbolo	Definição
Parâmetros de altura (sem filtros adicionais)	Sq	Rugosidade quadrática média
	Ssk	Assimetria
	Sku	Curtose
Parâmetros funcionais (após aplicação de filtro spline com <i>cutoff</i> de 0,025 mm)	Spk	Altura reduzida do cume
	Svk	Profundidade reduzida do vale
	Sk	Profundidade de rugosidade do núcleo
Parâmetro espacial (para um limiar de correlação de 0,2)	Sal	Comprimento de autocorrelação

4.3.5 Microscopia Raman

Microscopia Raman foi realizada em um microscópio Raman Horiba Xplora do LFS/USP com o objetivo de caracterização química superficial das regiões desgastadas em esferas e discos, isto é, uma ferramenta para testar a hipótese de ocorrência de tribofilmes nestas superfícies. Também foram obtidos espectros de regiões não desgastadas das amostras. Os espectros Raman foram obtidos utilizando os parâmetros experimentais mostrados na Tabela 10,

selecionados através da interface gráfica LabSpec 6. O espectrômetro Raman está acoplado a um microscópio óptico Olympus BX, com o qual foi possível obter micrografias ópticas das regiões analisadas utilizando iluminação com luz branca (não polarizada) em modo campo claro.

A campanha de medição foi realizada ao longo de cinco dias, tendo sido feita a calibração do espectrômetro utilizando um padrão de silício monocristalino antes de cada dia de medição. Um exemplo de espectro do Si obtido após calibração é mostrado na Figura 40, onde a principal banda de espalhamento Raman está localizada na frequência de 520 cm^{-1} , como é esperado para o Si, e a banda de espalhamento Rayleigh localizada em 0 cm^{-1} , o que confirma a calibração do espectrômetro em dois pontos.

Tabela 10. Parâmetros experimentais utilizados para obtenção dos espectros Raman.

Fonte de laser	532 nm (verde)/25 mW
Intensidade do laser	10% (exceto para o SiO ₂ , que foi de 100%)
Grade de difração	2400 sulcos/mm
Resolução espectral	1,4 cm^{-1} /pixel
Faixa espectral	100 a 1300 cm^{-1}
Tempo de aquisição de cada espectro	5 segundos
Número de acumulações	5 a 10, dependendo da intensidade do sinal Raman
Lente objetiva	Olympus MPlan N 100x/0,90

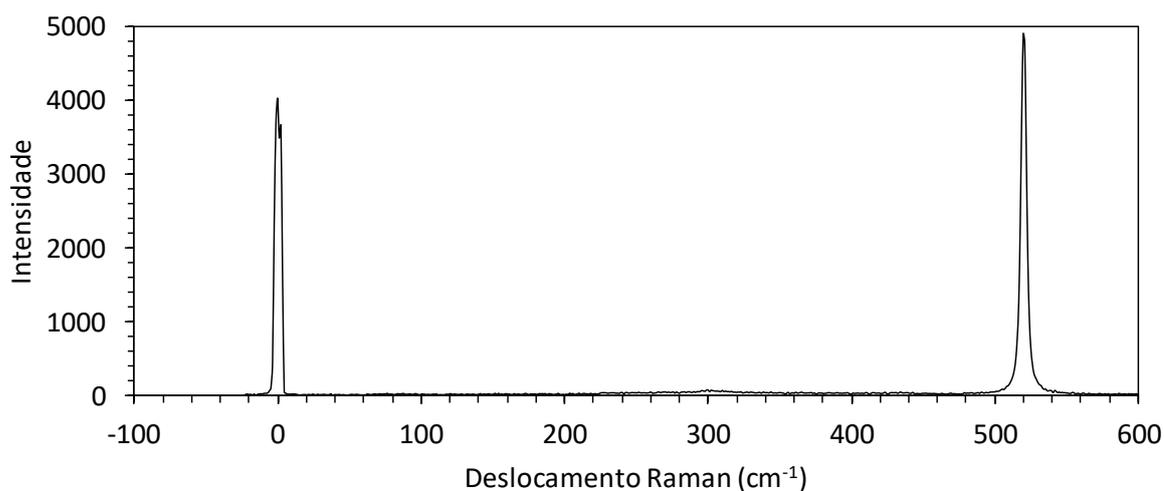


Figura 40. Espectro Raman para o padrão de silício monocristalino na região entre -100 e 600 cm^{-1} , mostrando a principal banda Raman localizada em 520 cm^{-1} , valor esperado para o Si. Os parâmetros utilizados nestas medidas são os mesmos da Tabela 10. Fonte: autor.

O tratamento de dados dos espectros Raman foi realizado através do software Fityk 1.3.1, com o objetivo de extrair informações relevantes dos mesmos como posição, largura e intensidade relativa das bandas Raman. O seguinte protocolo de tratamento de dados foi utilizado:

- Remoção do fundo de fluorescência através de ajuste de uma polilinha envoltória convexa;
- Normalização da intensidade do espectro para que a área abaixo da curva fosse igual a unidade;
- Ajuste de um polinômio cúbico para nova remoção de fundo;
- Auto-deteção de novas bandas, uma a uma, e ajuste de funções Lorentzianas a cada uma delas até que, visualmente, todas as bandas mais importantes tenham sido contempladas. O sinal Raman (fótons) comporta-se como um oscilador harmônico amortecido, o que fisicamente pode ser modelado como uma função Lorentziana (MAYERHÖFER; POPP, 2019);
- A posição central, a largura à meia altura, área e altura foram determinados para cada banda detectada.

Os espectros e informações extraídas dos mesmos foram comparados com os disponíveis na base de dados gratuita “RRUFF Project” (LAFUENTE et al., 2016) ou com os disponíveis em artigos ou livros especializados.

4.3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Caracterização das superfícies polidas e desgastadas utilizando o microscópio de força atômica Nanosurf FlexAFM e o software de controle Easyscan 2 do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LAMATE) do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense (IQ-UFF) foi realizada. No AFM, uma ponta extremamente afiada (raio da ordem dos nm ou menor), situada na extremidade de uma viga microfabricada, é posta em contato com a superfície de interesse. Através de um processo de varredura, onde interações entre a ponta e a superfície resultam em deflexões da viga medidas por um sistema de laser e fotodiodos, informações topográficas e outras propriedades podem ser determinadas (BUTT; KAPPL, 2010). A Figura 41 ilustra a medida de uma calota de desgaste em uma esfera de ZrO_2 . Diferentes modos de operação do AFM foram utilizados para caracterização das superfícies e são detalhados nas seções a seguir.

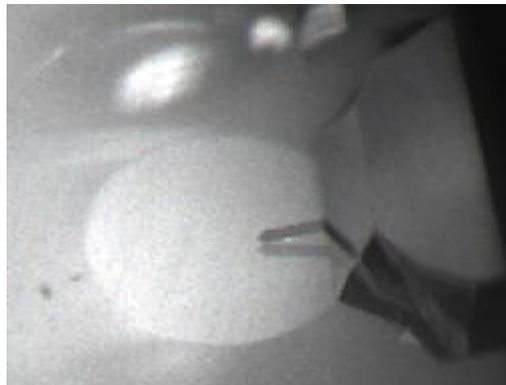


Figura 41. Sonda do AFM em processo de aproximação para realizar medição da calota de desgaste de uma esfera. A viga tem comprimento de 225 μm , largura de 38 μm e espessura de 7 μm . Fonte: autor.

4.3.6.1 Modo de força dinâmica (MFD) e modo de contraste de fase (MCF)

No modo de operação por força dinâmica (MFD ou modo *tapping*), mudanças no comportamento dinâmico da viga são detectadas pela medida da mudança da amplitude de sua vibração quando excitada com um sinal senoidal, através de um atuador piezoelétrico,

próximo à sua frequência de ressonância livre. Quando a ponta se aproxima de uma superfície, em geral, a amplitude de vibração da viga diminui. Desta forma, a topografia da superfície pode ser determinada mantendo uma amplitude de vibração constante e medindo a posição da viga (altura relativa) à medida que a ponta varre a superfície (GARCIA; PEREZ, 2002).

As medições no MFD foram realizadas com uma sonda BudgetSensors Tap190Al-G. A sonda é microfabricada em silício monocristalino com revestimento em alumínio reflexivo na superfície superior da viga, possui raio da ponta menor que 10 nm e frequência de ressonância livre da viga de 190 kHz (160 kHz a 220 kHz é a faixa típica), segundo o fabricante. A frequência de ressonância livre da sonda utilizada foi de 142,325 kHz, conforme mostra o gráfico da Figura 42. O *setpoint* de medição foi estabelecido como 40% da amplitude medida em oscilação livre (que é de cerca de 250 mV), considerado um valor razoável para obter uma relação sinal-ruído suficientemente forte mantendo a integridade da ponta. O tempo de varredura foi fixado em 1 s/linha, o que resultou, por exemplo, em uma velocidade de varredura de 5 $\mu\text{m/s}$ para medir uma região quadrada de 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. A varredura foi realizada em 512 linhas com 512 pontos por linha (262144 pontos de medição), igualmente espaçados cartesianamente, resultando em imagens quadradas com resolução de 512 x 512 pixels. Apenas uma amostra de cada material de discos e esferas ensaiados foi avaliada, tanto na região polida quanto na desgastada.

O modo de contraste de fase (MCF) é uma extensão do MFD onde, além da amplitude da vibração, a diferença de fase entre a vibração da viga e o sinal de referência é medida. Algumas propriedades da superfície como atrito, adesão, viscoelasticidade, composição química e também a topografia afetam a intensidade da diferença de fases, o que, sob condições favoráveis, é capaz de revelar detalhes finos de superfícies, usualmente obscurecidos no modo de força dinâmica, que baseia-se apenas em contraste topográfico (PANG; BABA-KISHI; PATEL, 2000). A Figura 43 mostra o gráfico do deslocamento de fase da viga em função de sua frequência de oscilação livre, demonstrando que uma pequena alteração na frequência de oscilação em relação à frequência de ressonância (neste caso, 142,325 kHz) resulta em uma grande diferença no sinal de deslocamento de fase, o que torna o MCF tão sensível às alterações superficiais. Neste trabalho, imagens no modo MCF foram adquiridas simultaneamente ao MFD, ou seja, utilizando os mesmos parâmetros experimentais descritos no parágrafo anterior.

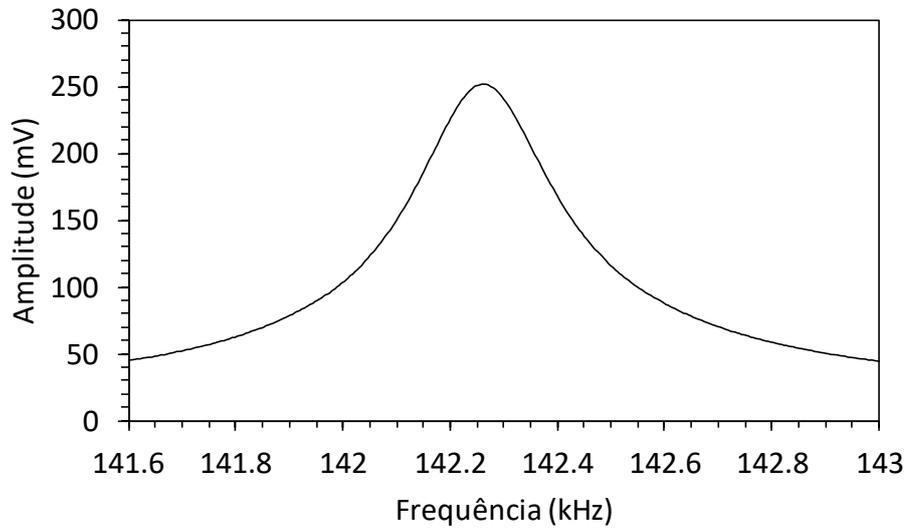


Figura 42. Identificação da amplitude e frequência de ressonância livre da viga utilizadas nas medições no modo de força dinâmica. Fonte: autor.

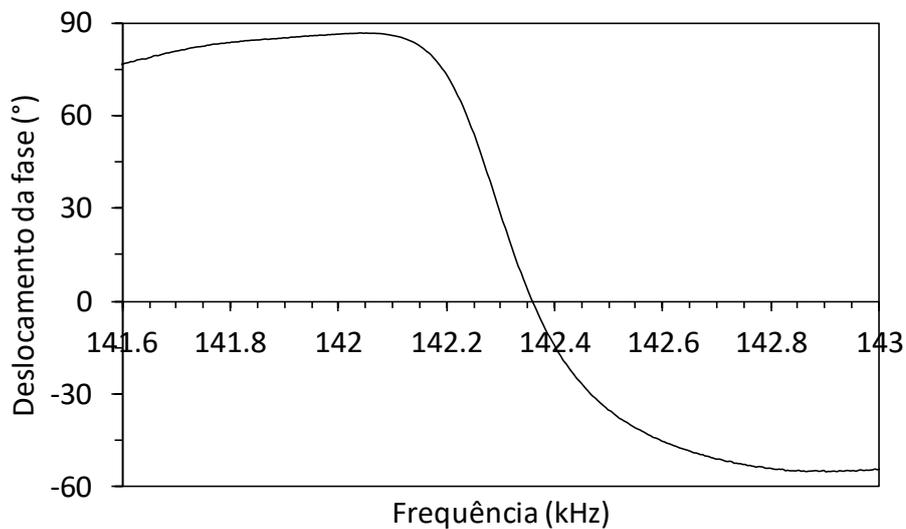


Figura 43. Gráfico do deslocamento de fase em função da frequência de oscilação livre. Fonte: autor.

O sistema de medição do AFM, a cada troca de sonda, foi calibrado utilizando uma amostra padrão BudgetSensors HS-100MG, cujo perfil topográfico possui degraus com 117 nm de altura espaçados 5 μm uns dos outros. O gráfico da Figura 44 demonstra a calibração do

equipamento através da apresentação de um perfil de topografia 2D deste padrão (após nivelamento).

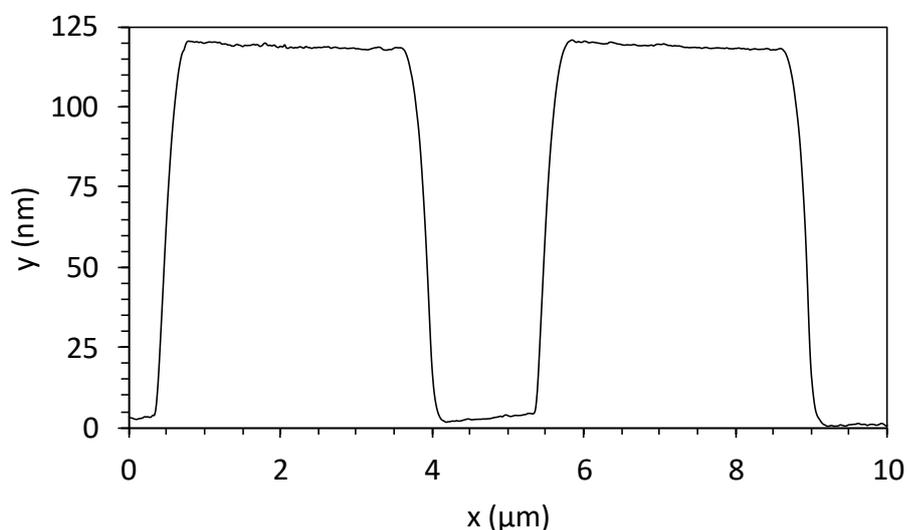


Figura 44. Gráfico demonstrando a calibração do sistema de medição do AFM com o padrão BudgetSensors HS-100MG, cujo perfil topográfico possui degraus com 117 nm de altura com espaçamento médio de 5 μm . Fonte: autor.

O tratamento dos dados de topografia foi realizado com o uso do software Gwyddion 2.53. As imagens finais foram um resultado das seguintes operações matemáticas: nivelamento do plano médio por rotação, remoção de marcas horizontais (artefatos na direção X, que corresponde à direção de varredura) e deslocamento do plano médio para a origem do eixo Z (das alturas). Em alguns casos, mapas de inclinação local da topografia (derivada do sinal) foram construídos, para destacar contornos, trincas ou riscos.

4.3.6.2 Modo de força estática (MFE) e modo de força lateral (MFL)

No modo de força estática (MFE ou modo de contato), a ponta do AFM é posta em contato com a superfície de interesse enquanto que a deflexão estática da viga (devido a esforços de flexão) é mantida constante através de um sistema de controle retroalimentado ao longo da

varredura, enquanto que o deslocamento na direção axial é medido, que resulta na obtenção da topografia da superfície. O modo de força lateral (MFL) é uma extensão do MFE onde, além da flexão, a torção da viga é também medida pelo sistema óptico, de forma a capturar informações sobre a força de atrito desenvolvida na interface entre a ponta do AFM e a superfície da amostra (OGLETREE; CARPICK; SALMERON, 1996).

As medições no MFE e no MFL foram realizadas simultaneamente com uma sonda BudgetSensors ContAI-G. Esta sonda é microfabricada em silício monocristalino com revestimento em alumínio reflexivo na superfície superior da viga, possui raio da ponta menor que 10 nm e constante elástica da viga de 0,2 N/m (0,07 a 0,4 N/m é a faixa típica), segundo o fabricante. Como era desconhecido o valor exato na constante elástica da viga (o que gera uma incerteza considerável no cálculo do valor da força do contato), a mesma sonda foi utilizada para todas as medidas, de forma que todas estivessem sob a mesma referência e uma interpretação ao menos qualitativa dos resultados pudesse ser realizada. O *setpoint* de medição foi estabelecido em 20 nN de força no contato, utilizando o valor nominal da constante elástica (0,2 N/m) para fins de conversão da deflexão para força através da Lei de Hooke. A velocidade de varredura (ou de deslizamento) foi de 5 $\mu\text{m/s}$ para medir regiões quadradas de 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. A varredura foi realizada em 512 linhas com 512 pontos por linha (262144 pontos de medição), igualmente espaçados cartesianamente, resultando em imagens quadradas com resolução de 512 x 512 pixels.

Apenas uma amostra de disco ensaiado para cada par tribológico descrito na Seção 4.3.2.1 foi avaliada, tanto na região polida quanto na desgastada. Para cada disco, as medidas foram feitas ainda sob duas diferentes condições de preparação superficiais: (i) “seco”, isto é, conforme as amostras foram removidas do tribômetro PLINT TE67 e armazenadas envoltas em papel filtro; (ii) “úmida”, condição na qual, logo antes da medição no AFM, cada amostra ficou imersa em água destilada durante 64 min e, em seguida, foi seca com um jato de gás nitrogênio comercialmente puro.

O tratamento dos dados de topografia do MFE foi similar ao apresentado para os MFD e MCF. Para o MFL, o sinal da força lateral (devido à torção da viga) depende, além da força de atrito, da inclinação da superfície da amostra. Existe uma diferença no sinal (positivo ou negativo) da força lateral quando a ponta varre sob uma mesma linha em sentidos diferentes, o que é conhecido como *loop* de atrito, pois a viga torce com rotações opostas dependendo do sentido

do movimento. A força de atrito entre a ponta do AFM e a superfície é, então, proporcional à largura (ou meia largura) do *loop* de atrito, enquanto que a inclinação da superfície é indicada pelo deslocamento médio do *loop* em relação ao eixo nulo (OGLETREE; CARPICK; SALMERON, 1996). Estes conceitos estão ilustrados esquematicamente na Figura 45. Portanto, diferença absoluta média do sinal da força lateral entre os dois sentidos de varredura foi calculado para cada região das superfícies avaliadas. Os 50 pontos de dados (pixels) do início e fim de cada linha de varredura foram excluídos, de forma a eliminar o pico inicial de força lateral, quando a ponta parte do repouso para atingir velocidade nominal de varredura. A força de atrito foi apresentada em unidades arbitrárias (u.a.), representando a razão entre o valor observado e o menor valor medido em todo o experimento.

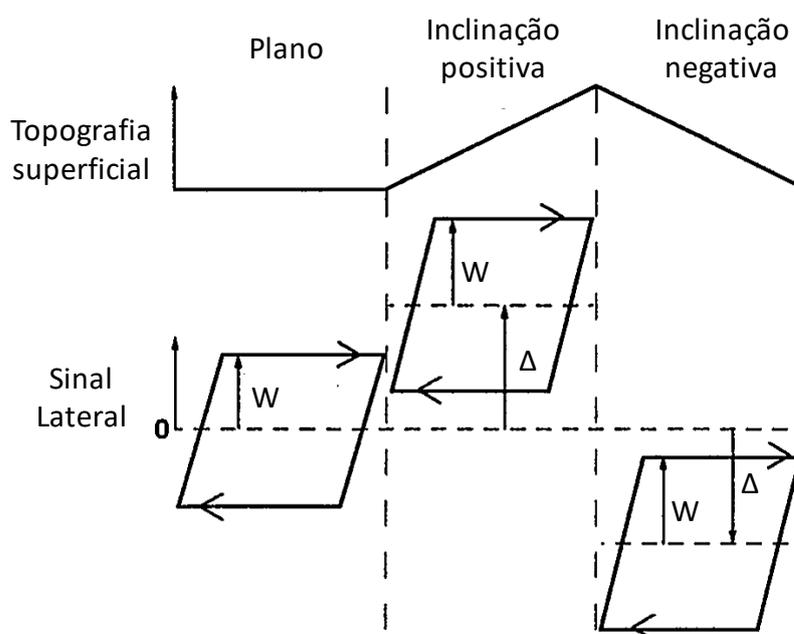


Figura 45. Efeito da inclinação da superfície no sinal da força lateral. A meia largura do loop de atrito (W) é proporcional à força de atrito, enquanto que o deslocamento em relação ao eixo nulo (Δ) indica a inclinação da superfície. Fonte: Ogletree, Carpick e Salmeron (1996), traduzido pelo autor.

4.3.7 Construção de curvas de Stribeck

Curvas do tipo Stribeck foram determinadas para cada par tribológico estudado utilizando quatro diferentes parâmetros: o número de Hersey clássico ($S = \eta V / P_m$), e parâmetros baseados nos trabalhos de Emmens (1988), Felder e Samper (1994) e Nogueira et al. (2002), que foram reinterpretados para a inclusão de parâmetros de rugosidade funcionais. O parâmetro de lubrificação proposto por Emmens (1998) foi modificado, substituindo o parâmetro de rugosidade R_{pm} pelo parâmetro funcional Spk , que representa a altura dos picos acima do núcleo da superfície. O núcleo da superfície é aquele onde, em tese, a carga do mancal é distribuída. Portanto, os picos cuja altura é estimada por Spk são aqueles aptos ao contato com a superfície oposta em deslizamento. Assim, o parâmetro de Emmens (1988) modificado foi definido como $S_E = \eta V / P_m Spk^2$. Pela mesma razão, o parâmetro de Felder e Samper (1994) foi modificado para $S_F = 3\eta V Sal / P_m Spk^2$, onde aqui a distância média entre asperezas foi estimada pelo comprimento de autocorrelação Sal . Da mesma forma, o parâmetro proposto por Nogueira et al. (2002), substituiu-se R_{pm} pelo parâmetro funcional Spk , resultando em $S_N = \eta V / P_m Spk^2 E'^{2/3}$.

Adicionalmente, um outro parâmetro de Hersey modificado foi proposto a partir de uma análise da expressão para o coeficiente de atrito de um mancal hidrodinâmico axial unidimensional. Segundo Stachowiak (2000), a expressão para o coeficiente de atrito do referido mancal é:

$$\mu = \frac{K h_0}{B} \left[\frac{3K - 2(K + 2) \ln(K + 1)}{6K - 3(K + 2) \ln(K + 1)} \right] \quad (24)$$

Onde K é a razão de convergência do mancal, h_0 a espessura mínima do filme hidrodinâmico e B o comprimento do mancal. Uma expressão para h_0 pode ser obtida a partir da expressão para a capacidade de carga (W) deste mancal:

$$\frac{W}{L} = \frac{6\eta V B^2}{K^2 h_0^2} \left[\ln(K + 1) - \frac{2K}{K + 2} \right] \quad (25)$$

Onde L é a largura do mancal. Logo:

$$h_0 = \sqrt{\frac{6\eta VB^2L}{K^2W} \left[\ln(K+1) - \frac{2K}{K+2} \right]} \quad (26)$$

Substituindo a expressão para h_0 na Equação (24):

$$\mu = \sqrt{\frac{6\eta VL}{W} \left[\ln(K+1) - \frac{2K}{K+2} \right] \left[\frac{3K - 2(K+2)\ln(K+1)}{6K - 3(K+2)\ln(K+1)} \right]} \quad (27)$$

Seja $L = D$, onde D é o diâmetro do mancal axial circular (como na configuração esfera-disco), medido via microscopia óptica, o que significa que esta é uma aproximação de um mancal circular por um mancal quadrado circunscrito, a razão $W/L = W/D$ pode ser escrita como:

$$\frac{W}{D} = \frac{P_m A}{D} = \frac{P_m \pi D^2}{4} = \frac{\pi P_m D}{4} \quad (28)$$

Onde $A = \pi D^2/4$ é a área de contato circular. Substituindo a Equação (28) na Equação (27):

$$\mu = f(K) \sqrt{\frac{\eta V}{P_m D}} \quad (29)$$

Onde:

$$f(K) = \sqrt{\frac{24}{\pi} \left[\ln(K+1) - \frac{2K}{K+2} \right] \left[\frac{3K - 2(K+2)\ln(K+1)}{6K - 3(K+2)\ln(K+1)} \right]}$$

Constata-se então, que o coeficiente de atrito hidrodinâmico para um mancal unidimensional depende, além do número de Hersey ($\eta V/P_m$), do comprimento do mancal D e da razão de convergência, através da função $f(K)$. Neste estudo, onde foram estudados “mancais circulares” com diferentes diâmetros, faz sentido então apresentar curvas de Stribeck em função do parâmetro $S_D = \eta V/P_m D$. A função $f(K)$, mostrada na Figura 46, varia relativamente pouco, dentro da faixa de valores de 2,04 a 2,20, para uma larga faixa de valores de K ($1 < K < 5$).

A última curva do tipo Stribeck foi construída utilizando na abcissa a razão λ , que é a razão entre a espessura mínima de filme lubrificante (Equação (26)) e o valor da rugosidade composta das superfícies. Neste trabalho, utilizou-se o parâmetro funcional composto Spk , calculado como a média entre Spk das superfícies desgastadas da esfera e do disco, pois ele

representa a altura dos picos da topografia que primeiro entrarão em contato com a superfície oposta durante o deslizamento.

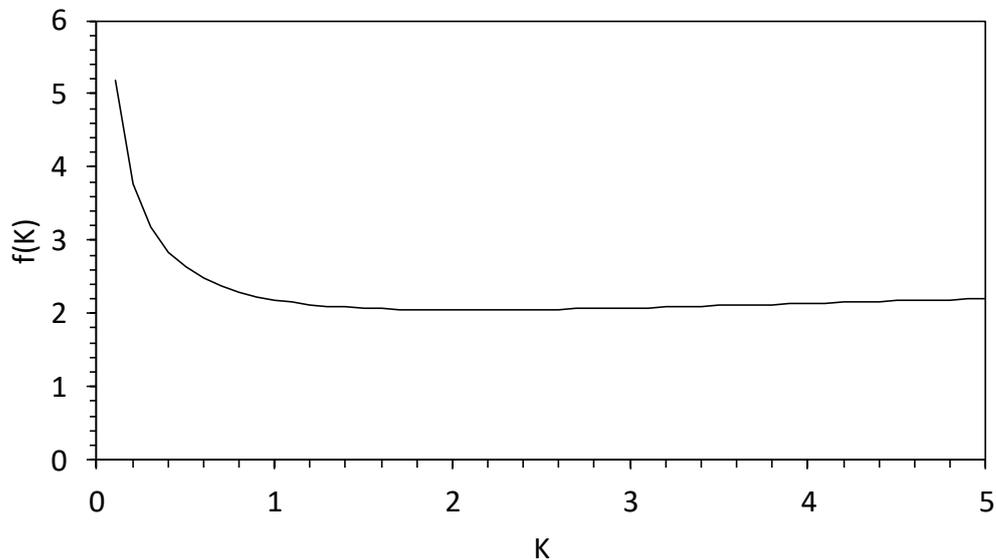


Figura 46. Gráfico de $f(K)$ para K na faixa de 0 a 5. Fonte: autor.

As curvas do tipo Stribeck construídas com os parâmetros S e S_D foram avaliadas sob duas condições: (i) com diâmetro da calota de desgaste variável e velocidade de deslizamento decrescente em patamares constantes (método DVVD); (ii) com diâmetro da calota de desgaste constante e velocidade de deslizamento continuamente crescente (método DCVC). As curvas para condição (i) foram construídas através da medição do diâmetro da calota de desgaste em cada interrupção do ensaio, em velocidades cada vez menores até atingir 0,01 m/s, informações que eram utilizadas para cálculo de S e S_D , e plotadas contra o coeficiente de atrito médio em regime permanente (últimos 2000 pontos de dados). Na última etapa do ensaio, o diâmetro da calota ficou praticamente inalterado enquanto o sistema saía do repouso até atingir uma velocidade linear de 1,0 m/s, numa rampa de aceleração que durou 20 s, enquanto a força de atrito era registrada continuamente, o que permitiu construir as curvas na condição (ii).

4.4 RESULTADOS

4.4.1 Difração de raios-X

Da Figura 47 até a Figura 53 são mostrados os difratogramas de raios-X obtidos das amostras cerâmicas e seus respectivos modelos construídos através de refinamento Rietveld, assim como os difratogramas de referência utilizados em cada caso. Adicionalmente, o resumo dos resultados do refinamento Rietveld para as amostras cristalinas é mostrado na Tabela 11.

O difratograma do disco de alumina, Figura 47, mostra que nem todos os picos do espectro obtido foram identificados, resultando em um ajuste que pode ser considerado não ideal ($R_{wp} > 0,2$). Compostos contendo os elementos químicos Ca, Fe, Zn, Zr, La, Y, Ti, Mg e Mn, comumente utilizados como dopantes no processo de sinterização (MILLER; AVISHAI; KAPLAN, 2006.) ou mesmo encontrados como impurezas nas partículas precursoras do material sinterizado, foram perscrutados, totalizando 1040 espectros da base de dados COD. Pelo menos os dez picos mais intensos do espectro foram identificados como sendo correspondentes à fase α - Al_2O_3 , cujo sistema cristalino é romboédrico, o que permite concluir que se trata de um material de alta pureza, o que é reforçado pela cor marfim característica da amostra (Figura 32), típica de aluminas com pureza superior à 99,7% (CERAMCO CERAMICS, 2019). A microestrutura de uma das amostras de Al_2O_3 utilizada neste trabalho foi estudada via ceramografia por Vaneli (2019), Figura 48.

A fase α -SiC, cujo sistema cristalino é hexagonal, foi a única identificada para o disco de carbetto de silício, conforme mostra a Figura 49. O difratograma medido foi comparado com 337 entradas na base de dados COD, filtradas pelos elementos O, Al, Si, Y e C. Assim como no caso anterior, alguns picos do espectro não foram indexados, o que resultou em um ajuste geral do modelo aos dados ruim ($R_{wp} > 0,2$). Entretanto, através de análise visual, constata-se que pelo menos os dez picos mais intensos foram corretamente indexados, garantindo que a amostra se trata de um material de pureza elevada. A microestrutura de um dos discos de SiC utilizados neste trabalho, obtida por Vaneli (2019) via ceramografia e mostrada na Figura 50, corresponde a um material obtido via sinterização direta.

Tabela 11. Resumo dos resultados do refinamento Rietveld. Fonte: autor.

