

**VANDERLEI FERREIRA**

**ULTRA-BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO ENTRE O PAR CERÂMICO  
 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  EM ÁGUA**

**São Paulo  
2008**

VANDERLEI FERREIRA

ULTRA-BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO ENTRE O PAR CERÂMICO  
 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  EM ÁGUA

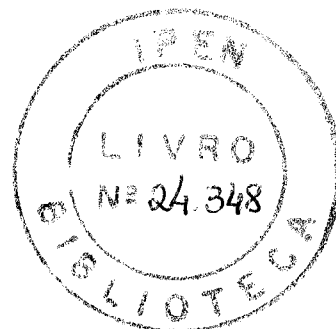
Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

São Paulo  
2008

VANDERLEI FERREIRA

ULTRA-BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO ENTRE O PAR CERÂMICO

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



Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Mecânica de Projeto de  
Fabricação

Orientador:  
Prof. Titular Amilton Sinatora

São Paulo

2008

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, de setembro de 2008.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_



## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Ferreira, Vanderlei**

**Ultra-baixo coeficiente de atrito entre o par cerâmico Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em água / V. Ferreira. -- ed.rev. -- São Paulo, 2008.  
110 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.**

**1.Tribologia 2.Atrito 3.Alumina 4.Lubrificação 5.Cerâmica  
5. Rugosidade I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.  
Departamento de Engenharia Mecânica II.t.**

DEDICATÓRIA

*Para,  
Ivana e  
Tarcísio.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Titular Amilton Sinatora, pela orientação, amizade e confiança demonstrada durante todo este trabalho, além de transmitir sempre muito incentivo.

Ao Dr. Humberto N. Yoshimura e ao Dr. Luis Antonio Genova, pelo companheirismo demonstrado ao longo deste trabalho e pelas proveitosas discussões e sugestões.

À Dra. Ana Helena de A. Bressiani e ao Dr. José Carlos Bressiani, pela ajuda e compreensão nos momentos difíceis e principalmente pela ótima convivência do dia-a-dia.

Ao Prof. Titular Deniol K. Tanaka, pelas divertidas discussões sobre vários assuntos, inclusive a água.

Ao Prof. Roberto Martins de Souza, pelo incentivo e discussões.

À Silene M. C. Silva, pela constante ajuda em tudo.

Ao Prof. Daniel Hioki, pelo companheirismo no dia-a-dia e na noite-a-noite no laboratório.

Ao Dr. Luis Gallego Martinez pelas “discussões cristalográficas” e incentivo.

À Dra. Sonia R. H. de M. Castanho, pelas descontraídas discussões que muito acrescentaram a este trabalho.

Ao Prof. Douglas Gouvêa, pelas proveitosas discussões sobre suspensões cerâmicas.

À Dra. Maria Cristina Moré Farias, pela amizade e companheirismo.

Ao Doutorando Mário Vitor Leite, pelo companheirismo, ajuda constante, e a excelente convivência na noite-a-noite do laboratório.

Ao Doutorando Cristian Arango Viafara, pela disposição de sempre ajudar.

Ao Doutorando Abel André Candido Recco, pelo auxílio e descontração durante as análises de topografia em AFM.

Ao Dr. Nelson B. de Lima, pelas análises de difração de raios X.

Ao Dr. Marcio Gustavo Di V. Cuppari, pelas breves, mas proveitosas discussões.

Ao Doutorando Walter K. Yoshito, pelas medidas de potencial zeta.

Ao Leandro Justino de Paula, pelo auxílio nos ensaios de dureza instrumentada.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Titular José Daniel Biasoli de Mello, pelo auxílio no projeto do dispositivo de fixação da esfera no tribômetro, e pela primeira esfera de nitreto de silício ensaiada.

Aos amigos e companheiros Alexandre Martins, Sidney Carneiro, Marco Aurélio, Marcio Matos, Felipe Bernardes, John Ferney, Julio Klein, Jovânio de Oliveira, John Jairo, Eleir Bortoletto, Felipe Carneiro, Francisco Faustino, Leonardo Ramos, enfim, toda família do Laboratório de Fenômenos da Superfície.

Aos amigos dos laboratórios do IPEN, Pedro P. Freitas, Glauson A. F. Machado, Yone V. França, Rene R. de Oliveira, pela excelente convivência no laboratório, sempre dispostos a ajudar.

## RESUMO

Neste trabalho, foi investigado o comportamento tribológico dos pares cerâmicos alumina-nitreto de silício no deslizamento em água e em uma suspensão de sílica coloidal em água (hidrosol). O objetivo foi verificar a possibilidade de atingir um coeficiente de atrito da ordem de unidades de milésimos, aqui chamado de ultra-baixo coeficiente de atrito (UBCA), verificar se a mudança do meio, de água para hidrosol, diminui o running-in do coeficiente de atrito, e verificar o efeito da variação da rugosidade inicial da alumina no comportamento do atrito. Os ensaios foram realizados na configuração de teste esfera-sobre-disco, no qual a esfera foi de nitreto de silício e o disco de alumina, sob carga normal de 54 N e velocidade de 1 m/s. A água utilizada nos ensaios foi destilada e deionizada, e a sílica coloidal amorfa, hidrofílica, sem porosidade e de tamanho médio de partícula de 12 nm foi a Aerosil® 200, e o hidrosol foi preparado com pH 8,5 num eletrólito de NaCl de 1 mM. A esfera de nitreto de silício, adquirida comercialmente, e a alumina, sinterizada em laboratório, foram caracterizadas quanto a densidade, as fases foram determinadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) observada em amostras ceramográficas atacadas. Algumas propriedades mecânicas como dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura foram determinadas. Duas condições de rugosidade dos discos de alumina foram utilizadas nos ensaios tribológicos, 350 nm e 10 nm RMS. Em todos os ensaios, em água, em hidrosol e independentemente da rugosidade inicial do disco o coeficiente de atrito no regime permanente apresentou pequena dispersão de valores de 0,002 a 0,006, e não foi possível estabelecer diferença entre elas. A menor rugosidade do disco de alumina acarretou menor desgaste e menor período de running-in de coeficiente de atrito, tanto em água quanto em hidrosol. Os ensaios em meio de hidrosol acarretaram menor desgaste das cerâmicas e apresentaram menor running-in de coeficiente de atrito, comparados aos ensaios com água. O disco de alumina apresentou menor desgaste do que a esfera de nitreto de silício, em todas as condições estudadas. Com a análise das perdas volumétricas, da rugosidade final das superfícies desgastadas, das curvas de coeficiente de atrito e das espessuras mínimas de filme lubrificante, calculadas com uso de modelo da literatura, foi possível relacionar a diminuição do desgaste e do running-in de coeficiente de atrito em meio de hidrosol, com a presença da sílica na superfície ou próxima dela.

Palavras-chave: Ultra-baixo coeficiente de atrito. Atrito. Alumina. Nitreto de Silício. Lubrificação com água. Hidrosol. Cerâmica. Rugosidade superficial. Água.

## ABSTRACT

In this work, the tribological behavior of the alumina-silicon nitride couple was investigated under water and hydrosol (colloidal silica suspensions in water) lubricated sliding. The purposes were to study how an ultra-low friction coefficient can be achieved and to analyze the effects of the environment, lubricant and alumina roughness changes on the friction behavior. Ball-on-disk tests with a normal load of 54 N and a sliding speed of 1 m/s were carried out, using a silicon nitride ball and an alumina disk. The water used as lubricant was distilled and deionized. The silica was amorphous colloidal and hydrophilic, without porous and with a 12 nm medium particle diameter, commercially named Aerosil ® 200. The hydrosol was obtained with a pH value of 8,5 and a 1mM NaCl electrolyte. To estimate the minimum film thickness, formed during the lubricated sliding tests, a theory model was used. The commercial silicon nitride balls and the alumina disks, which were conformed and sintered in laboratory, were characterized by density, X-ray diffraction and scanning electron microscopy measurements. The mechanical properties such as hardness, Young modulus and fracture toughness were determined. The friction coefficient values obtained in the steady state regime showed low standard deviations (0,002 to 0,006) under all conditions. A shorter period of running-in was observed with the lower disk roughness, both in water and hydrosol lubrication. The hydrosol lubricated sliding produced a lower wear and friction running-in comparing with the tests under water lubrication. The alumina disk always showed lower wear than the silicon nitride ball.

The volume loss, friction coefficients, worn surfaces roughness and minimum film thickness results suggest that the wear and friction coefficient running-in decrease was caused by the presence of silica on the sliding surfaces or on the near surface regions.

Keywords: Ultra-low friction. Alumina. Silicon nitride. Water lubrication. Ceramic. Hydrosol. Surface roughness. Water.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	(a) Célula unitária do corundum e (b) Vista ao longo do eixo c do sistema cristalino do corundum, mostrando a terminação da superfície, plano [0001]. Esferas vermelhas ânions $O^{2-}$ e marrons cátions $Al^{3+}$ .....	5
Figura 2 -	Diagrama esquemático do processo de fabricação da sílica pirogênica, a, e da zona em que ocorre a reação química para formação dos agregados e aglomerados de sílica, b .....	9
Figura 3 -	Micrografia obtida com uso de MET, apresentando agregados de sílica pirogênica, Aerosil® 200.....	10
Figura 4 -	Seção de corte de um óxido metálico, esferas abertas representam o oxigênio e as fechadas o metal. Superfície seca, a, com água fisicamente adsorvida, b, e com água quimicamente adsorvida (superfície hidroxilada), c.....	15
Figura 5 -	Variação na energia livre da aproximação do átomo de hidrogênio da água adsorvida, H, ao oxigênio da superfície da alumina, $O_s$ , até a dissociação da molécula de água e formação de hidroxila.....	17
Figura 6 -	Variação temporal do evento conjugado de dissociação e transferência protônica da reação da alumina com a água .....	18
Figura 7 -	Diagrama de equilíbrio $Al_2O_3 - H_2O$ .....	19
Figura 8 -	Diagrama apresentando possíveis arranjos de grupos silanols e siloxanos na superfície da sílica pirogênica.....	21
Figura 9 -	Esquema Bergna.....	21
Figura 10 -	Curva de dehidroxilação da sílica pirogênica.....	22
Figura 11 -	Diagrama esquemático da sílica amorfa totalmente hidroxilada.....	23

Figura 12 -	Modelo proposto por Zuravlev para esqueleto de sílica pirogênica totalmente hidroxilda.....	24
Figura 13 -	Concentração de Si no meio, água deionizada, em função do tempo.....	25
Figura 14	Esquema de superfície do sólido antes dos ensaios de deslizamento esfera-sobre-disco, sem considerar as modificações nas superfícies (a), e considerando a formação da sílica na superfície do nitreto de silício, sílica hidroxilada em água e formação do trihidróxido de alumínio na superfície da alumina (b).....	26
Figura 15 -	O primeiro registro da tribologia no qual uma pessoa verte lubrificante, água, na frente de transportador sem rodas da estátua do deus Ti do antigo Egito.....	28
Figura 16 -	Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento entre pares de mesmo material, alumina, carbeto de silício e nitreto de silício.....	30
Figura 17 -	Atrito em função dos ciclos durante ensaio do tipo esfera-sobre-disco entre pares de nitreto de silício, em água pura e com adição de líquido iônico, PF <sub>6</sub> .....	32
Figura 18 -	Seqüência de preparação e caracterização dos materiais.....	35
Figura 19 -	Impressão Vickers típica, obtida nos ensaios para determinação de dureza e tenacidade.....	42
Figura 20 -	Seqüência do estudo tribológico.....	44
Figura 21 -	Dispositivo de calibração da célula de carga da força tangencial.....	46
Figura 22 -	Dispositivos para fixação dos materiais no tribômetro.....	47
Figura 23 -	Tribômetro adaptado para o acompanhamento do ensaio de deslizamento de cerâmicas em meio aquoso equipado com uma bomba peristáltica, pHmetro, termopar, agitador magnético e mangueiras de polietileno.....	48
Figura 24 -	Procedimento de limpeza dos materiais.....	50

Figura 25 -	Gráfico utilizado na determinação da área da seção de corte da pista produzida no disco de alumina. Seção de corte de pista foi produzida na condição $LR\text{SiO}_2$ .....	54
Figura 26 -	Difratogramas de raios X; (a) alumina e (b) nitreto de silício.....	57
Figura 27 -	Micrografias obtidas com uso de MEV; (a) nitreto de silício e (b) alumina.....	59
Figura 28 -	Micrografia obtida por MO de uma típica impressão Vickers executada com objetivo de medir a tenacidade à fratura, nitreto e silício.....	62
Figura 29 -	Curvas de coeficiente de atrito entre esfera polida de nitreto de silício e disco de alumina com rugosidade $0,35\ \mu\text{m rms}$ , sob água pura.....	64
Figura 30 -	Comportamento típico do coeficiente de atrito durante ensaios sob água pura, baixa rugosidade do disco de alumina, $LR\text{H}_2\text{O}$ e alta rugosidade, $HR\text{H}_2\text{O}$ .....	65
Figura 31 -	Topografia da superfície desgastada da esfera de $\text{Si}_3\text{N}_4$ obtida em microscópio de força atômica, MFA. Topo, a, e ampliação de detalhe, b.....	67
Figura 32 -	Calota gerada pelo desgaste na esfera de nitreto de silício durante ensaio de deslizamento sob água pura, nas condições $LR\text{H}_2\text{O}$ , (a) e $HR\text{H}_2\text{O}$ , (b).....	68
Figura 33 -	Pista gerada pelo desgaste no disco de alumina durante ensaio de deslizamento sob água pura, nas condições $LR\text{H}_2\text{O}$ , (a) e $HR\text{H}_2\text{O}$ , (b).....	69
Figura 34 -	Topografias típicas das superfícies do disco com a pista, a, perfil dentro da pista, b, e dentro da calota, c, geradas após ensaios $HR\text{H}_2\text{O}$ .....	71
Figura 35 -	Topografias típicas das superfícies do disco com a pista, a, detalhe da pista, b, e calota, c, geradas após ensaios $LR\text{H}_2\text{O}$ .....	72

Figura 36 -	Comportamento típico do coeficiente de atrito durante os ensaios com hidrosol de pH básico, $\text{HRSiO}_2$ (pH 8,5), e típico sob água pura, $\text{LRH}_2\text{O}$ .....	76
Figura 37 -	Comportamento típico do coeficiente de atrito durante os ensaios com hidrosol de pH básico, $\text{LRSiO}_2$ (pH 8,5), e típico sob água pura, $\text{LRH}_2\text{O}$ .....	76
Figura 38 -	Calotas típicas formadas pelo desgaste nas esferas de nitreto de silício. Condição $\text{LRSiO}_2$ , a, e $\text{HRSiO}_2$ , b, com pH 8,5.....	78
Figura 39 -	Pistas típicas formadas pelo desgaste nos discos de alumina. Condição $\text{LRSiO}_2$ , a, e $\text{HRSiO}_2$ , b, com pH 8,5..	79
Figura 40 -	Topografias típicas das superfícies do disco com a pista, a, detalhe da pista, b, e calota, c, geradas após ensaios $\text{HRSiO}_2$ (pH 8,5).....	81
Figura 41 -	Topografias típicas das superfícies do disco com a pista, a, detalhe da pista, b, e calota, c, geradas após ensaios $\text{LRSiO}_2$ (pH 8,5).....	82
Figura 42 -	Resultados divididos em duas etapas, regime transitório e permanente, A e B, respectivamente.....	84
Figura 43 -	Detalhe das Figuras 30, 36 e 37, primeiros 5 minutos.....	87
Figura 44 -	Topografia dos pares antes dos ensaios, esfera de $\text{Si}_3\text{N}_4$ e do disco de $\text{Al}_2\text{O}_3$ de menor rugosidade, a, e de maior rugosidade, b.....	89
Figura 45 -	Detalhe da Figura 30, ensaio $\text{LRH}_2\text{O}$ no regime permanente.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Sistemas coloidais.....	7
Tabela 2.2 -	Propriedades típicas do Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> obtido com os processos de síntese comumente utilizados.....	11
Tabela 3.1 -	Variáveis do processo de lapidação.....	37
Tabela 3.2 -	Códigos utilizados na apresentação dos resultados dos ensaios.....	51
Tabela 4.1 -	Valores do diâmetro, da massa e da densidade geométrica das esferas de nitreto de silício.....	55
Tabela 4.2 -	Valores obtidos de densidade aparente da alumina e do nitreto de silício.....	55
Tabela 4.3 -	Valores das diagonais das impressões Vickers e os módulos de elasticidade da alumina e do nitreto de silício.....	60
Tabela 4.4 -	Valores de dureza da alumina e do nitreto de silício.....	61
Tabela 4.5 -	Valores obtidos para tenacidade à fratura e as respectivas cargas aplicadas.....	62
Tabela 4.6 -	Perda volumétrica calculada para as esferas de nitreto de silício e os discos de alumina.....	69
Tabela 4.7 -	Valores obtidos nas medições de rugosidade Rrms nas pistas e nas calotas formadas pelo desgaste durante ensaio sob água pura.....	73
Tabela 4.8 -	Resultados obtidos com rugosímetro e microscópio de força atômica para o mesmo corpo-de-prova. Onde: Ra= desvio médio aritmético do perfil, Rrms = desvio médio quadrático do perfil, Rz = média aritmética da diferença entre os cinco picos mais altos e os vales mais profundos do perfil, Sa = desvio médio aritmético da área de varredura, Srms = desvio médio quadrático da área de varredura e Sz = média aritmética dos cinco picos mais altos e os vales mais profundos da área de varredura.....	74

Tabela 4.9 -	Perda volumétrica calculada para as esferas e os discos ensaiados sob hidrosol de pH 8,5.....	79
Tabela 4.10 -	Valores obtidos nas medições de rugosidade $R_{rms}$ nas pistas e nas calotas formadas pelo desgaste durante ensaio sob hidrosol em pH básico.....	82
Tabela 4.11 -	Diâmetros médios das calotas, pressão aparente e espessura do filme lubrificante.....	83
Tabela 4.12 -	Efeito da rugosidade do disco de alumina no tempo do regime transitório nos ensaios com água pura e com adição de sílica coloidal.....	85
Tabela 4.13 -	Quantidade de picos da força de atrito na Figura 4.18 e, para excluir uma grande oscilação no primeiro minuto, o valor médio do coeficiente de atrito nos quatro últimos minutos apresentados na mesma.....	88
Tabela 4.14 -	Valores de rugosidade combinada, $\sigma^*$ , e $\lambda$ .....	92

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	comprimento da diagonal da impressão Vickers (m)
$c$	Comprimento da trinca
$d$	diâmetro medido para cálculo da densidade hidrostática
$d$	diâmetro médio esférico equivalente de partículas
$D$	diâmetro da calota formada pelo desgaste na esfera
$d_1$	diâmetro da calota
$E$	módulo elástico
$F_c$	força necessária para a manutenção do movimento entre os corpos
$h_0$	espessura mínima do filme lubrificante
$H_v$	dureza Vickers (GPa)
$IF$	método de obtenção da tenacidade à fratura por impressão Vickers
$K_{IC}$	tenacidade à fratura do material
$m$	massa da amostra
$m$	massa
$M_i$	massa imersa
$M_s$	massa seca
$M_U$	massa úmida
$P$	força normal aplicada
$pm$	pressão hertziana média inicial
ppm	parte por milhão
$r$	raio da esfera
$R$	raio da pista de deslizamento
$R -3 cH$	grupo espacial do corundum
$R_a$	rugosidade média
$R_{rms}$	rugosidade quadrática média
$R_{rms_a}$	rugosidade quadrática média das superfície desgastada da esfera
$R_{rms_b}$	rugosidade quadrática média das superfície desgastada do disco
$R_z$	distância do pico mais alto até o vale mais baixo

$S_a$	rugosidade média em uma superfície
$S_n$	seção de corte da pista
$S_{rms}$	rugosidade quadrática média em uma superfície
$S_z$	distância do pico mais alto até o vale mais baixo em uma superfície
$U$	velocidade de deslizamento
$V_w$	perda volumétrica média dos discos
$\alpha_{OH}$	número silanol
$\eta$	viscosidade da água
$\psi_\zeta$	Potencial zeta
$\Phi$	diâmetro da amostra
$\rho$	densidade aparente
$\lambda$	parâmetro que avalia a capacidade de lubrificação
$\mu$	coeficiente de atrito
$\rho_{H_2O}$	densidade da água na temperatura de medida
$\sigma^*$	rugosidade combinada das duas superfícies

## SUMÁRIO

<b>1. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1 ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	4
2.2 SINTERIZAÇÃO DA ALUMINA-ALFA POLICRISTALINA.....	6
2.3 ESTADO COLOIDAL.....	6
2.3.1 <b>Sílica coloidal</b> .....	8
2.3.2 <b>Obtenção da sílica pirogênica</b> .....	8
2.4 NITRETO DE SILÍCIO – $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	10
2.4.1 <b>Obtenção do <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math></b> .....	11
2.4.2 <b>Sílica amorfa na superfície do <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math></b> .....	12
2.4.3 <b>Sinterização do <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math></b> .....	12
2.5 <b>ÁGUA</b> .....	13
2.6 <b>INTERAÇÃO DA ÁGUA COM OS MATERIAIS DO TRIBOSSISTEMA</b> .....	14
2.6.1 <b>Sistema alumina – <math>\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	14
2.6.1.1 <b>Adsorção de <math>\text{H}_2\text{O}</math> na superfície da alumina</b> .....	14
2.6.1.2 <b>Mudança de fase devido a hidratação</b> .....	19
2.6.1.3 <b>Dissolução da alumina em <math>\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	20
2.6.2 <b>Sistema sílica pirogênica –<math>\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	20
2.6.3 <b>Sistema <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> – <math>\text{H}_2\text{O}</math></b> .....	24
2.7 <b>SISTEMA TRIBOLÓGICO PROPOSTO APÓS A INTERAÇÃO DAS CERÂMICAS COM A ÁGUA</b> .....	26
2.8 <b>LUBRIFICAÇÃO COM ÁGUA</b> .....	27
2.8.1 <b>Introdução</b> .....	27
2.8.2 <b>Lubrificação de cerâmicas com água</b> .....	29
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	34
3.1 <b>MATERIAIS</b> .....	34
3.2 <b>MÉTODOS</b> .....	35
3.2.1 <b>Conformação dos discos de alumina</b> .....	36
3.2.2 <b>Sinterização dos discos</b> .....	36
3.2.3 <b>Usinagem dos discos</b> .....	36
3.2.4 <b>Lapidação dos discos</b> .....	37
3.2.5 <b>Determinação da densidade dos materiais</b> .....	38

3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	39
3.3.1 Difração de raios X.....	39
3.3.2 Ceramografia .....	39
3.4 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	40
3.4.1 Determinação do módulo de elasticidade.....	40
3.4.2 Determinação da dureza .....	40
3.4.3 Determinação da tenacidade à fratura.....	41
3.5 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA.....	42
3.5.1 Ensaio preliminares.....	45
3.5.2 Calibração do tribômetro.....	45
3.5.3 Adaptação do tribosistema.....	46
3.5.4 Definição das interfaces de aquisição.....	49
3.5.5 Preparação dos fluidos de estudo.....	49
3.5.6 Limpeza dos triboelementos.....	49
3.5.7 Ensaio tribológicos.....	51
3.5.8 Caracterização dos materiais ensaiados.....	52
3.5.8.1 Determinação do diâmetro das calotas geradas pelo desgaste.....	52
3.5.8.2 Observação das pistas nos discos desgastados.....	52
3.5.8.3 Observação das calotas em microscópio de força atômica.....	52
3.5.8.4 Obtenção do perfil da topografia e dos parâmetros de rugosidade.....	52
3.5.8.5 Cálculo da perda volumétrica das cerâmicas.....	53
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
4.1 DETERMINAÇÃO DAS DENSIDADES DOS MATERIAIS.....	55
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	56
4.2.1 Determinação das fases por Difração de Raios X.....	56
4.2.2 Ceramografia.....	58
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	60
4.3.1 Módulo de Elasticidade.....	60
4.3.2 Dureza.....	61
4.3.3 Tenacidade à fratura.....	62
4.4 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA.....	63
4.4.1 Deslizamento sob água deionizada.....	63
4.4.1.1 Atrito.....	63
4.4.1.2 Desgaste.....	68

4.4.1.3 Topografia.....	70
<b>4.4.2 Deslizamento sob hidrosol em pH básico.....</b>	<b>74</b>
4.4.2.1 Atrito.....	75
4.4.2.2 Desgaste.....	77
4.4.2.3 Topografia.....	80
<b>4.4.3 Pressão aparente e espessura do filme lubrificante.....</b>	<b>83</b>
<b>4.4.4 Discussão .....</b>	<b>84</b>
4.4.4.1 Regime transitório.....	84
4.4.4.2 Regime permanente.....	90
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>96</b>
<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>109</b>

## JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

### 1. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Nas últimas décadas, as cerâmicas técnicas como a alumina, a zircônia parcialmente estabilizada, nitreto de silício, carbetos de silício, compósitos cerâmico à base de óxidos e compósitos cerâmicos à base de covalentes têm despertado grande interesse na engenharia devido a sua maior resistência mecânica, maior dureza, maior tenacidade à fratura, maior resistência à corrosão e suas propriedades elétricas e térmicas em relação as cerâmicas tradicionais. O desempenho superior ao dos metais, sob condições de elevada temperatura e ambiente corrosivo, viabilizou sua utilização em algumas aplicações como por exemplo, rotor de turbo compressores para motores de combustão interna, ferramenta de corte, anel de trefila, ferramenta de estampagem à quente, entre outras. Deste modo, esta classe de materiais já está consagrada em aplicações onde é necessária elevada resistência ao desgaste [ECKERT,1990; CHAKLADER,1995; RICHERSON, 1992].

A utilização destes materiais em sistemas mecânicos que envolvem contatos rolantes e/ou deslizantes, tais como cabeçote de gravadores magnéticos, esferas de rolamento e componentes biomecânicos artificiais, demonstra o grande potencial destas cerâmicas em aplicações onde o baixo coeficiente de atrito é um fator importante [RICHERSON, 1992].

O coeficiente de atrito em sistemas deslizantes cerâmicos à seco pode variar de 1,0 a 0,2, e a variação ao longo desta faixa de valores pode ser feita com variações na carga, na velocidade, na dinâmica do movimento, no acabamento da superfície do par em contato, na temperatura de ensaio, nas características microestruturais dos materiais e na atmosfera [HUTCHINGS, 1992; FERREIRA, 2001].

Em laboratório, nos sistemas deslizantes cerâmicos lubrificados com água, pode-se diminuir estes coeficientes de atrito de 10 a 100 vezes, isto é, obter valores de 0,1 a 0,002 [TOMIZAWA, FISCHER, 1987]. Valores de coeficiente de atrito da ordem de milésimos podem ser chamados de ultra-baixo coeficiente de atrito, UBCA. A ocorrência destes valores de coeficiente de atrito entre componentes mecânicos nas máquinas é de grande interesse, pois significa diminuição de perda de energia.

Uma questão presente nos sistemas lubrificados tradicionais é a utilização de derivados de petróleo. Causador de impactos ambientais ao longo de todo seu ciclo de vida, o petróleo é responsável pela geração de enorme passivo ambiental decorrente a

## JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

danos em recursos naturais não apenas por poluições acidentais, mas também, por lançamentos regulares de poluentes no meio ambiente [GALDINO et al, 2004].

Por outro lado, a água já está presente no meio-ambiente, não polui e pode apresentar expressiva eficiência na lubrificação, como ocorre no corpo humano, por exemplo, na pele e em várias juntas/mancais sinoviais [FISHER, 2000]. Sua grande abundância, encontrada até mesmo fora de nosso sistema solar [TINETTI et al, 2007] e eficiência na lubrificação de sistemas mecânicos específicos [FISCHER, MULLINS, 1992; XU, KATO, 2000; FISHER, 2000] a torna um interessante fluido para aplicações como lubrificante.

Deste modo, o melhor entendimento das propriedades tribológicas de sistemas cerâmicos lubrificadas com fluidos à base de água é necessário, e por esse motivo tem gerado grande interesse científico e tecnológico no mundo .

Valores de ultra-baixo coeficiente de atrito têm sido observados entre pares similares de cerâmicas covalentes contendo Si ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou SiC) quando deslizadas em água; mas não há estudos que verificaram a possibilidade de se atingir estes valores com cerâmicas à base de óxidos. O regime de permanente de UBCA é precedido por um running-in de relativo alto coeficiente de atrito e também elevado desgaste do par cerâmico. A diminuição do tempo de running-in tem sido possível com a diminuição da rugosidade inicial da cerâmica [CHEN,KATO, ADACHI, 2001] e pela adição de líquido iônico na água [PHILLIPS, ZABINSKI, 2004]. A ocorrência de UBCA tem sido associada à formação de um filme fino de sílica amorfa ou sua presença na interface das cerâmicas,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou SiC, durante o deslizamento em água [XU, KATO, 2000, JAHANMIR, OZMEN, IVES, 2004; GATES, HSU, 2004] . Neste caso, a introdução de um aditivo na água que acelere a formação de um filme lubrificante estável e de mesma natureza, pode diminuir o tempo de running-in e o desgaste dos materiais, hipótese que ainda não foi testada.

O objetivo geral deste trabalho foi o de estudar o comportamento entre a alumina, que é uma cerâmica mais difundida, aplicada e de menor custo, e o nitreto de silício no deslizamento em água e em uma suspensão de sílica coloidal, visando a obtenção de ultra baixo coeficiente de atrito neste sistema. Os objetivos específicos foram:

- i. investigar a possibilidade de se atingir o regime permanente de ultra-baixo coeficiente de atrito no par cerâmico  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;

### JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

- ii. estudar o efeito da variação da rugosidade inicial da alumina no comportamento do coeficiente de atrito do par e,
- iii. verificar a possibilidade de se diminuir o tempo do running-in do coeficiente de atrito pela adição de sílica coloidal a água.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão da literatura está dividida em três etapas. Na primeira são apresentadas características físico-químicas, propriedades e método de obtenção dos materiais de interesse deste estudo: alumina, sílica coloidal e nitreto de silício. Na seqüência, apresenta-se a interação destes materiais com a água, dando ênfase a modificações na superfície destes, decorrentes desta interação. Por fim, são abordados e discutidos o coeficiente de atrito e a lubrificação de cerâmicas com água no deslizamento.

### 2.1 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O composto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou óxido de alumínio dentre as cerâmicas de caráter predominante iônico é muito estudado.

A fase alotrópica estável do óxido de alumínio é a alumina-alfa. Na forma monocristalina recebe o nome de safira, que dopada com Cr recebe o nome de rubi. A alumina-alfa é utilizada em uma enorme variedade de aplicações em função de suas propriedades, como excelente estabilidade química, alta refratariedade e elevada dureza, permitindo sua utilização em diversas aplicações tribológicas (RICHERSON, 1992; KATO, 1990).

A simetria cristalina da alumina-alfa é romboédrica ou trigonal e recebe o nome de corundum, que pertence ao grupo espacial  $R\bar{3}c$  (FINDLT, 2003). Outros compostos também apresentam a mesma simetria, por exemplo, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (CHIANG *et al.*, 1997). Na Figura 1a é apresentada a simetria cristalina romboédrica do corundum, que na forma da alumina-alfa apresenta ânions  $\text{O}^{2-}$  arranjados num empacotamento hexagonal, no qual dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por cátions de  $\text{Al}^{3+}$ , ficando desta forma, rodeados por seis ânions  $\text{O}^{2-}$  (KINGERY *et al.*, 1976). Os íons de oxigênio encontram-se nas camadas A e B, enquanto que na camada C encontram-se os íons de alumínio e as vacâncias (CHIANG *et al.*, 1997; KINGERY *et al.*, 1976).

Os sistemas de escorregamento nesta estrutura são limitados a apenas dois, localizados no plano basal e no prismático (CHAWLA, 1993). Deste modo, este material

apresenta inerente fragilidade. Entretanto, outros sistemas de escorregamento podem ser ativados sob altas tensões e o comportamento plástico pode ser atingido sob altas temperaturas, em torno de 1700 °C (CHAWLA, 1993; CHIANG et al., 1997; KINGERY et al., 1976) e, também em pequenas cargas estáticas e atingida por deslizamento sob pequenas cargas e altas velocidades.

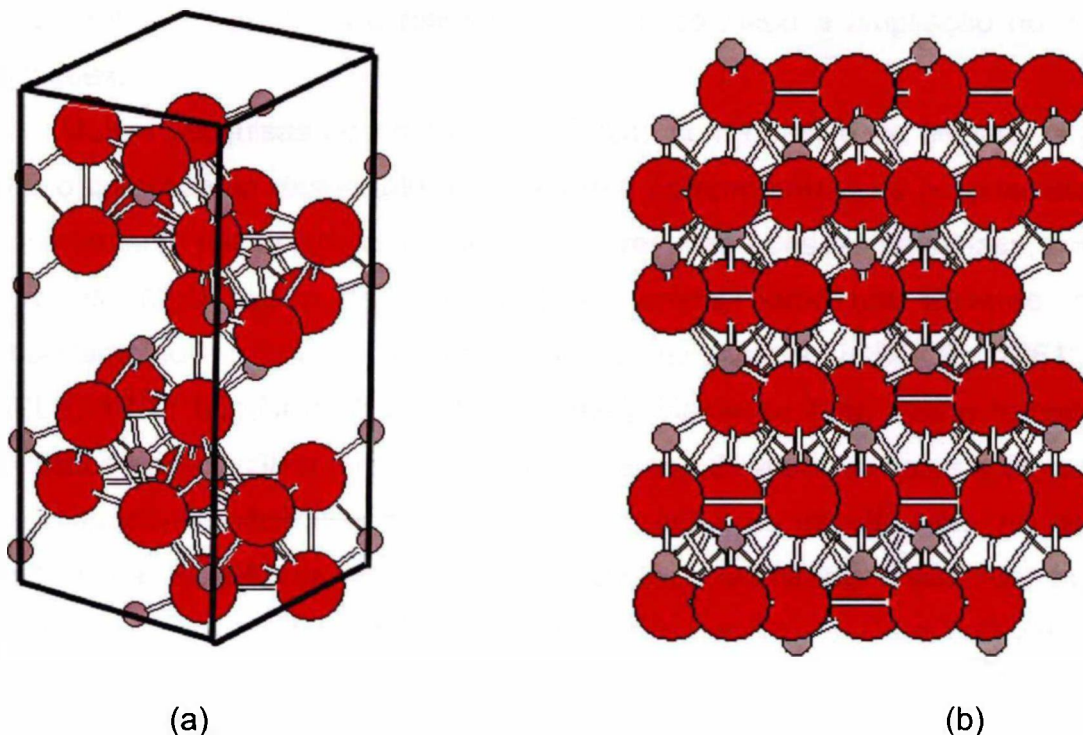


Figura 1 - (a) Célula unitária do corundum e (b) Vista ao longo do eixo c do sistema cristalino do corundum, mostrando a terminação da superfície, plano [0001]. Esferas vermelhas ânions O<sup>2-</sup> e marrons cátions Al<sup>3+</sup> (FINDLT, 2003).

Normalmente, no processo de obtenção da alumina-alfa utiliza-se como material de partida os hidróxidos e os tri-hidróxidos de alumínio, a partir da digestão da bauxita no processo Bayer.

A partir da combinação do alumínio, do oxigênio e do hidrogênio, três compostos cristalinos podem ser formados com a: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH e Al(OH)<sub>3</sub>.

Existem duas formas cristalinas de hidróxidos de alumínio: o diásporo (  $\alpha$ -AlOOH ) e a boehmita (  $\gamma$ -AlOOH ), e mais três formas cristalinas de tri-hidróxidos: a bayerita (  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> ), a gibsitita (  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> ) e a nordstrandita ( Al(OH)<sub>3</sub> ). A calcinação dos hidróxidos e tri-hidróxidos em temperaturas acima de 1050 °C produz a  $\alpha$ -alumina.

## 2.2 SINTERIZAÇÃO DA ALUMINA-ALFA POLICRISTALINA

A sinterização de alumina-alfa tem sido intensamente estudada, com objetivo de produzir peças com densidades elevadas, próximas da densidade teórica, de microestrutura homogênea e refinada, o que possibilitou a ampliação no leque de suas aplicações.

