UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE ESCOLA DE ENGENHARIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LEONARDO CONDE DIAS

EFEITO DA TEXTURIZAÇÃO SUPERFICIAL NA FORMAÇÃO DE TRIBOFILMES DE DIALQUILDITIOFOSFATO DE ZINCO (ZDDP) NO SISTEMA PISTÃO-CILINDRO

Leonardo Conde Dias

EFEITO DA TEXTURIZAÇÃO SUPERFICIAL NA FORMAÇÃO DE TRIBOFILMES DE DIALQUILDITIOFOSFATOS DE ZINCO (ZDDP) NO SISTEMA PISTÃO-CILINDRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof.^a Henara Lillian Costa Murray

Rio Grande – RS 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG ESCOLA DE ENGENHARIA Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica PPMec



Ata nº 01/2021 da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos doze dias do mês de fevereiro de dois mil e vinte e um, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, às nove horas, online via zoom, a que se submeteu o mestrando LEONARDO CONDE DIAS, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Simulação e controle de processos de fabricação, com o seguinte título: EFEITO DA TEXTURIZAÇÃO FORMAÇÃO SUPERFICIAL NA DE TRIBOFILMES DE DIALQUILDITIOFOSFATO DE ZINCO - ZDDP Referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores Henara Lillian Costa Murray, José Henrique Alano e Giuseppe Pintaúde. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

- 1. Henara Lillian Costa Murray: APROVADO
- 2. José Henrique Alano: APROVADO
- 3. Giuseppe Pintaúde: APROVADO

Foi concedido um prazo de 30 dias, para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:	
CPF: 847.359.106-20 2.	lox I Man
CPF: 036.950.749-57 3.	Junge Pintariale
CPF: 714.975.010-91	
Leonardo Conde Dias:	Larado lorde Diz

Av. Itália km 08 – Campus Carreiros - Rio Grande/RS - Caixa Postal: 474 - CEP 96203-900 Fone: (053) 3293.5218 – (053) 3293.5119 - E-mail: ppmec@furg.br

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Fábio e Cristina, pelo apoio inquestionável, confiança no meu trabalho, paciência e amor. Sobretudo, por compreender os motivos de quando não me fiz presente.

À minha amiga e estimada orientadora, Prof^a Phd Henara L. Costa Murray, pela orientação, confiança, companheirismo, por ter aceitado a missão de ser minha mentora, por acreditar em mim e pelo exemplo de profissional no qual eu me espelho.

Aos companheiros do laboratório de superfícies e contato (LASC). Em especial ao Prof. Giuseppe Pintaúde, à colega Marina Vasco, à aluna estagiária Heloísa Moreira e ao colega William Fernandes.

Aos colegas e professores do PPMEC FURG pela amizade, aprendizado e pelos cafés nos períodos de pausa que auxiliaram na troca de ideias. P.S. Sentirei saudades.

Ao amigo e colega Gabriel Ferri, pelos ensinamentos, por ter me acolhido na fase inicial das pesquisas, pelo companheirismo e dedicação.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Mecânica (FURG), Bruno Laner e Cristiano Celente, pela amizade, conhecimento, ensinamentos e pelo exemplo de profissionais dedicados.

Aos companheiros do Centro multiusuário de Caracterização de Materiais (UTFPR), Alexandre e Marco, pelo empenho na realização das análises de MEV/EDS e IDLB.

Aos amigos do grupo igreja, pelas risadas, jantares e longas conversas. Manifesto minha gratidão e orgulho em ter pessoas tão boas ao meu lado.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro e ao incentivo a pesquisa.