Amostra	Disco de Al ₂ O ₃	Disco de SiC	Esfera de Si ₃ N ₄		Esfera de ZrO ₂		
Fase	α -Al ₂ O ₃	α -SiC	β -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	O _{0,984} Y _{0,065} Zr _{0,935}	Badeleíta	O ₂ Zr ₁
Id. COD	1010951	9010158	1001246	1001249	9015117	9016714	2101234
Vol. (%)	100	100	90,26	9,74	59,21	32,90	7,88
TC (nm)	331	315	170	963	48	60	100
a (Å)	5,13	3,08	7,62	7,64	3,61	5,15	5,14
b (Å)	5,13	3,08	7,62	7,64	3,61	5,21	5,14
c (Å)	5,13	15,12	2,91	2,92	5,18	5,32	5,14
α (°)	55,27	90	90	90	90	90	90
β (°)	55,27	90	90	90	90	99,23	90
γ (°)	55,27	120	120	120	90	90	90
SC	R	H	H	H	T	M	C
R _{wp}	0,28	0,27	0,16		0,14		

Legenda: Id. COD – número de identificação da fase de referência segundo a Crystallography Open Database. Vol. – fração volumétrica; TC – tamanho do cristalito; a, b, c, α , β e γ são os parâmetros da rede cristalina; SC – sistema cristalino (R: romboédrico, H: hexagonal, T: tetragonal, M: monoclínico, C: cúbico); Rwp – índice de concordância.

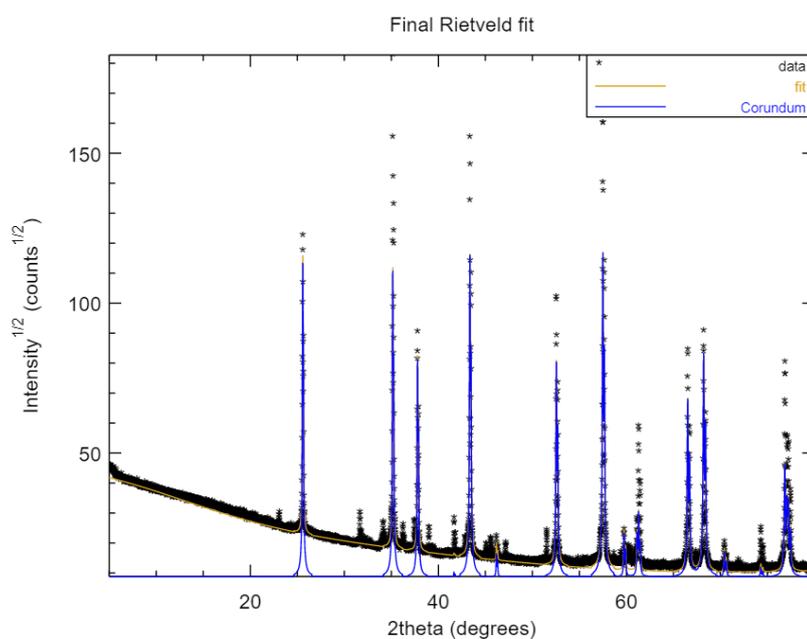


Figura 47. Difratoograma de raios-x do disco de Al₂O₃ (*data*), curva de ajuste Rietveld (*fit*) e difratoograma de referência (*Corundum*, COD ID 1010951). Fonte: autor.

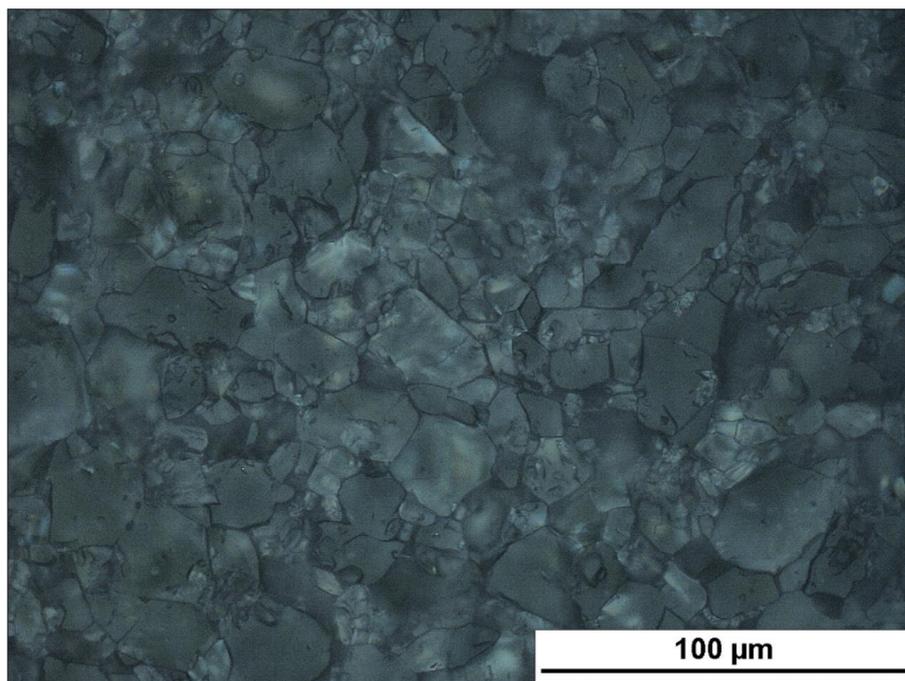


Figura 48. Micrografia óptica mostrando a microestrutura da Al₂O₃. Fonte: Vaneli (2019).

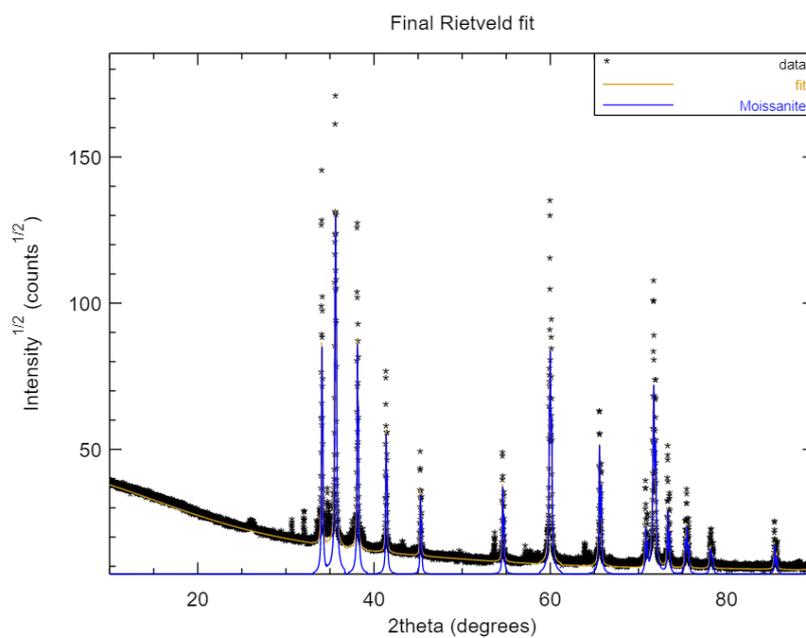


Figura 49. Difratograma de raios-x do disco de SiC (*data*), curva de ajuste Rietveld (*fit*) e difratograma de referência (*Moissanite*, COD ID 9010158). Fonte: autor.

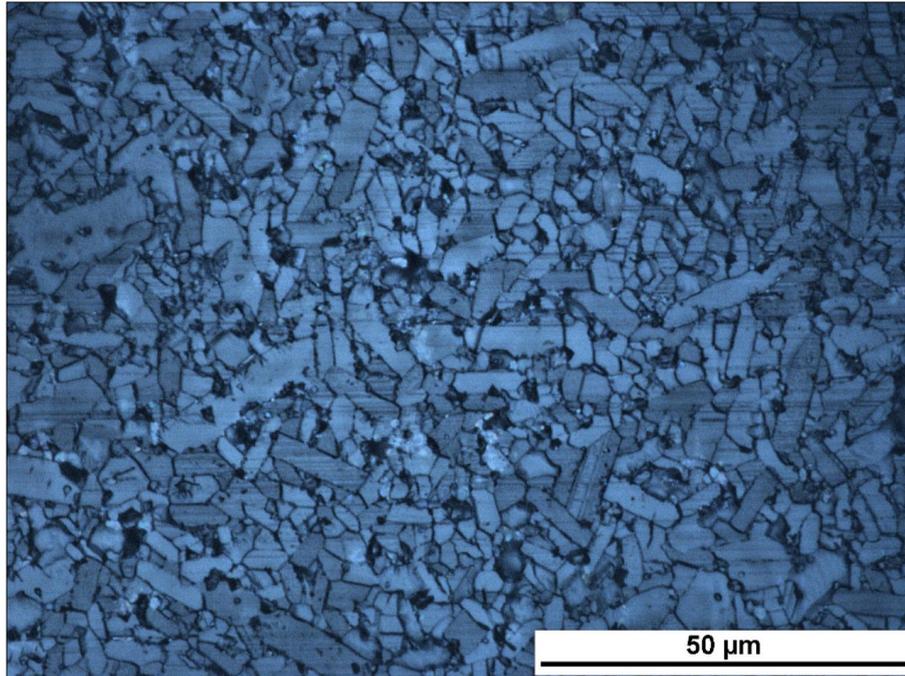


Figura 50. Micrografia óptica mostrando a microestrutura do SiC. Fonte: Vaneli (2019).

O espectro mostrado na Figura 51, referente a uma esfera de Si_3N_4 , mostra que o melhor ajuste Rietveld foi obtido combinando duas fases $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ em uma proporção volumétrica de cerca de 9:1, ambas com sistema cristalino hexagonal mas diferentes parâmetros de rede, conforme mostra a Tabela 11. O resultado do ajuste foi considerado razoável, com $R_{wp}=0,16$, e, visualmente, o modelo parece contemplar todos os picos do difratograma, exceto um, localizado em aproximadamente $2\theta=42^\circ$.

Para a esfera de ZrO_2 , o refinamento Rietveld do difratograma de raios-X, Figura 52, revela que a amostra é constituída das três fases polimórficas possíveis para este material: tetragonal, monoclinica e cúbica. Além disso, constata-se que a sinterização foi realizada com o dopante Y_2O_3 , pois este é um elemento estabilizador da fase tetragonal (YOSHIMURA et al., 2007; BELO et al., 2013), formando a solução sólida de composição química $\text{O}_{0,984}\text{Y}_{0,065}\text{Zr}_{0,935}$ e que representa a maior fração volumétrica da amostra (59,21%). O resultado ainda concorda com a densidade desta amostra, que é de $6,09 \text{ g/cm}^3$, medida por Strey (2015), típica deste material. A existência dos três polimorfos do óxido de zircônio permite classificar este material como zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), segundo Porter e Heuer (1977). Constata-se visualmente que todos os picos do difratograma deste material foram indexados, resultando em um bom ajuste do modelo aos dados ($R_{wp}<0,15$). O tamanho do cristalito é

consideravelmente menor neste material em relação aos demais, principalmente o da fase tetragonal (48 nm), o que contribui para a estabilização desta fase metaestável no material (TSUKAMA; SHIMADA, 1985).

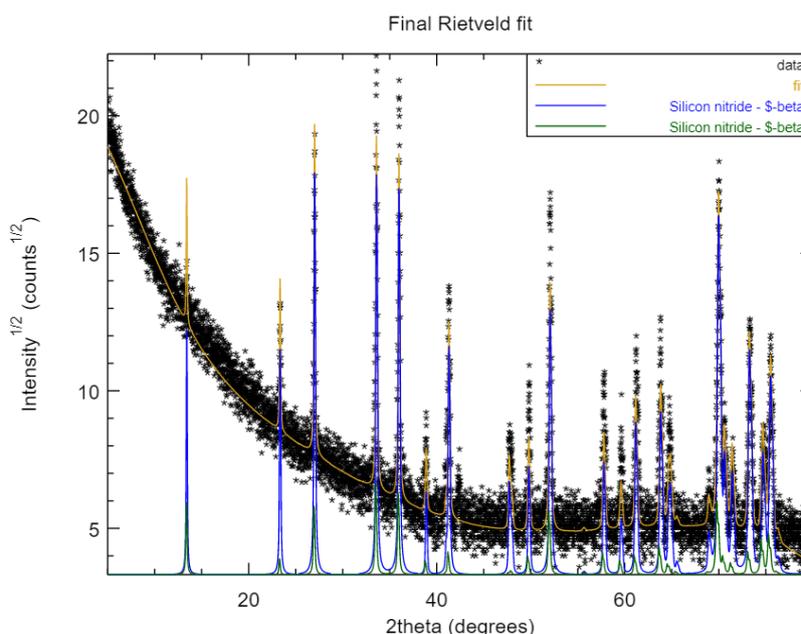


Figura 51. Difratograma de raios-x da esfera de Si_3N_4 (*data*), curva de ajuste Rietveld (*fit*) e difratogramas de referência (*Silicon nitride - β -beta*, COD ID 1001246 e 1001249). Fonte: autor.

A completa ausência de picos agudos no difratograma de raios-x do disco de quartzo fundido (Figura 53a) e no da esfera de sílica fundida (Figura 53b) confirma que ambos os materiais são amorfos, ou seja, não possuem organização atômica tridimensional de longo alcance. O “pico” largo observado em aproximadamente $2\theta = 22^\circ$ no difratograma do quartzo fundido representa o sinal de difração de raios-x não coerente devido às distâncias interatômicas não aleatórias de alcance curto ou intermediário, de até $\sim 40 \text{ \AA}$ (MEI et al., 2008). Tal “pico” não pode ser observado no difratograma da esfera de sílica fundida, fato que deve estar associado à inerente falta de planicidade e altíssima transparência da amostra, o que pode reduzir a relação sinal e ruído durante a medição. Por se tratarem de materiais amorfos, não foi possível realizar o refinamento Rietveld para estas amostras.

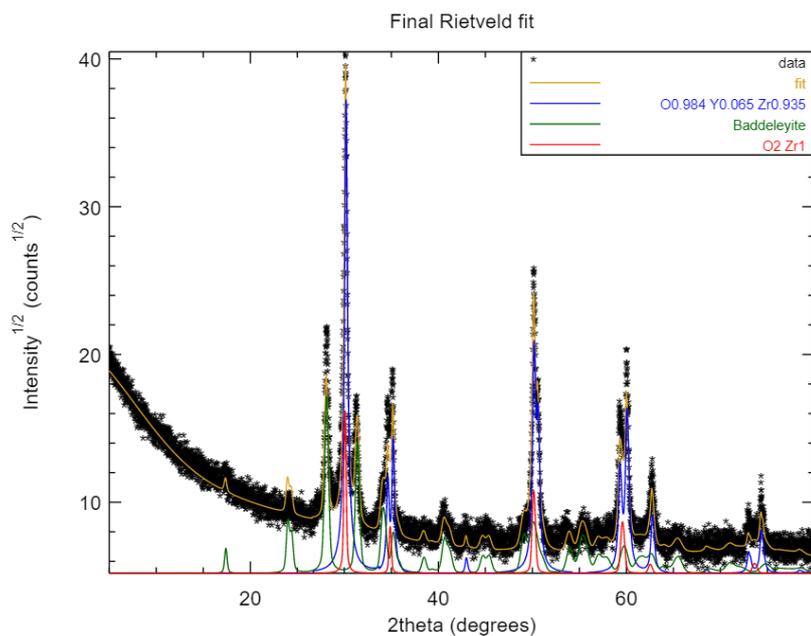


Figura 52. Difratoograma de raios-x da esfera de ZrO_2 (*data*), curva de ajuste Rietveld (*fit*) e difratogramas de referência (O0.984 Y0.065 Zr0.935, COD ID 9015117; *Baddeleyite*, COD ID 9016714 e O2 Zr1, COD ID 2101234). Fonte: autor.

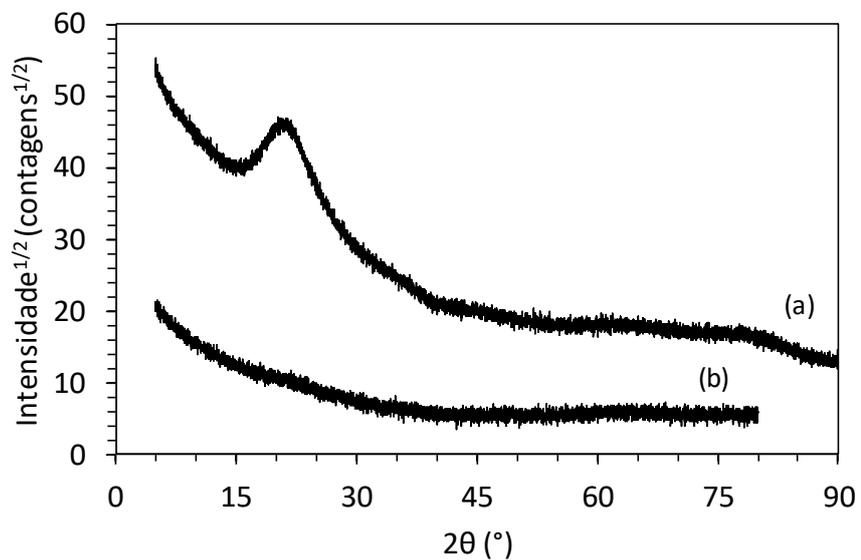


Figura 53. (a) Difratoograma de raios-x do disco de quartzo fundido (SiO_2) e (b) da esfera de sílica fundida. Fonte: autor.

4.4.2 Atrito e desgaste

4.4.2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os gráficos da Figura 54 mostram a evolução do coeficiente de atrito (acima) e volume desgastado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio sob diferentes velocidades de deslizamento para o par tribológico $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. No início e em cada reinício de ensaio em uma nova velocidade de deslizamento um período de transição é observado, tanto no coeficiente de atrito como no volume desgastado da esfera. Neste trabalho, o período de transição será referido como *running-in* quando se trata de atrito e *wear-in* quando se trata de desgaste.

Durante o primeiro *running-in*, com o tribossistema operando a 1,0 m/s, o coeficiente de atrito atinge um pico inicial entre 0,5 e 0,6 e gradualmente reduz, com grandes oscilações, até atingir um estado de superlubricidade, isto é, $\mu < 0,01$. A taxa de desgaste temporal correspondente (a inclinação da curva de desgaste acumulado em cada ponto) também progressivamente decresce a partir do início do deslizamento e tende a zero quando o sistema alcança um estado de superlubricidade.

O padrão geral do comportamento de atrito e desgaste repete-se para as interrupções seguintes, porém a duração de *running-in* e *wear-in* é cada vez maior, assim como são cada vez maiores as oscilações no coeficiente de atrito, tanto no *running-in* quanto no regime permanente. O valor médio de μ em regime permanente aumenta ligeiramente com a diminuição da velocidade, atingindo valores centesimais a partir da velocidade de 0,6 m/s, até que, em uma velocidade de 0,1 m/s, praticamente estabiliza-se entre 0,2 e 0,3. Para a velocidade de 0,01 m/s, o coeficiente de atrito médio é ainda maior, entre 0,5 e 0,6, com picos de até 0,7. O sistema retorna ao estado de superlubricidade quase imediatamente, após alguns poucos segundos de *running-in*, na última etapa de ensaio, quando este novamente opera a uma velocidade de 1,0 m/s.

A Figura 55 mostra a evolução do diâmetro e morfologia da calota de desgaste gerada na esfera de Si_3N_4 obtida via microscopia óptica. Na primeira etapa de ensaio (a 1,0 m/s), a geometria do tribossistema evolui de um contato não conforme (esfera sobre plano) para um

contato conforme (“plano sobre plano”), o que reduz drasticamente a pressão média de contato da ordem de GPa no início do ensaio para a ordem de dezenas de MPa. Forma-se, então, uma calota de desgaste circular na esfera. Nas demais etapas do ensaio, o diâmetro da calota progressivamente aumenta, mas este aumento é indetectável na última etapa do ensaio, quando o sistema volta a operar em 1,0 m/s e o *wear-in* é extremamente curto. Riscos na superfície, segundo a direção de deslizamento, são observados em todas as calotas de desgaste. Nota-se, ainda, que a alteração no padrão de riscos na última calota (1,0 m/s) em relação à penúltima (0,01 m/s) dá-se apenas na borda de saída do contato (a borda à direita).

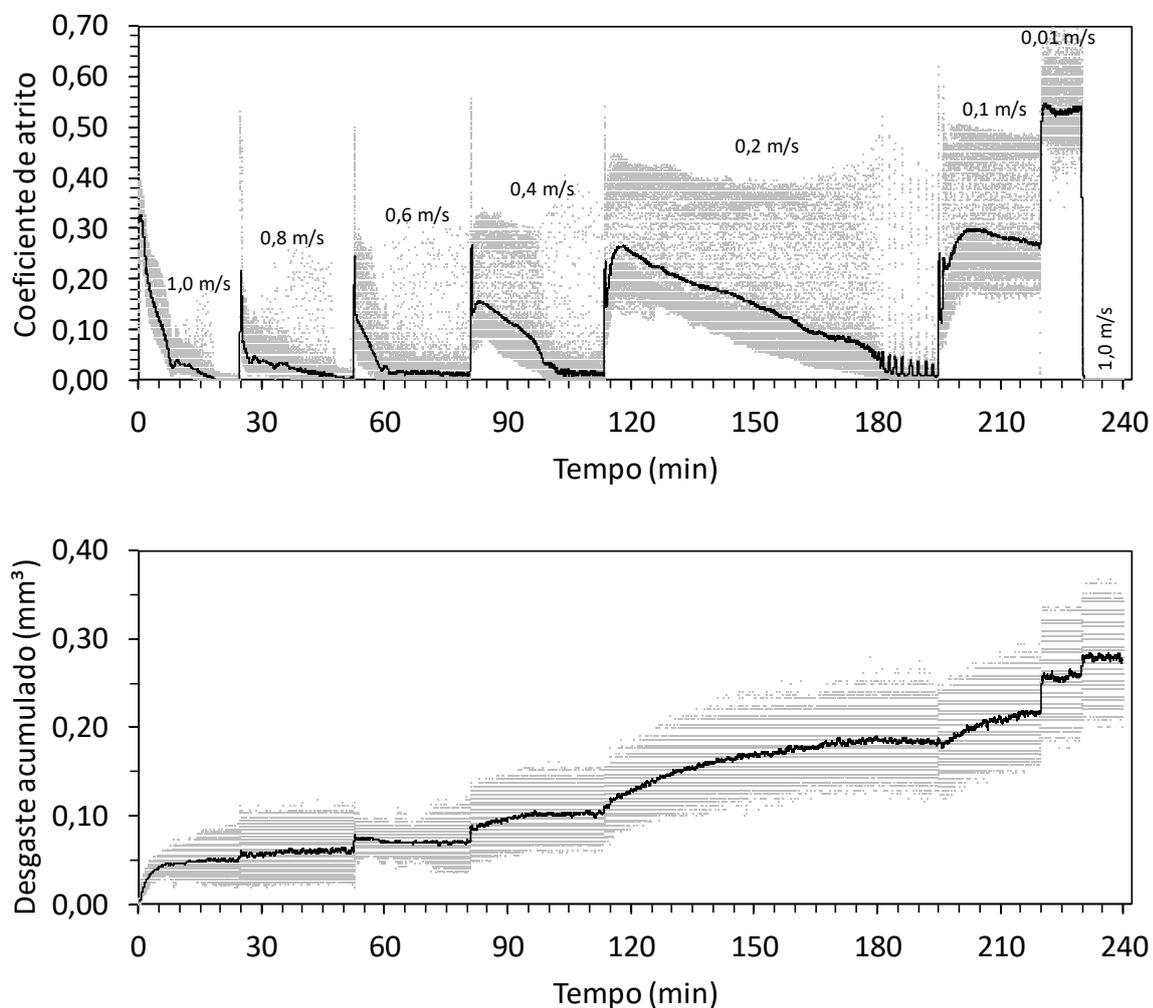


Figura 54. Coeficiente de atrito (acima) e desgaste acumulado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio sob diferentes velocidades de deslizamento para o par tribológico $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os inúmeros pontos cor cinza representam os dados não tratados e as linhas pretas correspondem aos dados tratados com um filtro de média móvel de 255 pontos.

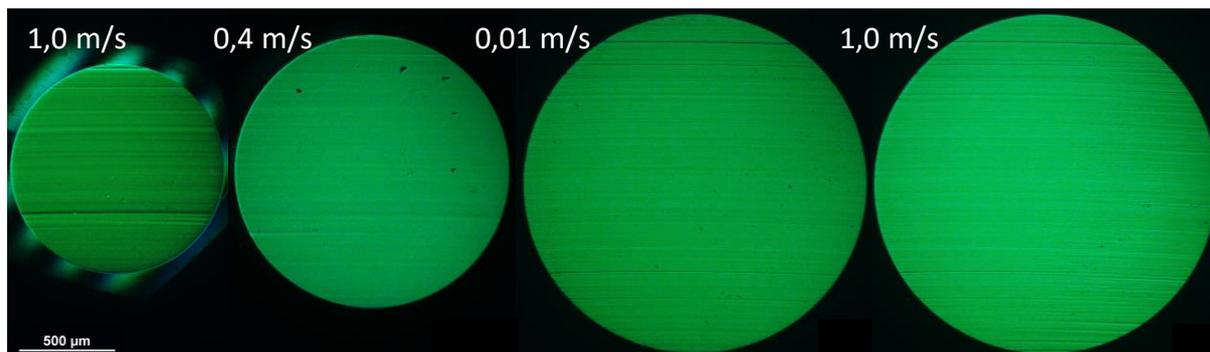


Figura 55. Evolução do diâmetro e morfologia da calota de desgaste gerada na esfera de Si_3N_4 , quando deslizada contra Al_2O_3 , analisada via MO. A borda de entrada do contato de cada calota é a da esquerda. Fonte: autor.

Imagens de AFM-MCF da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 em duas diferentes ampliações são mostradas na Figura 56a e Figura 56b. Na Figura 56a é possível observar riscos superficiais que aparecem segundo a direção do deslizamento e são distribuídos homogeneamente ao longo de toda área amostrada. A superfície desgastada é tão polida que a microestrutura do material foi revelada, sendo possível distinguir contornos de grãos. Na ampliação mostrada na Figura 56b, é possível distinguir grãos com diferentes orientações cristalográficas na superfície. Na coordenada $x=2,2 \mu\text{m}$ e $y=1,0 \mu\text{m}$ desta imagem, um grão com seção hexagonal é claramente distinguido e representa o plano basal desta estrutura cristalina, enquanto que na coordenada $x=3,5 \mu\text{m}$ e $y=2,5 \mu\text{m}$ localiza-se o centro de um grão de forma alongada cuja superfície intercepta o plano prismático ou o piramidal. A Figura 56c mostra o mapa topográfico tridimensional obtido em MFD da região mostrada na Figura 56b, demonstrando que, além de a rugosidade superficial ser muito baixa (a faixa de valores de alturas é de 22 nm), o grãos cujo plano basal são paralelos à superfície desgastam-se menos em relação aos grãos vizinhos. A Figura 56d mostra um perfil de rugosidade 2D sobre o grão hexagonal descrito na Figura 56b, extraído na direção do deslizamento, onde fica clara esta diferença de altura, que é de pelo menos 10 nm. O valor da rugosidade Sq da superfície deste grão, medida em uma área de $498 \text{ nm} \times 498 \text{ nm}$, é de apenas 0,2 nm.

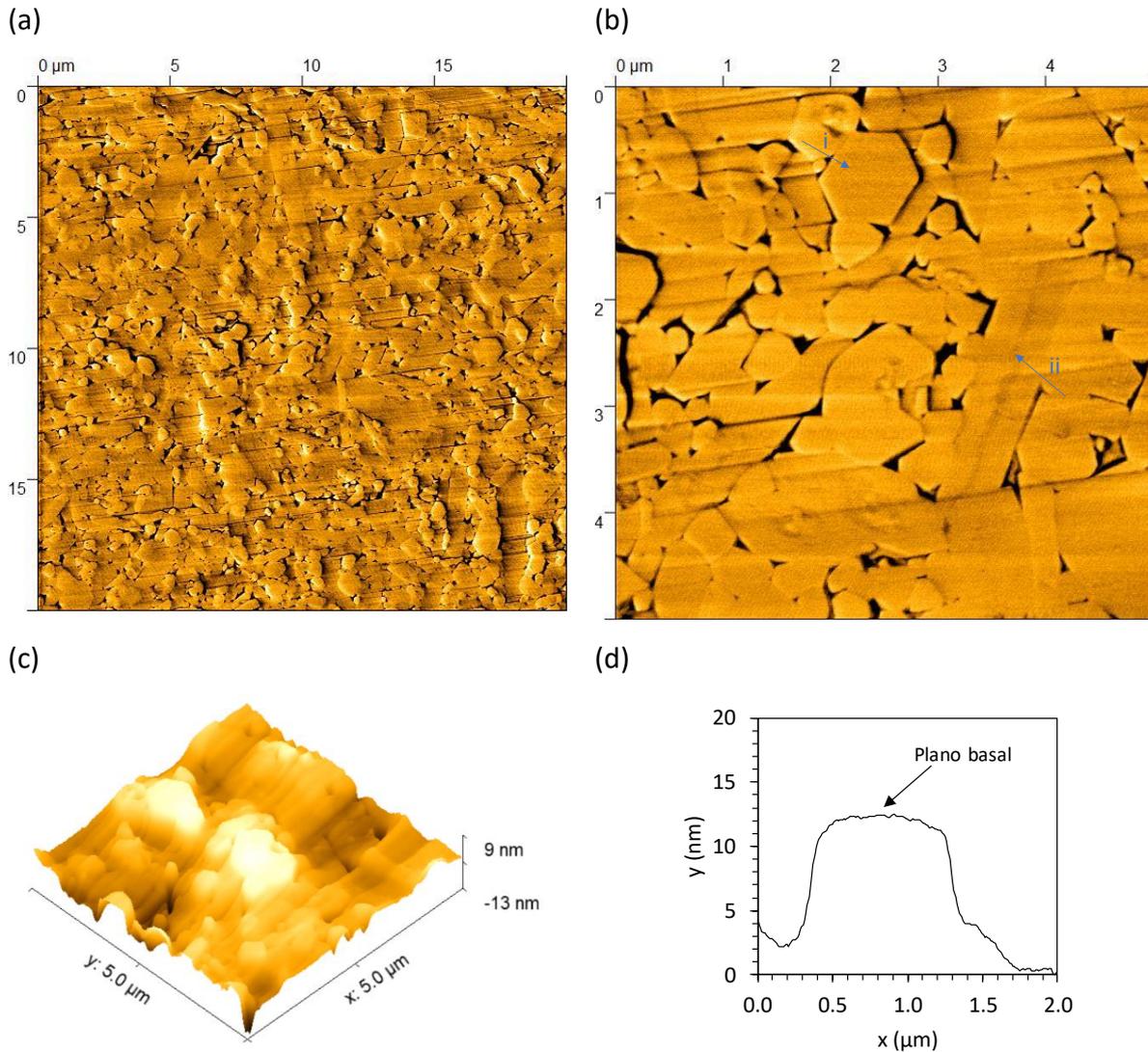


Figura 56. (a) Imagem de AFM-MCF da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 quando deslizada contra disco de Al_2O_3 ($400 \mu\text{m}^2$). (b) Ampliação de região mostrada em a ($25 \mu\text{m}^2$). A seta “i” indica um grão hexagonal e a “ii” um grão alongado. (c) Topografia 3D da região mostrada em b obtida via MFD. (d) Perfil 2D do grão hexagonal mostrado em b. Fonte: autor.