Muitas pesquisas concentraram esforços com objetivo de eliminar a porosidade e evitar o crescimento exagerado de grãos que comprometem as propriedades óticas e o comportamento mecânico da alumina. Como resultado dessas pesquisas, consagrou-se a adição de MgO (óxido de magnésio) à alumina como um eficiente inibidor deste comportamento prejudicial às propriedades mecânicas (COBLE, 1961; JOHNSON; COBLE, 1978; BENNISON; HARMER, 1990). Neste sentido, vários trabalhos têm sido publicados em relação a forma e aos mecanismos de atuação deste e de outros aditivos, suas respectivas influências na taxa de sinterização, na densificação, no crescimento de grãos e na resistência mecânica da alumina sinterizada. Além do MgO, também destacam-se como aditivos NiO, FeO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HUBNER, 1984; DELAYNAY; HUNTZ; LACOMBE, 1980).

## 2.3 ESTADO COLOIDAL

O estado coloidal pode ser definido como a mistura de duas ou mais fases, sendo que uma delas deve apresentar domínio contínuo e a outra domínio descontínuo, estas fases podem estar na forma de sólido, de líquido ou de gás. Estes domínios são caracterizados por uma dimensão contida no intervalo de 1 micrômetro a 1 nanômetro. Portanto, em sistemas coloidais pelo menos uma das fases deve apresentar dimensões inferiores a um micrômetro e pode ser chamada de fase dispersa (Bergna a,b, 2006). Na Tabela 2.1 são apresentados alguns sistemas coloidais, colóides, e alguns exemplos encontrados no dia-a-dia.

Como a dimensão do domínio é em geral submicrométrica pode-se concluir que uma característica dos colóides é a grande superfície específica. É interessante notar que

o movimento da partícula coloidal não é alterado pela ação gravitacional, e suas interações são dominadas por forças de curto alcance, como forças de van der Waals e de superfície.

Tabela 2.1 – Sistemas coloidais

<b>Colóide</b>	<b>Fase dispersa</b>	<b>Fase dispersante</b>	<b>Exemplo</b>
Aerosol sólido	Sólido	Gás	Fumaça, poeira fina
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, opala, pérola
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão e de combate a incêndio
Espuma sólida	Gás	Sólido	Isopor®, poliuretano

O termo coloidal foi introduzido por Thomas Graham em 1865 em um estudo sobre a difusão de uma solução de sais e de goma arábica por uma membrana semi-permeável (GRAHAM, 1862). O nome colóide, do grego ΚΟΛΛΟ, que significa semelhante a cola foi dado a goma arábica, por ele ter considerado que todo colóide teria comportamento semelhante a cola, já que ela difundia numa membrana animal mais lentamente do que a solução de sais, os cristalóides. Neste trabalho ele também introduziu o termo diálise (GRAHAM, 1862).

Uma dispersão estável de partículas coloidais sólidas em um líquido recebe o nome de sol, porém se o líquido é água o sistema é também conhecido como *aquasol* ou *hydrosol*.

### 2.3.1 Sílica coloidal

O dióxido de silício é o principal componente da crosta terrestre, que combinado com óxidos de ferro, de cálcio, de alumínio e de magnésio formam a classe mineral dos silicatos presentes nas rochas e no solo. Manipulados desde o início de nossa civilização, os silicatos foram as matérias-primas para fabricação das primeiras ferramentas e artefatos da humanidade, as *flint tools*. Hoje, estão intimamente ligados a nossa sociedade sob forma de vários produtos, como por exemplo, os vidros comuns, o cimento Portland e vários tipos de polímeros (BERGNA, 2006 a, b,c; BRINKMANN, 2006).

A estrutura cristalina básica da sílica é formada pela ligação Si-O, e é a mais estável de todas as ligações Si-X. O tamanho da ligação é aproximadamente 0,162 nm, e é considerado pequeno comparado a soma dos raios covalentes do oxigênio (73 pm) e do silício (111 pm) (UNGER, 1979).

### 2.3.2 Obtenção da sílica pirogênica

A sílica coloidal *fumed* ou pirogênica é o dióxido de silício amorfo sintético de elevada pureza (>99,9 %), em geral produzida sem qualquer poro. A sílica pirogênica é amorfa e apresenta dimensões submicrométricas. Ela é proveniente do processo de reação em elevadas temperaturas do hidrogênio e do oxigênio com o tetracloreto de silício (BERGNA, 2006 c; BRINKMANN, 2006). Esta reação pode ser representada pela eq.1.



Após este processo, o ácido restante na superfície da sílica é removido em um forno de leito fluidizado e retorna ao processo (BRINKMANN, 2006).

A Figura 2 apresenta o diagrama esquemático do processo de fabricação da sílica pirogênica, a, e também a formação dos agregados e dos aglomerados de sílica, b. Na Figura 3 é apresentada a micrografia obtida com microscopia eletrônica de transmissão dos agregados de sílica coloidal com 200 m<sup>2</sup>/g.

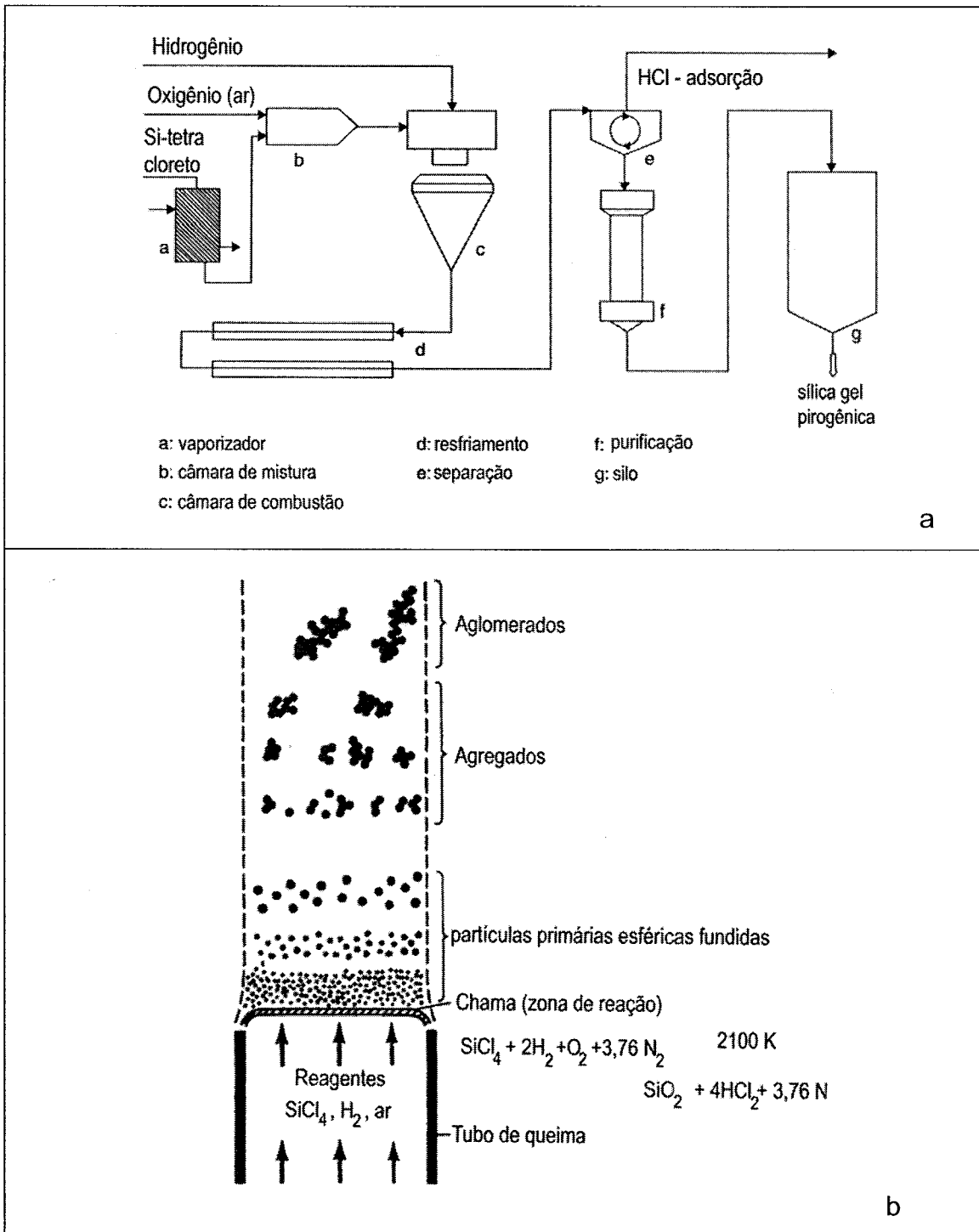


Figura 2 – Diagrama esquemático do processo de fabricação da sílica pirogênica, a, e da zona em que ocorre a reação química para formação dos agregados e aglomerados de sílica, b. (Bergna, 2006)

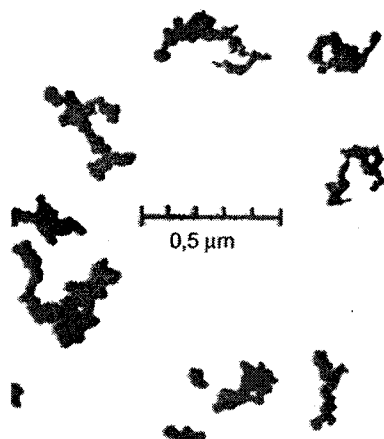


Figura 3 – Micrografia obtida com uso de MET, apresentando agregados de sílica pirogênica, Aerosil® 200 (BERGNA, 2006).

#### 2.4 NITRETO DE SILÍCIO – $\text{Si}_3\text{N}_4$

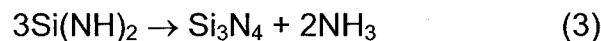
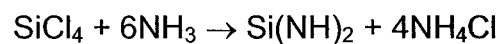
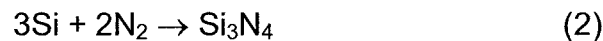
O estudo desta cerâmica covalente é relativamente recente, pois as primeiras publicações sobre este material surgiram na década de 50 do século passado. No entanto, somente a partir do conhecimento de sua microestrutura, de suas propriedades e de seu processamento em escala industrial, sua aplicação foi ampliada na década de 80 (RILEY, 2000; PETZOW, HERMAN, 2002).

O conjunto de suas propriedades, dentre elas o baixo peso específico e a elevada dureza se comparada a ligas metálicas, sua elevada tenacidade se comparada às demais cerâmicas técnicas, somadas a sua boa resistência ao choque térmico e a corrosão e oxidação, possibilitou seu amplo leque de aplicações, dentre elas: ferramentas de corte, componentes de motores à combustão, rolamentos, palhetas de turbina em motores de combustão, anéis de vedação para meios corrosivos, componentes de válvulas e bombas de fluidos corrosivos (BRANDT, 2001; JACK, 2000; KATZ, 1997; WOETTING *et al.*, 1995).

O nitreto de silício pode formar duas fases cristalinas hexagonais diferentes, a alfa e a beta. A diferença reside no comprimento da célula unitária na direção do eixo c. Este parâmetro para o  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  é quase o dobro em relação ao  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 0,52-0,57 nm e 0,27-0,29 nm, respectivamente. Isto acarreta uma grande diferença quanto à quantidade de átomos por célula unitária, 28 átomos para  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e 14 átomos para o  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (JACK, 1976).

### 2.4.1 Obtenção do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Os métodos de obtenção do pó de nitreto de silício mais utilizados são: nitretação direta do silício metálico, eq. 2, e pirólise da diimida, eq. 3 (CASTANHO, 1996). As reações químicas que representam estes processos de síntese são apresentadas a seguir:



Na Tabela 2.2 são apresentadas as características típicas dos pós de nitreto de silício obtido por estes processos.

Tabela 2.2 – Características típicas do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtido com os processos de síntese comumente utilizados (CASTANHO, 1996).

	Nitretação do silício	Pirólise da diimida
Superfície		
específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	8 a 25	9,1
O (% massa)	1,0 a 2,0	1,4
C (% massa)	0,14 a 0,4	0,1
Σ Fe, Al, Ca (% massa)	0,07 a 0,15	0,006
Cristalinidade (%)	100	100
α/(α+β) (%)	95	86

Nota-se na Tabela 2.2 que, entre as impurezas, a quantidade de oxigênio se destaca em relação aos outros elementos químicos presentes e também a maior quantidade da fase α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em relação a β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no pó sintetizado por estas duas rotas. Adicionalmente, observa-se a dependência das características do pó em relação à sua rota de síntese.

#### 2.4.2 Sílica amorfa na superfície do $\text{Si}_3\text{N}_4$

Na literatura (HUI *et al.*, 2007; NAGAE, YOSHIO, ODA, 2006; SARRET, MULLER, AMELL, 2007; WHITMANN, FEKE, 1988) no pó de nitreto de silício é consenso que quase a totalidade do oxigênio está ligada somente ao silício, formando uma fina camada de sílica amorfa na superfície das partículas do pó, e em menor parte está presente em compostos O-Si-N, na forma de oxinitretos, também na superfície.

Em recente trabalho (SARRET, MULLER, AMELL, 2007) foi determinada a composição da superfície das partículas de nitreto de silício em um pó com partículas de 30 nm, portanto, um pó com alta superfície específica. Foi realizada análise quantitativa utilizando espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Os espectros identificaram energias de ligação iguais a 102,4, 103,8 e 104,5 eV correspondentes respectivamente às ligações Si-N, O-Si-N e Si-O. A partir do cálculo da área dos picos identificados, foi possível determinar que mais de 70 % do oxigênio presente está ligado somente ao silício, na forma do composto  $\text{SiO}_2$ , e formam grupos silanol na superfície do nitreto de silício.

#### 2.4.3 Sinterização do $\text{Si}_3\text{N}_4$

A sinterização é o método utilizado para obtenção de peças de elevada densidade a partir do pó. No entanto, a baixa difusividade atômica do N na rede do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a 1400 °C,  $6,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (KIJAMA, SHIRASAKI, 1976), decorrente do forte caráter das ligações covalentes Si-N, dificulta os mecanismos de difusão necessários para a densificação de um compactado poroso de pó de nitreto de silício puro. A alternativa encontrada, e hoje já consolidada, é a sinterização via fase líquida sob atmosfera pura de nitrogênio, algumas vezes sob elevada pressão de gás. Deste modo, normalmente são adicionadas misturas de óxidos formadores de fase líquida – aditivos de sinterização – tais como a alumina, a ítria, a magnésia e os óxidos de terras raras. Estes aditivos em geral totalizam menos que 10 % em peso. Esta adição é suficiente para proporcionar a formação de fase líquida, de composição eutética, pela combinação com a sílica existente na superfície do pó. Se a fase líquida formada apresentar a quantidade e a viscosidade adequadas, em primeira

etapa promoverá o rearranjo físico entre as partículas e, na seqüência, a dissolução do  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Como existe um limite de solubilidade, atingida a supersaturação ocorre a precipitação de núcleos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A quantidade e o tamanho de grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  pré-existentes no pó de partida, pode interferir no processo de nucleação e crescimento dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (GENOVA, 2003). Ainda na presença da fase líquida, os grãos de nitreto de silício crescem anisotropicamente na forma de um tronco prismático hexagonal. O resfriamento da fase líquida pode promover a formação de dois tipos de fases intergranulares que envolvem os grãos de nitreto de silício: uma parcialmente cristalina, composta de O-Si-N (oxinitretos de silício), e outra amorfa de Si-O (sílica) (CASTANHO, 1996; GENOVA, 2003).

Em grande quantidade, as fases intergranulares do nitreto de silício, além de diminuir as propriedades mecânicas à quente, são reconhecidamente prejudiciais a resistência a corrosão desta cerâmica. Nagae, Yoshio e Oda (2006) avaliaram a resistência a corrosão de cerâmicas estruturais em água sob elevada temperatura e pressão, 450 °C e 45 MPa, respectivamente. Nestas condições foi possível obter a seguinte classificação quanto à resistência a corrosão  $\text{Si}_3\text{N}_4 < \text{SiC} < \text{Mulita} < \text{Alumina} < \text{Safira}$ . O  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , segundo os pesquisadores (NAGAE; YOSHIO; ODA, 2006), apresentou corrosão por *pitting* devido a dissolução dos aditivos da fase intergranular. Na superfície corroída do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi constatada também a formação de camada amorfa de sílica.

## 2.5 ÁGUA

A água é o principal líquido utilizado no processamento cerâmico, isto ocorre devido sua disponibilidade, baixo custo e a estabilidade no seu fornecimento (REED, 1995).

A água pura contém moléculas polares de  $\text{H}_2\text{O}$ , íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e íons  $\text{OH}^-$ . Exposta ao ar combina-se com  $\text{CO}_2$  e forma um ácido fraco. Esta reação (REED, 1995) pode ser apresentada em duas etapas, pelas eq.4 e eq. 5.



O aumento da concentração de  $H_3O^+$  conduz a diminuição do pH. Adicionalmente, a maior concentração de íons aumenta a condutividade elétrica específica da água, que em pH 7 apresenta o valor de  $0,055 \mu\Omega.cm$  (REED, 1995).

## 2.6 INTERAÇÃO DA ÁGUA COM OS MATERIAIS DO TRIBOSSISTEMA

A interação da água com as cerâmicas alumina, sílica e nitreto de silício discutidas a seguir tem como objetivo conceituar a constituição dos elementos do sistema tribológico esfera de nitreto de silício, disco de alumina em água pura ou com a presença de sílica coloidal, um outras palavras, a revisão a seguir busca tornar mais preciso o conceito das superfícies destes integrantes do sistema tribológico e suas interações.

### 2.6.1 Sistema $Al_2O_3$ - $H_2O$

A interação da alumina-alfa com a água promove distintos fenômenos físico-químicos na superfície do sólido e na água. Isto ocorre devido à adsorção física ou química da água na superfície que promove a dissolução do óxido e a formação de outra fase na superfície do material, a partir de interações químicas na interface sólido/líquido. Estes importantes fenômenos serão abordados a seguir para entender o tribossistema.

#### 2.6.1.1 Adsorção da $H_2O$ na superfície da alumina

A justificativa para o interesse na reação entre a água e a alumina-alfa dentre os demais materiais cerâmicos, deve-se ao fato de que o desenvolvimento de modelos para a hidratação auxilia o entendimento da corrosão de ligas de alumínio, o desenvolvimento de catalisadores produzidos para motores de combustão e a preparação de substratos de alumina na indústria eletrônica (ELAN *et al.*, 1998), e neste trabalho o coeficiente de atrito.

Os trabalhos que discutem reações de interface óxido-água e assumem que a superfície apresenta uma perfeita terminação da estrutura cristalina do sólido,

desconsideram as modificações decorrentes da hidratação da superfície. Modificação da estrutura cristalina próxima a superfície de um óxido sob meio aquoso certamente ocorre, mesmo sob exposição por breve período em atmosfera úmida (FELICE, NORTHRUP, 1999).

Um líquido polar, como a água, pode ser adsorvido fisicamente ou quimicamente na superfície de um óxido. Segundo REED (1995), no caso de óxidos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , a adsorção modifica a superfície por meio de reações químicas. Estas reações são do tipo:



Um esquema do modelo para um óxido genérico foi proposto inicialmente por Morrison (1985) e é apresentado na Figura 4.

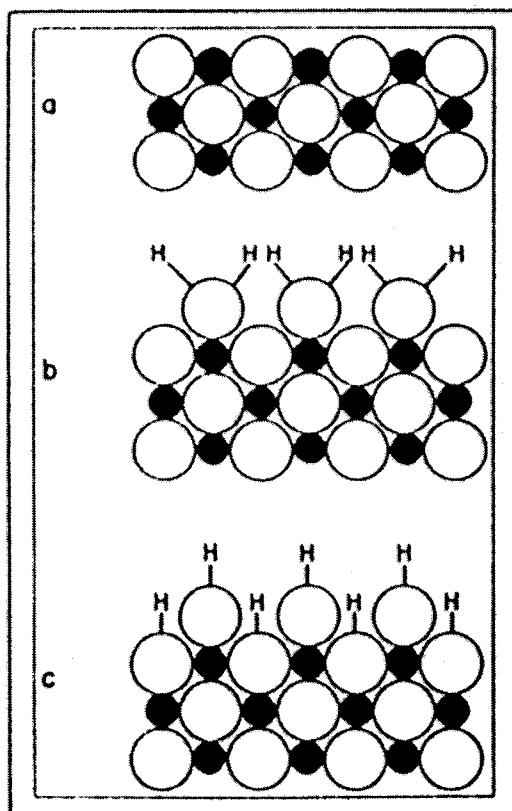


Figura 4 – Seção de corte de um óxido metálico, esferas abertas representam o oxigênio e as fechadas o metal. Superfície seca, a, com água fisicamente adsorvida, b, e com água quimicamente adsorvida (superfície hidroxilada), c (Morrison, 1985)

Segundo Reed (1995), a adsorção química promove a hidroxilação da superfície. A superfície hidroxilada atrai outra molécula de água e possibilita a fisissorção de outras, formando uma ou mais camadas moleculares.

Existe grande dificuldade na investigação experimental destes fenômenos. Isto decorre da difícil reprodutibilidade na preparação de superfícies livres de elementos químicos que a contaminam, como por exemplo o hidrogênio, e também da difícil interpretação dos resultados obtidos de uma complexa estrutura cristalina (GAUTIER *et al.*, 1994).

Visando superar estas dificuldades experimentais, a compreensão de alguns mecanismos fundamentais da química de superfície da alumina foi aprofundada por pesquisadores da IBM e da Ford (HASS *et al.*, 1998), com simulações utilizando dinâmica molecular, DM. HASS *et al.* (1998) estudaram em detalhes a dinâmica das reações de interface alumina-água, considerando uma superfície da alumina-alfa no plano (0001), no qual sítios receptores de elétrons formados por ligações insaturadas de íons Al, possibilitam a adsorção de H<sub>2</sub>O.

Em temperatura ambiente (300 K), a dissociação da molécula de água, que é uma reação de transferência de prótons, dependerá da geometria combinada entre a orientação da molécula de água e o plano cristalino da superfície. Esta geometria determina o perfil de energia livre e, portanto, a orientação da molécula de água em relação ao plano cristalino na superfície, o que pode determinar o mecanismo da transferência protônica, devido a termodinâmica da reação de dissociação (HASS *et al.*, 1998). Na Figura 5 é apresentado o perfil de energia livre calculado para dois estados de adsorvato, A e B. Nota-se que existe uma grande diferença da magnitude da energia de ativação entre A e B, 6,6 a 2,2 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente. Esta grande diferença sugere que o estado de adsorvato B controla a dissociação da H<sub>2</sub>O pré-adsorvida, gerando a hidroxilação da superfície da alumina.

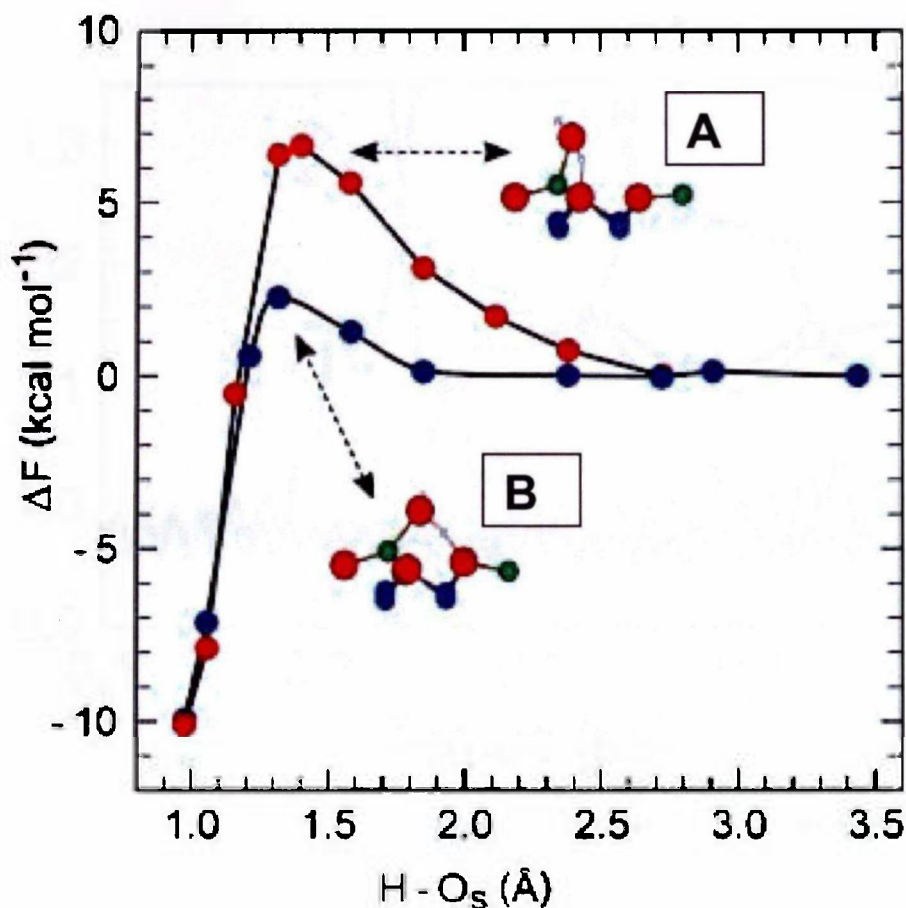


Figura 5 – Variação na energia livre da aproximação do átomo de hidrogênio da água adsorvida, H, ao oxigênio da superfície da alumina, O<sub>s</sub>, até a dissociação da molécula de água e formação da hidroxila (HASS et al., 1998). As esferas vermelhas representam o oxigênio e as verdes o alumínio na superfície da alumina plano (0001).

Ainda, segundo os autores (HASS et al., 1998), a energia de adsorção do H<sub>2</sub>O diminui com o aumento do número de moléculas disponíveis na superfície, isto favorece a dissociação e a conseqüente hidroxilação da superfície, pois foi constatada a existência de uma abrupta diminuição na barreira energética com o aumento de dois para dez O-H por nanômetro quadrado.

Estas reações de transferência de prótons com maior cobertura de moléculas de H<sub>2</sub>O foram investigadas em detalhes (HASS et al., 1998) e são apresentadas na Figura 6, que descreve a variação temporal do estiramento das ligações O-H de uma reação unimolecular e de uma transferência protônica, eventos simultâneos. Nota-se que a quebra de ligações na molécula de água, no evento de dissociação, deve ser simultânea a gênese de uma nova ligação atômica entre o hidrogênio da água, H<sub>t</sub>, e o oxigênio da superfície da alumina, O<sub>s</sub>, ou de outra molécula de água.

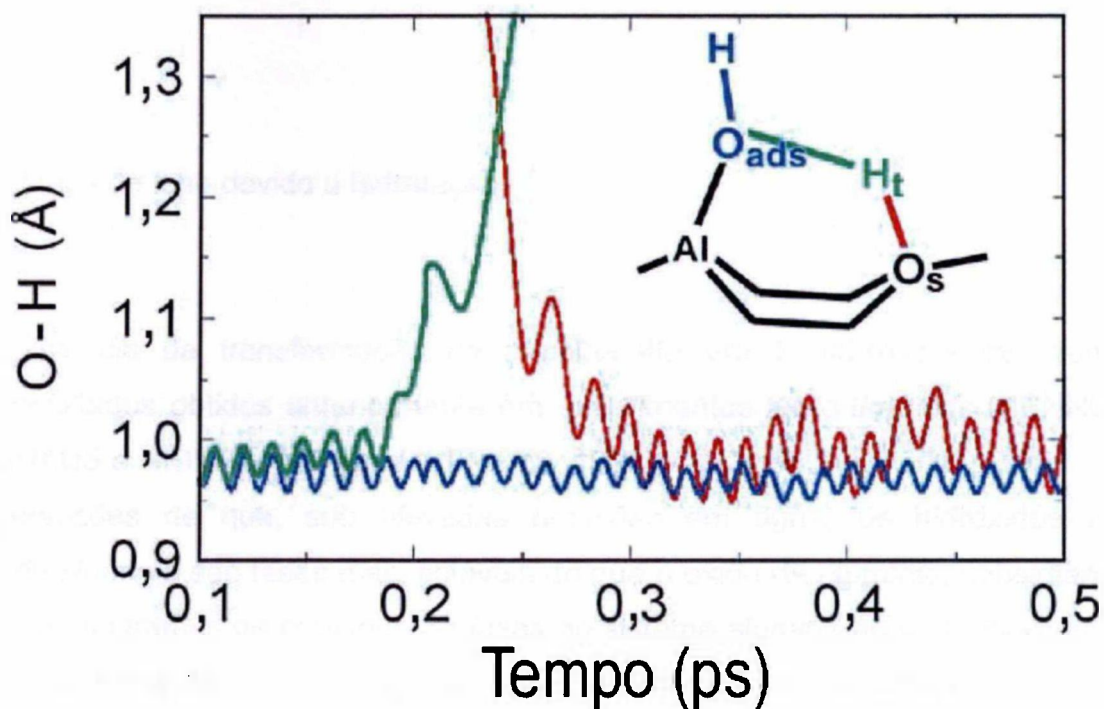


Figura 6 – Variação temporal do evento conjugado de dissociação e transferência protônica da reação da alumina com a água (HASS *et al.*, 1998)

O resultado obtido das simulações com DM apontaram que, sob temperatura ambiente, a dissociação da  $H_2O$  necessária para a hidroxilação da superfície da alumina é factível do ponto de vista cinético e termodinâmico.

Comprovações experimentais, dos resultados teóricos obtidos com DM, foram obtidas em investigações numa linha de difração de luz síncrotron. A terminação da estrutura cristalina na superfície de um mono-cristal de alumina-alfa (0001) foi mapeada sob umidade relativa de aproximadamente 40 % e temperatura ambiente de 300 K (ENG *et al.*, 2000). Segundo os autores, com a adsorção da água ocorre o relaxamento da estrutura cristalina da alumina, isto é, há um aumento no espaçamento interatômico mensurável até o quinto plano distante da interface. Este efeito somado a hidroxilação da superfície gera uma estrutura intermediária entre a gibsitita ( $\gamma-Al(OH)_3$ ) ou a bayerita ( $\alpha-Al(OH)_3$ ) e a  $\alpha-Al_2O_3$ . Segundo os pesquisadores esta reação é interrompida, pois os tri-hidróxidos formados na superfície são menos reativos com a água do que a alumina-alfa (ENG *et al.*, 2000).

Ou seja, no caso da alumina, que compõe do par tribológico estudado, é necessário considerar não apenas a interface geométrica entre o sólido e o líquido, mas também as

camadas superficiais formadas pela reação com o líquido que sobrepõem o interior do sólido.

### 2.6.1.2 Mudança de fase devido a hidratação

A existência da transformação da alumina-alfa em tri-hidróxidos de alumínio corrobora resultados obtidos anteriormente em experimentos hidro-térmicos (KENNEDY, 1959; NEUHAUS e HEIDE, 1965 apud WEFERS, 1990).

Observações de que, sob elevadas pressões em água, os hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio são fases mais estáveis do que o óxido de alumínio, subsidiaram a elaboração de diagramas de equilíbrio de fases no sistema alumina-água. O diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  apresentado na Figura 7 foi construído a partir dos resultados experimentais de Kennedy (1959) e Neuhaus e Heide (1965).

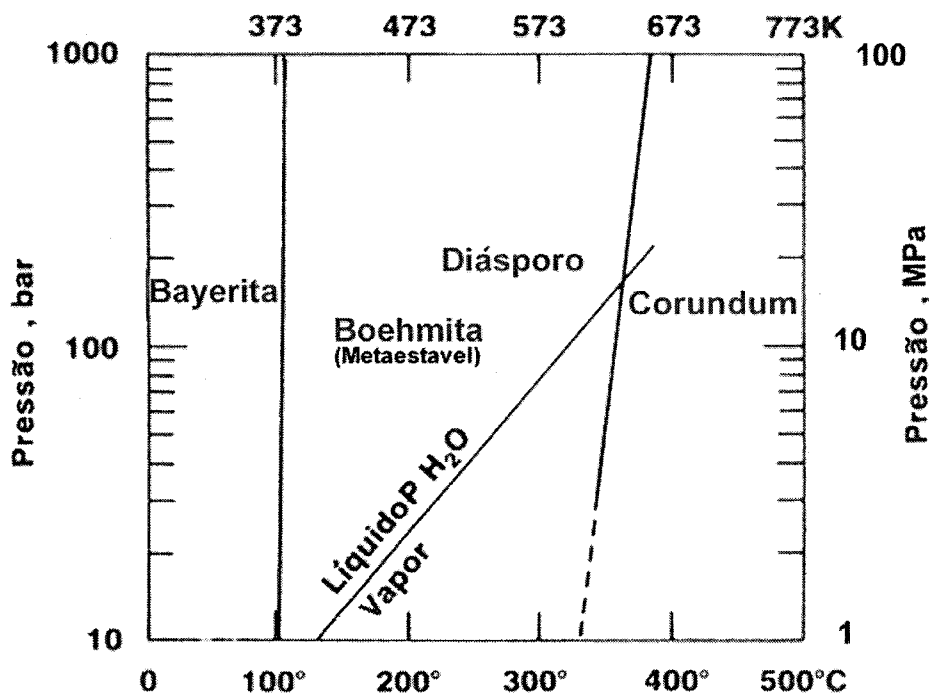


Figura 7 - Diagrama de equilíbrio  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (WEFERS, 1990).

O diagrama de equilíbrio das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  mostra que a elevadas pressões os hidróxidos e tri-hidróxidos são estáveis, ocorrendo a formação de bayerita em baixa temperatura, e diásporo e boehmita a partir de  $100^\circ\text{C}$ .

### 2.6.1.3 Dissolução da alumina em $\text{H}_2\text{O}$

A solubilidade do óxido de alumínio em água é extremamente baixa em soluções com pH entre 4,5 e 8,5. O menor valor de dissolução ocorre em pH 6 sob temperatura ambiente e é menor do que  $10^{-7}$  mol/L. Abaixo de pH 4 e acima de pH 9 a solubilidade aumenta de forma acentuada, formando uma curva na forma de U (WEFERS, 1990).

Apesar do interesse pelo processo Bayer ter gerado vários estudos da solubilidade da alumina em meios altamente alcalinos, e alguns sobre soluções levemente ácidas, o entendimento mais abrangente da dissolução do óxido de alumínio ainda não é consenso na literatura.

Em soluções ácidas, com pH menor do que 4, os íons  $\text{Al}^{3+}$  apresentam maior concentração dentre as espécies do soluto, diferentemente das soluções básicas, com pH acima de 8,5, em que os íons  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  são predominantes (WEFERS, 1990).

O íon  $\text{Al}^{3+}$  apresenta elevado poder de polarização atraindo até seis moléculas de água. Esta forte polarização proporciona a transferência protônica formando o composto  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ , que é precursor da  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (HEM e ROBERSON, 1967), este mecanismo aumenta o pH. No caso de soluções que apresentam pH 4 a formação da fase  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pode alterá-lo, dependendo da concentração, para pH5.

### 2.6.2 Sistema sílica pirogênica – $\text{H}_2\text{O}$

Em 1934 Hofman et al postularam a existência de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) na superfície da sílica. Desde então, é consenso na literatura que átomos de silício na superfície tendem a ter uma configuração tetraédrica completa e em meio aquoso tornam-se saturados com grupos de hidroxilas, formando grupos silanol, ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) (BERGNA c, 2006; BRINKMANN, 2006; ZURAVLEV, 2000).

Sob temperatura de  $400^\circ\text{C}$  grupos silanóis podem condensar, formando pontes de siloxano,  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ; em temperaturas mais elevadas este grupo torna-se estável. No

entanto, na presença de água estes grupos podem hidroxilar totalmente de novo (rehidroxilar), no caso dos siloxanos estáveis este processo ocorre mais lentamente (ZURAVLEV, 1993).

Na Figura 8 são apresentados possíveis arranjos de grupos silanóis na superfície da sílica.

