

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

ROBERTO BALARINI JUNIOR

**ESTUDO DO ULTRABAIXO COEFICIENTE DE ATRITO NO PAR
CERÂMICO $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ EM ÁGUA**

VITÓRIA

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ROBERTO BALARINI JUNIOR

ESTUDO DO ULTRABAIXO COEFICIENTE DE ATRITO NO PAR
CERÂMICO $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ EM ÁGUA

Projeto de Graduação apresentado ao
Curso de Engenharia Mecânica da
Universidade Federal do Espírito Santo,
como requisito parcial de avaliação.

Orientador: Cherlio Scandian

VITÓRIA

2011

ROBERTO BALARINI JUNIOR

**ESTUDO DO ULTRABAIXO COEFICIENTE DE ATRITO NO PAR
CERÂMICO $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$ EM ÁGUA**

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial de avaliação.

Aprovado em _____ de _____ de 2010

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

Prof. Dr. Marcelo Camargo S. de Macêdo
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

Prof. Dr. Antônio Cesar Bozzi
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador

Dedico à Santíssima Trindade e aos verdadeiros educadores de minha vida: Meus pais, professores e as amizades permanentes.

RESUMO

Neste trabalho, foram investigados os principais trabalhos envolvendo o ultrabaixo coeficiente de atrito ($\mu < 0,01$) entre cerâmicas deslizantes em água na literatura, enfatizando o par composto por nitreto de silício (Si_3N_4) e óxido de alumínio (Al_2O_3). O objetivo geral foi o de produzir uma boa revisão bibliográfica sobre os assuntos que circundam o tema, visando à possibilidade de se obter, no futuro, um ultrabaixo coeficiente de atrito (UBCA) em laboratório. Desde que um UBCA da ordem de 0,002 foi encontrado para o par Si_3N_4 - Si_3N_4 deslizando em água, as pesquisas no campo do UBCA em cerâmicas avançadas foi intensificado. Este interesse é sustentado pelo fato de que baixo atrito está diretamente relacionado com economia de energia. Além do mais, devido à preocupação constante em reduzir o impacto ambiental causado pelos lubrificantes derivados do petróleo, a água se torna uma alternativa interessante para ser empregada como fluido lubrificante. Adicionalmente, este trabalho também inclui o comportamento do desgaste. Este é extremamente indesejável em grande parte dos sistemas mecânicos, portanto, este trabalho também abrange alternativas para minimizá-lo.

Palavras chaves: Ultrabaixo coeficiente de atrito; Nitreto de silício; Óxido de alumínio; Água; Atrito; Desgaste.

ABSTRACT

In this study, it was investigated the main studies in the literature involving the ultra low friction coefficient ($\mu < 0.01$) between ceramics sliding in water and it was emphasized the pair made of silicon nitride (Si_3N_4) and aluminum oxide (Al_2O_3). The main reason of this work was to produce a good literature review on the issues that surround this topic and to study the possibility of getting in the future, an ultra low friction coefficient (UFLC) in laboratory. Since a ULFC of 0.002 was found for the pair Si_3N_4 - Si_3N_4 sliding in water, the researches in the field of advanced ceramics in UFLC were intensified. This interest is supported by the fact that low friction is directly related to energy savings. Furthermore, due to the constant concern to reduce the environmental impact caused by oil lubricants, water becomes an interesting alternative to be used as lubricating fluid. Additionally, this work also includes the behaviour of wear. This is extremely undesirable in most mechanical systems, so this work also includes alternatives to minimize it.

Keywords: Ultra low friction coefficient; Silicon nitride; Aluminum oxide; Water; Friction; Wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico de barras dos valores da resistência mecânica (i.e., do limite de resistência à tração) à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos (CALLISTER, 2008)	5
Figura 2 - Gráfico de barras da resistência à fratura (i.e., da tenacidade à fratura) à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos (CALLISTER, 2008)	6
Figura 3 - Preenchimento de 2/3 dos sítios octaédricos no plano basal do corundum. Apenas um plano de ânions do empacotamento é mostrado (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997)	9
Figura 4 - Vista do plano mostrado pela linha pontilhada da figura 3 (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997)	10
Figura 5 - Estrutura da célula unitária do corundum (Al_2O_3), mostrando apenas o arranjo dos cátions (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997)	11
Figura 6 - Estruturas cristalinas para o nitreto de silício. (a) O tetraédrico SiN_4 , a base da estrutura cristalina do Si_3N_4 . (b) Camada “ab” da seqüência do empacotamento do $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. (c) Camadas “ab” e “cd” que são alternadas na seqüência do empacotamento que formam o $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997)	13
Figura 7 - Modelo de contato sugerido para a lubrificação mista do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ deslizando entre si em água (XU; KATO, 2000).....	15
Figura 8 - Esquema de uma dispersão coloidal (BUTT; KAPPL, 2010)	16
Figura 9 - Modelos de dupla camada elétrica propostos por Helmholtz e Gouy-Chapman (BUTT; KAPPL, 2010).....	19
Figura 10 - Modelo simples para a camada de Stern (BUTT; KAPPL, 2010).....	20
Figura 11 - Esquema relacionando energia de interação (E) e distância (D), conforme previsto pela teoria DLVO. (a) As pequenas partículas coloidais estão	

predominantemente estáveis. (b) Colóides permanecem estáveis em uma ampla faixa de distâncias. (c) Colóides coagulam lentamente. (d) Colóides coagulam rapidamente. (e) Colóides coalescem rapidamente (ISRAELACHVILI, 1991)22

Figura 12 - Egípcios utilizando lubrificantes para movimentar uma estátua, cerca de 1800 a.C. (BHUSHAN, 2002).25

Figura 13 - Esquema de (a) duas superfícies tridimensionais em contato, e (b) as correspondentes áreas de contato (BHUSHAN, 2002)26

Figura 14 - Ilustração esquemática de (a) um corpo deslizando sobre uma superfície com o respectivo diagrama de corpo livre e (b) um corpo rolando sobre uma superfície horizontal (BHUSHAN, 2002)27

Figura 15 - O efeito da carga normal sobre o coeficiente de atrito para (a) aço deslizando contra alumínio ao ar e (b) cobre sobre cobre ao ar (BHUSHAN, 2002).30

Figura 16 - O efeito da área aparente de contato no coeficiente de atrito para madeira deslizando sobre aço ao ar com uma carga normal de 0,3 N (BHUSHAN, 2002)31

Figura 17 - Coeficiente de atrito em função da velocidade de deslizamento entre titânio contra titânico com uma carga normal de 3 N (BHUSHAN, 2002).....32

Figura 18 - Um diagrama esquemático do princípio por trás do modelo de atrito de Coulomb. No deslizamento, de A para B, o trabalho realizado possui mesmo módulo do trabalho realizado de B para C, o que resulta em um trabalho total nulo (HUTCHINGS, 1992).....32

Figura 19 - Coeficiente de atrito em função da tenacidade à fratura para um pino pontiagudo de diamante (ponta com raio de curvatura de 5 μm) sobre discos feitos de SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ e ZrO₂ produzidos por prensagem à quente (BHUSHAN, 2002)35

Figura 20 - Coeficiente de atrito em função da carga normal de um cone de diamante (60°) deslizando sobre a face (0001) de um monocristal de carbeto de silício (SiC) à temperatura ambiente ao ar (BHUSHAN, 2002)36

Figura 21 - Ilustração do efeito do ambiente sobre o atrito do nitreto de silício fabricado por prensagem à quente. Os valores do coeficiente de atrito são provenientes de um teste pino-disco com o par similar $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ com velocidade de deslizamento de 150 mm/s (HUTCHINGS, 1992)	37
Figura 22 - Esquema dos quatro principais tipos de desgaste (KATO; ADACHI, 2001)	39
Figura 23 - Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de carbeto de silício deslizando sobre ele mesmo em função da umidade relativa a uma carga normal de 10 N e velocidade de deslizamento de 0,1 m/s, após uma distância deslizada de 1 km, na configuração esfera-disco (BHUSHAN, 2002).....	40
Figura 24 - Coeficiente de atrito e desgaste do carbeto de silício contra alumina em função da umidade relativa a uma carga normal de 10 N e velocidade de deslizamento de 0,1 m/s, após uma distância deslizada de 1 km, na configuração esfera-disco (BHUSHAN, 2002)	41
Figura 25 - Coeficiente de atrito e taxa de desgaste como uma função da velocidade de deslizamento do nitreto de silício (prensado à quente) deslizando sobre ele mesmo a uma carga normal de 10 N ao ar na configuração pino-disco (BHUSHAN, 2002)	42
Figura 26 - Efeito da velocidade de deslizamento no coeficiente de atrito do Si_3N_4 e do SiC em água (FISCHER, 1987).....	44
Figura 27 - Pistas de desgaste dos pares (a) pino de Si_3N_4 -placa de Si_3N_4 , (b) pino de SiC-placa de SiC, (c) pino de SiC-placa de Si_3N_4 e (d) pino de Si_3N_4 -placa de SiC (FISCHER, 1987)	46
Figura 28 - Coeficiente de atrito entre pares cerâmicos deslizando por uma distância de 2500 metros em água com carga normal de 10 N e velocidade de deslizamento de 0,1 m/s, sendo (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) SiC-SiC e (c) SiC- Al_2O_3 (ANDERSSON, 1992)	47

Figura 29 - Deslizamento do nitreto de silício em atmosfera isenta de vapor d'água, sem reações triboquímicas. A velocidade de deslizamento usada foi de 6,8 mm/s (MURATOV; LUANGVARANUNT; FISCHER, 1998)	50
Figura 30 - Coeficiente de atrito e condutividade elétrica em função da distância de deslizamento a 20 °C (XU; KATO, 2000)	51
Figura 31 - Coeficiente de atrito e condutividade elétrica em função da distância de deslizamento a 80 °C (XU; KATO, 2000)	52
Figura 32 - Partícula de sílica coloidal hidratada com uma dupla camada elétrica (XU; KATO, 2000).	54
Figura 33 - Diferentes tipos de grupos hidroxila na superfície da sílica amorfa, sendo (a) superfície vizinha hidratada e (b) superfície composta por hidroxilas (XU; KATO, 2000)	54
Figura 34 - A variação do coeficiente de atrito com os ciclos de deslizamento do par Si_3N_4 - Si_3N_4 em água (CHEN; KATO; ADACHI, 2001).....	56
Figura 35 - A variação do coeficiente de atrito com os ciclos de deslizamento do par SiC - SiC em água (CHEN; KATO; ADACHI, 2001)	56
Figura 36 - Efeito da rugosidade inicial no período de running-in de pares similares de nitreto de silício e carbetto de silício deslizantes em água (CHEN; KATO; ADACHI, 2001)	57
Figura 37 - Coeficiente de atrito em função da distância deslizada para os pares similares de Si_3N_4 , SiC e Al_2O_3 deslizantes em água nas condições de carga normal de 49 N e velocidade de deslizamento de 1,18 m/s (RANI et al., 2004)	59
Figura 38 - Variação do coeficiente de atrito com a velocidade de deslizamento e carga normal para os pares similares de Al_2O_3 , Si_3N_4 e SiC (RANI et al., 2004).	60
Figura 39 - Pistas de desgaste para os testes nas condições variando a carga normal (9,8 e 49 N) e com velocidade de deslizamento de 0,18 m/s dos pares similares de (a) Al_2O_3 e (b) Si_3N_4 (RANI et al., 2004)	62

Figura 40 - O efeito da velocidade de deslizamento e carga normal para o nitreto de silício deslizando sobre ele mesmo em água. (1) 3 N, 120 mm/s; (2) 3 N, 60 mm/s; (3) 5 N, 120 mm/s; (4) 5 N, 60 mm/s (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004)	63
Figura 41 - Relação entre tempo de transição e o produto da velocidade pela carga. O tempo de transição é menor para discos polidos (círculos) se comparado com discos lapidados (quadrados) (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004).	64
Figura 42 - Microscopia óptica mostrando o desgaste nas esferas de Si_3N_4 com a variação do acabamento superficial do contra-corpo (disco). (a) Disco polido (rugosidade inicial de 2 nm) e (b) disco lapidado (rugosidade inicial de 50 nm) (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004).....	65
Figura 43 - Curvas de coeficiente de atrito para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ lubrificado a água. Na figura são exibidos quatro testes distintos efetuados sob as mesmas condições (FERREIRA, 2008).....	67
Figura 44 - Comportamento do coeficiente de atrito do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ lubrificado a água para as rugosidades (R_{RMS}) dos discos de alumina de (a) 350 nm e (b) 10 nm. (FERREIRA, 2008).....	68
Figura 45 - Coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ deslizando em água a três diferentes temperaturas (2,6, 21,5 e 41,1 °C) (SANTOS et al., 2010)	69
Figura 46 - Coeficiente de atrito em função do tempo para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ deslizando em água, com pH controlado. (a) pH 3 e 4 (b) pH 5 e 6 (c) pH 7 e 8,5 (d) pH 10 e 12 (OLIVEIRA; SANTOS; SINATORA, 2011).	71
Figura 47 - Volume desgastado na esfera de Si_3N_4 e no disco de Al_2O_3 (OLIVEIRA; SANTOS; SINATORA, 2011)	71
Figura 48 - O coeficiente de atrito (μ) em processo de <i>running-in</i> e regime estacionário do par SiC-SiC deslizando em água deionizada. Carga normal de 40 N, velocidade de deslizamento de 0,12 m/s e água a 20 °C (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011).	73

Figura 49 - Número de ciclos demandados até o fim do período de running-in (N_r) e coeficiente de atrito médio no fim do teste (μ_r) para os quatro tipos de água. Carga normal de 40 N, velocidade de deslizamento de 0,12 m/s e água a 20 °C (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011)74

Figura 50 - Taxa de desgaste das esferas de SiC contra discos de SiC para um deslizamento de 2985 metros nos quatro diferentes tipos de água. Carga normal de 40 N, velocidade de deslizamento de 0,12 m/s e água a 20 °C (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011)74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais aplicações das cerâmicas e exemplos (ASKELAND; PHULÉ, 2008)	7
Tabela 2 - Comparação entre as propriedades do nitreto de silício em função dos diferentes métodos de obtenção do mesmo (CALLISTER, 2008).....	12
Tabela 3 - Exemplos de sistemas coloidais (FERREIRA, 2008)	17
Tabela 4 - Valores típicos de coeficiente de atrito para cerâmicas não lubrificadas deslizando contra elas mesmas no ar à temperatura ambiente (BHUSHAN, 2002) .	34

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

μ	Coeficiente de atrito
μ_d	Coeficiente de atrito cinético ou dinâmico
μ_r	Coeficiente de atrito médio no fim do teste
μ_s	Coeficiente de atrito estático
C	Condutividade elétrica
c_0	Comprimento da célula unitária
D	Distância de separação
E	Energia de interação
F	Força de atrito
HC	Hexagonal compacta
K_{IC}	Tenacidade à fratura
L	Distância de deslizamento ou deslizada
N	Número de ciclos
Θ	Ângulo de inclinação da aspereza na superfície
Potencial ζ	Potencial Zeta
PZT	Titanato zirconato de chumbo
R_a	Rugosidade média
R_{RMS}	Desvio médio quadrático da rugosidade
UBCA	Ultrabaixo coeficiente de atrito
UR	Umidade relativa
W	Carga normal
δ	Distância compreendida entre a superfície e o centro dos contra-íons
Ψ_0	Potencial da superfície
Ψ_δ	Potencial a uma distância δ em relação à superfície
ΔG	Energia livre de Gibbs

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. CERÂMICAS.....	4
2.1.1. Óxido de alumínio.....	8
2.1.2. Nitreto de silício.....	11
2.2.3. Sílica	14
2.2. SISTEMAS COLOIDAIIS.....	15
2.2.1. Água.....	18
2.2.2. Interação das partículas coloidais com a água.....	18
2.3. TRIBOLOGIA	23
2.3.1. Superfícies	25
2.3.2. Atrito	26
2.3.2.1. Coeficiente de atrito.....	27
2.3.2.1. As leis do atrito	28
2.3.2.2. Atrito em cerâmicas	33
2.3.3. Desgaste.....	38
2.3.3.1. Desgaste em cerâmicas	40
3. DISCUSSÕES CRONOLÓGICAS DOS PRINCIPAIS TRABALHOS ENVOLVENDO UBCA	43
4. CONCLUSÃO.....	76
5. REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais cerâmicos teve início na década de trinta do século passado, consolidando-se na época da segunda guerra mundial, com o emprego de cerâmicas à base de alumina (Al_2O_3) em isoladores de velas de ignição em substituição à porcelana. Nas últimas décadas, as cerâmicas avançadas, as quais combinam baixa densidade com excelentes propriedades mecânicas mesmo a altas temperaturas (p.ex., Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 e SiC), têm despertado grande interesse na engenharia. O desempenho superior ao dos metais, sob condições de elevada temperatura e ambiente corrosivo, viabilizou sua utilização em diversas aplicações, tais como rotores de turbo compressores para motores de combustão interna, ferramentas de corte, anéis de trefilação, ferramentas de estampagem a quente, entre outras. Deste modo, esta classe de materiais já está consagrada em aplicações onde é necessária elevada resistência ao desgaste (HUTCHINGS, 1992; FERREIRA, 2001, 2008; CALLISTER, 2008).

Adicionalmente, a utilização destes materiais em sistemas mecânicos que envolvem contatos rolantes e/ou deslizantes, tais como cabeçotes de gravadores magnéticos, esferas de rolamentos e componentes biomecânicos artificiais, demonstra o grande potencial destas cerâmicas para aplicações onde o baixo atrito é um fator importante (FERREIRA, 2008).

Em sistemas cerâmicos deslizantes a seco, o valor do coeficiente de atrito pode variar de 0,25 a 0,80, dependendo das condições da superfície e do sistema tribológico, como carga, velocidade de deslizamento, dinâmica do movimento, acabamento superficial, microestrutura dos materiais, temperatura e condições atmosféricas (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

Em laboratório, para sistemas cerâmicos lubrificados a água, este valor pode cair de 10 a 100 vezes e atingir valores de coeficiente de atrito da ordem de 10^{-3} . Valores de coeficientes de atrito da ordem dos milésimos são usualmente chamados de ultrabaixo coeficiente de atrito (UBCA) (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; FERREIRA, 2008).

Valores reduzidos de coeficiente de atrito são extremamente desejados em várias situações, pois são sinônimos de redução de perda de energia. Baixo atrito é desejável entre peças deslizantes de sistemas de discos rígidos de computadores, em motores de combustão interna, em fechaduras, entre outros (LUDEMA, 2001).

Por este motivo, a utilização de lubrificantes é imprescindível em inúmeros casos. Uma questão presente nos sistemas lubrificados tradicionais é a utilização de lubrificantes derivados do petróleo. Responsável por danos ambientais em todo o seu ciclo de vida, o petróleo é responsável pela enorme geração de passivo ambiental decorrente a danos a recursos naturais não apenas pelas poluições acidentais, mas também pelo lançamento regular de poluentes no meio ambiente (GALDINO et al., 2004).

Por outro lado, a água já se encontra no meio ambiente, não polui e apresenta expressiva eficiência na lubrificação, como ocorre no corpo humano, por exemplo, na pele e em várias juntas (FISCHER, 2001, apud FERREIRA, 2008). Adicionalmente, a água se encontra em abundância em nosso planeta, o que a torna um interessante fluido para aplicações como lubrificante.

Em decorrência da necessidade de se reduzir o atrito atrelado à preservação ambiental, muitas pesquisas vêm sendo feitas em busca de soluções alternativas. Portanto, o estudo de pares cerâmicos lubrificados a água têm gerado grande interesse científico e tecnológico no mundo.

Valores de ultrabaixo coeficiente de atrito (UBCA) tem sido observados entre materiais cerâmicos contendo silício (Si_3N_4 e SiC) deslizando entre si em água. No entanto, as explicações para o fenômeno de UBCA entre estas cerâmicas deslizantes em água não são evidentes. Alguns autores (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; FISCHER, 1997; JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004) atribuem este fenômeno a lubrificação hidrodinâmica associada à formação de superfícies altamente lisas entre os corpos após um tempo de deslizamento. Porém, outros autores (XU; KATO; HIRAYAMA, 1997; XU; KATO, 2000; MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011) defendem a hipótese de que uma lubrificação hidrodinâmica associada a uma lubrificação limítrofe – ou seja, uma lubrificação mista – é necessária para a estabilização do regime de UBCA.

Assim como o atrito, o desgaste também não é uma propriedade do material, e sim uma resposta do sistema de engenharia. O desgaste pode ser essencial, como no caso de escrever com um lápis ou polir uma superfície, entretanto, o mesmo possui participação na redução da durabilidade e confiabilidade de quase todos os tipos de máquinas. Taxas de desgaste variam drasticamente entre 10^{-15} e 10^{-1} mm³/Nm, dependendo das condições operacionais e da seleção dos materiais (ZUM GAHR, 1987; KATO; ADACHI, 2001; BHUSHAN, 2002).

Entre materiais cerâmicos, o desgaste é intimamente influenciado por fatores ambientais e reações triboquímicas. Em geral, a formação de filmes superficiais, devido às reações triboquímicas com a água, reduz significativamente o desgaste das cerâmicas avançadas à base de silício (p.ex., Si₃N₄ e SiC). Em contrapartida, as cerâmicas óxidas (p.ex., Al₂O₃ e ZrO₂), na presença de água, usualmente apresentam uma elevação da taxa de desgaste (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

O objetivo geral deste trabalho foi o de estudar o comportamento do atrito e desgaste entre cerâmicas avançadas deslizantes em água (principalmente o par Al₂O₃-Si₃N₄) na literatura, construindo uma boa revisão bibliográfica e discutindo os principais trabalhos relacionados com o tema, visando à possibilidade de se obter, no futuro, um ultrabaixo coeficiente de atrito em laboratório.

Na próxima seção, será apresentada uma coletânea de informações inerentes ao assunto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão da literatura está dividida em três partes. Na primeira etapa são apresentadas as características físico-químicas e propriedades dos materiais cerâmicos, que são os materiais de interesse deste estudo, com ênfase para o óxido de alumínio, nitreto de silício e sílica, sendo que a importância da última para a obtenção de coeficientes de atrito da ordem dos milésimos será abordada posteriormente. Na sequência, são apresentados os sistemas coloidais e a interação entre partículas coloidais e a água. Por fim, é feita uma criteriosa revisão sobre tribologia, envolvendo os conceitos básicos, atrito e desgaste.

2.1.CERÂMICAS

As cerâmicas são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas tendo, porém, alguma natureza covalente (CALLISTER, 2008; ASKELAND; PHULÉ, 2008).

As cerâmicas de maior interesse em engenharia são conhecidas como cerâmicas avançadas ou cerâmicas de engenharia, as quais combinam baixa densidade com excelentes propriedades mecânicas mesmo em altas temperaturas (HUTCHINGS, 1992). Alternativamente, as cerâmicas avançadas podem ser definidas como materiais cerâmicos que possuem elevada dureza ($H_V > 15$ GPa) e aceitável tenacidade à fratura ($K_{IC} > 4$ MPa $\sqrt{m}$) (KATO; ADACHI, 2002). Na maioria das vezes, estas cerâmicas consistem em óxidos, nitretos e carbetos. Alguns exemplos típicos são o óxido de alumínio (Al_2O_3), nitreto de silício (Si_3N_4), carbetos de silício (SiC) e zircônia (ZrO_2). Além das cerâmicas de engenharia, existem ainda os materiais cerâmicos que são conhecidos como sendo tradicionais, ou seja, aqueles

que são compostos por minerais argilosos, como a porcelana, o cimento e o vidro (CALLISTER, 2008).

Em geral, as cerâmicas são tipicamente más condutoras elétricas e térmicas e podem ser aplicadas como isolantes em uma série de situações. Além disso, os materiais cerâmicos são famosos por serem mais resistentes a altas temperaturas e ambientes severos do que os metais e polímeros (CALLISTER, 2008).

Do ponto de vista do comportamento mecânico, os materiais cerâmicos são relativamente rígidos, resistentes e muito duros. Adicionalmente, as cerâmicas são conhecidas por serem extremamente frágeis (ausência de ductilidade) e altamente suscetíveis à fratura. Um comparativo entre as principais classes de materiais no que tange a resistência mecânica e a resistência à fratura é exibido nas Figuras 1 e 2, respectivamente (CALLISTER, 2008).

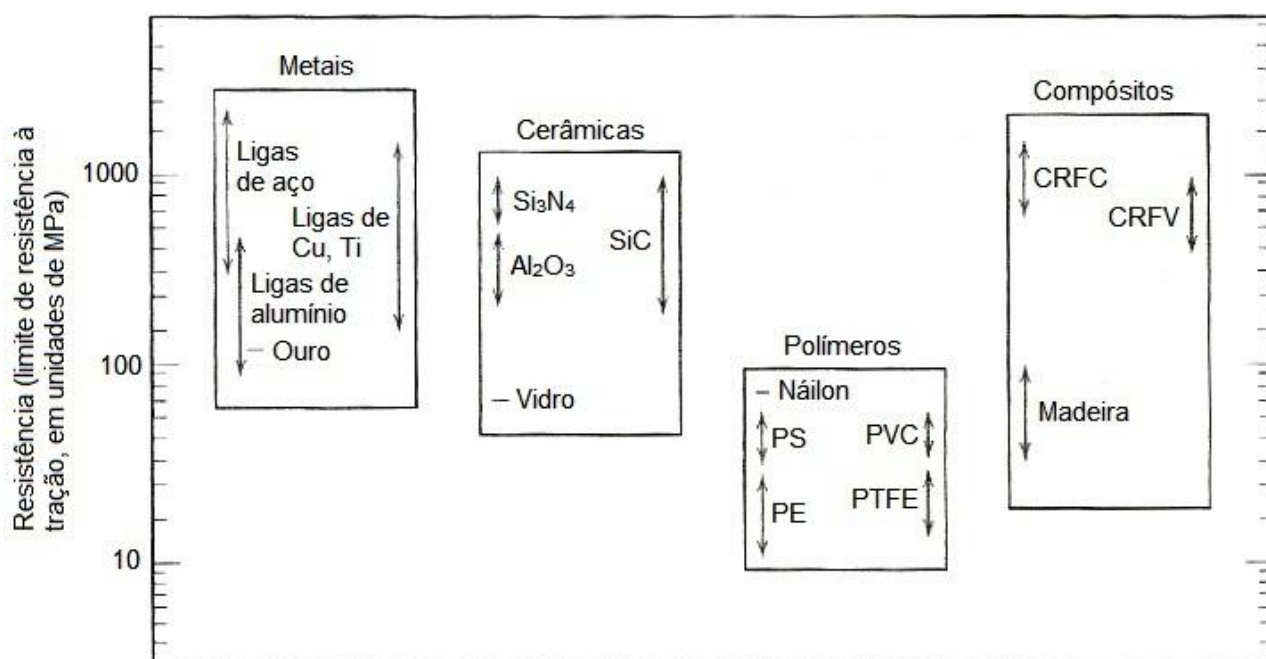


Figura 1 – Gráfico de barras dos valores da resistência mecânica (i.e., do limite de resistência à tração) à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos (CALLISTER, 2008).

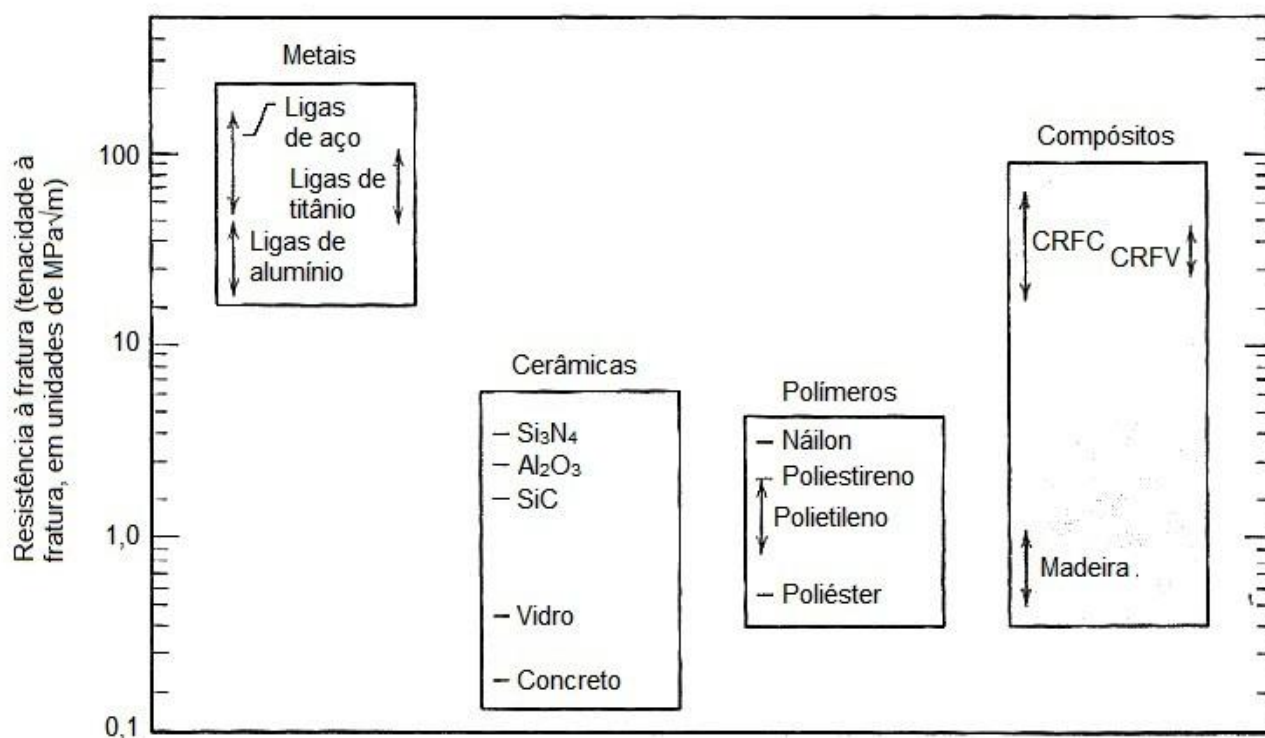


Figura 2 – Gráfico de barras da resistência à fratura (i.e., da tenacidade à fratura) à temperatura ambiente para vários materiais metálicos, cerâmicos, polímeros e compósitos (CALLISTER, 2008).