A morfologia da trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 e da superfície original adjacente (polida), obtida via MO após a última etapa do ensaio, é mostrada na Figura 57a. Riscos podem ser observados ao longo de toda trilha de desgaste, que é relativamente homogênea em toda sua circunferência. Apesar disto, a trilha é mais polida que suas adjacências. Uma imagem ampliada da trilha, Figura 57b, mostra o fino espaçamento entre os riscos e que estes não causam microtrincamento generalizado na superfície, ao menos na escala observada. O processo de desgaste ainda foi capaz de revelar contornos de grão do material, sendo a largura e o espaçamento dos riscos dependentes do grão desgastado, isto é, do plano cristalográfico.

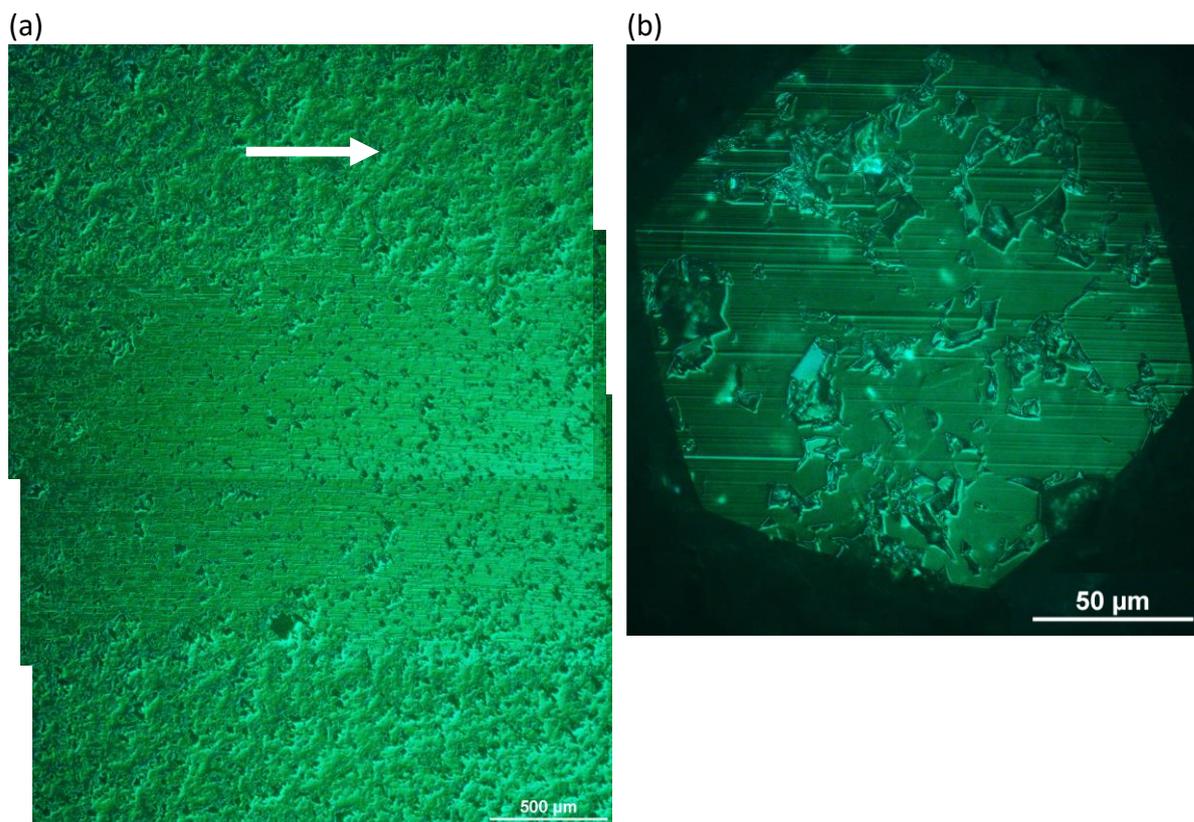


Figura 57. (a) Morfologia da trilha de desgaste e da da superfície original adjacente (polida) do disco de Al_2O_3 , quando deslizado contra esfera de Si_3N_4 , obtida via MO. (b) Ampliação de uma região da trilha de desgaste. A seta indica o sentido de deslizamento da esfera sobre o disco. Fonte: autor.

Superfícies polidas e desgastadas dos discos de Al_2O_3 obtidas via AFM (MFD, derivada) são apresentadas na Figura 58. A Figura 58a mostra uma imagem da superfície polida onde nota-se a presença de múltiplos riscos aleatoriamente orientados, resultado do polimento. A região contendo linhas horizontais (artefatos de medição) corresponde a um vale profundo (poro) na superfície, onde provavelmente a ponta do AFM não foi capaz de alcançar. No grão mostrado na parte superior desta imagem, uma inclusão está presente, de onde parte uma trinca que percorre o interior do grão até alcançar o contorno. Ao longo do contorno deste grão maior é possível observar vários outros grãos menores. Uma ampliação da inclusão supracitada é mostrada na Figura 58b, que indica que esta tem formato esférico e causa uma depressão na superfície polida. A imagem da Figura 58c, construída com o sinal de amplitude de vibração da sonda do AFM em MFD, mostra a superfície desgastada do disco de Al_2O_3 . A região superior desta imagem ($0 \mu\text{m} < y < 5 \mu\text{m}$) corresponde a vales profundos na superfície, que não entraram em contato com a superfície do contra-corpo. No restante da imagem, vários riscos paralelos podem ser visualizados, além de contornos de grãos e uma pequena

região onde houve destacamento de material por microtrincamento, que coincide com a interface entre dois grãos. A topografia 3D de uma ampliação na região deste contorno de grão desgastado é mostrada na Figura 58d (AFM-MFD), onde destaca-se a diferença de alturas desgastadas entre os grãos adjacentes, além de mostrar que os riscos na trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 são mais profundos que na calota de desgaste da esfera de Si_3N_4 (comparar com Figura 56c).

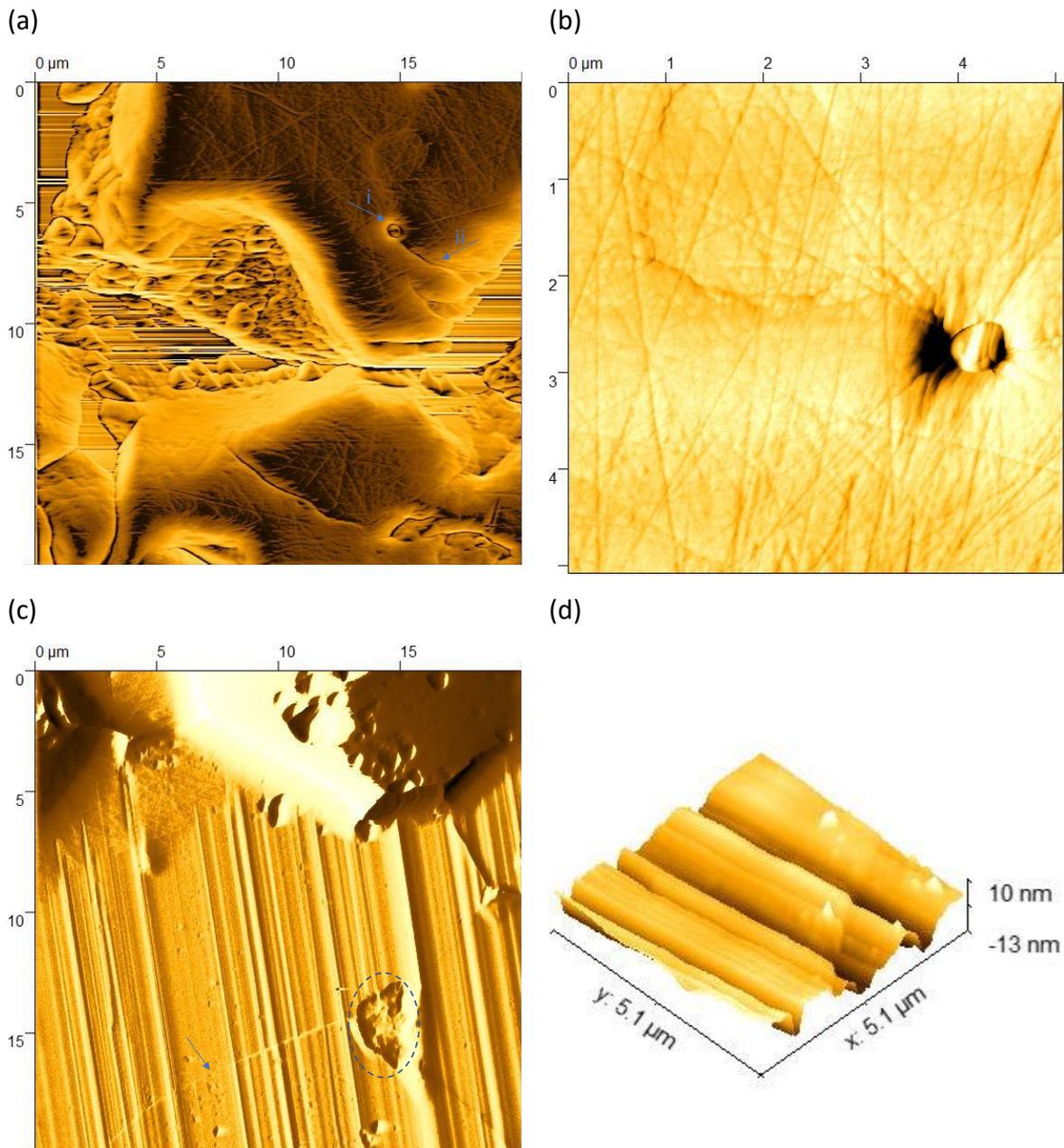


Figura 58. Imagens de AFM da superfície do disco de Al_2O_3 . (a) Superfície polida, derivada do sinal no MFD ($400 \mu\text{m}^2$). A seta "i" indica uma inclusão e a "ii" uma trinca. (b) Ampliação da região adjacente à inclusão em a ($25 \mu\text{m}^2$). (c) Superfície desgastada, sinal de amplitude de vibração no MFD. A seta indica um contorno de grão e a elipse tracejada circunda uma região de onde foi destacado material da superfície (d) Topografia 3D (MFD) do contorno de grão mostrado em c.

4.4.2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$

A Figura 59 apresenta curvas de coeficiente de atrito e volume desgastado para o caso do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. A forma das curvas é similar as do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, mas a magnitude do coeficiente de atrito e desgaste no *running-in* e *wear-in* e a duração destes períodos de acomodação do tribossistema é, em geral, menor, como pode ser constatado comparando com a Figura 54. Em alguns ensaios, este tribossistema apresentou superlubricidade em velocidades tão baixas quanto 0,1 m/s.

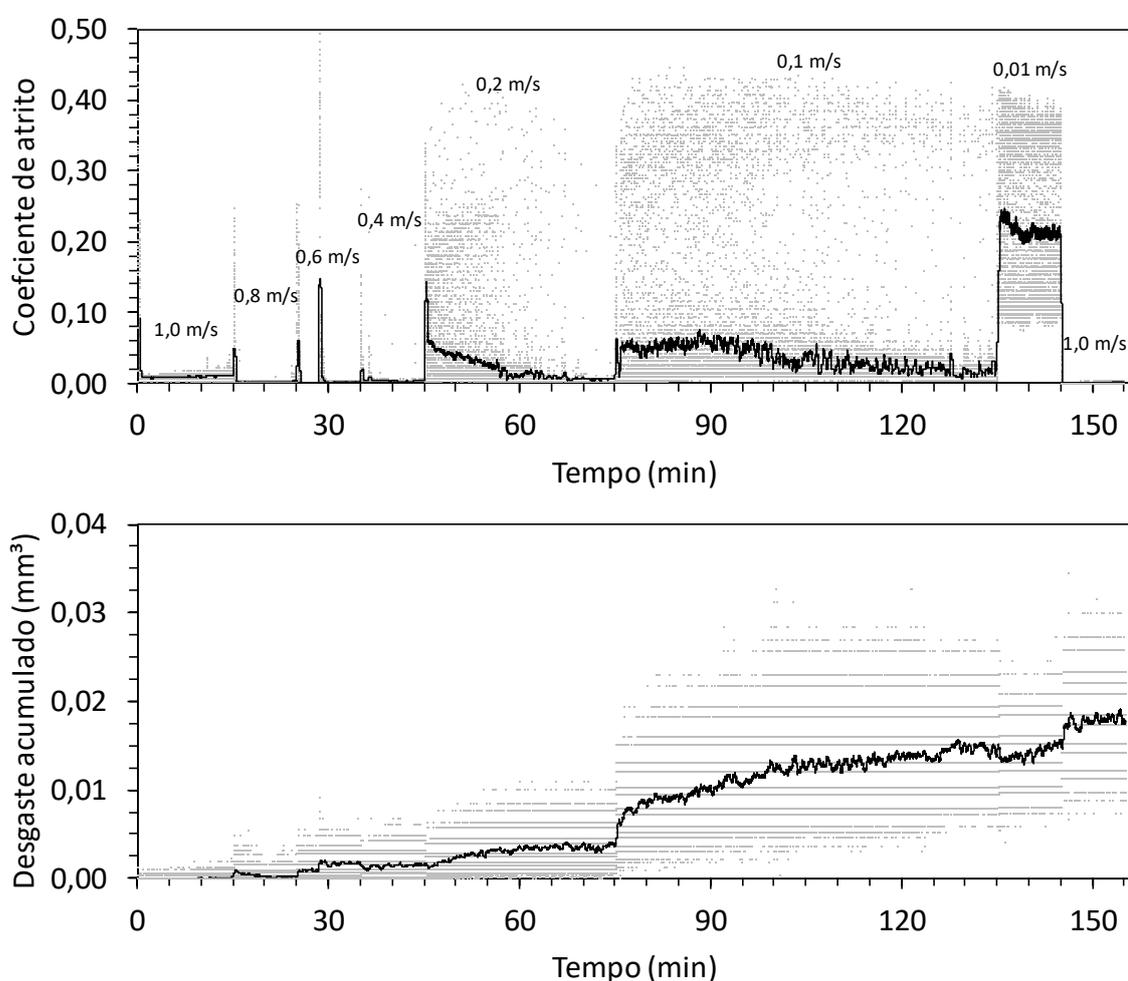


Figura 59. Coeficiente de atrito (acima) e desgaste acumulado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio sob diferentes velocidades de deslizamento para o par tribológico $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Os inúmeros pontos cor cinza representam os dados não tratados e as linhas pretas correspondem aos dados tratados com um filtro de média móvel de 255 pontos.

Em relação à evolução do diâmetro e morfologia da calota de desgaste da esfera de Si_3N_4 , quando deslizada contra SiC (Figura 60), analisada por MO, as mesmas observações realizadas para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ podem ser aplicadas. No caso do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, observa-se ainda a presença de pequenos pontos escuros nas superfícies, que aumentam em quantidade e tamanho à medida que a velocidade é reduzida ao longo do ensaio. Fica evidente, também, o menor tamanho da calota de desgaste para este par em relação ao anterior. Imagens de AFM-MCF, como a da Figura 61, revelam que as superfícies desgastadas do Si_3N_4 sofreram um processo de desgaste semelhante, independentemente do material do contra-corpo, Al_2O_3 ou SiC .

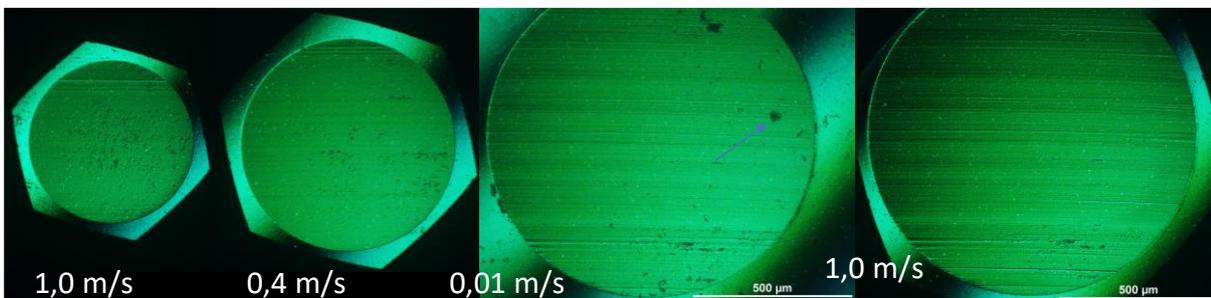


Figura 60. Evolução do diâmetro e morfologia da calota de desgaste gerada na esfera de Si_3N_4 , quando deslizada contra disco de SiC , analisada via MO. A borda de entrada de entrada do contato de cada calota é a da esquerda. A seta indica um ponto escuro na superfície.

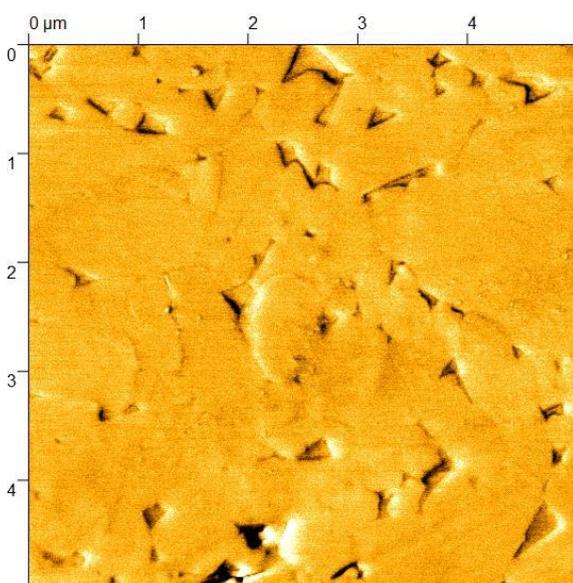


Figura 61. Imagem de AFM-MCF da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 quando deslizada contra disco de SiC ($25 \mu\text{m}^2$). Fonte: autor.

O aspecto da trilha de desgaste do disco de SiC observado via MO é mostrado na Figura 62. A trilha de desgaste apresenta riscos ao longo de toda largura, mas na região central o aspecto é diferente, como mostra a Figura 62a. Uma imagem ampliada desta região central, Figura 62b, mostra que o aspecto brilhoso deve-se à presença de microtrincamento localizado, formando pites na superfície. O microtrincamento parece ocorrer ao longo de contornos de grãos do material.

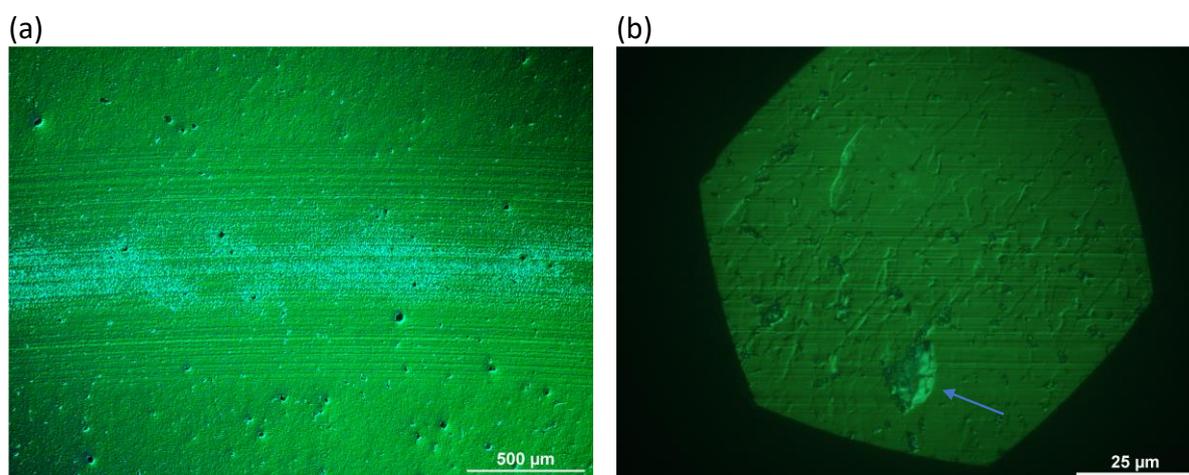


Figura 62. a) Morfologia da trilha de desgaste e da e da superfície original adjacente (polida) do disco de SiC, quando deslizado contra esfera de Si_3N_4 , obtida via MO. (b) Ampliação de uma região no centro da trilha de desgaste. A seta indica uma região de onde material foi removido.

Imagens de AFM-MCF das superfícies polida e desgastada do disco de SiC (Figura 63) mostra que os riscos de polimento, multidirecionais, conforme mostra a Figura 63a, são completamente removidos pelo desgaste, dando lugar a riscos unidirecionais finamente espaçados (Figura 63b). A largura e profundidade dos riscos formados na trilha de desgaste do disco de SiC são bem menores que os formados na trilha da Al_2O_3 . A Figura 63b ainda revela contornos de grão do SiC mas, neste caso, não parece haver diferença pronunciada de desgaste entre grãos adjacentes do material.

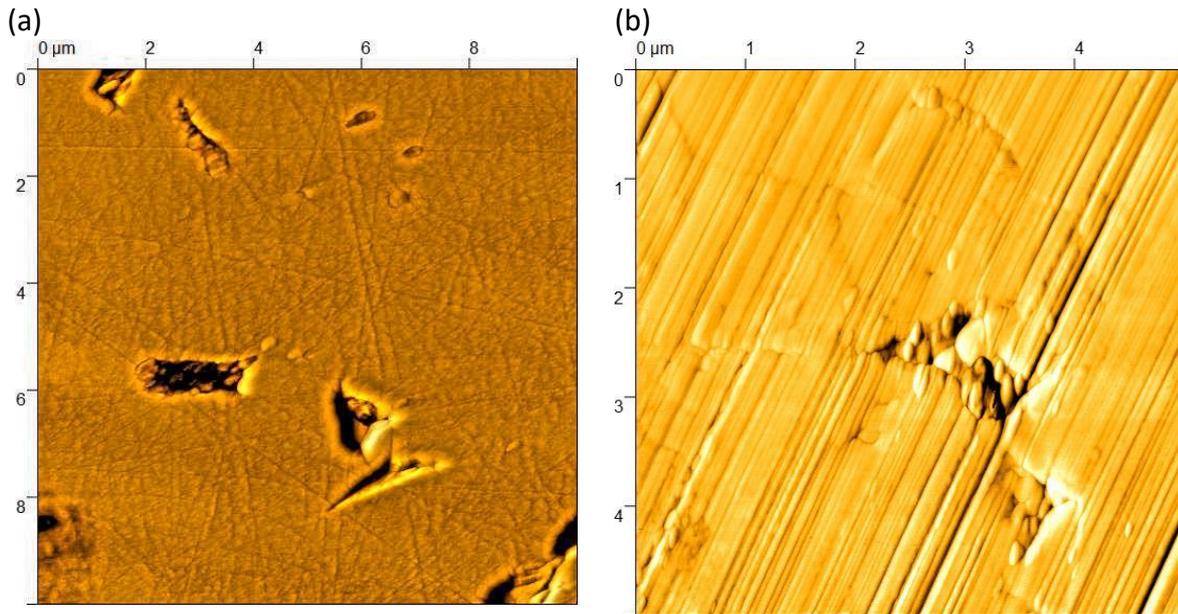


Figura 63. Imagens de AFM-MCF da superfície do disco de SiC deslizado contra Si₃N₄. (a) Superfície polida. (b) Superfície desgastada. Fonte: autor.

4.4.2.3 ZrO₂-SiC

A curva de coeficiente de atrito do par ZrO₂-SiC, mostrada na Figura 64, mostra que este par alcançou superlubricidade apenas na última etapa de ensaio, quando a calota de desgaste era grande o suficiente e a velocidade de deslizamento de 1,0 m/s. Apesar disto, o coeficiente de atrito também foi muito baixo nas cinco primeiras etapas do ensaio (1,0 m/s a 0,2 m/s), com valores entre 0,01 e 0,1. A curva de desgaste, por sua vez, mostra que o maior volume de material foi, majoritariamente, removido durante curtos períodos de *wear-in*, para, em seguida, crescer lentamente em cada uma das interrupções.

As calotas de desgaste da esfera de ZrO₂, Figura 65, apresentam riscos muito mais pronunciados que nos dois casos anteriores. Foi comum observar deterioração através de microtrincamento da borda de entrada do contato (a borda da esquerda) em velocidades de deslizamento menores que 0,4 m/s. Esta borda deteriorada era recuperada na última etapa do ensaio, a 1,0 m/s. As calotas de desgaste em cada etapa tinham diâmetro da ordem de grandeza observada para o par Si₃N₄-SiC.

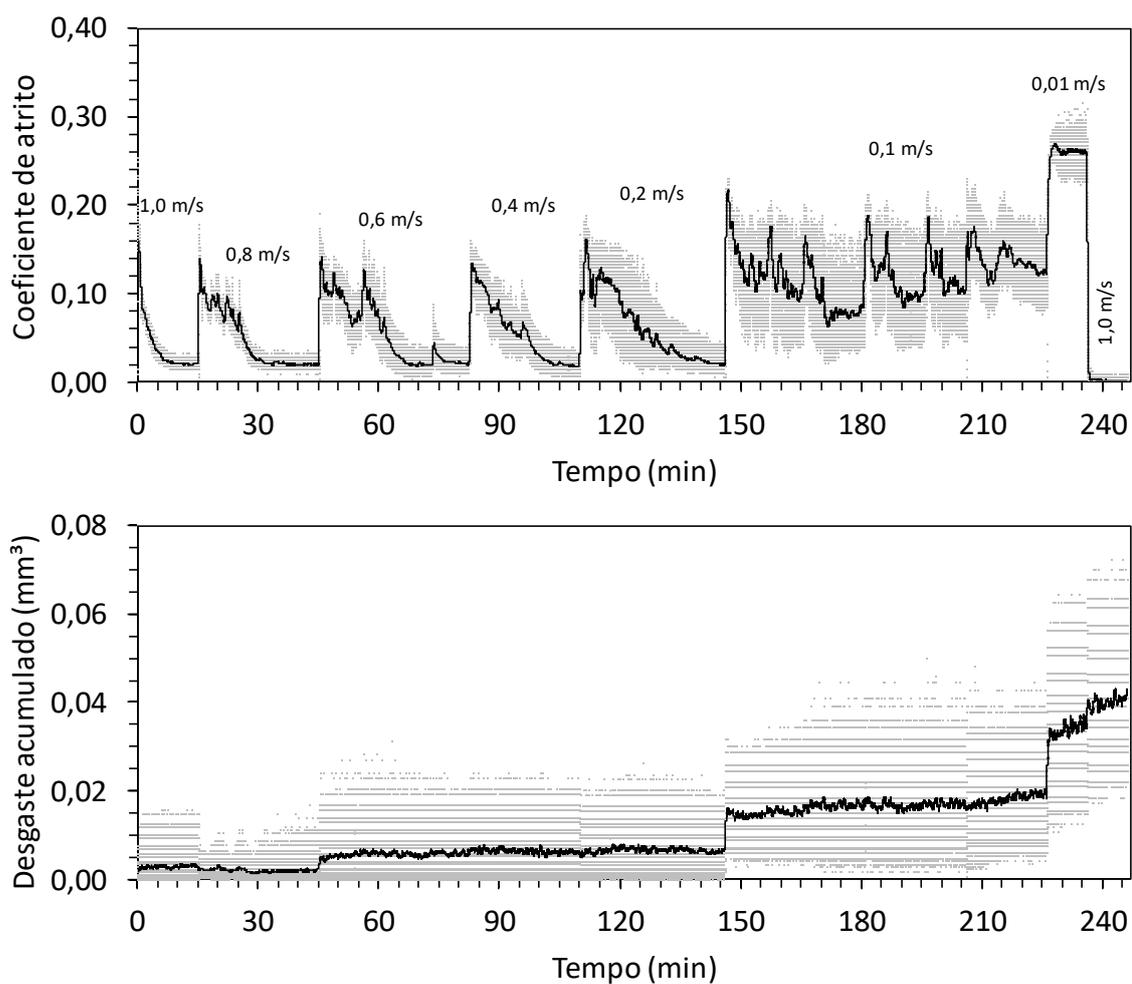


Figura 64. Coeficiente de atrito (acima) e desgaste acumulado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio sob diferentes velocidades de deslizamento para o par tribológico ZrO_2 -SiC. Os inúmeros pontos cor cinza representam os dados não tratados e as linhas pretas correspondem aos dados tratados com um filtro de média móvel de 255 pontos.

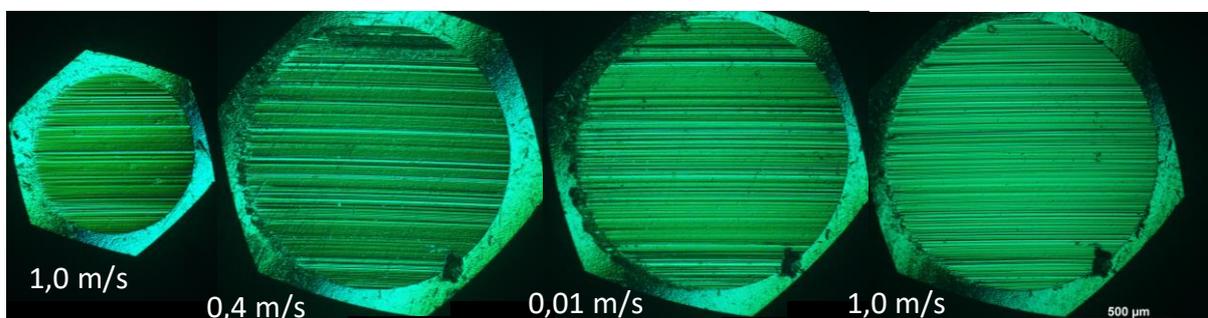


Figura 65. Evolução do diâmetro e morfologia da calota de desgaste gerada na esfera de ZrO_2 , quando deslizada contra disco de SiC, analisada via MO. A borda de entrada de entrada do contato de cada calota é a da esquerda.

As imagens de AFM-MCF da calota de desgaste da esfera de ZrO_2 , Figura 66, revelam que o padrão de riscos ocorre, também, em escala nanométrica. Na Figura 66a, algumas partículas, com cerca de $1\ \mu\text{m}$ de diâmetro, parecem engastadas na superfície, por exemplo, uma está localizada no canto inferior direito da imagem. Além disso, depressões, similares a endentações e da ordem de grandeza destas partículas, são visíveis. A Figura 66b mostra uma ampliação onde uma endentação aparece no canto superior direito. Logo abaixo ($x=3\ \mu\text{m}$, $y=1,5\ \mu\text{m}$) é possível visualizar uma microtrinca formando um ângulo agudo com a direção dos riscos e, por fim, um risco sendo desviado por uma imperfeição na superfície, talvez uma outra marca de endentação, pode ser notado na posição $x=2,5\ \mu\text{m}$ e $y=3,5\ \mu\text{m}$.