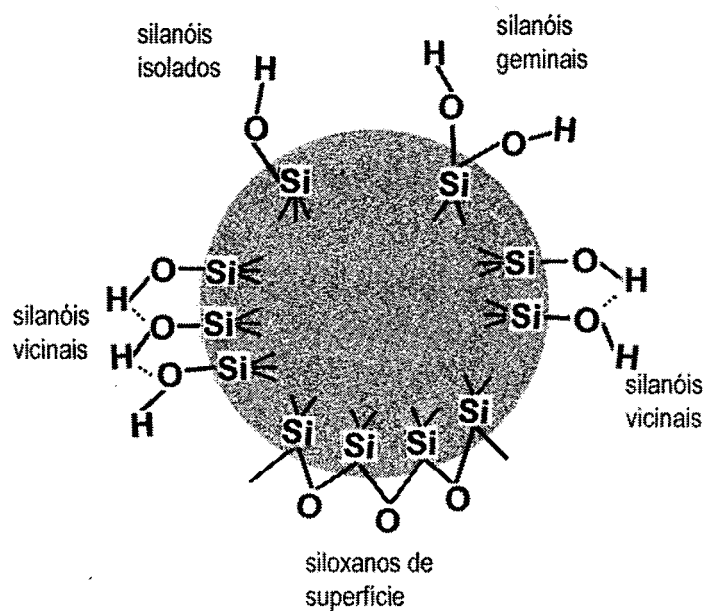


Figura 8 – Diagrama apresentando possíveis arranjos de grupos silanóis e siloxanos na superfície da sílica pirogênica (Zuravlev, 2000).

Na Figura 9 é apresentado o diagrama esquemático de efeito de tratamento térmico na formação de grupos siloxanos na superfície da sílica, conhecido na literatura como esquema Bergna (Zuravlev, 2000).

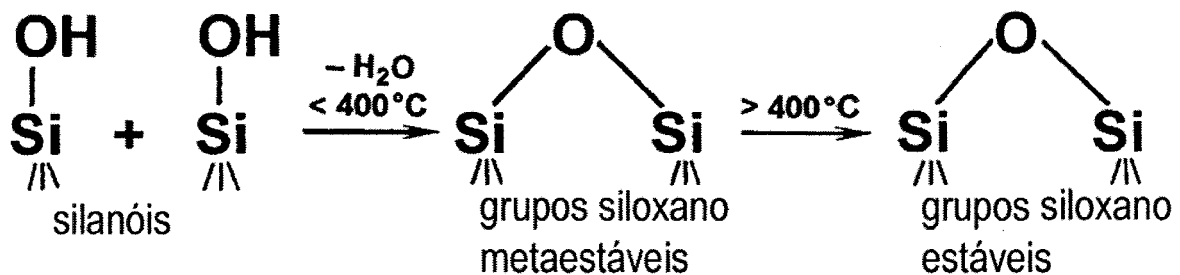


Figura 9 – Esquema Bergna (Zuravlev, 2000).

A concentração de grupos OH na superfície da sílica atribui o caráter hidrofílico à superfície; por outro lado, a predominância de pontes de siloxanos modifica a superfície tornando-a hidrofóbica.

Os grupos silanol são os principais centros de adsorção de moléculas de água na superfície da sílica (ZURAVLEV, 1987; 1993; 2000; BERGNA c, 2006; BRINKMANN, 2006], e sua concentração pode ser expressa em números de grupos OH por nanômetro quadrado,  $\alpha_{OH}$ , conhecido também por número silanol. Este número depende do tipo de sílica coloidal, se precipitada ou pirogênica, e também da temperatura do meio (MORROW, McFARLAN, 2006; ZURAVLEV, 1993; BERGNA c, 2006).

Na Figura 10 é apresentada a curva de dehidroxilação da sílica pirogênica, obtida com uso do método de substituição por deutério (*DE method*) (ZURAVLEV, 1987), em dezesseis diferentes amostras numa extensa faixa de superfície específica (11 a 905 m<sup>2</sup>/g) (ZURAVLEV, 1993). Em 400 °C a formação de grupos estáveis de siloxano promove uma inflexão na curva de dehidroxilação.

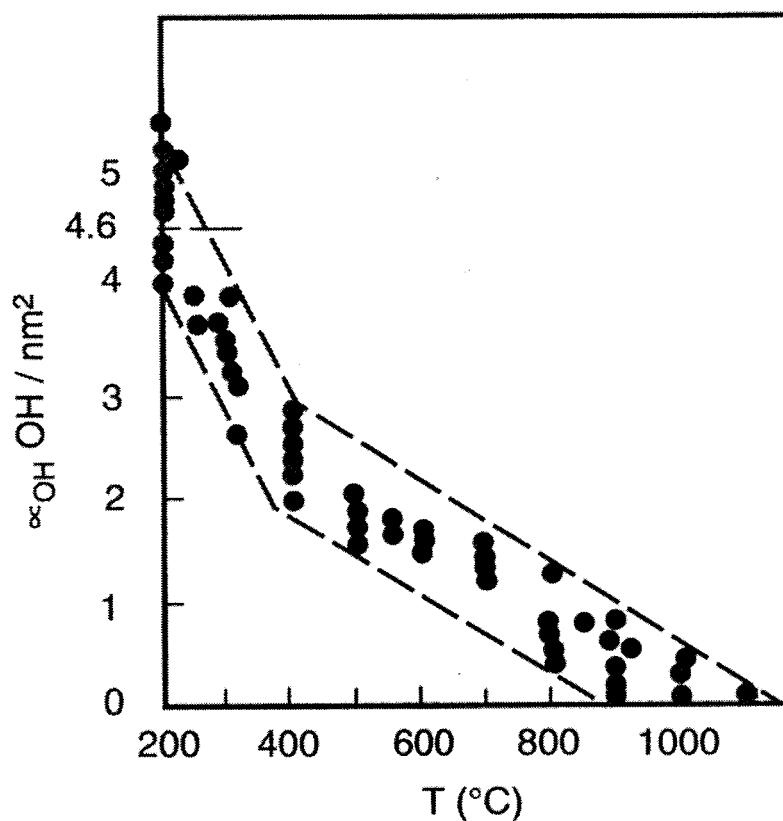


Figura 10 – Curva de dehidroxilação da sílica pirogênica (Zuravlev, 1993)

O número silanol de 4,6, calculado por Zuravlev (1993) é aceito pela literatura e descreve a superfície de sílica pirogênica totalmente hidroxilada.

Na Figura 11 é apresentado um esquema de uma partícula de sílica pirogênica totalmente hidroxilada. Nota-se que, na estrutura amorfa, o ângulo da ligação Si-O-Si pode variar, no entanto, a distância Si-O se mantém constante.

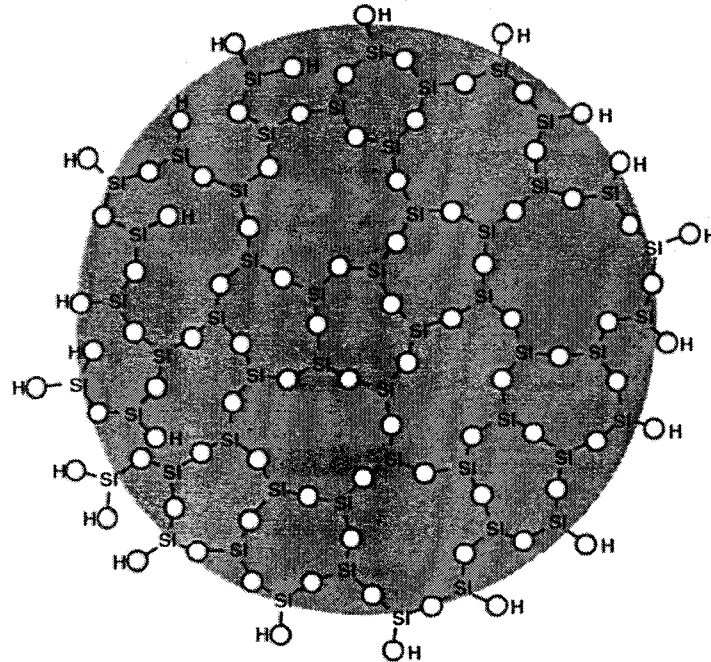


Figura 11 – Diagrama esquemático da sílica amorfa totalmente hidroxilada (BERGNA c, 2006).

Com base em extensa revisão bibliográfica e em vários resultados experimentais, Zuravlev, (2000) propôs um modelo amplamente aceito pela literatura (BERGNA c, 2006) para hidroxilação, dehidroxilação e rehidroxilação da superfície da sílica pirogênica.

Segundo Zuravlev, o modelo apresentado na Figura 12 descreve a superfície da sílica pirogênica totalmente hidroxilada. A superfície está recoberta com múltiplas camadas de moléculas de água adsorvidas fisicamente. Este modelo é válido para as condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente (ZURAVLEV, 2000).

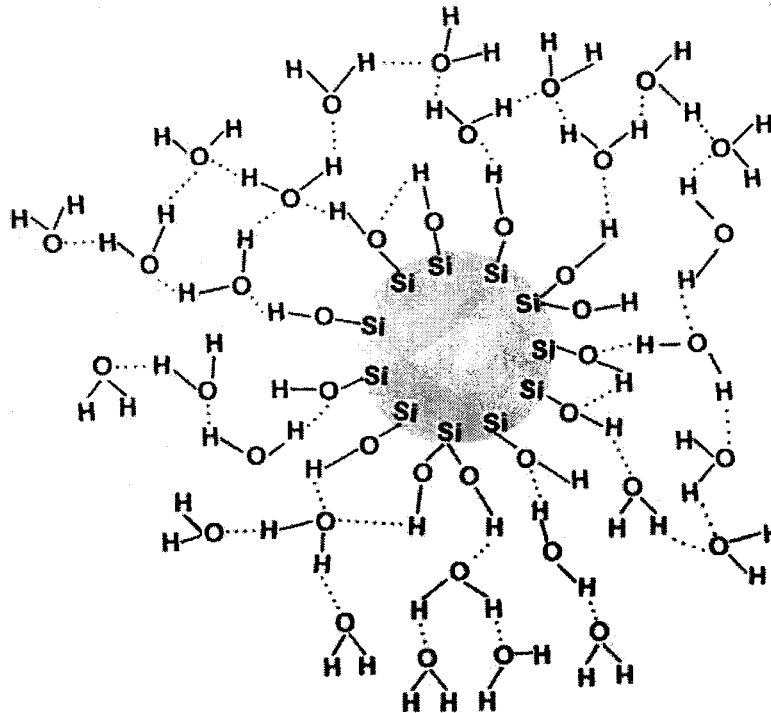
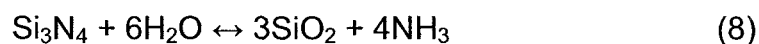


Figura 12 – Modelo proposto por Zuravlev para a sílica pirogênica totalmente hidroxilada (ZURAVLEV, 2000).

Ou seja, a sílica coloidal que é componente do meio interfacial não pode ser definida apenas pela superfície esférica geométrica da partícula mas deve ser considerada toda camada que envolve a partícula e se desloca ligada a ela.

### 2.6.3 Sistema $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{H}_2\text{O}$

O processo básico da interação entre o nitreto de silício e a água, e aceito amplamente na literatura, é descrito pela eq. 8:



A sílica amorfa produzida pela hidrólise do nitreto de silício formará grupos silanol na superfície da cerâmica. Se o sistema não for fechado, a amônia produzida é expelida para a atmosfera, senão poderá alterar o pH do meio.

A dissolução do nitreto de silício em água deionizada sob várias temperaturas foi investigada por (LAARZ; ZHMUD; BERGSTRÖNL, 2000). A taxa de dissolução da cerâmica ao longo de ensaio, foi determinada com a análise do líquido sobrenadante com uso de plasma acoplado por indução, ICP, e é apresentada na Figura 13.

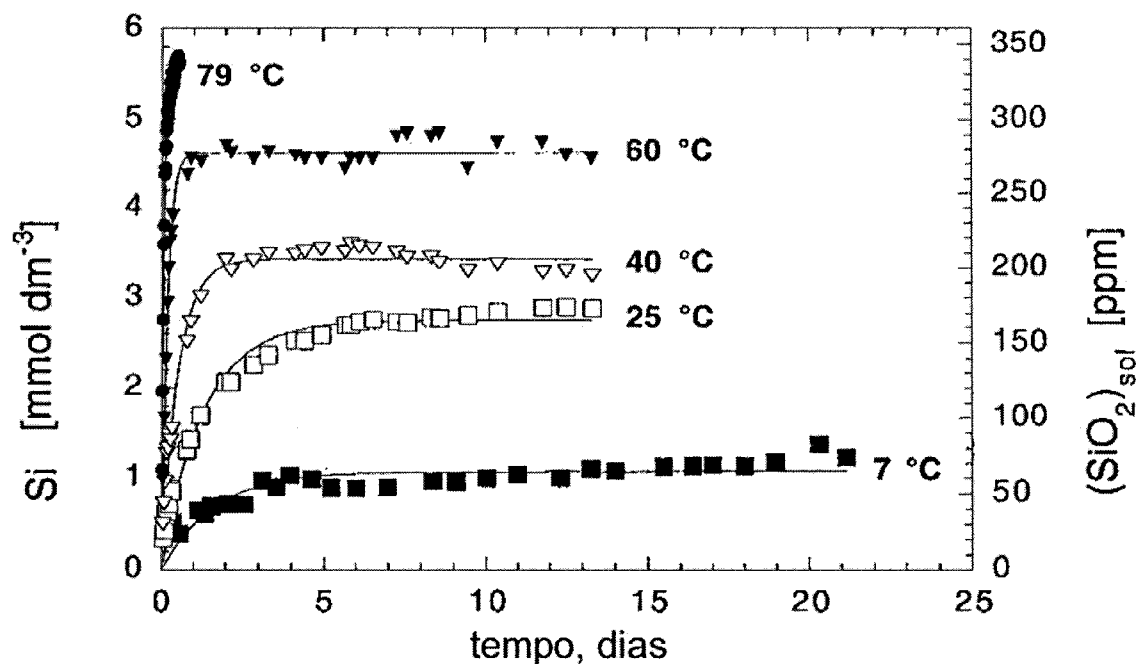


Figura 13 – Concentração de Si no meio, água deionizada, do sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-H}_2\text{O}$  em função do tempo (LAARZ, ZHMUD, BERGSTRÖN, 2000).

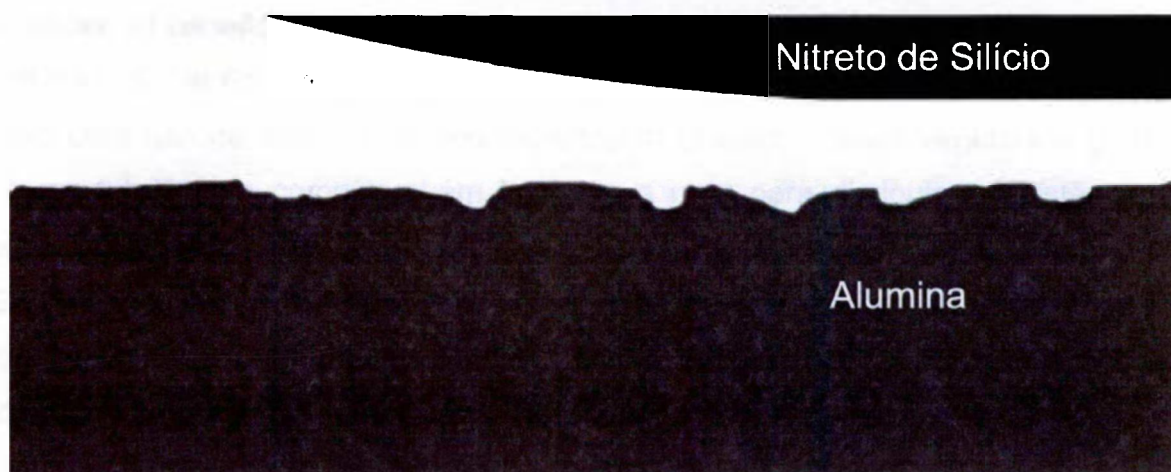
Da Figura 13 pode-se concluir que ocorre um rápido aumento na concentração de Si, e dentro de alguns dias atinge-se o limite de saturação; este é dependente da temperatura do meio.

O valor para a energia de ativação do processo de dissolução da nitreto de silício em água deionizada foi calculado em  $51,7 \pm 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Segundo os autores (LAARZ; ZHMUD; BERGSTRÖN, 2000), este valor é similar aos valores atribuídos a dissolução da sílica  $78 - 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Adicionalmente, existe semelhança também na solubilidade do nitreto de silício em água em comparação a da sílica, 170 e 130 ppm, respectivamente.

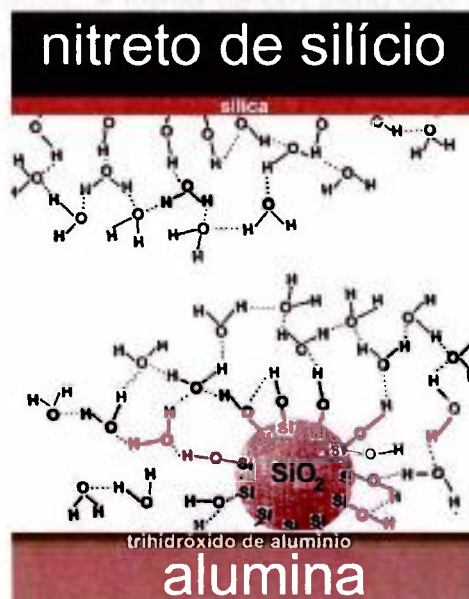
Pode-se concluir que a camada da superfície hidrolisada do nitreto de silício apresenta comportamento similar ao da sílica amorfa, pois a concentração de saturação do Si no meio aquoso e a energia de ativação para o processo de dissolução são similares para os dois materiais. Portanto, a superfície do nitreto de silício hidratado apresenta comportamento semelhante ao da sílica pirogênica.

## 2.7 SISTEMA TRIBOLÓGICO PROPOSTO APÓS A INTERAÇÃO DAS CERÂMICAS COM A ÁGUA

Esta revisão da literatura possibilita a descrição mais detalhada das superfícies dos materiais, e também a interpretação dos fenômenos de superfície a partir das modificações já ocorridas nas superfícies destes. Na Figura 14 é apresentado um esquema da superfície do sólido sem as modificações nas superfícies das cerâmicas e considerando estas modificações, antes dos ensaios de deslizamento esfera-sobre-disco.



(a)



(b)

Figura 14 – Esquema da superfície do sólido antes dos ensaios de deslizamento esfera-sobre-disco, sem considerar as modificações nas superfícies, (a), e considerando a formação da silica na superfície do nitreto de silício, sílica hidroxilada em água e formação do trihidróxido de alumínio na superfície da alumina, (b).

## 2.8 LUBRIFICAÇÃO COM ÁGUA

### 2.8.1 Introdução

O atrito pode ser definido como a resistência ao movimento quando dois corpos se movem tangencialmente um sobre o outro ou tendem a se mover. Este fenômeno tem feito parte do dia-dia do homem desde o início da humanidade, que o utilizou em atividades algumas vezes se beneficiando e em outras tentando minimizá-lo. Por exemplo, o homem se beneficiou do atrito na produção do fogo esfregando gravetos, controlando o movimento com uso de freios, e tentou minimizá-lo utilizando óleos vegetais e gordura animal como lubrificante como também inventou a roda para diminuir a resistência ao movimento (DOWSON, 1979).

Existem indícios do uso de lubrificantes por antigas civilizações no Egito, na região do Golfo Pérsico, provavelmente em 2400 AC, para a diminuição do atrito no transporte de blocos de rocha de dezenas de toneladas (DOWSON, 1979).

O primeiro registro do uso de um lubrificante é de 2400 AC e descreve uma pessoa molhando, provavelmente com água, a frente de um trenó que transporta uma estátua de grande porte, e é apresentado na Figura 15 (DOWSON, 1979).



Figura 15 – O primeiro registro da tribologia no qual uma pessoa verte lubrificante, água, na frente de transportador sem rodas da estátua do deus Ti do antigo Egito (Steindorff, G. (1913) Das Grab des Ti. apud DOWSON, 1979).

Portanto, a aplicação da água como lubrificante pelo homem já tem mais de 4000 anos, e ainda não é bem entendida.

Existem dois tipos de coeficientes de atrito (BLAU, 2001) o coeficiente de atrito estático e o coeficiente de atrito cinético, sendo que este último, refere-se a situação após estabelecimento do movimento. Ele pode ser definido como a relação entre a força que se opõe ao movimento,  $F_c$ , e a força normal aplicada,  $P$ , pela eq. 9

$$\mu = F_c/P \quad (9)$$

onde:

$F_c$  = força necessária para a manutenção do movimento entre os corpos, e

$P$  = força normal transmitida a interface entre os corpos que se movimentam.

O coeficiente de atrito cinético, que é discutido ao longo deste trabalho, está relacionado a uma condição intrínseca de contato quando dois corpos se movimentam e é uma ferramenta para a interpretação e comparação de dados em sistemas que ocorre o atrito, além de auxiliar o desenvolvimento de sistemas que atenuem o atrito. Para simplificação, ao longo deste texto, o coeficiente de atrito cinético é chamado de coeficiente de atrito.

### 2.8.2 Lubrificação de cerâmicas com água.

A magnitude do coeficiente de atrito durante o deslizamento no regime permanente entre pares de alumina em água, sempre apresenta um valor muito maior se comparado ao apresentado entre pares de nitreto de silício. Andersson, (1992) estudou várias cerâmicas no deslizamento em água na configuração esfera-sobre-disco, dentre elas a alumina que apresentou o coeficiente de atrito no regime permanente ligeiramente superior a 0,2. Este resultado é de mesma magnitude ao obtido posteriormente por Löffelbein **et al.** (1993) nas mesmas configurações de ensaio e também de velocidade de deslizamento, 0,1 m/s.

Andersson (1992) também realizou experimentos entre pares de carbeto de silício que, em regime permanente, apresentaram coeficiente de atrito inferior a 0,02. O interessante deste trabalho é que o autor realizou experiências entre o par dissimilar alumina-carbeto de silício e o coeficiente de atrito aparentemente não estabilizou e também não apresentou nenhuma tendência para o comportamento de qualquer uma das cerâmicas, pois até o final do experimento oscilou dentro da faixa de aproximadamente 0,02 a 0,25.

O comportamento tribológico da alumina também foi investigado por (RANI **et al.**, 2004) sob diferentes cargas (9,8, 24,5, e 49 N) e velocidades (0,18, 0,54 e 1,18 m/s) na configuração esfera-sobre-disco e o coeficiente de atrito em todas as combinações de cargas e velocidades manteve-se na faixa de 0,32 a 0,25. Na Figura 16 são apresentados os resultados, obtidos por Rani **et al.**, (2004), do coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento dos pares alumina-alumina, carbeto de silício-carbeto de silício e nitreto de silício-nitreto de silício sob 49 N e a 1,18 m/s.

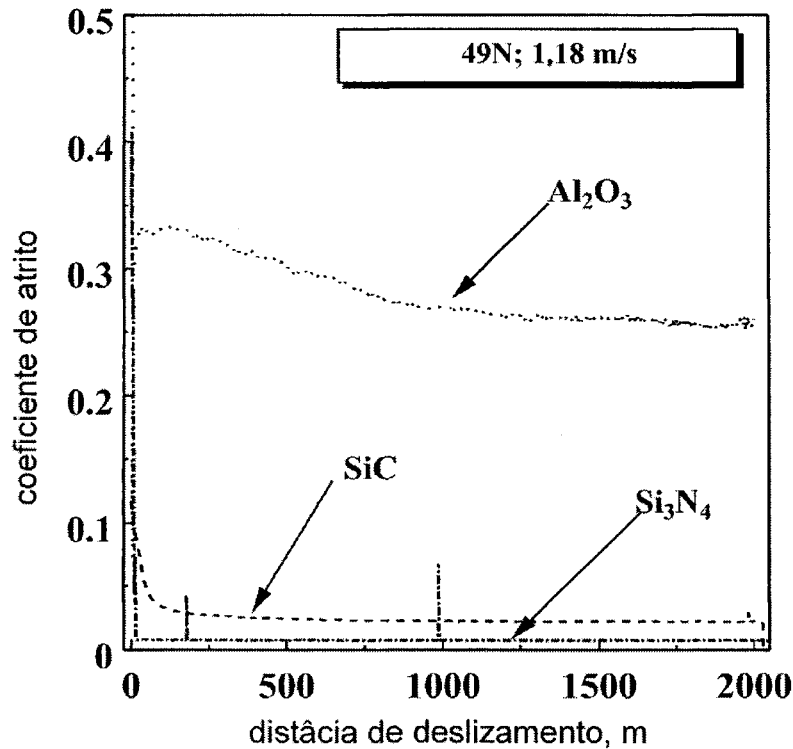


Figura 16 – Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento entre pares de mesmo material, alumina, carbeto de silício e nitreto de silício (Rani et al., 2004).

O notável valor de coeficiente de atrito baixo apresentado entre pares de nitreto de silício-nitreto de silício em relação aos pares de alumina-alumina apresentados na Figura 16 é a resposta da diferente interface gerada entre as superfícies de óxido de alumínio e a água. Por outro lado, entre pares de carbeto de silício-carbeto de silício o valor do coeficiente de atrito é nitidamente mais próximo.

A publicação do trabalho de Tomizawa e Fischer, (1987) sobre o deslizamento entre os pares nitreto de silício-nitreto de silício, carbeto de silício-carbeto de silício e o dissimilar nitreto de silício-carbeto de silício nos quais obtiveram-se valores de coeficiente de atrito  $<0,002$  atingido entre os pares de nitreto de silício, motivou vários pesquisadores a estudar o tema. Segundo Tomizawa e Fischer (1987), em velocidades de deslizamento superiores a 6,5 cm/s foi possível atingir o regime de lubrificação hidrodinâmica após superfícies muito lisas serem obtidas devido à reação triboquímica do nitreto de silício com a água, segundo eles, a causa para o espantoso nível de coeficiente de atrito foi obter superfícies muito lisas e com isto possibilitar a lubrificação hidrodinâmica com um filme lubrificante de água muito fino com uma espessura estimada em 70 nm.

Posteriormente, os resultados de investigações sobre o deslizamento de carbeto de silício em água, que foram publicados numa série de artigos (WONG, UMEHARA E KATO,

1998; CHEN, KATO E ADACCHI, 2001a; CHEN, KATO E ADACHI, 2001b; CHEN, KATO E ADACHI, 2002) mostraram que o coeficiente de atrito deste carbeto atingiu quase os mesmos valores que os pares de nitreto de silício em água, 0,008. O motivo do fenômeno não ser observado em alguns experimentos de Tomizawa e Fischer (1987) é o longo *running-in* apresentado no deslizamento deste carbeto em água. Chen, Kato e Adachi (2001) realizando experimentos entre pares de nitreto de silício-nitreto de silício e pares de carbeto de silício-carbeto de silício mostraram que o *running-in* entre pares do carbeto pode ser até cinco vezes maior do que entre pares do nitreto, pois nas mesmas condições de carga, de velocidade e de rugosidade inicial dos pares, o tempo necessário para atingir o baixo coeficiente de atrito entre pares de carbeto de silício em água foi de aproximadamente de 12 horas muito maior do que entre pares de nitreto de silício, que necessitou de aproximadamente 2 horas e meia. Segundo os autores (CHEN; KATO; ADACHI, 2001), o maior período de *running-in* observado no deslizamento entre pares de carbeto de silício representa mais tempo no modo de desgaste mecânico e neste período ocorre a maior taxa de desgaste.

Segundo a literatura (JAHANMIR, OZMEN, IVES, 2004; CHEN; KATO; ADACHI, 2001; PHILLIPS, ZABINSKI, 2004; XU, KATO; 2000; JORDI *et al.*, 2004), durante o deslizamento entre pares de nitreto de silício em água, praticamente todo o desgaste ocorre no estágio de alto atrito, isto é, no período transitório ou de *running-in*. Portanto, buscam-se técnicas para reduzir ou eliminar este período transitório. Na Figura 17 são apresentados resultados de dois experimentos de deslizamento de pares de nitreto de silício um sob água pura e outro com adição de 2% peso do líquido iônico PF<sub>6</sub> (*1-methyl-3-n-butyl-imidazolium hexafluoro phosphat*).

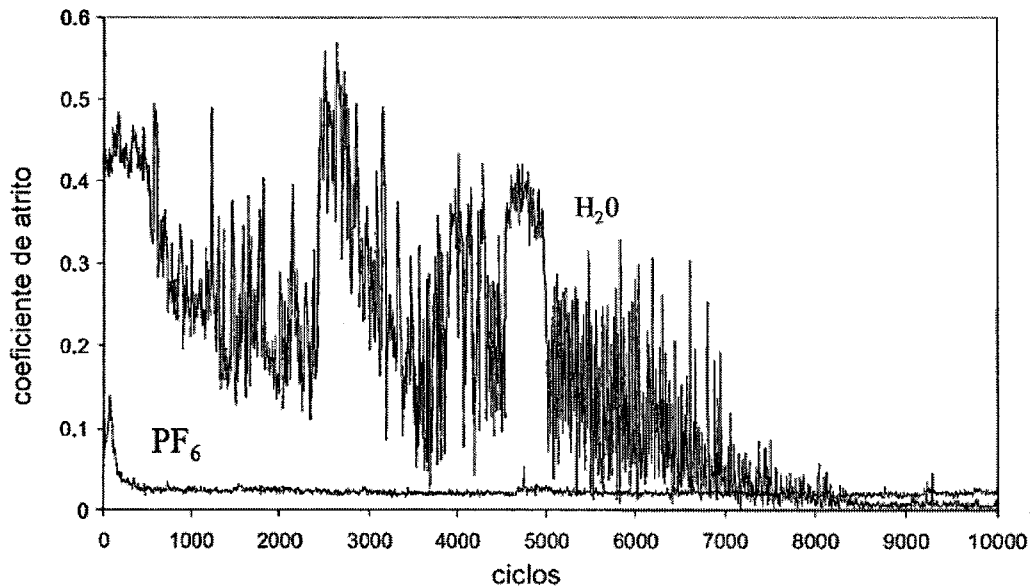


Figura 17 – Atrito em função dos ciclos durante ensaio do tipo esfera-sobre-disco entre pares de nitreto de silício, em água pura e com adição de líquido iônico,  $\text{PF}_6$  (Phillips; Zabinski, 2004).

Na Figura 17 é evidente a diminuição do período transitório com a adição de  $\text{PF}_6$  na água. No entanto, nota-se no final do eixo das abscissas que o ultra-baixo coeficiente não foi atingido, pois o coeficiente de atrito do experimento com adição do líquido iônico apresentou o valor de 0,025, que é superior ao medido para água após 8500 ciclos.

Outra forma para a diminuição do período transitório é a diminuição da rugosidade inicial (CHEN, KATO, ADACHI, 2001; JAHANMIR, OZMEN, IVES, 2004; WONG, UMEHARA, KATO, 1998). Chen, Kato, Adachi, (2001) investigaram a diminuição do período de running-in do nitreto de silício na configuração pino esférico-sobre-disco variando a rugosidade RMS,  $R_{rms}$ , do disco de 300 nm a 40 nm e observaram a diminuição do período transitório de 30.000 para 10.000 ciclos. Este efeito foi também observado por Jahanmir *et al.* (2004) na configuração esfera-sobre-disco com o uso de discos de nitreto de silício na condição de polidos e de lapidados com rugosidade média,  $R_a$ , de 2 nm e 50 nm, respectivamente. Foi medida a duração do período transitório, de elevado atrito, para o período permanente, de ultra-baixo atrito. As amostras de menor rugosidade apresentaram 100 minutos e as de maior rugosidade esta transição durou aproximadamente 900 minutos. Entretanto, independentemente da rugosidade inicial a magnitude do coeficiente de atrito no período permanente, durante o deslizamento do nitreto de silício em água, não foi alterada. Estudando o deslizamento de cerâmicas em água, na configuração de ensaio anel-anel em contato conforme, Wong *et al.* (1998)

observaram a diminuição do período transitório no deslizamento da alumina em água, em aproximadamente 210 minutos variando a  $R_{rms}$  inicial de 320 nm para 122 nm.

Ainda hoje, a causa do ultra-baixo coeficiente de atrito apresentado entre pares de nitreto de silício em água é explicada por diversas teorias diferentes dentre elas o regime de lubrificação hidrodinâmico (JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004), o regime de lubrificação misto (XU; KATO, 2000), superfície recoberta com filmes óxidos com terminações de hidrogênio (JAHANMIR, OZMEN; IVES, 2004) ou a dupla camada elétrica formada em torno da sílica (WONG; HUANG; MENG, 2003); no entanto, nenhuma delas é totalmente aceita pela maioria dos pesquisadores do tema.

O objetivo de estudar pares dissimilares é contribuir para a explicação do fenômeno com a aplicação de um contra-corpo que não apresente baixo coeficiente de atrito quando testado contra ele mesmo, a alumina.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

As esferas polidas de nitreto de silício utilizadas nos ensaios tribológicos foram adquiridas no mercado, com o diâmetro de 7/16" (11,112 mm).

Os discos de alumina foram obtidos a partir do pó AKS-3030A (High Purity Alumina), Lote OYO2, de fabricação da Sumitomo Chemical Company, contendo 750 ppm de MgO e 2% de ligante, dados do fabricante.

As esferas de nitreto de silício e os discos de alumina foram caracterizados quanto a densidade, rugosidade, fases cristalinas, microestrutura, dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura.

A sílica pirogênica utilizada é de fabricação Degussa, tipo Aerosil® 200, apresenta comportamento hidrofílico, com área específica de  $(200 \pm 25) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  – medida pelo método BET, Brunauer, Emmet e Teller, tamanho médio de partícula primária 12 nm, pureza  $\geq 99,8 \%$ ; dados do fabricante.

A sílica coloidal Aerosil® 200 foi utilizada para a preparação do sol na quantidade de 0,028 g. O sol preparado com 28 mg de sílica e 1 litro de água deionizada foi estudado no pH 8,5.

A água utilizada para os ensaios tribológicos foi destilada e deionizada com uso de um Milipore Direct-Q® e filtrada por meio de um filtro com abertura de 0,22  $\mu\text{m}$ .

## 3.2 MÉTODOS

A seqüência de preparação e caracterização dos materiais é apresentada na Figura 18 e a seguir será descrita em detalhes:

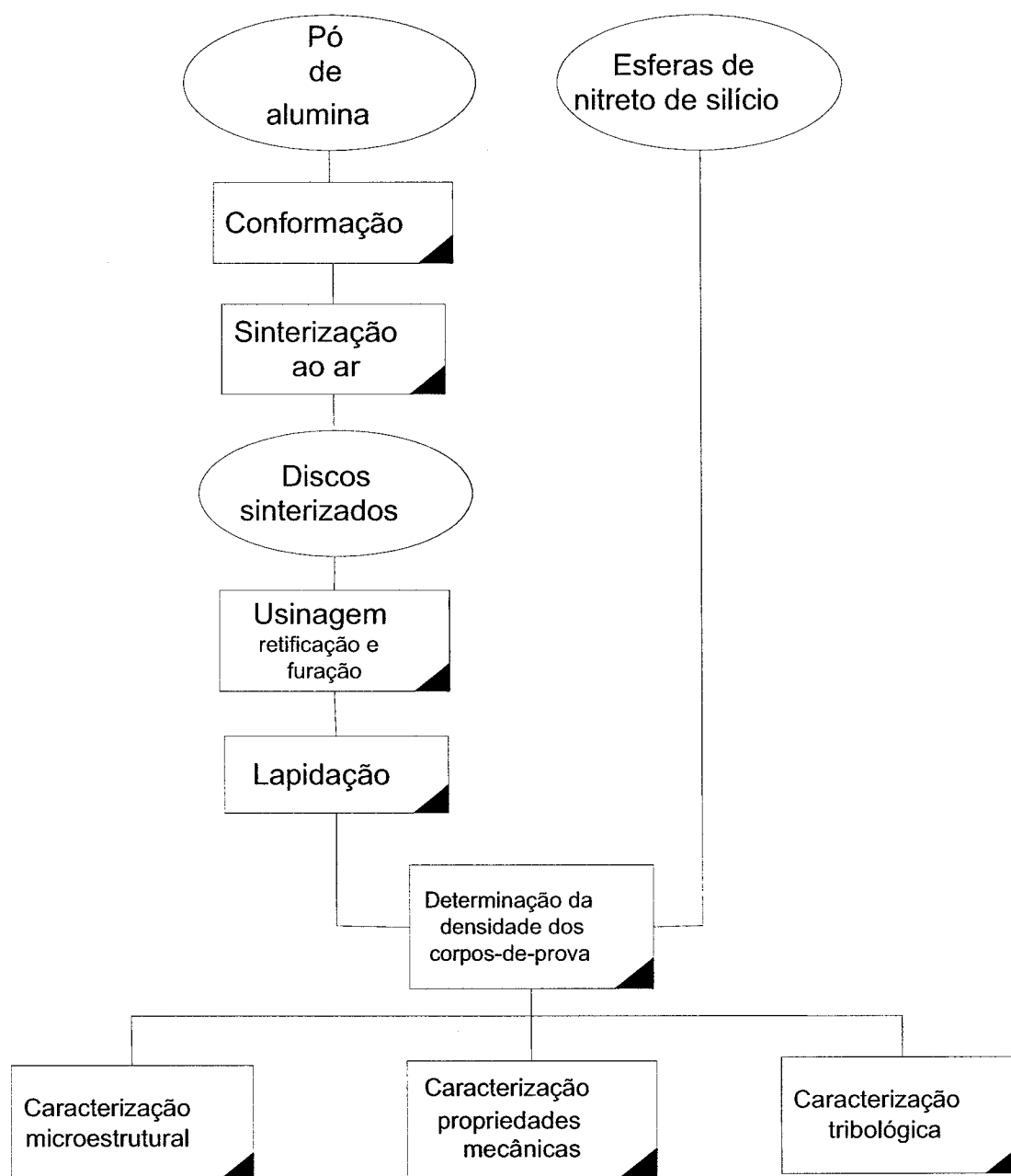


Figura 18 Seqüência de preparação e caracterização dos materiais.