Os materiais cerâmicos são utilizados em muitos componentes tecnológicos, como refratários, velas de ignição, dielétricos de capacitores, abrasivos, meios magnéticos de gravação, entre outras aplicações. O ônibus espacial, por exemplo, emprega cerca de 25000 pastilhas de cerâmica reutilizáveis, leves e muito porosas, que protegem a estrutura de alumínio contra o calor gerado durante a reentrada na atmosfera terrestre (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Outro exemplo interessante é a fibra óptica. Composta principalmente por sílica de alta pureza, a fibra óptica é um material crítico para os modernos sistemas de comunicação ópticos (CALLISTER, 2008). Na Tabela 1 são mostradas as aplicações de várias cerâmicas em diversos setores de interesse (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A seguir, serão apresentadas informações mais detalhadas sobre as cerâmicas de maior interesse neste trabalho: O óxido de alumínio (Al_2O_3), o nitreto de silício (Si_3N_4) e a sílica (SiO_2). A razão pela qual esta última está inclusa nesta revisão bibliográfica será abordado posteriormente.

Tabela 1 – Principais aplicações das cerâmicas e exemplos (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Propriedades de Interesse	Aplicação	Exemplos
Elétricas	Dielétricas para capacitores	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , Ta ₂ O ₃
	Isolantes	Porcelana
	Cerâmica piezoelétrica	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (PZT), Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
Magnéticas	Meios de gravação	γ-Fe ₂ O ₃ , CrO ₂
	Isolantes, indutores, ímãs	Ferrita de zinco e níquel / zinco e manganês
Ópticas	Vidros	Vidros à base de SiO ₂
	Fibras ópticas	SiO ₂ dopado
	Lâmpada de iluminação	Al ₂ O ₃ , vidros
Mecânicas / Estruturais	Ferramentas de corte	Cermets W–Co, SiAlON, Al ₂ O ₃
	Compósitos	SiC, Al ₂ O ₃ , fibras de sílica
	Abrasivos	SiC, Al ₂ O ₃ , Diamante
Biomédicas	Implantes	Hidroxiapatita
	Restaurações odontológicas	Porcelana, Al ₂ O ₃
Químicas	Catalisadores	Vários óxidos (ZrO ₂ , ZnO, TiO ₂ , Al ₂ O ₃)
Outras	Componentes militares e blindagem	PZT, B ₄ C
	Sensores	SnO ₂
	Processamento de metais	Refratários à base de sílica, moldes para fundição

2.1.1. Óxido de alumínio

O óxido de alumínio (ou alumina, Al_2O_3) é uma cerâmica predominantemente iônica. Na forma cristalina, apesar da existência de diversos polimorfos, pode ser comumente encontrado na sua fase mais estável, conhecida como corundun ou α -alumina. Na forma monocristalina é denominado safira (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

O corundun vem sendo largamente estudada, em função de suas exclusivas propriedades mecânicas, elétricas, químicas, magnéticas e tribológicas. É importante destacar que tais propriedades estão intimamente relacionadas com a sua estrutura.

A estrutura do corundun é hexagonal compacta (HC) e, baseado na proporção estequiométrica de dois cátions para três ânions, os cátions devem preencher dois terços dos espaços disponíveis. Para entender como isto funciona de uma maneira ordenada com a máxima separação entre cátions, a localização de interstícios octaédricos entre duas camadas subseqüentes do empacotamento de íons de oxigênio são mostrados na Figura 3 (apenas uma camada é mostrada) (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

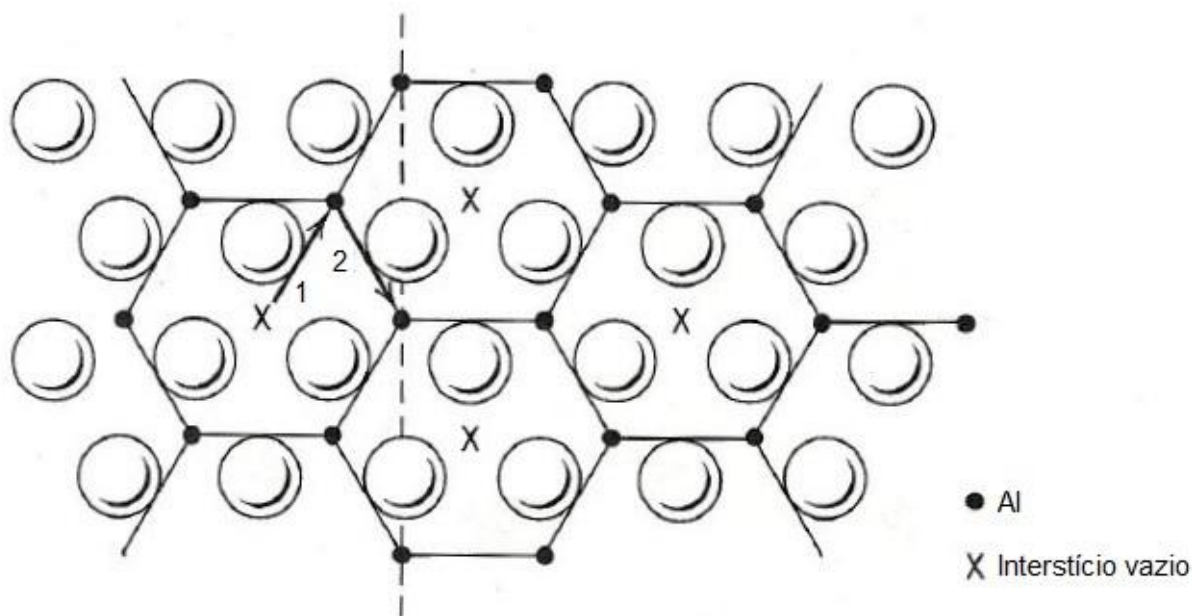


Figura 3 – Preenchimento de 2/3 dos sítios octaédricos no plano basal do corundum. Apenas um plano de ânions do empacotamento é mostrado (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

Pela Figura 3, pode ser observado que os interstícios octaédricos são arranjados de forma hexagonal no corundum, sendo que dois terços dos interstícios são ocupados por íons de alumínio (pontos pretos) e um terço permanece vazio (indicados pela letra “x”). A próxima camada possui a mesma configuração, porém está deslocada por um espaço atômico na direção do vetor “1”, como exibido na Figura 3. Na sequência, a próxima camada também está deslocada em relação à anterior, porém, desta vez por um vetor “2” (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

Para uma melhor compreensão do arranjo dos átomos, a Figura 4 exibe a vista lateral da estrutura do corundum, no plano indicado pela linha pontilhada da Figura 3. Após uma análise criteriosa, considerando ânions e cátions, foi concluído que a estrutura se repete a cada seis camadas, dando um comprimento da célula unitária, c_0 , de aproximadamente 1,299 nm. Na Figura 5 é apresentada a estrutura espacial do corundum, considerando apenas os cátions (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

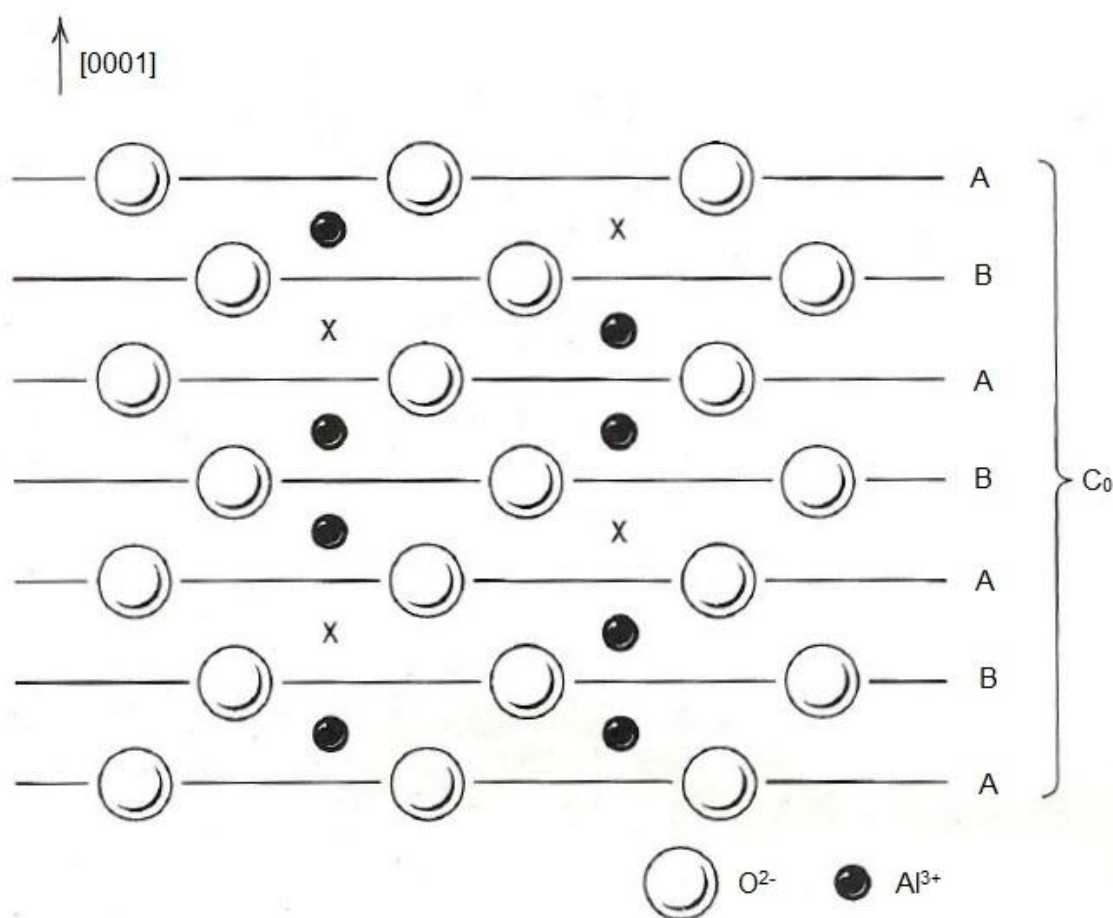


Figura 4 – Vista do plano mostrado pela linha pontilhada da figura 3 (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

A alumina, juntamente com a sílica, está entre as cerâmicas com a mais ampla gama de aplicações. Este composto é comumente utilizado como refratário de fornos de fusão de metais e em outras aplicações sujeitas a altas temperaturas, e onde uma alta resistência mecânica também seja necessária. O óxido alumínio também é aplicado como substrato de baixa constante dielétrica em circuitos eletrônicos de silício semicondutor. A alumina possui ainda aplicações especiais na medicina e odontologia (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

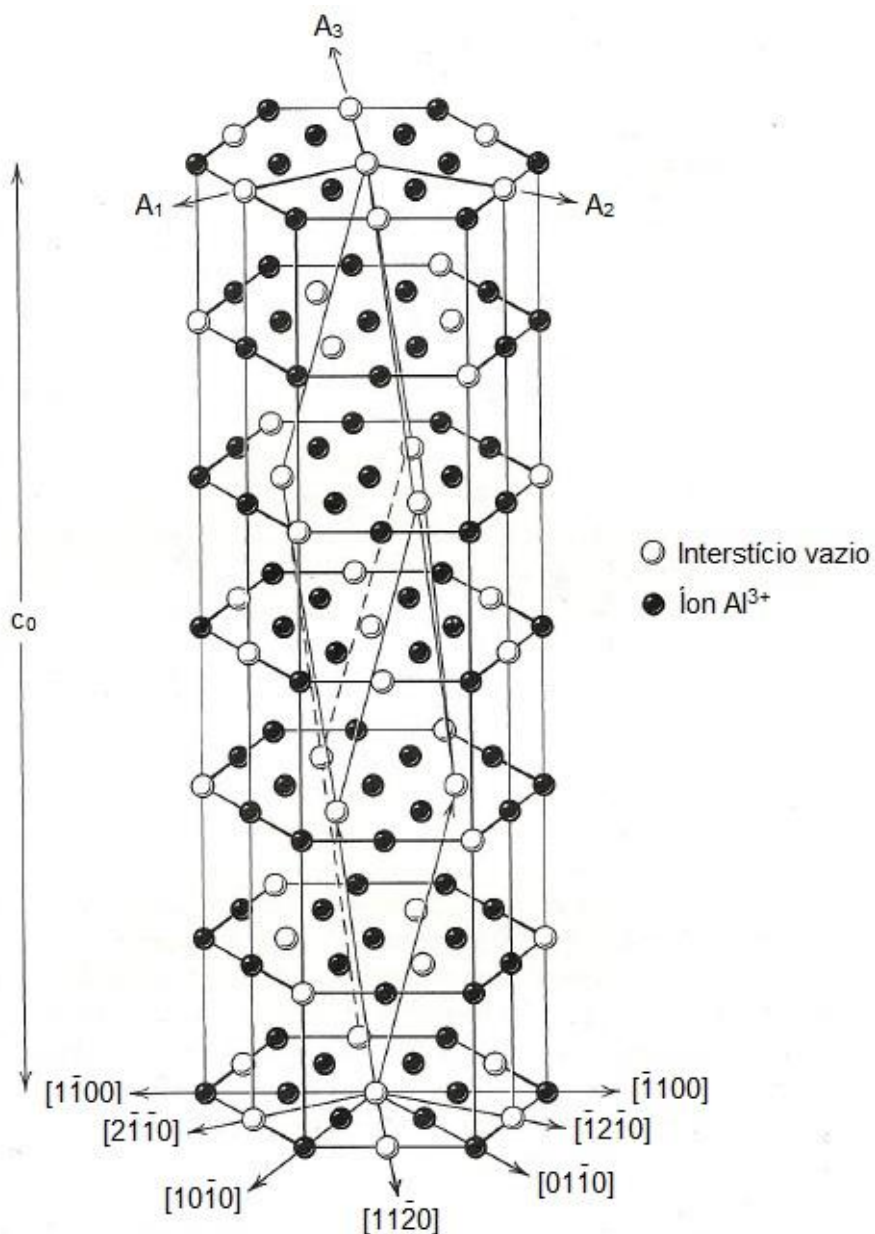


Figura 5 – Estrutura da célula unitária do corundum (Al_2O_3), mostrando apenas o arranjo dos cátions (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

2.1.2. Nitreto de silício

O nitreto de silício (Si_3N_4) é uma cerâmica predominantemente covalente. É importante destacar que dentre os materiais cerâmicos, os mais duros, refratários e

tenazes são tipicamente de caráter covalente (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

O conjunto de suas propriedades, dentre elas o baixo peso específico e elevada dureza se comparado aos metais e ligas metálicas, sua elevada tenacidade se comparado às demais cerâmicas, somadas a sua boa resistência ao choque térmico e a corrosão, justifica o fato do nitreto de silício ser aplicado como componentes de motores à combustão interna, componentes de turbinas a gás, ferramentas de corte, componentes de válvulas e bombas de fluidos corrosivos e anéis de vedação em ambientes corrosivos (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997; CALLISTER, 2008; FERREIRA, 2008).

No entanto, as propriedades do nitreto de silício podem ser fortemente afetadas pelo processamento do mesmo. Em geral, o Si_3N_4 pode ser prensado a quente, sinterizado ou obtido por reação química (ASKELAND; PHULÉ, 2008; CALLISTER, 2008). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades do nitreto de silício de acordo com o método de obtenção do mesmo (CALLISTER, 2008).

Tabela 2 – Comparação entre as propriedades do nitreto de silício em função dos diferentes métodos de obtenção do mesmo (CALLISTER, 2008).

Método de obtenção	Massa específica (g/cm³)	Limite de resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura (MPa√m)	Condutividade térmica (W/m.K)
Prensado a quente	3,3	700 – 1000	4,1 – 6	29
Sinterizado	3,3	414 – 650	5,3	33
Unido por reação	2,7	250 – 345	3,6	10

No nitreto de silício, a coordenação do nitrogênio ao redor do silício é tetraédrica (Figura 6a), e os tetraedros são unidos de tal forma que cada nitrogênio seja coordenado por três átomos de silício. Portanto, é uma estrutura com grandes interstícios (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997). O nitreto de silício pode formar duas fases cristalinas hexagonais diferentes: A alfa e a beta. Na Figura 6 são apresentadas as diferentes estruturas cristalinas do nitreto de silício (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

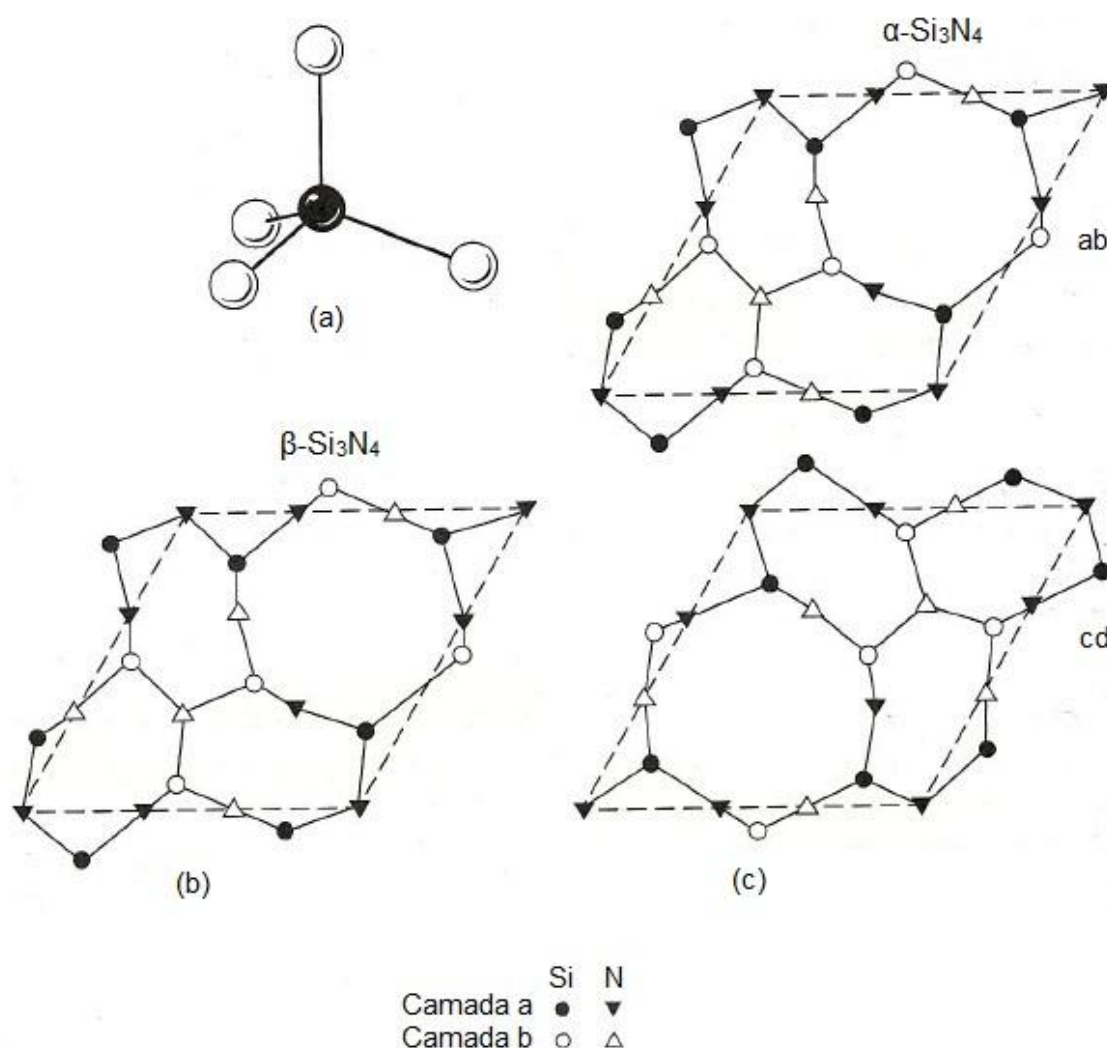


Figure 6 – Estruturas cristalinas para o nitreto de silício. (a) O tetraédrico SiN_4 , a base da estrutura cristalina do Si_3N_4 . (b) Camada “ab” da seqüência do empacotamento do β - Si_3N_4 . (c) Camadas “ab” e “cd” que são alternadas na seqüência do empacotamento que formam o α - Si_3N_4 (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

A diferença básica entre estas duas fases consiste no comprimento da célula unitária (c_0). O β - Si_3N_4 possui empacotamento do tipo “abab” (Figura 6b) e fórmula química Si_6N_8 , enquanto que o α - Si_3N_4 possui empacotamento do tipo “abcdabcd” (Figura 6c) e fórmula química com o dobro de átomos ($\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$). Como consequência, o comprimento da célula unitária da fase alfa do nitreto de silício é quase o dobro em relação à fase beta, sendo $c_0 = 0,5618$ nm para a fase alfa contra $c_0 = 0,2909$ nm para a fase beta (não é exatamente o dobro devido a distorções do arranjo tetragonal) (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

2.1.3. Sílica

Os silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre. Logo, a maior parte dos solos, rochas, argilas e areia se enquadram na classificação de silicatos (CALLISTER, 2008).

Quimicamente, o silicato mais simples é o dióxido de silício (ou sílica, SiO_2). Estruturalmente, este material consiste em uma rede tridimensional gerada quando todos os átomos de oxigênio localizados nos vértices de cada tetraedro são compartilhados por tetraedros adjacentes. Dessa forma, o material é eletricamente neutro e todos os átomos possuem estruturas eletrônicas estáveis (CALLISTER, 2008).

Existem três formas cristalinas polimórficas principais para a sílica: quartzo, cristobalita e tridimita. As suas estruturas são relativamente complicadas e os átomos não estão densamente compactados uns aos outros. Como consequência, essas sílicas cristalinas possuem massas específicas baixas (p.ex., à temperatura ambiente, o quartzo possui uma massa específica de apenas $2,65 \text{ g/cm}^3$) (CALLISTER, 2008).

A estrutura básica da sílica é formada pela ligação Si-O, que é caracterizada como sendo a mais estável de todas as ligações do tipo Si-X. O tamanho da ligação é aproximadamente $0,162 \text{ nm}$, e é considerado pequeno comparado a soma dos raios covalentes do oxigênio (73 pm) e do silício (111 pm). Logo, estas ligações são direcionais e relativamente fortes, o que reflete em uma temperatura de fusão relativamente elevada, de 1710°C (CALLISTER, 2008; FERREIRA, 2008).

A sílica é provavelmente o material cerâmico de uso mais amplo e que constitui a base de muitos vidros e vidro-cerâmicas. Os materiais a base de sílica são muito usados como isolantes térmicos, refratários ou abrasivos. Com o formato de fibras longas e contínuas, a sílica também é usada na fabricação de fibras ópticas para comunicações (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A grande razão pela qual a sílica está inclusa nesta seção é o fato deste material, sob a forma coloidal, ter relação direta com a obtenção do regime de ultrabaixo coeficiente de atrito entre cerâmicas a base de silício lubrificadas a água, conforme foi constatado por Xu, Kato e Hirayama (1997), Xu e Kato (2000), Rani e outros (2004), Ferreira (2008), Matsuda, Kato e Hashimoto (2011), entre outros.

Em princípio, é válido adiantar que no UBCA entre cerâmicas a base de silício deslizando em água, por meio de reações triboquímicas, uma camada de sílica coloidal é adsorvida a superfície e funciona como um filme de lubrificação limítrofe (XU; KATO; HIRAYAMA, 1997; XU; KATO, 1997). Xu e Kato (2000) investigaram desde a formação até o funcionamento desta camada em pares Si_3N_4 - Si_3N_4 lubrificados a água e concluíram que, para este caso, se trata de sílica amorfa, ou seja, sem estrutura cristalina definida. A Figura 7 esboça como este filme superficial de sílica estaria disposto na superfície do Si_3N_4 (XU; KATO, 2000).

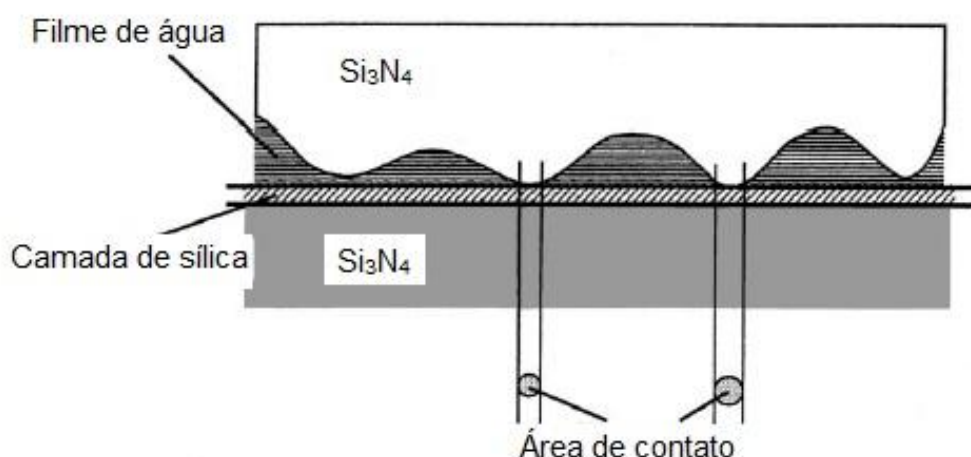


Figura 7 – Modelo de contato sugerido para a lubrificação mista do par Si_3N_4 - Si_3N_4 deslizando entre si em água (XU; KATO, 2000).

No entanto, outros autores (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; FISCHER, 1997; JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004) não concordam com a hipótese de formação de uma camada de lubrificação limítrofe, pois atribuem o regime de UBCA às reações triboquímicas que possibilitam superfícies muito planas capazes de suportar uma lubrificação puramente hidrodinâmica.

Mais informações sobre esta discussão envolvendo o modo de lubrificação no regime de UBCA serão abordadas na Seção 3 (Discussões cronológicas dos principais trabalhos envolvendo UBCA).

2.2.SISTEMAS COLOIDAIS

Um colóide ou sistema coloidal é um sistema disperso no qual uma fase apresenta dimensão entre um 1 μm e 1 nm. As fases que compõem um sistema coloidal podem ser classificadas como sendo contínuas ou dispersas, e podem estar na forma de sólido, líquido ou gás. Na Figura 8 é apresentado um modelo genérico para colóides (BUTT; KAPPL, 2010).