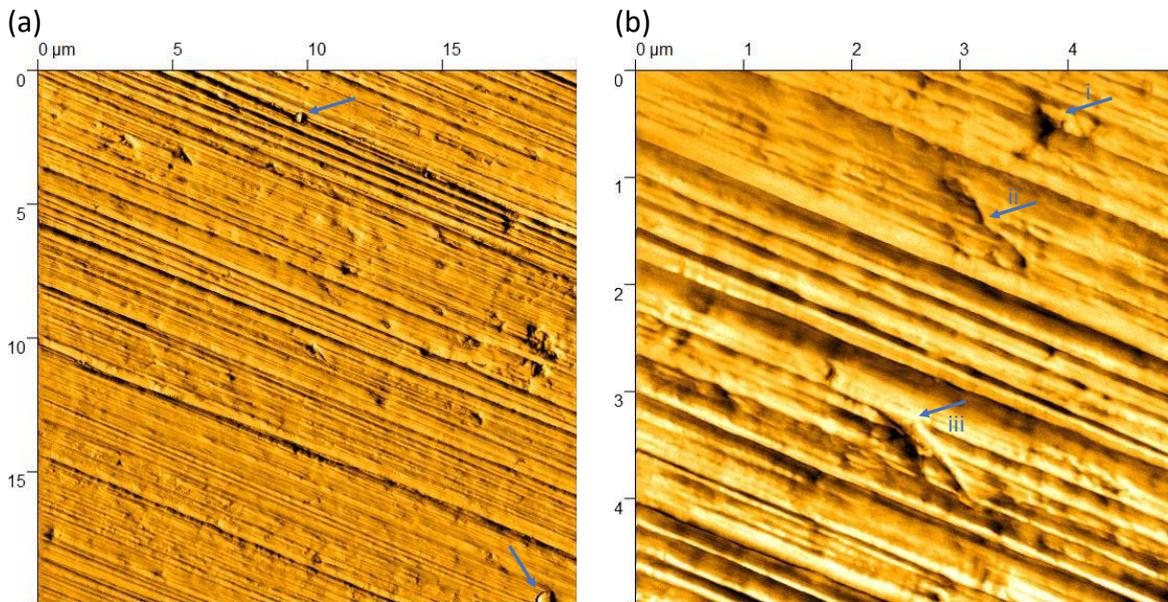


Figura 66. (a) Imagem de AFM-MCF da calota de desgaste da esfera de ZrO_2 deslizada contra SiC. As setas indicam partículas que parecem engastadas na superfície. (b) Ampliação de a. A seta "i" indica uma endentação, a "ii" indica uma microtrinca e a "iii" o desvio de um risco devido a uma endentação.

Em contraste com o caso anterior (Si_3N_4 -SiC), trilhas de desgaste de discos de SiC deslizados contra ZrO_2 apresentaram riscos em toda extensão de sua largura, sem sinais de microtrincamento na análise via MO, como mostra a Figura 67. Entretanto, perscrutação da superfície via AFM-MCF revela que riscamento pode estar associado a microfraturas de escala micro ou mesmo nanométricas (Figura 68a). A profundidade dos riscos da trilha de desgaste pode ser tão baixa quanto $16\ \text{nm}$ (Figura 68b).

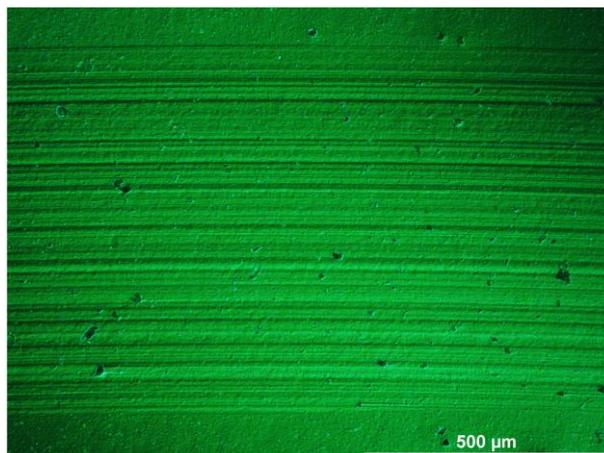


Figura 67. Morfologia da trilha de desgaste e da superfície original adjacente (polida) do disco de SiC, quando deslizado contra esfera de ZrO_2 , obtida via MO. Fonte: autor.

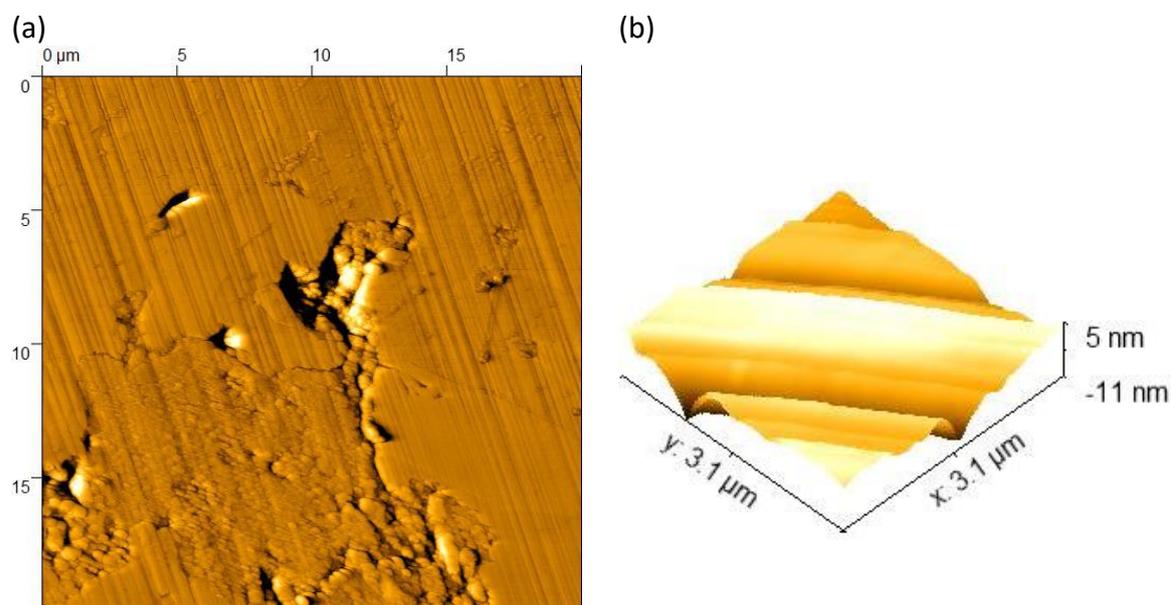


Figura 68. (a) Imagem de AFM-MCF da trilha de desgaste do disco de SiC quando deslizado contra ZrO_2 . (b) Topografia 3D de uma ampliação da região dos riscos de a. Fonte: autor.

4.4.2.4 SiO_2-SiO_2

Os gráficos da evolução do coeficiente de atrito e do volume desgastado para o par SiO_2-SiO_2 , mostrados na Figura 69, revelam que este par tribológico pode apresentar coeficiente de atrito em regime permanente na ordem dos centésimos, mesmo quando a taxa de desgaste é

pelo menos 50 vezes maior do que para os pares anteriores. Os resultados mostram que a taxa de desgaste inicial do sistema é bastante elevada e reduz drasticamente quando o sistema alcança o regime permanente.

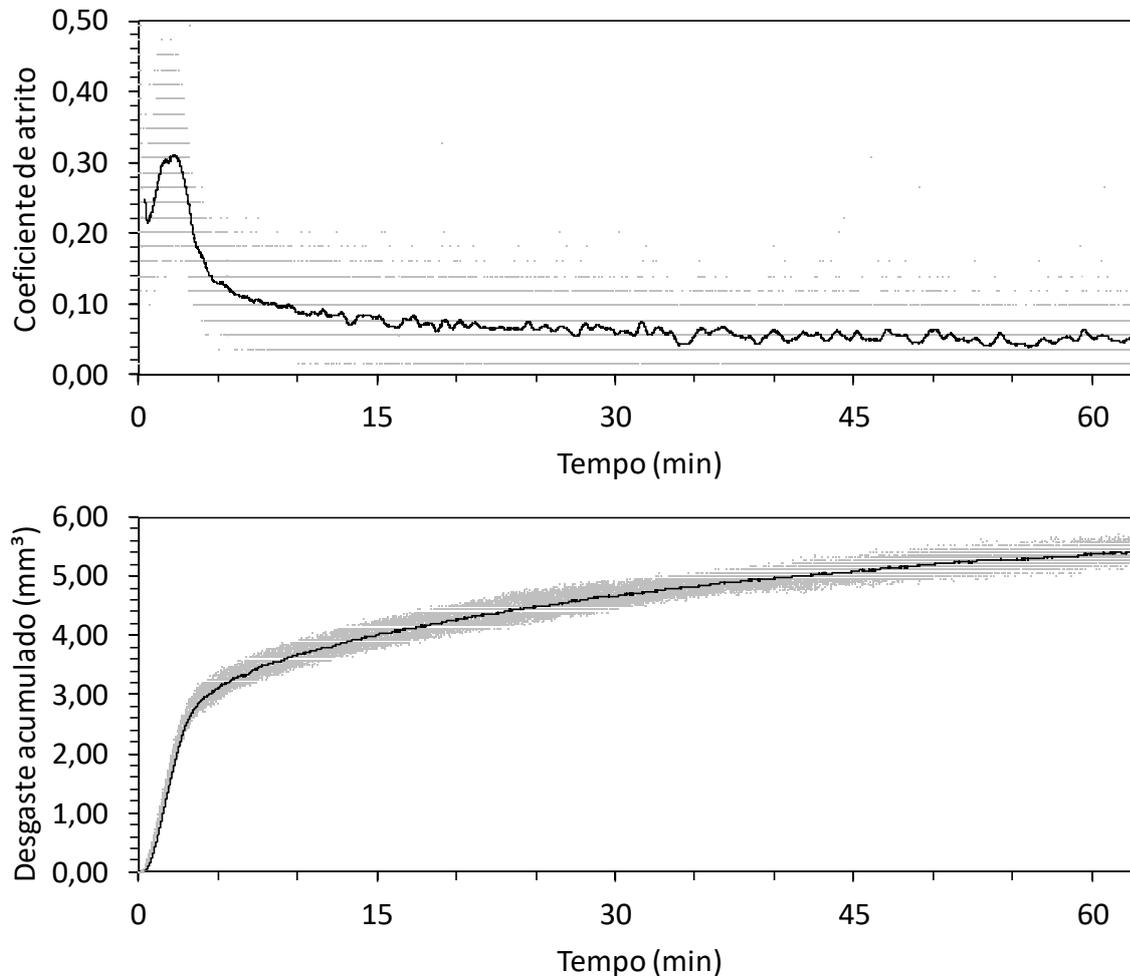


Figura 69. Coeficiente de atrito (acima) e desgaste acumulado da esfera (abaixo) em função do tempo total de ensaio o par tribológico SiO₂- SiO₂. Os inúmeros pontos cor cinza representam os dados não tratados e as linhas pretas correspondem aos dados tratados com um filtro de média móvel de 255 pontos. Fonte: autor.

Micrografias, obtidas via MO da calota de desgaste da esfera e da trilha de desgaste do disco (Figura 70), reforçam a evidência de que este par de materiais se desgastou muito mais que os demais. Além disso, as imagens mostram regiões escuras e claras. Na calota de desgaste da esfera, a borda exterior e a interior do contato (região superior e inferior da imagem, respectivamente) possuem uma proporção maior de regiões escuras, enquanto na trilha de desgaste do disco o contrário ocorre, sendo as regiões claras de formato mais alongado.

Análise de uma micrografia da trilha de desgaste em maior ampliação (Figura 71) permite concluir que as regiões claras são bastante polidas, enquanto as escuras correspondem a uma superfície com uma grande quantidade de microtrincas Hertzianas parciais, que se interceptam e resultam em remoção de material, expondo uma nova superfície de caráter rugoso.

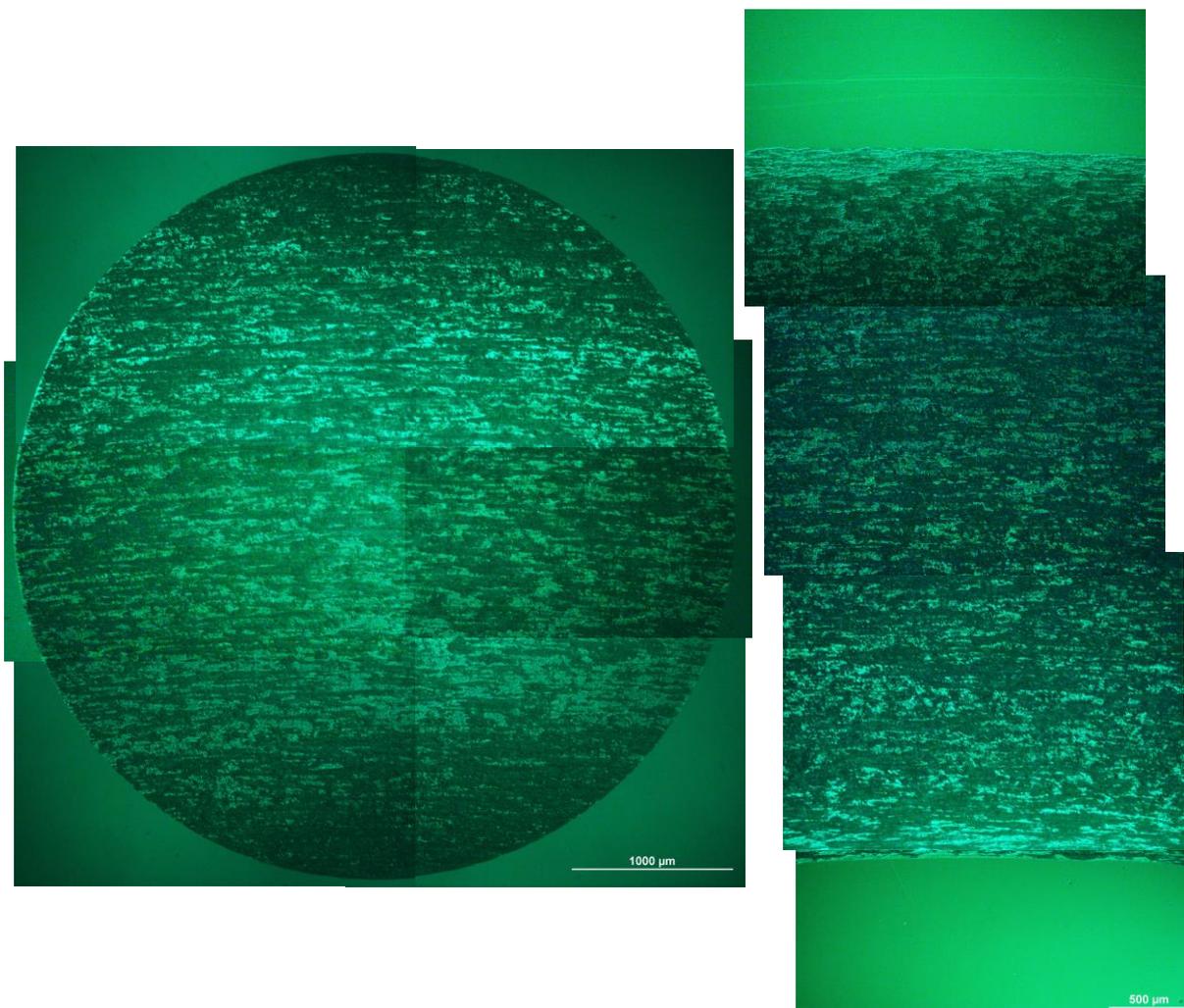


Figura 70. Micrografia da calota de desgaste gerada na esfera (esquerda) e da trilha de desgaste do disco (direita) para o par de $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$, analisada via MO. A borda de entrada de entrada do contato de cada calota da esfera é a da esquerda.

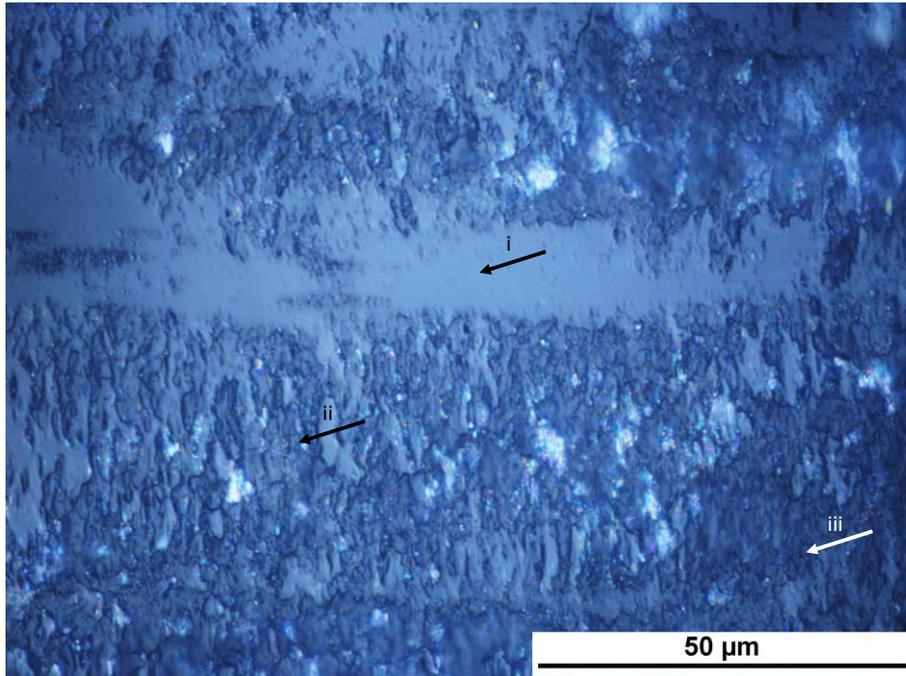


Figura 71. Micrografia de uma trilha de desgaste em um disco de quartzo fundido. O sentido de deslizamento da esfera é da direita para a esquerda. A seta “i” indica um platô liso, a “ii” região com inúmeras trincas hertzianas parciais e a “iii” região de onde foi removido material expondo uma superfície rugosa.

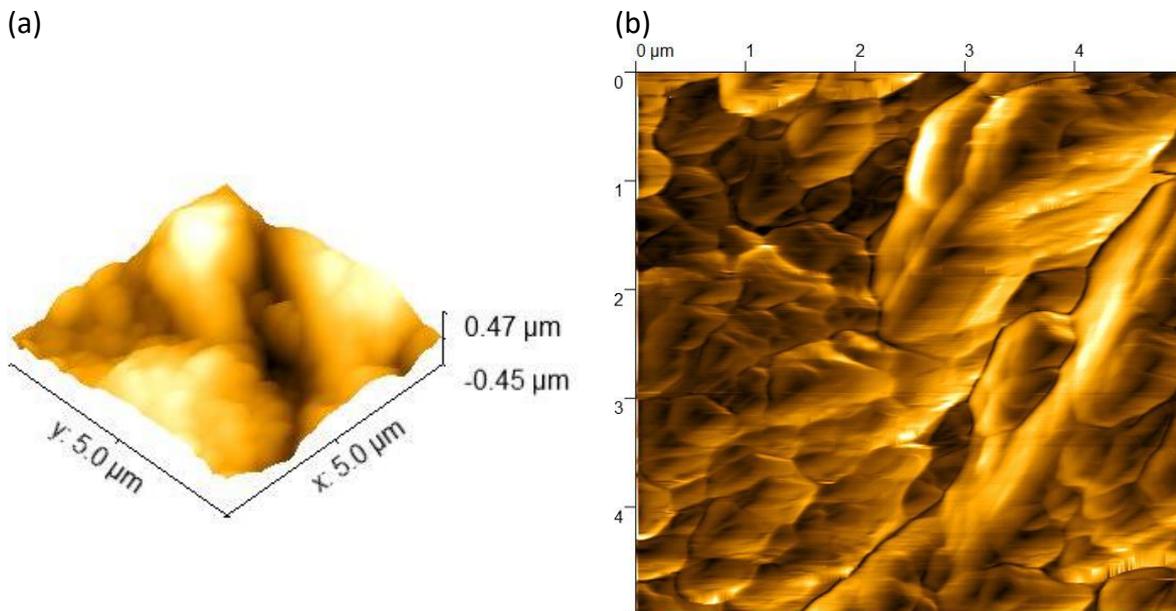


Figura 72. Imagens de AFM-MFD da superfície da esfera de SiO_2 deslizada contra SiO_2 . (a) Topografia 3D. (b) Derivada dos valores de a.

Topografia 3D da superfície desgastada da esfera, obtida via AFM-MFD e mostrada na Figura 72a, revela a alta rugosidade de superfície, mesmo nas menores escalas avaliadas. A projeção

desta topografia em uma imagem bidimensional, Figura 72b, sugere que as microtrincas formam uma rede tridimensional que surge na superfície e propaga-se subsuperficialmente, deixando aglomerados de material amorfo aptos a serem removidos na próxima passagem do contra-corpo.

A topografia original da superfície do disco, Figura 73a (via AFM-MFD), que contém alguns sulcos do processo de polimento é, também, significativamente alterada pelo processo de desgaste. A Figura 73b mostra a topografia da interface entre uma região lisa e uma rugosa na trilha de desgaste do disco. A região rugosa mantém estreita semelhança com a observada na superfície desgastada da esfera, enquanto a região lisa contém, também, microtrincas em processo de interceptação. A rede de microtrincas pode ser melhor visualizada na imagem gerada com a derivada dos valores da topografia 3D em cada ponto, Figura 73c.

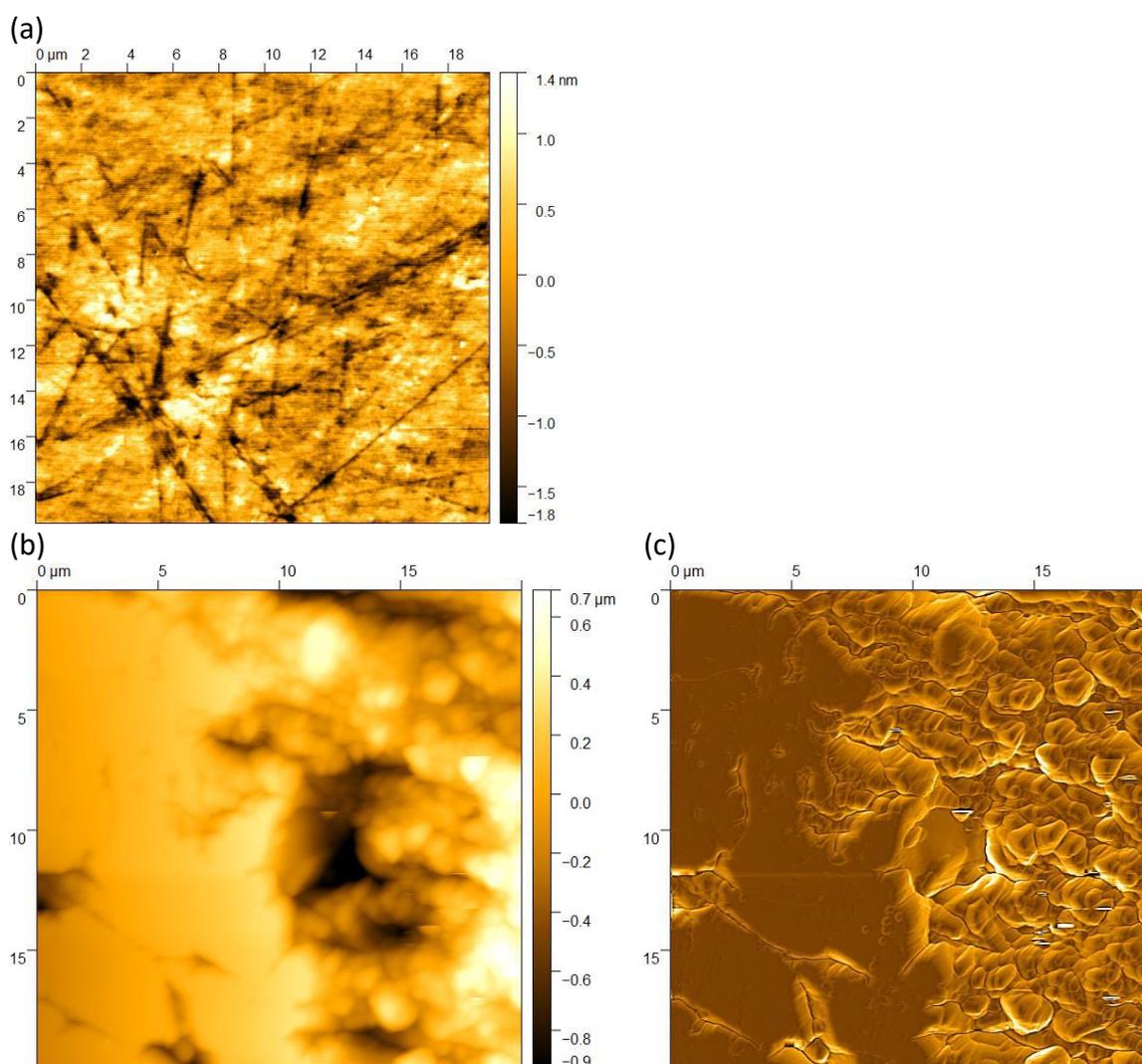


Figura 73. Imagens de AFM-MCF da superfície do disco de SiO₂ deslizado contra SiO₂. (a) Superfície polida. (b) Superfície desgastada. (c) Derivada dos valores de b.

4.4.2.5 Comparação do volume desgastado

O volume desgastado acumulado em cada uma das interrupções é mostrado para todos os pares tribológicos estudados na Figura 74. Os discos desgastam-se muito menos que seus respectivos contracorpos, independentemente do par, sendo a diferença de pelo menos duas ordens de grandeza. O par $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ foi o que mais se desgastou, sendo a diferença de duas a quatro ordens de grandeza. Dentre os pares com cerâmicos de alta tenacidade, a esfera do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ desgastou-se mais que as esferas dos outros dois pares, cerca de 10 vezes mais, em todas as interrupções. O desgaste do disco do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi maior que o do $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, mas estatisticamente igual que a do par $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$. A comparação entre os pares $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ revela que o desgaste das esferas é igual, exceto pelas duas últimas interrupções, onde a esfera do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ apresenta volume desgastado maior, enquanto que não há diferença significativa para o volume de desgaste do disco.

Diferentemente dos gráficos apresentados nas seções anteriores, onde o volume desgastado fora estimado a partir do deslocamento axial do tribossistema (método DA), o desgaste da esfera mostrado na Figura 74 foi estimado a partir do diâmetro da calota de desgaste medida via MO (método MO, Figura 74). Exceto para o caso do desgaste da esfera de SiO_2 , quando a estimativa por ambos os métodos foi semelhante, o valor obtido através do método DA foi sempre maior do que o estimado pelo método MO, sendo maior a diferença quanto menor o diâmetro da calota de desgaste. O método DA está sujeito a algumas fontes de erro: (i) mal alinhamento entre a trilha de desgaste o disco e a calota de desgaste da esfera formada anteriormente; (ii) flutuações no sinal devido às vibrações do tribossistema; entre outras. Quanto à primeira fonte de erro, a Figura 75 mostra que um mal alinhamento, talvez tão pequeno quanto 1° ou 2° , pode levar a uma diferença de altura (h), reduzida durante o *wear-in* até que as superfícies voltem a ficar conformes, que não corresponde à geometria modelada pelas Equações (22) e (23), o que resulta em uma superestimativa no volume desgastado da esfera. O desalinhamento das superfícies deve estar associado aos “saltos” observados nos gráficos de volume desgastado pelo método DA toda vez que um ensaio era reiniciado após uma interrupção, por exemplo, nos reinícios em 45 min, 145 min e 225 min da Figura 64. Espera-se que este erro seja tão maior quanto menor o diâmetro da calota de desgaste, uma vez que o pequeno volume desgastado estaria mais sensível ao

desalinhamento. Neste trabalho, foi considerado o método MO como mais confiável para estimativa do volume desgastado, apesar do método DA ter conferido valiosas informações *in situ* sobre a evolução do desgaste em função do tempo.

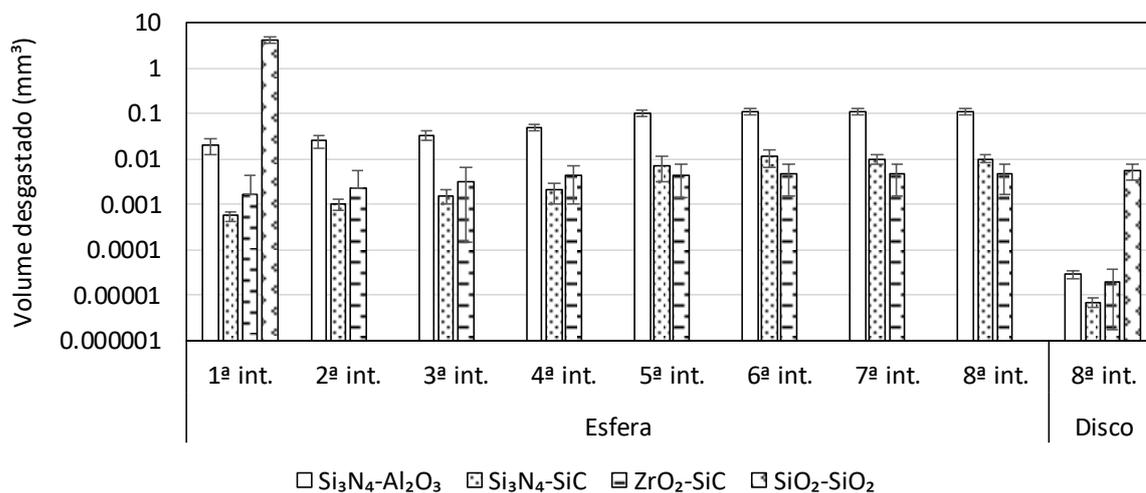


Figura 74. Volume desgastado acumulado da esfera em cada interrupção (int.) pelo método MO e para os discos na última interrupção. As barras de erro representam um intervalo de confiança de 95% para média de cada amostra.

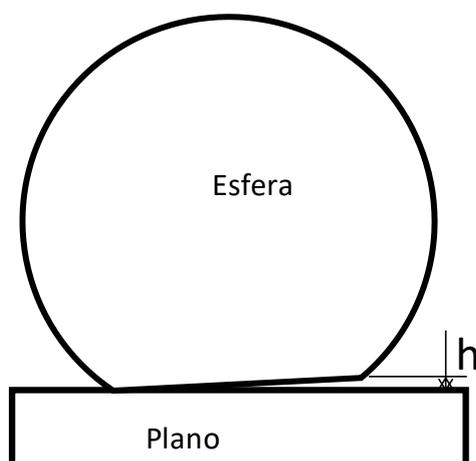


Figura 75. Esquema do desalinhamento das superfícies de desgaste durante à montagem resulta em uma diferença máxima de altura (h) entre as superfícies, que induz um erro na estimativa do volume desgastado da esfera pelo método DA.

4.4.2.6 Comparação da rugosidade superficial

Os valores médios dos parâmetros de rugosidade 3D das superfícies estudadas são apresentados na Tabela 12. A rugosidade Sq média das superfícies de esferas de Si_3N_4 e ZrO_2 desgastadas é muito baixa, $0,01 \mu m$ e $0,03 \mu m$, respectivamente. As superfícies desgastadas do Si_3N_4 têm distribuição de alturas que podem ser descritas por curvas Gaussianas, pois $Ssk \approx 0$ e $Sku \approx 3$. Os discos de Al_2O_3 são mais rugosos que os de SiC , tanto quando se compara Sq quanto os parâmetros funcionais Spk , Svk e Sk . Isto se deve a maior porosidade superficial deste material, conforme estudado no Capítulo 2. As superfícies dos discos constituem de platôs lisos e vales profundos, o que resulta em $Ssk < 0$ e $Sku > 3$, Spk baixo e Svk alto. A rugosidade dos platôs pode ser estimada por Spk , que de fato é baixa para o disco de Al_2O_3 , na ordem de $0,1 \mu m$, e muito baixa para os discos de SiC , menor que $0,02 \mu m$. De forma geral, na escala dos μm , o desgaste não causou alterações de grande magnitude nas superfícies dos discos de Al_2O_3 e SiC , apesar de haver uma tendência de as superfícies desgastadas serem mais polidas. As imagens de AFM mostradas nas seções anteriores ilustram que o fenômeno foi responsável por alterações mais significativas da superfície quando esta é analisada na escala dos nm.