DIAS, LEONARDO C. EFEITO DA TEXTURIZAÇÃO SUPERFICIAL NA FORMAÇÃO DE TRIBOFILMES DE DIALQUILDITIOFOSFATOS DE ZINCO (ZDDP) NO SISTEMA PISTÃO-CILINDRO. 2021. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

RESUMO

A texturização superficial é uma oportunidade tecnológica para melhorar o desempenho tribológico de muitos componentes mecânicos como engrenagens, mecanismos came-seguidor, conjunto pistão-cilindro, elementos rolantes (rolamentos) e muitos outros. Apesar da texturização superficial aumentar a rugosidade efetiva das superfícies, por outro lado tem-se que esta característica específica pode induzir a pressões de contato mais elevadas na região de contato. Consequentemente, isso pode ser benéfico se este aumento de pressões na região de contato for usado para induzir mais facilmente a formação de tribofilmes de ZDDP em contato tribológicos. Neste trabalho, os autores investigaram o efeito sinérgico entre texturização superficial via Texturização Eletroquímica sem Mascaramento (MECT) e lubrificante contendo aditivo ZDDP. As texturas superficiais foram compostas por um conjunto de bolsos anelares fabricados em uma camisa de cilindro de ferro fundido cinzento. As superfícies texturizadas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS). Os resultados indicaram que a texturização das superfícies via MECT altera a composição química superfícies, induzida pela dissolução preferencial da matriz ferrítica, das consequentemente, expondo os veios de grafita livre no ferro fundido cinzento. O desempenho tribológico foi avaliado por um tribômetro do tipo anel sobre camisa em deslizamento alternado. Os testes foram realizados em um óleo base livre de aditivos (PAO 4 cSt) e um óleo comercial convencional contendo aditivo ZDDP (SAE 30) para um regime de lubrificação limite. Após os testes tribológicos as superfícies foram avaliadas por interferometria de luz branca (IDLB) e por MEV/EDS. Embora as superfícies texturizadas mostrem um comportamento mais severo no contato que induz a pressões de contato mais elevadas no contato do que para as superfícies convencionais de um cilindro automotivo (superfície brunida), esta característica induziu a uma maior formação dos tribofilmes de ZDDP em superfícies texturizadas do que para as superfícies brunidas. As análises de EDS associadas às imagens de MEV mostraram grandes concentrações de tribofilme de ZDDP (zonas escuras) sobre as superfícies texturizadas. Além disso, observou-se que o tribofilme de ZDDP formado sobre as superfícies texturizadas foram consideravelmente mais rugosos, sugerindo uma capacidade superior na formação de tribofilmes. Superfícies convencionais de cilindros automotivos (brunidas) também demonstraram capacidade em formar tribofilmes de ZDDP, mas estes foram mais sutis, com zonas escuras menos evidentes, com filmes mais esparsos e com filmes aparentes menos rugosos. Além disso, as superfícies texturizadas demonstraram variação negativa do parâmetro S_{pk} indicando que após os ensaios de desgaste os picos estavam mais altos, sugerindo a formação de um tribofilme de ZDDP com picos bastante elevados. Enquanto que as superfícies convencionais brunidas mostraram uma variação praticamente negligenciável do mesmo parâmetro. Este aspecto, demonstra mais uma vez o desempenho superior das superfícies texturizadas em desenvolver tribofilmes de ZDDP. Por outro lado, o atrito das superfícies texturizadas foi superior ao das superfícies brunidas durante os ensaios tribológicos.

DIAS, LEONARDO C. EFFECT OF TEXTURED SURFACES, VIA MASKLESS ELECTROCHEMICAL TEXTURING, ON ZDDP TRIBOFILM FORMATION. 2021. Master Thesis in Mechanichal Engineering, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