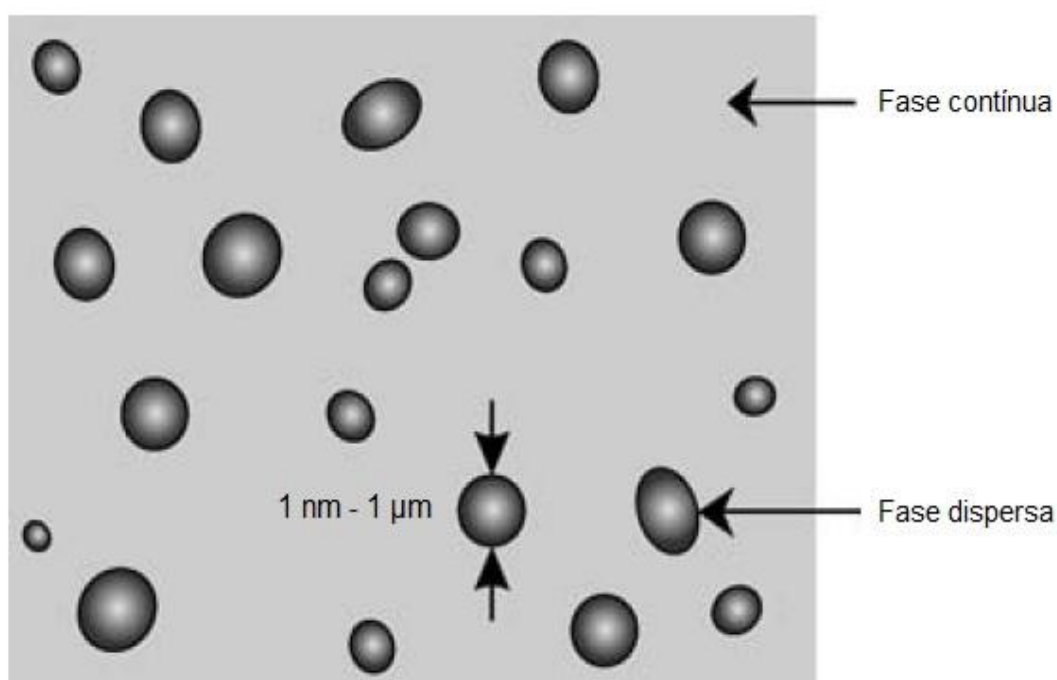


Figura 8 – Esquema de uma dispersão coloidal (BUTT; KAPPL, 2010).

O termo “colóide”, que possui origem grega e significa “cola”, foi introduzido por Graham em 1861. Uma dispersão coloidal pode ser definida ainda como um sistema

de duas fases que é dito homogêneo em uma escala macroscópica, mas não em uma escala microscópica (BUTT; KAPPL, 2010). Na Tabela 3 são apresentados alguns exemplos de sistemas coloidais encontrados comumente no dia a dia (CALLISTER, 2008).

Como a dimensão de pelo menos uma das fases é em geral submicrométrica, pode-se concluir que uma característica dos colóides é a grande superfície específica. É interessante salientar que o movimento da partícula coloidal não é alterado pela ação gravitacional e suas interações são controladas por forças de curto alcance, como por exemplo, as forças de van der Waals e forças de superfície (FERREIRA, 2008).

Tabela 3 – Exemplos de sistemas coloidais (FERREIRA, 2008).

Colóide	Fase dispersa	Dispersante	Exemplo
Aerosol sólido	Sólido	Gás	Poeira, fumaça
Sol	Sólido	Líquido	Tinta
Gel	Sólido (alta concentração)	Líquido	Creme dental
Sol sólido	Sólido	Sólido	Vidro e plástico pigmentado
Aerosol líquido	Líquido	Gás	Neblina, desodorante
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, maionese, manteiga
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Margarina, pérola
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão
Espuma sólida	Gás	Sólido	Isopor®, poliuretano

2.2.1. Água

A água pura é formada por moléculas de H_2O , íons H_3O^+ e íons OH^- . O aumento da concentração de íons H_3O^+ conduz a diminuição do pH. Adicionalmente, a maior concentração de íons promove o aumento da condutividade elétrica específica da água (REED, 1995, apud FERREIRA, 2008).

Devido a sua alta constante dielétrica, a água é um bom solvente para íons. Por este motivo, existe uma grande tendência para uma superfície sólida em contato com a água se tornar eletricamente carregada (BUTT; KAPPL, 2010).

No estudo de pares cerâmicos deslizantes, a água é fundamental para a obtenção do regime de UBCA. Diversos autores constataram a presença de reações triboquímicas entre pares cerâmicos deslizantes em água, o que possui efeito notável na redução do coeficiente de atrito (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; ANDERSSON, 1992; HUTCHINGS, 1992; FISCHER, 1997; XU; KATO; HIRAYAMA, 1997; XU; KATO, 2000, BHUSHAN, 2002; RANI et al., 2004; FERREIRA, 2008).

Portanto, um estudo mais detalhado sobre a influência da água no regime de UBCA será abordado nas próximas seções.

2.2.2. Interação das partículas coloidais com água

Em geral, partículas coloidais imersas em um solvente polar como a água, tendem a apresentar superfícies eletricamente carregadas. Diferentes processos podem levar a estes carregamentos, sendo que os principais são a adsorção de íons da solução na superfície da partícula ou a dissociação de íons da própria partícula. Os íons dispersos no meio polar que apresentam carga oposta em relação à superfície do corpo são atraídos pelo mesmo. No entanto, devido a razões entrópicas do sistema, alguns destes íons permanecem em solução, formando uma camada difusa de

carga adjacente ao corpo. A superfície carregada somada a camada difusa constituem a dupla camada elétrica (BUTT; KAPPL, 2010; HORN, 1990). Como pode ser observado na Figura 9, existem dois principais modelos para caracterizar a dupla camada elétrica: O modelo de Helmholtz e o modelo de Gouy-Chapman (BUTT; KAPPL, 2010).

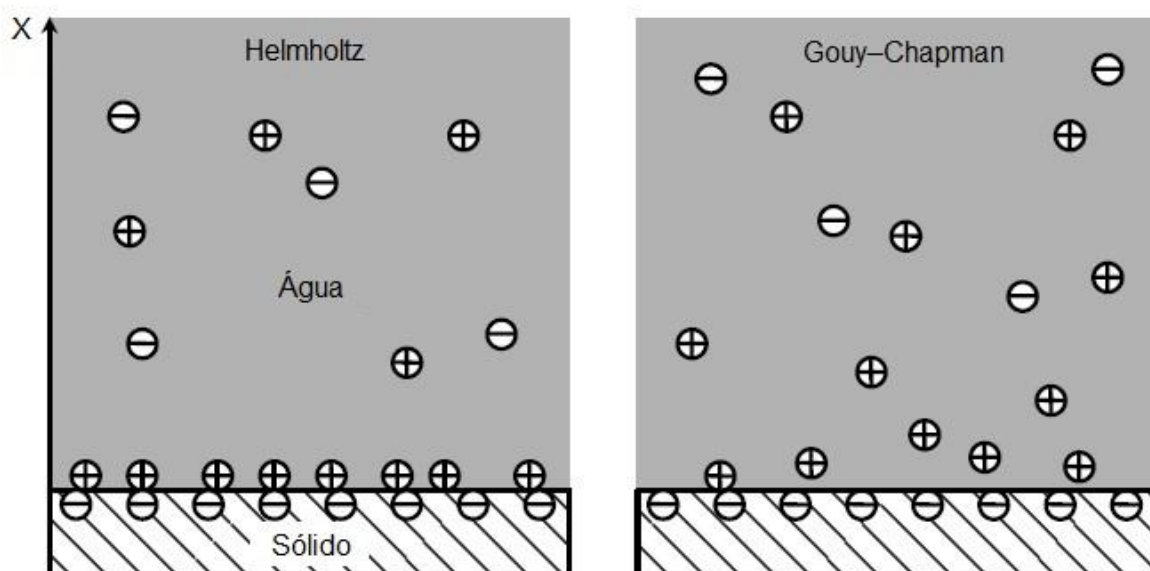


Figura 9 – Modelos de dupla camada elétrica propostos por Helmholtz e Gouy-Chapman (BUTT; KAPPL, 2010).

O primeiro modelo, conhecido como modelo de Helmholtz, é considerado o mais simples modelo de dupla camada elétrica (BUTT; KAPPL, 2010). Este modelo tem como principal característica a simplificação de que cada carga da superfície carregada é neutralizada por uma carga de polaridade oposta fornecida pelo sistema, assim como em um capacitor de placas. Posteriormente, foi criado o modelo de Gouy-Chapman que, ao contrário do modelo de Helmholtz, considerava as flutuações térmicas dos íons. Devido à inclusão do movimento térmico dos íons, foi observado um comportamento mais heterogêneo das partículas carregadas do meio, com a tendência de algumas destas se manterem afastadas da superfície carregada. Segundo Butt e Kappl (2010), este comportamento é responsável pela formação de uma camada difusa.

Na literatura, em geral, a camada de íons e contra-íons juntos à superfície do corpo recebe o nome de camada fixa, camada de Stern ou camada de Helmholtz. Por apresentar uma camada de íons adsorvidos à superfície, a camada de Stern é

caracterizada como sendo uma camada imóvel. Em contraste, a camada difusa, que também pode ser chamada de camada de Gouy-Chapman, é constituída por íons móveis que obedecem as distribuições de Poisson-Boltzmann (BUTT; KAPPL, 2010; ISRAELACHVILI, 1991).

Na Figura 10, é exibido um modelo simplista para a camada de Stern. Nesta figura, a distância δ compreendida entre a superfície e o centro dos contra-íons é conhecida como plano de Helmholtz, enquanto que ψ_0 e ψ_δ são o potencial da superfície e o potencial em um ponto afastado δ em relação a superfície, respectivamente. Como pode ser observado, o potencial na superfície (ψ_0) decresce com o aumento da distância da superfície até, a uma distância suficientemente grande, onde atinge o potencial da solução (também conhecido como potencial zero) (BUTT; KAPPL, 2010).

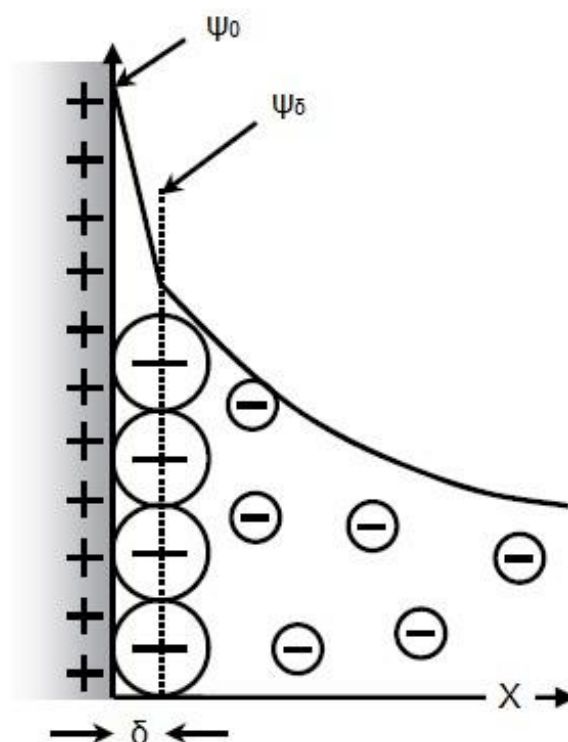


Figura 10 – Modelo simples para a camada de Stern (BUTT; KAPPL, 2010).

Outro importantíssimo parâmetro oriundo das teorias de dupla camada elétrica é o potencial Zeta (ou, potencial ζ). Este potencial é definido como o potencial no ponto onde a camada de Stern termina e a camada difusa começa (BUTT; KAPPL, 2010).

Normalmente, o potencial Zeta é usado para estimar o grau de carga da dupla camada elétrica e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de sistemas coloidais, uma vez que o potencial ζ indica o grau de repulsão entre as partículas carregadas em uma dispersão.

O mecanismo físico que é usado para estabilizar a maioria dos sistemas coloidais aquosos é a repulsão eletrostática. Para moléculas e partículas que são pequenas o suficiente, um potencial Zeta elevado confere estabilidade, ou seja, a fase submicrométrica do colóide permanece dispersa na fase contínua. Entretanto, em sistemas coloidais com baixo potencial Zeta, as forças atrativas de van der Waals tendem a exceder as forças de caráter repulsivo de dupla camada elétrica, logo as partículas coloidais tenderão a se agregar, formar flocos, ganhar massa e afundar. Assim, colóides com potencial Zeta elevado (positivos ou negativos) são eletricamente estabilizados, enquanto colóides com potencial Zeta baixo são instáveis.

A estabilidade de um colóide também pode ser descrita pela teoria DLVO, formulada pelos estudos conjuntos de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek. A teoria DLVO assume que a energia resultante entre partículas imersas em um líquido polar é dada pela soma algébrica das contribuições dadas pelas forças repulsivas de dupla camada elétrica e pelas forças atrativas de van der Waals que atuam sobre as partículas. A teoria DLVO usualmente prevê uma repulsão eletrostática a uma distância intermediária e uma atração de van der Waals para distâncias pequenas (BUTT; KAPPL, 2010; ISRAELACHVILI, 1991; HORN, 1990).

De uma forma geral, a energia de interação (E) oriunda das forças repulsivas de dupla camada fornece uma contribuição positiva que decresce exponencialmente com a distância de separação entre as superfícies, enquanto que as forças atrativas de van der Waals fornecem um termo negativo inversamente proporcional a uma potência da distância (i.e., $E \propto -1/D^n$) (HORN, 1990; ISRAELACHVILI, 1991). A Figura 11 exhibe esquematicamente a variação da energia de interação (E) em relação à distância de separação (D) entre duas superfícies ou partículas coloidais, considerando a ação combinada das forças repulsivas de dupla camada elétrica e das forças atrativas de van der Waals (ISRAELACHVILI, 1991).

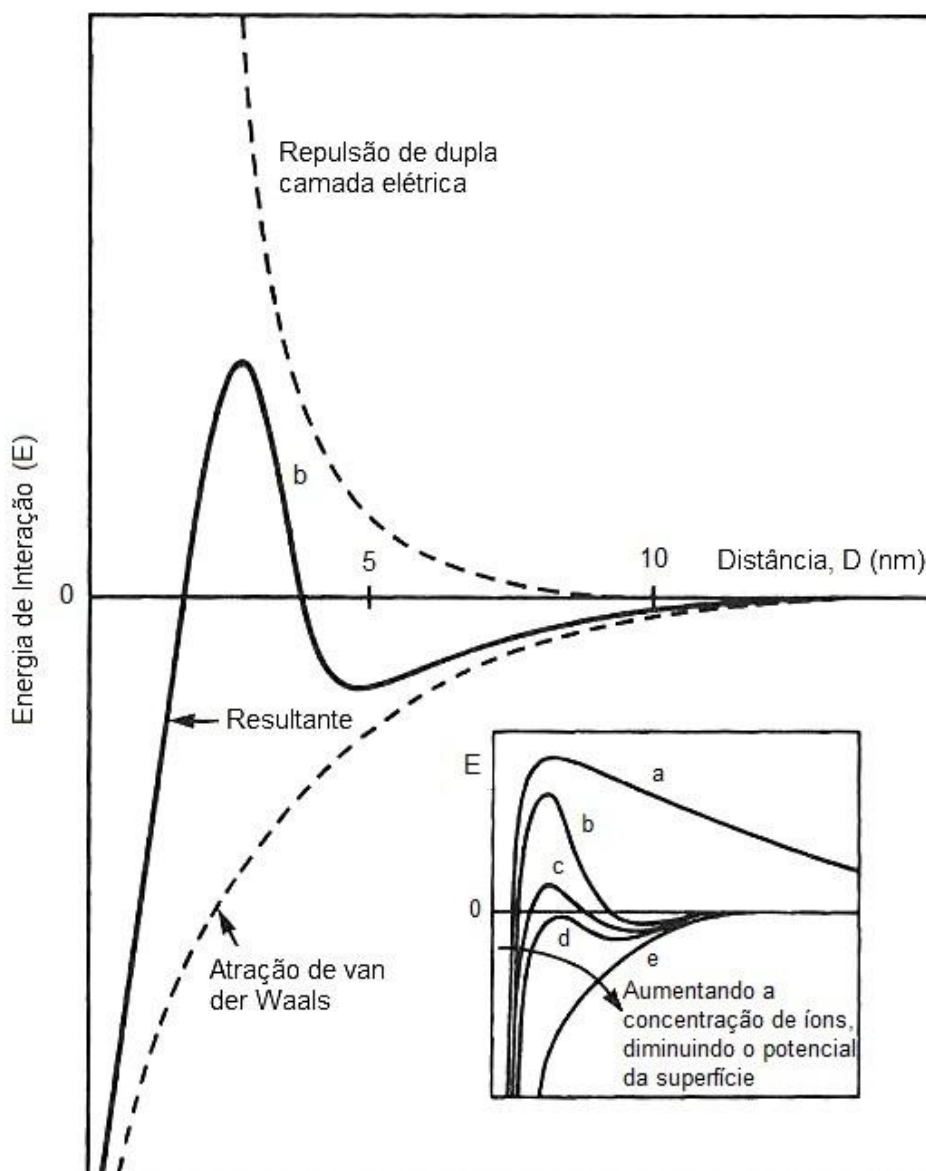


Figura 11 – Esquema relacionando energia de interação (E) e distância (D), conforme previsto pela teoria DLVO. (a) As pequenas partículas coloidais estão predominantemente estáveis. (b) Colóides permanecem estáveis em uma ampla faixa de distâncias. (c) Colóides coagulam lentamente. (d) Colóides coagulam rapidamente. (e) Colóides coalescem rapidamente (ISRAELACHVILI, 1991).

É importante destacar que a Figura 11 exibe apenas um esboço comparativo entre as contribuições energéticas das forças de dupla camada elétrica e van der Waals de acordo com a distância de separação (D), contudo estas curvas variam em função de alguns fatores. No canto inferior direito da Figura 11, é representada a variação das curvas no sentido do aumento da concentração do eletrólito e da diminuição do potencial da superfície. Fazendo uma comparação entre os extremos, na curva “a” o eletrólito contém uma baixa concentração de íons, o que mantém o

domínio das forças de dupla camada elétrica sobre as forças de van der Waals desde separações intermediárias até distâncias de separação relativamente elevadas. Isto ocorre, pois com uma menor concentração de íons, menor a probabilidade dos íons serem adsorvidos a superfície carregada, o que gera uma maior dispersão dos íons na camada difusa e consequentemente, uma maior espessura da dupla camada elétrica. Por fim, quanto mais espessa a dupla camada elétrica, mais paulatino será o decaimento da contribuição energética proveniente das forças repulsivas com o aumento da distância e, consequentemente, a repulsão é superior à atração para uma ampla faixa de distâncias de separação. Portanto, nestes casos de baixa concentração de íons (curvas “a” e “b”), espera-se que o colóide apresente boa estabilidade (ISRAELACHVILI, 1991; HORN, 1990).

Em contradição, as curvas “c” e “d” retratam justamente o oposto, ou seja, eletrólito altamente concentrado. Por este motivo, é possível afirmar que a tendência da dupla camada elétrica é ser menos espessa que no caso anterior, o que resulta em uma queda muito acentuada da contribuição energética das forças de dupla camada elétrica com o aumento da distância. Portanto, mesmo para distâncias intermediárias, as forças atrativas de van der Waals podem exceder as forças repulsivas de dupla camada elétrica, aumentando a tendência das partículas se agregarem, o que caracteriza a instabilidade coloidal. A curva “e” demonstra uma situação na qual as forças atrativas de van der Waals são dominantes para todas as faixas de separações, o que faz com que o sistema coloidal seja altamente instável (partículas coloidais coalescem rapidamente) (ISRAELACHVILI, 1991)

2.3. TRIBOLOGIA

O movimento de uma superfície sólida sobre outra é fundamentalmente importante para o funcionamento de muitos tipos de mecanismos, tanto artificiais quanto naturais (HUTCHINGS, 1992).

Tribologia é a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo e envolve o estudo do atrito, desgaste e lubrificação. O termo tribologia foi definido por Jost em 1966, porém os primeiros relatos sobre esta ciência são muito mais antigos. Atrito e desgaste são tão antigos quanto à própria raça humana, e os primeiros registros do uso de lubrificantes foram feitos a mais de 4000 anos (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002; ZUM GAHR, K. H., 1987). A Figura 12 ilustra o uso de lubrificação, por parte dos egípcios, em um trenó para transportar uma estátua de grande porte, cerca de 1800 anos a.C. (BHUSHAN, 2002).

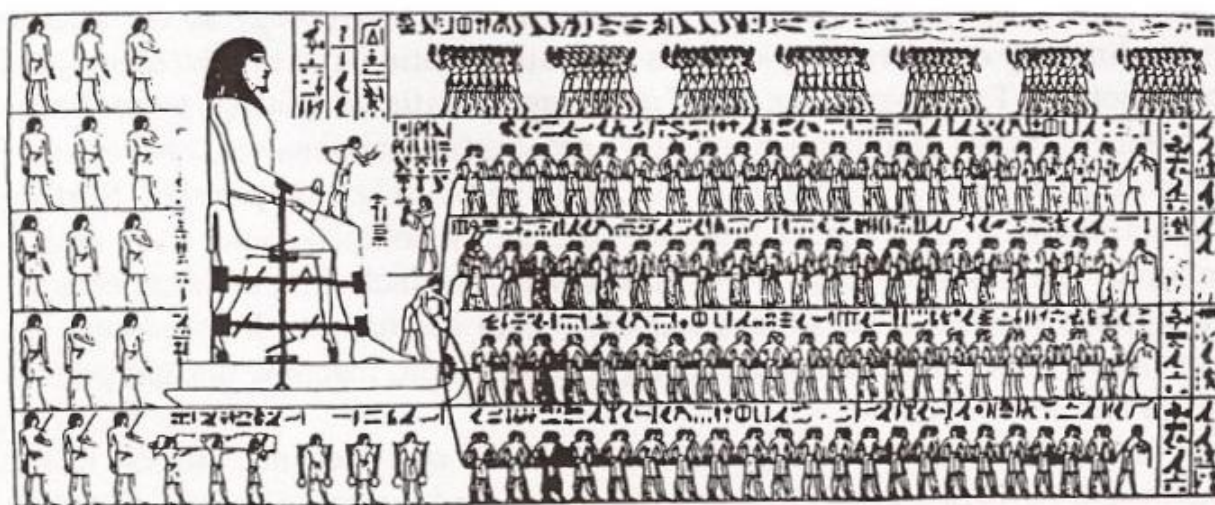


Figura 12 – Egípcios utilizando lubrificantes para movimentar uma estátua, cerca de 1800 a.C. (BHUSHAN, 2002).

Nesta imagem, 172 escravos estão sendo usados para transportar uma enorme estátua pesando cerca de 600 kN. Um homem, de pé sobre a base da estátua, é visto molhando, provavelmente com água, o caminho por onde o trenó desliza. Talvez, este tenha sido um dos primeiros engenheiros a fazer uso de lubrificação (BHUSHAN, 2002).

Para todos os tipos de máquinas e equipamentos modernos que se beneficiam de corpos em deslizamento e rolamento, o estudo da tribologia é crucial. O propósito da pesquisa em tribologia é o de minimizar e eliminar perdas resultantes de atrito e desgaste em todos os níveis de tecnologia onde o movimento relativo entre as superfícies esteja envolvido (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

O estudo do atrito, sobretudo nos materiais cerâmicos, será abordado a seguir. Entretanto, um prévio conhecimento sobre as superfícies é necessário para uma melhor compreensão da obtenção do regime do UBCA.

2.3.1.Superfícies

As propriedades das superfícies sólidas são fundamentais para a interação superficial, pois as mesmas afetam a área real de contato, atrito, desgaste e lubrificação. As superfícies sólidas, independentemente do método de formação, contêm irregularidades ou desvios em relação à sua forma geométrica prescrita. Mesmo as superfícies mais lisas, incluindo aquelas obtidas pela clivagem de alguns cristais, contêm irregularidades de altura que excedem as distâncias interatômicas (BHUSHAN, 2001, 2002).

Quando duas superfícies nominalmente planas são colocadas em contato, devido às rugosidades, o contato ocorre apenas em alguns poucos pontos. A soma das áreas de todos os pontos de contato constitui a área real de contato ou, simplesmente, área de contato. Para a maioria dos materiais, mesmo com uma carga normal aplicada, a área real de contato será apenas uma pequena fração da área aparente ou nominal (Figura 13). Em geral, a área real de contato é função da textura da superfície, propriedades do material e carga normal (BHUSHAN, 2002).

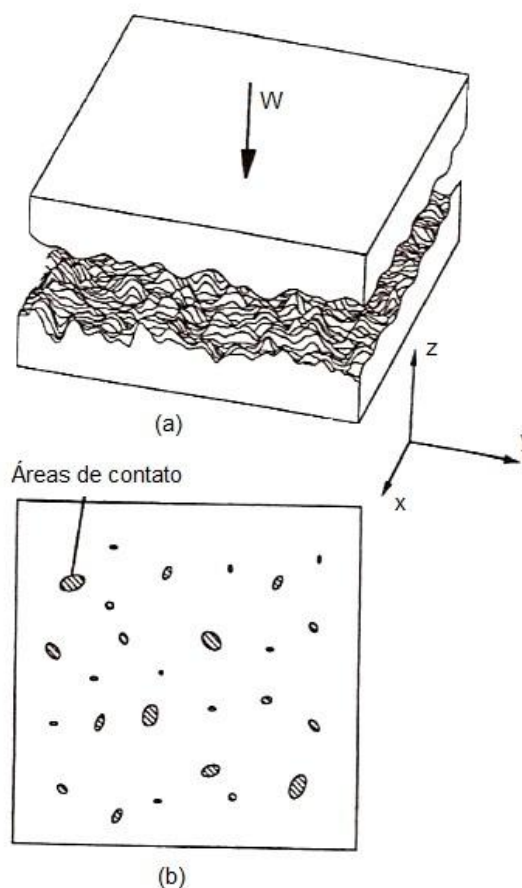


Figura 13 – Esquema de (a) duas superfícies tridimensionais em contato, e (b) as correspondentes áreas de contato (BHUSHAN, 2002).

A compreensão das superfícies é imprescindível para entender as principais variáveis do tribossistema, o que não surpreende, uma vez que tribologia está diretamente ligada ao movimento relativo entre superfícies em contato e, sobretudo, o atrito é um fenômeno superficial.

2.3.2. Atrito

Atrito é a resistência ao movimento durante o deslizamento ou rolamento que é experimentado quando um corpo sólido se move, ou tende a se mover, tangencialmente sobre outro com o qual está em contato. A força tangencial

resistiva, que atua na direção oposta à direção do movimento, é chamada força de atrito. A Figura 14 ilustra um esquema da força de atrito para os casos de deslizamento e rolamento, sendo W a carga normal e F a força de atrito (BHUSHAN, 2002).

A força de atrito está presente em diversas situações em nosso cotidiano, e pode ser extremamente benéfica em algumas situações, tais como escovar os dentes ou frear um automóvel. Em contrapartida, o atrito pode ser indesejável em outras ocasiões, pois o mesmo contribui para a geração de calor e desgaste em componentes de máquinas e equipamentos, como no caso dos mancais de deslizamento.

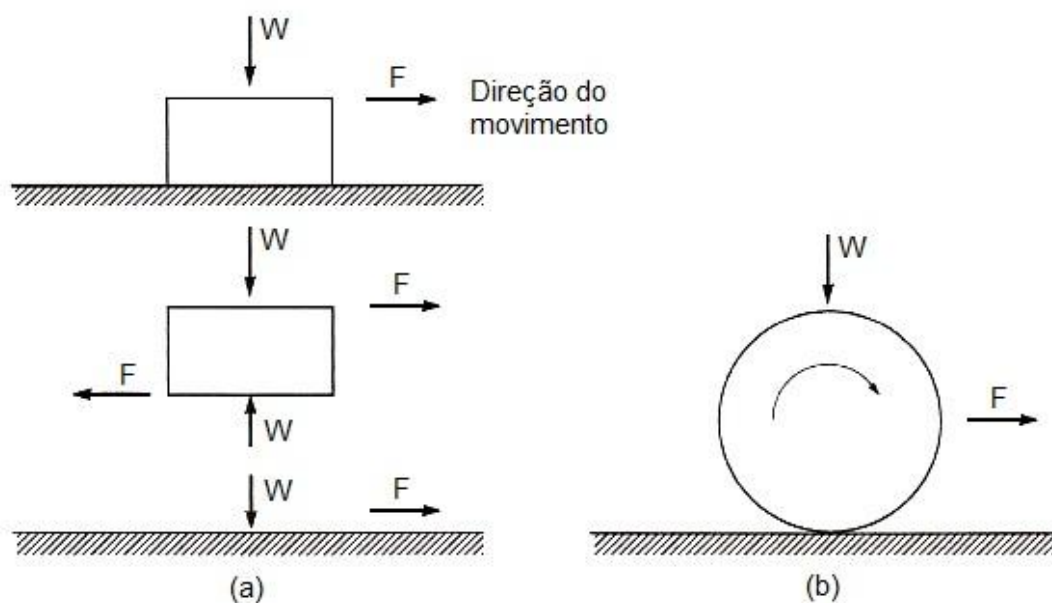


Figura 14 – Ilustração esquemática de (a) um corpo deslizando sobre uma superfície com o respectivo diagrama de corpo livre e (b) um corpo rolando sobre uma superfície horizontal (BHUSHAN, 2002).