O par SiO_2 - SiO_2 teve um comportamento diferente em relação aos demais pares estudados. A superfície original espelhada e transparente da esfera tornou-se completamente opaca na calota de desgaste, com Sq de $2,7 \mu m$. O mesmo ocorreu para os discos, quando Sq saltou de $0,01 \mu m$ para $5,23 \mu m$ como resultado do processo de desgaste. O valor de Ssk negativo e de Spk menor que Svk corrobora a constatação de que alguns platôs mais lisos são formados nas superfícies destes discos (Figura 71).

Tabela 12. Médias dos valores dos parâmetros de rugosidade avaliados em cada superfície*.

Tipo de parâmetro →		Amplitude			Funcional		Espacial	
Par	Superfície	Sq (μm)	Ssk	Sku	Spk (μm)	Svk (μm)	Sk (μm)	Sal (μm)
Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃	Esfera desgastada	0,01	0,0	3,0	0,01	0,01	0,02	5,2
	Disco polido	0,45	-5,1	44,7	0,14	0,92	0,27	12,3
	Disco desgastado	0,39	-5,9	55,3	0,11	0,80	0,16	9,2
Si ₃ N ₄ -SiC	Esfera desgastada	0,01	-0,5	3,2	0,01	0,01	0,02	32,2
	Disco polido	0,06	-10,7	230,1	0,01	0,07	0,04	14,7
	Disco desgastado	0,03	-3,2	56,7	0,01	0,03	0,03	12,1
ZrO ₂ -SiC	Esfera desgastada	0,03	-1,0	3,9	0,02	0,04	0,06	18,4
	Disco polido	0,09	-10,6	209,1	0,01	0,12	0,03	12,7
	Disco desgastado	0,02	-2,9	56,0	0,02	0,03	0,04	26,2
SiO ₂ -SiO ₂	Esfera desgastada	2,69	-0,1	4,2	2,14	2,18	5,07	3,9
	Disco polido	0,01	-0,1	3,5	0,01	0,01	0,02	3,9
	Disco desgastado	5,23	-1,2	5,0	1,44	6,39	10,65	7,9

*O intervalo de confiança de 95% de cada amostra é de 40 ± 18 % do valor observado.

4.4.2.7 Geometria do contato

Apesar de o contato macroscópico poder ser considerado como plano sobre plano, a realidade microscópica é diferente. Tanto a superfície de desgaste da esfera quanto a do disco possuem uma curvatura microscópica quando vistas em perfil. A Figura 76 e a Figura 77 mostram como dá-se o acoplamento geométrico das superfícies, em perfil da seção transversal através do centro da calota de desgaste da esfera, para os pares tribológicos Si₃N₄-Al₂O₃ e ZrO₂-SiC,

respectivamente, após o final de todas as etapas do ensaio. Observa-se, em ambos exemplos, que a largura da calota desgastada na esfera é maior que a largura da trilha de desgaste nos respectivos discos. É provável que haja uma outra região da trilha de desgaste onde a largura de ambos coincidam, o que explicaria a diferença observada. Além disso, o acoplamento geométrico permite concluir que algum contato é inevitável em ambos os casos pois, em nível de asperezas, existe clara incompatibilidade geométrica, qualquer que seja o deslocamento lateral aplicado para acomodar estes perfis.

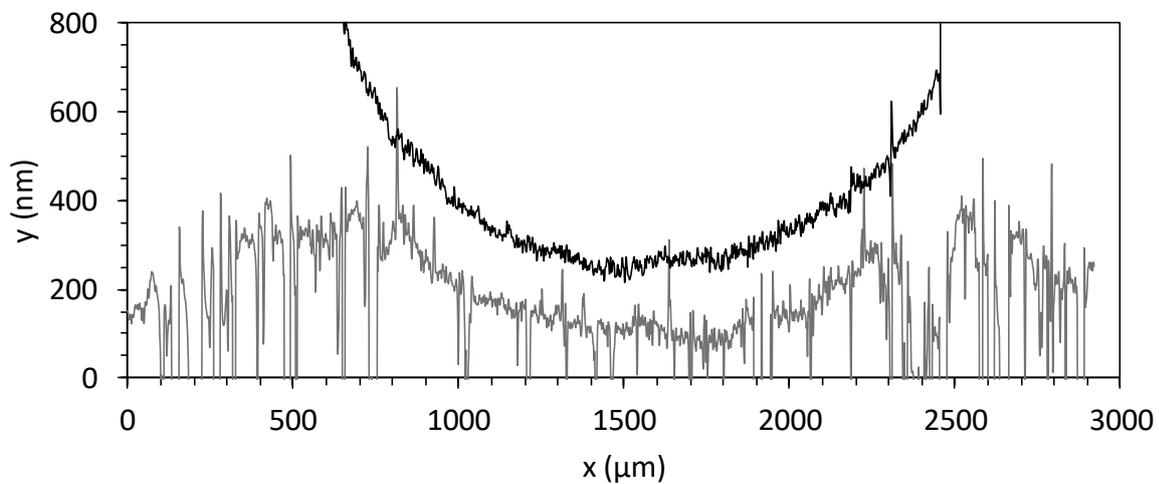


Figura 76. Geometria do contato para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ vista em seção transversal. A linha cinza é um perfil na trilha de desgaste no disco enquanto que a linha preta é a seção transversal pelo centro da calota de desgaste na esfera.

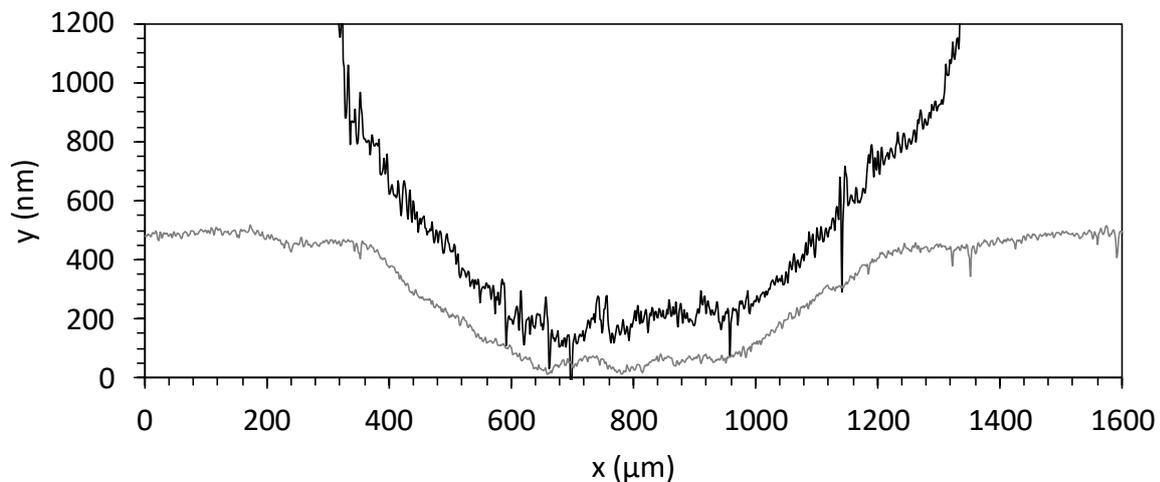


Figura 77. Geometria do contato para o par $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ vista em seção transversal. A linha cinza é um perfil na trilha de desgaste no disco enquanto que a linha preta é a seção transversal pelo centro da calota de desgaste na esfera.

A forma tridimensional da calota de desgaste de uma esfera de ZrO_2 deslizada contra SiC pode ser visualizada na Figura 78, mostrando que existe também uma curvatura na direção dos riscos na superfície (direção de deslizamento). Um perfil extraído na seção longitudinal de uma esfera de Si_3N_4 , deslizada contra Al_2O_3 , é mostrado na Figura 79 e revela que a borda de saída de contato (a da direita) tem uma maior inclinação em relação ao restante da calota.

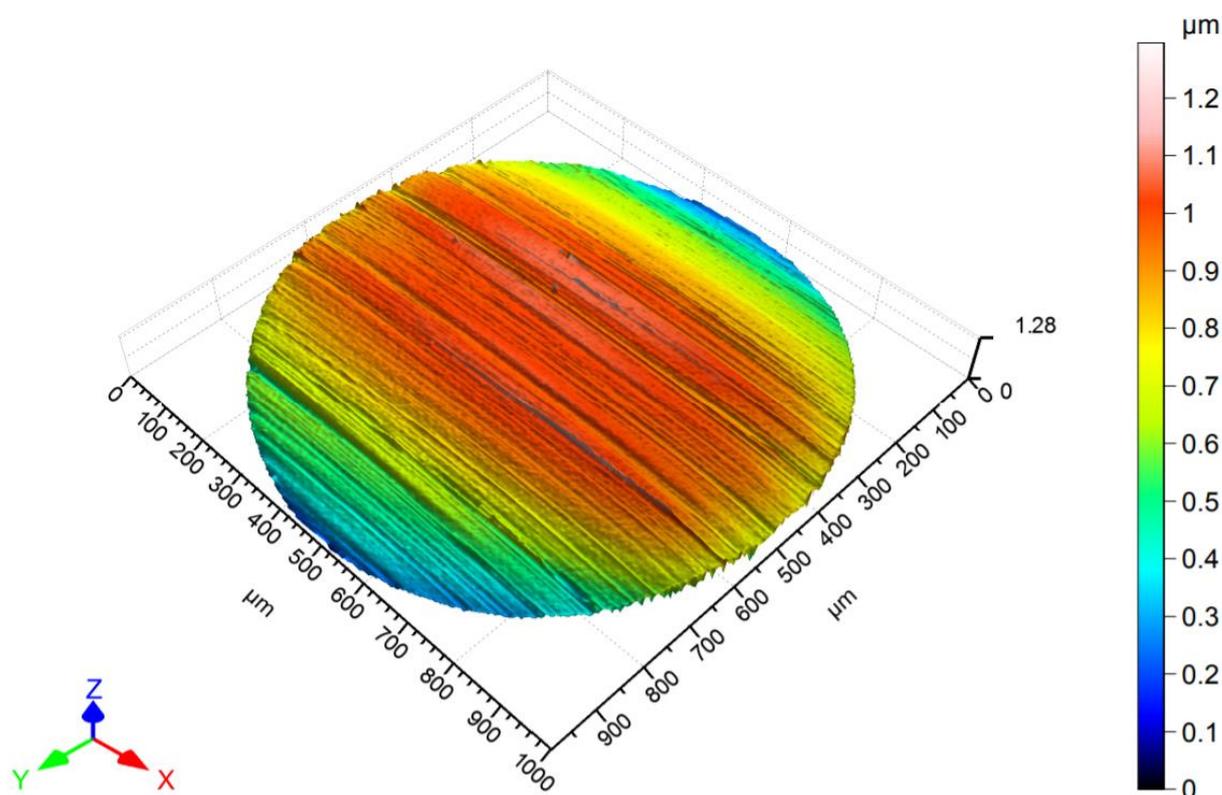


Figura 78. Vista tridimensional da calota de desgaste de uma esfera de ZrO_2 deslizada contra disco de SiC .

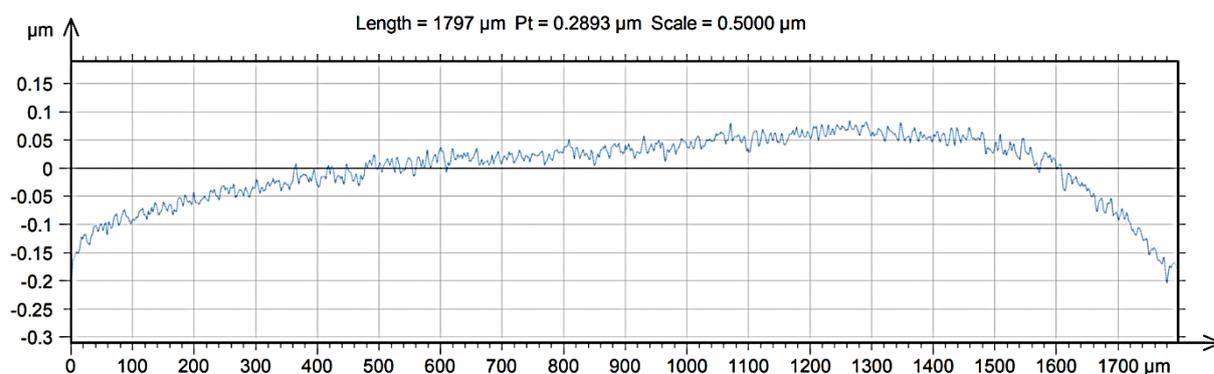


Figura 79. Perfil de rugosidade longitudinal através do centro da calota de desgaste de uma esfera de Si_3N_4 deslizada contra disco de Al_2O_3 . A borda de saída do contato é a da direita.

4.4.3 Curvas de Stribeck

As curvas do tipo Stribeck construídas com diferentes parâmetros de lubrificação são mostradas da Figura 80 até a Figura 85 e incluem os pontos de dados de todos os ensaios realizados. Na Figura 80 e Figura 81, os inúmeros pontos de dados representados por símbolos pequenos foram determinados pelo método com diâmetro constante e velocidade crescente (DCVC), enquanto que os pontos grandes foram determinados pelo método com diâmetro variável e velocidade decrescente (DVVD).

A Figura 80 apresenta a curva de Stribeck construída com o número de Hersey clássico, $\eta V/P_m$. Cada curva tem o formato clássico de uma curva de Stribeck, contemplando, a princípio, os três regimes de lubrificação: limítrofe, misto e hidrodinâmico. Além disso, é nítida a distinção entre as curvas para cada um dos pares tribológicos: a curva mais à esquerda e abaixo corresponde ao par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ (laranja), mais à direita e acima a curva para o par $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ (verde) e, por fim, a curva superior para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (azul). No canto superior direito do gráfico é representada esta curva em maior escala para incluir os pontos referentes ao par $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$, que estão muito mais à direita na abscissa. Existe também uma distinção clara entre os gráficos obtidos através dos métodos DCVC e DVVD, mas esta distinção não muda a ordem de cada par tribológico, em termos das posições da curva no gráfico. O par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ é o que apresenta superlubricidade em menores valores de $\eta V/P_m$ e, portanto, possui o melhor desempenho dos pares avaliados, seguido pelo par $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ e, em seguida, pelo par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. O fato de os pontos de dados não coincidirem sobre uma única curva mestre significa que outros parâmetros não considerados em $\eta V/P_m$ determinam os mecanismos de lubrificação.

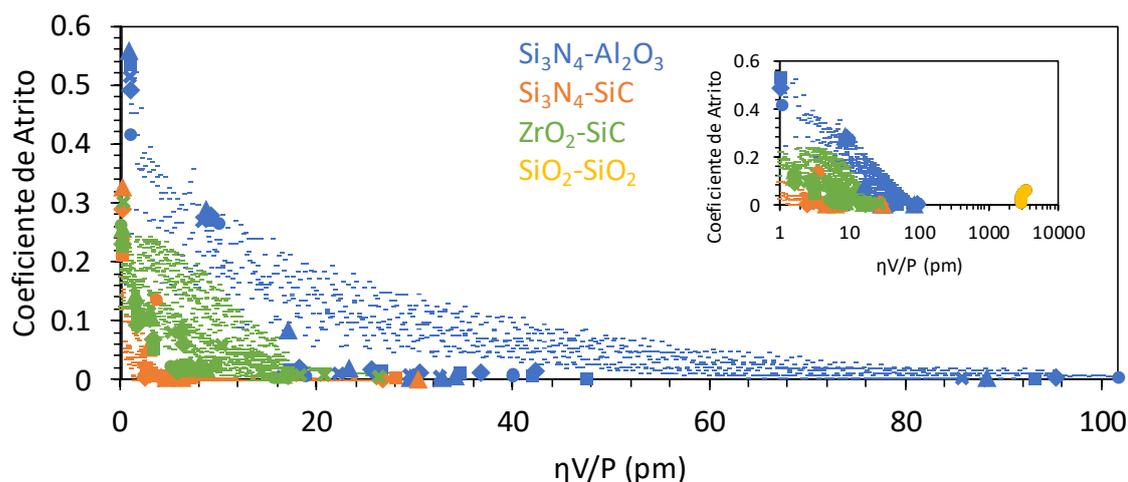


Figura 80. Curva de Stribeck utilizando o número de Hersey clássico. Pontos pequenos via método DCVC e pontos grandes via método DVVD. Fonte: autor.

As curvas construídas utilizando o parâmetro $\eta V/P_m D$ aproximam-se muito mais umas das outras, principalmente no regime de lubrificação supostamente hidrodinâmico ($\eta V/P_m D > 2,5 \times 10^8$), como mostra a Figura 81, o que sugere que mancais de diferentes tamanhos não devem ser comparados diretamente utilizando o número de Hersey clássico. As curvas obtidas via método DVVD coincidiram com o limite inferior das respectivas curvas obtidas pelo método DCVC. O parâmetro proposto $\eta V/P_m D$ tem a vantagem de ser adimensional e de ter sido derivado diretamente da solução da equação de Reynolds para um mancal unidimensional. Mesmo quando as curvas foram normalizadas pela dimensão do mancal, a classificação da performance dos pares tribológicos permaneceu a mesma em relação à curva anterior, tendo superlubricidade sido mantida em menores valores de $\eta V/P_m D$ para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Mais uma vez, os pontos de dados para par $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ situaram-se muito à direita no gráfico.

As curvas mostradas na Figura 82 foram construídas utilizando a Equação (29) para diferentes valores de K e preveem a contribuição hidrodinâmica para o coeficiente de atrito em função de $\eta V/P_m D$. Apesar do uso de valores que podem ser considerados extremos para a razão de convergência na construção destas curvas, exceto para o valor de $K = 1,55$, que representa o limite inferior (STACHOWIAK, 2000), a contribuição hidrodinâmica para o coeficiente de atrito é extremamente baixa.

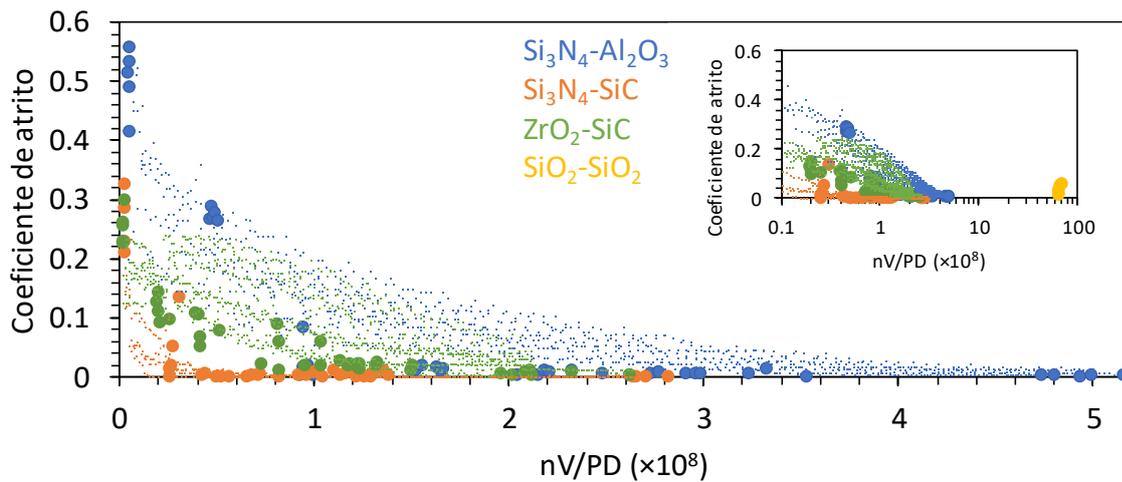


Figura 81. Curva do tipo Stribeck utilizando o parâmetro $\eta V/P_m D$. Pontos pequenos via método DCVC e pontos grandes via método DVVD.

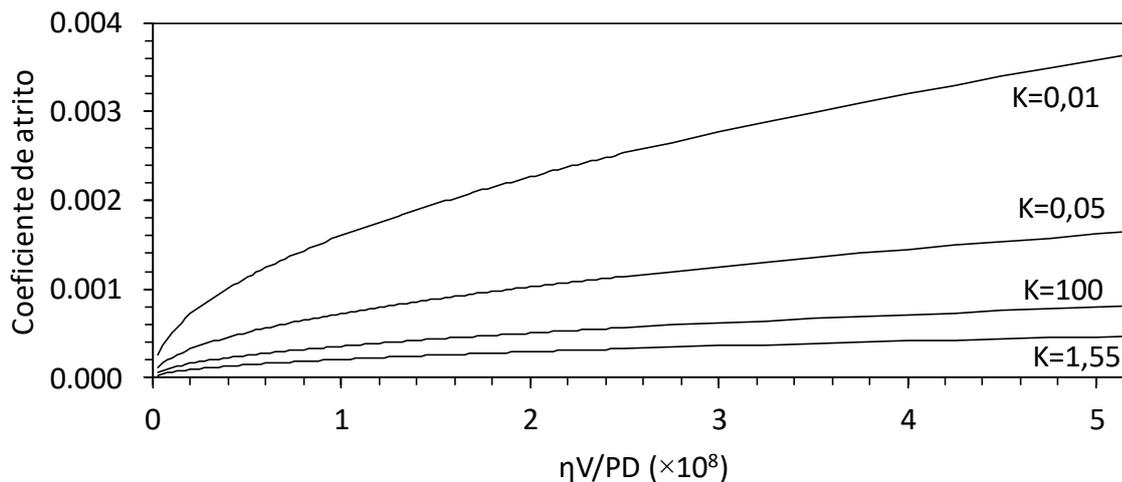


Figura 82. Curvas de Stribeck obtidas segundo modelo de mancal hidrodinâmico unidimensional em função do parâmetro $\eta V/P_m D$ para três diferentes valores de K.

As curvas do tipo Stribeck obtidas utilizando na abcissa o parâmetro de Emmens modificado, Figura 83, mostram que os pontos de dados para os pares ZrO_2-SiC e Si_3N_4-SiC praticamente coincidem sobre uma mesma curva mestre. Isso revela que a rugosidade Spk das superfícies destes dois pares é suficiente para explicar a diferença de performance observada nas curvas de Stribeck clássicas (Figura 80). Acredita-se que isto também se deve aos diâmetros similares observados para estes mancais. Uma vez que o par $Si_3N_4-Al_2O_3$ alcança superlubricidade com valores mais elevados do parâmetro Spk da superfície do disco, a curva fica deslocada à

esquerda em relação aos dois pares anteriores. Os pontos obtidos para o par $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$, neste caso, aparecem mais próximos à origem do gráfico do que os demais pares. Esta curva evidencia o fato de que coeficientes de atrito tão baixos (centesimais) foram obtidos com superfícies tão rugosas quanto as da SiO_2 desgastada.

A inclusão de parâmetro espacial de rugosidade, *Sal*, através do parâmetro de Felder modificado, Figura 84, não melhora significativamente o ajuste dos pontos a uma única curva mestre. Por sua vez, as curvas construídas com o parâmetro de Nogueira modificado, Figura 85, parecem coincidir melhor, pois incluem, além do efeito da rugosidade superficial, a consideração de que há deformações elásticas em nível de asperezas, pois a premissa é de que isto contribui para aumento da espessura mínima do filme hidrodinâmico.

Por fim, o gráfico da Figura 86 apresenta os pontos em uma curva do tipo Stribeck em função da razão λ , demonstrando a melhor concordância entre os pontos sobre uma curva mestre. Além disso, fronteiras entre os diferentes regimes de desgaste também são mostradas. A fronteira entre o regime misto e o hidrodinâmico foi definida em $\lambda = 4,2$, valor a partir do qual todos os valores de coeficiente de atrito ficaram abaixo da resolução da medida (0,004). A fronteira que define o regime limítrofe foi posicionada em $\lambda = 1,0$, pois este é o maior valor no qual não se observa superlubricidade para todos os pares estudados. Para fins de referência, as espessuras mínimas de filme calculadas varreram a faixa de 5 a 200 nm.

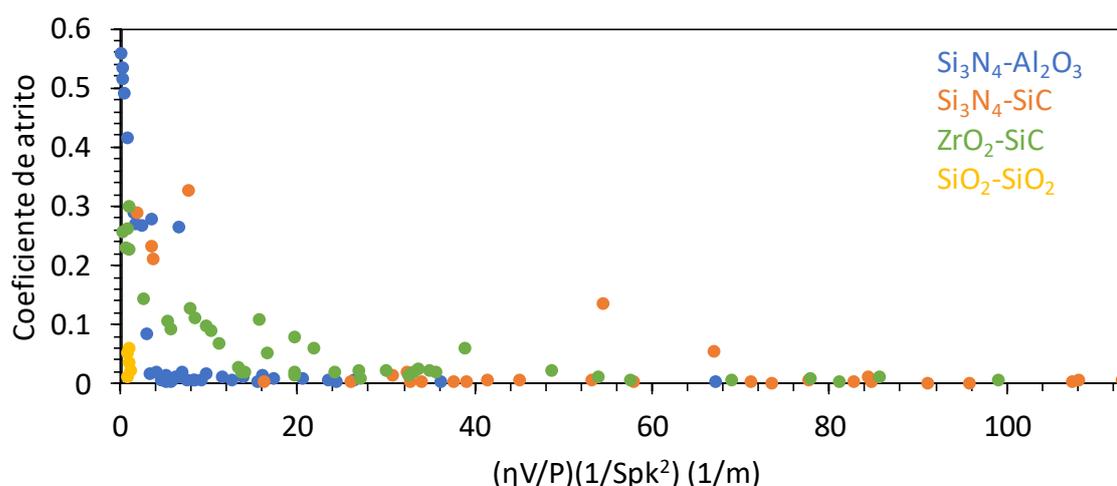


Figura 83. Curva do tipo Stribeck utilizando o parâmetro de Emmens modificado.

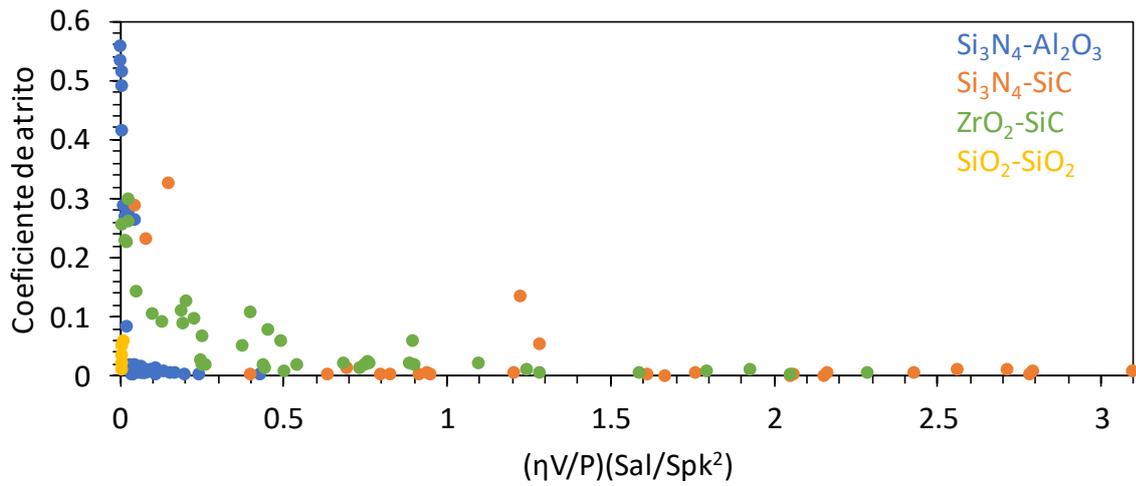


Figura 84. Curva do tipo Stribeck utilizando o parâmetro de Felder modificado.

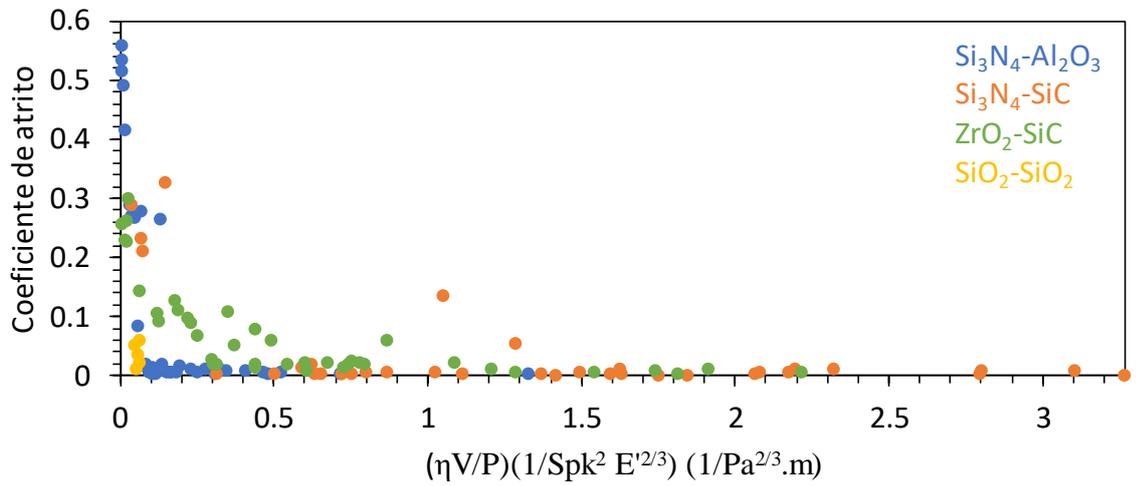


Figura 85. Curva do tipo Stribeck utilizando o parâmetro de Nogueira modificado.

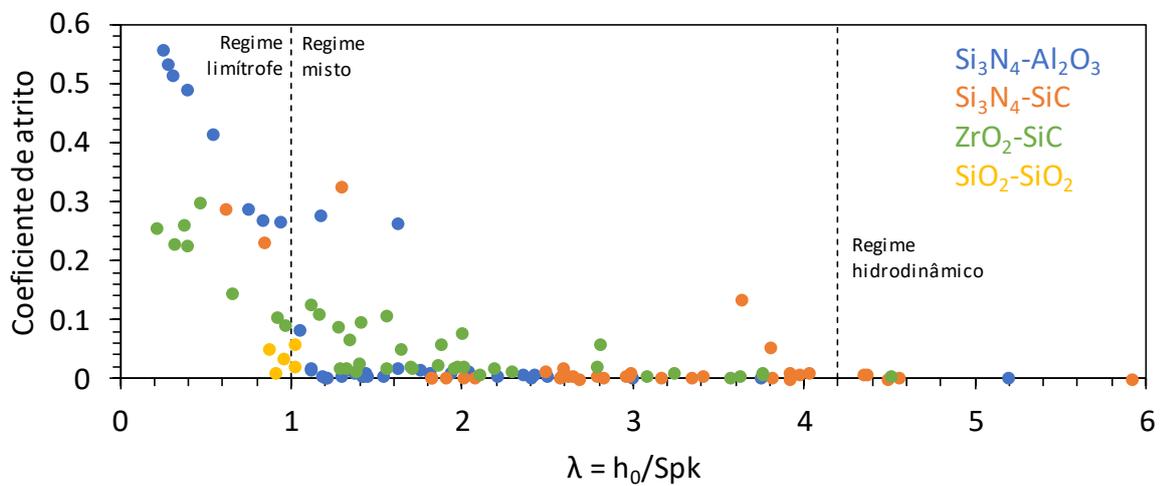


Figura 86. Curva do tipo Stribeck utilizando a razão λ (considerando $K=1,2$).