ABSTRACT

Surface texturing is a technological opportunity to improve the tribological behavior of many mechanical components such as gears, cams, piston-ring assembly, rolling elements. among many others. Although surface texturing increases the effective roughness of the surfaces, on other the hand this specific characteristic can induce higher contact pressures in the contact region. Consequently, it can be beneficial if this pressure increase is used to activate the formation of a ZDDP tribofilm in tribological contacts. In this work, the synergistic effect between surface texturing via Maskless Electrochemical Texturing (MECT) and lubricant containing ZDDP additive was investigated. The surface texture consisted of an array of ring pockets manufactured on a gray cast iron cylinder liner. These textured surfaces were evaluated by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The results indicated that texturing surfaces via MECT changes the chemical composition of the surfaces, which induced a preferential dissolution of the metal matrix. Consequently, it exposed the carbon present in the material. The tribological performance was evaluated by a ring-on-cylinder-liner tribometer in reciprocating sliding under boundary lubrication conditions. The tribological tests were performed in base oil free-ZDDP and using a commercial formulated oil containing ZDDP additive. After the tribological tests the surfaces were evaluated by white light interferometry (WLI) and SEM/EDX. Although the textured surfaces showed more severe behavior into the contact by inducing higher contact pressure than conventionally honed cylinder liner surfaces this characteristic induced more ZDDP-tribofilm formation than conventional cylinder liner finish. SEM images associated with EDX showed higher amount ZDDP tribofilm (dark regions) on the textured surfaces. In addition, the tribofilm formed on the textured surface was very rough indicating superior tribofilms formation. The honed surfaces also demonstrated ability to form tribofilms, but it was more subtle, with less dark regions, more sparse and smoother tribofilms than those formed on the textured surfaces. Furthermore, textured surfaces showed a negative variation of S_{pk} parameter, indicating that there are higher peaks after the tribological tests on these surfaces On the other hand, the textured surfaces showed higher friction than the honed surfaces.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – TÉCNICAS UTILIZADAS PELA ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES PARA MELHORAMENTO TRIBOLÓGICO
Figura 2 — Distribuição do consumo de energia destinado ao setor de transportes
Figura 3 – Consumo de energia em carros de passeio
Figura 4 –Variação de temperatura (t), pressão (P), velocidade (V), espessura de filme lubrificante (m) de desgaste (U) ao
LONGO DE UM CICLO DO SISTEMA PISTÃO-CILINDRO22
Figura 5 — Fórmula estrutural do dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP)
Figura 6 – Aparato experimental utilizado na técnica MECT
Figura 7 – Aparato experimental adaptado para a técnica MECT
Figura 8 – Ferramenta catódica paralela à peça, o eletrólito flui paralelamente as faces do ânodo e do Cátodo
Figura 9 – Arranjo esquemático do TMEMM tradicional em (a), TMEMM modificado em (b) e a representação da
utilização de um ânodo auxiliar em TMEMM modificado em (c)37
Figura 10 – Modelo unidimensional representando o efeito da presença de uma micro cavidade em um dos corpos do par
deslizante40
Figura 11 – Efeito da texturização parcial de uma superfície41
Figura 12 – Mecanismo de Inlet Suction
FIGURA 13 – DESLIZAMENTO ALTERNADO ENTRE UMA ESFERA E UMA SUPERFÍCIE TEXTURIZADA (A) E ENTRE ESFERA E SUPERFÍCIE PLANA (B)
44 Figura 14 – Aprisionamento dos debris de desgaste em uma textura superficial
Figura 15 – Comportamento típico do atrito durante o tempo de ensaio, de superfícies texturizadas e superfícies não
TEXTURIZADAS
FIGURA 16 – BOLSOS TIPICAMENTE PRODUZIDOS POR USINAGEM POR JATO ABRASIVO (A ESQUERDA), E POR USINAGEM POR FEIXE DE LASER
(A DIREITA)
Figura 17 – Características geométricas das superfícies texturizadas, onde são apresentadas 3 configurações (RCG, RCG2
ε D)54
Figura 18 — Taxa de formação dos tribofilmes em função das tensões de cisalhamento máximas
Figura 19 – Estrutura e composição do filme de ZDDP62
Figura 20 — Dimensões finais das amostras das camisas
Figura 21 — Microestrutura do ferro fundido cinzento sem ataque químico: (a) amostras utilizada; (b) grafita tipo A de
ACORDO COM A ASTM A247
Figura 22 — Microestrutura das peças de FFC, após 5s de ataque66
Figura 23 – Câmara para texturização superficial, a esquerda a câmara em vista isométrica do copo externo, a direção a
REPRESENTAÇÃO EM CORTE ISOMÉTRICO (A) E LATERAL (B)70
Figura 24 — Dois exemplos de possíveis configurações para porta amostras, sendo (A) para amostras de maiores dimensões
e (B) para amostras retangulares de dimensões reduzidas (utilizada neste trabalho)