2.3.2.1. Definição do coeficiente de atrito

A relação adimensional entre a força de atrito (F) entre dois corpos e a força normal (W) que comprime estes corpos é conhecida por coeficiente de atrito, sendo

usualmente denotado pela letra grega μ , conforme a Equação 1 (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

$$\mu = F/W \quad (1)$$

Existem dois tipos de coeficiente de atrito: O coeficiente de atrito estático (μ_s) e o coeficiente de atrito cinético ou dinâmico (μ_d). O primeiro é relacionado com a força tangencial requerida para iniciar o movimento de um corpo, enquanto o segundo é função da força necessária para manter o corpo em movimento. É importante salientar que o coeficiente de atrito estático é maior ou igual ao coeficiente de atrito dinâmico (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002). Por motivos de simplificação, ao longo deste trabalho, coeficiente de atrito cinético ou dinâmico é chamado apenas de coeficiente de atrito.

Assim como o atrito, o coeficiente de atrito não é uma propriedade do material, e sim uma resposta do sistema. Portanto, inúmeras variáveis podem afetar o coeficiente de atrito. Por este motivo, a magnitude deste parâmetro pode variar bastante, desde 0,001 para rolamentos levemente carregados para valores tão altos quanto 10 para metais puros deslizando contra eles mesmos no vácuo (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

2.3.2.2. *As leis do atrito*

Existem duas leis básicas para atrito que obedecem a uma ampla gama de aplicações. Estas leis são geralmente referidas como equações de Amontons, em homenagem ao físico francês Guillaume Amontons que as descobriu em 1699. Em adição a estas duas, existe uma terceira lei atribuída a Coulomb (1785) (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002). Juntas, estas três leis compõem as leis do atrito:

1. A força de atrito é proporcional a carga normal;

2. A força de atrito é independente da área aparente de contato;
3. A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

A primeira lei, que também pode ser expressa pela Equação 2, estabelece ainda que o coeficiente de atrito, μ , independe da carga normal (HUTCHINGS, 1992).

$$F = \mu W \quad (2)$$

Para alguns materiais, principalmente os metais e ligas metálicas, sob condições de deslizamento, com ou sem lubrificação, a primeira lei é válida (Figura 15a). Entretanto, a primeira lei não atende bem aos polímeros e pode não ser satisfeita para alguns casos especiais, como por exemplo, para materiais que formam filmes superficiais através de reações com o ambiente (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002). A Figura 15b exibe o efeito do aumento da carga no coeficiente de atrito de um corpo de cobre deslizando contra um contra corpo do mesmo material (BHUSHAN, 2002).

Na Figura 15b, pode ser observada uma região de transição de um baixo para um elevado coeficiente de atrito com o aumento da carga normal, o que contradiz a primeira lei. Neste caso, como o cobre rapidamente se oxida em contato com o ar, um baixo coeficiente de atrito é alcançado a cargas baixas, porém, com o aumento da carga normal, a camada de óxido é degradada, e o contato que antes era entre as camadas de óxido formadas na superfície dos metais, passa a ser entre metais. Isto resulta em um aumento do coeficiente de atrito, uma vez que, ao contrário dos óxidos, os metais são dúcteis e favorecem os mecanismos de adesão e crescimento de junções (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

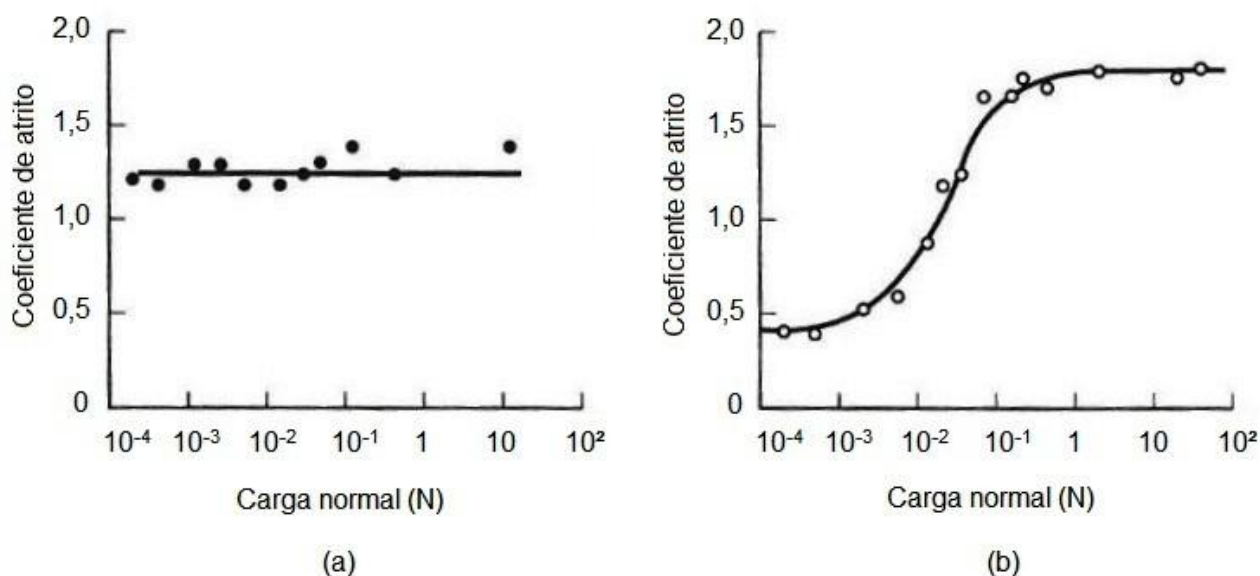


Figura 15 – O efeito da carga normal sobre o coeficiente de atrito para (a) aço deslizando contra alumínio ao ar e (b) cobre sobre cobre ao ar (BHUSHAN, 2002).

A segunda lei pode ser demonstrada por um experimento com corpos deslizantes de madeira contra uma superfície de aço (Figura 16). Neste experimento, ao ar, mesmo com a variação da área aparente por um fator de 250, o coeficiente de atrito permaneceu praticamente constante. No entanto, esta lei pode não ser atendida para materiais muito macios ou para superfícies muito planas (i.e., área real aproximadamente igual à área aparente). Por exemplo, no rolamento dos pneus automotivos sobre uma rodovia, o coeficiente de atrito aumenta com a largura do pneu (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

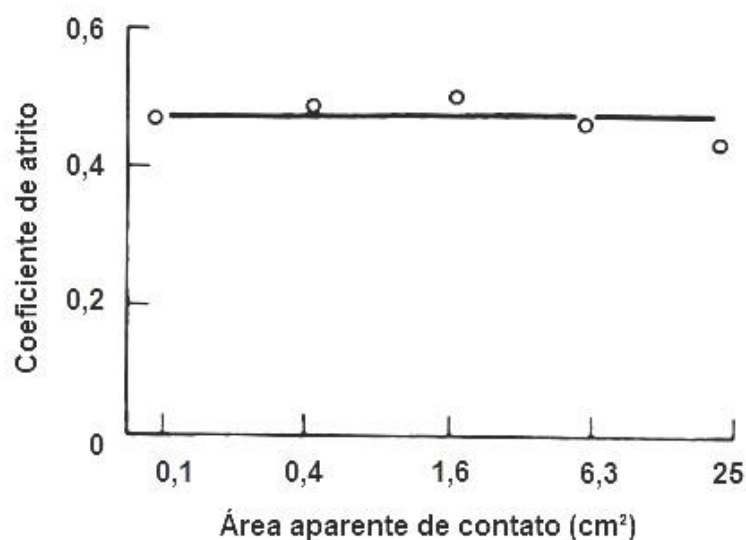


Figura 16 – O efeito da área aparente de contato no coeficiente de atrito para madeira deslizando sobre aço ao ar com uma carga normal de 0,3 N (BHUSHAN, 2002).

A terceira lei, que também afirma que o coeficiente de atrito independe da velocidade de deslizamento, geralmente não é válida para a maioria dos materiais. Em geral, o aumento da velocidade de deslizamento acarreta em uma diminuição gradativa do coeficiente de atrito (Figura 17). Isto pode ser explicado pelo fato de que mudanças na velocidade de deslizamento resultam em uma mudança da taxa de cisalhamento, o que pode influenciar nas propriedades mecânicas dos materiais em movimento relativo (BHUSHAN, 2002).

Portanto, é importantíssimo destacar que estas leis não obedecem com perfeição todos os casos e apresentam falhas pra descrever o comportamento de alguns materiais, sobretudo os polímeros. Contudo, estas leis proporcionam um resumo útil das observações empíricas (HUTCHINGS, 1992).

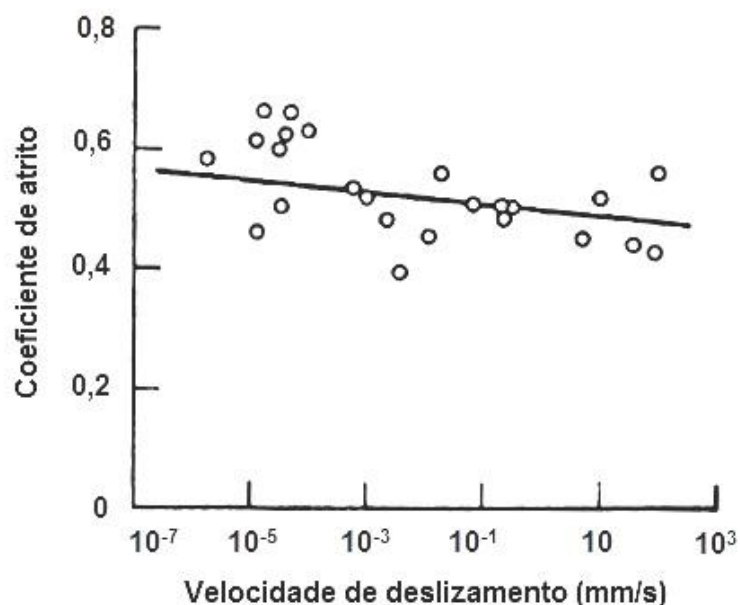


Figura 17 – Coeficiente de atrito em função da velocidade de deslizamento entre titânio contra titânico com uma carga normal de 3 N (BHUSHAN, 2002).

O principal motivo pelo qual as leis não são atendidas com perfeição está relacionado com as simplificações adotadas na concepção das mesmas. Um modelo simplório de atrito, conhecido usualmente como modelo de Coulomb, é exibido na Figura 18.

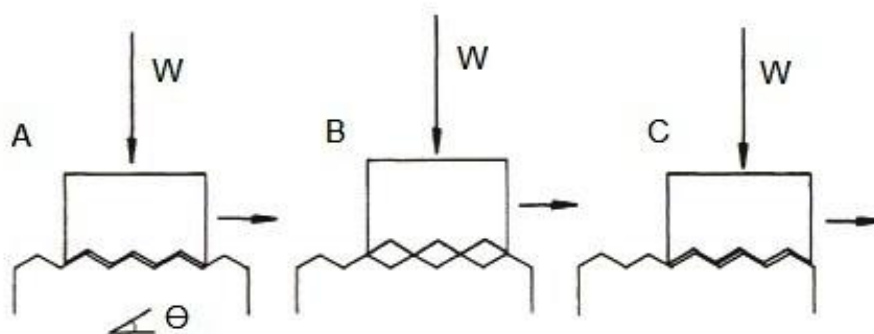


Figura 18 – Um diagrama esquemático do princípio por trás do modelo de atrito de Coulomb. No deslizamento, de A para B, o trabalho realizado possui mesmo módulo do trabalho realizado de B para C, o que resulta em um trabalho total nulo (HUTCHINGS, 1992).

Neste modelo, as superfícies e suas asperezas são consideradas rígidas e indeformáveis. Desta maneira, no movimento da posição A para a posição B, existe uma energia envolvida e o trabalho é realizado sobre a carga normal (W). Ainda neste movimento inicial, como as superfícies são consideradas rígidas, é

fundamental destacar que, sendo Θ a inclinação da aspereza, o coeficiente de atrito (μ) é igual à $\tan(\Theta)$. Entretanto, na próxima etapa do movimento, ou seja, da posição B para a posição C, o trabalho é feito pela carga normal e possui mesmo módulo do trabalho realizado no movimento anterior e sentido contrário. Portanto, toda a energia armazenada na primeira etapa (de A para B) é recuperada na etapa subsequente (de B para C). Então, no modelo de atrito de Coulomb, nenhuma dissipação de energia ocorre em um ciclo completo e, como o trabalho da força tangencial é nulo, nenhuma força de atrito deveria ser observada em uma escala macroscópica (HUTCHINGS, 1992).

Portanto, as discrepâncias atribuídas às leis do atrito dizem respeito às simplificações no que tange as formas de dissipação de energia durante o deslizamento dos materiais, uma vez que as superfícies não são idealmente rígidas. Logo, para um modelo de atrito satisfatório, a inclusão de alguns mecanismos de dissipação de energia é fundamental: Os metais e cerâmicos (pequenas cargas aplicadas pontualmente) dissipam energia principalmente por deformação plástica, enquanto que os polímeros apresentam grande parte da dissipação energética atribuída ao comportamento viscoelástico (HUTCHINGS, 1992). A seguir será introduzido o atrito em materiais cerâmicos.

2.3.2.3. Atrito em cerâmicas

Como foi abordado anteriormente sobre as cerâmicas (Seção 2.1), esta classe de material apresenta plasticidade limitada a temperatura ambiente, o que caracteriza uma ductilidade muito inferior aos metais e ligas metálicas. Como consequência, as grandes deformações plásticas associadas com o crescimento de junções não ocorrem nos cerâmicos (exceto a alta temperatura) e, apesar da existência de forças de adesão entre materiais cerâmicos, o coeficiente de atrito entre estes materiais nunca alcança valores tão altos quanto os valores para metais puros deslizando entre si no vácuo ou na ausência de oxigênio (HUTCHINGS, 1992). Os coeficientes

de atrito entre cerâmicos deslizando ao ar variam comumente entre 0,25 e 0,8, como pode ser observado na Tabela 4 (BHUSHAN, 2002).

Tabela 4 – Valores típicos de coeficiente de atrito para cerâmicas não lubrificadas deslizando contra elas mesmas no ar à temperatura ambiente (BHUSHAN, 2002).

Material	Coeficiente de atrito
Al_2O_3	0,3 – 0,6
BN	0,25 – 0,5
Cr_2O_3	0,25 – 0,5
SiC	0,3 – 0,7
Si_3N_4	0,25 – 0,5
TiC	0,3 – 0,7
WC	0,3 – 0,7
TiN	0,25 – 0,5
Diamante	0,1 – 0,2

Segundo Hutchings (1992), no deslizamento de pares metálicos no ar, o coeficiente de atrito apresenta uma média de aproximadamente 0,85, o que é consideravelmente superior aos coeficientes de atrito para os pares cerâmicos (conforme exibido na Tabela 4). De imediato, uma explicação plausível para este comportamento é que os cerâmicos são duros e frágeis por natureza, ou seja, estes materiais não apresentam grande plasticidade e, conseqüentemente, os mecanismos de adesão e crescimento de junções não são efetivamente pronunciados como nos metais e ligas.

Além disso, como os cerâmicos possuem caráter frágil, o aparecimento de micro trincas na superfície pode levar a uma alteração no comportamento do atrito. Por conseguinte, a tenacidade à fratura, que mede a resistência à propagação de trincas

no material, é uma importante propriedade no atrito entre cerâmicas. A Figura 19 ilustra o coeficiente de atrito em função da tenacidade à fratura para um pino com ponta angulosa de diamante deslizando sobre discos de SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ e ZrO₂ (BHUSHAN, 2002).

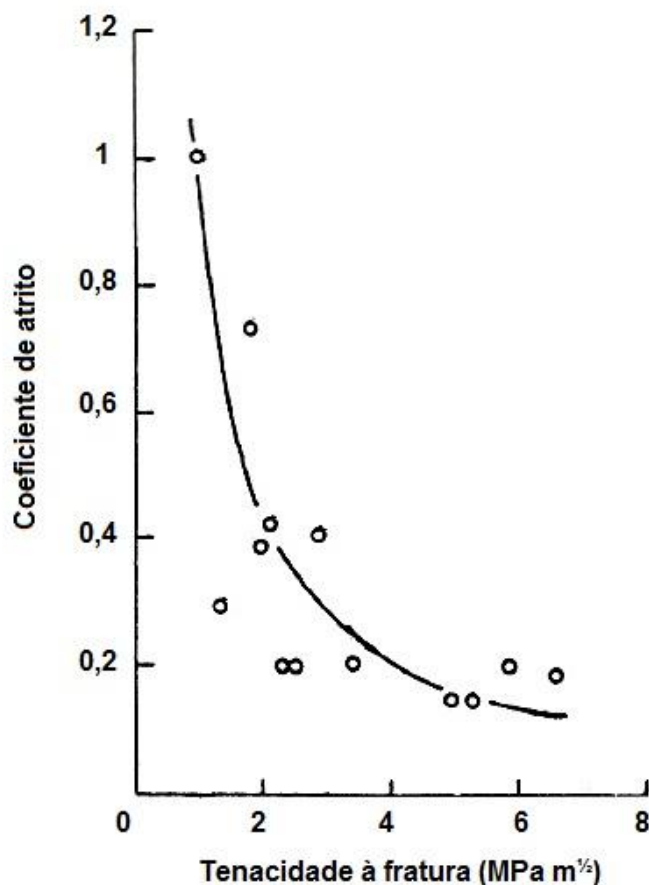


Figura 19 – Coeficiente de atrito em função da tenacidade à fratura para um pino pontiagudo de diamante (ponta com raio de curvatura de 5 µm) sobre discos feitos de SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ e ZrO₂ produzidos por prensagem à quente (BHUSHAN, 2002).

Pela figura acima, pode ser observado que o coeficiente de atrito diminui com o aumento da resistência a propagação de trincas do material (i.e., tenacidade à fratura). Hutchings (1992) explica que a ocorrência de micro trincas causa um aumento do atrito, uma vez que promove um mecanismo adicional para dissipação de energia no deslizamento (formação de duas novas superfícies).

Micro trincas são rapidamente produzidas em contatos concentrados. A Figura 20 exemplifica um comportamento interessante entre um cone de diamante deslizando sobre a face de um monocristal de carbeto de silício. Nesta figura, pode ser

observada uma transição de comportamento com a variação da carga normal (BHUSHAN, 2002).

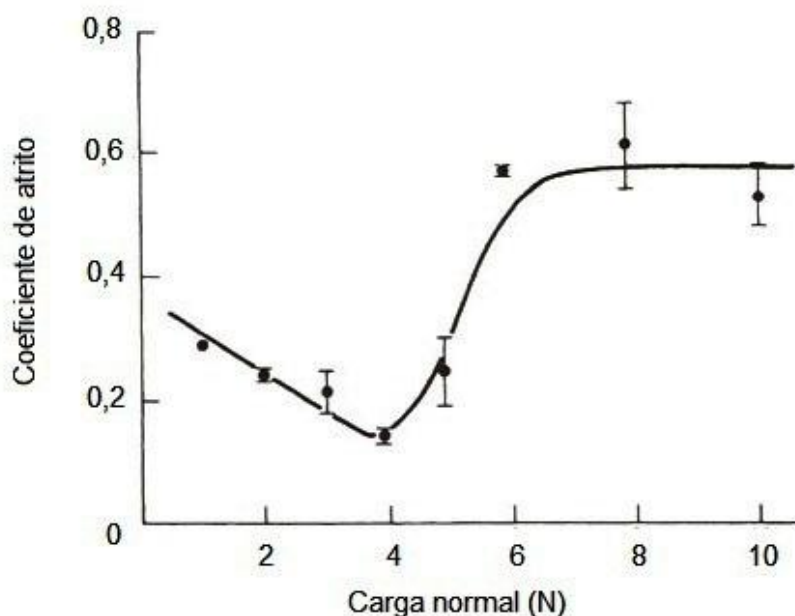


Figura 20 – Coeficiente de atrito em função da carga normal de um cone de diamante (60°) deslizando sobre a face (0001) de um monocristal de carbeto de silício (SiC) à temperatura ambiente ao ar (BHUSHAN, 2002).

Primeiramente, a baixas cargas (inferiores a 2 N) tem-se um coeficiente de atrito ligeiramente alto devido ao sulcamento plástico da superfície do carbeto de silício (dissipação de energia por deformação plástica atribuída ao efeito escala, isto é, cargas muito pequenas aplicadas de forma pontual ou por meio de um penetrador muito anguloso, de tal forma que deformações plásticas ocorrem mesmo em materiais frágeis). No entanto, com o aumento paulatino da carga normal (entre 2 e 4 N), o efeito escala perde a sua eficácia e, como consequência, a dissipação energética por deformação plástica é reduzida, assim como o coeficiente de atrito que atinge o seu mínimo para os valores de carga normal próximos a 4 N. Posteriormente, para cargas superiores a 4 N, com o aumento gradativo da carga normal, o limite de resistência a trincas do SiC é excedido, o que leva a formação e propagação de trincas, resultando em um aumento significativo do coeficiente de atrito (dissipação de energia por micro trincamento) (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

Além disso, grandes variações de atrito entre cerâmicas podem ser ocasionados por fatores ambientais. Apesar de estes materiais possuírem uma reputação de

quimicamente inertes, a superfície da maioria dos materiais cerâmicos são susceptíveis a reações triboquímicas. Estas reações, na maioria das vezes, são responsáveis pela formação de filmes superficiais que estão diretamente ligados ao comportamento do atrito. A Figura 21 ilustra o efeito do ambiente no coeficiente de atrito em um teste pino-disco utilizando nitreto de silício contra ele mesmo (HUTCHINGS, 1992).

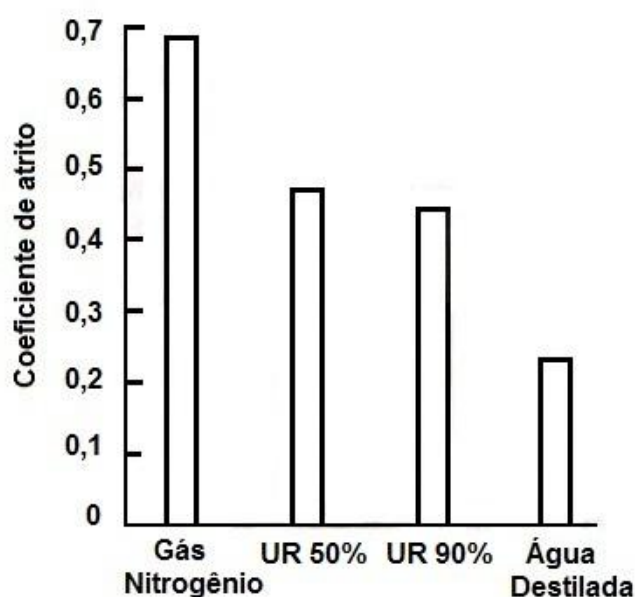


Figura 21 – Ilustração do efeito do ambiente sobre o atrito do nitreto de silício fabricado por prensagem à quente. Os valores do coeficiente de atrito são provenientes de um teste pino-disco com o par similar Si_3N_4 - Si_3N_4 com velocidade de deslizamento de 150 mm/s (HUTCHINGS, 1992).

Como exibido na figura acima, para o nitreto de silício deslizando contra ele mesmo em diferentes condições ambientes (gás nitrogênio, umidade relativa de 50%, umidade relativa de 90% e água líquida), o coeficiente de atrito diminui com o aumento da disponibilidade de água no ambiente. Este comportamento é atribuído a reações triboquímicas que, entre o nitreto de silício e a água, promovem a formação de uma camada de sílica hidratada na interface. Como principal característica, este filme superficial possui baixa resistência ao cisalhamento, o que resulta em uma redução do coeficiente de atrito (HUTCHINGS, 1992).

Os efeitos da carga normal, velocidade de deslizamento, temperatura e tempo de deslizamento no atrito entre cerâmicas podem ser interpretados em termos das

mudanças nos filmes triboquímicos superficiais e da ocorrência de fraturas na região de contato (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002; RANI et al., 2004).

2.3.3.Desgaste

Desgaste é a superfície danificada ou a remoção de material de uma ou de ambas as superfícies sólidas em movimento relativo de deslizamento, rolamento ou impacto (BHUSHAN, 2002).

Assim como o atrito, o desgaste não é uma propriedade do material, e sim uma resposta do sistema de engenharia (tribossistema) (ZUM GAHR, 1987; BHUSHAN, 2002). Erroneamente, alguns autores assumem que alto atrito é sinônimo de elevado desgaste. Isto não é necessariamente verdade, como por exemplo, na interface com lubrificantes sólidos, alguns polímeros exibem baixo atrito e relativamente elevado desgaste. Mais um caso são as cerâmicas que usualmente apresentam atrito moderado e baixo desgaste (BHUSHAN, 2002).

O desgaste pode ser essencial, como no caso de escrever com um lápis ou polir uma superfície. Em contrapartida, quase todas as máquinas perdem durabilidade e confiabilidade devido ao desgaste, o que o torna extremamente indesejável em muitos casos (p.ex., no campo dos elementos de máquinas, tais como eixos, mancais, engrenagens, rolamentos, entre outros) (KATO; ADACHI, 2001; BHUSHAN, 2002).

Taxas de desgaste variam drasticamente entre 10^{-15} e 10^{-1} mm³/Nm, dependendo das condições operacionais e da seleção de materiais. Por estes resultados, fica claro que a escolha de parâmetros e materiais adequados é fundamental para o controle do desgaste. Por conseguinte, diversas maneiras de se prever o desgaste vêm sendo empregadas, por exemplo, os mapas de desgaste. Estes são ferramentas capazes de fornecer informações valiosas, como a taxa de desgaste e os mecanismos de desgaste para um dado sistema. Porém, em muitos casos reduzir

desgaste não é evidente e a solução para um problema envolvendo desgaste depende da exata identificação da natureza deste problema (ZUM GAHR, 1987; KATO; ADACHI, 2001).

Existem quatro principais tipos de desgaste: Desgaste abrasivo, adesivo ou por deslizamento, por fadiga e químico ou oxidativo (Figura 22) (KATO; ADACHI, 2001). Além destes, alguns autores incluem ainda o desgaste erosivo e o desgaste causado por *fretting* (associado ao movimento relativo que combina alta frequência e pequenas amplitudes) (BHUSHAN, 2002; HUTCHINGS, 1992). Entretanto, na prática, nem sempre é possível separar a ocorrência dos mesmos e, em diversas situações, diferentes tipos de desgaste ocorrem simultaneamente. Neste trabalho, entre as variações de tipos de desgaste e materiais, o foco será no desgaste por deslizamento das cerâmicas.

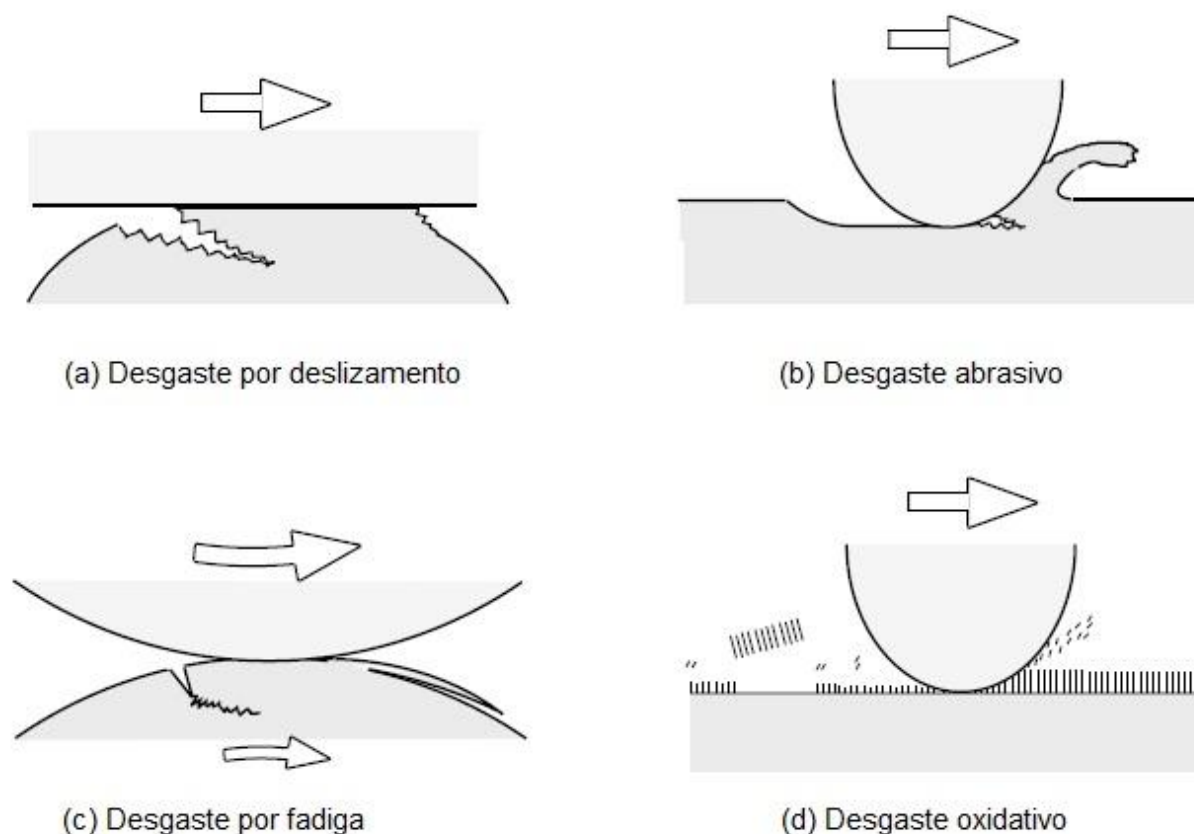


Figura 22 – Esquema dos quatro principais tipos de desgaste (KATO; ADACHI, 2001).