A qualidade do ajuste dos pontos experimentais a uma única curva mestre do tipo Stribeck foi avaliada estatisticamente através da magnitude do coeficiente de determinação (R^2), resultado do ajuste dos pontos a curvas do tipo $y = Ax^B$ (lei de potência) para cada um dos parâmetros de lubrificação avaliados. Leis de potência foram escolhidas porque estas curvas parecem corresponder, visualmente, à distribuição dos pontos observados nos gráficos mostrados ao longo desta seção. O resultado é resumido na Tabela 13, que confirma a descrição e comparação dos gráficos apresentados, por exemplo, que o melhor ajuste (maior R^2) foi observado ao utilizar o parâmetro λ .

Tabela 13. Qualidade do ajuste (R^2) dos pontos experimentais a uma lei de potência para cada parâmetro de lubrificação estudado.

Parâmetro	R^2
S	0,21
S_D	0,33
S_E	0,47
S_F	0,34
S_N	0,48
λ	0,54

4.4.4 Microscopia de força lateral

O resumo gráfico da força lateral medida com o AFM, para estudo do comportamento tribológico de camadas superficiais finas dos discos cerâmicos, é mostrado na Figura 87. Considerando a condição a “seco”, a força lateral é significativamente menor nas superfícies desgastadas que nas polidas (não desgastadas), tanto para o SiC quanto para a SiO₂. Observa-se, também, que a força lateral medida na trilha de desgaste do disco de Al₂O₃ é muito maior do que as medidas nas trilhas dos discos de SiC e SiO₂. Quanto à condição “úmido”, nota-se que as diferenças de força lateral desaparecem quando são comparadas as diversas superfícies e que as forças atingem o menor valor medido nos experimentos no MFL, o que denota a redução da magnitude da força de interação entre a ponta de Si e as superfícies devido à alteração de suas propriedades químicas superficiais.

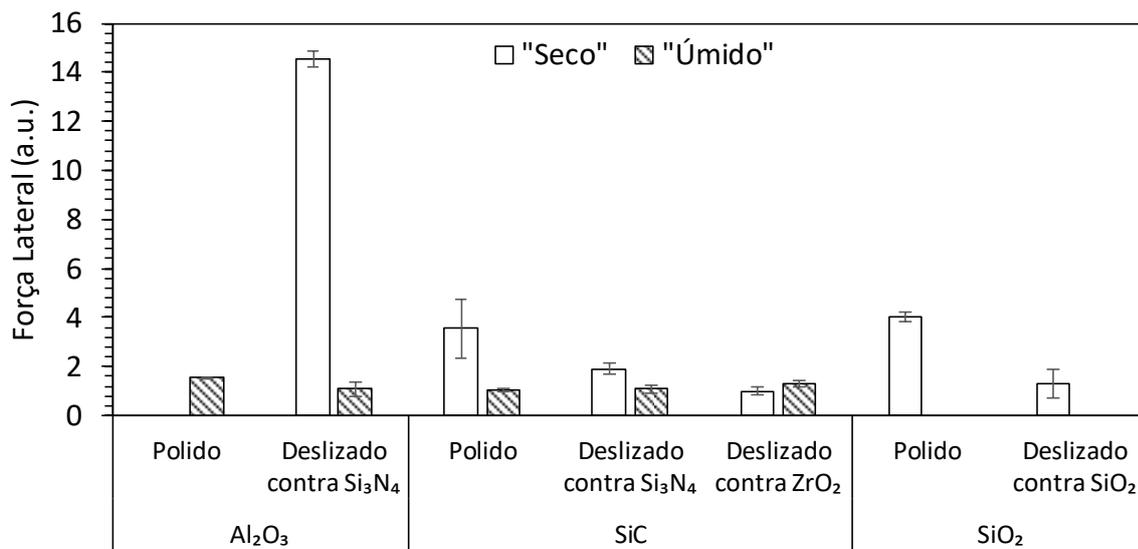


Figura 87. Força lateral medida via AFM-MFL nas superfícies de discos de Al₂O₃, SiC e SiO₂. Nota: por limitações experimentais, nem todas as condições puderam ser contempladas no estudo.

4.4.5 Microscopia Raman

Os resultados da caracterização via microscopia Raman das superfícies estão apresentados a seguir. A Figura 88 mostra os espectros para as esferas e discos do par Si₃N₄-Al₂O₃. Para a esfera de Si₃N₄, todas as bandas Raman identificadas têm correspondência com o espectro de referência deste material, exceto pela banda em 179 cm⁻¹, devido à falta de dados do espectro de referência nesta região de frequências. As bandas encontradas para os discos de Al₂O₃ têm correspondência com o espectro de referência, apesar de aparecerem em intensidades relativas diferentes, exceto por uma banda característica em 864 cm⁻¹. Esta banda também não corresponde a nenhum hidróxido de alumínio conhecido, mas coincide exatamente com a banda mais intensa do aluminossilicato hidratado chamado alofano (RRUFF ID R070188), cuja fórmula é Al₂O₃(SiO₂)_{1,3-2,0}·2,5-3,0H₂O, possui estrutura amorfa (PARFITT, 1990) e dureza Mohs entre 2 e 3 (MUSEU HEINZ EBERT, 2019).

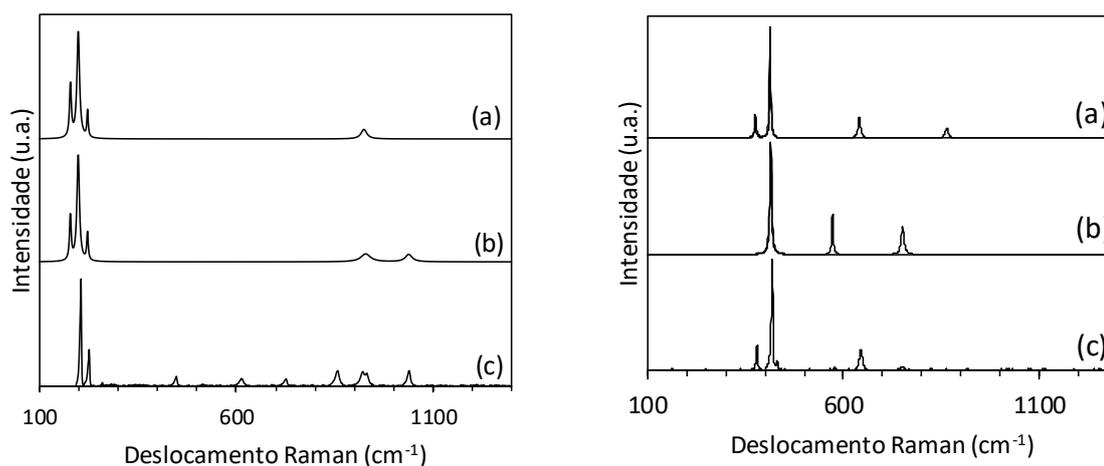


Figura 88. Espectros Raman obtidos das superfícies do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esquerda: (a) calota de desgaste da esfera de Si_3N_4 ; (b) região polida da mesma esfera; (c) espectro de referência do Si_3N_4 (RRUFF ID: R120129). Direita: (a) trilha de desgaste do disco de Al_2O_3 ; (b) superfície polida do mesmo disco; (c) espectro de referência da alumina (RRUFF ID: R040096).

Em relação ao par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, os espectros Raman das superfícies, desgastadas ou não, não apresentaram diferenças notáveis com os respectivos espectros de referência, como mostra a Figura 89. O mapeamento Raman de uma região da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 (Figura 90) encontrou um espectro com uma banda intensa na frequência de 515 cm^{-1} . Esta banda Raman corresponde a mais intensa da coesita, um polimorfo da SiO_2 que se forma sob altas pressões ($>2\text{ GPa}$) e temperaturas. O único espectro adquirido contendo esta banda é mostrado na Figura 90, bastante próxima a borda da calota, um ponto com concentração de tensão. A dureza da coesita é tão alta como a da sílica, cerca de 11 GPa de dureza vickers (KULIK et al., 2019). Esta banda em 515 cm^{-1} , contudo, também pode ser devido à vibração homogênea da ligação Si-Si, conforme reportado por Xu et al. (2017).

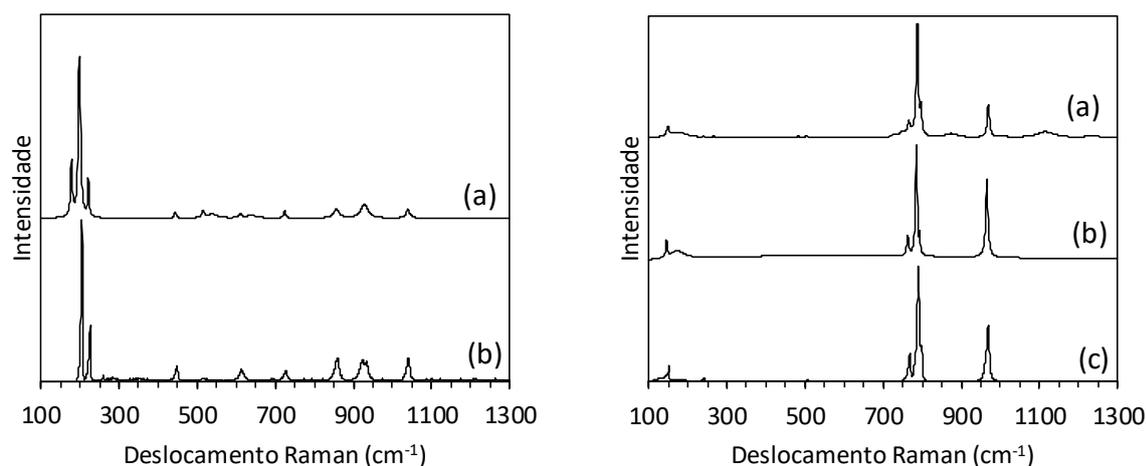


Figura 89. Espectros Raman obtidos das superfícies do par Si_3N_4 -SiC. Esquerda: (a) calota de desgaste da esfera de Si_3N_4 ; (b) espectro de referência do Si_3N_4 (RRUFF ID: R120129). Direita: (a) trilha de desgaste do disco de SiC; (b) superfície polida do mesmo disco; (c) espectro de referência do SiC (RRUFF ID: R150016).

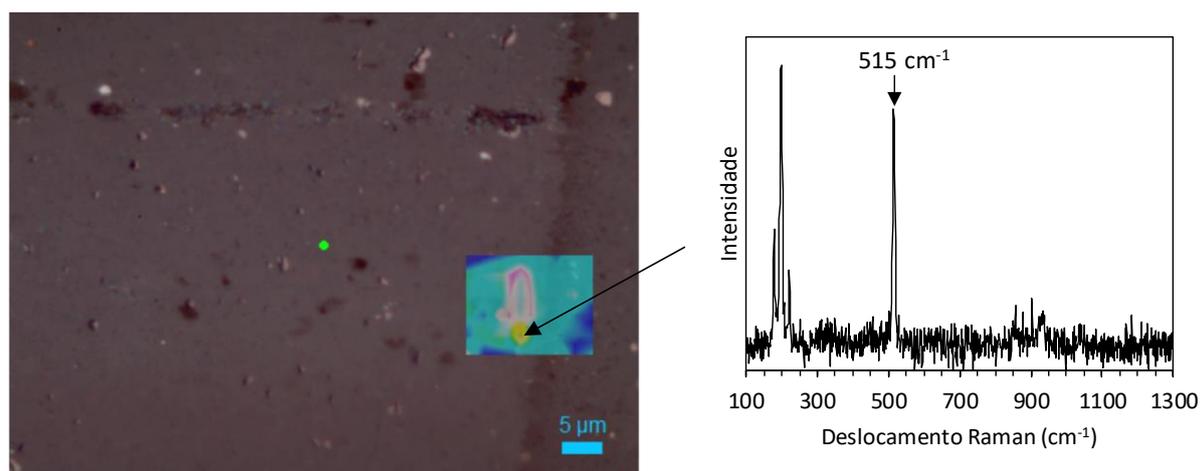


Figura 90. Micrografia óptica da superfície desgastada da esfera de Si_3N_4 deslizada contra SiC e região do mapa Raman (esquerda). O ponto indicado no mapa Raman apresentou o espectro mostrado no gráfico à direita, contendo uma banda Raman intensa em 515 cm^{-1} .

A Figura 91 mostra o espectro Raman da superfície da esfera de ZrO_2 desgastada contra SiC. A identificação das bandas no espectro foi realizada comparando-as com as bandas reportadas por Pezzotti e Porporati (2004), além dos espectros R060016 e R040142 da base de dados RRUFF. Duas bandas relativamente intensas não foram identificadas, apesar de terem sido investigados espectros de óxidos e hidróxidos de zircônio, além de silicatos contendo Zr. Já o disco de SiC deslizado contra ZrO_2 apresentou um espectro similar ao mostrado na Figura 89.

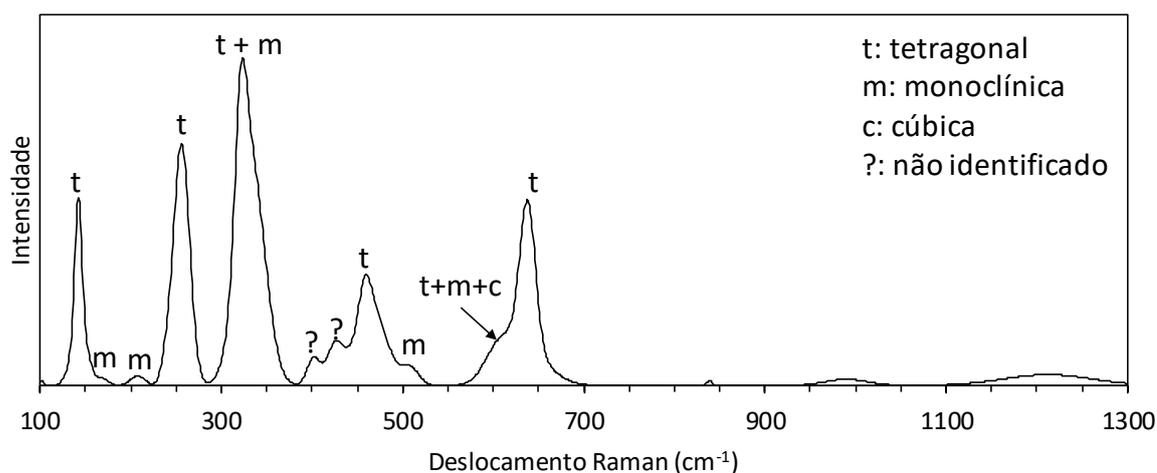


Figura 91. Espectro Raman da superfície desgastada de uma esfera de ZrO_2 deslizada contra SiC .

As bandas Raman características da esfera sílica fundida desgastada (a) e do disco quartzo fundido, desgastado (b) e polido (c), podem ser identificadas nos espectros mostrados na Figura 92. Segundo Little (2008), as bandas Raman deste material ocorrem em frequências de 440, 490, 605, 800 e 1060 cm^{-1} , resultado completamente replicado nos três espectros mostrados. Nenhuma diferença notável entre os três espectros foi detectada.

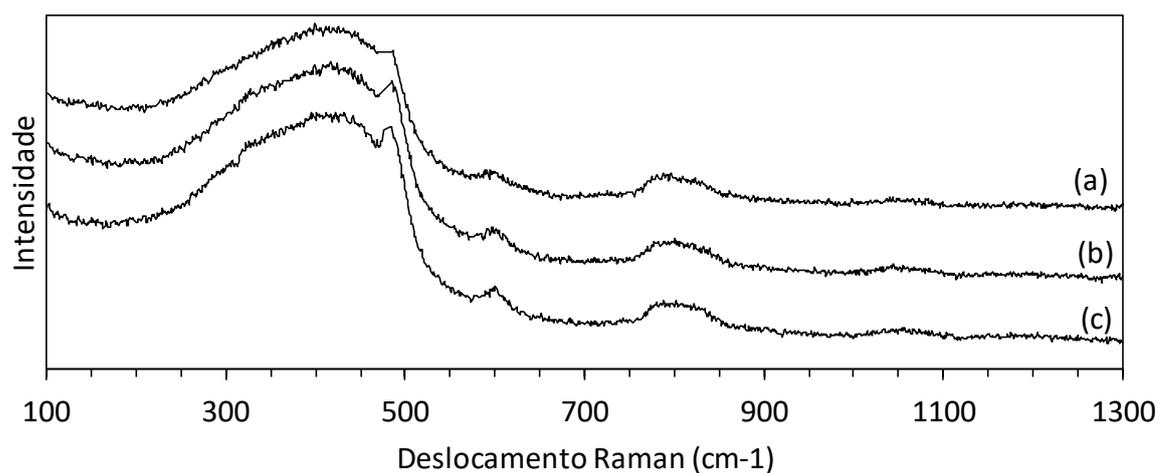


Figura 92. Espectro Raman das superfícies do par SiO_2 - SiO_2 . (a) Esfera desgastada; (b) Disco desgastado; (c) Disco polido.

4.5 DISCUSSÃO

Busca-se estabelecer o conjunto de fenômenos responsáveis pela obtenção de superlubricidade em cerâmicos no deslizamento lubrificado com água. Para tal, investigou-se os mecanismos de dissipação de energia e de modificação de características superficiais dos materiais, mapeando o comportamento destes mancais de deslizamento modelo através de curvas do tipo Stribeck, que contemplam diferentes regimes de lubrificação.

A caracterização dos materiais via difração de raios-X e refinamento Rietveld proveu uma identificação objetiva das amostras. As cerâmicas Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 e SiC , empregadas tipicamente em componentes tribológicos ou outras aplicações, podem ter estruturas cristalinas, composições químicas e microestruturas variadas. Uma vez que as amostras foram todas adquiridas comercialmente, muitas das informações da fabricação dos materiais, suas características e propriedades, eram uma incógnita. Portanto, destaca-se a importância desta caracterização no estabelecimento de uma correlação lógica com os resultados tribológicos. A técnica também confirmou o caráter amorfo das amostras de SiO_2 . Uma caracterização complementar destas amostras pode ser encontrada nos trabalhos de Strey (2015) e Vanelli (2019), onde foram determinadas densidade, dureza, tenacidade à fratura e características microestruturais.

Superlubricidade foi observada para três diferentes pares de materiais, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$. Existe uma velocidade mínima o suficiente, diferente para cada par, acima da qual superlubricidade é possível para diferentes pares cerâmicos deslizando em água. Ademais, existe acomodação das superfícies durante o *wear-in*: macroscopicamente, o contato inicialmente não conforme (esfera-plano) torna-se conforme (plano-plano), o que reduz significativamente a pressão média do contato. Por fim, também é necessário que superfícies muito lisas sejam formadas durante o *wear-in*, geralmente com Sq em torno de algumas dezenas de nm, no máximo. É consenso que estas três condicionantes, velocidade mínima, pressão média de contato reduzida e superfícies ultralisas, são necessárias para ocorrência de superlubricidade (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; XU; KATO, 2000.; RANI et al., 2004).

O que também parece consenso é que a origem do polimento das superfícies deva ser triboquímico (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; XU; KATO, 2000; RANI et al., 2004), o que é

corroborado neste trabalho para o caso da esfera de Si_3N_4 , haja visto que predomina uma superfície de desgaste sem riscos ou marcas visíveis na escala do tamanho do grão. Para o Si_3N_4 , o valor da rugosidade final da superfície é determinado pelas diferentes taxas de desgaste observadas entre grãos adjacentes. A cinética das reações triboquímicas depende, portanto, da orientação cristalográfica do grão. Estudos utilizando a técnica AFM relataram forte anisotropia de desgaste triboquímico do silício monocristalino deslizando contra microesferas de SiO_2 em água, resultado que não foi atribuído à anisotropia das propriedades mecânicas, mas, sim, às diferentes densidades atômicas planares e espaçamentos entre planos cristalográficos (XIAO et al., 2017).

Para os materiais ZrO_2 , Al_2O_3 e SiC , em contraste com o Si_3N_4 , um padrão de riscos muito fino, típico de sulcamento dúctil, parece ter predominado como mecanismo de polimento. A possibilidade de sinergia com mecanismos triboquímicos não deve ser excluída, uma vez que reações triboquímicas destes materiais, formando tribofilmes de hidróxidos, já foram relatadas (GEE, 1992; SASAKI, 1989). Demonstrou-se, também, que um certo grau de microtrincamento pode ser tolerado nas trilhas de desgaste de discos de SiC e ainda ser mantido um estado de superlubricidade. É muito provável que o microtrincamento tenha predominado nas etapas de ensaio com menor velocidade de deslizamento, onde também o atrito era maior, pois este é um mecanismo adicional de dissipação energética, ou mesmo ocorrido no início de cada running-in, quando o contato de asperezas é inevitável, uma vez que o sistema parte do repouso. No caso do SiO_2 , superlubricidade não foi alcançada, mas um atrito bastante baixo foi observado (menor que 0,1) mesmo com superfícies muito mais rugosas, constituídas de alguns poucos platôs lisos e, em maior proporção, de regiões onde microtrincamento ocorreu em abundância. He et al. (2014) e He et al. (2015) observaram que superfícies de vidros de sílica sofrem um desgaste triboquímico formando superfícies polidas, entretanto a carga normal aplicada ao contato era baixa (0,2 N).

A curva de Stribeck clássica (Figura 80) e corrigida pela dimensão do mancal (Figura 81) deixam claro a que o par com melhor performance é o Si_3N_4 - SiC , seguido pelo ZrO_2 - SiC , depois Si_3N_4 - Al_2O_3 e, por fim, o SiO_2 - SiO_2 , utilizando o critério de que superlubricidade é alcançada para menores valores das respectivas abcissas, o que pode ser interpretado como maior capacidade de carga do mancal. Recomenda-se o uso do parâmetro $\eta V/P_m D$ para comparação de mancais com diferentes dimensões, pois trata-se de um parâmetro

adimensional, característico do ponto de operação do mesmo, deduzido a partir da equação de Reynolds para lubrificação hidrodinâmica. Quando se compara mancais com dimensões iguais, o uso do parâmetro $\eta V/P_m$ é justificado.

O modo de operação do mancal, avaliado por dois métodos, DCVC e DVVD, não apresenta influência na ordem de performance destes mancais, mas apresentam diferenças entre si. A condição DCVC é mais desfavorável em relação à obtenção de superlubricidade, talvez porque a velocidade continuamente crescente faz com que o mancal opere em regime transiente, sem que o filme fluido esteja completamente estável.

A análise da curva de Stribeck construída através do modelo de mancal hidrodinâmico unidimensional (Figura 82) permite afirmar, com um bom fator de segurança, que a contribuição hidrodinâmica é menor que 0,002 para toda a faixa de valores $\eta V/P_m D$ encontrados para os mancais cerâmicos aqui estudados, o que é menor que a resolução da medida de μ , cujo valor é de 0,004. Assim, se for válido o modelo hidrodinâmico clássico, que não considera a geometria real (neste caso, um mancal plano circular), aumento de viscosidade do fluido em canais confinados, o efeito da rugosidade na lubrificação ou mesmo fenômenos de cavitação, conclui-se que coeficientes de atrito medidos maiores que o limiar proposto de 0,002 obrigatoriamente têm uma parcela de contribuição limítrofe, ou seja, do contato de asperezas.

As demais curvas do tipo Stribeck servem como ferramenta para entender quais os parâmetros afetam o fenômeno de lubrificação em seus diferentes regimes, contendo parâmetros não inclusos no modelo de Reynolds para lubrificação hidrodinâmica. A amplitude da rugosidade dos picos superficiais do mancal (Spk) mostrou-se fundamental para aproximar todos os pontos experimentais de uma curva mestre, o que sugere que a rugosidade é importante na determinação do comportamento de um mancal. Isto é especialmente verificado quando a superfície tem amplitude de rugosidade da ordem de até cinco vezes a espessura mínima do filme hidrodinâmico (PATIR; CHENG, 1979). A influência da rugosidade no fenômeno de lubrificação em vários regimes foi verificada inúmeras vezes, tanto através modelos quanto de experimentos (JENG, 1990; LUNDBERG, 1995; ANDHARIA; GUPTA; DEHERI, 2001; LARSSON, 2009; LITWIN, 2011).

A escolha de Spk como medida da amplitude de rugosidade do parâmetro de Emmens tem uma razão fisicamente plausível, pois este é o parâmetro de rugosidade 3D que determina a

altura dos picos acima do núcleo da topografia superficial, extraído da curva de Abbot-Firestone. O núcleo da topografia é entendido como a fração de área da superfície que deve suportar a carga imposta ao contato. Qualquer pico acima deste núcleo, portanto, entraria em contato com a superfície oposta e prejudicaria o estabelecimento de um filme hidrodinâmico, sendo esta a razão do Spk estar no denominador dos vários parâmetros de lubrificação aqui abordados. Lundberg (1995) reportou que a velocidade limite para transição de um regime hidrodinâmico para misto é melhor explicado através de parâmetros bidimensionais de amplitude máxima (R_{max} e R_t) e não de altura de picos (R_p). O autor, no entanto, utilizou parâmetros de amplitude em relação à linha média da superfície, o que não necessariamente significa que tem alguma funcionalidade em termos de lubrificação.

Os poros superficiais das cerâmicas deste estudo, principalmente presentes nos discos, poderiam atuar como pequenos reservatórios de lubrificante, apesar de poderem estar reduzindo a capacidade de carga do mancal devido à diminuição da fração de área no núcleo de rugosidade da superfície. Dependendo das condições, a topografia das superfícies também pode contribuir para aumento de capacidade de carga de mancais hidrodinâmicos através de mecanismos de cavitação. O fenômeno de cavitação afeta a geração de pressão hidrodinâmica em nível de asperezas, provocando um aumento líquido na capacidade de carga do mancal (WANG et al., 2003). O aumento da capacidade de carga de mancais de SiC lubrificadas com água foi verificado através da texturização a laser das superfícies cerâmicas com um padrão de microcavidades circulares (WANG; KATO; ADACHI, 2004). Não se sabe até que ponto os poros superficiais podem estar aumentando ou diminuindo a capacidade de carga dos mancais deste estudo.

O parâmetro de Felder modificado, que leva em conta a distribuição espacial das alturas da topografia para descrever uma curva do tipo Stribeck, baseia-se na premissa física de quanto de acréscimo de pressão hidrodinâmica, devido à existência de pequenos reservatórios de lubrificante na superfície, estaria ocorrendo (FELDER; SAMPER, 1994). Isto relaciona-se com o fenômeno de cavitação, no sentido de que se forma uma geometria convergente-divergente em cada pequeno reservatório, onde a cavitação ocorre na região divergente, ou seja, quando o fluido sai de uma zona confinada (superfícies próximas) e aproxima-se de um reservatório (superfícies mais distantes) (SHEN; KHONSARI, 2013). Entretanto, o uso do parâmetro de Felder modificado não trouxe melhorias significativas, em termos de ajuste dos pontos

experimentais ao longo de uma única curva mestre, em relação ao parâmetro de Emmens modificado. A princípio, isso descartaria a possibilidade de que algum efeito de cavitação esteja contribuindo de forma significativa para a geração de pressão hidrodinâmica, o que estenderia o regime hidrodinâmico na curva de Stribeck. O efeito oposto pode então estar ocorrendo, isto é, o fato do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ter uma pior performance pode estar associada à diminuição da capacidade de carga do mancal devido a presença dos poros superficiais. É provável que haja uma competição entre estes dois fatores na determinação da capacidade de carga dos mancais.

Quando a pressão de contato em nível de asperezas é alta o suficiente, mesmo em materiais cerâmicos, deformações elásticas podem ser significativas, contribuindo para aumento da espessura do filme lubrificante. Quanto mais rígido o contato, menor a contribuição para o aumento da espessura do filme. Jahanmir, Ozmen e Ives (2004) propuseram que a superlubricidade de $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ em água está associada com a deformação elástica microscópica das asperezas de suas superfícies duras cobertas por filmes óxidos hidrogenados. O parâmetro de Nogueira modificado considerada então o efeito desta deformação elástica através do módulo de Young reduzido (E'), cujo expoente de $2/3$ vem da equação de Hertz da mecânica do contato, mas não altera de forma muito significativa o ajuste a uma única curva de Stribeck em relação às duas anteriores. Isso sugere que a deformação elástica das asperezas não deve ter um efeito tão pronunciado em relação aos mecanismos de lubrificação atuantes. Não foi considerada a presença ou propriedades de filmes macios nas superfícies, o que poderia alterar estas conclusões.

A curva do tipo Stribeck construída em função da razão λ pode ser considerada a que melhor agrupou os pontos de dados em torno de uma única curva mestre. O princípio físico que norteou a escolha deste parâmetro foi a de que o coeficiente de atrito depende da separação mínima das duas superfícies em relação à amplitude da rugosidade. No regime hidrodinâmico idealmente existe uma separação completa das superfícies, enquanto que no regime misto algum contato de asperezas torna-se inevitável, ao passo que no regime limítrofe a contribuição hidrodinâmica para a capacidade de carga do mancal passa a ser desprezível. Em função deste melhor ajuste, a partir de um modelo extremamente simplificado, mostra-se, portanto, que o caminho para uma explicação unificada dos mecanismos de lubrificação de

cerâmicas deslizando em água deve passar por uma correta estimativa da espessura do filme lubrificante nos vários regimes.

Novamente, optou-se pelo uso do parâmetro Spk no cálculo de λ , pelos mesmos motivos explicados anteriormente, em detrimento do parâmetro Rq que é usualmente utilizado. De um ponto de vista estatístico, o uso do parâmetro Rq para o cálculo de λ faz sentido apenas para superfícies que tenham distribuições gaussianas das amplitudes, de forma que o critério $\lambda > 3$, geralmente adotado para definir o regime hidrodinâmico (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017), resulta em uma fração de apenas 0,3% de alturas da superfície em contato com a superfície oposta (a faixa de $\pm 3Rq$ significa cerca de 99,7% da curva gaussiana). Diferentes distribuições de probabilidades resultariam em diferentes critérios para a transição de regimes de lubrificação em função de λ . As superfícies cerâmicas aqui estudadas, em sua maioria, têm distribuição de amplitudes não gaussianas, com $Sku > 3$ e $Ssk < 0$.

Acredita-se que uma melhoria do modelo para a região hidrodinâmica da curva de Stribeck deva considerar uma macrogeometria mais realista do contato. Propõe-se, para trabalhos futuros, a inclusão do efeito da correta geometria do mancal em um modelo 2D considerando o fluxo de lubrificante no sentido transversal ao deslizamento, já que se trata de um mancal circular (a calota de desgaste da esfera) deslizando contra o disco. Além disso, o desgaste não resulta em superfícies perfeitamente planas, mas com certa curvatura tanto no sentido transversal como longitudinal ao deslizamento, mudança de forma que pode ser intensificada pela deformação elástica de origem mecânica ou térmica afetando a geração de pressão hidrodinâmica (CHARITOPOULOS; FILLON; PAPADOPOULOS, 2018).