### 3.2.1 Conformação dos discos de alumina

Para a conformação dos discos utilizou-se uma matriz cilíndrica com diâmetro de 64 mm. A espessura dos discos foi determinada pela quantidade de pó colocada na cavidade da matriz, 68 gramas. A prensagem uniaxial foi realizada sob pressão de aproximadamente 40 MPa, em seguida o disco compactado foi embalado à vácuo e levado à 200 MPa em uma prensa isostática à frio, CIP.

### 3.2.2 Sinterização dos discos

Os discos de alumina foram sinterizados em um forno resistivo de Super-Kantal tipo caixa, de marca Lindberg. As peças foram distribuídas na câmara do forno e aquecidas sob atmosfera de ar numa taxa de aquecimento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura durante uma hora. Em seguida foi imposta a taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após permanecer nesta temperatura durante uma hora, os discos de alumina foram resfriados numa taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura ambiente.

### 3.2.3 Usinagem dos discos

Devido aos defeitos de forma dos discos após a sinterização, foi realizada a operação de retífica para tornar paralelas as faces dos discos de alumina, e assim corrigir esta distorção.

Os corpos-de-prova foram retificados numa retificadora plana de marca Mello modelo P20 em duas etapas. Na primeira, chamada neste trabalho como operação de desbaste, foi utilizado um rebolo D126 de fabricação Winter. O objetivo desta etapa foi atingir o paralelismo entre as faces e, para tanto, foi imposta uma taxa de avanço de  $15\text{ }\mu\text{m}$  por passe. Formado o plano, foram removidos  $60\text{ }\mu\text{m}$  em cada face. Na segunda etapa foi utilizado o rebolo D25, marca Winter e uma taxa de avanço de  $5\text{ }\mu\text{m}$  por passe, onde

## MATERIAIS E MÉTODOS

foram removidos 80  $\mu\text{m}$  em cada face. Assim, alguns defeitos na superfície do disco desenvolvidos pela operação de desbaste foram minimizados, e no final do processo a amostra apresentou  $\Phi$  51,4 mm x 6.9 mm.

A seguir, os discos foram furados no centro com uma broca de diamante com diâmetro de  $\phi$  9,5mm para a fixação no tribômetro. Nesta operação foi utilizada uma furadeira de coluna com dispositivo de ultra-som.

### 3.2.4 Lapidação dos discos

O processo de lapidação foi escolhido para assegurar que a superfície dos discos apresentasse uma topografia com rugosidade isotrópica. Deste modo, os discos retificados com furo central foram lapidados em uma lapidadora marca Engis modelo 15LM, com uso de discos de cobre (Cu), suspensões de diamantes e lubrificante.

Para produzir superfícies com valores de rugosidade quadrática média (rms), conforme a norma ISO 4287, 350 nm e 10 nm, foram utilizadas suspensões com diamantes de tamanhos médios de 15  $\mu\text{m}$  e 6  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As suspensões foram adicionadas sobre o prato de Cu na forma de *spray*. No caso dos diamantes o intervalo de adição foi de 98 segundos e do lubrificante (mistura contendo uma parte de etileno glicol para duas de álcool etílico) a cada 65 s. Para atingir 10 nm rms, os discos foram lapidados primeiramente com suspensões de 6  $\mu\text{m}$ . No final do acabamento de cada face, aproximadamente 1 hora, o disco de Cobre foi dressado.

As variáveis do processo de lapidação são apresentadas na Tabela III.1.

Tabela 3.1 – Variáveis do processo de lapidação.

Velocidade do disco de Cu	35 rpm
Carga aplicada, peso morto	2,7 kg
Intervalo de spray de diamante	98 s
Intervalo de spray de lubrificante	65 s
Diâmetro do disco de cobre	380 mm
Tempo de preparação de cada face	2700 s

### 3.2.5 Determinação da densidade dos materiais

Como os corpos-de-prova foram sinterizados a determinação da densidade é importante, pois indica o nível de porosidade residual dos materiais.

Foram realizadas várias medidas com micrômetro no diâmetro das esferas de nitreto de silício, e estas apontaram grande regularidade e precisão no valor medido. Então, se optou em determinar preliminarmente a densidade geométrica. Deste modo, o diâmetro ( $d$ ) foi medido com micrômetro e a massa ( $m$ ) foi determinada em uma balança analítica marca Mettler-Toledo modelo H315, com precisão de  $10^{-4}$  g. Foram escolhidas aleatoriamente dez esferas e em cada foram feitas dez medidas de massa e diâmetro. Assim, a densidade geométrica foi calculada com uso da eq. 10:

$$\rho = \frac{6.m}{\pi.d^3} \quad (10)$$

A densidade aparente ( $\rho$ ) dos discos de alumina fabricados em laboratório foi determinada pelo método de Archimedes ou do empuxo. Neste ensaio, água foi utilizada como meio líquido. O cálculo da densidade foi feito utilizando-se a seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_s}{M_u + M_i} \cdot \rho_{H_2O}, \quad (11)$$

onde:  $M_s$  = massa seca,

$M_u$  = massa úmida,

$M_i$  = massa imersa, e

$\rho_{H_2O}$  = densidade da água na temperatura de medida.

A massa seca foi obtida por medida direta em balança analítica. Após esta etapa a amostra foi colocada num bequer de vidro com água e posta a ferver durante 60 minutos. Já na temperatura ambiente, com a amostra ainda imersa em água foi obtida a massa imersa e a temperatura da água foi monitorada durante a medida. Em seguida foi retirado o excesso de água da amostra com um papel absorvente e determinou-se a massa úmida.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As fases cristalinas presentes na alumina e no nitreto de silício foram determinadas com uso de um difratômetro de raios X, e amostras ceramográficas foram preparadas para revelação da microestrutura de ambos os materiais.

#### 3.3.1 Difração de raios X

Foi utilizado um difratômetro de raios X de marca Philips modelo PW 1710 para determinação das fases presentes. A análise foi feita em superfícies obtidas com corte transversal nas esferas e nos discos com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , no intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .

#### 3.3.2 Ceramografia

A microestrutura foi observada com uso de um microscópio eletrônico de varredura, MEV, de marca Philips modelo XL30.

Os discos foram cortados transversalmente para observação das microestruturas. As amostras foram embutidas em resina, desbastadas em carbetos de silício e polidas sucessivamente com pastas de diamante 15, 9, 6 e 1  $\mu\text{m}$ .

Com a finalidade de revelar os contornos de grão da alumina efetuou-se ataque térmico nas amostras polidas. As amostras foram colocadas em um forno previamente aquecido a  $1550^\circ\text{C}$  durante 10 minutos ao ar.

No caso do nitreto de silício, para a observação da superfície das esferas foi efetuado ataque sob plasma à aproximadamente  $70^\circ\text{C}$  em atmosfera rica em  $\text{SF}_6$  num equipamento de marca Polaron modelo PT7160 RF. A proporção de gases no interior da câmara foi de uma parte de  $\text{O}_2$  para duas partes de  $\text{SF}_6$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

Após o ataque as amostras foram fixadas com cola de prata em suportes apropriados para observação em MEV, e recobertas com ouro por meio de Sputtering.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foi feita determinação da dureza, do módulo de elasticidade e da tenacidade à fratura das amostras de alumina e de nitreto de silício. Esses valores são importantes para posterior análise do comportamento tribológico das amostras.

#### 3.4.1 Determinação do módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade foi obtido a partir de medidas nas superfícies seccionadas das amostras após polimento, com uso de um microdurômetro FISCHER modelo Fischerscope HC-100V. Este equipamento permite controle de carregamento e deslocamento do penetrador. A carga máxima utilizada foi de 1 N e o penetrador utilizado foi do tipo Vickers de diamante. Foram realizadas 20 impressões em cada amostra com espaçamento de no mínimo 100  $\mu\text{m}$  entre cada impressão. O método de obtenção do módulo de elasticidade foi descrito em detalhes por (FERREIRA, 2001).

#### 3.4.2 Determinação da dureza

Na determinação da dureza por meio de impressões Vickers foi utilizado um equipamento de marca Buehler, modelo MacroVickers 5412. As amostras foram cortadas longitudinalmente, de modo que as impressões fossem feitas na região interna, em seguida foram embutidas e polidas em pasta de diamante 15, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ , sucessivamente.

O valor da dureza obtida em função da carga aplicada foi avaliado utilizando-se cargas de 49, 98, e 294 N. O intervalo de tempo de permanência na máxima carga foi de

## MATERIAIS E MÉTODOS

15 segundos. Com o objetivo de minimizar a interferência entre os campos de tensões gerados em cada impressão, a distância mínima entre as trincas radiais foi superior a duas vezes o tamanho das trincas. Cinco impressões Vickers foram realizadas para cada carga nas amostras do nitreto de silício e de alumina. Os valores de dureza Vickers em GPa foram calculados de acordo com a eq. 12.

$$H_V = \frac{1,8544 \times P}{2a^2} \quad (12)$$

onde :

$H_V$  = dureza Vickers (Pa),

$2a$  = comprimento da diagonal da impressão Vickers (m), e

$P$  = carga aplicada (N).

### 3.4.3 Determinação da tenacidade à fratura

O fator de intensidade de tensão crítico no modo de carregamento I ( $K_{Ic}$ ) representa a tenacidade à fratura do material neste tipo de carregamento, e sua unidade é expressa em  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . O valor da tenacidade à fratura para cada amostra foi calculado tomando-se o valor médio de 10 impressões Vickers. As impressões Vickers foram produzidas e observadas com o mesmo procedimento utilizado na determinação da dureza. A Figura 19 apresenta uma impressão típica do ensaio. Para a determinação do  $K_{Ic}$  de cada impressão calculou-se o valor médio do tamanho da trinca ( $c$ ) de cada impressão e aplicou-se o modelo proposto por (MIYOSHI *et al.*, 1985) de acordo com a norma JIS R 1607 de 1995.

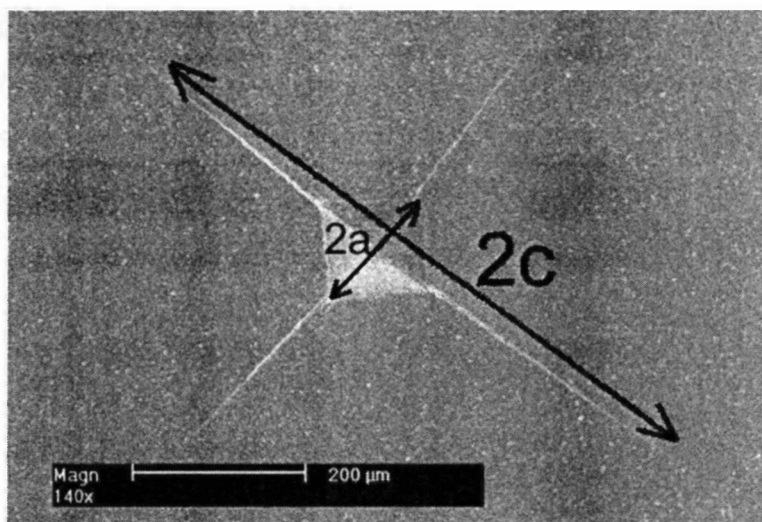


Figura 19 Impressão Vickers típica, obtida nos ensaios para determinação de dureza e tenacidade.

A carga,  $P$ , utilizada para alumina e para o nitreto de silício foi de 98 N e 294 N, respectivamente, e foi determinada de modo que fosse obedecida a relação de tamanho da trinca ( $c$ ) pelo menos duas vezes e meia o tamanho da diagonal ( $a$ ) da impressão.

O cálculo da tenacidade à fratura é apresentado na eq. 13 (JIS R 1607, 1995).

$$K_{Ic} = 0,018 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (13)$$

onde :

$K_{Ic}$  = tenacidade à fratura do material (MPa.m<sup>1/2</sup>),

$c$  = comprimento da trinca (m),

$E$  = Módulo Elástico ( GPa ), e

$H_v$  = dureza Vickers (GPa).

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

A primeira etapa para qualquer estudo tribológico é a determinação do tribossistema ideal para a investigação do fenômeno e a partir disto escolher o tipo de configuração de ensaio. Deste modo, foi definido a geometria e o tipo de movimento relativo entre os tribomateriais. Após a escolha da configuração dos testes outros parâmetros foram escolhidos, como tipo de carregamento, carga aplicada, velocidade

## MATERIAIS E MÉTODOS

entre os corpos, meio interfacial, atmosfera e temperatura. Além da consulta da literatura, 30 ensaios preliminares foram realizados para a escolha destes parâmetros. Na Figura 20 é apresentado o desenvolvimento e a seqüência de investigação do deslizamento de nitreto de silício contra alumina na configuração esfera-sobre-plano sob meio aquoso no tribômetro Plint TE67.

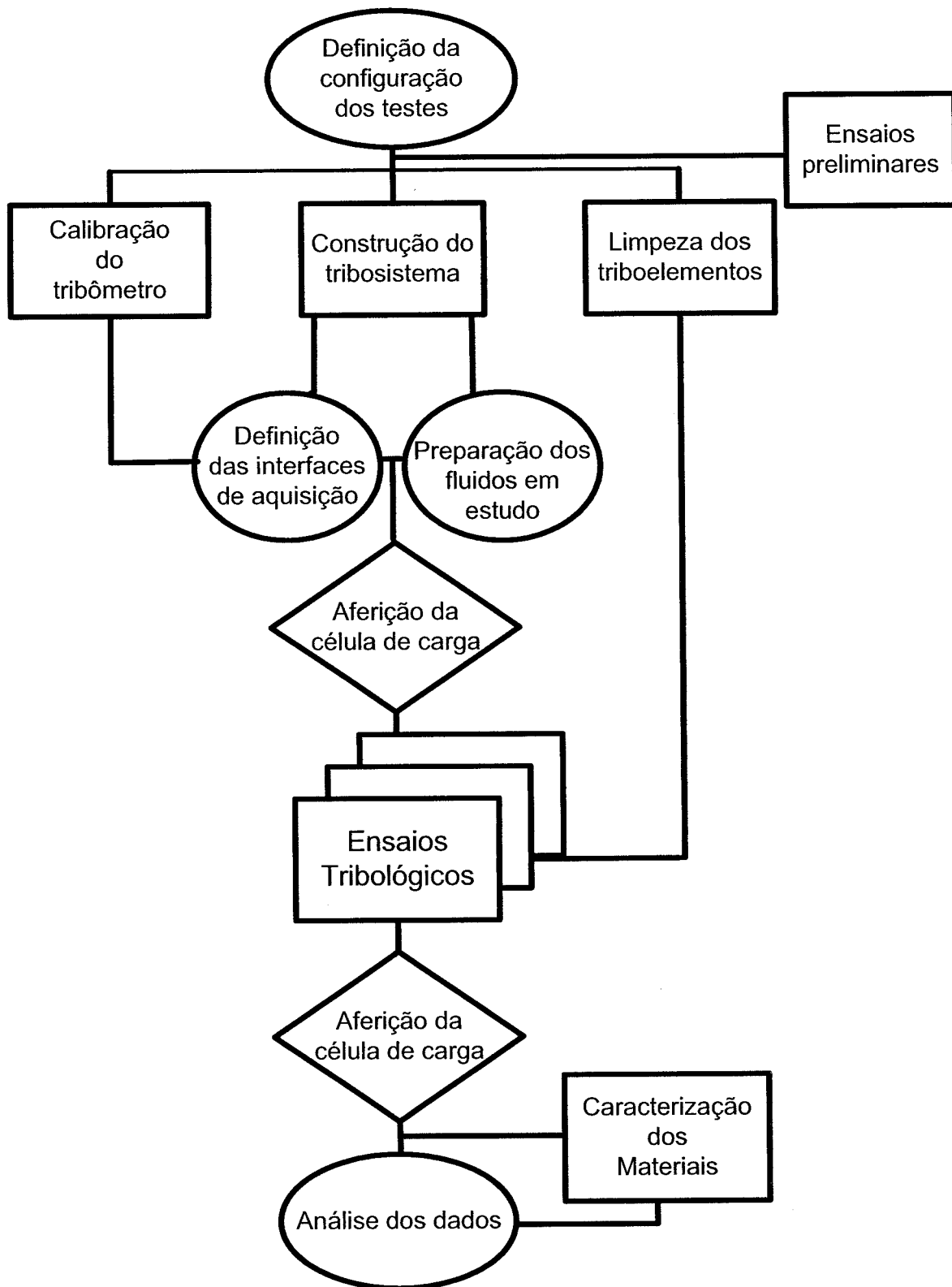


Figura 20 - Seqüência do estudo tribológico.

### 3.5.1 Ensaio preliminares

Foram realizados ensaios exploratórios para a definição da rotação do disco, do raio de deslizamento, da velocidade do deslizamento, do tipo de carregamento (peso-morto ou pneumático) e da magnitude carga.

Como o movimento do disco é rotativo, existe relação entre a velocidade de rotação do mesmo, o raio de deslizamento e a velocidade de deslizamento. No entanto, apesar da robustez do tribômetro utilizado, existem algumas condições de carregamento, geometria e também velocidade de rotação que geram efeitos indesejados, tais como, vibrações e oscilações no controle da carga e da rotação do disco. Como não foi objetivo deste trabalho determiná-las, apenas foram realizados alguns ensaios com a intenção de escolher uma região de trabalho que apresentasse a mínima interferência. A faixa de rotação investigada foi de 400 a 600 rpm.

O software de controle e de aquisição de dados Compend 2000 da Plint Partners, fabricante do tribômetro, apresenta dois tipos de configurações, que determinam o tipo de aplicação de carga e a faixa de cargas. No sistema pneumático a faixa de cargas é de 35 a 1000 N e no peso-morto 15 a 60 N. Apesar da faixa de cargas escolhida para os ensaios exploratórios, de 35 a 58 N, estar contemplada em ambas configurações, a resolução das medidas de força de atrito no peso-morto é 0,10 N, dez vezes maior do que no pneumático que é de 1,0 N. Portanto, a escolha pelo sistema de peso-morto de aço inoxidável foi decorrente da expectativa da magnitude de força de atrito, pois a literatura apresenta um valor de coeficiente de atrito de 0,002 no sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (CHEN; KATO; ADACCHI, 2001; TOMIZAWA; FISCHER, 1987)

### 3.5.2 Calibração do tribômetro

A rotação do disco é promovida por um motor de corrente direta, DC, em uma ampla faixa de velocidades, 35 a 1000 rpm. Devido à extensa faixa de velocidades e a importância no controle preciso da rotação durante os ensaios, foi solicitada a aferição do controle do motor a empresa Balitek Instr. E Serv. Ltda; que efetuou o serviço na faixa de 35 a 800 rpm em intervalos de 50 rpm.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para as medidas de força de atrito ou força tangencial durante os ensaios, foi utilizada uma célula de carga de fabricação da Plint Partnes de capacidade máxima de 5 kgf (49,03 N ) com precisão de 0,10 N.

Com objetivo de evitar artefatos nas medidas da força tangencial, a calibração da célula de carga foi efetuada com a mesma já montada ao tribômetro. Para isto, foi montado na mesa do tribômetro um dispositivo, apresentado na Figura 21, que possibilitou a aplicação de cargas tangenciais nos valores de 0,20 N e 28 N para calibração. Efetuada esta calibração, a célula de carga foi aferida na faixa de 0,15 N a 35 N. As aferições foram repetidas antes e após cada ensaio tribológico, utilizando um peso-morto em aço inoxidável de 0,20 N.

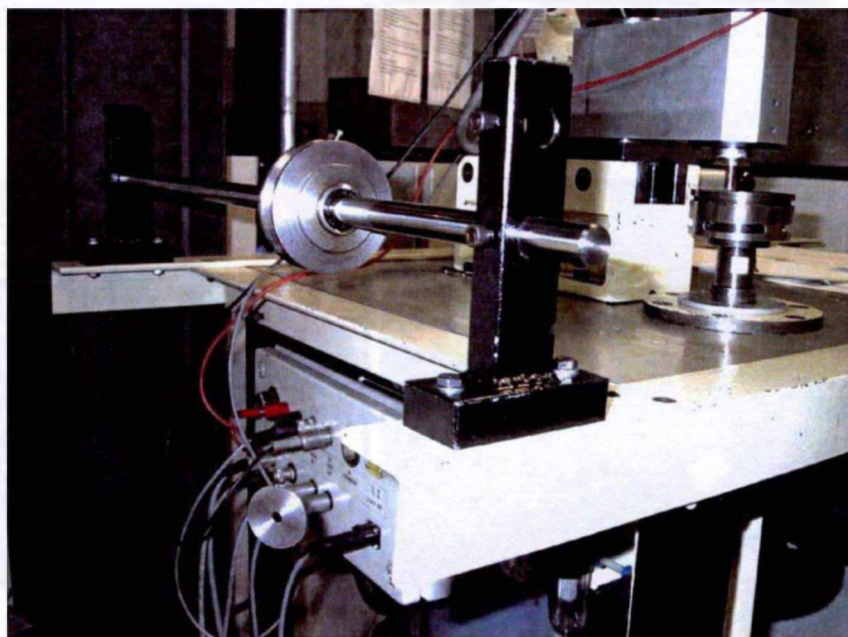


Figura 21 - Dispositivo de calibração da célula de carga da força tangencial.

### 3.5.3 Adaptação do tribossistema

O tribômetro Plint TE-67 dispõe de um dispositivo, uma cuba, feita em aço inoxidável para realizar ensaios sob meio líquido, apresentado na Figura 22a e 22b. Este dispositivo originalmente foi projetado para manter o contato entre os materiais submerso em óleo, portanto, foi necessário fazer algumas adaptações para utilizá-lo com água. A primeira delas foi a confecção de um flange em aço inoxidável para vedação e fixação do disco de alumina no suporte do tribômetro, apresentado na Figura 22c. A Figura 22d apresenta o disco de alumina montado na cuba em que foi realizado o ensaio. Na Figura

## MATERIAIS E MÉTODOS

22e é apresentado o suporte da esfera de nitreto de silício desenvolvido com auxílio do Prof. Titular José Daniel Biasoli de Mello da Universidade Federal de Uberlândia.

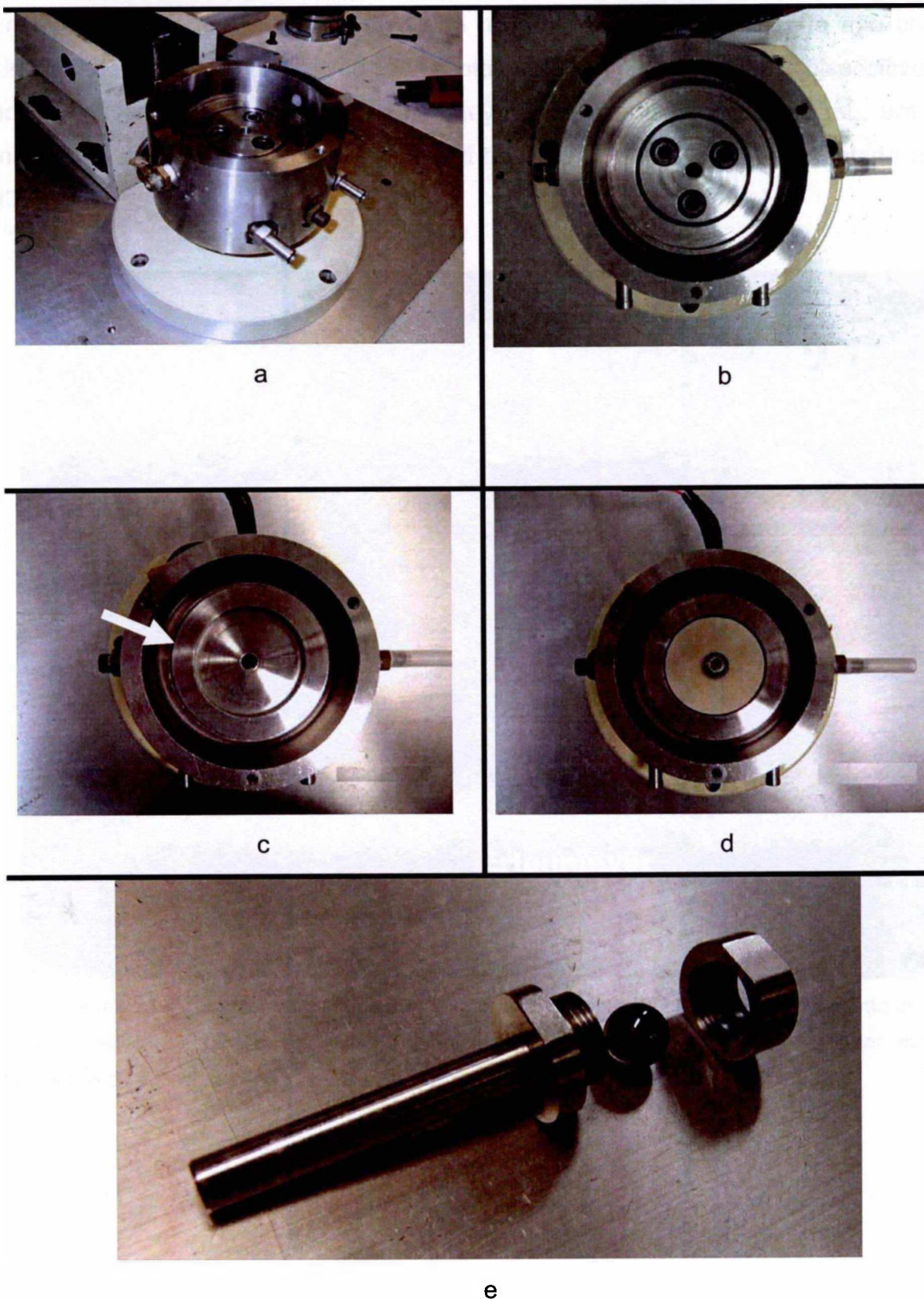


Figura 22 – Dispositivos para fixação dos materiais no tribômetro.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Além do pequeno volume da cuba, aproximadamente 120 mL, dificultar o estudo da adição de sílica coloidal em baixas concentrações, a configuração do sistema não permite uma eficiente homogeneização do fluido no reservatório, uma vez que não promove a circulação do fluido na região do contato. Diante disto, alguns dispositivos foram adaptados ao sistema, um vidro Erlenmeyer de capacidade de 1000 mL, um agitador magnético e uma bomba peristáltica. O tribossistema montado é apresentado na Figura 23.

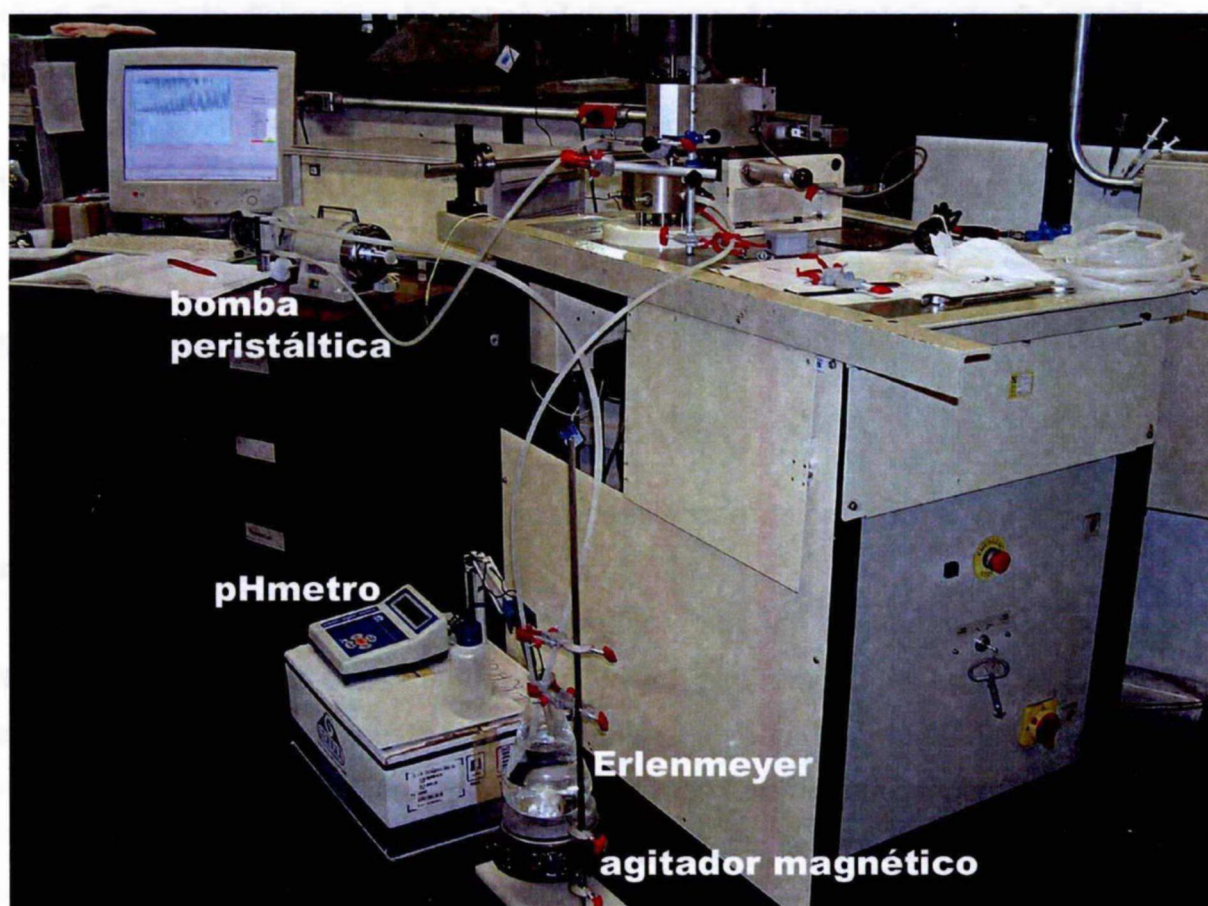


Figura 23 – Tribômetro adaptado para o acompanhamento do ensaio de deslizamento de cerâmicas em meio aquoso equipado com uma bomba peristáltica, pHmetro, termopar, agitador magnético e mangueiras de polietileno.

### 3.5.4 Definição das interfaces de aquisição

Os sinais da célula de carga (força de atrito), do tacômetro (rotação) e do termopar (temperatura) são adquiridos e armazenados num arquivo de formato ASCII.

Como o software Compend 2000 permite a expansão em alguns canais adicionais, foi adicionado um sensor para medição de deslocamento linear – LVDT - para monitorar o deslocamento vertical entre o suporte da esfera e o disco, conhecido como “desgaste” vertical. Com este dispositivo foi possível determinar o momento exato do contato entre a esfera e o disco.

O pH do fluido utilizado no ensaio, água ou sol, foi monitorado utilizando um pHmetro Gehaka modelo PG2000.

### 3.5.5 Preparação dos fluidos de estudo

Foram estudados os fluidos água (destilada e deionizada) e sol de sílica coloidal com adição de 0,028 g em eletrólito de NaCl 1 mM.

A sílica coloidal foi adicionada na água em um bequer e para a quebra dos aglomerados, misturada com agitador rotativo sob alta rotação por aproximadamente cinco minutos. A variação do pH nesta operação foi monitorada durante 12 horas, com o objetivo de avaliar possíveis alterações em função do tempo fora do tribossistema.

O sol foi preparado em meio básico, para isto foi adicionado algumas gotas de NaOH (0,1M). Medidas de mobilidade eletroforética foram realizadas com objetivo de obter o valor de potencial elétrico correspondente ao potencial zeta,  $\psi_{\zeta}$ , que representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento na camada difusa em torno da partícula de sílica.

### 3.5.6 Limpeza dos triboelementos

Durante o processo de retifica e lapidação dos discos de alumina, foram utilizados óleo solúvel e etileno-glicol como lubrificantes. Portanto, o objetivo da limpeza foi eliminar

## MATERIAIS E MÉTODOS

resíduos dos lubrificantes e também partículas do abrasivo e do corpo-de-prova retidas na superfície.

Como nas esferas de nitreto de silício não são conhecidos os elementos contaminadores da superfície, sua limpeza seguiu o mesmo procedimento adotado para a limpeza dos discos de alumina.

Visando a eliminação de filmes e contaminantes “invisíveis” na superfície, devido a emissão de gases emitidos por algumas embalagens de materiais poliméricos (LUDEMA, 2000), as amostras foram limpas no momento da montagem do tribômetro.

O procedimento de limpeza das esferas e dos discos é apresentado na Figura 24.

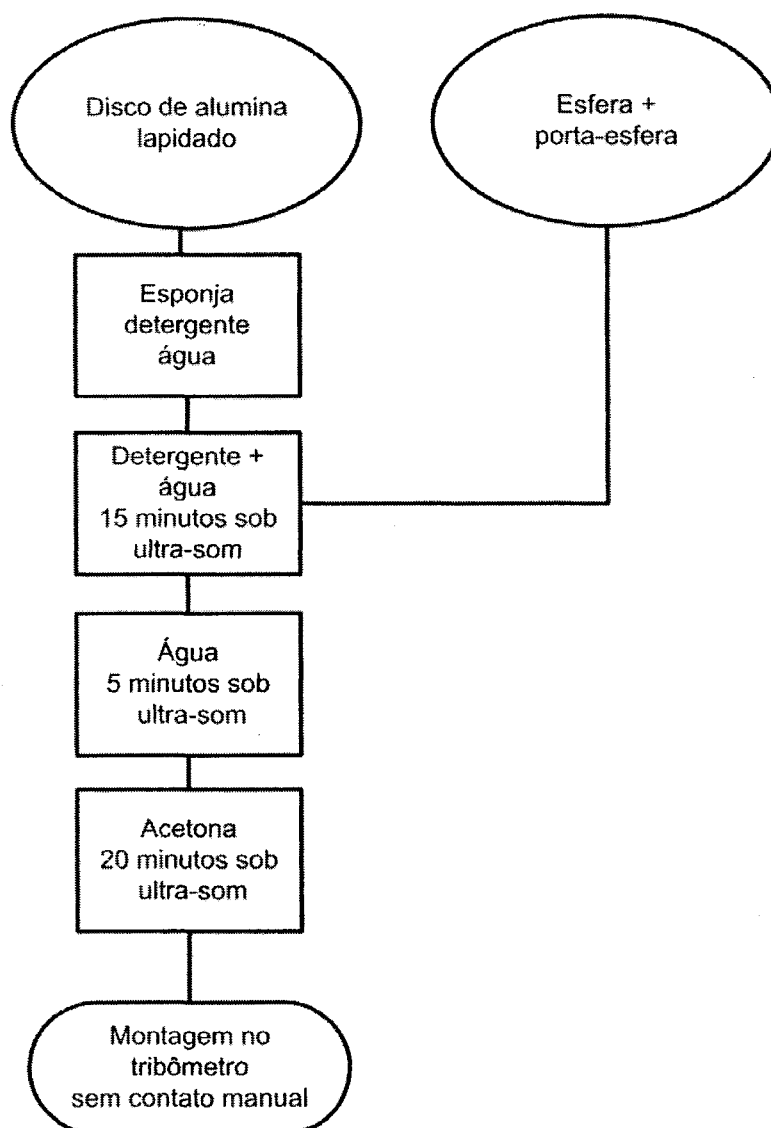


Figura 24 – Procedimento de limpeza dos materiais

### 3.5.7 Ensaios tribológicos

Para assegurar um fluxo contínuo de fluido na região de contato, a bomba peristáltica foi ligada alguns minutos antes do início de cada ensaio, para eliminação do ar acumulado no interior das mangueiras.