FIGURA 25 – PROCEDIMENTO DE DESBASTE PARA OBTENÇÃO DA FERRAMENTA DE TEXTURIZAÇÃO ELETROQUÍMICA72
Figura 26 – Comparação da ferramenta catódica de texturização (A) antes do processamento via MECT e (B) durante a
TEXTURIZAÇÃO SUPERFICIAL
FIGURA 27 – TRIBÔMETRO CETR-UMT UTILIZADO NOS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS
Figura 28 – Cuba para fixação das amostras e armazenamento de óleo lubrificante
Figura 29 – Suporte para a fixação dos anéis
Figura 30 – Sistema de controle da temperatura de ensaio
Figura 31 – Combinações das superfícies e dos óleos lubrificantes
FIGURA 32 — ÁREA DE CONTATO PARA A VERIFICAÇÃO DE CONTATO CONFORME ENTRE O ANEL E A CAMISA
Figura 33 – Topografia superficial 3D típica das superfícies: (a) brunidas, mapa 3D; (b) brunida, vista de topo; (c)
texturizada, mapa 3D, objetiva 5x; (d) texturizada, mapa 3D, objetiva 20x; (e) texturizada, perfil selecionado85
Figura 34 – Análise de (a) MEV e (b) EDS sobre um bolso anelar do conjunto C antes dos ensaios de deslizamento86
FIGURA 35 – PERFIL ASSIMÉTRICO, TÍPICO DOS ANÉIS UTILIZADOS NOS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS
FIGURA 36 – COEFICIENTE DE ATRITO MÉDIO X FREQUÊNCIA DO MOVIMENTO DO RECIPROCATING, PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS BRUNIDA
COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE30 (B), TEXTURIZADA COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE30 (D)88
FIGURA 37 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE OS PRIMEIROS 20 MIN DE ENSAIO91
FIGURA 38 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE O PERÍODO DE 20 A 40 MIN DE ENSAIO92
FIGURA 39 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE O PERÍODO DE 40 A 60 MIN DE ENSAIO93
FIGURA 40 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE O PERÍODO DE 60 A 80 MIN DE ENSAIO94
FIGURA 41 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE O PERÍODO DE 80 A 100 MIN DE ENSAIO95
FIGURA 42 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE O PERÍODO DE 100 A 120 MIN DE ENSAIO96
FIGURA 43 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE O PERÍODO DE 120 A 140 MIN DE ENSAIO97
FIGURA 44 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE O PERÍODO DE 140 A 160 MIN DE ENSAIO
FIGURA 45 – COEFICIENTE DE ATRITO PARA AS AMOSTRAS BRUNIDA COM ÓLEO PAO4 (A), BRUNIDA COM ÓLEO SAE 30 (B), TEXTURIZADA
COM ÓLEO PAO4 (C) E TEXTURIZADA COM ÓLEO SAE 30 (D), DURANTE O PERÍODO DE 160 A 180 MIN DE ENSAIO
Figura 46 – Medições topográficas nas interfaces das trilhas de desgaste para a amostra texturizada: (A) Mapa 3D, óleo
base, condição C; (b) (a) Mapa 3D, óleo formulado, condição D; (c) perfil 2D selecionado, óleo base; (d) perfil 2D
selecionado, óleo formulado
Figura 47 — Mapas topográficos 3D para a amostra brunida testada com óleo formulado (condição B): (a) fora da trilha;
(B) DENTRO DA TRILHA