A partir da divisão dos regimes de lubrificação proposta na Figura 86, partindo do pressuposto de qualquer alteração no valor médio do coeficiente de atrito superior à resolução da medida (0,004) significa que algum contato de asperezas ocorreu, conclui-se que a superlubricidade ocorre em cerâmicas deslizando em água sob regime de lubrificação misto ou hidrodinâmico, dependendo das condições operacionais do mancal. Para estes tribossistemas, o coeficiente de atrito e a capacidade de carga no regime de lubrificação misto são muitas vezes modelados com uma parcela de contribuição hidrodinâmica e outra parcela de contribuição limítrofe, por exemplo, Xu e Kato (2000) e Jordi, Iliev e Fischer (2004). Entretanto, Robbe-Valloire e Progre (2012) argumentam que no regime de lubrificação misto, dependendo da distribuição estatística da topografia das superfícies e condições operacionais, cada aspereza em uma dada

superfície pode operar em um dos cinco possíveis mecanismos de lubrificação: hidrodinâmico piezoviscoso, elasto-hidrodinâmico, elástico, elasto-plástico e plástico, sendo que, no máximo, quatro destes podem ocorrer simultaneamente na mesma superfície. Logo, uma descrição geral e compreensiva do regime de lubrificação misto deve considerar estes diferentes fenômenos, o que está fora do escopo deste trabalho.

Retornando à constatação experimental de que deve haver uma velocidade mínima para que superlubricidade ocorra, fica evidente que não é possível estabelecer o fenômeno, considerando os tribossistemas estudados, sob regime de lubrificação puramente limítrofe. Entretanto, no regime misto deve existir uma parcela importante da contribuição limítrofe. Neste aspecto, ressalta-se que o par tribológico que apresentou menor coeficiente de atrito em regime de lubrificação limítrofe, de acordo com a Figura 86, foi o $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$, mesmo quando microtrincamento generalizado esteve presente nas superfícies desgastadas. De fato, Xu e Kato (2000) ressaltaram que a superfície da sílica amorfa hidratada possui baixa resistência ao cisalhamento, devido às fracas forças intermoleculares das ligações de hidrogênio que formam com a água adsorvida em sua superfície. Zhuravlev (2000) descreve a importância crítica da hidroxilação das superfícies de sílica que determinam suas propriedades. Possíveis modelos para lubrificação limítrofe da superfície da sílica amorfa hidratada em água devem levar em conta tal fenômeno como premissa básica. Tanto o Si_3N_4 quanto o SiC podem formar $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ através de reações triboquímicas com a água, conforme discutido anteriormente, o que torna o conhecimento da química superficial da sílica amorfa hidratada importante também para entender a superlubricidade destes materiais.

Os experimentos realizados com o AFM mostraram que o condicionamento prévio das superfícies através de sua imersão em água e subsequente secagem com N_2 é capaz de atenuar significativamente a força lateral durante o deslizamento de uma ponta de Si contra as diferentes superfícies cerâmicas. O condicionamento com água poderia aumentar a umidade próxima à superfície, induzindo a formação de um menisco de água entre a ponta e a superfície, o que afetaria os resultados de força lateral. Forças capilares, no entanto, têm natureza predominantemente atrativa e aumentariam a força normal e, por consequência, a força lateral medida (PINER; MIRKIN, 1997). O efeito observado foi o contrário para todas as medidas: redução na força lateral, o que descarta a possibilidade de que forças capilares pudessem mascarar os resultados.

A redução relativa da força lateral entre a ponta de Si e as superfícies cerâmicas estudadas é atribuída à hidroxilação destas superfícies pela água, resultando no rompimento de ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas presentes na superfície e as moléculas de água presentes nas interfaces. Além da hidroxilação das superfícies da sílica amorfa, discutida anteriormente, superfícies da Al_2O_3 e ZrO_2 também formam grupos hidroxilas em suas superfícies quando interagem com a água (HASS et al., 1998; ISKANDAROVA et al., 2003). Pode-se esperar uma diferença significativa de interação da água com as diferentes superfícies hidroxiladas e, portanto, nas propriedades de lubrificação limítrofe. Por exemplo, Morimoto, Nagao e Imai (1971) verificaram que a densidade de grupos hidroxilas formados nas superfícies da Al_2O_3 em água em temperatura ambiente é de $0,19/\text{Å}^2$, muito maior do que no SiO_2 que é de $0,03/\text{Å}^2$. Redfern, Grimes e Rawllings (2001) descobriram que o grau de hidroxilação da superfície da zircônia tetragonal em água depende do plano cristalográfico do material, sendo de, no máximo, $0,06/\text{Å}^2$ no plano (100) e de $0,03/\text{Å}^2$ no plano (110), enquanto o plano (101) não forma hidroxilas. As diferentes distâncias das ligações OH com a superfície também deve ter alguma importância significativa na lubrificação limítrofe.

A microscopia Raman, utilizada para verificar se houve alteração química ou estrutural através da formação de novos compostos nas superfícies desgastadas, de forma geral, não foi capaz de detectar qualquer alteração em relação à superfície original polida. Duas exceções são, entretanto, dignas de nota: (i) uma banda Raman pouco intensa na superfície desgastada da Al_2O_3 que possivelmente corresponde ao alofano, um aluminossilicato amorfo hidratado de baixa dureza e que reúne os elementos químicos presentes no tribossistema; (ii) uma banda correspondente à coesita, polimorfo cristalino da sílica formado sob altas pressões e temperaturas moderadas. No caso (i), é possível que o alofano confira alguma característica de lubrificação limítrofe no contato uma vez que possui baixa dureza. Entretanto, não foram encontrados estudos do comportamento tribológico do alofano que deem suporte a esta afirmativa. Já no caso (ii), é improvável que a coesita colabore significativamente formando um tribofilme no contato, porque a banda característica foi detectada em um ponto isolado da superfície. Polimorfos cristalinos da sílica foram encontrados no deslizamento em água do SiC (PRESSER et al., 2009).

Uma das considerações que deve ser feita a respeito da microscopia Raman é que o volume de interação do feixe de laser com a superfície do material sendo avaliado depende das

propriedades ópticas do material, além do comprimento de onda do laser e abertura numérica da lente objetiva, entre outros fatores. Presser et al. (2009) determinaram experimentalmente que 99% do sinal Raman parte de um volume de interação que vai da superfície até uma profundidade de 20 μm a 50 μm no caso da zircônia, o que inviabiliza a detecção de filmes finos nanométricos formados na superfície. Presser et al. (2008) relataram que a técnica de microscopia Raman detectou apenas o sinal médio proveniente da matriz cerâmica de SiC ao tentar analisar tribofilmes menores que 100 nm em espessura, que foram medidos via FIB-TEM (feixe de íons focalizado e microscopia eletrônica de transmissão). Portanto, a ausência de evidência não é evidência da ausência da formação de tribofilmes nas superfícies desgastadas dos cerâmicos estudados.

Gates e Hsu (2004) não foram capazes de detectar alterações significativas da composição química em superfícies desgastadas de Si_3N_4 e SiC que apresentaram superlubricidade em água, em relação às respectivas superfícies polidas, através da análise de perfis químicos de profundidade através da espectroscopia Auger, uma técnica que pode alcançar resolução de profundidade subnanométrica (VICKERMAN; GILMORE, 2011). Por outro lado, apesar de terem identificado tribofilmes amorfos com até 75 nm de espessura em superfícies do SiC deslizado contra si mesmo em água, através da técnica FIB-TEM, Presser et al. (2009) não observaram superlubricidade para estes tribopares. Assim, parece não ser necessário que ocorra a formação de tribofilmes amorfos aderidos às superfícies de desgaste para que ocorra superlubricidade no SiC.

Em suma, embora vários autores destaquem a importância de tribofilmes de sílica amorfa hidratada para a superlubricidade de tribossistemas dos materiais Si_3N_4 e SiC sob regime de lubrificação misto, continua não havendo evidência experimental direta e inequívoca dos mesmos ou de suas propriedades. Faz-se necessário desenvolver ou empregar novas técnicas de caracterização existentes, com resolução na ordem dos nm, para verificar, ou não, a correlação entre tribofilmes amorfos e superlubricidade.

4.6 CONCLUSÕES DESTE CAPÍTULO

Regimes e mecanismos de lubrificação no deslizamento de cerâmicos lubrificadas com água foram investigados através da análise de curvas do tipo Stribeck e alterações superficiais. As principais conclusões foram:

- O desgaste promove redução da pressão de contato média, através da alteração da geometria do contato de não conforme para conforme e aumento progressivo da área de contato e, também, da pressão de contato em nível de asperezas, através de polimento *in situ*. O polimento pode ter origem predominantemente triboquímica (Si_3N_4) ou predominantemente mecânica, através de sulcamento dúctil (SiC , Al_2O_3 e ZrO_2). A redução da pressão média e local e a obtenção de superfícies lisas são condicionantes para a superlubricidade;
- Curvas do tipo Stribeck, construídas com diferentes parâmetros de lubrificação, revelaram que o melhor ajuste a uma única curva mestre foi obtido através do emprego da razão λ , pois esta leva em conta a relação entre a espessura do filme e a rugosidade da superfície. Sugere-se que o estudo do comportamento de mancais de deslizamento cerâmicos lubrificadas com água deva seguir esta diretriz;
- O mancal hidrodinâmico com melhor desempenho, em termos de apresentar superlubricidade com maior capacidade de carga, é o $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, em seguida $\text{ZrO}_2\text{-SiC}$, depois $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, por fim, $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$. A maior razão λ , observada em solicitações maiores do mancal (maior pressão e menor velocidade), é o que melhor explica as diferentes desempenhos, logo, este parâmetro pode ser considerado um fator mais relevante do que, inclusive, a resistência ao cisalhamento do contato entre asperezas (mecanismo de lubrificação limítrofe) quanto à explicação do comportamento destes mancais;
- Superlubricidade ($\mu < 0,01$) não pode ser explicada unicamente pela geração de pressão hidrodinâmica em toda faixa de condições experimentais avaliadas, pois o modelo de lubrificação hidrodinâmica estimou que a contribuição do coeficiente de atrito, devido às forças viscosas desenvolvidas no fluido, deve ser menor que 0,002, o que está abaixo da resolução da medida nos experimentos;

- O par $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ foi o que apresentou o menor atrito no regime de lubrificação limítrofe, o que também deve estar associado com sua química superficial favorável em água. Sugere-se o uso do material SiO_2 como modelo para estudo da contribuição limítrofe no fenômeno de superlubricidade de Si_3N_4 e SiC em água;
- Evidência direta de tribofilmes formados nas superfícies não foi encontrada através de microscopia Raman, microscopia óptica ou AFM. A técnica AFM-MFL indicou, entretanto, que a hidroxilação de superfícies cerâmicas, mesmo fora das trilhas de desgaste, diminui a força de atrito no deslizamento em nanoescala.

4.7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS SOBRE REGIMES E MECANISMOS DE LUBRIFICAÇÃO NO DESLIZAMENTO DE CERÂMICOS LUBRIFICADOS COM ÁGUA

- Implementação das soluções analíticas ou numéricas para comparação das características de mancais cerâmicos lubrificados com água incluindo efeito da rugosidade;
- Desenvolvimento de um modelo de lubrificação limítrofe a partir de primeiros princípios considerando as interações entre os grupos hidroxilas das superfícies de cerâmicos em água;
- Desenvolvimento de um modelo de lubrificação mista a partir dos modelos anteriores, além da inclusão de efeitos de deformação elástica e plástica em nível de asperezas;
- Caracterizar quimicamente superfícies de desgaste de cerâmicos deslizados em água através de técnicas capazes de detectar compostos com resolução nm ou sub-nm, pois parece ser esta a escala das alterações composicionais relevantes. Técnicas candidatas são: espectroscopia Auger, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão;
- Investigar o comportamento tribológico do par $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ em menores cargas normais, de forma a evitar o aparecimento de microtrincas e favorecer reações triboquímicas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A superlubricidade de cerâmicos deslizando sob lubrificação com água foi perscrutada em diferentes abordagens: otimização da qualidade superficial de materiais cerâmicos, através do processo de polimento (Capítulo 2), determinação de condições de operação onde ocorre regime de desgaste moderado através de desenvolvimento de mapas de severidade de contato (Capítulo 3) e construção de curvas de Stribeck e investigação das propriedades superficiais (Capítulo 4). As principais realizações ou conclusões obtidas foram:

- Melhor acabamento superficial foi obtido para discos de SiC em relação a discos de Al_2O_3 ou ZTA em todas as condições avaliadas no processo de polimento, devido à ocorrência de mecanismos triboquímicos neste material em sinergia com a ação mecânica provocada pelas partículas abrasivas, tornando-o um candidato ideal para a fabricação de mancais de deslizamento cerâmicos;
- O mapa de desgaste que incorpora transições tribológicas em função da distância de deslizamento, aplicabilidade para tribopares dissimilares e inclusão do papel do ambiente na remoção de calor da interface mostrou que a combinação de contrapartes cerâmicos tribologicamente compatíveis, com alta difusividade térmica, estende a faixa de condições de operação de mancais de deslizamento cerâmicos;
- Curvas do tipo Stribeck demonstraram que superlubricidade pode ocorrer tanto em regime puramente hidrodinâmico quanto no misto, dependendo dos parâmetros operacionais empregados. A razão λ é o parâmetro que melhor ajustou os pontos experimentais a uma única curva de Stribeck, o que significa que suas premissas físicas são capazes de explicar uma boa parte dos fenômenos, principalmente nos dois regimes de lubrificação mencionados;
- As condições necessárias para a ocorrência de superlubricidade em mancais cerâmicos deslizando em água podem ser estabelecidas como:
 - Obtenção de superfícies conformes, planas e ultralisas através polimento triboquímico ou mecânico *in situ*, estabelecendo pressão de contato média e em nível de asperezas pequena o suficiente;
 - Ocorrência de *wear-in* no regime de desgaste moderado;

- Estabelecimento de um filme hidrodinâmico fino que contribua para a sustentação de carga do mancal (superlubricidade não ocorre em regime de lubrificação puramente limítrofe), após uma velocidade mínima de operação do mancal ser alcançada;
- Formação de superfícies hidroxiladas em água. Especula-se que a densidade de grupos hidroxilas e a distância da ligação OH com a superfície deva estar intimamente relacionada com a resistência ao cisalhamento do contato deslizante no regime de lubrificação limítrofe.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, Koshi; KATO, Koji; CHEN, Ning. Wear map of ceramics. **Wear**, v. 203, p. 291-301, 1997.
- ALILAT, Nacim; BAÏRI, Abderrahmane; LARAQI, Najib. Three-dimensional calculation of temperature in a rotating disk subjected to an eccentric circular heat source and surface cooling. **Numerical heat transfer, Part A**, v. 46, n. 2, p. 167-180, 2004.
- ANDERSSON, P. J. A. P. et al. Influence of topography on the running-in of water-lubricated silicon carbide journal bearings. **Wear**, v. 201, n. 1-2, p. 1-9, 1996.
- ANDERSSON, Peter. Water-lubricated pin-on-disc tests with ceramics. **Wear**, v. 154, n. 1, p. 37-47, 1992.
- ANDERSSON, Peter; LINTULA, Pekka. Load-carrying capability of water-lubricated ceramic journal bearings. **Tribology International**, v. 27, n. 5, p. 315-321, 1994.
- ANDHARIA, P. I.; GUPTA, J. L.; DEHERI, G. M. Effect of surface roughness on hydrodynamic lubrication of slider bearings. **Tribology transactions**, v. 44, n. 2, p. 291-297, 2001.;
- ASHBY, M. F.; ABULAWI, J.; KONG, H. S. Temperature maps for frictional heating in dry sliding. **Tribology Transactions**, v. 34, n. 4, p. 577-587, 1991.
- ASTM International. ASTM G99, Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. **Annual Book of ASTM Standards**, 2017.
- ATLAS COPCO. **Oil-free air compressors**. Disponível em: <<https://www.atlascopco.com/en-uk/compressors/products/air-compressor/oil-free-air-compressors>>. Acesso em: 07 set. 2018.
- BALARINI, R. et al. The influence of initial roughness and circular axial run-out on friction and wear behavior of Si₃N₄-Al₂O₃ sliding in water. **Tribology International**, v. 101, p. 226-233, 2016.
- BALARINI, R. et al. The influence of initial roughness and circular axial run-out on friction and wear behavior of Si₃N₄-Al₂O₃ sliding in water. **Tribology International**, v. 101, p. 226-233, 2016.

BARYLSKI, Adam. Optimization of kinematic parameters in single-sided lapping. **Mechanik**, v. 10, 2007.

BELO, Y. D. et al. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 633-639, 2013.

BERMAN, Diana et al. Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation. **Science**, v. 348, n. 6239, p. 1118-1122, 2015.

BIFANO, Thomas G.; DOW, Thomas A.; SCATTERGOOD, Ronald O. Ductile-regime grinding: a new technology for machining brittle materials. **Journal of engineering for industry**, v. 113, n. 2, p. 184-189, 1991.

BLAU, Peter J. How common is the steady-state? The implications of wear transitions for materials selection and design. **Wear**, v. 332, p. 1120-1128, 2015.

BLAU, Peter J. **Friction science and technology: from concepts to applications**. CRC press, 2008.

BUTT, Hans-Jürgen; KAPPL, Michael. **Surface and interfacial forces**. John Wiley & Sons, 2010.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic materials: science and engineering**. Springer Science & Business Media, 2007.

CERAMCO CERAMICS. **A Color Theory for High Purity Aluminum Oxide (Al₂O₃, A96, A998, High Alumina)**. Disponível em: http://www.ceramcoceramics.com/tech_blog/2017/05/15/a-color-theory-for-high-purity-aluminum-oxide-al2o3-a96-a998-high-alumina/. Acesso em: 07 de nov. de 2019.

CHANG, Ying et al. Theoretical calculation and analysis of ZrO₂ spherical nanometer powders. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 2, n. 1, p. 21-25, 2013.

CHARITOPOULOS, Anstassios; FILLON, Michel; PAPADOPOULOS, Christos I. Numerical investigation of parallel and quasi-parallel slider bearings operating under ThermoElastoHydroDynamic (TEHD) regime. **Tribology International**, 2018.

CHEN, Ming; KATO, Koji; ADACHI, Koshi. Friction and wear of self-mated SiC and Si₃N₄ sliding in water. **Wear**, v. 250, n. 1-12, p. 246-255, 2001.

CHEN, Ming; KATO, Koji; ADACHI, Koshi. 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, n. 3, p. 129-135, 2002.

CHINN, Richard E. **Ceramography: preparation and analysis of ceramic microstructures**. ASM International, 2002.

COORSTEK. **Ceramic Properties Standard**. Disponível em: <https://psec.uchicago.edu/ceramics/CoorsTek%208510-1042_Ceramic_Material_Properties.pdf>. Acesso em: 07 de novembro de 2019.

Cristallography Open Database. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acesso em: 07 de nov. de 2019.

DAI, Jianbo et al. Experimental investigation on materials removal mechanism during grinding silicon carbide ceramics with single diamond grain. **Precision Engineering**, v. 51, p. 271-279, 2018.

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

DE OLIVEIRA, Roberto Pereira 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.;

DEHAHA COMPRESSOR. **Oil-free water-lubricated air compressor**. Disponível em: <<http://www.shdhh.com/en/index.php?case=archive&act=show&aid=45>>. Acesso em: 07 set. 2018.

DENAIR. **Water-lubricated oil-free air compressor**. Disponível em: <http://www.denair.net/oil-free_air_compressor/water-lubricated_oil-free_air_compressor.html>. Acesso em: 07 set. 2018.

DENG, M. et al. Superlubricity between sapphire and ptfе achieved by acid. **Proceedings of the STLE/ASME International Joint Tribology Conference**, Las vegas, 2016.

DROZDOV, Yu N.; NADEIN, V. A.; SAVINOVA, T. M. Predicting the frictional wear rate of industrial ceramics. **Russian Engineering Research**, v. 28, n. 6, p. 554-558, 2008.

EMMENS, W. C. The influence of surface roughness on friction. In: **International Conference on Controlling Sheet Metal Forming Processes, Michigan**. 1988. p. 63-70.

ERDEMIR, Ali; MARTIN, Jean-Michel (Ed.). **Superlubricity**. Elsevier, 2007.

FELDER, Eric; SAMPER, Valérie. Experimental study and theoretical interpretation of the frictional mechanisms in steel sheet forming. **Wear**, v. 178, n. 1-2, p. 85-94, 1994.

FERREIRA, Vanderlei. **Ultra-baixo coeficiente de atrito entre o par cerâmico $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ em água**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

FERREIRA, Vanderlei; YOSHIMURA, Humberto Naoyuki; SINATORA, Amilton. Ultra-low friction coefficient in alumina–silicon nitride pair lubricated with water. **Wear**, v. 296, n. 1-2, p. 656-659, 2012.

GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of materials processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133-145, 2002.

GARCIA, Ricardo; PEREZ, Ruben. Dynamic atomic force microscopy methods. **Surface science reports**, v. 47, n. 6-8, p. 197-301, 2002.

GATES, Richard S.; HSU, Stephen M. Tribochemistry between water and Si_3N_4 and SiC : Induction time analysis. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 399-407, 2004.

GATES, Richard S.; HSU, Stephen M. Tribochemistry between water and Si_3N_4 and SiC : Induction time analysis. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 399-407, 2004.

GATES, Richard S.; YING, Z. Charles; HSU, Stephen M. Tribochemical Reactions at the Water-Lubricated Silicon Nitride Interface: Gel Formation Mechanism. In: **World Tribology Congress III**. American Society of Mechanical Engineers, 2005. p. 675-676.

GEE, M. G. The formation of aluminium hydroxide in the sliding wear of alumina. **Wear**, v. 153, n. 1, p. 201-227, 1992.

GEE, M. G.; JENNETT, N. M. High resolution characterisation of tribochemical films on alumina. **Wear**, v. 193, n. 2, p. 133-145, 1996.

GRAŽULIS, Saulius et al. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. **Nucleic acids research**, v. 40, n. D1, p. D420-D427, 2011.

HAMROCK, Bernard J.; SCHMID, Steven R.; JACOBSON, Bo O. **Fundamentals of fluid film lubrication**. CRC press, 2004.

HAMROCK, Bernard J.; SCHMID, Steven R.; JACOBSON, Bo O. **Fundamentals of fluid film lubrication**. CRC press, 2004.

HASS, Kenneth C. et al. The chemistry of water on alumina surfaces: Reaction dynamics from first principles. **science**, v. 282, n. 5387, p. 265-268, 1998.

HE, Hongtu et al. Effects of humidity and counter-surface on tribochemical wear of soda-lime-silica glass. **Wear**, v. 342, p. 100-106, 2015.

HE, Hongtu et al. Mechanochemical wear of soda lime silica glass in humid environments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 7, p. 2061-2068, 2014.

HERAEUS. **Properties of fused silica**. Disponível em: <https://www.heraeus.com/en/hca/fused_silica_quartz_knowledge_base_1/properties_1/properties_hca.html>. Acesso em: 07 de novembro de 2019.

HIRANO, Motohisa. Superlubricity: a state of vanishing friction. **Wear**, v. 254, n. 10, p. 932-940, 2003.

HOKKIRIGAWA, K. Wear mode map of ceramics. **Wear**, v. 151, n. 2, p. 219-228, 1991.

HSU, S. M. et al. Ceramics wear maps: concept and method development. **Lubrication engineering**, v. 47, n. 1, p. 49-54, 1991.

HSU, S. M.; SHEN, M. C. Ceramic wear maps. **Wear**, v. 200, n. 1-2, p. 154-175, 1996.

HSU, S. M.; SHEN, M. C. Wear Maps. In: BHUSHAN, Bharat. **Modern tribology handbook, two volume set**. CRC press, 2000. cap. 9.

HSU, Stephen M.; SHEN, Ming. Wear prediction of ceramics. **Wear**, v. 256, n. 9-10, p. 867-878, 2004.

HSU, Stephen M.; WANG, Y. S.; MUNRO, Ronald G. Quantitative wear maps as a visualization of wear mechanism transitions in ceramic materials. **Wear**, v. 134, n. 1, p. 1-11, 1989.

HUTCHINGS, Ian; SHIPWAY, Philip. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Butterworth-Heinemann, 2017.

ILER, K. Ralph. The chemistry of silica. **Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica**, 1979.

International Organization for Standardization. **ISO 23519 Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Measurement of surface roughness.** Genebra, 2010.

International Organization for Standardization. **ISO 4288: Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method -- Rules and procedures for the assessment of surface texture.** Genebra, 1996.

ISKANDAROVA, I. M. et al. First-principle investigation of the hydroxylation of zirconia and hafnia surfaces. **Microelectronic Engineering**, v. 69, n. 2-4, p. 587-593, 2003.

JAEGER, J. Co. Moving sources of heat and the temperature of sliding contacts. In: **Proceedings of the royal society of New South Wales.** 1942. p. 203-224.

JAHANMIR, S. Wear transitions and tribochemical reactions in ceramics. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, v. 216, n. 6, p. 371-385, 2002.

JAHANMIR, Said; OZMEN, Y.; IVES, L. K. Water lubrication of silicon nitride in sliding. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 409-417, 2004.

JAHANMIR, Said; OZMEN, Y.; IVES, L. K. Water lubrication of silicon nitride in sliding. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 409-417, 2004.

JENG, Yeau-Ren. Experimental study of the effects of surface roughness on friction. **Tribology Transactions**, v. 33, n. 3, p. 402-410, 1990.;

JOHNSON, Kenneth Langstreth. **Contact mechanics.** Cambridge university press, 1987.

JORDI, Laurent; ILIEV, Christo; FISCHER, Traugott 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, 2004.

KATO, K. Tribology of ceramics. **Wear**, v. 136, n. 1, p. 117-133, 1990.

KATO, Koji; ADACHI, Koshi. Wear of advanced ceramics. **Wear**, v. 253, n. 11-12, p. 1097-1104, 2002.

KENNEDY, Francis E.; LU, Yuan; BAKER, Ian. Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting. **Tribology International**, v. 82, p. 534-542, 2015.

- KIM, Hyoungjae; JEONG, Haedo. Effect of process conditions on uniformity of velocity and wear distance of pad and wafer during chemical mechanical planarization. **Journal of electronic materials**, v. 33, n. 1, p. 53-60, 2004.
- KLEIN, Jacob et al. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. **Nature**, v. 370, n. 6491, p. 634, 1994.
- KLOCKE, Fritz. **Manufacturing Processes 2—Grinding, Honing, Lapping**, 2009.
- KOMANDURI, R. On material removal mechanisms in finishing of advanced ceramics and glasses. **CIRP annals**, v. 45, n. 1, p. 509-514, 1996.
- KONG, H.; ASHBY, Michael F. Wear mechanisms in brittle solids. **Acta metallurgica et materialia**, v. 40, n. 11, p. 2907-2920, 1992.
- KREITH, Frank; MANGLIK, Raj M.; BOHN, Mark S. **Principles of heat transfer**. Cengage learning, 2012.
- KULIK, Eleonora et al. Hardness of polycrystalline SiO₂ coesite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 5, p. 2251-2256, 2019.
- LAFUENTE, Barbara et al. The power of databases: the RRUFF project. In: **Highlights in mineralogical crystallography**. Walter de Gruyter GmbH, 2016. p. 1-29.
- LARSSON, Roland. Modelling the effect of surface roughness on lubrication in all regimes. **Tribology International**, v. 42, n. 4, p. 512-516, 2009.;
- LEE, Seok Woo; SHEN, M.; HSU, Shin Ming. Ceramic wear maps: silicon nitride. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications, 1994. p. 751-756.
- LEE, Soo W.; HSU, Stephen M.; SHEN, Ming C. Ceramic wear maps: zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 8, p. 1937-1947, 1993.
- LI, Jinjin et al. Analysis of measurement inaccuracy in superlubricity tests. **Tribology Transactions**, v. 56, n. 1, p. 141-147, 2013
- LI, Wang-Long. Effects of electrodouble layer (EDL) and surface roughness on lubrication theory. **Tribology Letters**, v. 20, n. 1, p. 53-61, 2005.
- LIM, S. C. Recent developments in wear-mechanism maps. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 87-97, 1998.

LIM, S. C.; ASHBY, M. F. Overview no. 55 wear-mechanism maps. **Acta metallurgica**, v. 35, n. 1, p. 1-24, 1987.

LIN, Y. C.; KAO, C. H. A study on surface polishing of SiC with a tribochemical reaction mechanism. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 25, n. 1-2, p. 33-40, 2005.

LITTLE, Douglas J. et al. Femtosecond laser modification of fused silica: the effect of writing polarization on Si-O ring structure. **Optics express**, v. 16, n. 24, p. 20029-20037, 2008.

LITWIN, Wojciech. Influence of surface roughness topography on properties of water-lubricated polymer bearings: experimental research. **Tribology Transactions**, v. 54, n. 3, p. 351-361, 2011.

LIU, Guiling et al. Removal behaviors of different SiC ceramics during polishing. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 2, p. 125-130, 2010.

LIU, Shuhai et al. Effect of surface physicochemical properties on the lubricating properties of water film. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 22, p. 7137-7142, 2008.

LIU, Xiaoyan et al. Kinetics model incorporating both the chemical and mechanical effects on material removal for copper chemical mechanical polishing. **Microelectronic Engineering**, v. 91, p. 19-23, 2012.

LIU, Yao et al. Smoothed particle hydrodynamics simulation and experimental analysis of SiC ceramic grinding mechanism. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12194-12203, 2018.

LU, Yushan et al. A kinematical analysis of the polishing processes of hard magnetic disk substrate. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**, v. 228, n. 2, p. 215-222, 2014.

LUNDBERG, Jan. Influence of surface roughness on normal-sliding lubrication. **Tribology international**, v. 28, n. 5, p. 317-322, 1995.;

LUTTEROTTI, L. **Full Profile Search Match**. 2012. Disponível em: <<http://cod.iutcaen.unicaen.fr/>>. Acesso em: 07 de novembro de 2019.

LUTTEROTTI, Luca et al. Full-profile search–match by the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 52, n. 3, 2019.).

MACÉA. **Materiais**. Disponível em: < <https://www.macea.com.br/materiais>>. Acesso em: 07 de novembro de 2019.

MALKIN, S.; HWANG, T. W. Grinding mechanisms for ceramics. **CIRP annals**, v. 45, n. 2, p. 569-580, 1996.

MARINESCU, Ioan D. et al. **Tribology of abrasive machining processes**. Elsevier, 2004.

MARINESCU, Ioan D.; UHLMANN, Eckart; DOI, Toshiro. **Handbook of lapping and polishing**. CRC Press, 2006.

MATSUDA, Mitsuo; KATO, Koji; HASHIMOTO, Atsushi. Friction and wear properties of silicon carbide in water from different sources. **Tribology Letters**, v. 43, n. 1, p. 33-41, 2011.

MAYERHÖFER, Thomas G.; POPP, Jürgen. Quantitative Evaluation of Infrared Absorbance Spectra–Lorentz Profile versus Lorentz Oscillator. **ChemPhysChem**, v. 20, n. 1, p. 31-36, 2019.

MCCOLM, Ian John. **Ceramic hardness**. Springer Science & Business Media, 2013.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36-50, 1999.

MEI, Q. et al. Intermediate range order in vitreous silica from a partial structure factor analysis. **Physical Review B**, v. 78, n. 14, p. 144204, 2008.

METSELAAR, H. S. C. et al. Wear of ceramics due to thermal stress: a thermal severity parameter. **Wear**, v. 249, n. 10-11, p. 962-970, 2001.

METSELAAR, H. S. C.; WINNUBST, Aloysius JA; SCHIPPER, Dirk J. Thermally induced wear of ceramics. **Wear**, v. 225, p. 857-861, 1999.

MILLER, Lior; AVISHAI, Amir; KAPLAN, Wayne D. Solubility limit of MgO in Al₂O₃ at 1600° C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 1, p. 350-353, 2006.