A seqüência do ensaio registrada em arquivo no formato ASC foi realizada em três etapas. Na primeira, o disco foi posto a girar em rotação de 562 rpm, sendo que o aumento da velocidade de rotação foi acompanhado com uso do monitor gráfico do software Compendex, e apenas quando foi estabilizada a rotação teve início a próxima etapa. A esfera foi então assentada ao disco suavemente no raio de 0,017 m, evitando-se o impacto; nesta segunda etapa a velocidade relativa entre o disco e a esfera estacionária foi de 1 m/s, e então a esfera deslizou sobre o disco sob o fluxo contínuo do fluido e carga normal de 53,17 N. Na terceira etapa, a finalização do ensaio foi realizada com o disco ainda em rotação da seguinte maneira: foi retirado o peso-morto (carga normal); a esfera foi suspensa, desfazendo assim o contato com o disco e finalmente cessando a rotação. Por último, a bomba peristáltica foi desligada e cessada a aquisição de dados. O critério para finalização dos ensaios, terceira etapa, foi de 10 minutos em regime de ultra-baixo coeficiente de atrito.

Os códigos utilizados para apresentação dos resultados são apresentados na Tabela 3.2. Em todos os ensaios foram mantidas as variáveis velocidade de deslizamento, carga aplicada, materiais do disco e do pino e configuração dos ensaios.

Tabela 3.2 – Códigos utilizados na apresentação dos resultados dos ensaios.

Códigos utilizados	Condições de ensaios
LRH <sub>2</sub> O	Rugosidade disco (10 ± 3) nm rms sob água deionizada
HRH <sub>2</sub> O	Rugosidade disco (350 ± 20) nm rms sob água deionizada
LRSiO <sub>2</sub> (pH 8,5)	Rugosidade disco (10 ± 3) nm rms sob hidrosol com pH 8,5
HRSiO <sub>2</sub> (pH 8,5)	Rugosidade disco (350 ± 20) nm rms sob hidrosol com pH 8,5

### 3.5.8 Caracterização dos materiais ensaiados

Após os ensaios tribológicos foram realizadas as seguintes caracterizações:

#### 3.5.8.1 Determinação do diâmetro das calotas geradas pelo desgaste

A observação e a medição do diâmetro da calota gerada pelo desgaste na esfera de nitreto de silício foram realizados com uso de microscópio óptico Leica e do analisador de imagens QWin Standard versão 2.2. O diâmetro medido foi utilizado para o cálculo da perda volumétrica e da pressão média aparente final.

#### 3.5.8.2 Observação das pistas nos discos desgastados

As superfícies dos discos de alumina após os ensaios foram observadas com uso de microscópio óptico Leica e do analisador de imagens QWin Standard versão 2.2.

#### 3.5.8.3 Observação das calotas em microscópio de força atômica

As calotas de desgaste nas esferas de nitreto de silício foram observadas em microscópio de força atômica, AFM, de fabricação Shimadzu, modelo SPM 9500 utilizando pontas de nitreto de silício. As imagens foram coletadas no modo contato e dinâmico e em cada amostra 4 regiões foram analisadas.

#### 3.5.8.4 Obtenção do perfil da topografia e dos parâmetros de rugosidade

As obtenções dos perfis das topografias, nas superfícies desgastadas dos discos de alumina e das calotas nas esferas de nitreto de silício, foram feitas com uso de perfilometro de contato Kosaka, modelo Surfcoorder – 1700 $\alpha$  sem qualquer filtro nos dados,

## MATERIAIS E MÉTODOS

portanto, foram adquiridos dados brutos do deslocamento vertical do *stylus* sobre a superfície. Para a determinação do parâmetro de rugosidade rms foi utilizado o *software* do equipamento, configurado para efetuar os cálculos na norma ISO 4287/1.

## 3.5.8.5 Cálculo da perda volumétrica das cerâmicas

Com os valores dos diâmetros das calotas geradas pelo desgaste nas esferas de nitreto de silício a perda volumétrica das esferas foi calculada de acordo com a norma ASTM G 99. Portanto, foi utilizada a eq. 14.

$$V_w = (\pi h/6).(3d^2/4 + h^2), \quad (14)$$

onde:

$$h = r - (r^2 - d^2/4)^{1/2}$$

d = diâmetro da calota

r = raio da esfera

Para a determinação do desgaste dos discos de alumina desenvolveu-se o seguinte procedimento. São obtidos na direção radial oito perfis de topografia das pistas em regiões diferentes do disco, sem qualquer filtragem nos dados. Cada perfil de topografia é plotado e uma figura em alta resolução é criada. Nesta figura, a região do sulco da pista é destacada com cor vermelha, e nela é também destacada na cor azul uma área conhecida, baseada nas coordenadas do gráfico. Esta área é necessária para estabelecer a relação entre uma área conhecida e a quantidade de pixels contidos nela. Para minimizar o erro na determinação da área, deve-se estabelecer esta relação numa área aproximadamente de mesmo tamanho da seção de corte a ser determinada. Feita a calibração de área/pixels deve-se utilizar uma ferramenta apropriada, em um editor de imagens, para contar os pixels contidos no sulco. Com o uso da relação conhecida área/pixel é finalmente calculada a seção de corte da pista, S. A perda volumétrica média dos discos,  $V_w$ , é calculada segundo a eq.15.

$$V_w = 2\pi R[(S_1+S_2+\dots+S_8)/8] \quad (15)$$

onde, R é o raio da pista de deslizamento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 25 é apresentado um exemplo de uma figura utilizada no procedimento descrito. A pista apresentada na Figura 25 foi produzida na condição de  $\text{LRSiO}_2$ .

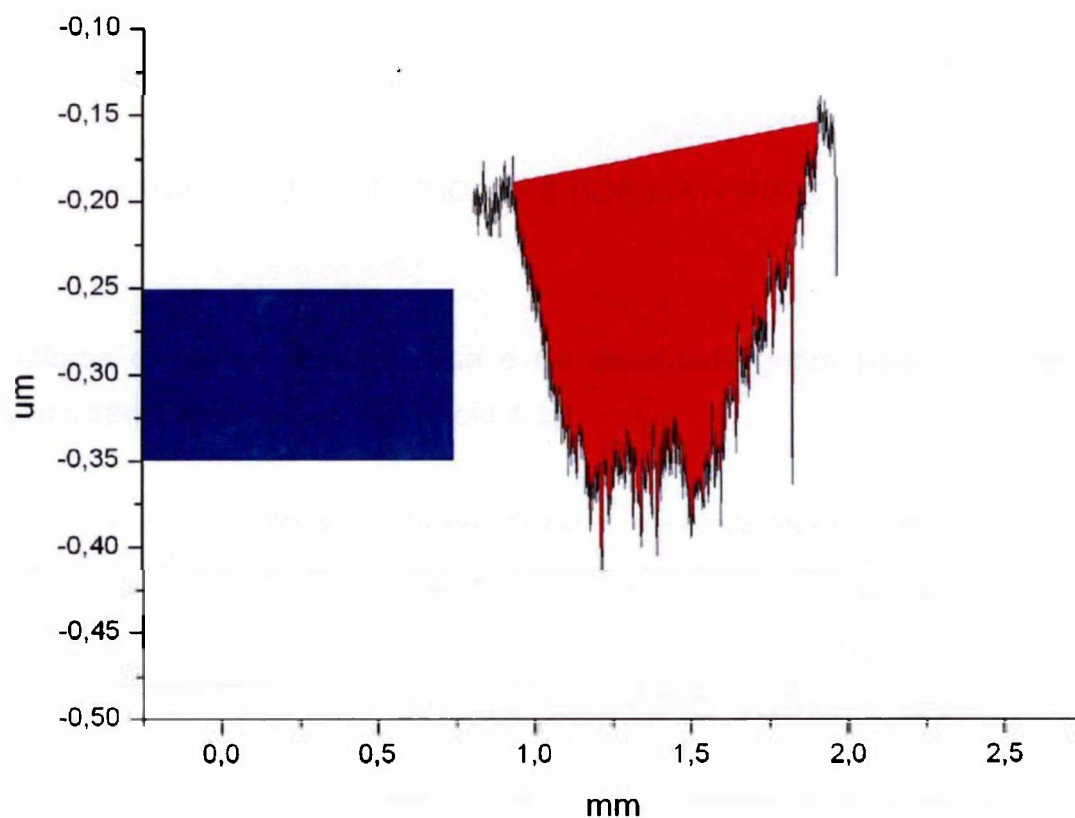


Figura 25 – Gráfico utilizado na determinação da área da seção de corte da pista produzida no disco de alumina. Seção de corte de pista foi produzida na condição  $\text{LRSiO}_2$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados.

### 4.1 DETERMINAÇÃO DAS DENSIDADES DOS MATERIAIS

Os valores do diâmetro, da massa e da densidade geométrica das esferas de nitreto de silício são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores do diâmetro, da massa e da densidade geométrica das esferas de nitreto de silício.

Material	Diâmetro (mm)	Massa (g)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	11,111 ± 0,001	2,330 ± 0,001	3,26 ± 0,01

Os resultados para densidade aparente obtidos pelo método de Arquimedes são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores obtidos de densidade aparente da alumina e do nitreto de silício.

Material	Densidade aparente g.cm <sup>-3</sup> ± $\sigma$
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,26 ± 0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,96 ± 0,01

Comparando os dois resultados para o nitreto de silício nota-se que a regularidade do diâmetro das esferas possibilitou precisão no resultado do cálculo da densidade, aproximando o valor da densidade geométrica ao da densidade aparente determinada pelo método de Arquimedes.

A densidade aparente da alumina, determinada pelo método de Arquimedes, de  $3,96 \text{ g.cm}^{-3}$  corresponde a 99,5 % da densidade teórica da alumina que é  $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$  (DÖRRE e HÜBNER, 1984). Este valor de densidade permite concluir que o processo de densificação dos discos foi satisfatório, e atende o objetivo de produzir discos de alumina com elevada densidade.

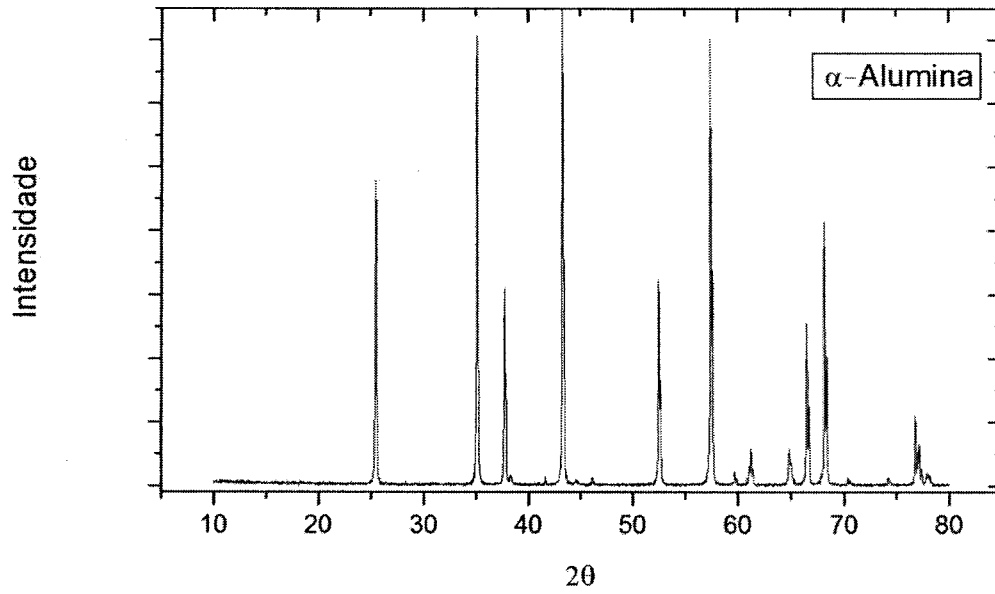
Como a composição das esferas de nitreto de silício não é conhecida e a gama de aditivos de sinterização que podem ter sido utilizados é elevada, a porcentagem da densidade teórica, porosidade zero, não pôde ser determinada. No entanto, ao processo de fabricação de esferas em geral determina corpos cerâmicos de elevada densidade.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

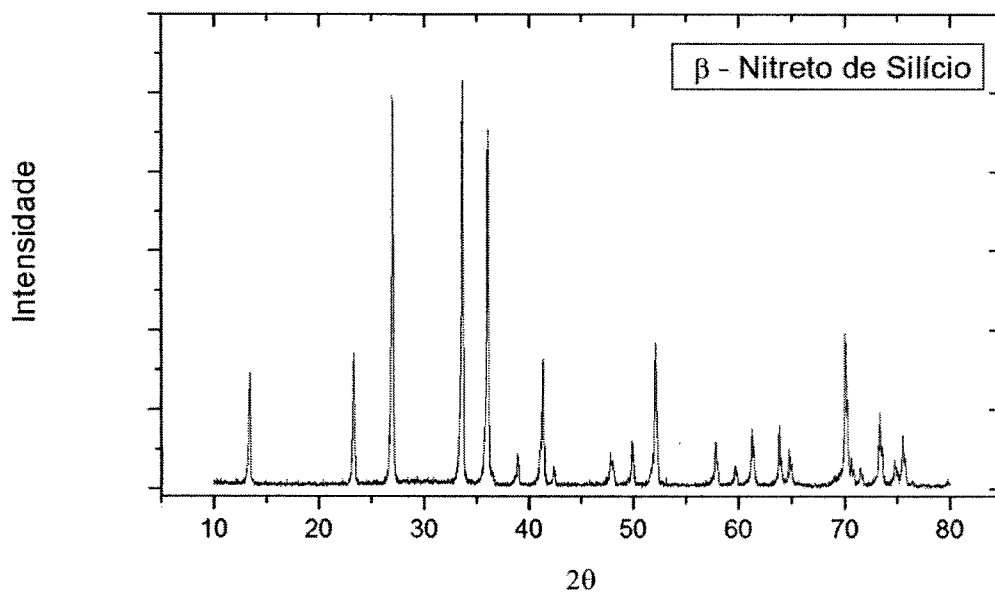
A seguir são apresentados os resultados obtidos na caracterização da alumina e nitreto de silício.

### 4.2.1 Determinação das fases por Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X para os discos de alumina e para as esferas de nitreto de silício são apresentados na Figura 26.



(a)



(b)

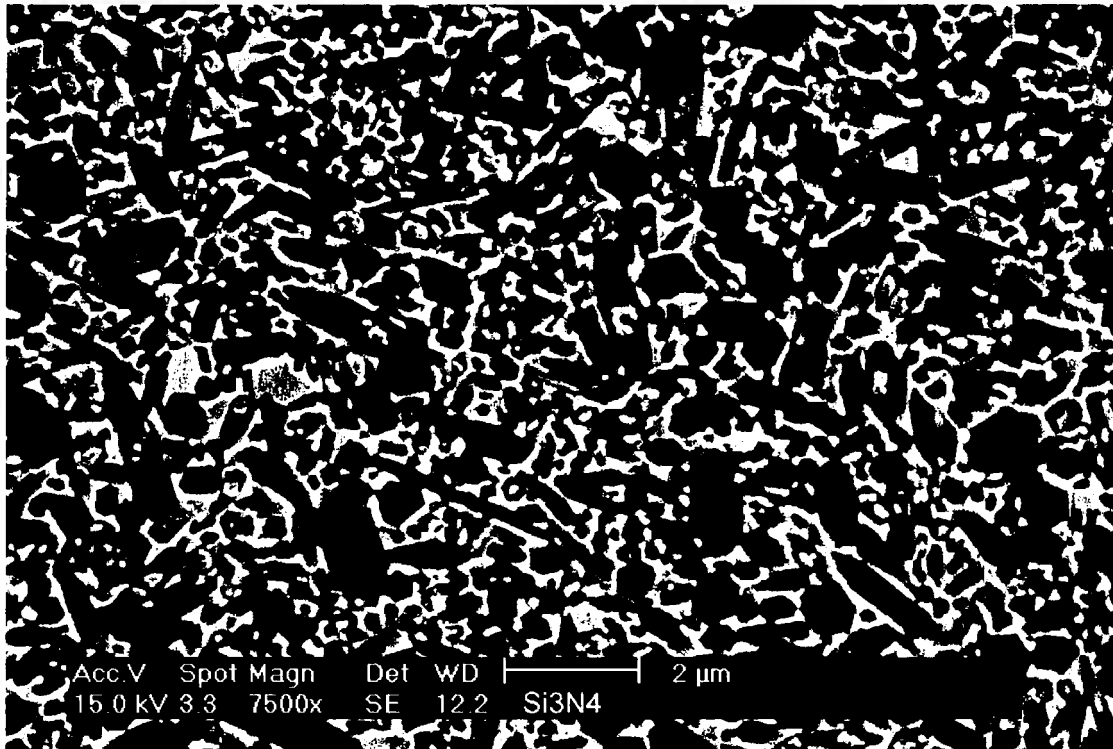
Figura 26 – Difratoogramas de raios X; (a) alumina e (b) nitreto de silício.

Foram identificadas apenas raias da alumina-alfa confirmando a elevada pureza do pó utilizado para confecção dos discos. No caso do nitreto de silício também foram identificadas apenas raias do beta nitreto de silício.

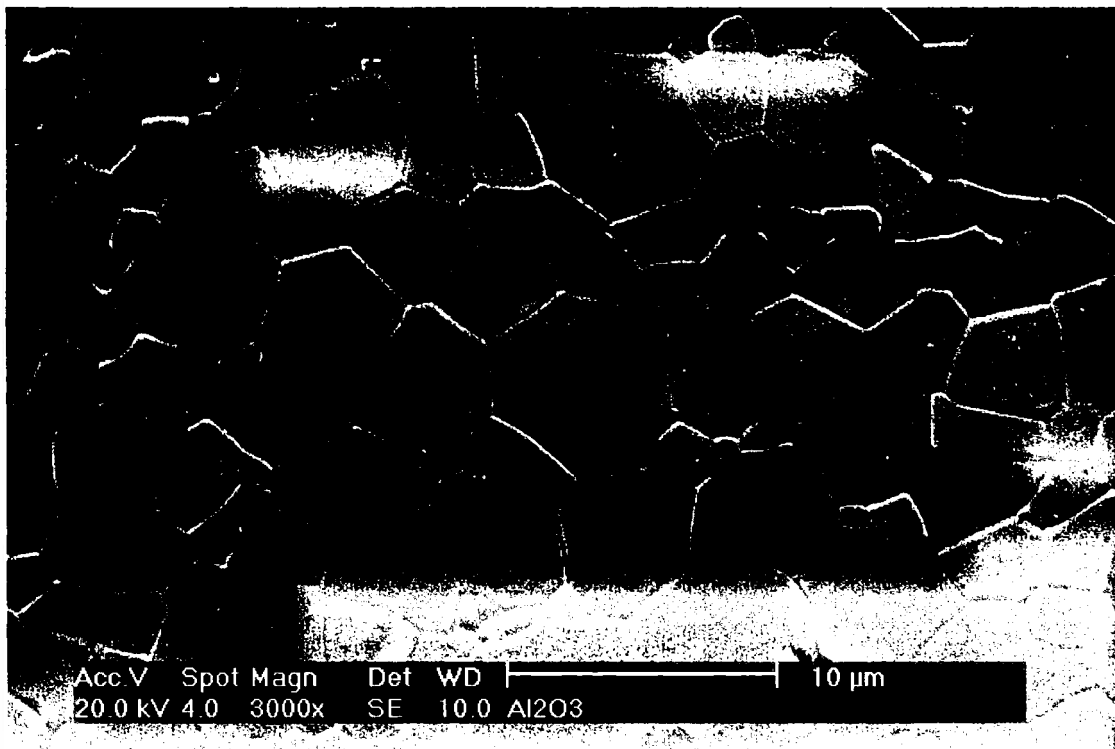
#### 4.2.2 Ceramografia

A superfície da esfera de nitreto de silício atacada sob plasma de hexafluoreto de enxofre possibilitou a observação, com uso de MEV, da microestrutura do nitreto de silício, apresentada na Figura 27a. Nela é possível observar os grãos alongados de beta-nitreto de silício responsáveis pelo reforço in-situ característico desta cerâmica covalente. A microestrutura de grãos refinados, isto é sub-micrométricos, não apresenta porosidade e orientação preferencial de crescimento evidenciando uma microestrutura isotrópica. Na micrografia, a fase clara, muitas vezes chamada de fase vítrea, é formada pelos aditivos utilizados na sinterização de fase líquida e pode estar parcialmente cristalizada.

Obtida após ataque térmico ao ar, a micrografia da seção transversal da alumina apresenta uma microestrutura com grãos de tamanho regulares evidenciando homogeneidade, Figura 27b. Podem ser observados alguns poucos poros residuais que são comuns em alumina-alfa. O fato da microestrutura não apresentar grãos crescidos exageradamente, normalmente observados no óxido de alumínio puro sinterizado, indica o efetivo efeito da adição do MgO como aditivo de sinterização de estado sólido desta cerâmica iônica.



(a)



(b)

Figura 27 – Micrografias obtidas com uso de MEV; (a) nitreto de silício e (b) alumina.

### 4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

#### 4.3.1 Módulo de Elasticidade

Os valores das diagonais das impressões Vickers, executadas em durômetro instrumentado, e o módulo de elasticidade calculado são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores das diagonais das impressões Vickers e os módulos de elasticidade da alumina e do nitreto de silício.

	Diagonal ( $\mu\text{m}$ )	Módulo de elasticidade ( GPa )
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,0 $\pm$ 0,1	403 $\pm$ 13
<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	10,5 $\pm$ 0,1	316 $\pm$ 8

O valor do módulo de elasticidade da alumina pode variar em uma extensa faixa de valores, segundo dados compilados por Shackelford e Alexander (2001) em temperatura ambiente de 344 a 408 GPa.

Segundo Green (1998), a alumina- alfa densa apresenta valor de 402 GPa para o módulo de Young. Portanto, o valor obtido neste estudo está na faixa dos valores da literatura.

O módulo de elasticidade para o nitreto de silício também varia em uma extensa faixa dependendo muito do método de sinterização (GENOVA, 2003; SHACKELFORD e ALEXANDER, 2001). O módulo de elasticidade para o nitreto de silício prensado a quente, que deve ser o método de obtenção da esfera estudada, pode variar de 250 a 325 GPa (SHACKELFORD e ALEXANDER, 2001). Portanto, o valor do módulo de elasticidade obtido neste trabalho para as esferas de nitreto de silício também está coerente com a literatura.

## 4.3.2 Dureza

Na tabela 4.4 são apresentados os valores de dureza calculados e as respectivas cargas aplicadas nas faixas de micro e macro dureza.

Tabela 4.4 – Valores de dureza da alumina e do nitreto de silício

Carga Aplicada	Dureza Vickers ( GPa )	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
1 N	18,5 ± 0,5	16,9 ± 0,2
49 N	16,1 ± 0,4	15,0 ± 0,1
98 N	16,3 ± 0,4	14,6 ± 0,2
294 N	16,2 ± 0,3	14,6 ± 0,1

Segundo dados compilados por McColm (1990) a alumina-alfa monocristalina apresenta dureza em torno de 23 GPa e a policristalina prensada a quente de 19 a 23 GPa. No entanto, utilizando o mesmo pó utilizado neste trabalho como matéria prima para produção de corpos sinterizados, Yoshimura *et al.* (2005) estimaram o valor de  $19,8 \pm 1,4$  GPa para corpos-de-prova com porosidade zero, sob carga aplicada de 9,8 N. Os discos produzidos neste trabalho apresentaram reduzida quantidade de porosidade, 0,5 %, e os valores obtidos de dureza da alumina estão próximos aos da literatura.

A faixa de valores de dureza obtidos por Genova (2003), onde o nitreto de silício foi estudado numa extensa faixa de condições de sinterização – temperaturas e tempos de patamares - e de aditivos - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NbC – e em várias concentrações foi de 13 a 16 GPa sob a carga de 196 N. Portanto, os valores de dureza do nitreto de silício estão dentro da faixa esperada.

A relação  $H_{\text{alumina}}/H_{\text{nitreto de silício}}$  situa-se entre 1,12 e 1,077 dependendo dos valores de carga aplicada. Em sistemas tribológicos metálicos esses valores indicariam que o par tribológico estaria entre regime moderado e severo de desgaste abrasivo; tanto a seco (HUTCHINGS, 1992) quanto lubrificado (dos SANTOS, 2005).

Em pares cerâmicos à seco, pequenas variações de relação de dureza, como nas faixas obtidas neste trabalho, provocam variações de grande ordem na taxa relativa de desgaste. Por exemplo, a variação de 1,0 para 1,2 de  $H_a/H_b$  leva a variações de  $5 \times 10^{-4}$

para  $5 \times 10^{-2}$  na taxa relativa de desgaste, ou seja, o nitreto de silício pode ser desgastado pela alumina em que pese a relativa pequena diferença de dureza (MOORE, 1978 apud HUTCHINGS, 1992).

#### 4.3.3 Tenacidade à fratura

Os resultados das medidas de tenacidade à fratura obtidas pela técnica de impressão Vickers, IF, são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores obtidos para tenacidade à fratura e as respectivas cargas aplicadas.

	Carga aplicada ( N )	$K_{Ic}$ ( MPa m <sup>1/2</sup> )
$Al_2O_3$	98	$3,5 \pm 0,2$
$Si_3N_4$	294	$5,9 \pm 0,2$

Na Figura 28 é apresentada uma impressão típica obtidas para medida da tenacidade à fratura.

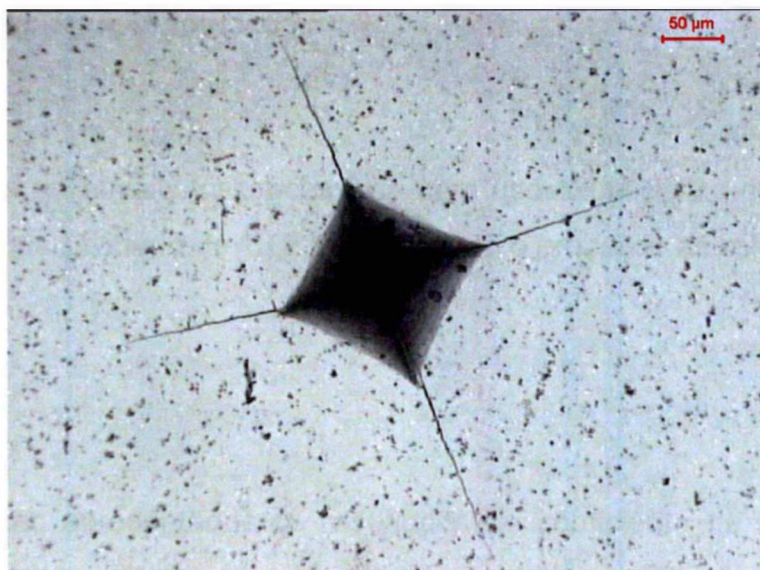


Figura 28 – Micrografia obtida por MO de uma típica impressão Vickers executada com objetivo de medir a tenacidade à fratura, nitreto e silício.

Os valores obtidos para a alumina estão coerentes aos apresentados pela literatura 3,5 a 4 MPa.m<sup>1/2</sup> (McCOLM, 1990).

Devido à grande variedade de composições e métodos de sinterização que determinam diferentes propriedades mecânicas, a tenacidade à fratura pode variar numa extensa faixa de valores. Em recente trabalho Miyazaki *et al.* (2007), investigaram a tenacidade à fratura do nitreto de silício com diferentes microestruturas pelo método IF, a tenacidade à fratura variou na faixa de 4,5 a 8,3 MPa.m<sup>1/2</sup> para microestruturas com razão de aspecto dos grãos de nitreto de silício entre 4,1 a 5,5. Portanto, os valores obtidos neste trabalho estão na faixa de valores de tenacidade à fratura da literatura.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

Neste tópico são apresentados os resultados dos ensaios tribológicos realizados entre os pares alumina e nitreto de silício sob deslizamento em água deionizada e em hidrosol sob pH 8,5.

##### 4.4.1 Deslizamento sob água deionizada

A água utilizada no ensaio foi processada com uso de Millipore milli-Q system, e apresentou o valor de resistividade de 18,2 MΩ.cm, após o processo de retirada de íons.

###### 4.4.1.1 Atrito

Na Figura 29 são apresentados os resultados de coeficiente de atrito de quatro ensaios de deslizamento do par alumina-nitreto de silício efetuadas nas mesmas condições.

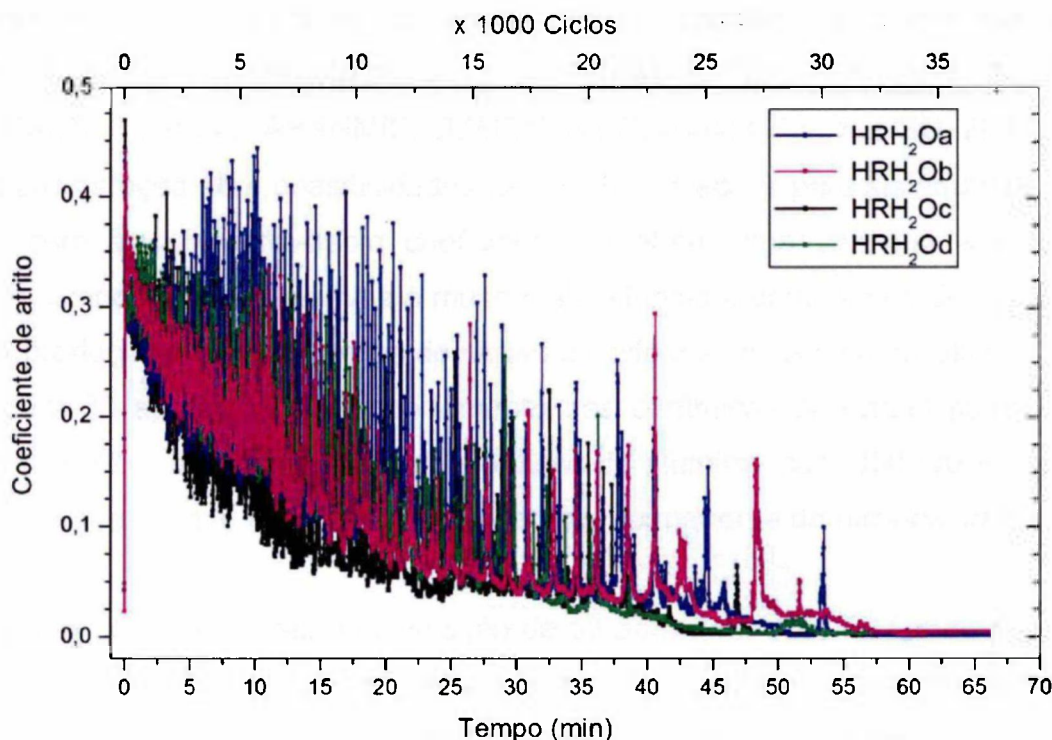


Figura 29 – Curvas de coeficiente de atrito entre esfera polida de nitreto de silício e disco de alumina com rugosidade  $0,35 \mu\text{m rms}$ , sob água pura.

As quatro curvas apresentam características semelhantes, pois todas apresentam nos primeiros segundos de ensaio um aumento pronunciado do coeficiente de atrito, seguido de um período transitório no qual o coeficiente de atrito apresenta oscilações com gradual diminuição da amplitude ao longo do tempo e, finalizando, um período no qual o coeficiente de atrito é estável e muito baixo, na faixa de  $0,004 \pm 0,002$ . Nota-se também reprodutibilidade dos resultados de atrito em função do tempo, o que permite concluir que o tribômetro apresenta robustez nestas condições de ensaios e também que a montagem experimental apresenta estabilidade.

O propósito da apresentação dos pontos na Figura 29 é de exibir a taxa de aquisição ao longo dos experimentos e demonstrar sua capacidade de registrar a ocorrência de fenômenos de curta duração como os registrados com os picos durante o regime transitório ou de *running-in*, e os picos no regime permanente ou de ultra-baixo coeficiente de atrito.

Não existem na literatura relatos do comportamento do coeficiente de atrito durante o deslizamento dos pares dissimilares alumina/nitreto de silício e nem da ocorrência de coeficiente de atrito na faixa de 0,002 a 0,006, como os registrados na Figura 29. Os registros da literatura para coeficiente de atrito nesta faixa de magnitude durante o

deslizamento de corpos cerâmicos sob água, apenas reportam sua ocorrência durante ensaios de nitreto de silício/nitreto de silício (TOMIZAWA, FISCHER, 1978; XU, KATO, 2000; ANDERSSON, 1992; JAHANMIR, OZMEN, IVES, 2004; GATES, HSU, 2004).

Esta constatação abre possibilidades de novas aplicações para sistemas cerâmicos lubrificados com água e ultra-baixo coeficiente de atrito, 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.

A Figura 30 apresenta o comportamento das cerâmicas sob água pura. Nela se comparam os efeitos da rugosidade RMS do disco de alumina, com 350 nm e 10 nm, no tempo necessário para que cada par atinja o regime permanente de ultra-baixo coeficiente de atrito.

Na Figura 30, observa-se: a diminuição de 53 para 6 minutos no tempo de duração do período transitório; a elevação do valor máximo do coeficiente de atrito no início do ensaio e variações abruptas no coeficiente de atrito durante o regime permanente na condição LRH<sub>2</sub>O em relação a HRH<sub>2</sub>O. No entanto, esta variação na rugosidade inicial do disco de alumina não inibiu a ocorrência e nem alterou a magnitude do ultra-baixo coeficiente de atrito.