2.3.3.1. Desgaste em cerâmicas

Como mencionado na seção referente às cerâmicas (Seção 2.1), estes materiais possuem muito menos ductilidade que os metais. Além disso, na seção sobre o atrito em cerâmicas (Seção 2.3.2.2), a tenacidade à fratura foi enfatizada como uma importante propriedade no campo do atrito. Da mesma forma, Bhushan (2002) afirma que a tenacidade à fratura está diretamente relacionada com o desgaste dos materiais cerâmicos, o que é razoável, uma vez que a tenacidade à fratura indica a resistência à propagação de trincas do material. Adicionalmente, as condições operacionais (carga normal, velocidade de deslizamento e condições ambientais) também possuem relação direta com o desgaste dos cerâmicos.

Em geral, as condições ambientais estão intimamente relacionadas com as transformações nas superfícies. A formação de filmes superficiais devido às reações triboquímicas reduzem significativamente o desgaste das cerâmicas avançadas a base de silício (p.ex., Si_3N_4 e SiC) na presença de vapor d'água (Figura 23) (BHUSHAN, 2002).

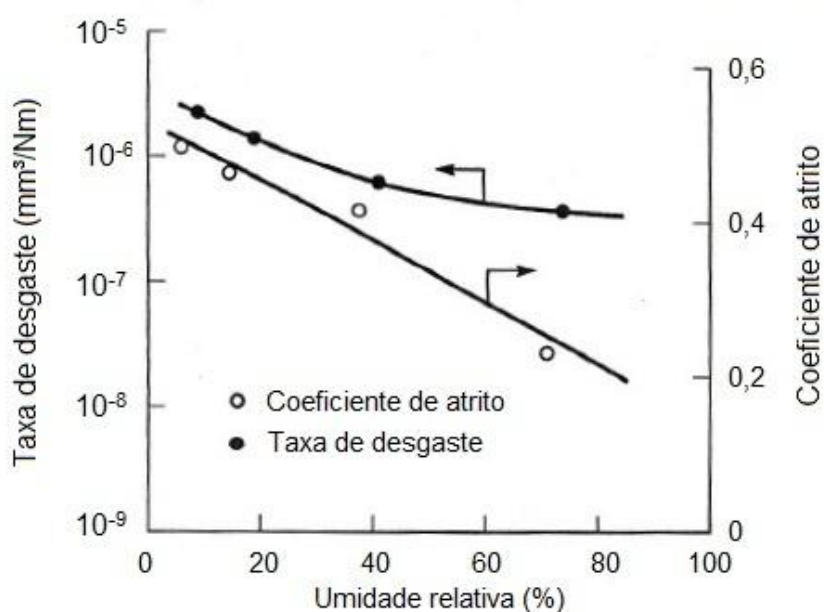


Figura 23 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste de carbeto de silício deslizando sobre ele mesmo em função da umidade relativa a uma carga normal de 10 N e velocidade de deslizamento de 0,1 m/s, após uma distância deslizada de 1 km, na configuração esfera-disco (BHUSHAN, 2002).

Em contrapartida, as cerâmicas óxidas (p.ex., Al_2O_3 e ZrO_2), na presença de umidade, usualmente apresentam uma elevação da taxa de desgaste, em virtude do efeito Rebinder (Figura 24). Este fenômeno pode ser definido como um enfraquecimento entre as ligações entre a parte metálica e a parte óxida destas cerâmicas, o que resulta em um aumento de plasticidade e consequentemente, aumento dos mecanismos associados à deformação plástica (adesão e crescimento de junções), o que leva a maiores taxas de desgaste (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002).

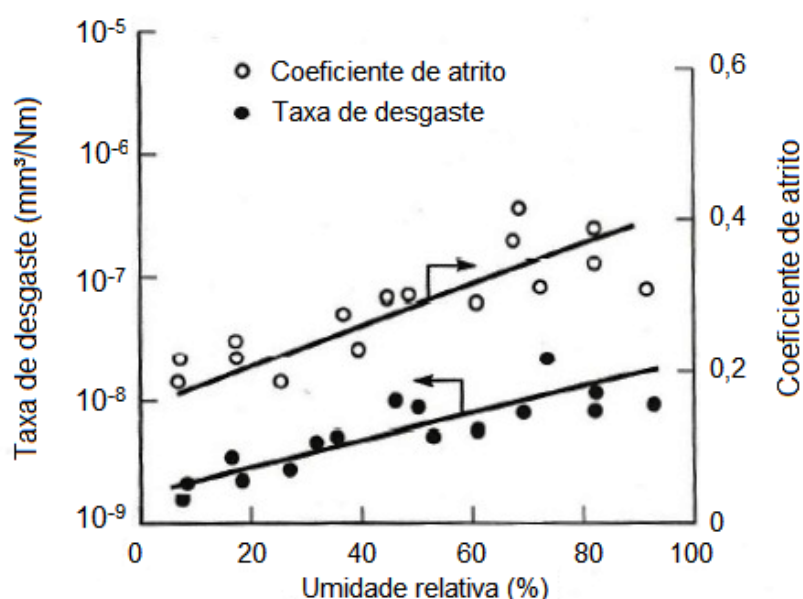


Figura 24 – Coeficiente de atrito e desgaste do par SiC- Al_2O_3 em função da umidade relativa a uma carga normal de 10 N e velocidade de deslizamento de 0,1 m/s, após uma distância deslizada de 1 km, na configuração esfera-disco (BHUSHAN, 2002).

A velocidade de deslizamento influi na temperatura da interface que, por sua vez, pode alterar a cinética das reações triboquímicas e, consequentemente, o desgaste. A Figura 25 mostra o efeito da variação da velocidade de deslizamento sobre o coeficiente de atrito e taxa de desgaste. Nesta figura, a baixas velocidades, o nitreto de silício reage com o vapor d'água e forma uma camada de sílica coloidal que funciona como um filme lubrificante, o que confere baixo atrito e desgaste. Porém, em velocidades elevadas (acima de 200 mm/s), a temperatura da interface aumenta muito, o que reduz a concentração de vapor d'água disponível no ar. Como consequência, as reações triboquímicas passam a ocorrer em menor escala, o que caracteriza o aumento do atrito e desgaste (BHUSHAN, 2002).

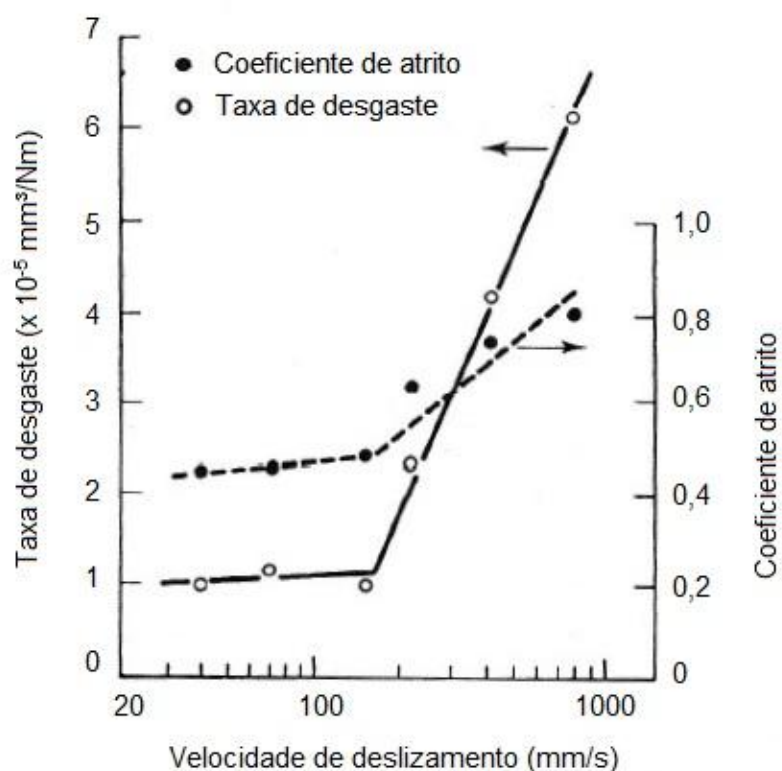


Figura 25 – Coeficiente de atrito e taxa de desgaste como uma função da velocidade de deslizamento do nitreto de silício (prensado a quente) deslizando sobre ele mesmo a uma carga normal de 10 N ao ar na configuração pino-disco (BHUSHAN, 2002).

Na próxima seção, serão discutidos os principais trabalhos relacionados ao ultrabaixo coeficiente de atrito entre cerâmicas deslizantes em água.

3. DISCUSSÕES CRONOLÓGICAS DOS PRINCIPAIS TRABALHOS ENVOLVENDO UBCA

Como já foi abordado, sistemas cerâmicos deslizantes à seco apresentam valores de coeficiente de atrito variando entre 0,25 e 0,80, dependendo do sistema tribológico como um todo (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002). Em laboratório, para sistemas cerâmicos lubrificados a água, este valor pode cair de 10 a 100 vezes e atingir valores de coeficiente de atrito da ordem dos milésimos (10^{-3}). Um coeficiente de atrito inferior a 0,01 é usualmente chamado de ultrabaixo coeficiente de atrito (UBCA) (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; FERREIRA, 2008).

Um dos estudos pioneiros no campo de cerâmicas avançadas deslizando entre si em água foi feito por Tomizawa e Fischer (1985). Estes autores investigaram o atrito e o desgaste do nitreto de silício (Si_3N_4), relacionando os resultados encontrados com as reações triboquímicas e com a ocorrência de micro trincas nas superfícies. Posteriormente, os mesmos autores foram um pouco mais longe: Tomizawa e Fischer (1987) estudaram o comportamento do atrito e desgaste no deslizamento em água dos pares Si_3N_4 - Si_3N_4 , SiC-SiC e Si_3N_4 -SiC.

Tomizawa e Fischer (1987) realizaram seus testes utilizando um sistema de pino fixo contra uma placa girante. Os materiais usados foram nitreto de silício prensado a quente, carbetto de silício sinterizado e água deionizada. As dimensões da placa eram 20 x 20 x 3 mm, sendo que a superfície da placa foi polida com a utilização de pastas a base de diamante. O pino possuía dimensão 3 x 3 x 20 mm, sendo que a ponta era arredondada com raio de curvatura de 3 mm. Além disso, todo o cuidado com a limpeza pré-ensaio foi tomado. Finalmente, as variáveis de ensaio foram cargas normais aplicadas por peso morto (5 ou 10 N) e velocidades de deslizamento variando entre 0,1 e 20 cm/s.

A Figura 26 ilustra o efeito da velocidade de deslizamento sobre o coeficiente de atrito para as quatro combinações testadas neste trabalho (pino de Si_3N_4 contra placa de Si_3N_4 , pino de SiC contra placa de SiC, pino de SiC contra placa de Si_3N_4 e pino de Si_3N_4 contra placa de SiC), sob carga normal de 5 N em água.

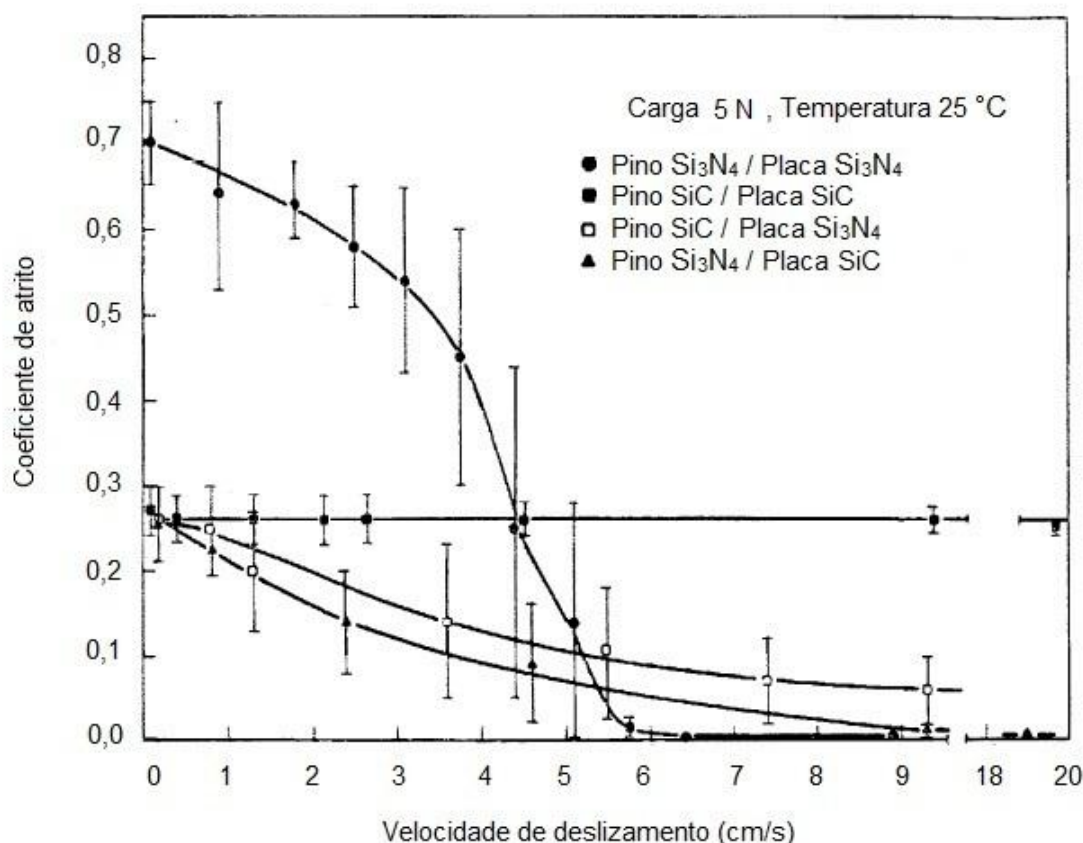


Figura 26 – Efeito da velocidade de deslizamento no coeficiente de atrito do Si₃N₄ e do SiC em água (FISCHER, 1987).

Para o par Si₃N₄-Si₃N₄, o coeficiente de atrito inicial é aproximadamente 0,7 e após um regime de transição, para velocidades superiores a 6 cm/s, o coeficiente de atrito decresce para valores da ordem de 0,002. Tomizawa e Fischer (1987) atribuíram este UBCA a uma lubrificação hidrodinâmica associada à formação de superfícies altamente lisas entre os corpos após um tempo de deslizamento. Sobre o mesmo par, Tomizawa e Fischer (1987) afirmaram ainda que qualquer leve deslocamento do pino gerou um aumento imediato do coeficiente de atrito, uma vez que desestabiliza o filme hidrodinâmico e portanto, o contato sólido-sólido passa a ocorrer. A espessura mínima deste filme hidrodinâmico foi estimada, por eles, em 70 nm.

Para os pares dissimilares Si₃N₄-SiC (pino de nitreto de silício contra placa de carbeto de silício) e SiC-Si₃N₄ (pino de carbeto de silício contra placa de nitreto de silício), o coeficiente de atrito inicial foi aproximadamente 0,26, o que é consideravelmente inferior ao coeficiente de atrito inicial do par similar Si₃N₄-Si₃N₄ ($\mu = 0,7$). No entanto, o regime de UBCA ($\mu < 0,01$) foi apenas alcançado para o par

composto por pino de Si_3N_4 contra placa de SiC em velocidades de deslizamento elevadas, ao passo que no par composto por pino de SiC contra placa de Si_3N_4 , a lubrificação hidrodinâmica não foi estabelecida, assim como o regime de UBCA. Tomizawa e Fischer (1987) destacaram que para ambos os pares, ocorreu micro trincas de fadiga no carbetto de silício. Vale repetir que Hutchings (1992) explica que a ocorrência de micro trincas causa um aumento do atrito, uma vez que promove um mecanismo adicional para dissipação de energia no deslizamento (formação de duas novas superfícies).

Tomizawa e Fischer (1987) também obtiveram interessantes resultados para o par similar SiC-SiC deslizando em água. Para este par, o coeficiente de atrito manteve-se praticamente inalterado ($\mu = 0,26$), mesmo para uma variação de velocidade por um fator de 20. Portanto, Tomizawa e Fischer (1987) não alcançaram o regime de UBCA no deslizamento entre SiC-SiC em água e, como o atrito se manteve elevado em todo o teste, o desgaste foi superior a todos os outros testes. Este fato é atribuído ao desgaste do SiC ser predominantemente mecânico em todo o teste, o que, neste contexto, caracteriza um desgaste severo. As pistas de desgaste dos quatro pares testados são mostradas na Figura 27 (TOMIZAWA; FISCHER, 1987).

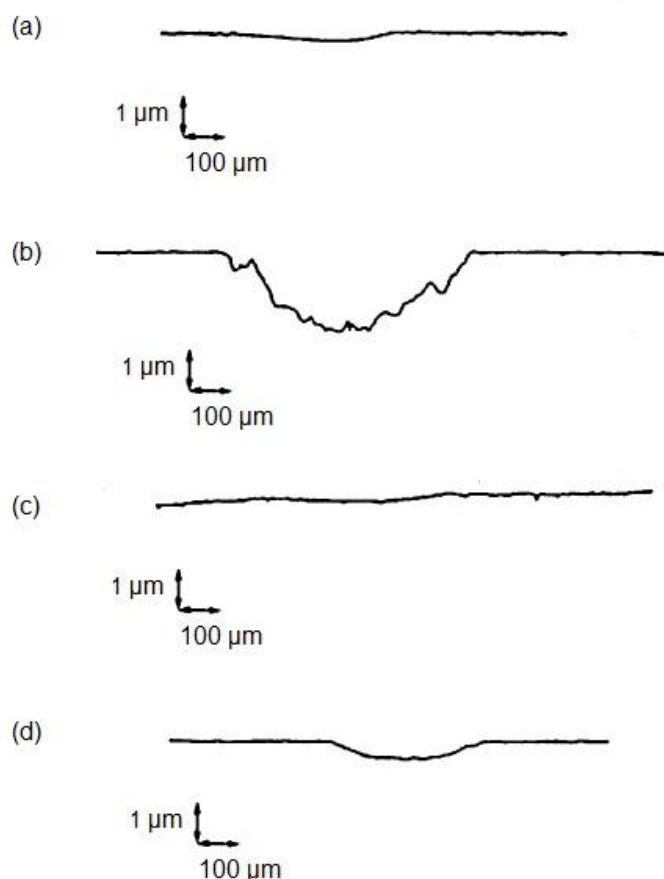


Figura 27 – Pistas de desgaste dos pares (a) pino de Si_3N_4 -placa de Si_3N_4 , (b) pino de SiC -placa de SiC , (c) pino de SiC -placa de Si_3N_4 e (d) pino de Si_3N_4 -placa de SiC (FISCHER, 1987).

Então, Tomizawa e Fischer (1987) obtiveram o regime de UBCA entre cerâmicas a base de silício e também descreveram que as reações triboquímicas possuem papel importante para o estabelecimento de coeficientes de atrito da ordem dos milésimos, pois estas reações contribuem para a obtenção de superfícies muito lisas capazes de suportar um fino filme hidrodinâmico. Segundo Tomizawa e Fischer (1987), o desgaste do nitreto de silício é por uma reação triboquímica que promove a dissolução do material pela formação de SiO_2 . Abaixo são apresentadas as reações que descrevem este fenômeno (Equações 3 e 4).



Estas reações são bastante difundidas nas literaturas referentes ao baixo atrito obtido entre o nitreto de silício deslizando sobre ele mesmo em água. Diversos

outros autores também citam estas reações em seus respectivos trabalhos (HUTCHINGS, 1992; XU; KATO; HIRAYAMA, 1997; XU; KATO, 2000; BHUSHAN, 2002; RANI et al., 2004; MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011).

Andersson (1992) estudou várias cerâmicas deslizantes lubrificadas a água na configuração esfera-disco, entre elas alumina (Al_2O_3) e carbeto de silício (SiC). Para o deslizamento de alumina contra alumina, Andersson (1992) alcançou um coeficiente de atrito estável de 0,2 (Figura 28a), que foi atribuído a uma reação triboquímica que forma uma camada de lubrificação limítrofe composta principalmente por hidróxidos de alumínio. Esta reação é potencializada pelas altas temperaturas na interface devido ao deslizamento das superfícies, o que, na presença de água, leva a formação do hidróxido e tri-hidróxido de alumínio (ANDERSSON, 1992; RANI et al., 2004). No entanto, este valor de coeficiente de atrito ($\mu = 0,2$) está muito acima dos valores de UBCA.

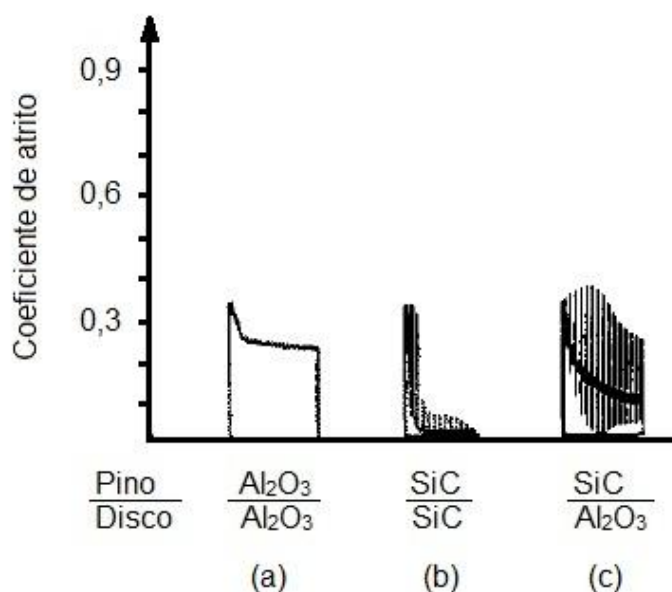


Figura 28 – Coeficiente de atrito entre pares cerâmicos deslizando por uma distância de 2500 metros em água com carga normal de 10 N e velocidade de deslizamento de 0,1 m/s, sendo (a) Al_2O_3 - Al_2O_3 , (b) SiC-SiC e (c) SiC- Al_2O_3 (ANDERSSON, 1992).

Ainda no trabalho destes autores, no deslizamento entre SiC e SiC, o coeficiente de atrito atingiu valores inferiores aos obtidos pelo par similar de óxido de alumínio, porém o regime de UBCA, mais uma vez, não foi alcançado. Andersson (1992) constatou reações triboquímicas para o par similar de carbeto de silício e comentou

a existência de forças hidrodinâmicas que atuaram na redução do atrito e fizeram o desgaste praticamente cessar depois de um tempo de deslizamento. A Figura 28b mostra o comportamento do coeficiente de atrito do par SiC-SiC deslizando em água (ANDERSSON, 1992).

Finalmente, Andersson (1992) fez testes com um par dissimilar de esfera de SiC contra disco de alumina, porém o coeficiente de atrito não estabilizou e manteve-se oscilando bastante até o fim do teste (Figura 28c). Em relação a este comportamento, nenhuma explicação foi concedida pelo autor (ANDERSSON, 1992).

Xu, Kato e Hirayama (1997) dedicaram seus estudos para entender o deslizamento do nitreto de silício em água, incluindo a noção das mudanças nos mecanismos de desgaste no período de transição (*running-in*). Após o trabalho de Tomizawa e Fischer (1987) ficou confirmado que a cerâmica com melhores propriedades lubrificantes em água era o Si_3N_4 (configuração pino-placa). No entanto, testes subseqüentes na configuração anel-disco envolvendo quatro pares cerâmicos (Si_3N_4 - Si_3N_4 , SiC-SiC, Al_2O_3 - Al_2O_3 e ZrO_2 - ZrO_2) lubrificados a água foram efetuados por outros pesquisadores (WONG; UMEHARA; KATO, 1993, 1995). Os resultados mostraram que, para esta configuração, o par SiC-SiC obteve os melhores resultados. Neste caso, a diferença de geometria foi crucial, pois no pino-placa o contato inicial é ponto contra plano, enquanto que no anel-disco o contato inicial é plano contra plano. Logo, o baixo atrito obtido na configuração pino-placa é conseqüência das altas pressões de contato inicial, que desempenham papel importante na formação de superfícies muito planas. Em outras palavras, o desgaste nos momentos iniciais do teste possui um papel preponderante para a ocorrência de coeficientes de atrito muito baixos no par Si_3N_4 - Si_3N_4 deslizando em água (WONG; UMEHARA; KATO, 1993, 1995, apud XU; KATO; HIRAYAMA, 1997).

No trabalho de Xu, Kato e Hirayama (1997), foi utilizado um tribômetro na configuração pino-disco e os testes foram feitos variando-se carga (1 a 3 N), velocidade de deslizamento (30 a 120 mm/s) e temperatura (20 a 80 °C). A água utilizada nos testes era deionizada e, a cada 100 metros de deslizamento, a água usada era substituída e analisada. Este procedimento tinha a finalidade de elucidar a

mudança entre os mecanismos de desgaste pela observação dos debris gerados e dos íons em solução (XU; KATO; HIRAYAMA, 1997).

Através da análise dos íons em solução, Xu, Kato e Hirayama (1997) comprovaram a ocorrência das reações triboquímicas citadas por Tomizawa e Fischer (1987) (Equações 3 e 4). Adicionalmente, foi concluído que a lubrificação do par Si_3N_4 - Si_3N_4 em água acontecia de forma mista, ou seja, uma lubrificação hidrodinâmica associada a superfícies muito lisas após certo tempo de deslizamento combinada com uma lubrificação limítrofe conferida pela camada de sílica coloidal adsorvida na superfície (XU; KATO; HIRAYAMA, 1997). Maiores detalhes sobre a lubrificação mista e formação desta camada de sílica foram feitos posteriormente por Xu e Kato (2000).

Na sequência, Fischer (1997) estudou as reações triboquímicas entre pares similares de nitreto de silício deslizando em água. Fischer (1997) afirmou que, sem o deslizamento entre as superfícies, a reação de oxidação do nitreto de silício ocorre apenas a temperaturas acima de 1000 K, mas com o atrito entre as superfícies, elevada oxidação é obtida até mesmo em temperatura ambiente. Além disso, Fischer (1997) reforça mais uma vez a idéia de que a reação triboquímica que ocorre no Si_3N_4 é a dissolução do material no contato das asperezas, o que promove superfícies tão planas que são capazes de suportar uma lubrificação hidrodinâmica mesmo a baixas velocidades. Esta modificação topográfica das superfícies também reduz as concentrações de tensão de contato, o que inibe o micro trincamento e demais fenômenos mecânicos que introduzem defeito na superfície do material e maiores taxas de desgaste. De fato, o desgaste do Si_3N_4 deslizando sobre ele mesmo em argônio puro é superior em até duas ordens de grandeza se comparado com o mesmo material em um ambiente com a presença de vapor d'água (FISCHER, 1997).

Em seguida, Muratov, Luangvaranunt e Fischer (1998) estudaram o comportamento do nitreto de silício em relação às reações triboquímicas, variando-se parâmetros químicos (temperatura e concentração dos reagentes) e parâmetros tribológicos (carga e velocidade de deslizamento).

Utilizando um tribômetro na configuração esfera-disco, estes autores mostraram que, em ambiente controlado (ausência de umidade), o coeficiente de atrito do par Si_3N_4 - Si_3N_4 não alcançou valores reduzidos, mesmo para uma variação de carga por um fator de 10 (Figura 29) (MURATOV; LUANGVARANUNT; FISCHER, 1998).