FIGURA 48 – IMAGENS DE MEV POR ELÉTRONS RETROESPALHADOS DAS SUPERFÍCIES BRUNIDAS: (A) ANTES DOS ENSAIOS; (B) APÓS OS
ensaios de deslizamento em PAO4; (c) após os ensaios de deslizamento em SAE30; (d) composição química por EDS de
regiões selecionadas
FIGURA 49 – IMAGENS DE MEV POR ELÉTRONS RETROESPALHADOS DAS SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS: (A) APÓS OS ENSAIOS DE DESLIZAMENTO
EM PAO4; (B) APÓS OS ENSAIOS DE DESLIZAMENTO EM SAE30; (C) COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDS DE REGIÕES SELECIONADAS 108
FIGURA 50 – COEFICIENTE DE ATRITO MÉDIO AO LONGO DOS ENSAIOS DE DESLIZAMENTO PARA A AMOSTRA BRUNIDA EM ÓLEO PAO4 (CURVA
azul), amostra brunida em óleo formulado SAE 30 (curva laranja), amostra texturizada em óleo PAO4 (curva verde) e
AMOSTRA TEXTURIZADA EM ÓLEO FORMULADO SAE 30 (CURVA CINZA)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas das amostras de ferro fundido cinzento (FFC)	67
Tabela 2 – Propriedades químico-físicas dos lubrificantes utilizados nesse trabalho	68
Tabela 3 — Parâmetros utilizados na texturização superficial via MECT	74
Tabela 4 – D isposição dos ensaios tribológicos	79
Tabela 5 — Parâmetros utilizados nos ensaios tribológicos de curta duração e longa duração	81
Tabela 6 – C aracterísticas topográficas dos anéis de pistão	87
Tabela 7 — Parâmetro lambda (λ) para os ensaios com diferentes frequências	89
Tabela <mark>8 — A</mark> nálise dos parâmetros da série k antes e após aos ensaios de deslizamento para as amostras brunid <i>i</i>	A EM
PAO4 (A), brunida em óleo SAE 30 (B), texturizada em PAO4 (C) e texturizada em óleo SAE 30 (D)	.100
Tabela 9 – Rugosidade quadrática média das amostras A, B, C e D, antes e após os ensaios de desgaste	.109

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
CNC	Controle Numérico Computadorizado (Computer Numeric Control)
COF	Coeficiente de Atrito (Coefficient of Friction)
DLC	Diamond Like Carbon
EDM	Electrical Discharge Machining
EDS	Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X
EHL	Lubrificação elastohidrodinâmica (Elastohydrodynamic Lubrication)
FFC	Ferro Fundido Cinzento
HAZ	Zona Afetada pelo Calor (Heat Affected Zone)
IDLB	Interferometria de Luz Branca
LASC	Laboratório de Superfícies e Contato
LST	Texturização a laser (Laser Surface Texturing)
MoDTC	Ditiocarbamato de Molibdênio (Molybdenum Dithiocarbamate)
MECT	Texturização Superficial sem Mascaramento (Maskless Electrochemical Texturing)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
МТМ	Minitraction Machine
PCT	Texturização Fotoquímica (Photochemical Texturing)
PMI	Ponto Morto Inferior
PMS	Ponto Morto Superior

PVD Deposição Física de Vapor (Physical Vapor Deposition)

R	Raio Equivalente de Contato
Spk	Altura Reduzida dos Picos
S _{pq}	Rugosidade Quadrática média
Sk	Altura Reduzida do Núcleo de Material
Svk	Altura Reduzida dos Vales
ТМЕММ	Through Mask Electrochemical Micromachining
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
ZDDP	Ditiofosfato de Zinco (Zinc Dialkyldithiophosphates)
α	Coeficiente Piezoviscoso do lubrificante
λ	Parâmetro Lambda
υ	Coeficiente de Poisson
σ*	Rugosidade combinada quadrática média

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO15
1.1	POR QUE TEXTURIZAR CILINDROS AUTOMOTIVOS?
1.2	POR QUE COMBINAR TEXTURIZAÇÃO E ZDDP EM CILINDROS AUTOMOTIVOS?
1.3	OBJETIVO
2	REVISÃO DA LITERATURA26
2.1	SUPERFÍCIES FUNCIONAIS
2.2	TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS
2.2.1	TÉCNICAS QUE ENVOLVEM ALTAS TEMPERATURAS DURANTE A TEXTURIZAÇÃO
2.2.2	TÉCNICAS QUE ENVOLVEM PROCESSOS QUÍMICOS/ELETROQUÍMICOS
2.2.3	TÉCNICAS QUE ENVOLVEM REMOÇÃO MECÂNICA
2.3	MECANISMOS RESPONSÁVEIS PELO MELHORAMENTO TRIBOLÓGICO EM SUPERFÍCIES
	TEXTURIZADAS
2.3.1	MECANISMO DE MICRO MANCAL HIDRODINÂMICO
2.3.2	MECANISMO DE RESERVATÓRIO DE LUBRIFICANTE41
2.3.3	MECANISMO DE SUCÇÃO NA ENTRADA (INLET SUCTION)41
2.3.4	MECANISMO DE RETENÇÃO DE PARTÍCULAS43
2.4	POR QUE A TEXTURIZAÇÃO SUPERFICIAL É IMPORTANTE EM APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS?45
2.4.1	Efeito da texturização no regime hidrodinâmico de lubrificação
2.4.2	Efeito da texturização no regime limítrofe de lubrificação49
2.4.3	Efeito da texturização no regime elastohidrodinâmico de lubrificação
2.4.4	Efeito da texturização no regime de lubrificação mista55
2.4.5	Efeito da texturização em condições de atrito seco56
2.5	LUBRIFICANTES
2.6	ADITIVOS
2.6.1	DIALQUILDITIOFOSFATO DE ZINCO (ZDDP)
3	MATERIAIS E MÉTODOS64
3.1	MATERIAIS64
3.1.1	CAMISAS BRUNIDAS
3.1.1.1	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DAS CAMISAS BRUNIDAS
3.1.2	ANEL DE PISTÃO
3.1.2.1	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DOS ANÉIS DE PISTÃO
3.1.3	LUBRIFICANTES