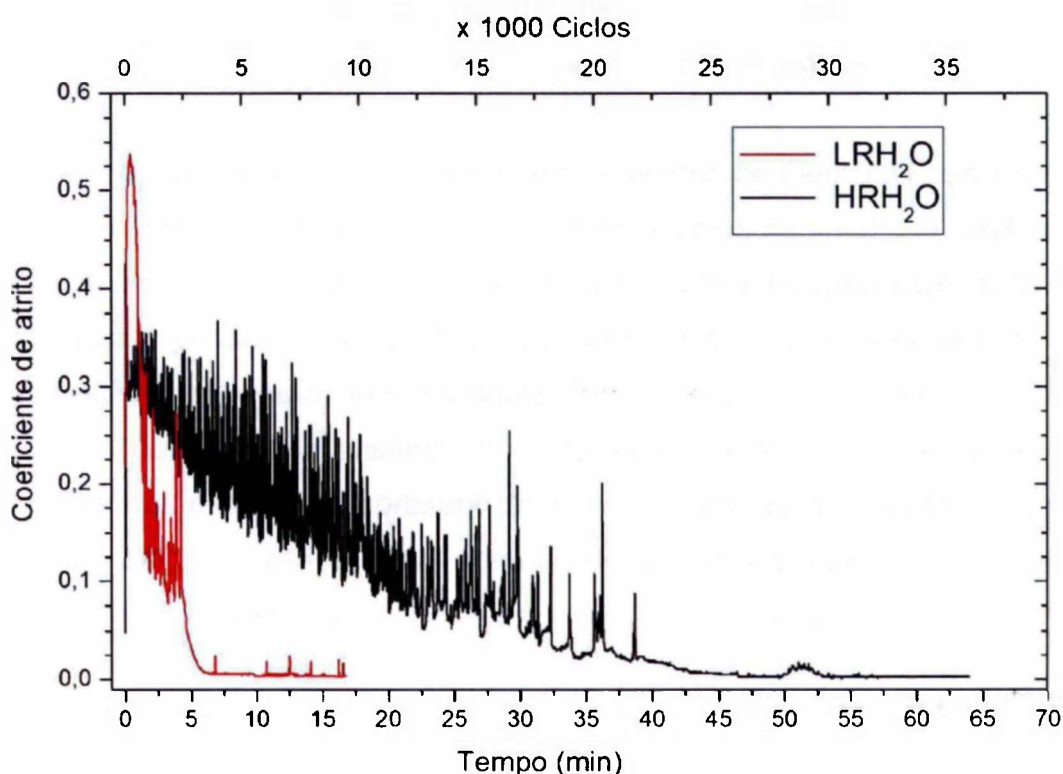


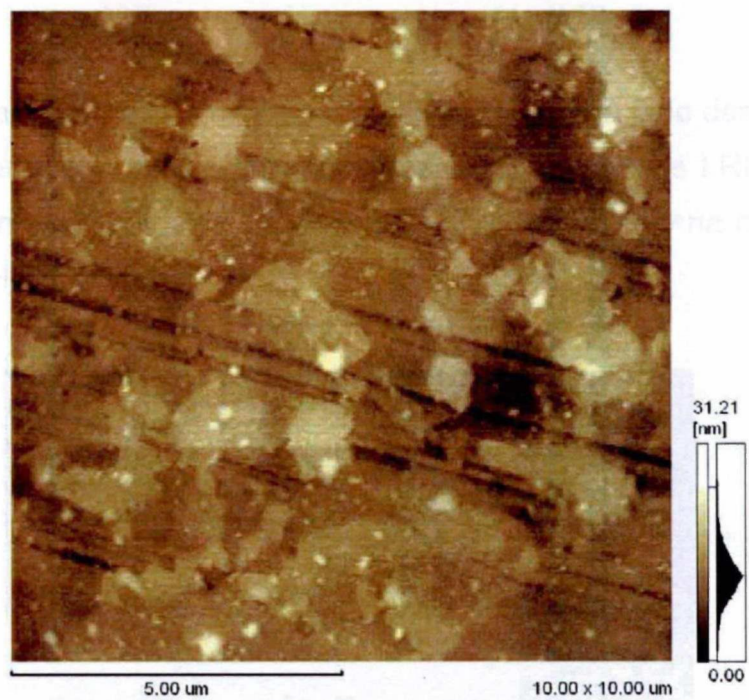
Figura 30 – Comportamento típico do coeficiente de atrito durante ensaios sob água pura, para disco de alumina de baixa rugosidade, LRH<sub>2</sub>O, e alta rugosidade, HRH<sub>2</sub>O.

Em relação aos picos no coeficiente de atrito observados tanto no *running-in* quanto no regime permanente na Figura 30, Jahanmir *et al.*, (2004) os atribui a um fenômeno semelhante ao *scuffing*. Este fenômeno ocorre quando há quebra do filme lubrificante durante o deslizamento lubrificado entre metais, e ocasiona a adesão ou soldagem localizada produzindo defeitos na superfície dos materiais. Sua ocorrência é caracterizada pela formação de traços paralelos de sulcos – *striations* - na superfície desgastada de metais (JAHANMIR *et al.*, 2004).

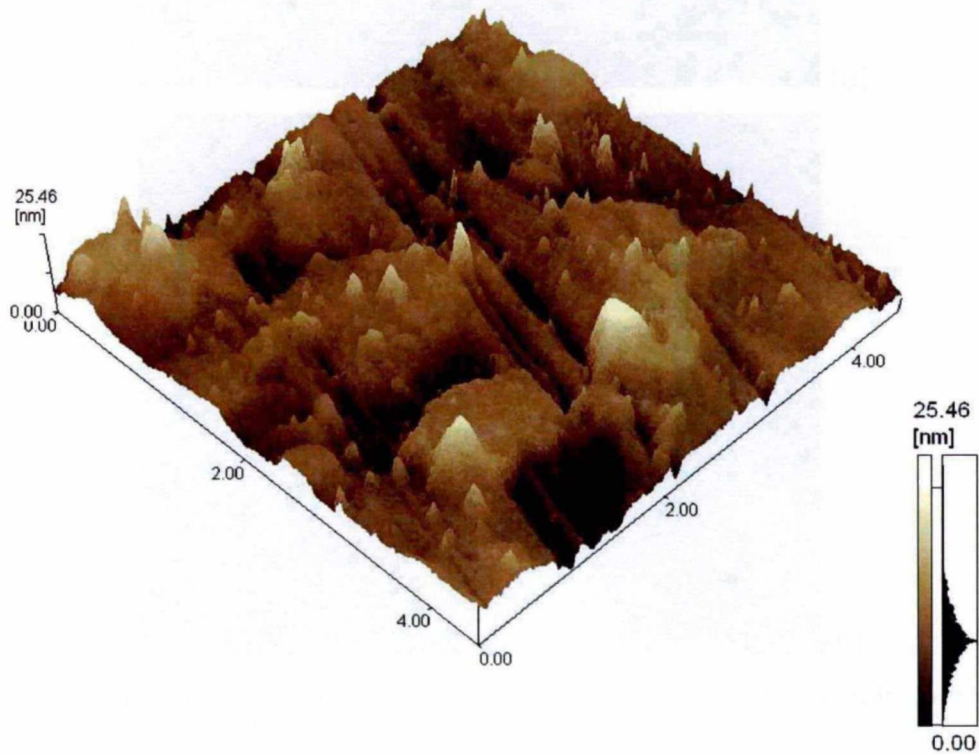
Entretanto em sistemas cerâmicos não se espera que a adesão seja um fenômeno importante acarretando estas elevações abruptas na força tangencial. Nelas a fratura e/ou o sulcamento do componente mais mole do par podem ser os responsáveis pelas oscilações da força tangencial tanto no *running-in* quanto no regime permanente.

Na Figura 31 é apresentada a superfície da esfera de nitreto de silício após o ensaio na condição LRH<sub>2</sub>O observada em microscópio de força atômica, MFA. A Figura 31a apresenta uma área de 100  $\mu\text{m}^2$  contendo vários sulcos alguns em extensão maiores que 10  $\mu\text{m}$ . Sulcos descontínuos com aproximadamente 200 nm de largura e 5 nm de profundidade são observados na Figura 31b, que apresenta uma área de 4,5  $\mu\text{m}$  x 4,5  $\mu\text{m}$ . Na Figura 31b, observa-se algumas regiões planas com geometria aparentemente hexagonal semelhantes a seção de corte do grão de nitreto de silício, visto de topo, com diâmetro de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , em concordância com a análise microestrutural do material, Fig. 27a.

A presença de sulcos paralelos como os apresentados na Figura 31 nas superfícies desgastadas das esferas de nitreto de silício, após os ensaios na condição LRH<sub>2</sub>O, pode indicar dano causado quando ocorre a quebra de filme lubrificante. Uma explicação para a ocorrência dos sulcos paralelos com profundidade entre 4 e 6 nm, observados na Figura 31b, é a penetração das asperezas mais duras da alumina, como discutido no item de dureza, IV.3.2. Por outro lado, a ausência de fraturas na superfície do nitreto de silício, evidencia o comportamento dúctil apresentado pelas cerâmicas na escala nanométrica (FATHIMA *et al.*, 2003) e isto reforça a sugestão de que o corte é o mecanismo responsável pela variação da força tangencial observada na Figura 29.



(a)



(b)

Figura 31 – Topografia da superfície desgastada da esfera de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  obtida em microscópio de força atômica, MFA. Topo, a, e ampliação de detalhe, b.

## 4.4.1.2 Desgaste

Na Figura 32 é apresentada a micrografia da calota gerada pelo desgaste na esfera de nitreto de silício durante o ensaio sob água pura, nas condições LRH<sub>2</sub>O e HRH<sub>2</sub>O. Nela pode-se notar o menor desgaste da esfera de nitreto de silício na condição LRH<sub>2</sub>O em comparação a HRH<sub>2</sub>O.

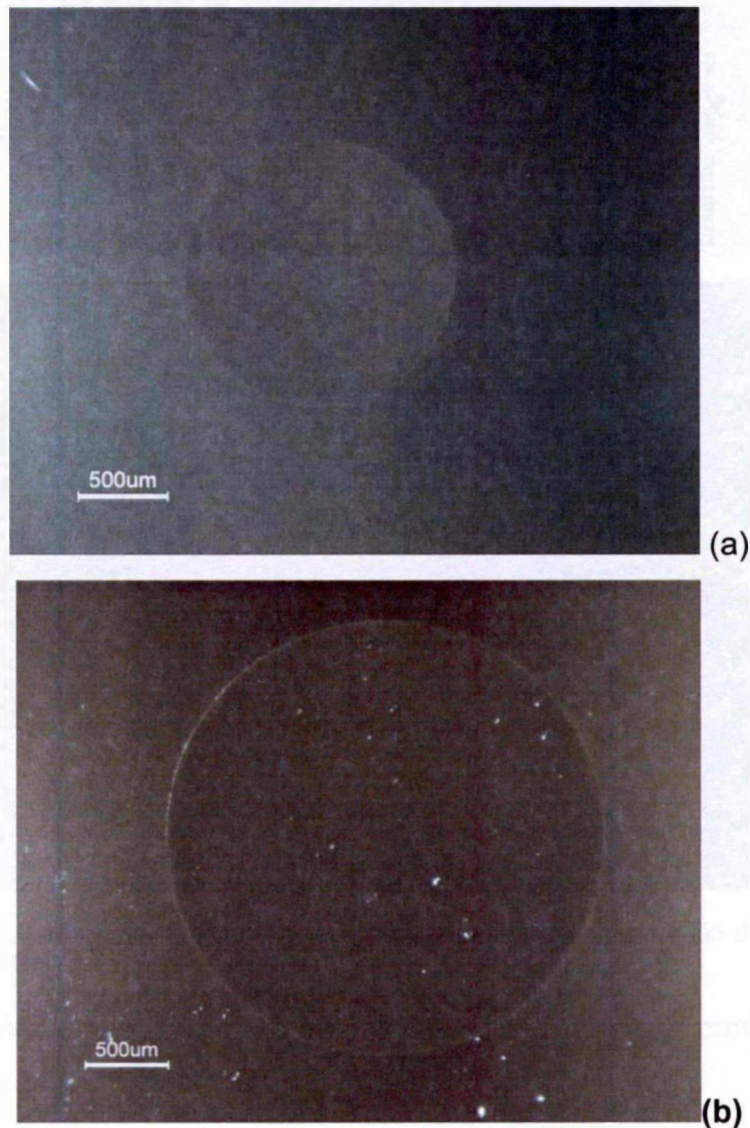


Figura 32 – Calota gerada pelo desgaste na esfera de nitreto de silício durante ensaio de deslizamento sob água pura, nas condições LRH<sub>2</sub>O, (a) e HRH<sub>2</sub>O, (b).

Na Figura 33 é apresentada a micrografia obtida por MO da pista de desgaste gerada no disco de alumina. A maior pista de desgaste no disco de alumina na condição HRH<sub>2</sub>O apresenta uma variação de dano, maior no centro da pista e menor nas bordas. Este efeito é menos evidente na pista produzida na condição LRH<sub>2</sub>O.

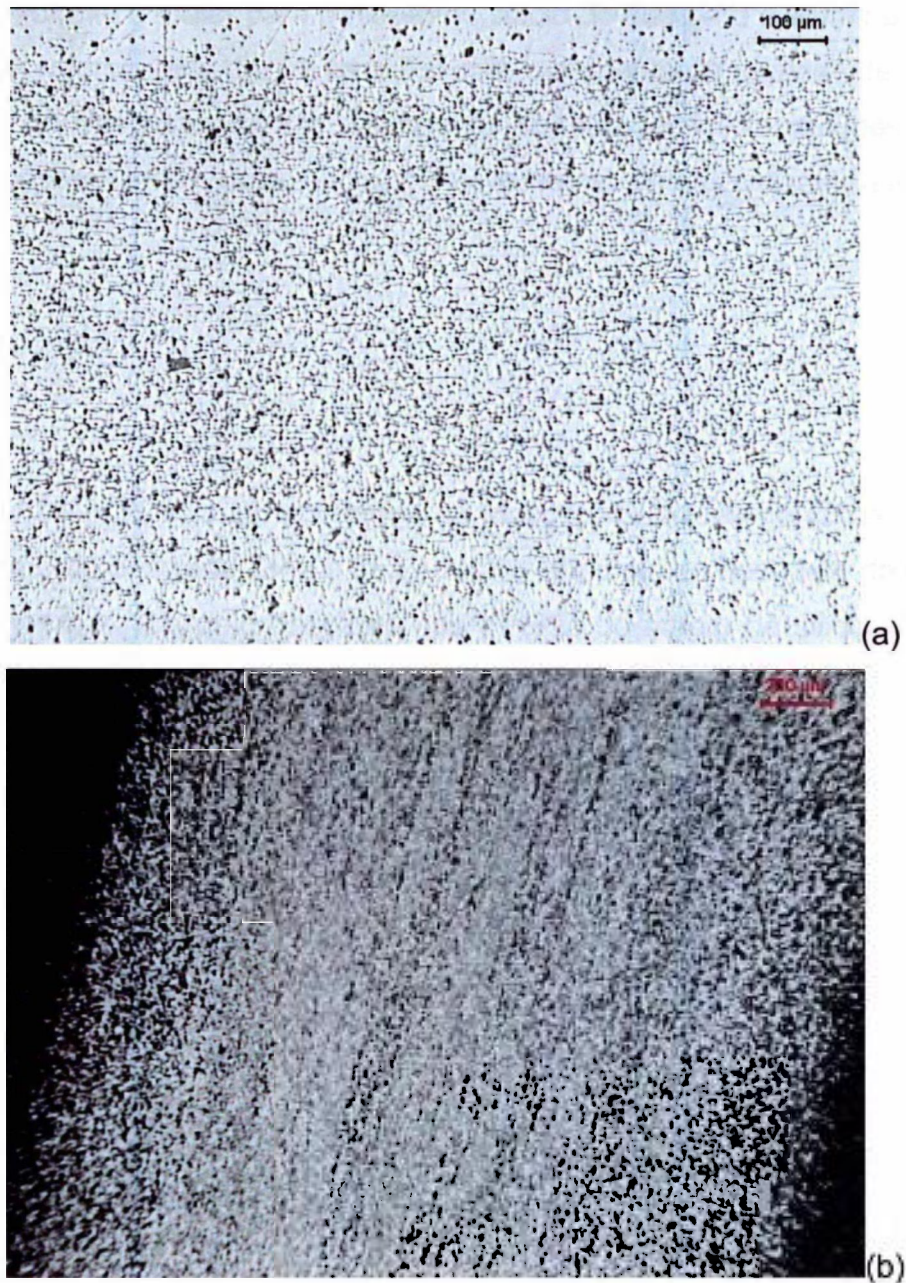


Figura 33 – Pista gerada pelo desgaste no disco de alumina durante ensaio de deslizamento sob água pura, nas condições LRH<sub>2</sub>O, (a) e HRH<sub>2</sub>O, (b).

A perda volumétrica calculada para as esferas e os discos nas condições HRH<sub>2</sub>O e LRH<sub>2</sub>O são apresentadas na Tabela IV.6.

Tabela 4.6 – Perda volumétrica calculada pra as esferas de nitreto de silício e os discos de alumina.

Condição de ensaio	Perda volumétrica calculada ( 10 <sup>-2</sup> mm <sup>3</sup> )	
	esfera	disco
LRH <sub>2</sub> O	4,8 ± 0,4	2,6 ± 0,1
HRH <sub>2</sub> O	42 ± 8	8,7 ± 0,2

A perda de volume é maior para o nitreto de silício do que para a alumina. A relação entre as perdas de volume salta de 1,8 para 4,8 com o aumento da rugosidade mostrando que a severidade do desgaste, devido à diferença de dureza, foi intensamente afetada pelo tamanho da aspereza mais dura, ou seja, pelo aumento da rugosidade da alumina.

#### 4.4.1.3 Topografia

Nas Figuras 34 e 35 são apresentadas as topografias típicas do disco de alumina com a pista gerada pelo desgaste (34a e 35a), detalhe da pista de desgaste do disco (34b e 35b) e das calotas geradas pelo desgaste nas esferas de nitreto de silício (34c e 35c) nas condições HRH<sub>2</sub>O e LRH<sub>2</sub>O, respectivamente.

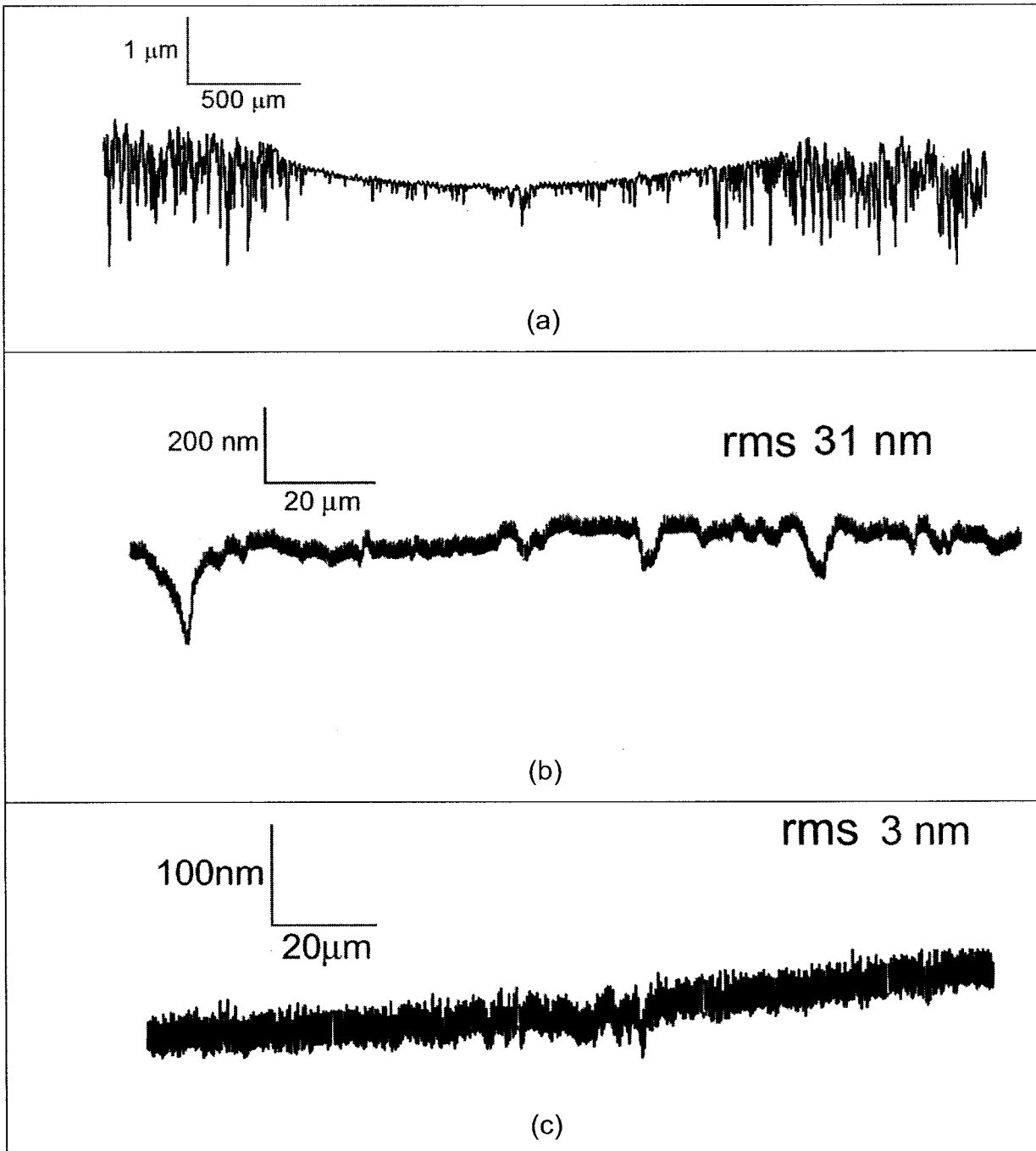


Figura 34 – Topografias típicas das superfícies do disco com a pista, a, perfil dentro da pista, b, e dentro da calota, c, geradas após ensaios HRH<sub>2</sub>O.

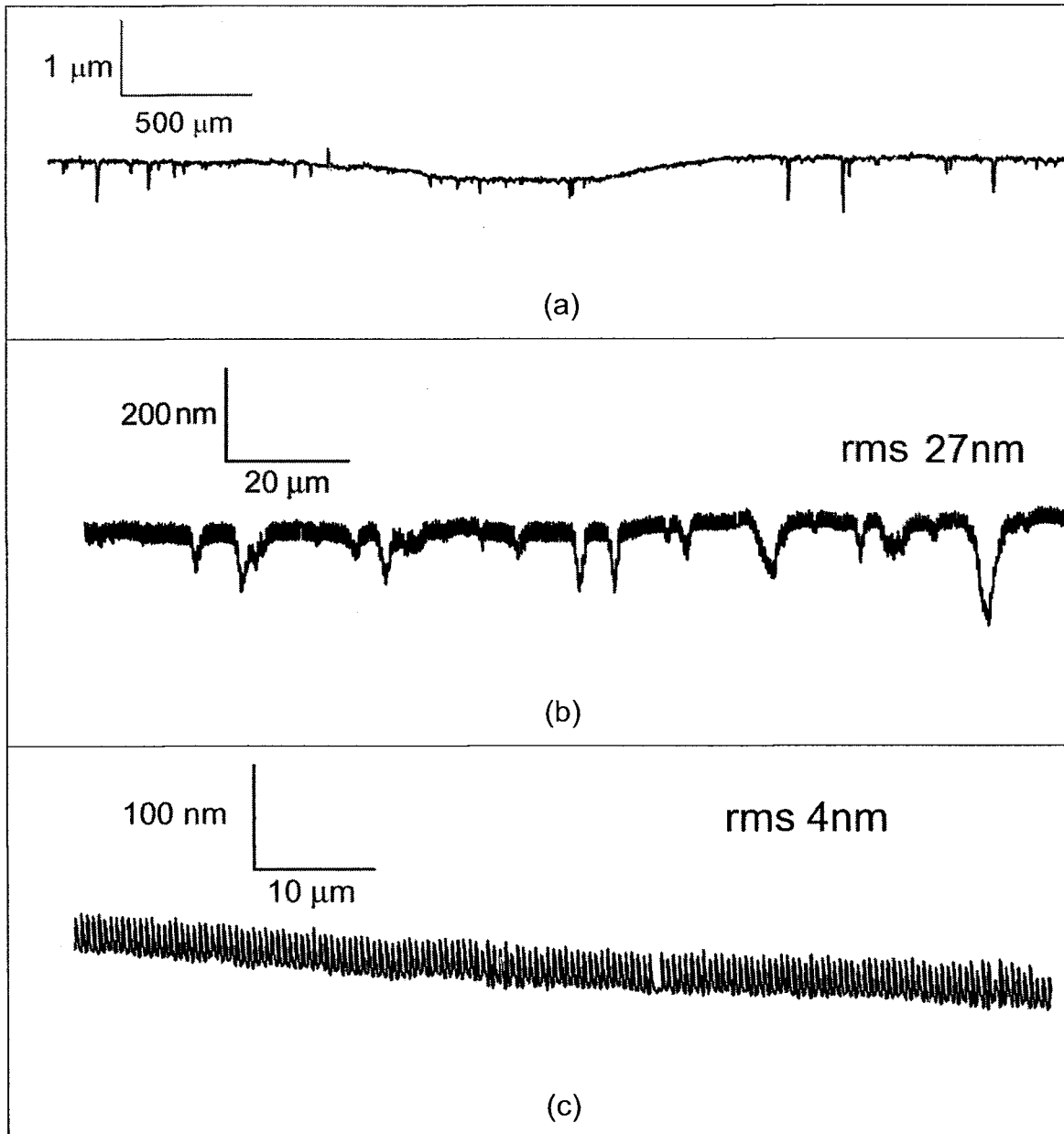


Figura 35 – Topografias típicas das superfícies do disco com a pista, a, detalhe da pista, b, e calota, c, geradas após ensaios LRH<sub>2</sub>O.

Na Figura 34a fora da região de desgaste nota-se picos e vales oscilando numa amplitude de até 1,5 μm. Na região de desgaste ocorre acentuada redução desta amplitude e na frequência destas oscilações, ou seja, ocorre polimento. Nota-se também na Figura 34a, o desaparecimento dos sulcos na região da pista de desgaste indicando o entupimento dos vales mais profundos nesta região por resíduos de desgaste. Na Figura 34b observa-se que o desgaste promoveu alisamento dos picos. Pode-se considerar que novos picos de rugosidade foram formados e que alguns dos vales que delimitavam os antigos picos permaneceram e agora são vistos como acidentes que delimitam as oscilações. Portanto, ocorre forte modificação da topografia alterando a condição de alta frequência e de grande amplitude de picos para outra de baixa frequência e de pequena

amplitude de picos. Este comportamento é menos intenso quando comparado a Figura 35a, nela não é possível avaliar grande mudança na topografia entre a região de dentro e fora da pista de desgaste. No entanto, examinando em detalhes a pista e com o valor da rugosidade apresentada na Figura 35b, nota-se que também ocorreu mudança na topografia nesta condição, pois no início apresentava 10 nm rms e após o ensaio 27 nm rms. Portanto, nos discos, independentemente dos valores iniciais de rugosidade, a topografia final progrediu para a mesma condição de topografia e rugosidade.

As topografias das calotas de desgaste, Figuras 34c e 35c, são muito semelhantes quanto a frequência, amplitude dos picos e dos vales e apresentam quase o mesmo valor de RMS. A maior calota gerada na condição HRH<sub>2</sub>O possibilitou a aquisição em um comprimento amostral maior. Portanto, a Figura 34c apresenta o dobro comprimento amostral ao apresentado na Figura 35c que foi de 80 µm. Observando em detalhes a Figura 35c, é possível identificar aproximadamente 22 picos a cada 10 µm, que exibem um comportado padrão de oscilação e tamanho, 1 pico a cada 455 nm com distância de pico a vale de 30 nm.

Os valores das medições de rugosidade RMS nas pistas de desgaste, geradas nos discos de alumina, e nas calotas formadas nas esferas de nitreto de silício são apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores obtidos nas medições de rugosidade Rrms nas pistas e nas calotas formadas pelo desgaste durante ensaio sob água pura.

<b>Condição do ensaio</b>	<b>Pista no disco</b>	<b>Calota na esfera</b>
	<b>Rrms [nm]</b>	<b>Rrms [nm]</b>
<b>LRH<sub>2</sub>O</b>	32 ± 10	5 ± 3
<b>HRH<sub>2</sub>O</b>	33 ± 13	5 ± 3

Como os valores de rugosidades são da ordem de nanômetros e foram obtidos com rugosímetro de contato, foram realizadas medições com MFA para comparação dos resultados.

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados obtidos na mesma amostra com o rugosímetro de contato e com microscópio de força atômica.

Tabela 4.8 – Resultados obtidos com rugosímetro e microscópio de força atômica para o mesmo corpo-de-prova. Onde: Ra= desvio médio aritmético do perfil, Rrms = desvio médio quadrático do perfil, Rz = média aritmética da diferença entre os cinco picos mais altos e os vales mais profundos do perfil, Sa = desvio médio aritmético da área de varredura, Srms = desvio médio quadrático da área de varredura e Sz = média aritmética dos cinco picos mais altos e os vales mais profundos da área de varredura.

	Rugosímetro	AFM
Tamanho da amostra	160 $\mu\text{m}$	100,391 $\mu\text{m}^2$
Parâmetros	Ra = 4 nm	Sa = 3,83 nm
	Rrms = 5 nm	Srms = 5,02 nm
	Rz = 19 nm	Sz = 26,26 nm

Os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.8 obtidos com AFM para o mesmo corpo-de-prova estão compatíveis aos adquiridos com o rugosímetro de contato. Portanto, para a obtenção dos parâmetros e dos perfis das demais superfícies das cerâmicas estudadas neste trabalho é utilizado rugosímetro de contato.

#### 4.4.2 Deslizamento sob hidrosol em pH básico

Para investigar o mecanismo que resulta no ultra-baixo coeficiente de atrito sob água, experimentos foram planejados, pois se conjecturou com base nos estudos da literatura que, com o deslizamento sob hidrosol de sílica progênica em elevado estado de dispersão, o comportamento tribológico dos pares melhoraria. Portanto, a seguinte série de experimentos foi realizada e os resultados são apresentados na seqüência.

A água utilizada nesta série de ensaios foi de mesma procedência a utilizada anteriormente, processada com Millipore milli-Q system, e apresentou o mesmo valor de resistividade de 18,2 M  $\Omega$ .cm. O pH do hidrosol utilizado nos ensaios foi ajustado na faixa de  $8,4 \pm 0,2$ . Neste pH, o potencial Zeta foi calculado a partir da mobilidade eletroforética em 56 mV; o que indicou alta dispersão do colóide.

#### 4.4.2.1 Atrito

Na Figura 36 é apresentado o comportamento típico do coeficiente de atrito durante os ensaios com hidrosol em meio de pH básico e com disco de alumina de RMS 350 nm –  $\text{HRSiO}_2$  (pH 8,5) –, e para comparação é apresentado resultado típico sob água pura com mesmo nível de acabamento nos discos de alumina –  $\text{LRH}_2\text{O}$ . Nota-se que ambos os experimentos apresentam grande oscilação do atrito. No entanto, as faixas de valores destas oscilações são muito diferentes, pois a magnitude média do coeficiente de atrito é menor na condição  $\text{HRSiO}_2$  (pH 8,5) durante todo running-in. Por outro lado, o valor do coeficiente de atrito no regime permanente foi o mesmo independentemente do meio, pois permaneceu na faixa de  $0,004 \pm 0,002$ . Outra importante constatação é a diminuição do tempo em regime transitório que diminuiu de 53 para 20 minutos com a mudança do meio de água pura para hidrosol de sílica.

Na Figura 37 é apresentado o comportamento típico do coeficiente de atrito durante experimentos com discos com mesmo acabamento de superfície, RMS de 10 nm. Nesta figura é efetuada a mesma comparação já descrita, entre o meio com água pura e com dispersão de sílica coloidal. Apesar de que no primeiro minuto de ensaio o coeficiente de atrito ser elevado e semelhante nas duas condições,  $\text{LRH}_2\text{O}$  e  $\text{LRSiO}_2$ ; nos minutos seguintes ocorreu grande diferença na oscilação e na sua magnitude durante todo regime transitório, pois a condição  $\text{LRSiO}_2$  apresentou coeficiente de atrito menor durante todo running-in. Nas duas séries de experimentos foi atingido o patamar de ultra-baixo coeficiente de atrito, no entanto em tempos diferentes, 6 minutos para  $\text{LRH}_2\text{O}$  e 5 minutos para  $\text{LRSiO}_2$ . Nota-se também a ocorrência de pequenos picos de atrito durante o regime permanente nas duas condições.

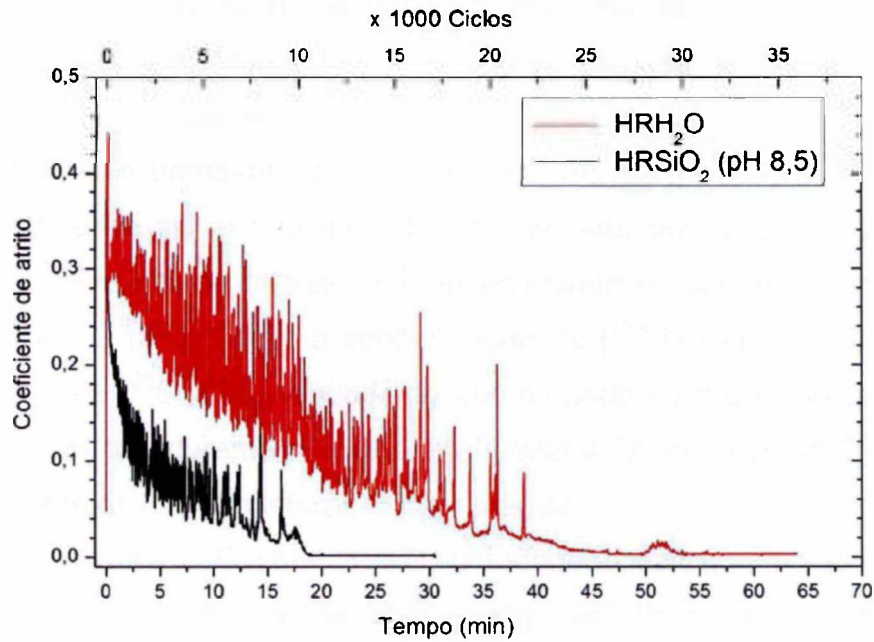


Figura 36 - Comportamento típico do coeficiente de atrito durante os ensaios com hidrosol de pH básico, HRSiO<sub>2</sub> (pH 8,5), e típico sob água pura, HRH<sub>2</sub>O.

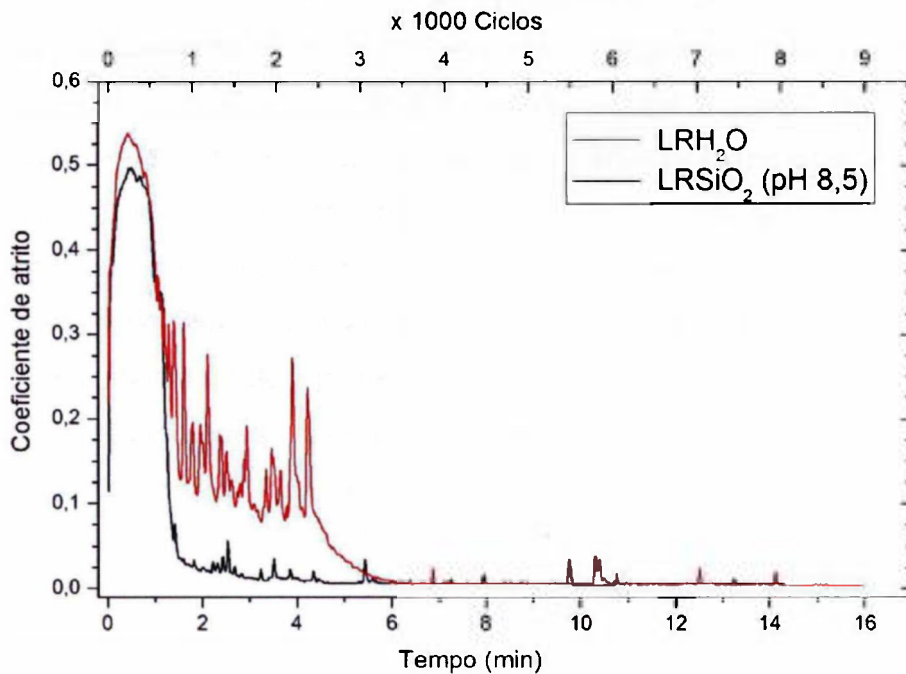


Figura 37 - Comportamento típico do coeficiente de atrito durante os ensaios com hidrosol de pH básico, LRSiO<sub>2</sub> (pH 8,5), e típico sob água pura, LRH<sub>2</sub>O.

Nota-se que apesar da mesma rugosidade dos discos de alumina e das esferas de nitreto de silício o tempo de entrada no regime de ultra-baixo coeficiente de atrito foi relativamente menor para o deslizamento sob hidrosol básico comparado com água pura nas duas condições, HR e LR. Segundo vários trabalhos da literatura (XU, KATO, 2000;

JAHANMIR *et al.*, 2004; CHEN, KATO, ADACHI, 2001; RANI *et al.*, 2004), o ultra-baixo coeficiente de atrito ocorre após a formação de uma camada de sílica hidratada na superfície das cerâmicas no deslizamento em água.