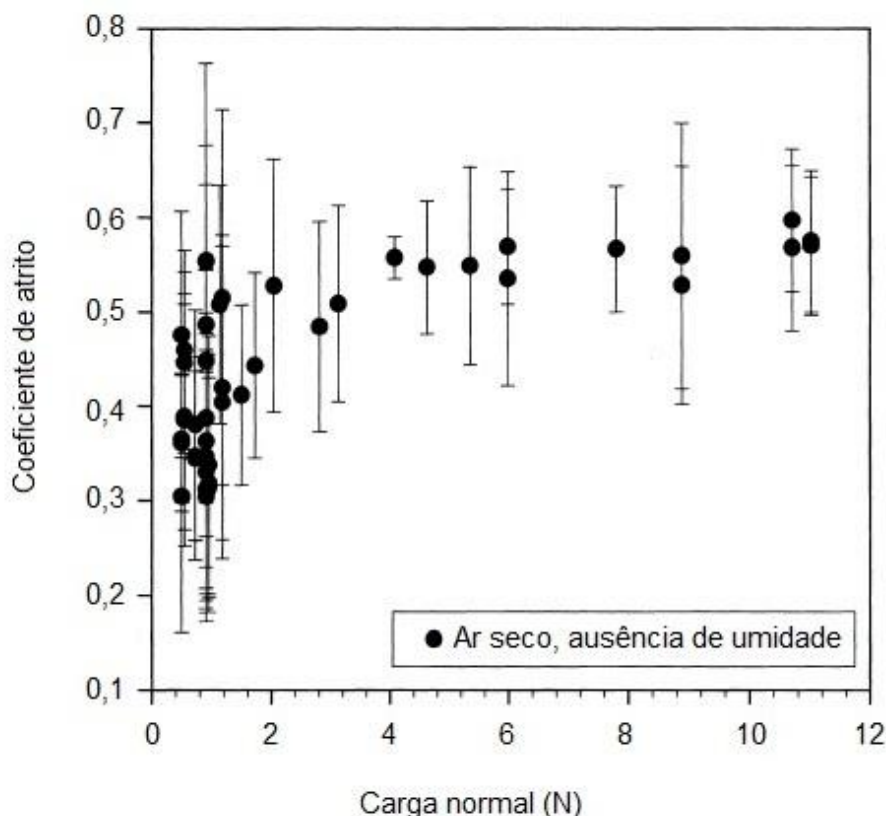


Figura 29 – Deslizamento do nitreto de silício em atmosfera isenta de vapor d'água, sem reações triboquímicas. A velocidade de deslizamento usada foi de 6,8 mm/s (MURATOV; LUANGVARANUNT; FISCHER, 1998).

Muratov, Luangvaranunt e Fischer (1998) justificaram este comportamento do atrito pelo fato das reações triboquímicas não ocorrerem sem a presença de vapor d'água. É importante salientar que estes resultados também estão de acordo com os resultados apresentados por Hutchings (1992) e Bhushan (2002) sobre a influência da presença de água no coeficiente de atrito do par Si_3N_4 - Si_3N_4 em água.

Posteriormente, Xu e Kato (2000) investigaram a formação da camada triboquímica do nitreto de silício deslizando em água através de um teste pino-disco utilizando peso morto (3 e 5 N). A condutividade elétrica (C) foi medida durante os testes com a finalidade de entender a dinâmica das variações da concentração de íons na água.

Xu e Kato (2000) assumiram que as reações descritas pelas Equações 3 e 4 ocorreram em seus testes.

Xu e Kato (2000) efetuaram testes com pares similares de nitreto de silício (Si_3N_4 - Si_3N_4) deslizando em água com carga normal de 5 N, velocidade de deslizamento de 120 mm/s e temperatura de 20 ou 80 °C. No primeiro teste (20 °C), o coeficiente de atrito (μ) diminuiu com o aumento da distância deslizada, alcançando valores inferiores a 0,03 (Figura 30). No segundo teste (80 °C), o coeficiente de atrito manteve-se elevado (entre 0,6 e 0,8) até o fim do teste (Figura 31) (XU; KATO, 2000).

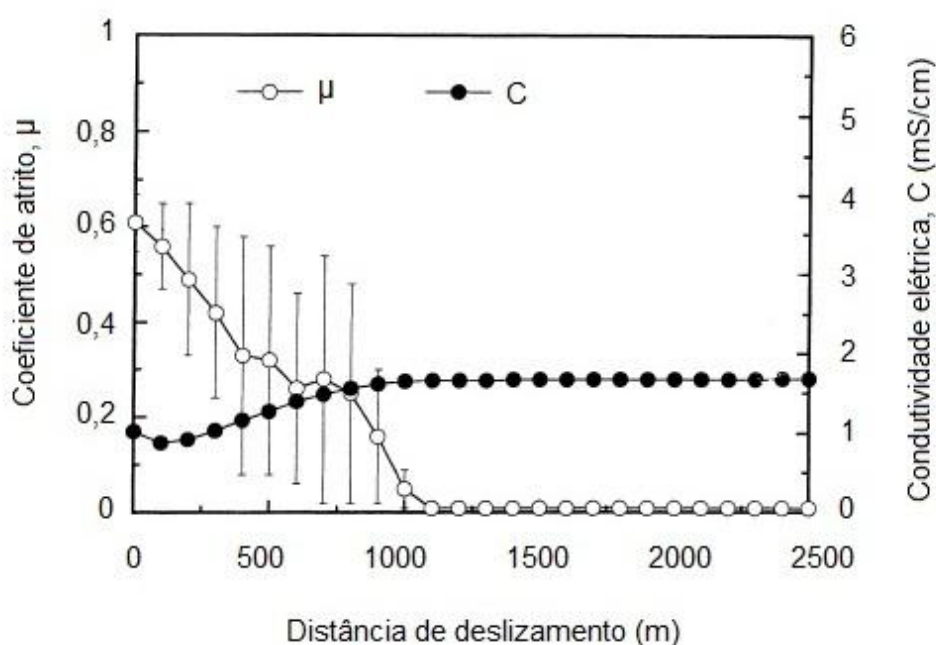


Figura 30 – Coeficiente de atrito e condutividade elétrica em função da distância de deslizamento a 20 °C (XU; KATO, 2000).

Xu e Kato (2000) observaram que para coeficientes de atrito baixos, a condutividade elétrica para de aumentar (Figura 30), ao passo que para coeficientes de atrito maiores, a condutividade elétrica continua a se elevar com o aumento da distância deslizada (Figura 31). Isto implica que a concentração de íons gerados aumenta com o atrito e, portanto, a medida da condutividade elétrica pode também ser usada para estimar a dinâmica dos processos envolvidos no atrito (XU; KATO, 2000).

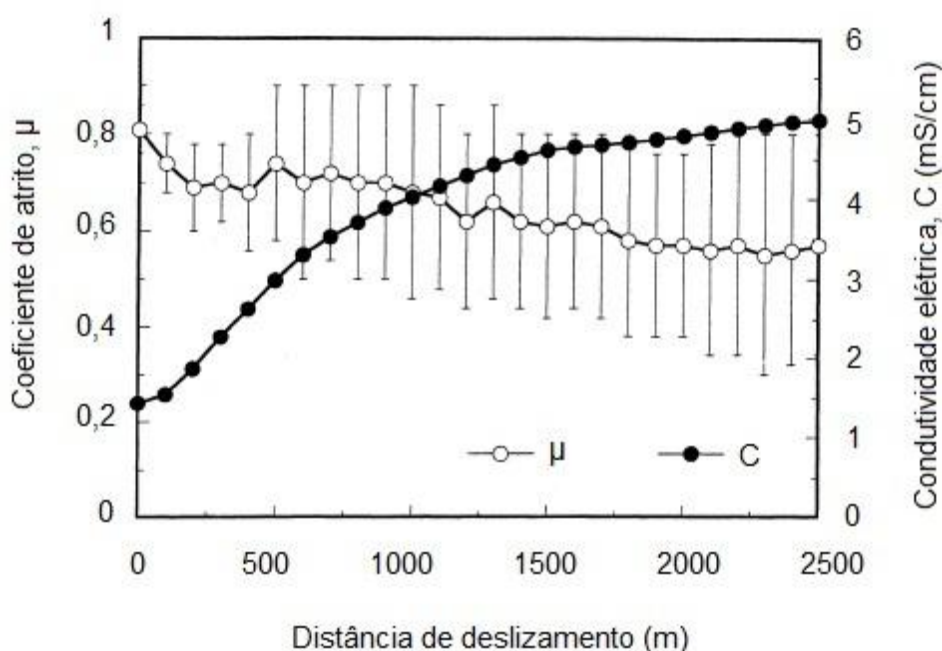


Figura 31 – Coeficiente de atrito e condutividade elétrica em função da distância de deslizamento a 80 °C (XU; KATO, 2000).

Além disso, Xu e Kato (2000) estudaram criteriosamente o período de transição, comumente chamado de *running-in*, no par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ em água. De acordo com estes autores, o período de transição é influenciado pela redução da pressão de contato entre as superfícies. Xu e Kato (2000) afirmaram que a pressão de contato inicial é muito alta, porém é reduzida significativamente após o início do deslizamento (normalização das superfícies) e alcança um valor constante. Esta mudança está diretamente relacionada com a transição de um desgaste predominantemente mecânico no começo do teste para um desgaste predominantemente triboquímico após algum tempo de deslizamento (XU; KATO, 2000).

Xu e Kato (2000) afirmaram que o baixo atrito pode ser obtido apenas após a formação de superfícies muito lisas, o que está de acordo com o proposto por Tomizawa e Fischer (1987). Entretanto, em relação ao regime de lubrificação durante o regime de UBCA, estes autores divergem em suas explicações. Xu e Kato (2000) questionaram a possibilidade da formação de um filme hidrodinâmico de espessura muito reduzida, conforme foi sugerido por Tomizawa e Fischer (1987). Como justificativa para isto, Xu e Kato (2000) afirmaram que, para ser obtida uma lubrificação puramente hidrodinâmica, o lubrificante deveria ter uma viscosidade de

pelo menos uma ordem de grandeza acima à da água. Então, para Xu e Kato (2000), o regime de UBCA, entre pares similares de nitreto de silício lubrificados a água, é atribuído a uma lubrificação mista que é caracterizada por uma lubrificação hidrodinâmica associada a uma lubrificação limítrofe conferida por uma camada de sílica coloidal adsorvida na superfície do nitreto de silício, conforme Xu, Kato e Hirayama (1997) haviam relatado anteriormente.

Como justificativa para tal afirmação, Xu e Kato (2000) calcularam que a espessura do filme de água hidrodinâmico estaria na faixa de 40 a 80 nm, com uma velocidade de deslizamento variando entre 0,03 a 0,12 m/s. A rugosidade (R_{RMS}) dos discos variava entre 10 e 25 nm e a rugosidade (R_{RMS}) dos pinos era da faixa de 20 a 50 nm. Finalmente, ao comparar a espessura do filme de água com a rugosidade dos discos e dos pinos usados nos testes, Xu e Kato (2000) concluíram que a carga aplicada não era suportada apenas por lubrificação hidrodinâmica, mas também por uma lubrificação limítrofe promovida pelo filme de sílica hidratada na superfície do nitreto de silício, como mencionado acima.

A formação desta camada de sílica foi descrita em quatro etapas: Grandes partículas são geradas pelo desgaste a altas pressões de contato; Estas partículas grandes ficam retidas na interface, são esmagadas e formam partículas pequenas; As partículas pequenas reagem com a água e formam sílica coloidal hidratada (Figura 32); A sílica coloidal adsorvida na superfície forma uma camada lubrificante (XU; KATO, 2000; XU; KATO; HIRAYAMA, 1997). Segundo Xu e Kato (2000), a camada de sílica adsorvida pode funcionar como um lubrificante limítrofe e, mesmo que a camada seja localmente removida, a uniformidade da camada é recuperada pelas partículas de sílica coloidal dispersas na água e, portanto, o atrito permanece baixo.

Na Figura 33 é exibido um esquema do modelo molecular da sílica amorfa hidratada. Como principal característica, as ligações de hidrogênio são facilmente quebradas, o que leva a baixa resistência ao cisalhamento na superfície da sílica hidratada. Este fato é, supostamente, o mais importante motivo pelo qual a sílica coloidal forma um excelente filme lubrificante (XU; KATO, 2000).

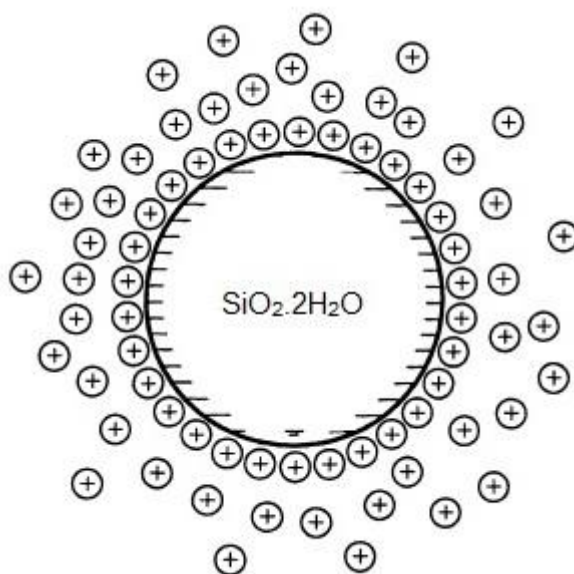


Figura 32 – Partícula de sílica coloidal hidratada com uma dupla camada elétrica (XU; KATO, 2000).

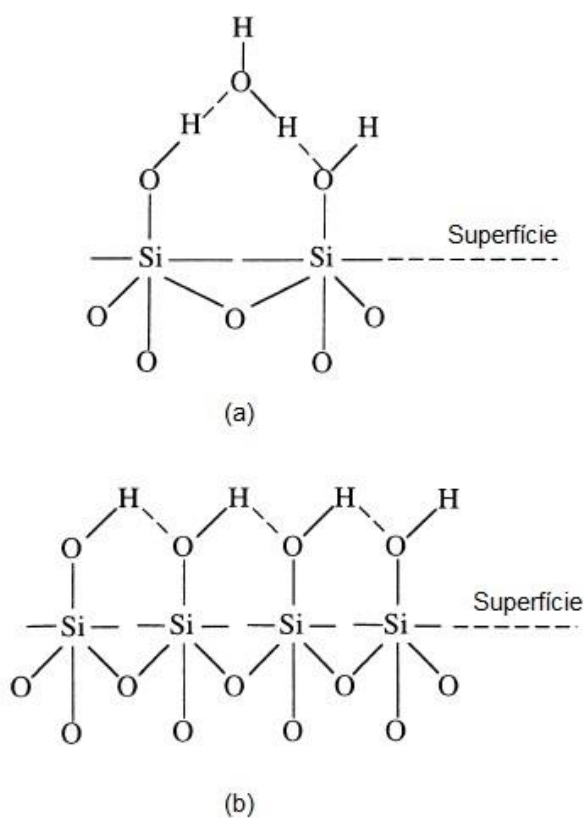


Figura 33 – Diferentes tipos de grupos hidroxila na superfície da sílica amorfa, sendo (a) superfície vizinha hidratada e (b) superfície composta por hidroxilas (XU; KATO, 2000).

Chen, Kato e Adachi (2001) fizeram testes utilizando Si_3N_4 e SiC deslizantes em água. Para os testes, foi utilizada uma configuração pino-disco, velocidade de

deslizamento de 120 mm/s e carga normal de 5 N. Os pinos possuíam diâmetro de 3 mm, comprimento de 15 mm com uma ponta arredondada na extremidade de raio de curvatura de 2 mm. Por outro lado, os discos apresentavam diâmetro de 30 mm e espessura de 5 mm. A água usada era deionizada.

Tanto para pares de nitreto de silício quanto para pares de carbeto de silício, foi confirmado que ambos, ao deslizar em água, alcançam coeficientes de atrito típicos do regime de UBCA ($\mu < 0,01$) (SASAKI, 1989, apud CHEN; KATO; ADACHI, 2001). Além do mais, foi obtido coeficientes de atrito de 0,0018 e 0,0042, respectivamente, para pares de Si_3N_4 - Si_3N_4 e SiC-SiC deslizantes em água, através de um tribômetro na configuração cilindro-disco com velocidade de deslizamento de 1,18 m/s (WONG; KATO; UMAHARA, 1993, apud CHEN; KATO; ADACHI, 2001). Portanto, por possuir o mais baixo atrito quando lubrificado a água, o par Si_3N_4 - Si_3N_4 foi considerado como o melhor para ser aplicado em situações de engenharia, nas quais a água é isenta de impurezas ou contaminantes. Entretanto, Chen, Kato e Adachi (2001) destacaram que até o momento, apenas o par SiC-SiC vem sendo utilizado em componentes mecânicos lubrificados a água, pois o carbeto de silício é mais resistente à abrasão que o nitreto de silício.

Chen, Kato e Adachi (2001) fizeram testes variando a rugosidade (R_{RMS}) dos pares Si_3N_4 - Si_3N_4 e SiC-SiC nas condições citadas acima (temperatura ambiente de 20 °C, velocidade de deslizamento de 120 mm/s e carga normal de 5 N). Os testes para os pares Si_3N_4 - Si_3N_4 e SiC-SiC são mostrados nas Figuras 34 e 35, respectivamente.

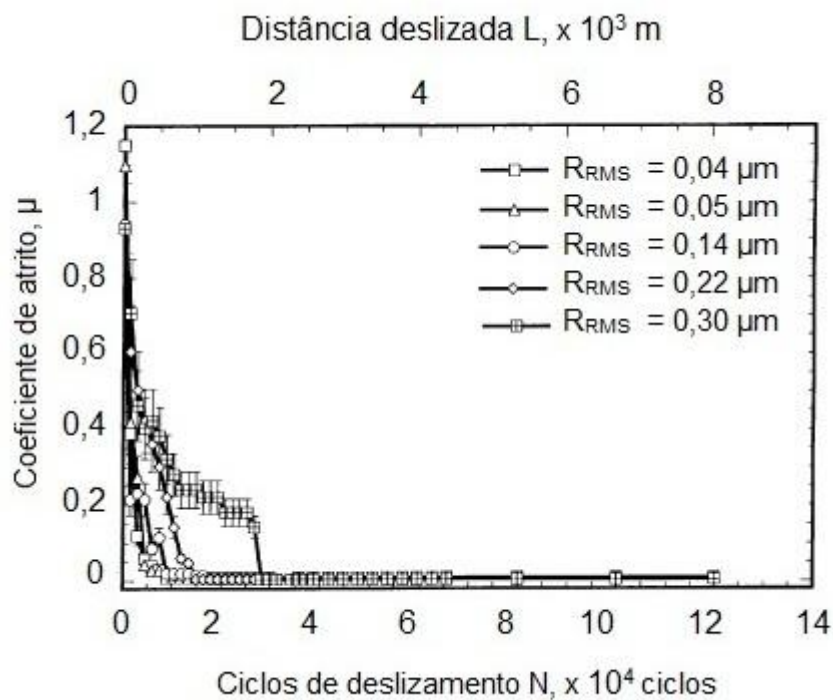


Figura 34 – A variação do coeficiente de atrito com os ciclos de deslizamento do par Si_3N_4 - Si_3N_4 em água (CHEN; KATO; ADACHI, 2001).

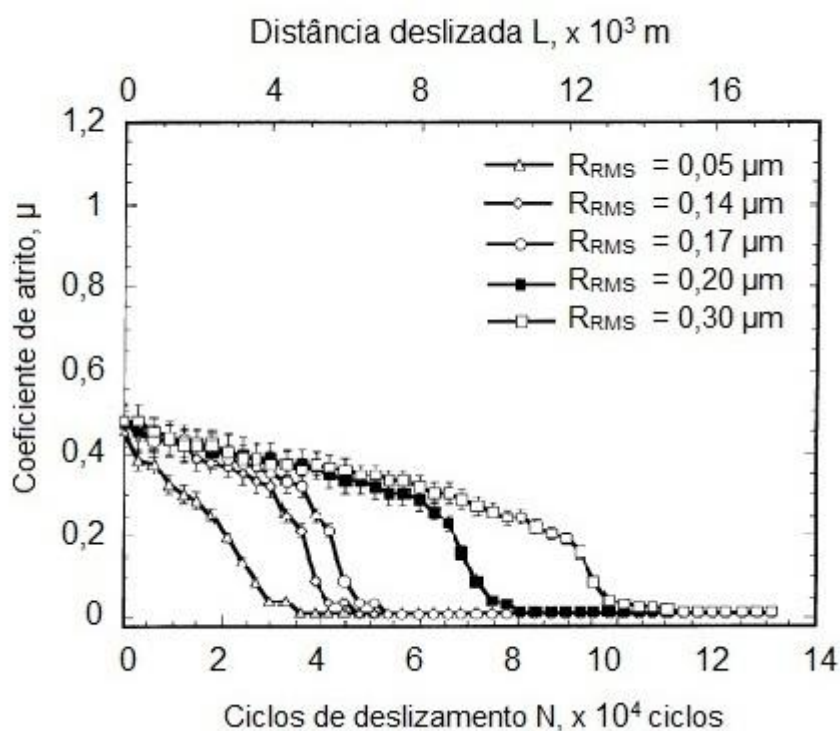


Figura 35 – A variação do coeficiente de atrito com os ciclos de deslizamento do par SiC-SiC em água (CHEN; KATO; ADACHI, 2001).

Como resultado, foi obtido que o par similar de nitreto de silício (Si_3N_4 - Si_3N_4) apresenta um menor tempo de *running-in*. Chen, Kato e Adachi (2001) concluíram

ainda que, quanto menor a rugosidade inicial, menor é a duração do período de transição (*running-in*). Adicionalmente, eles concluíram que o par similar de nitreto de silício apresenta uma menor sensibilidade à rugosidade inicial no que tange ao tempo de transição se comparado com o par de carbeto de silício. Este comportamento pode ser observado na Figura 36, sendo o número crítico de ciclos a quantidade de ciclos necessária para se alcançar o regime estacionário de baixo atrito (CHEN; KATO; ADACHI, 2001).

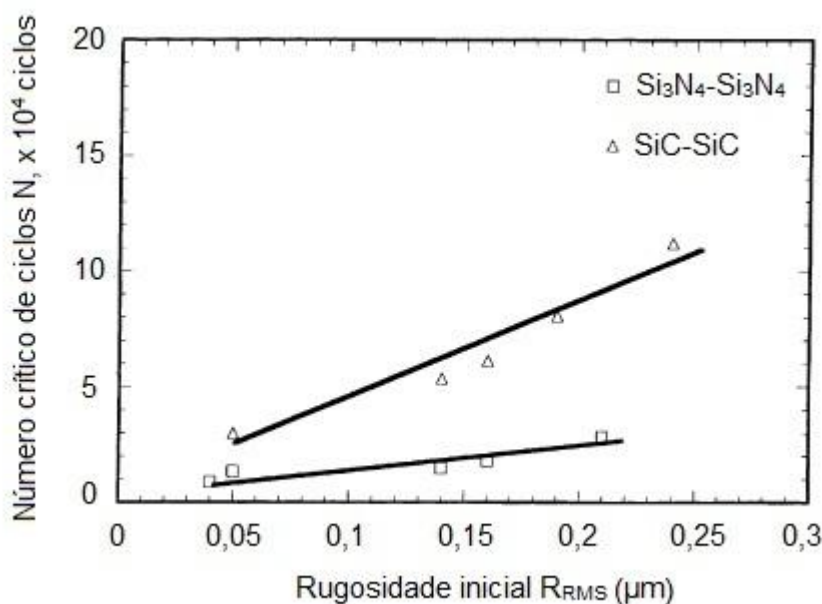


Figura 36 – Efeito da rugosidade inicial no período de *running-in* de pares similares de nitreto de silício e carbeto de silício deslizantes em água (CHEN; KATO; ADACHI, 2001).

Chen, Kato e Adachi (2001) mostraram que, em geral, o desgaste do par de carbeto de silício é superior ao desgaste do par de nitreto de silício. Estes autores justificaram que, durante o período de transição, as reações triboquímicas aconteceram em maior grau no Si₃N₄-Si₃N₄, o que caracteriza o menor tempo de *running-in* deste par. Em contradição, no par SiC-SiC as reações triboquímicas aconteceram em menor escala, dando lugar a mecanismos de desgaste predominantemente mecânico nos instantes iniciais do teste. Outro fator importante na análise do desgaste é o fato do SiC possuir menor tenacidade à fratura se comparado com o Si₃N₄. Portanto, para o par SiC-SiC, existe uma maior tendência ao aparecimento de micro trincas que geram debris que podem funcionar como partículas abrasivas (CHEN; KATO; ADACHI, 2001).

Rani e outros (2004) testaram três diferentes tipos de cerâmicas (Si_3N_4 , SiC e Al_2O_3) na configuração esfera-disco, fazendo variações de carga (9,8, 24,5 e 49 N) e velocidade de deslizamento (0,18, 0,54 e 1,18 m/s). Todas as cerâmicas foram fabricadas por sinterização e, posteriormente, foram polidas de tal modo que as esferas apresentaram rugosidade inferior a $0,1\text{ }\mu\text{m}$, ao passo que os discos apresentaram rugosidade menor que $0,02\text{ }\mu\text{m}$. A Figura 37 exhibe o comportamento dos pares cerâmicos Si_3N_4 - Si_3N_4 , SiC-SiC e Al_2O_3 - Al_2O_3 deslizantes em água nas condições de alta carga (49 N) e elevada velocidade (1,18 m/s) (RANI et al., 2004).

Pela Figura 37, pode ser observado que para o par similar de Al_2O_3 deslizante em água, após um período de *running-in*, o coeficiente de atrito (μ) atinge o valor de aproximadamente 0,28. O par SiC-SiC apresenta coeficiente de atrito inicial de 0,16 seguido por um decaimento gradual até alcançar um valor da ordem de 0,02. No caso do Si_3N_4 , o coeficiente de atrito decresceu rapidamente de 0,35 para um valor da ordem de 0,009, o que caracteriza um UBCA ($\mu < 0,01$) (RANI et al., 2004). Apesar das configurações de teste diferentes, estes resultados dos pares Si_3N_4 - Si_3N_4 e SiC-SiC estão de acordo com os resultados obtidos para os mesmos pares por Tomizawa e Fischer (1987), uma vez que estes últimos autores também obtiveram coeficientes de atrito inicial maiores para o par similar de nitreto de silício ($\mu = 0,7$) em relação ao par similar de carbetos de silício ($\mu = 0,26$). Em adição, tanto Tomizawa e Fischer (1987) quanto Rani e outros (2004) obtiveram os menores coeficientes de atrito entre o par similar de nitreto de silício.

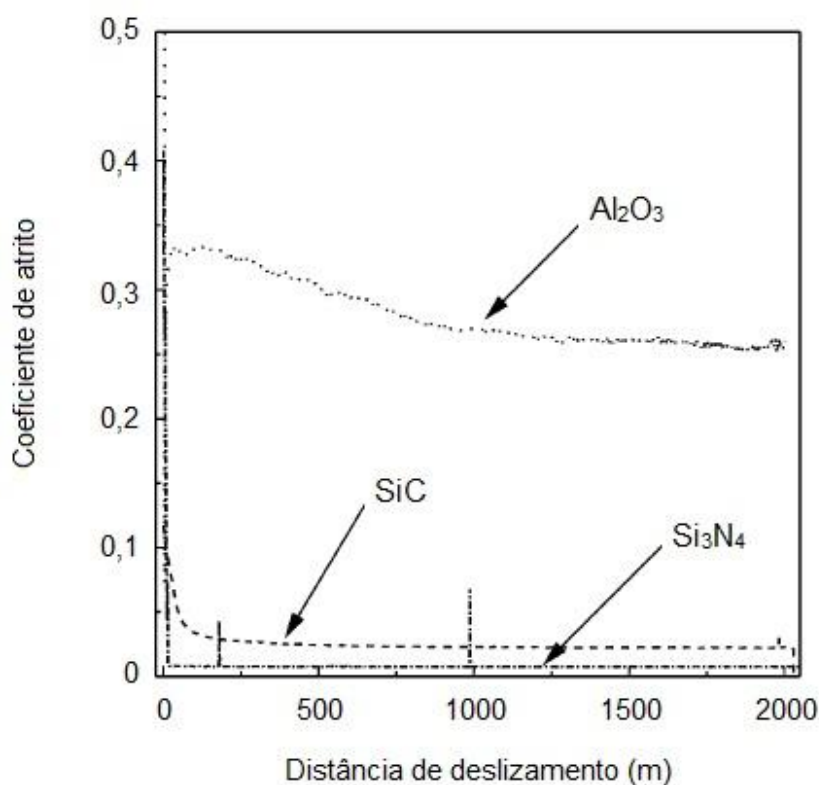


Figura 37 – Coeficiente de atrito em função da distância deslizada para os pares similares de Si_3N_4 , SiC e Al_2O_3 deslizantes em água nas condições de carga normal de 49 N e velocidade de deslizamento de 1,18 m/s (RANI et al., 2004).

Rani e outros (2004) observaram também que o coeficiente de atrito dos pares Si_3N_4 - Si_3N_4 e Al_2O_3 - Al_2O_3 apresentaram uma redução de valor ao se aumentar a velocidade de deslizamento de 0,18 para 0,54 m/s. O coeficiente de atrito do par similar de Si_3N_4 passou de 0,18 para 0,05, enquanto que para o par Al_2O_3 - Al_2O_3 , uma redução moderada de 0,31 para 0,28 foi notada. No entanto, o coeficiente de atrito do par SiC-SiC permaneceu praticamente inalterado para esta variação de velocidade (0,18 para 0,54 m/s). Analogamente, para velocidades superiores a 0,54 m/s, todos os pares apresentaram quedas consideráveis de atrito (Figura 38) (RANI et al., 2004).