3.2	Procedimento experimental de texturização superficial	69
3.2.1	APARATO EXPERIMENTAL (TEXTURIZAÇÃO SUPERFICIAL)	69
3.2.2	Amostras e ferramenta de texturização superficial	71
3.2.3	Ensaios de texturização superficial	73
3.2.4	CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS	75
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA	75
3.3.1	Aparato experimental (tribológico)	75
3.3.2	Planejamento, disposição e execução dos ensaios tribológicos	78
3.3.3	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL APÓS OS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	82
4	RESULTADOS	83
4.1	AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS SUPERFÍCIES	83
4.2	REGIME DE LUBRIFICAÇÃO DURANTE OS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	87
4.3	AVALIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO	89
4.4	AVALIAÇÃO DO DESGASTE SUPERFICIAL	
4.5	MEV/EDS APÓS OS ENSAIOS DE DESGASTE	102
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	109
5.1	Morfologia das superfícies após os ensaios de desgaste	109
5.2	ANÁLISE QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES	111
5.3	Efeitos das superfícies texturizadas na formação dos filmes de ZDDP associado	os à avaliação dos
	PARÂMETROS DA SÉRIE K	112
5.4	Correlação entre texturização, mecanismos de lubrificação, coeficiente de atri	ito e formação de
	TRIBOFILMES DE ZDDP	114
5.5	Efeito das texturas em óleo básico PAO 4 cSt	115
5.6	Efeito das texturas em óleo SAE 30	117
6	CONCLUSÕES	120
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
0	APÊNDICES	137

1 INTRODUÇÃO

As superfícies compõem a interface na qual ocorrem inúmeros fenômenos, denominados de fenômenos superficiais, sobretudo, fenômenos que envolvem troca de energia e/ou transmissão de sinal. A tribologia, o ramo da ciência que tem por responsabilidade estudar as superfícies em contato com movimento relativo, bem como as suas peculiaridades, é um ramo relativamente novo dentro do cosmos científico. Conforme o conhecimento tribológico progride, tem-se tornado possível avaliar o impacto da tribologia dentro da engenharia mecânica, além de como as particularidades das superfícies, considerando escalas micro e nanométricas, são responsáveis por controlar fenômenos que ocorrem na interface das superfícies em contato, como por exemplo fenômenos químicos e físicos ^{1; 2}.

Em fenômenos tribológicos, a engenharia de superfícies pode atuar de maneira estratégica de forma a otimizar o comportamento de alguns tribossistemas. Dessa forma, a engenharia de superfícies utiliza de algumas ferramentas, em destaque na Figura 1, para controlar alguns fenômenos superficiais, por exemplo desgaste e atrito.



Figura 1 – Técnicas utilizadas pela engenharia de superfícies para melhoramento tribológico

Fonte: Adaptado de Hutchings e Shipway ³.

Em destaque no organograma, vide Figura 1, a texturização superficial há algumas décadas tem se destacado como uma das principais ferramentas utilizadas pelos engenheiros de superfícies, a fim de aumentar o desempenho de componentes mecânicos. Uma das principais questões que envolvem a texturização está associada em como produzir superfícies texturizadas, além de tentar entender qual a funcionalidade das texturas superficiais, sob o ponto de vista de aplicações específicas. A texturização superficial é definida como a modificação proposital, de forma controlada, da topografia de uma superfície, onde são gerados um arranjo de padrões geométricos, constituídos por protuberâncias ou pequenas depressões com geometria controlada, dando forma a um relevo ordenado ⁴.