Na literatura um dos primeiros relatos sobre a formação de SiO<sub>2</sub> amorfo durante o deslizamento de nitreto de silício sob água foi apresentado por Sugita e Ueda (1984). Estes pesquisadores com uso de microsonda investigaram a relação entre as espécies [<sup>28</sup>SiH<sup>+</sup>]/[<sup>28</sup>Si<sup>+</sup>] e [<sup>28</sup>SiO<sup>+</sup>]/[<sup>28</sup>Si<sup>+</sup>]. Como a concentração de [<sup>28</sup>SiH<sup>+</sup>] em amostras após os ensaio aumentou e a de [<sup>28</sup>SiO<sup>+</sup>] foi abundante comparando com o início do ensaio, os pesquisadores sugeriram que durante o ensaio anel-placa o óxido de silício é produzido e, em seguida, é hidratado devido sua interação com a água.

Mais tarde, Tomizawa e Fischer (1987), estudando deslizamento entre pares de nitreto de silício sob água observaram, o fenômeno do ultra-baixo coeficiente de atrito e sugeriram que, após o processo triboquímico produzir superfícies planas muito lisas, o deslizamento entre as cerâmicas passa para o regime hidrodinâmico. Esta hipótese foi questionada mais tarde por Xu e Kato (2000), que propuseram que ao atingir o ultra-baixo coeficiente de atrito a lubrificação está em regime misto, e sugeriram que o papel do óxido de silício hidratado seria de formar uma fina e macia camada e atuar como lubrificante devido a esta característica e também devido a dupla camada elétrica desenvolvida em torno da sílica sob água. No entanto, Xu e Kato (2000), para testar esta hipótese, adicionaram na água um formador de sílica e não apresentaram ou discutiram qualquer efeito do pH na adesão do filme de sílica ou na dupla camada elétrica, deixando deste modo uma razoável lacuna no modelo proposto.

Os resultados apresentados nas Figuras 36 e 37 sugerem provável ação de uma camada na superfície de contato que atua como lubrificante no par cerâmico óxido de alumínio/nitreto de silício.

#### 4.4.2.2 Desgaste

Na Figura 38 são apresentadas as micrografias das calotas típicas formadas pelo desgaste durante o ensaio de deslizamento da esfera de nitreto de silício contra o disco de alumina com alta e com baixa rugosidade sob hidrosol básico.

Pistas geradas nos discos de alumina durante o deslizamento sob o hidrosol são apresentadas na Figura 39.

As perdas volumétricas calculadas para as esferas de nitreto de silício e para os discos de alumina desgastados sob o meio de hidrosol com pH 8,5 são apresentadas na Tabela 4.9.

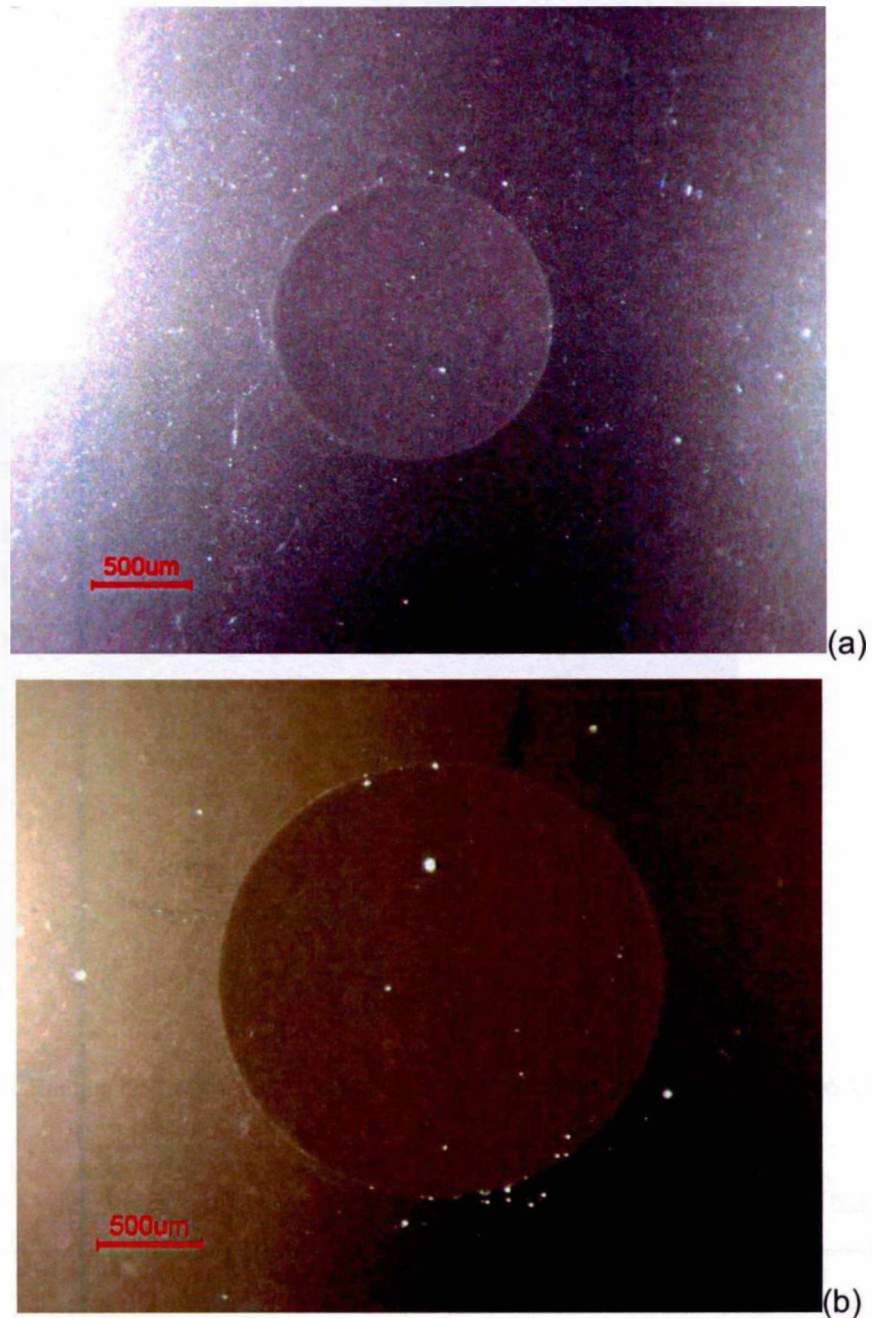
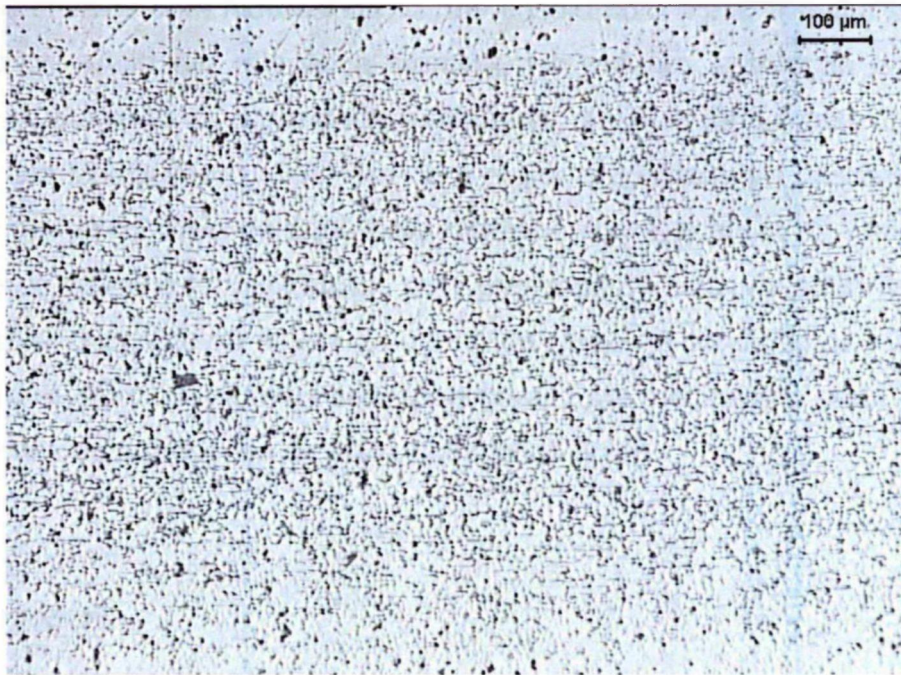
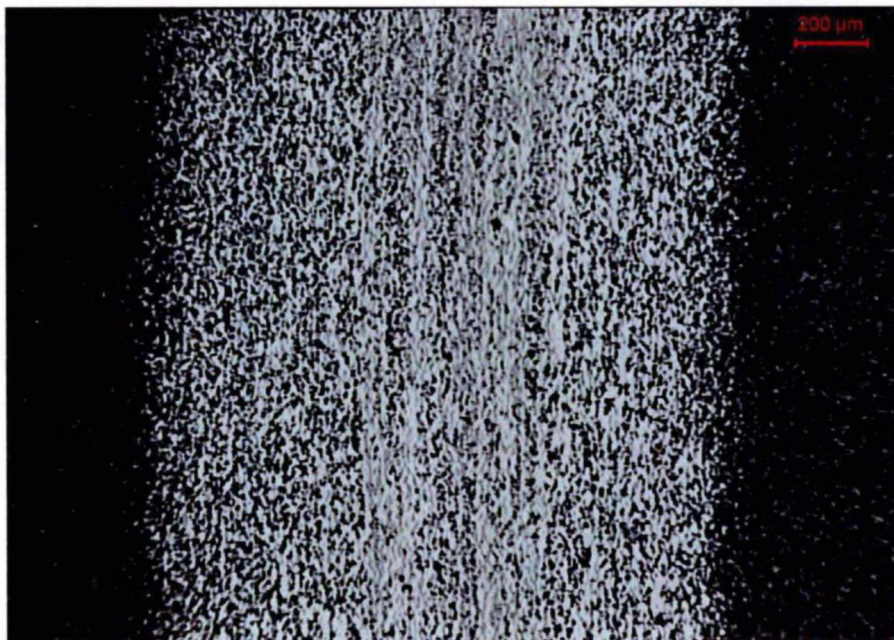


Figura 38 - Calotas típicas formadas pelo desgaste nas esferas de nitreto de silício. Condição  $\text{LRSiO}_2$ , a, e  $\text{HRSiO}_2$ , b, com pH 8,5.



(a)



(b)

Figura 39 - Pistas típicas formadas pelo desgaste nos discos de alumina. Condição LRSiO<sub>2</sub>, a, e HRSiO<sub>2</sub>, b, com pH 8,5.

Tabela 4.9 – Perda volumétrica calculada para as esferas e os discos ensaiados sob hidrosol de pH 8,5.

Condição de ensaio	Perda volumétrica calculada ( $10^{-2} \text{ mm}^3$ )	
	esfera	disco
LRSiO <sub>2</sub> (pH 8,5)	$3,6 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,2$
HRSiO <sub>2</sub> (pH 8,5)	$14 \pm 6$	$5,7 \pm 0,1$

Nos ensaios com hidrosol como nos ensaio com água, a maior perda de volume é do nitreto de silício em relação a alumina. No entanto, a relação entre as perdas de volume com aumento de rugosidade é diferente, diminuiu de 3,3 para 2,5 com a mudança de meio. Isto indica que o efeito devido a maior rugosidade foi intensamente minimizado com a mudança do meio de água para hidrosol, isto é, o efeito do tamanho da aspereza mais dura da alumina foi minimizado pela presença da sílica na superfície. Resultando no relativo maior desgaste da esfera de nitreto de silício na condição de maior rugosidade no ensaio com o disco de alumina sob água pura. Este mecanismo pode indicar o efeito do polimento devido a presença de sílica coloidal no fluido.

#### 4.4.2.3 Topografia

Perfil típico e valores de rugosidades do disco com a pista gerada pelo desgaste, detalhe da pista e da calota das esferas após os ensaios com hidrosol básico são apresentados na Figura 40 e 41.

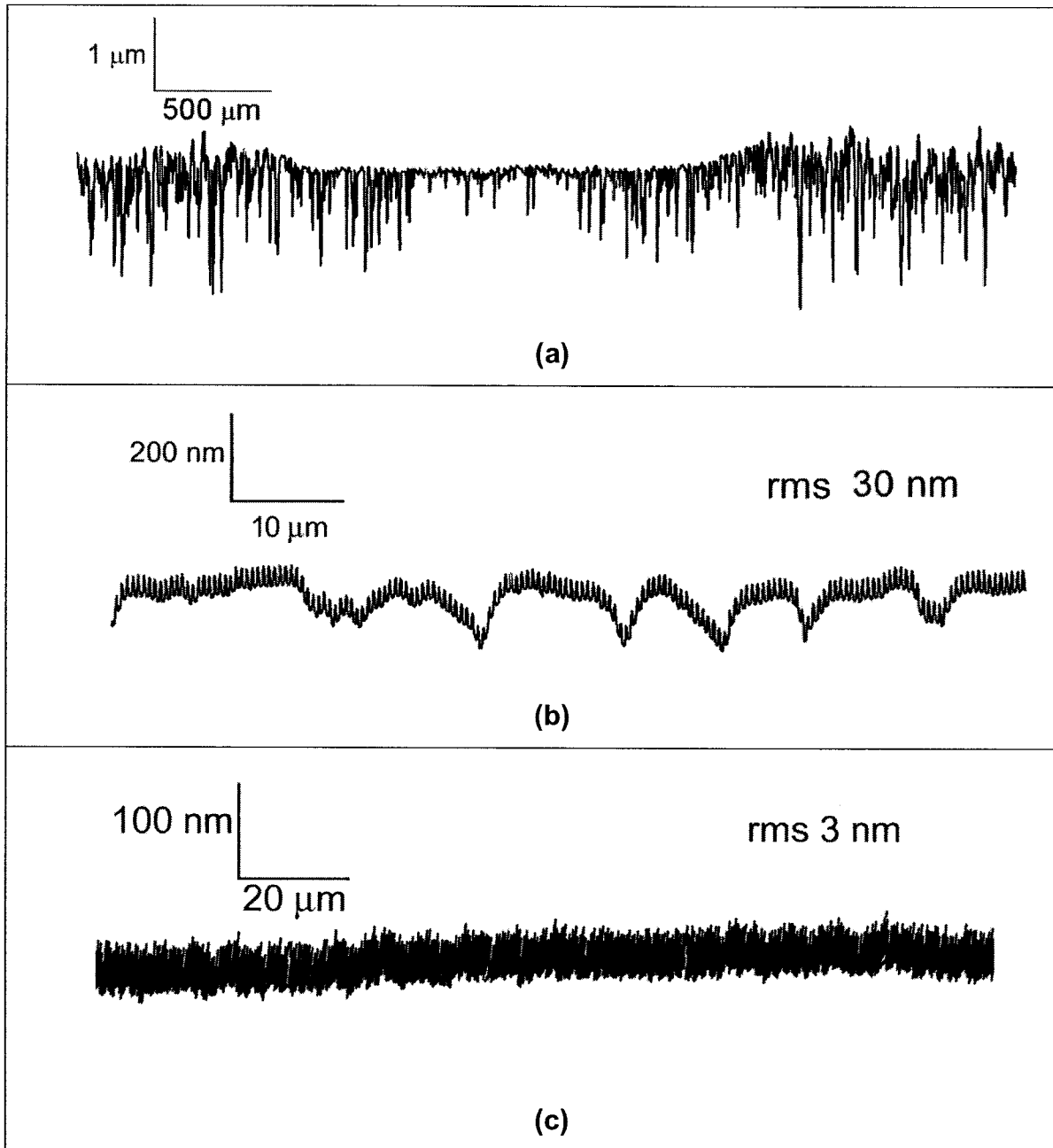


Figura 40 – Topografias típicas das superfícies do disco com a pista, a, detalhe da pista, b, e calota, c, geradas após ensaios  $\text{HRSiO}_2$  (pH 8,5).

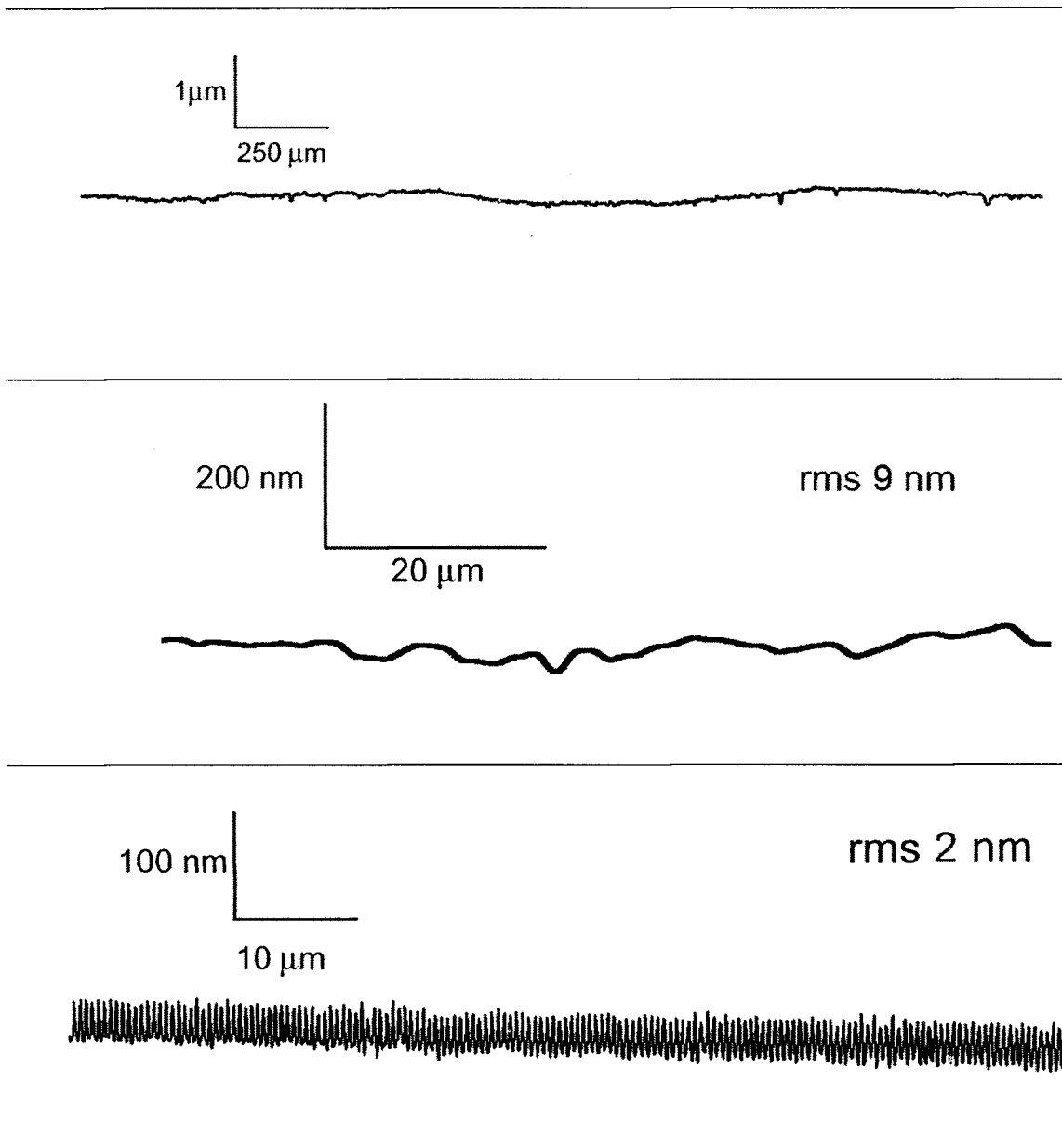


Figura 41 – Topografias típicas das superfícies do disco com a pista, a, detalhe da pista, b, e calota, c, geradas após ensaios LRSiO<sub>2</sub> (pH 8,5).

Os valores das medições de rugosidade Rrms nas pistas de desgaste, geradas nos discos de alumina, e nas calotas formadas nas esferas de nitreto de silício nos ensaios com adição de sílica coloidal em pH básico são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Valores obtidos nas medições de rugosidade Rrms nas pistas e nas calotas formadas pelo desgaste durante ensaio sob hidrosol em pH básico.

Condição do ensaio	Pista no disco	Calota na esfera
	Rrms [nm]	Rrms [nm]
LRSiO <sub>2</sub>	10 ± 3	5 ± 3
HRSiO <sub>2</sub>	32 ± 13	5 ± 3

#### 4.4.3 Pressão aparente e espessura do filme lubrificante

Nos ensaios realizados nas condições de menor rugosidade, LR(H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>), o running-in para criação da geometria plano-sobre-plano foi menor, o que gerou menor desgaste na esfera. Deste modo, a área da calota de desgaste determinou maior pressão média no regime permanente, conforme é apresentado na Tabela 4.11. Apesar de elevadas, os valores da pressão média aparente (29 e 33 MPa) são muito inferiores a 80 MPa, que foi calculado para a mesma geometria nos experimentos de Jordi, Iliev e Fischer (2004)] durante o deslizamento à 1 m/s de pares de nitreto de silício em água, isto é, mesma velocidade dos experimentos realizados neste trabalho. Deste modo, o modelo proposto pelos autores para o cálculo da espessura mínima do filme lubrificante,  $h_0$ , é adotado para os experimentos deste trabalho.

A partir do modelo de lubrificação hidrodinâmica proposto por Jordi, Iliev e Fischer (2004) o cálculo da espessura mínima do filme lubrificante é feito com uso da eq. 16.

$$h_0 = 0,3 \cdot (\eta \cdot U \cdot D^3 \cdot P^{-1})^{1/2} \quad (16)$$

onde:  $\eta$  é a viscosidade da água,  $10^{-3}$  Pas;

$U$  é a velocidade de deslizamento;

$D$  é o diâmetro da calota formada pelo desgaste na esfera;

$P$  é a carga aplicada.

Os resultados dos cálculos da pressão aparente final, espessura mínima do filme lubrificante e também os diâmetros médios das calotas nas esferas de nitreto de silício são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Diâmetros médios das calotas, pressão aparente e espessura do filme lubrificante.

Ensaio	Diâmetro médio da calota, mm	Pressão Aparente Final, MPa	Espessura do Filme, nm
HRH <sub>2</sub> O	2,60	10,0	172
LRH <sub>2</sub> O	1,52	29,1	77
HRSiO <sub>2</sub>	1,97	17,4	114
LRSiO <sub>2</sub>	1,42	33,6	69

#### 4.4.4 Discussão

Para auxiliar a discussão dos resultados apresentados ela será efetuada em duas etapas A e B, respectivamente regime transitório e regime permanente; conforme ilustrado na Figura 42.

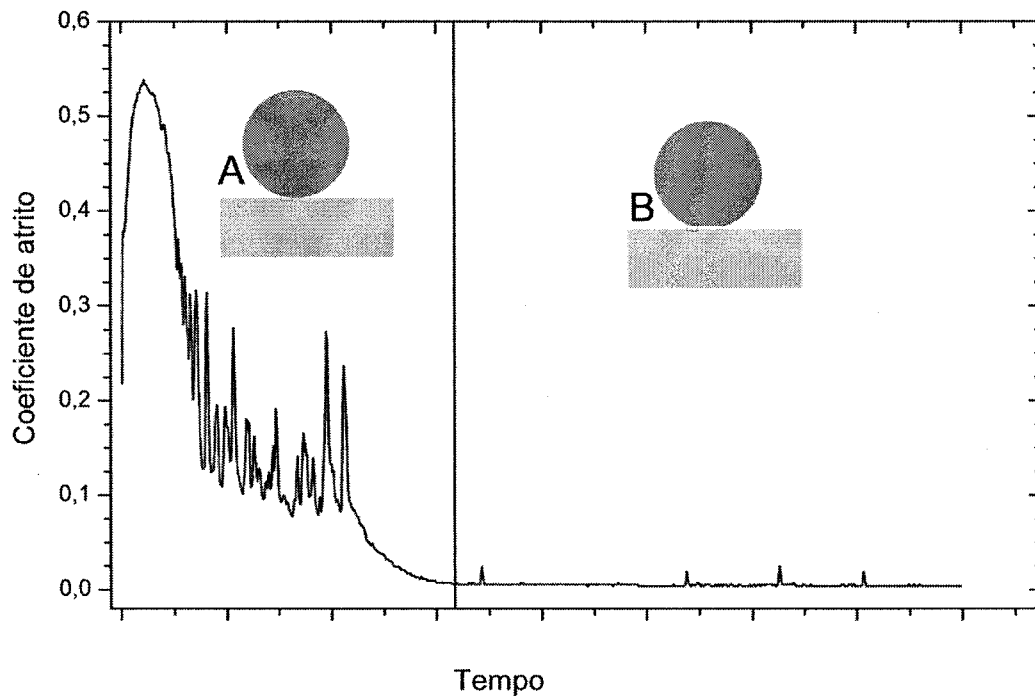


Figura 42 – Resultados divididos em duas etapas, regime transitório e permanente, A e B, respectivamente.

##### 4.4.4.1 Regime Transitório

O comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo no regime transitório – ou de *running-in* - do par dissimilar cerâmico estudado, alumina-nitreto de silício, é muito semelhante ao do par nitreto de silício no deslizamento em água, apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho, Figura 17. Nota-se grande similaridade na oscilação e na magnitude do coeficiente de atrito em função dos ciclos ou do tempo de ensaio durante o período transitório e, também, a diminuição para o patamar de ultra-baixo coeficiente de

atrito. Por outro lado, o comportamento apresentado entre o par alumina-alumina no deslizamento em água é significativamente diferente, como apresentado na Figura 16; pois não ocorrem grandes oscilações na magnitude do atrito ao longo do ensaio e o coeficiente de atrito não diminui abaixo de 0,2 e, sendo assim, o patamar de ultra-baixo coeficiente de atrito não é atingido. Diante destes dois resultados da literatura e dos resultados deste trabalho, pode-se concluir que o nitreto de silício governou e determinou o comportamento do coeficiente de atrito entre os pares nitreto de silício e alumina, durante o deslizamento em água.

A reprodutibilidade dos experimentos nas condições estudadas possibilitou a constatação da forte influência da rugosidade inicial do disco de alumina no período de *running-in*, pois este diminuiu com a diminuição da rugosidade conforme é apresentado na Tabela 4.12. A Tabela 4.12 apresenta os tempos medidos para o regime transitório nos experimentos com água pura e hidrosol de sílica nas duas condições de rugosidades estudadas.

Tabela 4.12 – Efeito da rugosidade do disco de alumina no tempo do regime transitório nos ensaios com água pura e com adição de sílica coloidal.

Ensaio	Tempo do regime transitório, minutos
HRH <sub>2</sub> O	53
LRH <sub>2</sub> O	6
HRSiO <sub>2</sub>	20
LRSiO <sub>2</sub>	5

Dentro das condições estudadas de rugosidade, o tempo do regime transitório diminuiu de aproximadamente 9 e 4 vezes, dependendo do meio, água pura ou hidrosol de sílica, apenas com a redução da rugosidade do disco de alumina. A significativa menor influência da rugosidade na duração do regime transitório entre HRSiO<sub>2</sub> e LRSiO<sub>2</sub> indica que o efeito da topografia inicial no período de *running-in*, é atenuado com a adição de sílica coloidal na água. O menor tempo em regime transitório implica em menos desgaste e, conseqüentemente, menos quantidade de sílica no tribossistema e na superfície dos triboelementos. Os resultados, portanto, sugerem que a adição de sílica coloidal ao

tribossistema proporcionou uma interface mais rica em sílica desde o início do experimento, e a diminuição do tempo de running-in é resposta desta adição.

A diminuição do período de running-in com a redução da rugosidade observada nos experimentos realizados neste trabalho é semelhante à apresentada no deslizamento em água entre pares de mesmo material cerâmico como, por exemplo, entre pares de nitreto de silício e entre pares de alumina, nos quais, quanto menor é a rugosidade menor é o período em alto coeficiente de atrito (SAITO; HOSOE; HONDA, 2001; WONG; UMEHARA; KATO, 1998; CHEN; KATO; ADACHI, 2001; JAHANMIR; OZMEN; IVES, 2004)

Chen, Kato e Adachi (2001) estudando deslizamento entre pares de nitreto de silício em água a 0,12 m/s com pressão hertziana média inicial,  $p_m$ , de aproximadamente de 1,2 GPa, observaram uma redução de aproximadamente 6 vezes no período de running-in, de 280 para 47 minutos com a diminuição de  $R_{rms}$  300 nm para 40 nm. Estudando o mesmo par de cerâmicas no deslizamento sob a mesma velocidade e  $p_m$  de aproximadamente de 0,3 GPa, Jahanmir et al. (2004) observaram a diminuição de ~640 para ~100 minutos devido a redução da rugosidade de 50 para 2 nm. Portanto, nas condições experimentais estudadas neste trabalho, as cerâmicas dissimilares nitreto de silício e alumina no deslizamento em água e hidrosol apresentaram comportamento semelhante ao de pares de nitreto de silício quanto à diminuição do período de running-in devido à diminuição da rugosidade inicial do disco.

Como a taxa de aquisição dos dados da força de atrito foi de 1 Hz, os picos na oscilação do coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio apresentados nas Figuras 29, 30, 36 e 37 efetivamente representam as variações da força de atrito nesta frequência. Uma vantagem desta baixa frequência de aquisição dados é a possibilidade da contagem dos picos por simples observação dos gráficos. É admitido neste trabalho que, os picos na oscilação do atrito nestas figuras indicam fortes interações entre os corpos em contato, que podem promover danos nas superfícies das cerâmicas ocasionando desgaste. Assim, é possível constatar o efeito do meio e da rugosidade nos eventos registrados na frequência de aquisição adotada. A Figura 43 destaca as oscilações do atrito, nos primeiros cinco minutos, nos ensaios das condições estudadas.

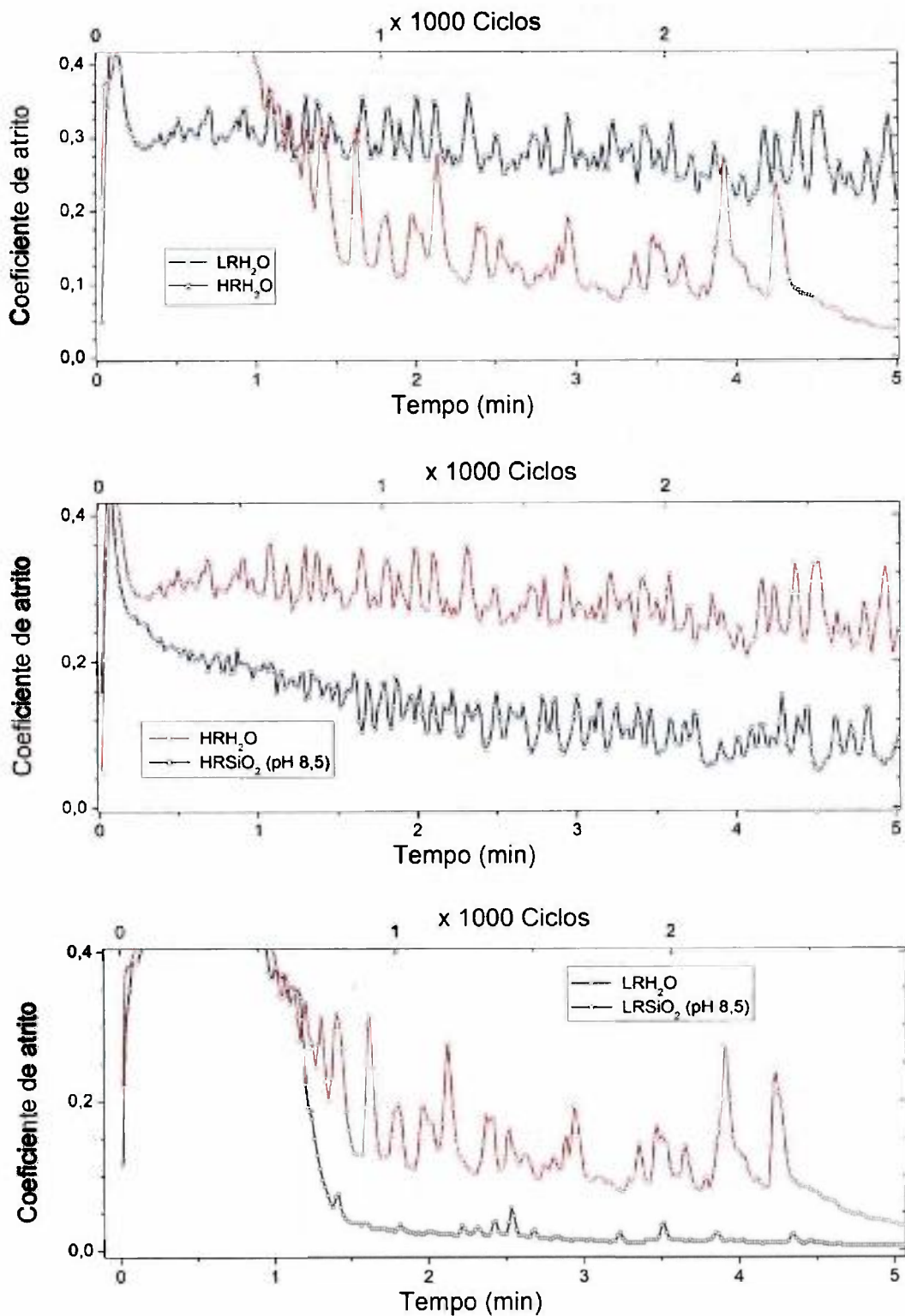


Figura 43 – Detalhe das Figuras 30, 36 e 37, primeiros 5 minutos.

A Tabela 4.13 apresenta a quantidade de picos e o valor médio de coeficiente de atrito no início do período transitório, isto é, nos primeiros cinco minutos dos ensaios conforme Figura 43.

Tabela 4.13 – Quantidade de picos da força de atrito na Figura 43 e, para excluir uma grande oscilação no primeiro minuto, o valor médio do coeficiente de atrito nos quatro últimos minutos apresentados na mesma.

ensaios	Quantidade de picos	Coef. de atrito
HRH <sub>2</sub> O	~50	0,28 ± 0,03
HRSiO <sub>2</sub>	~50	0,12 ± 0,04
LRH <sub>2</sub> O	~22	0,14 ± 0,08
LRSiO <sub>2</sub>	~11	0,04 ± 0,08

Na Figura 43, nota-se forte efeito da rugosidade inicial na oscilação do atrito durante o deslizamento das cerâmicas em água pura, pois a condição de maior rugosidade, HRH<sub>2</sub>O, apresentou mais do que o dobro das oscilações em relação à condição LRH<sub>2</sub>O. Além disso, a diminuição da rugosidade inicial causou forte diminuição na magnitude média do coeficiente de atrito.

Entre os ensaios com superfícies de elevada rugosidade do disco de alumina, HR(H<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub>), a modificação do meio, de água pura para água mais sílica, não alterou a quantidade de oscilações do atrito em função do tempo, mas modificou significativamente a magnitude do atrito, conforme Tabela 4.13. Por outro lado, além de diminuir a magnitude do coeficiente de atrito, a introdução da sílica coloidal nos ensaios com discos de alumina de baixa rugosidade LR(H<sub>2</sub>O e Si<sub>2</sub>O) diminuiu fortemente a oscilação do coeficiente de atrito.

Deste modo, a adição de sílica ao meio interfacial aquoso atuou de forma mais eficiente na redução da oscilação durante o deslizamento entre superfícies lisas, isto é, superfícies com rugosidade com algumas unidades de nanômetros. Além disso, a adição de sílica atuou fortemente na diminuição da magnitude do coeficiente de atrito em todas as combinações de rugosidades estudadas neste trabalho; o que pode ser evidência das propriedades lubrificantes da sílica neste sistema.

Na Figura 44 são apresentadas com mesmo aumento as topografias reais da esfera e dos discos de menor e de maior rugosidade antes dos ensaios. Observando estas topografias, pode-se constatar que o tamanho das partículas de sílica pirogênica – 12 nm – dificilmente possibilitaria a atenuação das oscilações do atrito durante o regime transitório na condição de ensaio entre a esfera de nitreto de silício e o disco de maior rugosidade de alumina, ao menos na quantidade em que foi adicionada nestes experimentos.