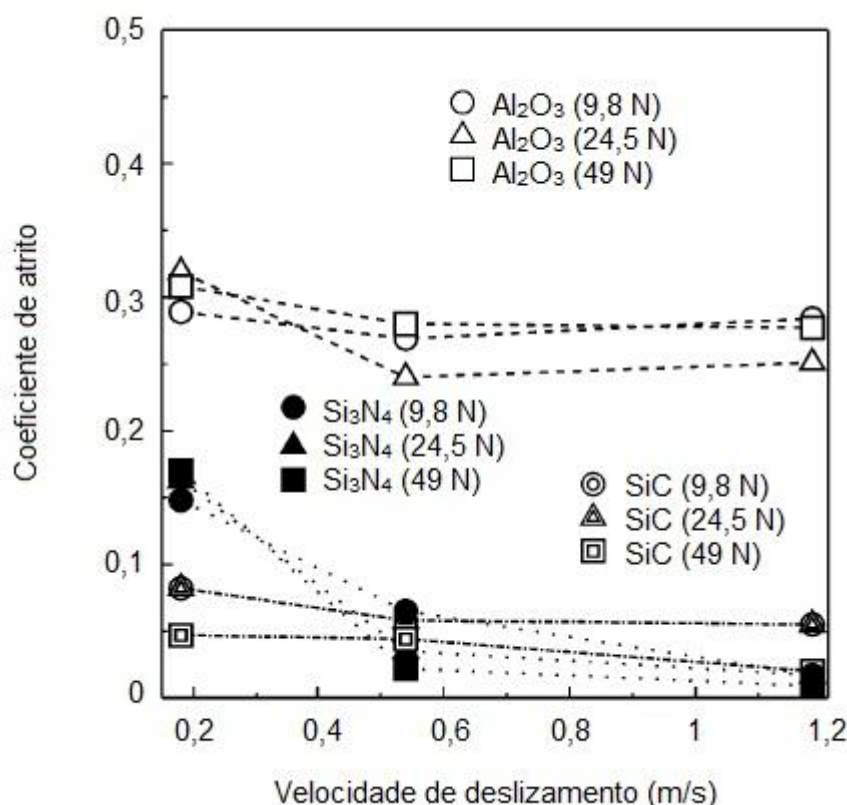


Figura 38 – Variação do coeficiente de atrito com a velocidade de deslizamento e carga normal para os pares similares de Al_2O_3 , Si_3N_4 e SiC (RANI et al., 2004).

Como citado anteriormente na Seção 2.3.2.3. (Atrito em cerâmicas), os efeitos da carga normal, velocidade de deslizamento, temperatura e tempo de deslizamento no atrito entre cerâmicas podem ser interpretados em termos das mudanças nos filmes triboquímicos superficiais e da ocorrência de fraturas na região de contato (HUTCHINGS, 1992; BHUSHAN, 2002; RANI et al., 2004).

Rani e outros (2004) constataram que os pares Si_3N_4 - Si_3N_4 e SiC - SiC deslizando em água apresentaram elevados coeficientes de atrito a baixas velocidades de deslizamento. Particularmente, para o par similar de nitreto de silício, um alto coeficiente de atrito foi observado à baixa velocidade (0,18 m/s) e alta carga normal (49 N) (RANI et al., 2004). Em baixas velocidades, quando a carga aplicada é aumentada, a separação conferida pelo filme de lubrificação entre os pares deslizantes é gradualmente perdida (BHUSHAN, 1999, apud RANI et al., 2004). Portanto, o aumento do atrito é atribuído ao contato entre as asperezas das superfícies a altas tensões de contato (XU; KATO; HIRAYAMA, 1997; RANI et al., 2004).

Por outro lado, Rani e outros (2004) observaram reduções dos coeficientes de atrito dos pares cerâmicos a base de silício ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ e SiC-SiC) em água, na medida que a velocidade de deslizamento foi aumentada. Esta diminuição do atrito com o aumento da velocidade é associada com a alta energia desenvolvida pelo deslizamento, o que tende a acelerar as reações triboquímicas (RANI et al., 2004). Conforme já foi destacado na literatura por diversos autores, estas reações são responsáveis pela formação de uma camada de sílica adsorvida à superfície que funciona como um filme lubrificante, o que promove a redução do atrito (HUTCHINGS, 1992; XU; KATO; HIRAYAMA, 1997; XU; KATO, 2000, BHUSHAN, 2002; RANI et al., 2004; FERREIRA, 2008; MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011).

Rani e outros (2004), além de citarem a reação descrita pela Equação 3, a qual descreve a formação do SiO_2 a partir de uma reação triboquímica entre nitreto de silício e água, também incluíram em seu trabalho a reação triboquímica que rege a formação da sílica pela reação entre carbeto de silício e água (Equação 5).



Adicionalmente, Rani e outros (2004) fizeram uma análise associando ambas as reações (Equações 3 e 5) com a energia livre de Gibbs (ΔG). Como a Equação 3 possui $\Delta G = -566,5 \text{ kJ/mol}$ e a Equação 5 apresenta um $\Delta G = -369,1 \text{ kJ/mol}$, pode-se afirmar que a reação entre nitreto de silício e água (Equação 3) necessita de menor energia para ocorrer. Este fato confirma o motivo pelo qual ocorre uma rápida redução do coeficiente de atrito no período de transição do nitreto de silício deslizando sobre ele mesmo em água (RANI et al., 2004).

Entre o deslizamento do par $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, um alto coeficiente de atrito (na faixa de 0,3) foi obtido quando comparado com as cerâmicas a base de silício. No caso do óxido de alumínio deslizando sobre ele mesmo em água, reações triboquímicas também estão presentes e tendem a formar uma camada lubrificante de hidróxidos de alumínio. Entretanto, a energia livre de Gibbs calculada para estas reações é baixa ($\Delta G = -25,9 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta G = -21,6 \text{ kJ/mol}$ para a formação do tri-hidróxido de alumínio e hidróxido de alumínio, respectivamente), o que sugere uma pequena taxa de reação da alumina com a água. Por conseguinte, o efeito lubrificante é mínimo, o

que leva a um regime de lubrificação acima da lubrificação limítrofe (RANI et al., 2004).

Em contrapartida, apesar do coeficiente de atrito superior do óxido de alumínio em comparação com o nitreto de silício e carbeto de silício, o desgaste do par Al_2O_3 - Al_2O_3 foi sempre inferior aos demais, tanto na esfera quanto nos discos. A Figura 39 mostra uma comparação entre as pistas de desgaste dos pares Al_2O_3 - Al_2O_3 e Si_3N_4 - Si_3N_4 (RANI et al., 2004).

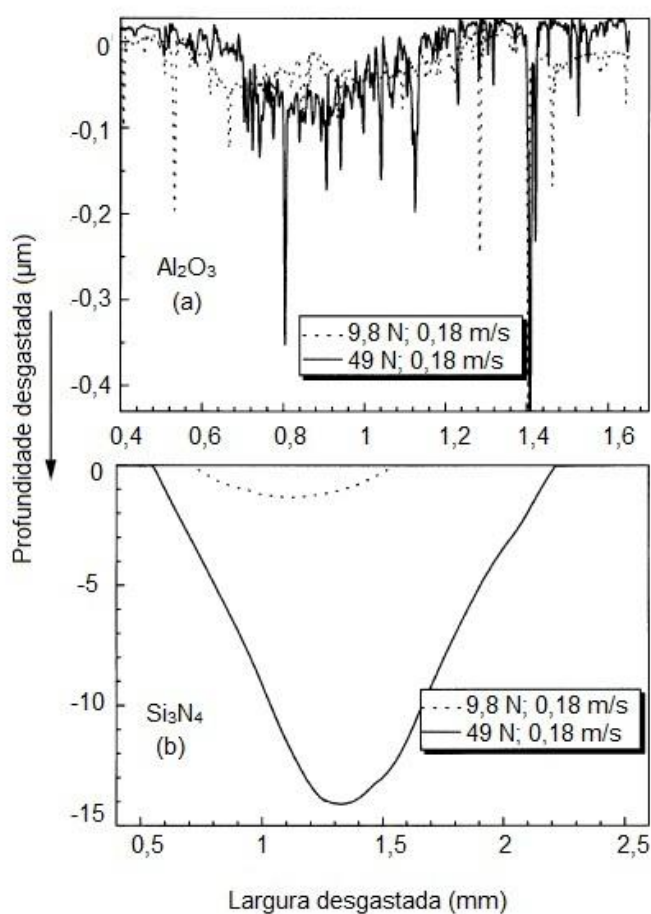


Figura 39 – Pistas de desgaste para os testes nas condições variando a carga normal (9,8 e 49 N) e com velocidade de deslizamento de 0,18 m/s dos pares similares de (a) Al_2O_3 e (b) Si_3N_4 (RANI et al., 2004).

Em seguida, Jahanmir, Ozmen e Ives (2004) efetuaram testes com um tribômetro na configuração esfera- disco, utilizando pares similares de nitreto de silício lubrificados a água destilada. As esferas possuíam rugosidade média (R_a) de 2 nm, enquanto que os discos possuíam duas diferentes faixas de rugosidade: Os discos polidos

apresentavam rugosidade de 2 nm e os discos lapidados possuíam rugosidade de aproximadamente 50 nm.

Para os discos lapidados (rugosidade de 50 nm), Jahanmir, Ozmen e Ives (2004) testaram diferentes combinações de carga normal e velocidade de deslizamento (Figura 40). Como resultado, foi obtido que os menores períodos de transição aconteceram para as situações de maior carga normal (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004). Além disso, velocidades de deslizamentos maiores também levaram a menores tempos de *running-in*, o que está de acordo com a literatura em geral.

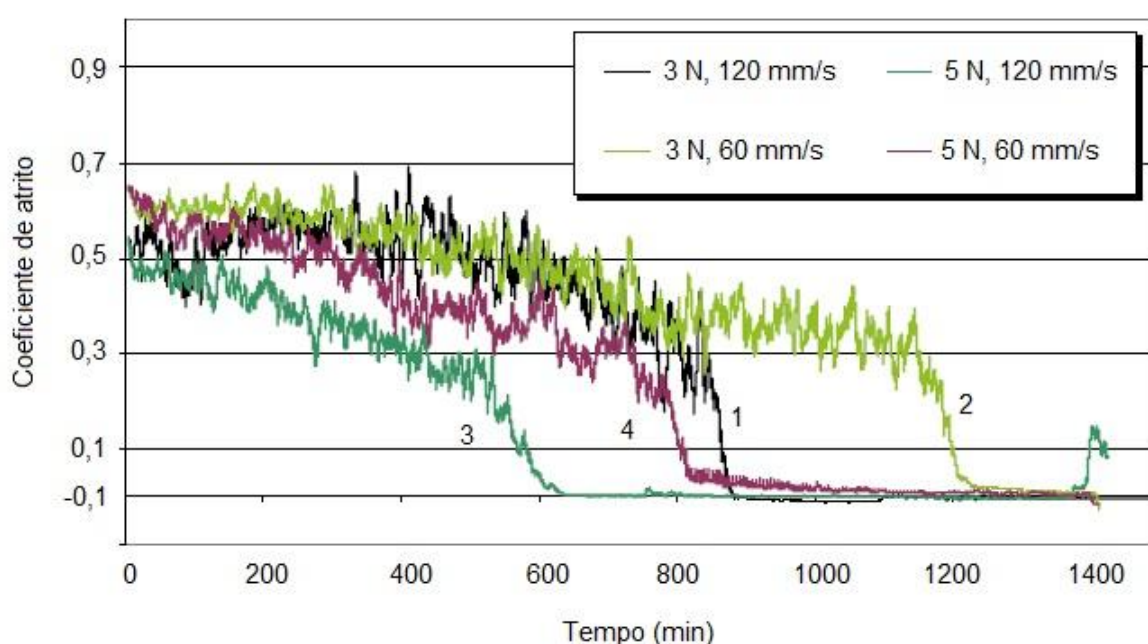


Figura 40 – O efeito da velocidade de deslizamento e carga normal para o nitreto de silício deslizando sobre ele mesmo em água. (1) 3 N, 120 mm/s; (2) 3 N, 60 mm/s; (3) 5 N, 120 mm/s; (4) 5 N, 60 mm/s (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004).

Portanto, Jahanmir, Ozmen e Ives (2004) concluíram que alta carga normal aliada à elevada velocidade de deslizamento favorece a redução do tempo de transição. Para comprovar esta afirmação, os mesmos autores fizeram uma análise entre o tempo de *running-in* e o produto da multiplicação da carga normal pela velocidade de deslizamento (Figura 41) (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004).

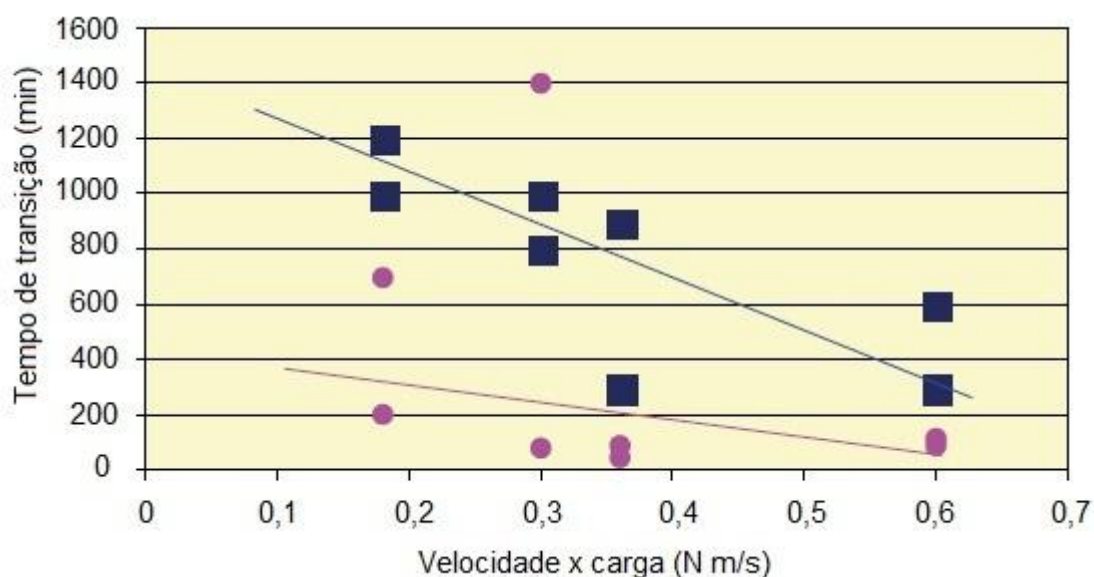


Figura 41 – Relação entre tempo de transição e o produto da velocidade pela carga. O tempo de transição é menor para discos polidos (círculos) se comparado com discos lapidados (quadrados) (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004).

Jahanmir, Ozmen e Ives (2004) concluíram que, para o deslizamento do par Si_3N_4 - Si_3N_4 em água, a maior parte do desgaste ocorre justamente no início do teste, quando os coeficientes de atrito são elevados (durante o regime de transição). Portanto, a minimização deste período é interessante para este par de cerâmicas. De acordo com o trabalho de Chen, Kato e Adachi (2001), como já havia sido destacado, quanto menor a rugosidade inicial, menor é o tempo de *running-in*. Então, seguindo este raciocínio, uma menor rugosidade inicial confere um menor desgaste. Esta conclusão está de acordo com o trabalho de Jahanmir, Ozmen e Ives (2004), e este comportamento pode ser observado pela Figura 42 que ilustra o desgaste nas esferas de nítreto de silício após um teste com carga normal de 5 N e velocidade de deslizamento de 120 mm/s para discos de nítreto de silício com rugosidades iniciais distintas (2 ou 50 nm).

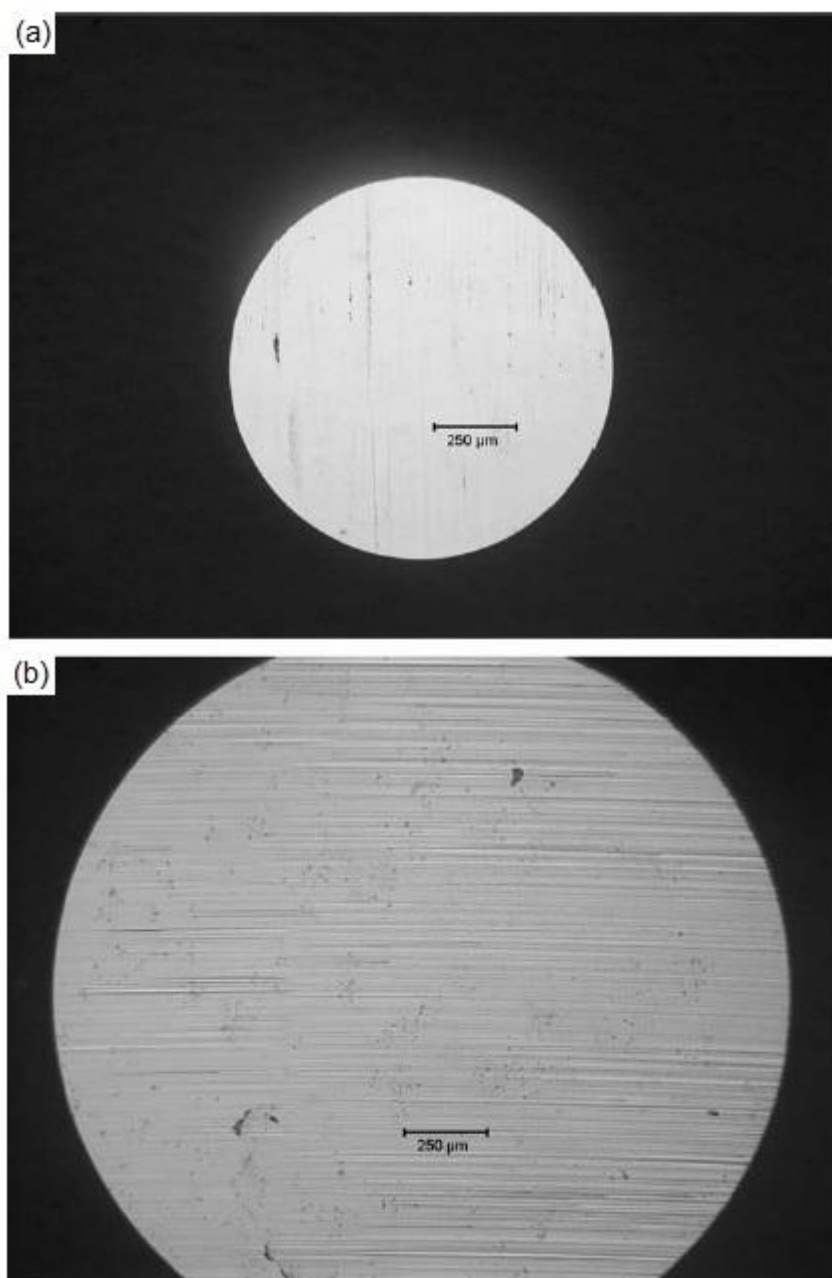


Figura 42 – Microscopia óptica mostrando o desgaste nas esferas de Si_3N_4 com a variação do acabamento superficial do contra-corpo (disco). (a) Disco polido (rugosidade inicial de 2 nm) e (b) disco lapidado (rugosidade inicial de 50 nm) (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004).

Estes autores deram um passo adiante em relação às explicações anteriores em relação ao baixo atrito entre nitreto de silício deslizando sobre ele mesmo em água. Jahanmir, Ozmen e Ives (2004) afirmaram que, como o contato entre as superfícies se torna praticamente conforme após o regime de transição, a área real se aproxima da área nominal, e com a redução das tensões de contato, as deformações passam a ser predominantemente elásticas. Além disso, eles especularam que um fino filme de SiO_2 , e não mais de sílica hidratada, é formado com as superfícies terminadas

com grupos hidroxila. Então, o deslizamento se torna entre duas superfícies de nitreto de silício com finos filmes compostos de SiO com terminações de hidrogênio, o que caracteriza o baixo atrito, uma vez que estas terminações de hidrogênio apresentam baixa energia de superfície e baixa adesão. No entanto, os próprios autores afirmaram que mais estudos precisam ser feitos para validar esta hipótese (JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004).

No mesmo ano, Jordi, Iliev e Fischer (2004) estudaram a lubrificação do nitreto de silício e carbeto de silício em água. Para os experimentos, Jordi, Iliev e Fischer (2004) usaram a configuração esfera-disco, com sistema de carga normal por peso morto. Os discos de Si_3N_4 apresentavam rugosidade média inferior a 5 nm, enquanto que os discos de SiC apresentavam rugosidade média de 25 nm. A rugosidade das esferas não foi mencionada neste trabalho. A água utilizada foi deionizada (JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004).

Estes autores listaram vários tópicos que ainda estavam passivos de explicações errôneas, como determinar desgaste durante o regime de lubrificação hidrodinâmica e encontrar os limites de carga e velocidade para que uma lubrificação hidrodinâmica seja sustentada por um filme de água. Supostamente, o desgaste em condição puramente hidrodinâmica deveria ser nulo, entretanto, em função da dissolução de SiO_2 por meio de reações triboquímicas entre pares cerâmicos a base de silício deslizando em água, o desgaste deve ser investigado (JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004).

Jordi, Iliev e Fischer (2004), assim como Tomizawa e Fischer (1987), destacaram a ocorrência da lubrificação hidrodinâmica entre pares similares de nitreto de silício deslizantes em água. Adicionalmente, Jordi, Iliev e Fischer (2004) também mencionaram que a lubrificação hidrodinâmica também ocorreu entre o par SiC-SiC, mesmo a baixas velocidades. Estes autores justificaram que, devido à baixa rugosidade das superfícies testadas (10 a 25 nm), é possível a formação de uma camada de água muito fina, validando a hipótese de lubrificação hidrodinâmica (JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004).

Posteriormente, Ferreira (2008) estudou o par cerâmico $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ deslizante em água. Para os seus ensaios, Ferreira (2008) fez uso de um tribômetro montado na

configuração esfera-disco e a água usada como lubrificante era destilada e deionizada. É interessante lembrar que Peter Andersson (1992) já havia investigado que a alumina (Al_2O_3), deslizando sobre ela mesma em água, apresentava um coeficiente de atrito da ordem de 0,2. Da mesma forma, Rani e outros (2004) fizeram testes com alumina deslizando sobre ela mesma em água e o coeficiente de atrito permaneceu na faixa de 0,28 no regime estacionário. Logo, para o deslizamento de pares Al_2O_3 - Al_2O_3 , os valores dos coeficientes de atrito estavam bem acima dos valores usuais de UBCA. Entretanto, para o par combinado de Si_3N_4 - Al_2O_3 deslizando em água, Ferreira (2008) alcançou um regime de UBCA na faixa de 0,002 a 0,006. A Figura 43 mostra quatro ensaios efetuados sobre as mesmas condições para o par Si_3N_4 - Al_2O_3 em água (FERREIRA, 2008).

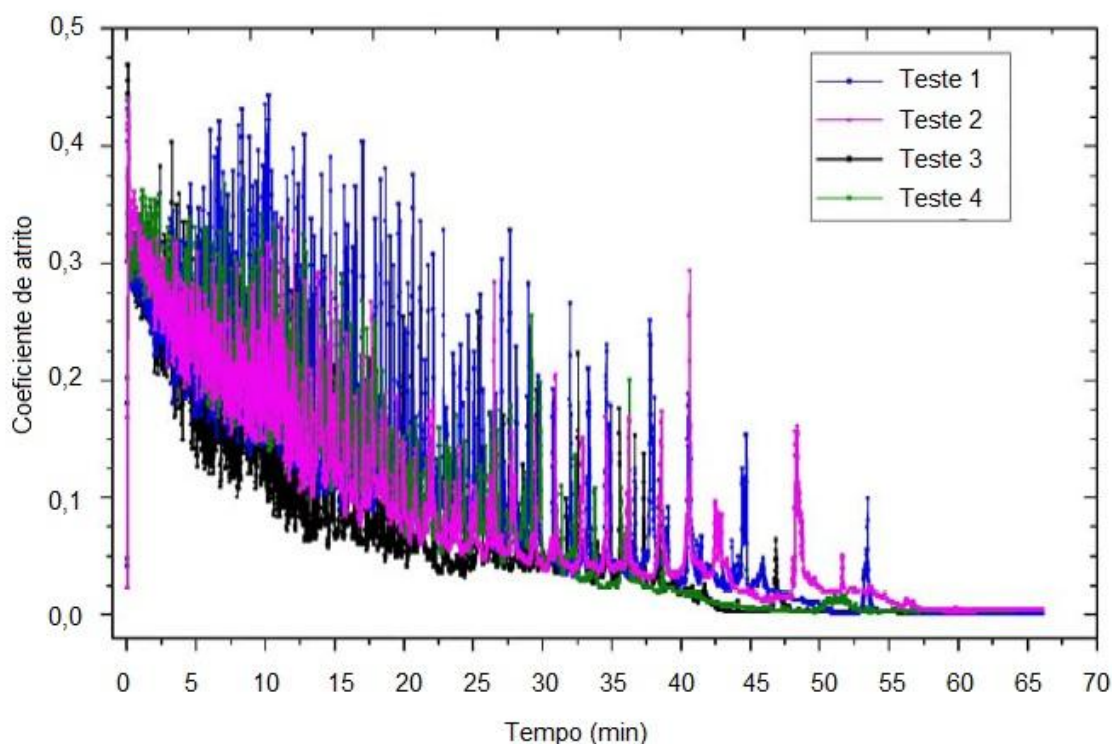


Figura 43 – Curvas de coeficiente de atrito para o par Si_3N_4 - Al_2O_3 lubrificado a água. Na figura são exibidos quatro testes distintos efetuados sob as mesmas condições (FERREIRA, 2008).

De acordo com Ferreira (2008), até então não existiam relatos na literatura acerca do deslizamento do par Si_3N_4 - Al_2O_3 , tampouco da ocorrência de coeficientes de atrito da ordem dos milésimos para o deslizamento deste par em água. Portanto, de imediato é possível perceber que a importância do seu trabalho reflete na inclusão do óxido de alumínio para a obtenção do UBCA e abre possibilidades de novas

aplicações de cerâmicas lubrificadas a água, uma vez que a técnica de produção de componentes de alumina é muito mais difundida, dominada e de menor custo do que a de produção de componentes de nitreto de silício e de carbeto de silício (FERREIRA, 2008).

Assim como Chen, Kato e Adachi (2001) fizeram testes relacionando a rugosidade inicial com o tempo de *running-in* para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$, Ferreira (2008) efetuou testes similares para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Neste caso, Ferreira (2008) utilizou discos de alumina, com rugosidades (R_{RMS}) de 350 e 10 nm, deslizando contra esferas de nitreto de silício durante o tempo necessário para que o regime de UBCA fosse estabelecido (Figura 44).

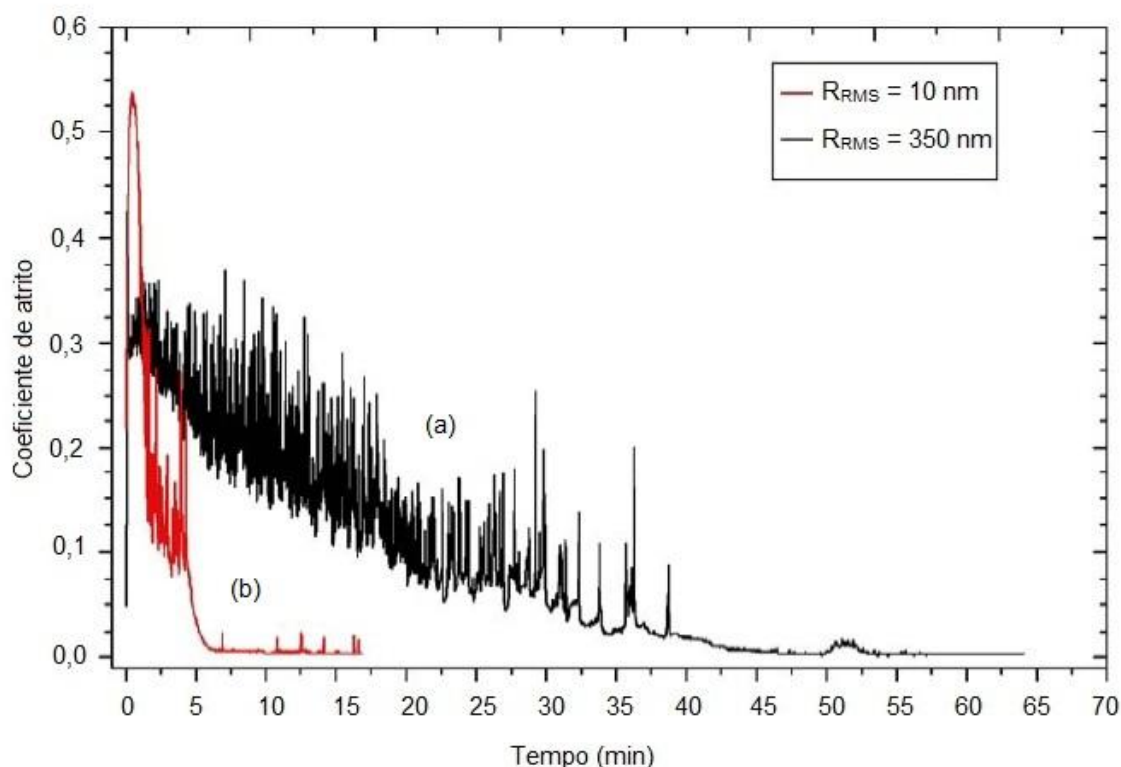


Figura 44 – Comportamento do coeficiente de atrito do par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ lubrificado a água para as rugosidades (R_{RMS}) dos discos de alumina de (a) 350 nm e (b) 10 nm. (FERREIRA, 2008).