MORIMOTO, Tetsuo; NAGAO, Mahiko; IMAI, Junichiro. The adsorption of water on SiO₂, Al₂O₃, and SiO₂· Al₂O₃. The relation between the amounts of physisorbed and chemisorbed water. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 44, n. 5, p. 1282-1288, 1971.

Museu Heinz Ebert. 2019. **ALOFANO (Allophane)**. Disponível em: < <https://museuhe.com.br/mineral/alofano-allophane/>>. Acesso em: 07 de novembro de 2019.

NOGUEIRA, I. et al. An experimental model for mixed friction during running-in. **Wear**, v. 253, n. 5-6, p. 541-549, 2002.

OGLETREE, D. F.; CARPICK, Robert W.; SALMERON, Miguel. Calibration of frictional forces in atomic force microscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 67, n. 9, p. 3298-3306, 1996.

OLOFSSON, Johanna; BEXELL, Ulf; JACOBSON, Staffan. Tribofilm formation of lightly loaded self mated alumina contacts. **Wear**, v. 289, p. 39-45, 2012.

ÖZMEN, Yılmaz. Si₃N₄ as a biomaterial and its tribo-characterization under water lubrication. **Lubrication Science**, v. 28, n. 4, p. 243-254, 2016.

ÖZMEN, Yılmaz. Si₃N₄ as a biomaterial and its tribo-characterization under water lubrication. **Lubrication Science**, v. 28, n. 4, p. 243-254, 2016.

PADTURE, Nitin P. In Situ-Toughened Silicon Carbide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 2, p. 519-523, 1994.

PANG, Geoffrey KH; BABA-KISHI, K. Z.; PATEL, A. Topographic and phase-contrast imaging in atomic force microscopy. **Ultramicroscopy**, v. 81, n. 2, p. 35-40, 2000.

PARFITT, R. L. Allophane in New Zealand-a review. **Soil Research**, v. 28, n. 3, p. 343-360, 1990.

PASARIBU, H. R.; SLOETJES, J. W.; SCHIPPER, Dirk J. The transition of mild to severe wear of ceramics. **Wear**, v. 256, n. 6, p. 585-591, 2004.

PATIR, Nadir; CHENG, H. S. Application of average flow model to lubrication between rough sliding surfaces. **J. of Lubrication Tech.**, v. 101, n. 2, p. 220-229, 1979.

PEZZOTTI, Giuseppe; PORPORATI, Alessandro A. Raman spectroscopic analysis of phase-transformation and stress patterns in zirconia hip joints. **Journal of biomedical optics**, v. 9, n. 2, p. 372-385, 2004

PINER, Richard D.; MIRKIN, Chad A. Effect of water on lateral force microscopy in air. **Langmuir**, v. 13, n. 26, p. 6864-6868, 1997.

PORTER, D. L.; HEUER, A. H. Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60, n. 3-4, p. 183-184, 1977.

PRESSER, V. et al. A model for wet silicon carbide tribo-corrosion. **Wear**, v. 267, n. 1-4, p. 168-176, 2009.

PRESSER, V. et al. Structural characterisation of tribologically influenced silicon carbide ceramic surfaces. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, n. 5-6, p. 73-80, 2008.

QIN, Kuide; MOUDGIL, Brij; PARK, Chang-Won. A chemical mechanical polishing model incorporating both the chemical and mechanical effects. **Thin Solid Films**, v. 446, n. 2, p. 277-286, 2004.

RANI, D. Amutha et al. Tribological behavior of ceramic materials (Si_3N_4 , SiC and Al_2O_3) in aqueous medium. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 10-11, p. 3279-3284, 2004.

REDFERN, Susan E.; GRIMES, Robin W.; RAWLINGS, Rees D. The hydroxylation of t- ZrO_2 surfaces. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 449-455, 2001.

ROBBE-VALLOIRE, F.; PROGRI, R. Mechanisms developed at the asperity scale for mixed lubrication between parallel surfaces. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, v. 226, n. 12, p. 1141-1153, 2012.

SASAKI, Shinya. The effects of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride. **Wear**, v. 134, n. 1, p. 185-200, 1989.

SHAFFAFENG ENGINEERING. **Oil free water lubricated compressor**. Disponível em: <<http://www.shaffafeng.com/oil-free-water-lubricated-compressor/>>. Acesso em: 07 set. 2018.

SHEN, Cong; KHONSARI, M. M. On the magnitude of cavitation pressure of steady-state lubrication. **Tribology Letters**, v. 51, n. 1, p. 153-160, 2013.

SREEJITH, P. S.; NGOI, B. K. A. New materials and their machining. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 18, n. 8, p. 537-544, 2001.

STACHOWIAK, Gwidon; BATCHELOR, Andrew W. **Engineering tribology**. Butterworth-Heinemann, 2000.

Strey, N. F. (2015). **Tribologia de cerâmicos dissimilares no deslizamento em água. Estudos de Caso: Si_3N_4 -SiC, Si_3N_4 - Al_2O_3 , Si_3N_4 -ZTA, Al_2O_3 -SiC, ZrO_2 -SiC, ZrO_2 - Al_2O_3 e ZrO_2 -ZTA**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2015.

STREY, N. F.; SCANDIAN, C. Tribological transitions during sliding of zirconia against alumina and ZTA in water. **Wear**, v. 376, p. 343-351, 2017.

SURATWALA, Tayyab I.; FEIT, Michael D.; STEELE, William A. Toward deterministic material removal and surface figure during fused silica pad polishing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 5, p. 1326-1340, 2010.

TIAN, Xuefeng; KENNEDY, Francis E. Maximum and average flash temperatures in sliding contacts. **Journal of tribology**, v. 116, n. 1, p. 167-174, 1994.

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.

TSUKAMA, Koji; SHIMADA, Masahiko. Thermal stability of Y₂O₃-partially stabilized zirconia (Y-PSZ) and Y-PSZ/Al₂O₃ composites. **Journal of materials science letters**, v. 4, n. 7, p. 857-861, 1985.

UTE ENGINEERING. **Oil free screw compressor (15kw – 120kw) - ute air compressor solutions**. Disponível em: <<http://www.ute.lk/air-compressor/oil-free-compressors/oil-free-screw-compressor-15kw-120kw/>>. Acesso em: 07 set. 2018.

VANELI, J.B. **Ceramografia, dureza e tenacidade à fratura de cerâmicos de engenharia**. Universidade Federal do Espírito Santo. Projeto de Graduação. Vitória, 2019.

VENKATESH, V. C. et al. Observations on polishing and ultraprecision machining of semiconductor substrate materials. **CIRP annals**, v. 44, n. 2, p. 611-618, 1995.

VICKERMAN, John C.; GILMORE, Ian S. (Ed.). **Surface analysis: the principal techniques**. John Wiley & Sons, 2011.

WANG, Xiaolei et al. Loads carrying capacity map for the surface texture design of SiC thrust bearing sliding in water. **Tribology International**, v. 36, n. 3, p. 189-197, 2003.

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

WANG, Y. S.; HSU, S. M.; MUNRO, R. G. Ceramics wear maps: alumina. **Lubrication engineering**, v. 47, n. 1, p. 63-69, 1991.

WANG, Yongguang et al. A material removal model for silicon oxide layers in chemical mechanical planarization considering the promoted chemical reaction by the down pressure. **Tribology International**, v. 93, p. 11-16, 2016.

WANG, Yushu; HSU, Stephen M. The effects of operating parameters and environment on the wear and wear transition of alumina. **Wear**, v. 195, n. 1-2, p. 90-99, 1996a.

WANG, Yushu; HSU, Stephen M. Wear and wear transition modeling of ceramics. **Wear**, v. 195, n. 1-2, p. 35-46, 1996b.

WAUKESHA BEARINGS. **Company literature**. Disponível em: <<https://www.waukbearing.com/en/technical-resources/company-literature/>>. Acesso em: 07 set. 2018.

WEFERS, K. Oxides and Hydroxides of Aluminum. **Alcoa Technical Paper**, v. 19, p. 18, 1987.

WONG, Ho-Chieh; UMEHARA, Noritsugu; KATO, Koji. Frictional characteristics of ceramics under water-lubricated conditions. **Tribology Letters**, v. 5, n. 4, p. 303-308, 1998a.

WONG, Ho-Chieh; UMEHARA, Noritsugu; KATO, Koji. The effect of surface roughness on friction of ceramics sliding in water. **Wear**, v. 218, n. 2, p. 237-243, 1998b.

XIAO, Chen et al. Effect of crystal plane orientation on tribochemical removal of monocrystalline silicon. **Scientific reports**, v. 7, p. 40750, 2017

XIN, J.; CAI, W.; TICHY, J. A. A fundamental model proposed for material removal in chemical-mechanical polishing. **Wear**, v. 268, n. 5-6, p. 837-844, 2010.

XU, Jing et al. Facile Synthesis and Electrochemistry of Si-Sn-C Nanocomposites for High-Energy Li-Ion Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 7, p. A1378-A1383, 2017.

XU, Jun; LI, Jinjin. New achievements in superlubricity from international workshop on superlubricity: fundamental and applications. **Friction**, v. 3, n. 4, p. 344-351, 2015.

XU, Junguo; KATO, Koji. Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction. **Wear**, v. 245, n. 1-2, p. 61-75, 2000.

XU, Junguo; KATO, Koji; HIRAYAMA, Taiya. The transition of wear mode during the running-in process of silicon nitride sliding in water. **Wear**, v. 205, n. 1-2, p. 55-63, 1997.

YANG, Jiarui et al. Observation of high-speed microscale superlubricity in graphite. **Physical review letters**, v. 110, n. 25, p. 255504, 2013.

YING, T. N. et al. Tribology of Si-based ceramics: wear mechanisms. **Tribology transactions**, v. 40, n. 4, p. 685-693, 1997.

YOSHIMURA, H. N. et al. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 116-132, 2007.

YOUNG, R. A.; PRINCE, E.; SPARKS, R. A. Suggested guidelines for the publication of Rietveld analyses and pattern decomposition studies. **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, n. 3, p. 357-359, 1982.

ZHOU, F.; KATO, K.; ADACHI, K. Friction and wear properties of CN_x/SiC in water lubrication. **Tribology Letters**, v. 18, n. 2, p. 153-163, 2005.

ZHU, Honglin et al. Chemical mechanical polishing (CMP) anisotropy in sapphire. **Applied Surface Science**, v. 236, n. 1-4, p. 120-130, 2004.

ZHU, Honglin et al. The effect of abrasive hardness on the chemical-assisted polishing of (0001) plane sapphire. **Journal of materials research**, v. 20, n. 2, p. 504-520, 2005.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1-3, p. 1-38, 2000.

ZUM GAHR, K.-H. **Microstructure and wear of materials**. Elsevier, 1987.

APÊNDICE A

Tabela 14. ANCOVA para Ra_1 em função de material e força, controlado por Ra_0 .

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	Razão F	Valor-p
Interseção	0,000000	1	0,000000	0,00007	0,993199
Força	0,000034	1	0,000034	0,01387	0,907303
Ra_0	0,040183	1	0,040183	16,43132	0,000529
Material	0,005716	2	0,002858	1,16858	0,329367
Erro	0,053801	22	0,002446		

Tabela 15. ANCOVA para Ra_2 em função do material e força, controlado por Ra_1 .

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	Razão F	Valor-p
Interseção	0.003351	1	0.003351	3.034804	0.119667
Ra_1	0.011013	1	0.011013	9.972763	0.013436
Material	0.011206	2	0.005603	5.073832	0.037764
Força	0.004863	2	0.002431	2.201596	0.173072
Material*Força	0.004571	4	0.001143	1.034765	0.445908
Erro	0.008835	8	0.001104		

Tabela 16. ANOVA para fração de poros após P1 em função de material, força e posição do disco (raio).

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	Razão F	Valor-p
Interseção	27486.45	1	27486.45	9236.272	0.000000
Material	6740.32	2	3370.16	1132.476	0.000000
Força	243.17	2	121.58	40.856	0.000000
Raio	1337.39	2	668.70	224.702	0.000000
Material*Força	13.00	4	3.25	1.092	0.369891
Material*Raio	192.65	4	48.16	16.184	0.000000
Força*Raio	28.52	4	7.13	2.396	0.061544
Material*Força*Raio	98.63	8	12.33	4.143	0.000653
Erro	160.70	54	2.98		

Tabela 17. ANOVA para fração de poros após P2 em função de material, força e posição do disco (raio).

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	Razão F	Valor-p
Interseção	11159.63	1	11159.63	2499.651	0.000000
Material	4687.30	2	2343.65	524.956	0.000000
Força	1.03	2	0.52	0.116	0.891312
Raio	597.13	2	298.56	66.875	0.000000
Material*Força	13.40	4	3.35	0.750	0.566560
Material*Raio	226.15	4	56.54	12.664	0.000006
Força*Raio	1.75	4	0.44	0.098	0.982119
Material*Força*Raio	15.61	8	1.95	0.437	0.888143
Erro	120.54	27	4.46		

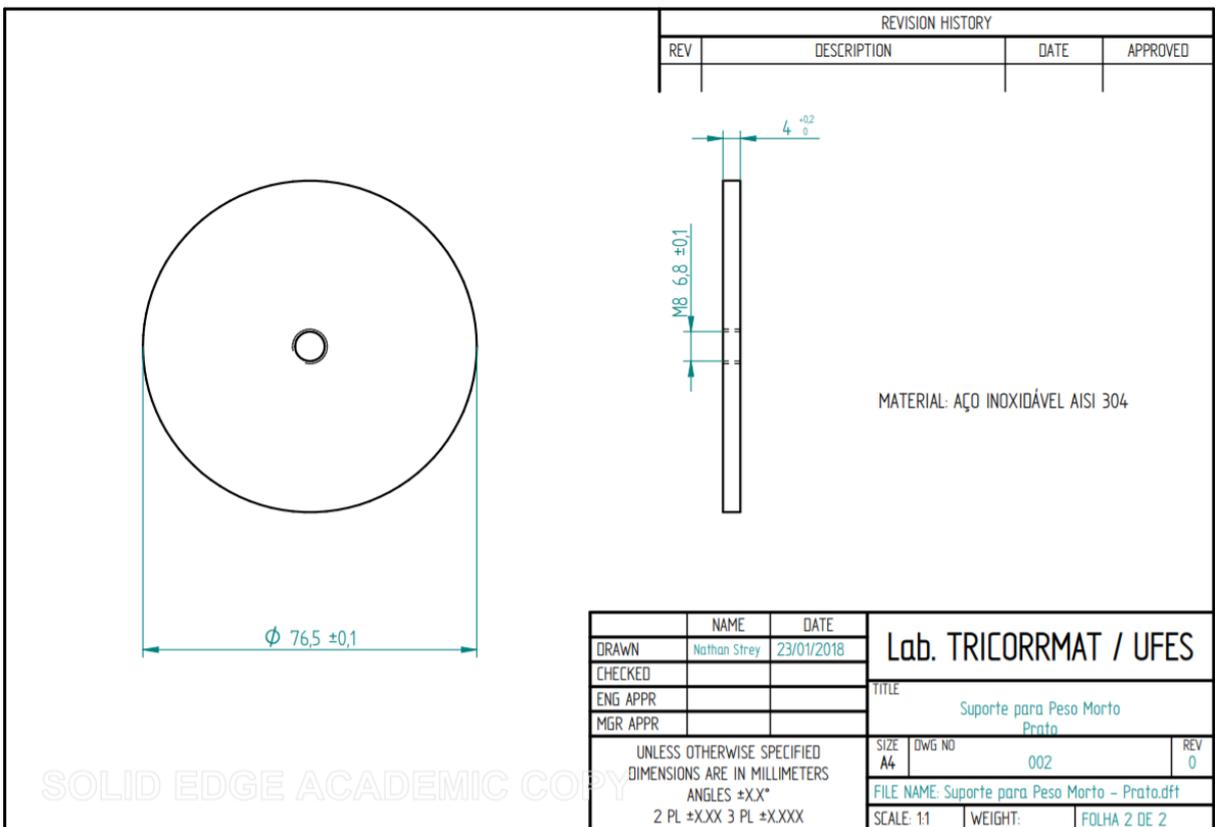
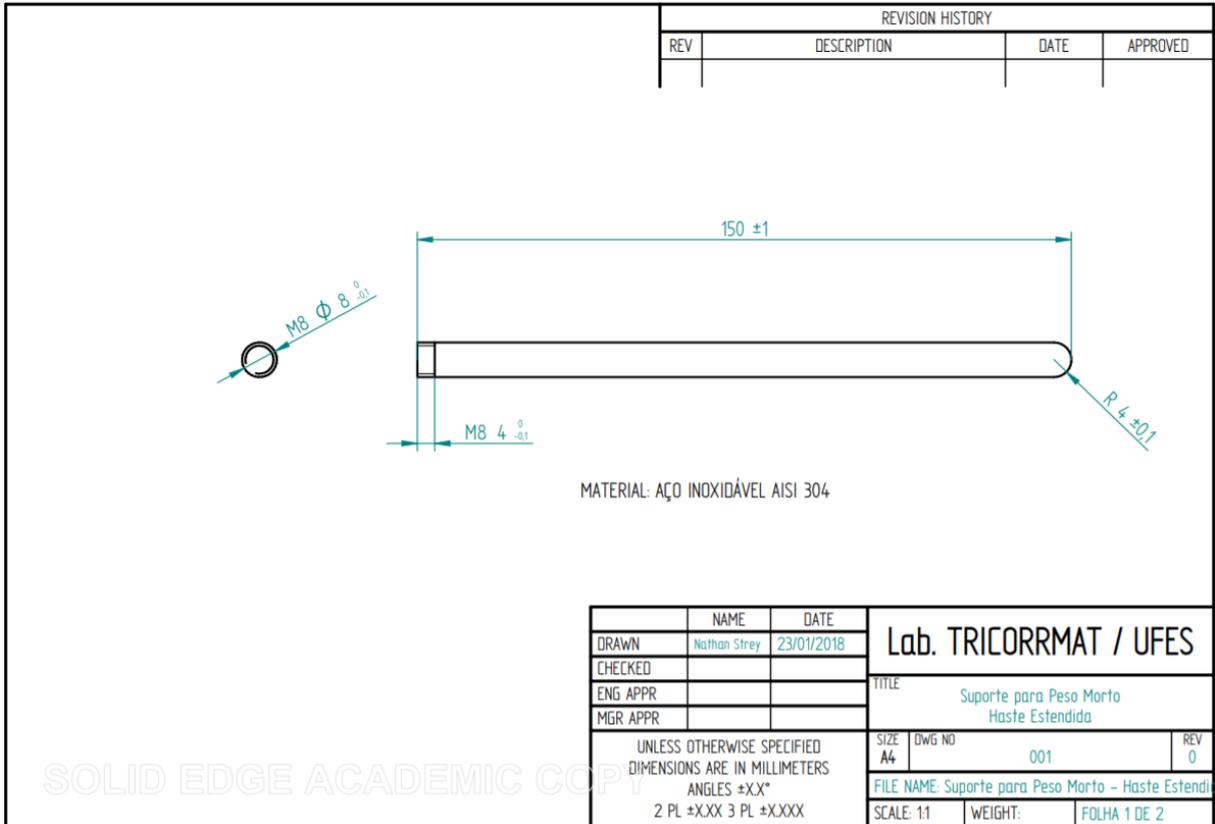
Tabela 18. ANOVA para desgaste P1 em função de material e força.

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	Razão F	Valor-p
Interseção	305.3544	1	305.3544	14586.73	0.000000
Material	17.0387	2	8.5194	406.97	0.000000
Força	7.3466	2	3.6733	175.47	0.000000
Material*Força	5.1717	4	1.2929	61.76	0.000000
Erro	0.3768	18	0.0209		

Tabela 19. ANOVA para desgaste em P2.

Efeito	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Variância	Razão F	Valor-p
Intercepto	17.73485	1	17.73485	266.2416	0.000000
Material	25.42179	2	12.71090	190.8203	0.000000
Força	1.42976	2	0.71488	10.7320	0.000372
Material*Força	1.47887	4	0.36972	5.5503	0.002150
Erro	1.79852	27	0.06661		

APÊNDICE B



APÊNDICE C

Protocolo de realização dos ensaios tribológicos.

- 1 Selecionar disco e esfera de acordo com planejamento experimental.
- 2 Ligar o computador da PLINT TE67.
- 3 Limpar a pia e bancada de trabalho com bucha e sabão, secar com papel toalha e dispor sobre a bancada 2 papeis toalha sobrepostos.
- 4 Posicionar na pia frascos de acetona e álcool etílico (novos e usados), pisseta com água destilada, funil, algodão, papel toalha, 2 pinças, 2 béqueres de 1000 ml, 2 béqueres de 400 ml, proveta graduada de 1000 ml, bucha limpa e sabão de coco.
- 5 Limpar com água, espuma macia e sabão de coco, secar com jato de ar quente e colocar dentro do béquer utilizando uma pinça, individualmente e nesta ordem: disco e esfera (béquer de 400 ml), suporte ajustável do disco, suporte do pino, pino, porca do pino e parafuso de fixação do disco (béquer de 1000 ml).
- 6 Limpar com água, espuma macia e sabão de coco, secar com jato de ar quente e dispor sobre papel toalha na bancada a arruela de PTFE.
- 7 Verter acetona usada no béquer de 1000 ml até cobrir totalmente as peças.
- 8 Verter acetona nova no béquer de 400 ml até cobrir totalmente as amostras.
- 9 Ultrassonificar por 15 min ambos os béqueres.
- 10 Limpar com água, sabão de coco e espuma macia, borrifar álcool etílico, secar em jato de ar quente e dispor na mesa da PLINT TE67 sobre papel toalha 2 chaves de boca 17 mm, 1 chave de boca 26 mm e uma chave allen 5 mm.
- 11 Encher a proveta graduada com 1000 ml de água destilada e colocá-la sobre uma banquetta próxima à PLINT TE67.
- 12 Remover as amostras e peças dos béqueres com a pinça, secar com jato de ar quente e dispor sobre o papel toalha da bancada, individualmente e nesta ordem: parafuso de fixação do disco, porca do pino, pino, suporte do pino, suporte ajustável do disco, esfera e disco.

- 13 Colocar dentro dos outros 2 béqueres, utilizando uma pinça, individualmente e nesta ordem: disco e esfera (béquer de 400 ml), suporte ajustável do disco, suporte do pino, pino, porca do pino e parafuso de fixação do disco (béquer de 1000 ml).
- 14 Verter álcool etílico usado no béquer de 1000 ml até cobrir totalmente as peças.
- 15 Verter álcool etílico novo no béquer de 400 ml até cobrir totalmente as amostras.
- 16 Ultrassonificar por 15 min ambos os béqueres.
- 17 Verter a acetona dos primeiros 2 béqueres para frasco de acetona usada utilizando funil e algodão para filtragem.
- 18 Limpar os primeiros 2 béqueres e funil com papel toalha e secar com jato de ar quente.
- 19 Limpar e montar acessórios do sistema de lubrificação, exceto a mangueira de sucção, termopares e condutivímetro.
- 20 Vestir luva nitrílica sem talco.
- 21 Remover suporte do pino do béquer com a pinça, secar com jato de ar quente e dispor sobre papel toalha da bancada na posição vertical.
- 22 Remover pino do béquer com a pinça, secar com jato de ar quente e montar em seu suporte, alinhando a marcação.
- 23 Remover esfera do béquer, secar com jato de ar quente e montar no pino.
- 24 Remover porca do pino do béquer, secar com jato de ar quente e enroscar no pino, alinhando a marcação.
- 25 Enxaguar com a pisseta de água destilada o conjunto esfera, pino e seu suporte.
- 26 Montar o conjunto esfera, pino e seu suporte no cabeçote da PLINT TE67 utilizando chave de boca 26 mm, alinhando a marcação.
- 27 Verter o álcool etílico dos béqueres para frasco de álcool etílico usado utilizando funil e algodão para filtragem.
- 28 Remover suporte ajustável do disco do béquer, secar com jato de ar quente, enxaguar com água destilada, secar a superfície inferior com papel toalha e montar na PLINT TE67 na mesma posição angular onde foi alinhado.

- 29 Remover disco do béquer, secar com jato de ar quente, enxaguar com água destilada, secar a superfície inferior com papel toalha e montar na PLINT TE67 na mesma posição angular onde foi alinhado.
- 30 Remover arruela de PTFE e parafuso de fixação do disco do béquer, secar com jato de ar quente, montar arruela no parafuso, enxaguar o conjunto com água destilada e montar na PLINT TE67.

Limpar a ponta do relógio comparador com algodão e álcool.
- 33 Alinhar com relógio comparador o disco até alcançar BCA menor que 5 μm . Aplicar rotação angular de 4 rpm no eixo. Utilizar parafusos de ajuste do suporte ajustável. Anotar resultado do BCA no COMPEND.
- 34 Montar tampa da cuba de lubrificação.
- 35 Colocar a mangueira de sucção da bomba peristáltica dentro da proveta.
- 36 No COMPEND 2000, acionar o eixo da máquina no modo manual para girar a 455 rpm.
- 37 Ligar a bomba peristáltica no nível máximo (10) no sentido horário (CW).
- 38 Desligar a bomba peristáltica quando 100 ml for retirado da proveta.
- 39 Desligar a rotação do eixo.
- 40 Descartar a água acumulada no reservatório.
- 41 Finalizar a montagem do sistema de lubrificação.
- 42 Verter o restante do conteúdo da proveta (900 ml) no reservatório através do furo do pHmetro com auxílio de um funil.
- 43 Limpar sonda do pHmetro com água destilada da pisseta e montar no reservatório.
- 44 Acionar o eixo do motor a 455 rpm e ligar a bomba peristáltica no nível máximo (10) em sentido horário (CW).
- 45 Desligar o eixo e a bomba peristáltica quando o pH da água estiver menor que 6,5.
- 46 Abaixar o cabeçote com esfera em direção ao disco, cuidadosamente.
- 47 Travar o pino do cabeçote.
- 48 Aplicar a carga normal cuidadosamente.
- 49 Acoplar o celular com acelerômetro nos lastros de carga normal

- 50 Ligar a bomba peristáltica no nível máximo (10) no sentido horário (CW). Aguardar o sistema atingir fluxo constante.
- 51 Clicar em Test Sequence > Open Test Sequence no COMPEND e selecionar o arquivo adequado (conforme velocidade de deslizamento)
- 52 Em Test Control Panel, clicar em Data File > Open Data File e selecionar o arquivo adequado.
- 53 Clicar em Graph > Create Graph.
- 54 Clicar em START.
- 55 Preencher informações do ensaio.
- 56 Ajustar wear offset, pH e condutividade no COMPEND.
- 57 Clicar em RESUME.
- 58 Clicar em NEXT quando o critério de parada de ensaio for atingido.
- 59 Aguardar o eixo parar completamente.
- 60 Desligar a bomba peristáltica.
- 61 Em Test Control Panel, clicar em Data File > View Data File in Excel, abrir o arquivo de dados do ensaio e salvá-lo na pasta do usuário.
- 62 Remover a carga normal.
- 63 Movimentar o pino para cima e para baixo algumas vezes até a Força de Atrito estabilizar. Anotar este valor que será a correção (offset) da curva de atrito.
- 64 Destrovar o pino do cabeçote.
- 65 Levantar o cabeçote.
- 66 Vestir luva nitrílica sem talco na mão direita.
- 67 Desenroscar o suporte da esfera do cabeçote.
- 68 Chacoalhar o suporte da esfera para remover o excesso de água e secar o restante com papel filtro.
- 69 Ligar o microscópio óptico Nikon Eclipse MA200.
- 70 Utilizando uma arruela, posicionar a esfera para realização das imagens.
- 71 Realizar imagens com ampliações de 50x a 1000x.

- 72 Realizar medição do raio da calota de desgaste com aumento de 50x.
- 73 Remover o suporte com a esfera do microscópio.
- 74 Acoplar novamente o suporte com a esfera no cabeçote da PLINT TE67.
- 75 Retornar ao item 46 e seguir as etapas em sequência até que todas as interrupções tiverem sido concluídas.
- 76 Remover a tampa da cuba de lubrificação.
- 77 Desparafusar o parafuso de fixação do disco.
- 78 Remover o disco sem tocar na superfície de ensaio.
- 79 Secar o disco gentilmente com papel filtro e dispor sobre a bancada.
- 80 Remover o conjunto suporte, pino e esfera do cabeçote.
- 81 Secar a esfera gentilmente com papel filtro e dispor sobre a bancada.
- 82 Secar a cuba de lubrificação com papel toalha.
- 83 Remover pHmetro e condutivímetro do reservatório.
- 84 Descartar a água acumulada no reservatório e secá-lo com papel toalha.
- 85 Abaixar o cabeçote e travar seu pino.
- 86 Fechar o COMPEND 2000.
- 87 Desligar a PLINT TE67 e o computador.
- 88 Limpar a bancada da PLINT.
- 89 Limpar a bancada de trabalho, guardando todos os utensílios.

ANEXO A

Tabela 20. Propriedades dos materiais cerâmicos estudados no Capítulo 3. Fonte: Strey (2015).

Propriedade (a 25 °C)	Material					
	Esfera (diâmetro: 11,112 mm)			Disco (diâmetro: 54 mm, espessura: 7 mm)		
	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiC	ZTA
HV ₁ (GPa)	13,6	14,6	13,0	13,6	26,7	14,7
E (GPa)	370	310	210	370	410	360
ν	0,22	0,27	0,30	0,22	0,20	0,30
K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	4	6,5	13	4	4	5,5
ΔT_s (K)	200	700	350	200	300	300
ρ (kg/m ³)	3885	3270	6086	3870	3153	4076
c (J/kg.K)	880	784	400	880	800	885
k (W/m.K)	30	34	2,2	30	150	27
κ (mm ² /s)	8,8	13,3	0,9	8,8	59,5	7,5
S _t (μm)	0,8	0,2	4,9	6,8	4,4	7,4

Legenda: Al₂O₃ – 99.7% alumina; SiC – carbeto de silício; Si₃N₄ – nitreto de silício; ZrO₂ – zircônia; ZTA – alumina tenacificada por zircônia (10 vol.% ZrO₂); HV₁ – Dureza Vickers a 1 kgf; E – Módulo de Young; ν – Razão de Poisson; K_{IC} – tenacidade à fratura; ΔT_s – resistência ao choque térmico; ρ – densidade; c – calor específico; k – condutividade térmica; κ – difusividade térmica; S_t – altura máxima da topografia superficial 3D.

Tabela 21. Parâmetros experimentais utilizados na construção dos mapas de desgaste (Capítulo 3). Fonte: Strey (2015).

Esfera	Disco	Carga normal (N)	Velocidade de deslizamento (m/s)	Distância deslizada (m)	Raio da trilha de desgaste (mm)	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		
ZrO ₂	SiC	24,6	1,0	3500	17	4		
					21	4		
ZrO ₂	Al ₂ O ₃	6,0	1,0	3500	21	1		
			2,0	85	21	1		
		8,9	0,5	1750	21	1		
			1,0	107	21	1		
		15,8	0,1	365	17	1		
			0,5	1750	17	1		
		24,6	1,0	71	17	1		
			0,5	1750	17	1		
		ZrO ₂	ZTA	6,0	0,1	360	21	1
					0,3	1080	21	1
ZrO ₂	ZTA	6,0	1,0	3500	17	1		
			6000	21	2			
		1,5	5250	17	1			
		1,7	24	17	1			
		2,0	34	17	1			
		6,9	1,0	3500	21	1		
1,5	35		17	1				