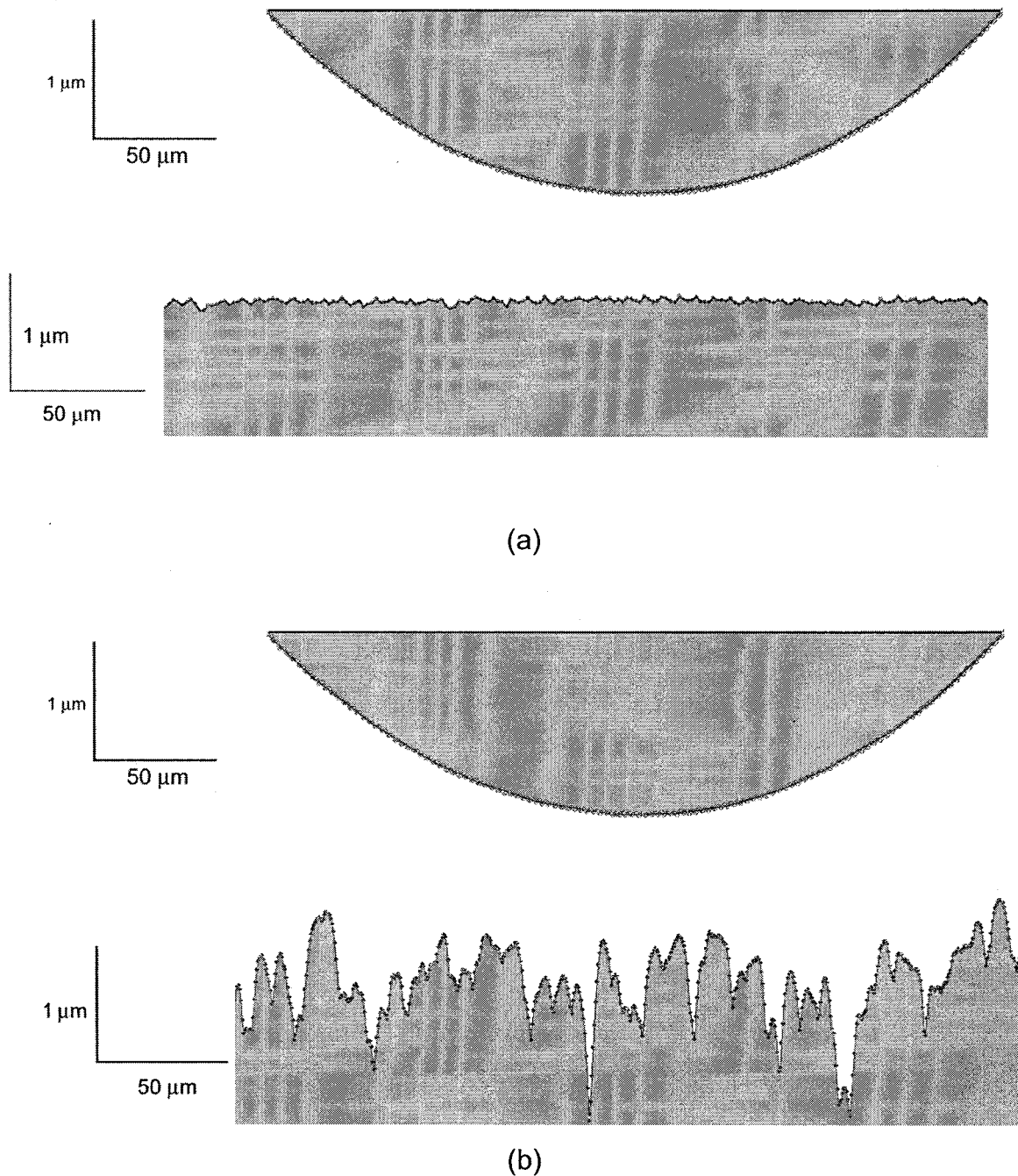


Figura 44 – Topografia dos pares antes dos ensaios, esfera de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e do disco de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de menor rugosidade, a, e de maior rugosidade, b.

Os perfis de topografia dos discos e os dados calculados da perda volumétrica dos discos e das esferas, apresentados nas Figuras 34, 35, 40 e 41 e nas Tabelas 4.6 e 4.9, revelam que ocorreu maior desgaste nas condições de testes que apresentaram maior tempo de running-in, conforme apresentado na Tabela 4.13. Estes resultados corroboram os dados da literatura sobre o deslizamento entre pares de nitreto de silício em água (XU, KATO, 2000; GATES, HSU, 2004; JAHANMIR *et al.*, 2004; CHEN, KATO, ADACHI, 2001)

e o motivo apontado nestes trabalhos para o maior desgaste é que, durante o *running-in*, não há formação de um filme lubrificante separando as superfícies e, por isso, a taxa de desgaste é elevada, como observado nos resultados deste trabalho onde o atrito é elevado. Destaca-se que a maior quantidade de nitreto de silício desgastado implica em maior quantidade de material disponível para a formação de sílica no tribossistema.

Além de promover a formação de sílica, o desgaste na esfera de nitreto de silício implica na formação de uma superfície desgastada plana, calota de desgaste, que acarreta à diminuição da pressão aparente de contato. Aparentemente, esta é uma condição necessária, mas não única, para o ingresso no regime de ultra-baixo coeficiente de atrito, pois, apesar de todas as esferas desgastadas apresentarem a mesma geometria, elas apresentam áreas diferentes. A essencialidade da formação da calota pode ser atribuída à necessidade da diminuição da pressão aparente de contato para um patamar em que um filme lubrificante consiga suportá-la.

Portanto, no final da etapa A nos ensaios com água pura, representado na Figura 42, o tribossistema inicial foi modificado com a formação *in situ* da sílica pela reação da água com o nitreto de silício, pela área aparente de contato, que aumentou devido a formação da calota na esfera de nitreto de silício, e pela rugosidade modificada dos discos de alumina. A diminuição do *running-in* observada nos experimentos realizados com hidrosol pode ser explicada pela presença de sílica desde o início dos experimentos, sendo que uma menor quantidade de sílica formada *in situ* foi necessária para a diminuição do atrito.

#### 4.4.4.2 Regime Permanente

As magnitudes dos valores medidos no regime permanente para o coeficiente atrito ( $0,004 \pm 0,002$ ) neste trabalho, estão no mesmo patamar de coeficiente de atrito apresentado pela literatura (0,002 a 0,0035) durante o deslizamento em água de pares de nitreto de silício (TOMIZAWA; FISCHER, 1987; JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004; Chen, KATO, ADACHI, 2002). Como já foi discutido, existe um consenso na literatura (XU; KATO, 2000; JORDI; ILIEV; FISCHER, 2004; JAHANMIR, OZMEN; IVES, 2004; RANI *et al.*, 2004) sobre a reação química do nitreto de silício com a água, no chamado desgaste triboquímico, que proporciona uma superfície extremamente lisa no nitreto de silício

recoberta com uma fina camada de sílica. No entanto, o regime de lubrificação responsável pelo valor de coeficiente de atrito extremamente baixo ainda é motivo de discussão em vários trabalhos.

Xu e Kato (2000) propuseram que o ultra-baixo atrito no deslizamento do nitreto de silício em água ocorre devido à lubrificação mista, que consiste de lubrificação limítrofe e lubrificação hidrodinâmica. A lubrificação limítrofe seria proporcionada devido ao filme de sílica hidratada gerada pela reação química do nitreto de silício com a água. Segundo os autores, devido ao efeito da dupla camada elétrica ocorreria a diminuição das tensões de cisalhamento na superfície; e a lubrificação hidrodinâmica seria proporcionada pela água na interface. Diferente proposta, embasada em resultados experimentais, é apresentada por Jordi, Iliev e Fischer (2004) que propõem apenas a lubrificação hidrodinâmica com água como a responsável pelo atrito extremamente baixo. Segundo os autores, o ultra-baixo coeficiente de atrito ocorreria devido a superfícies muito lisas, na faixa de 10-25 nm geradas pelo desgaste triboquímico, devido a reação do nitreto de silício com a água, possibilitarem a formação de um filme de água muito fino entre as superfícies cerâmicas muito lisas.

A importância e a necessidade de superfícies muito lisas para a ocorrência do ultra-baixo coeficiente de atrito foi investigada por Gates e Hsu (2004), que utilizaram partículas submicrométricas de diamante para obter superfícies com rugosidade nanométrica. Com isto, os pesquisadores apresentaram resultados da diminuição do running-in. Segundo Gates e Hsu (2004), no início do regime transitório, partículas de elevada dureza geradas pelo desgaste mecânico do carbetto de silício e as altas tensões causadas pelo contato entre as asperezas duras e de baixa tenacidade à fratura desta cerâmica, dificultam o início do regime de baixo coeficiente de atrito. Apesar de não elucidarem a questão de como a sílica gerada pela reação do carbetto de silício com a água proporciona a lubrificação e o baixo coeficiente de atrito, os autores (GATES, HSU, 2004) especulam que pode ocorrer a formação de um filme muito fino e/ou de uma rede de partículas de sílica na superfície, ou próxima dela, que proporciona um aumento local da viscosidade e promove a lubrificação hidrodinâmica.

A evidente disparidade nas interpretações dos resultados destes três trabalhos, mencionados acima, indica que o regime de lubrificação e o mecanismo responsável pelo baixo coeficiente de atrito, no deslizamento entre pares de nitreto de silício e pares de carbetto de silício, ainda promove grande discussão.

Como apresentado na revisão, a superfície da alumina em água é recoberta com uma fina camada de trihidróxido. Segundo o diagrama de equilíbrio alumina-água, apresentado na Figura 7, e as pressões aparentes finais calculadas para todas as condições de ensaios estão no intervalo de 100 a 340 bar, portanto, ocorreu a formação de trihidróxidos de alumínio na superfície do disco de alumina. Assim, neste trabalho é proposto que a formação da camada de trihidróxido de alumínio na superfície da alumina contribuiu para atenuação das tensões de cisalhamento na interface. Deste modo, o trihidróxido de alumínio formado *in situ* contribuiu para a diminuição do coeficiente de atrito e também para a diminuição dos danos na superfície da esfera, o que é comprovado com os perfis das topografias das calotas de desgaste e os respectivos valores de rugosidade finais.

A aplicação da equação proposta pelos autores (Jordi *et al.*, 2004) aos resultados obtidos neste trabalho apresentados na Tabela 4.11, juntamente com os valores de Rrms das pistas dos discos desgastados e, também, das calotas das esferas, permite testar as condições de lubrificação.

Um parâmetro clássico para avaliar a capacidade, ou a qualidade de lubrificação de um filme e também indicar o possível regime de lubrificação foi proposto por Tallian (1967) e é expresso pela razão entre a espessura mínima do filme lubrificante,  $h_0$ , e a rugosidade combinada das duas superfícies,  $\sigma^*$ . Este parâmetro, representado por  $\lambda$ , é largamente utilizado na avaliação de mancais de deslizamento e é expresso pelas eq. 17 e eq. 18.

$$\lambda = h_0 / \sigma^* \quad (17)$$

$$\sigma^* = (Rrms_a^2 + Rrms_b^2)^{1/2} \quad (18)$$

onde  $Rrms_a$  e  $Rrms_b$  são as rugosidades quadráticas médias das superfícies desgastadas da esfera e do disco. Aplicando a estas equações os valores de Rrms apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.10 e  $h_0$  da Tabela 4.11 são obtidos os elementos da Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Valores de rugosidade combinada,  $\sigma^*$ , e  $\lambda$ .

ensaios	$\sigma^*$ , nm	$\lambda$
HRH <sub>2</sub> O	33,4	5,1
HRSiO <sub>2</sub>	32,4	3,5
LRH <sub>2</sub> O	32,2	2,3
LRSiO <sub>2</sub>	10,8	6,1

O valor de  $\lambda = 2,3$  indica que pode ocorrer rompimento do filme lubrificante, diferentemente dos valores  $> 3$ . Esta condição de lubrificação pode explicar o motivo pelo qual, nos ensaios com água pura somente as superfícies desgastadas das esferas de nitreto de silício contra os discos de menor rugosidade inicial, LRH<sub>2</sub>O, que também desenvolveram menor período de running-in e conseqüentemente entraram no regime permanente de baixo atrito com elevada pressão média, ~29 MPa, apresentaram sulcos na superfície quando observadas em AFM, Figura 31. A indicação da quebra do filme lubrificante é também constatada pela formação de picos na curva atrito-tempo após running-in, no regime de ultra-baixo atrito, conforme é apresentado na Figura 30 e destacado na Figura 45.

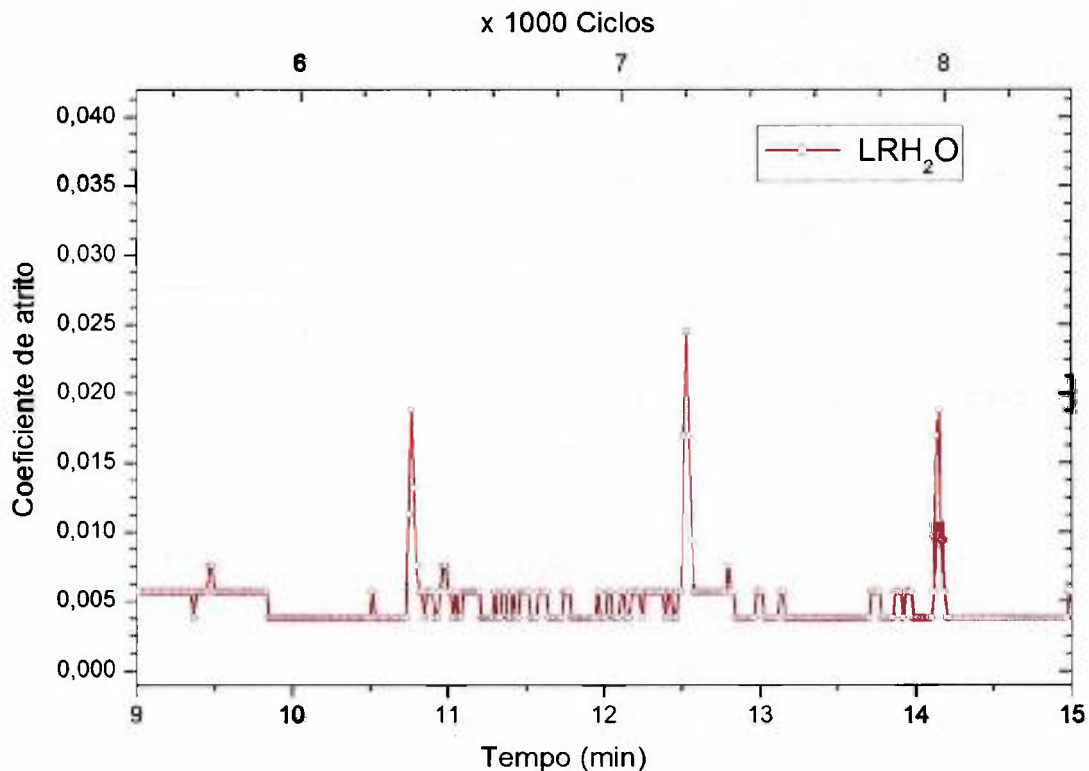


Figura 45 – Detalhe da Figura 30, ensaio LRH<sub>2</sub>O no regime permanente.

No entanto, nos ensaios LRSiO<sub>2</sub>, apesar do valor de lambda apresentar indicativo de preservação do regime hidrodinâmico, ocorreu falha na lubrificação, como é apresentado na Figura 37. Portanto, no deslizamento sob hidrosol básico e com os reduzidos valores calculados para o filme lubrificante, 69 nm e de rugosidade combinada, 10 nm, não houve concordância dos resultados experimentais com o parâmetro lambda. Este resultado pode ser outro indicativo da presença de sílica na interface ou na superfície das cerâmicas, pois as medidas de rugosidades na superfície do disco de alumina, na

região da pista, apenas registraram a topografia do disco e não foi considerada a modificação desta topografia devido a presença da sílica na superfície da alumina durante todos os experimentos.

O tamanho médio da partícula de sílica de 12 nm, combinado com os parâmetros desta série de ensaios,  $\text{LRSiO}_2$ , que apresentou a maior pressão aparente final, 33,6 MPa, a menor espessura mínima de lubrificante, 69 nm e a menor rugosidade combinada 10,8 nm, pode ter promovido a quebra do filme hidrodinâmico e a mudança para o regime misto, apesar do  $\lambda$  de 6,1.

De mesma forma, nas demais condições experimentais  $\text{LRH}_2\text{O}$ ,  $\text{HRH}_2\text{O}$  e  $\text{HRSiO}_2$  a presença de sílica na superfície da alumina formando o filme muito fino ocorreu, pois o motivo da atração das partículas coloidais de sílica na alumina são as forças de superfícies. Estas têm origem em interações interatômicas que atuam entre todos os átomos dos corpos, como também em qualquer átomo do meio interveniente, e determina o comportamento reológico das partículas coloidais, como a sílica utilizada nestes experimentos. Como os materiais foram os mesmos em todos os experimentos, a interação da sílica coloidal com a superfície destes foi a mesma.

A atração de partículas de sílica na superfície da alumina já foi observada por meio da alteração do potencial Zeta numa dispersão de alumina com a adição de sílica coloidal. Zhu *et al.* (2001), por meio de medidas do comportamento eletroforético, mostrou que a alumina em meio aquoso com adição de sílica coloidal apresenta comportamento de superfície semelhante a da sílica, indicando que a sua superfície está recoberta por ela. Portanto, este efeito determina que a superfície da alumina apresente comportamento similar ao nitreto de silício durante o deslizamento em água, o que permitiu a ocorrência do ultra-baixo coeficiente de atrito entre os pares dissimilares.

## 5 CONCLUSÕES

- ❖ O par alumina-nitreto de silício apresenta ultra-baixo coeficiente de atrito (0,002 – 0,006) no deslizamento em água, portanto, este comportamento não é exclusivo dos sistemas nitreto de silício-nitreto de silício e carbeto de silício-carbeto de silício.
- ❖ A magnitude do ultra-baixo coeficiente de atrito no deslizamento entre os pares alumina-nitreto de silício em água não foi alterada com a adição de sílica coloidal, na quantidade e pH adotados neste trabalho.
- ❖ O período transitório ou de running-in diminuiu com a diminuição da rugosidade inicial do disco de alumina.
- ❖ Os picos presentes nas curvas de coeficiente de atrito em função do tempo, que representam fortes interações entre as cerâmicas, foram relacionados com os danos na superfície do nitreto de silício por corte.
- ❖ A diminuição do desgaste nos ensaios com hidrosol está relacionada com a capacidade de lubrificação da sílica coloidal amorfa no meio aquoso.
- ❖ Os ensaios realizados com hidrosol apresentaram running-in de menor duração, e isto foi relacionado com o menor tempo necessário para promover a capacidade de lubrificação da sílica coloidal amorfa no meio aquoso.
- ❖ Sugere-se que a capacidade de lubrificação da sílica coloidal amorfa no meio aquoso consista em distintas ações da sílica coloidal no pH empregado neste trabalho. De um lado, na interface com a alumina, a sílica coloidal liga-se ao trihidróxido de alumínio. De outro, ela permanece dispersa no líquido alterando suas propriedades lubrificantes devido a formação da camada difusa.

## REFERÊNCIAS

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

BENNISON, S. J.; HARMER, M.P. Effect of Magnesia Solute on Surface Diffusion in sapphire and the Role of Magnesia in the Sintering Alumina. **Journal of the American Ceramic Society** 73, 1990, p. 833-87.

BERGNA a, H. E., Colloid Science. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**, ed. Horacio E. Bergna and William O. Roberts, Surfactant Science Series; v.131, cap. 1, 2006.

BERGNA b, H. E., The Language of Colloid Science and Silica Chemistry. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**, ed. Horacio E. Bergna and William O. Roberts, Surfactant Science Series; v.131, cap. 2, 2006.

BERGNA c, H. E., Colloid Chemistry of Silica: An Overview. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**, ed. Horacio E. Bergna and William O. Roberts, Surfactant Science Series; v.131, cap. 3, 2006.

BLAU, P. J., The significance and use of the friction coefficient, **Tribology International** 34, 2001, p. 585-91.

BRANDT, G.; Ceramics Cutting Tools. **Industrial Ceramics**, 21, p. 169-172, 2001.

BRINKMANN, U.; ETTLINGER, M.; KERNER, D.; SCHMOLL, R.; Synthetic Amorphous Silicas. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**, ed. Horacio E. Bergna and William O. Roberts, Surfactant Science Series; v.131, cap. 43, 2006.

CASTANHO, S. R. H. M., **Processamento de Nitruro de Silício por Técnicas de Filtracion Coloidal**. Tese (Doctorado), Universidad Autónoma de Madrid, Instituto de Ceramica e Vidro, Madrid, p. 246, 1996.

CHAKLADER, A.C.D.; "Advanced structural ceramics: problems and prospects. **Advanced ceramics for structural and tribological applications**. Montreal, Canada: CIM, p. 3-5, 1995.

CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composite**. Chapman & Hall, United Kingdon, 1993.

CHEN, M; KATO, K; ADACHI, K; Friction and Wear of Self-Mated SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Sliding in Water. **Wear** 250, 2001, p.246-255

CHEN, M; KATO, K; ADACHI, K; The Difference in Running-In Period and Friction Coefficient Between Self-Mated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC Under Water Lubrication. **Tribology Letters**, v.11, n.1, 2001, p. 23-28.

CHEN, M; KATO, K; ADACHI, K; The comparisons of sliding speed and normal load effect on friction coefficients of self-mated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC under water lubrication. **Tribology International**, v. 35, 2002, p.129-135.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering**. John Wiley & Sons. USA, 1997.

COBLE, R. L.; Sintering of crystalline solids – II. Experimental test of diffusion models in porous compacts”, **Journal of Applied Physics**, v. 5, n.32, 1961, p. 793-99.

DELAYNAY, D.; HUNTZ, A. M., LACOMBE, P. The influence of Yttrium on the Sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Less-Common Metals**, v.70, 1980, p.115-117.

DÖRRE e HÜBNER, 1984, **Alumina: processing, properties and applications**. edited by Ilschner e Grant, Springer-Verlag Berlin, 1984, 329p.

dos SANTOS, M. M., **Estudo da Influência de Lubrificante nos Regimes de Desgaste Abrasivo (Moderado e Severo) de Aços e Ferros Fundidos**; Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, 2005.

DOWSON, D.; **History of Tribology**, Longman Group Limited, London, 1979.

ECKERT, C.; WEALHERALL, J.; Advanced ceramics: 90's global business outlook. **Ceramic Industry**, april, 1990.

ELAM J. W.; NELSON C. E.; CAMERON M. A.; TOLBERT M. A.; GEORGE S. M.; Adsorption of H<sub>2</sub>O on a Single-Crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Surface. **Journal of Physical Chemistry B**, 102, 1998, p. 7008-15.

ENG, P. J.; TRAINOR T. P; BROWN Jr. G. E.; WAYCHUNAS G. A.; NEWVILLE M.; SUTTON S. R.; RIVERS M. L.; Structure of the Hydrated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) **Surface Science**, 288, 2000, p. 1029-33.

FELICE, R. Di; NORTHROP, J. E.; Theory of the clean and hydrogenated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-(1×1) surfaces. **Physical Review B**, 60, 1999, p. 16287-90.

FERREIRA, V.; **Processamento, Caracterização Mecânica e Tribológica do Compósito Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – NbC**; Dissertação de Mestrado, IPEN-USP, 2001.

FISCHER, T.E.; MULLINS, W.M.; "Chemical aspects of ceramic tribology – Feature Article" **Journal Physical Chemistry**, v.96, n. 14, p. 5690-5701, 1992.

FISHER, J. Biomedical Applications; **Modern tribology handbook**, ed. Bharat Bhushan, CRC Press, 2001.

GALDINO, C. A. B.; ESMERALDO, M. S. ; PINHEIRO, J. I. ; MARQUES JUNIOR, S.; RAMOS, R. E. B.; **Revista Produção**, v. 14, n. 1, 2004.

GATES R. S.; HSU S. M.; Tribochemistry between water and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC: Induction time analysis. **Tribology Letters**, Vol. 17, No. 3, October 2004.

GAUTIER M.; FENAUD, G.; PHAN Van, L.; VILLETTE, B.; POLLAK, M.; THROMAT, N.; JOLLET, F.; DURAUD, J. P.;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Surfaces: Atomic and Electronic Structure. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 77, Issue 2, 1994, p. 323-34.

GENOVA, L. A.; **Efeito das Variáveis de Processamento nas Características Microestruturais e Mecânicas do Nitreto de Silício**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2003.

GRAHAM, T., Liquid Diffusion Applied to Analysis. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. XI, 1862, p.243-47.

GREEN, D. J.; **An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics**, Cambridge University Press, Cambridge, 1998, p.25

HASS, K. C.; SCHENEIDER, W. F.; CURIONI, A.; ANDREONI, W.; The chemistry of water on alumina surfaces: reaction dynamics from first principles. **Science**, 1998, p. 282-265.

HEM J. D.; ROBERSON, C. E., U. S. Geol. Survey Water Supply Paper. 1827-A, 1967 ref. 29 do WEFERS K.; Nomenclature, preparation and properties of alumina oxides, oxides hydroxides and trihydroxides"; **Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook**; American Ceramic Society; 1990, p.13-19.

HUBNER, E.D. Alumina: Processing, Properties and Applications. **MRE-Materials Research Engineering**, ed. B. Ilshner and N.J. Grant, 1984.

HUI, L.; XUEMAN, P.; MINGXIA, X.; TINGXIAN, X.; Dispersions Mechanisms of Aqueous Silicon Nitride Suspensions at High Solid Loading. **Materials Science and Engineering A**, 465, 2007, p. 13-21.

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

ICSD DATABASE FindIt. Version 1.3.1 **National Institute of Standards and Technology**, 2003.

JACK, K. H.; Nitrogen Ceramics for Engine Applications. **Materials Science Forum**, 325-326, 2000, p. 255-62.

JACK, K. H.; Sialons and related nitrogen ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 11, n. 6, 1976, p. 1135-58.

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

JIS R 1607, Testing Methods for Fracture Toughness of Fine Ceramics. **Japanese Industrial Standard**, 1995.

JOHNSON, W.C.; COBLE, R.L. A test of the second-phase and impurity segregation models for MgO- enhanced densification of sintered alumina. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 61, n.3-4, 1978, p. 110-14.

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** Volume 17, Number 3 / October, 2004, p.367-376

KATO, K., Tribology of Ceramics, **Wear**, v. 136, 1990, p.117-33.

KATZ, R. N.; Applications of Silicon Nitride. **Industrial Ceramics**, 17, 1997, p. 158-164.

KENNEDY, G.C.; Phase relations in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  at High Temperatures and Pressures. **American Journal of Science**, v.257, 1959, p.563-73.

KIJAMA, K.; SHIRASAKI, S.; Nitrogen Self Diffusion in Silicon Nitride. **Journal Chemical Physics**, 65, 1976,p. 2668-71.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R.; **Introduction to Ceramics**, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.; 1976.

LAARZ, E; ZHMUD, V.; BERGSTRÖM, L.; Dissolution and Deagglomeration of Silicon Nitride in Aqueous Medium. **Journal American Ceramic Society**, 83, [10], 2000, p. 2394-400.

LÖFFELBEIN, B.; WOYDT, M.; HABIG, K. –H., Sliding friction and wear of ceramics in neutral, acid and basic aqueous solutions. **Wear**, v.162-164, 1993, p. 220-228.

LUDEMA, K. C., **Modern tribology handbook**. ed. Bharat Bhushan, Mechanics and materials science series, cap. 5

McCOLM, I. J., **Ceramic Hardness**, Plenum Press, New York, 1990, 324 p.

MIYAZAKI, H.; HYUGA, H.; HIRAO, K.; OHJI, T.; Comparison of fracture resistance as measured by the indentation fracture method and fracture toughness determined by the single-edge-precracked beam technique using silicon nitrides with different microstructures. **Journal of the European Ceramic Society**, 27, 2007, p.2347–2354

MIYOSHI, T., SAGAWA, N. AND SASA, T., Study of evaluation for fracture toughness of structural ceramics. **J. Jpn. Soc. Mech. Eng. A**, 51, 1985, p. 2489-2497

MOORE, M. A., **Materials in Engineering Applications 1**, v. 97-111, 1978.

MORRISON, J., Stabilization of Aqueous Oxide Pigment Dispersions. **Journal Coatings Technology**, v.57, no 721, 1985, p.55-65.

MORROW, B. A.; MCFARLAN, A. J., Infrared Study of Chemical and H-D Exchange Probes for Silica Surfaces. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**, ed. Horacio E. Bergna and William O. Roberts, Surfactant Science Series; v.131, cap. 24, 2006.

NAGAE, M.; YOSHIO, T.; ODA, K.; Corrosion Behavior of Structural Ceramics in Supercritical Water. **Advances in Science and Technology**, v. 45, 2006, p. 173-77.

NEUHAUS, A.S.; HEIDE, H.; "Hydrothermal investigations in the system  $Al_2O_3-H_2O$ "; **Ber. Deutseh, Keram. Ges.**, n.42, 1965, p.167-84. NR

PETZOW, G.; HERMANN, M.; **Silicon Nitride Ceramics. Performance Non-Oxide Ceramics II**, ed. Jansen, M., Berlin, 2002.

PHILLIPS, B.S.; ZABINSKI, J.S., Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment. **Tribology Letters**, Vol. 17, No. 3, October 2004.

RANI D. A.; YOSHIZAWAA, Y.; HYUGA, H., HIRAO, K.; YAMAUCHIA, Y.; Tribological behavior of ceramic materials ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in aqueous medium. **Journal of the European Ceramic Society**, 24, 2004, p. 3279–84.

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

RICHERSON, D.W.; **Modern Ceramic Engineering: properties, processing, and use in design**; 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.; 1992.

RILEY, F. L.; Silicon Nitride and Related Materials. **Journal American Ceramic Society**, 83, 2000, p. 245-65.

SAITO, T., HOSOE, T., HONDA, F., Chemical Wear of Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , hBN and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -hBN Composites by Water Lubrication. **Wear**, 247, 2001, p.223-230.

Santos, M. M.; **Estudo da influência de lubrificante nos regimes de desgaste abrasivo (moderado e severo) de aços e ferros fundidos**; 2005. Dissertação de Mestrado, POLI-USP, 2005.

SARRET, M.; MULLER, C.; AMELL, A.; Characterization of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoparticles and Aqueous Dispersions. **Journal of Nanoparticle Research**, 9, 2007, p. 1073-80.

SHACKELFORD, J. F.; **Materials Science and Engineering Handbook**, ed. J. F. Shackelford e W. Alexander, Boca Raton, CRC Press, 2001.

SUGITA, T.; UEDA, K.; Material removal mechanism of silicon nitride during rubbing in water. **Wear**, 97, 1984, p.1-8.

TALLIAN, T. E., On Competing Failure Modes in Rolling Contact, **ASLE Transactions**, v.10, 1967, p.418-439

TINETTI, G.; VIDAL-MADJAR, A.; LIANG, M.C.; BEAULIEU, J. P.; YUNG, Y.; CAREY, S.; BARBER, R. J.; TENNYSON, J.; RIBAS, I.; ALLARD, N.; BALLESTER, G. E.; SING, D. K.; SELSIS, F.; Water vapour in the atmosphere of a transiting extrasolar planet. **Nature**, v. 448, july, 2007, p.169-71.

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.

UNGER, K. D., **Porous Silica**; J. Chromatogr. Library; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, p. 16, 1979.

WEFERS, K.; "Nomenclature, preparation and properties of alumina oxides, oxides hydroxides and trihydroxides"; **Alumina chemicals: science and technology handbook**; American Ceramic Society; 1990, p.13-19.

WHITMANN, P. K.; FEKE, D. L.; Comparison of the Surface Charge Behavior of Commercial Silicon Nitride and Silicon Carbide Powders. **Journal American Ceramic Society**, 71, 12, 1988, p.1086-93.

WOETTING, G.; LEIMER, G.; LINDNER, H. A.; GUGEL, E.; Silicon Nitride Materials and Components for Industrial Applications. **Industrial ceramics**, 15, 1995, p. 191-96.

WONG, H. C.; UMEHARA, N.; KATO, K., The Effect of Surface Roughness on Friction of Ceramics Sliding in Water. **Wear**, 218, 1998, p. 237-243.

WONG, P. L.; HUANG, P.; MENG, Y., The Effect of the Electric Double Layer on a Very Thin Water Lubricating Film. **Tribology Letters**, v.14, n. 3, 2003, p. 197-203.

WONG, H. C.; UMEHARA, N.; KATO, K.; Friction Characteristics of Ceramics under Water-Lubricate Conditions. **Tribology Letters**, v. 5, n. 4, 1998, p.303-308.

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

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; SIQUEIRA, G. R.; de CAMARGO, A. C.; NARITA, N. E.; CESAR, P. F.; GOLDENSTEIN, H; Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. **Cerâmica**, v. 51, 2005, p. 239-251.

ZHU, X.; JIANG, D.; TAN, S.; ZHANG,Z.; Dispersion properties of alumina powders in silica sol. **Journal of the European Ceramic Society**, 21, 2001, p.2879 – 85.

ZHURAVLEV, L. T., Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. **Langmuir**, 3, 1987, p.316-18.

ZHURAVLEV, L.T., Surface Characterization of Amorphous Silica – a Review of Work from the Former USSR. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 74, 1993, p.71-90.

ZHURAVLEV, L.T.; The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zuravlev Model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.173, 2000, p. 1-38.

## TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho possibilitam novas alternativas de desenvolvimento de sistemas tribológicos cerâmicos com comportamento de ultra-baixo coeficiente de atrito (UBCA) em água. Também possibilitam novos meios de abordagem para se avançar na compreensão dos mecanismos envolvidos neste comportamento. Dentro destes contextos, algumas possíveis investigações que são sugeridas para se avançar no controle e na compreensão do fenômeno de ultra-baixo coeficiente de atrito, UBCA, são:

- Verificação da possibilidade de se alcançar o UBCA em pares de cerâmicas óxidas, como alumina-alumina, pelo efeito da adição de sílica pirogênica como dispersão coloidal.
- Estudo do efeito da concentração de sílica pirogênica no deslizamento entre o par nitreto de silício-nitreto de silício, variando-se o pH, com o intuito de diminuir o tempo de running in e aprofundar o conhecimento sobre o comportamento de UBCA.
- Estudo da oscilação da força de atrito, com aquisição de dados em maior frequência, durante ensaios de deslizamento do par alumina-nitreto de silício em água, com o intuito de aprofundar o conhecimento sobre o comportamento de UBCA.
- Estudo dos efeitos da carga e da velocidade no comportamento tribológico de pares cerâmicos em água e com hidrosol, com o intuito de avaliar possíveis modificações do comportamento do tribossistema.

## TRABALHOS FUTUROS

A limitação de resolução de algumas análises empregadas neste trabalho dificultou um maior aprofundamento na compreensão do fenômeno UBCA. Para a continuidade dos estudos de lubrificação de cerâmicas, nos quais devem ser investigadas as características físico-químicas de fluidos e da superfície, as pequenas magnitudes de esforços, as topografias da ordem de alguns nanômetros, os danos na superfície de tamanhos nanométricos, e novos fluidos lubrificantes de baixa viscosidade, são necessários em um laboratório com equipamentos experimentais nas áreas de química, física e mecânica, tais como:

- Tribômetro, com capacidade de distinguir diferenças de unidades de milésimos no coeficiente de atrito, com controle e monitoração mais precisa da carga aplicada.
- Rugosímetro de laser 3D, para a análise das topografias na faixa nanométrica sem contato.
- Viscosímetro, com capacidade de realizar medidas em fluidos de baixa viscosidade.
- Zetâmetro, para o estudo de suspensões e de lubrificantes.
- Microscópio de emissão de campo, para observação mais detalhada e com maior resolução das superfícies desgastadas.
- Uso de técnica de análise química superficial como Auger ou XPS e IR.