Na Figura 44, observa-se a diminuição do tempo de transição de 53 para 6 minutos. Ferreira (2008) afirmou que esta variação da rugosidade inicial do disco de alumina não impediu a obtenção do regime de UBCA e nem alterou a magnitude do mesmo. No entanto, em relação ao desgaste, Ferreira (2008) constatou que o desgaste no teste envolvendo o disco de maior rugosidade inicial ($R_{\text{RMS}} = 350$ nm) foi maior em

comparação ao caso do disco de menor rugosidade inicial ($R_{RMS} = 10$ nm). O comportamento do desgaste está de acordo com os resultados obtidos por Jahanmir, Ozmen e Ives (2004) para o par Si_3N_4 - Si_3N_4 deslizando em água.

Na sequência, Santos e outros (2010) efetuaram um trabalho relacionando o efeito da temperatura da água no ultrabaixo coeficiente de atrito do par cerâmico Si_3N_4 - Al_2O_3 . Santos e outros (2010) utilizaram uma configuração composta por esfera de Si_3N_4 contra disco de Si_3N_4 - Al_2O_3 e os parâmetros adotados foram velocidade tangencial de 1 m/s, carga normal de 54,25 N e três diferentes temperaturas (2,6, 21,5 e 41,1 °C). As curvas de atrito para cada uma destas temperaturas é exibido na Figura 45 (SANTOS et al., 2010).

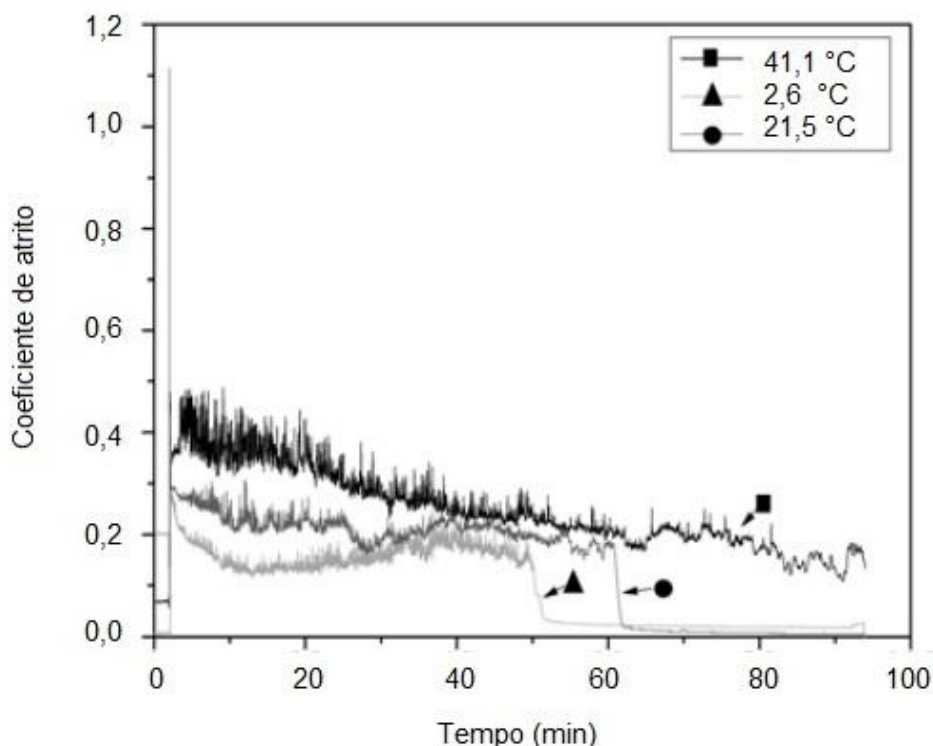


Figura 45 – Coeficiente de atrito em função do tempo de deslizamento do par Si_3N_4 - Al_2O_3 deslizando em água a três diferentes temperaturas (2,6, 21,5 e 41,1 °C) (SANTOS et al., 2010).

É interessante salientar que apenas para a temperatura intermediária (21,5 °C) o regime de UBCA foi estabelecido ($\mu = 0,006$). Para o ensaio com água a 2,6 °C foi obtido um coeficiente de atrito de 0,02, enquanto que para o ensaio a temperatura mais elevada, o coeficiente de atrito manteve-se instável até o fim do teste (SANTOS et al., 2010). Segundo Santos e outros (2010), o aumento do coeficiente de atrito ao se reduzir a temperatura de 25,1 °C para 2,6 °C pode ser atribuído ao

aumento da viscosidade da água. No entanto, nenhuma medição de viscosidade foi efetuada no trabalho deles, assim como nenhuma explicação foi dada para o comportamento instável do atrito a 41,1 °C. Santos e outros (2010) também relataram que o aumento de temperatura resultou em um aumento de desgaste para todos os três casos.

Posteriormente, Oliveira, Santos e Sinatora (2011) trabalharam com o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ lubrificado a água. O tribômetro utilizado foi na configuração esfera-disco, com velocidade de deslizamento de 1 m/s e peso morto de 54,25 N. Entretanto, ao invés de variações de temperatura (agora, a temperatura foi fixada em 22 °C), os testes foram feitos variando-se o pH da água para valores entre 3 e 12.

É interessante destacar que mudanças no pH geram uma variação da concentração de íons em solução, o que afeta o alcance da contribuição energética das forças repulsivas de dupla camada elétrica (HORN, 1990). A dupla camada elétrica, por sua vez, está intimamente ligada à estabilidade coloidal e, levando em consideração a reação triboquímica que ocorre entre nitreto de silício e água (Equação 3), existe sílica em estado coloidal. Portanto, dependendo da estabilidade do sistema coloidal, fenômenos superficiais como atrito e desgaste podem ser influenciados.

Neste caso particular, Oliveira, Santos e Sinatora (2011) confirmaram que a alteração do pH da água refletiu em mudanças da interação da dupla camada elétrica ao redor das partículas de sílicas coloidais, o que gerou variações no comportamento do atrito. A Figura 46 exhibe os testes efetuados para oito valores diferentes de pH. É importante destacar que o regime de UBCA foi estabelecido apenas para valores de pH entre 4 e 10 (OLIVEIRA; SANTOS; SINATORA, 2011).

Como possíveis explicações, estes autores mencionaram que para pH inferior ou igual a 3, devido a alta concentração de íons, a contribuição energética das forças de dupla camada elétrica diminuiriam rapidamente com o aumento da distância em relação à superfície. Como consequência, o sistema coloidal não é estável. Em contrapartida, para pH maior ou igual a 12, a solubilidade da sílica na água aumenta muito, assim como a estabilidade coloidal, o que faz com que estas partículas não formem interações eletrostáticas com outras partículas ou superfícies. O efeito do pH

no desgaste do disco e da esfera são exibidos na Figura 47 (OLIVEIRA; SANTOS; SINATORA, 2011).

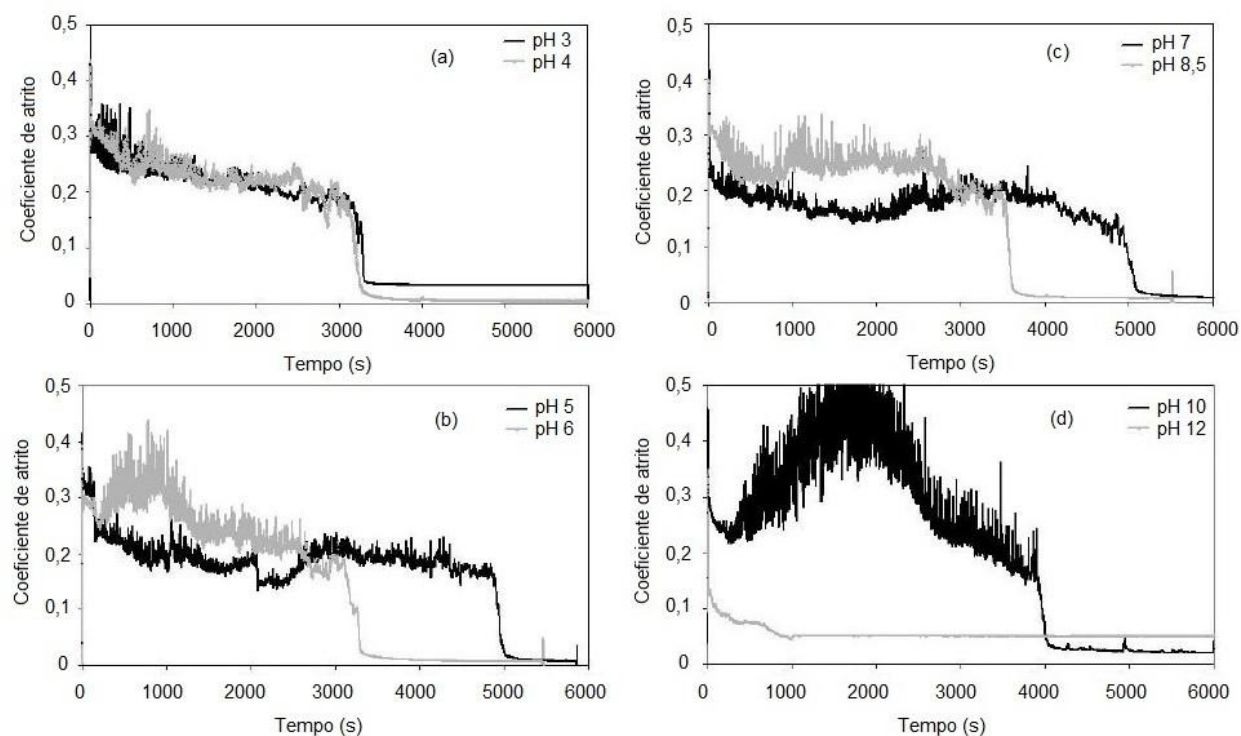


Figura 46 – Coeficiente de atrito em função do tempo para o par $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ deslizando em água, com pH controlado. (a) pH 3 e 4 (b) pH 5 e 6 (c) pH 7 e 8,5 (d) pH 10 e 12 (OLIVEIRA; SANTOS; SINATORA, 2011).

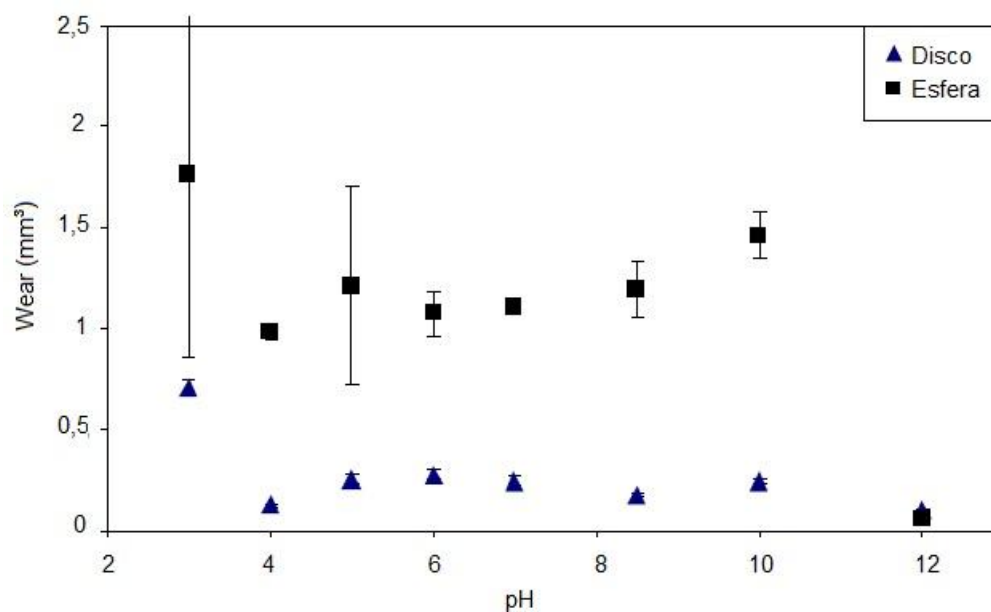


Figura 47 – Volume desgastado na esfera de Si_3N_4 e no disco de Al_2O_3 (OLIVEIRA; SANTOS; SINATORA, 2011).

Finalmente, Matsuda, Kato e Hashimoto (2011) questionaram o fato de todos os testes entre cerâmicas serem feitos em água pura, destilada ou deionizada e propuseram incluir outros tipos de água provenientes de fontes naturais para estudar o atrito e desgaste do carbetto de silício.

Matsuda, Kato e Hashimoto (2011) fizeram testes utilizando uma configuração esfera-disco com lubrificação a água. As esferas possuíam diâmetro de 8 mm e rugosidade média (R_a) de 0,054 μm , enquanto os discos eram de diâmetro de 30 mm, espessura de 8 mm e rugosidade média (R_a) de 0,008 μm . Em relação à lubrificação, foi usada água deionizada, água subterrânea ou de poço, água de rio e água do mar (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011).

A Figura 48 exibe o coeficiente de atrito em função dos ciclos de deslizamento e distância de deslizamento, do par SiC-SiC deslizando em água deionizada. É importante destacar o parâmetro N_r que significa o número de ciclos necessários para ultrapassar o regime transitório (*running-in*), além do μ_r que indica o coeficiente de atrito médio dos últimos 5000 ciclos antes do final do teste (o teste termina ao ser atingido 5×10^4 ciclos). Estes mesmos parâmetros (N_r e μ_r) são apresentados na Figura 49 para todos os tipos de água que foram testadas (MATSUDA, KATO, HASHIMOTO, 2011).

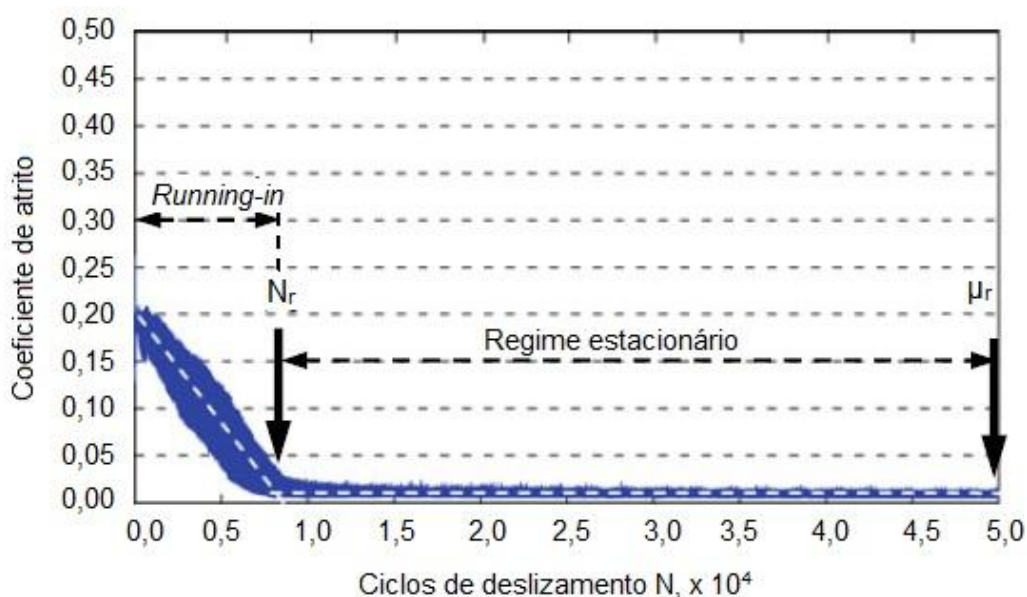


Figura 48 – O coeficiente de atrito (μ) em processo de *running-in* e regime estacionário do par SiC-SiC deslizando em água deionizada. Carga normal de 40 N, velocidade de deslizamento de 0,12 m/s e água a 20 °C (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011).

Pela Figura 49a observa-se que o maior período de transição (N_r) ocorreu para a água deionizada ($12,6 \times 10^3$ ciclos), enquanto que o menor período de transição foi o da água do mar ($9,9 \times 10^3$ ciclos). Em contradição, a Figura 49b mostra que o maior coeficiente de atrito médio no final do teste (μ_r) aconteceu em água do mar ($\mu_r = 0,013$) e o menor valor de μ_r ocorreu em água deionizada ($\mu_r = 0,005$). Para ambos os casos, a água subterrânea e a água de rio tiveram resultados intermediários (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011). Como explicação, Matsuda, Kato e Hashimoto (2011) atribuíram estes resultados às diferentes concentrações de elementos químicos para os quatro tipos de água testados.

Matsuda, Kato e Hashimoto (2011) confirmaram a ocorrência das reações triboquímicas do carbeto de silício (SiC) com a água (Equação 5). Além disso, estes autores encontraram que, para os quatro tipos de água testados, as taxas de desgaste eram relação dos tempos de transição, sendo que quanto maior o tempo de *running-in*, maior o desgaste. Este resultado está de acordo com Chen, Kato e Adachi (2001) e também coincide com o trabalho de Jahanmir, Ozmen e Ives (2004), uma vez que os mesmos concluíram que o desgaste ocorre quase que inteiramente durante o período de *running-in*. A figura 50 exhibe o desgaste dos pares SiC-SiC testados para os diferentes tipos de água (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011).

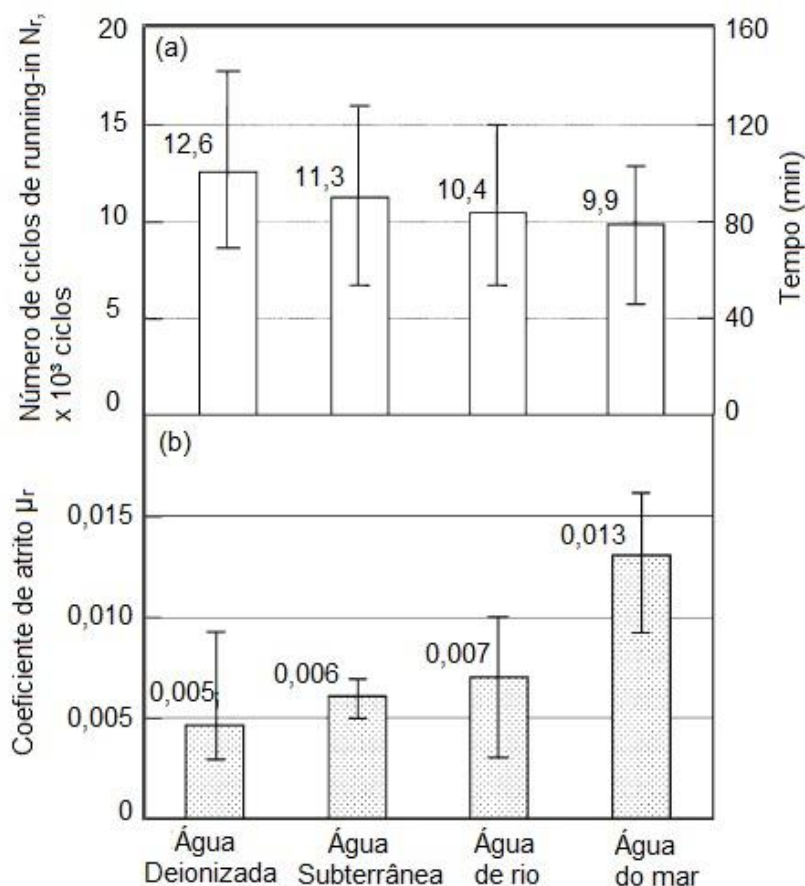


Figura 49 – Número de ciclos demandados até o fim do período de *running-in* (N_r) e coeficiente de atrito médio no fim do teste (μ_r) para os quatro tipos de água. Carga normal de 40 N, velocidade de deslizamento de 0,12 m/s e água a 20 °C (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011).

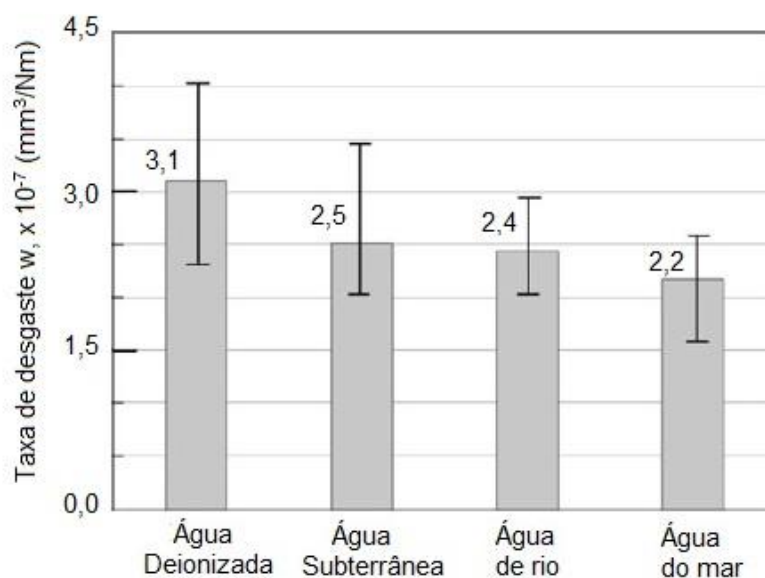


Figura 50 – Taxa de desgaste das esferas de SiC contra discos de SiC para um deslizamento de 2985 metros nos quatro diferentes tipos de água. Carga normal de 40 N, velocidade de deslizamento de 0,12 m/s e água a 20 °C (MATSUDA; KATO; HASHIMOTO, 2011).

Por fim, Matsuda, Kato e Hashimoto (2011) concluíram que todos os valores de coeficiente de atrito médio no final dos testes (μ_r) são resultado de um regime de lubrificação mista. O regime de lubrificação mista já havia sido proposto anteriormente (XU; KATO; HIRAYAMA, 1997; XU; KATO, 2000), o que gera controvérsias no estudo do UBCA entre cerâmicas deslizantes em água, uma vez que outros autores (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; FISCHER, 1997; JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004) defendem que, para os coeficientes de atrito na ordem dos milésimos, ocorre uma lubrificação puramente hidrodinâmica.

4. CONCLUSÃO

A obtenção de coeficientes de atrito da ordem de 0,002 entre cerâmicas avançadas deslizantes em água foi destacado neste trabalho. Na literatura, até o momento, foi demonstrado que o regime de ultrabaixo coeficiente de atrito (UBCA) pode ser alcançado para pares similares de nitreto de silício ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$) e de carbeto de silício (SiC-SiC), e para o par dissimilar de nitreto de silício e alumina ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$), todos lubrificados a água.

No entanto, as explicações por trás do fenômeno de UBCA não são evidentes. Em todo o mundo, existem dois principais grupos de pesquisa no campo do UBCA: O grupo liderado por Traugott E. Fischer e o grupo formado pelo japonês Koji Kato. O primeiro grupo atribui os coeficientes de atrito da ordem dos milésimos a uma lubrificação puramente hidrodinâmica associada à formação de superfícies altamente polidas entre os corpos após um tempo de deslizamento. Porém, o segundo grupo defende a hipótese de que uma lubrificação hidrodinâmica associada a uma lubrificação limítrofe – ou seja, uma lubrificação mista – é necessária para a estabilização do regime de UBCA.

Além disso, outros tópicos relacionados ao UBCA permanecem pendentes: A determinação precisa de limites de velocidade e carga para suportar uma lubrificação hidrodinâmica; A determinação do desgaste durante a lubrificação hidrodinâmica; A descrição detalhada dos fenômenos que ocorrem durante o *running-in*; O refino de métodos para a medição do desgaste em regime misto de lubrificação.

Logo, ainda existem questões a serem esclarecidas neste campo da ciência e esta revisão da literatura abre as portas para trabalhos futuros objetivando investigar e, se possível, esclarecer alguns destes questionamentos.

5. REFERÊNCIAS

- ANDERSSON, P. Water-lubricated pin-on-disc tests with ceramics. **Wear**, v. 154, 1992, p. 37–47.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia de Materiais**. Ed. CENGAGE Learning, 2008.
- BUTT, H.; KAPPL, M. **Surface and Interfacial Forces**. Ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- BHUSHAN, B. **Modern tribology handbook**. Surface Roughness Analysis and Measurement Techniques, cap. 2. Ed. Bharat Bhushan, CRC Press, 2001.
- BHUSHAN, B. **Principles and Applications of Tribology**. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Editora LTC. 7ª edição, 2008.
- CHEN, M.; KATO, K.; ADACHI, K. Friction and Wear in Self-Mated Sic and Si₃N₄ Sliding in Water. **Wear**, v. 250, 2001, p. 246–255.
- CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics; Principles for Ceramic Science and Engineering**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- FERREIRA, V. **Processamento, Caracterização Mecânica e Tribológica do Compósito Al₂O₃–NbC**. Dissertação de Mestrado, IPEN-USP, 2001.
- FERREIRA, V. **Ultra-Baixo Coeficiente de Atrito Entre o Par Cerâmico Al₂O₃-Si₃N₄ em Água**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, 2008.
- FISCHER, J. **Modern tribology handbook**. Biomedical applications, cap. 41. Ed. Bharat Bhushan, CRC Press, 2001.

FISCHER, T. E. Tribochemistry of ceramics: science and applications. **New Directions in Tribology**. Edited by I. M. Hutchings, 1997, p. 211–215.

GALDINO, C. A. B.; ESMERALDO, M. S.; PINHEIRO, J. I.; MARQUES JÚNIOR, S.; RAMOS, R. E. B. Passivo ambiental: revisão teórica de custos na indústria do petróleo. **Revista Produção**, v. 14, 2004, p. 54–63.

HORN, R. G. Surface Forces and Their Actions in Ceramic Materials. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, 1990, p. 1117–1135.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**; Metallurgy & Materials Science Series. Ed. Edward Arnold, 1992.

ISRAELACHVILI, J. **Intermolecular & Surface Forces**. Ed. Elsevier, AP, 2ª edição, 1991.

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

JORDI, L.; ILIEV, C.; FISCHER, T. E. Lubrication of silicon nitride and silicon carbide by water: Running in, wear and operation of sliding bearings. **Tribology Letters**, v. 17, 2004, p. 367–376.

LUDEMA, K. C. **Modern tribology handbook**. Friction, cap. 5. Ed. Bharat Bhushan, CRC Press, 2001.

KATO, K.; ADACHI, K. **Modern tribology handbook**. Wear Mechanisms, cap. 7. Ed. Bharat Bhushan, CRC Press, 2001.

KATO, K.; ADACHI, K. Wear of advanced ceramics. **Wear**, v. 253, 2002, p. 1097–1104.

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

MURATOV, V. A.; LUANGVARANUNT, T.; FISCHER, T.E. The tribochemistry of silicon nitride: effects of friction, temperature and sliding velocity. **Tribology International**, v. 31, 1998, p. 60–611.

OLIVEIRA, R. P.; SANTOS, E.; SINATORA, A. Influence of pH lubricant (water) in the friction coefficient in sliding of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. **COBEM**, 2011.

REED, J. S. **Introduction to the principles of ceramics**. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1995.

SANTOS, E.; OLIVEIRA, R. P.; FERREIRA, V.; SINATORA, A. Effect of water temperature on the ultra low friction coefficient of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ sliding pair. **TriboBR**, 2010.

TOMIZAWA, H.; FISCHER, T.E. Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water: hydrodynamic lubrication at low sliding velocity obtained by tribochemical wear. **STLE Trans.**, v. 30, 1987, p. 41–46.

TOMIZAWA, H.; FISCHER, T.E. Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride. **Wear**, v. 105, 1985, p. 29–45.

WONG, H. C.; KATO, K.; UMEHARA, N. Water lubrication of ceramics. **EUROTRIB'93**, v. 3, 1993. p. 149.

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

WONG, H. C.; UMEHARA, N.; KATO, K. The Effect of Surface Roughness on Friction of Ceramics Sliding in Water. **ITC**, Yokohama, 1995, p. 457–462.

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

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

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. Ed. Elsevier. Tribology series, v. 10, 1987.