Na verdade, segundo, todas as superfícies possuem texturas e são, de certa forma, estruturadas, portanto, é razoável afirmar que todas as superfícies são, até certo ponto, projetadas. Por exemplo, num processo típico de usinagem, após a fabricação de um produto, o processo confere à superfície do material algumas características que são inerentes ao processo de fabricação específico utilizado. No entanto, superfícies para serem consideradas funcionais, devem ser projetadas para que esta venha a desempenhar uma função específica no sistema ao qual for inserido. É de comum senso que, o termo "superfícies texturizadas" faça referência a tais superfícies, das quais sofrem essas modificações estruturais de maneira proposital, para desempenhar uma função específica, no seu meio de aplicação. Portanto, durante o desenvolvimento deste trabalho, a nomenclatura "superfícies texturizadas", será utilizado para fazer a mesma referência.

Em particular, há algumas décadas a indústria automotiva, por meio do controle topográfico, vem conseguindo obter melhores desempenhos tribológicos de alguns componentes dos motores a combustão, por exemplo, no conjunto pistão-cilindrocamisa. O acabamento superficial das paredes de um motor a combustão interna possui considerável influência no seu desempenho tribológico, isto é, modificações superficiais, de forma a gerar um relevo controlado, seja neste conjunto, ou em outros componentes móveis, podem melhorar o desempenho desses componentes, sobretudo, quanto ao atrito e ao desgaste. Dessa forma, é factível obter menores consumos energéticos a partir dessas modificações superficiais. Além disso, isso pode significar uma menor emissão de agentes nocivos ao meio ambiente ⁵. O brunimento, uma prática muito utilizada pela indústria automotiva, concebe o acabamento final nas paredes dos motores a combustão, onde são gerados um conjunto de rasgos, nas paredes dos cilindros automotivos, com um padrão específico, em conjunto com regiões bastante lisas. A introdução do brunimento na indústria automotiva, na década de 1950, permitiu significativo avanço no que diz respeito as propriedades tribológicas do conjunto pistão-cilindro-camisa ⁶. Por exemplo, o brunimento é capaz de conferir ao sistema melhor retenção de óleo na interface de contato, proporcionando melhores condições de lubrificação.

Entretanto, a necessidade de desenvolvimento de motores a combustão interna com maiores eficiências pode representar uma curva em crescimento constante. Além dos fatores econômicos envolvidos, existe a necessidade de minimizar cada vez mais a emissão de gases de efeito estufa provenientes da combustão interna dos motores, e consequentemente atenuar o aquecimento global, conforme estabelecido pelo protocolo de Kyoto sobre mudanças climáticas ^{7; 8}. Dessa forma, é indispensável que a comunidade científica busque novas alternativas no sentido de otimizar acabamentos superficiais das paredes dos motores, a fim de aumentar a durabilidade e reduzir o consumo de óleo lubrificante ⁵.

Atualmente, o setor de transportes é responsável por consumir 20% de toda a energia global produzida. Além disso, 18% das emissões dos gases de efeito estufa geradas de forma antropogênica são provenientes do mesmo setor. O transporte rodoviário (carros e caminhões/ônibus), onde existe a predominância da utilização dos motores a combustão interna, corresponde a uma parcela de 73% da energia consumida pelo setor de transportes, observe a Figura 2⁸. Além disso, é o principal emissor de CO₂ em uma escala global, emitindo cerca de 80% dos gases de efeito estufa com relação ao setor de transportes.



Figura 2 – Distribuição do consumo de energia destinado ao setor de transportes Fonte: Adaptado de Holmberg, Andersson *et al.*⁸.

Grande parte da energia consumida por veículos que utilizam motores a combustão é destinada para vencer o atrito, seja ele de qualquer natureza. Conforme a Figura 3, se tratando de carros de passeio cerca de 35% da energia mecânica total destinada ao veículo é utilizada para vencer as perdas por atrito. De toda a energia do combustível destinada ao veículo, essa energia fica retida em 11,5% no sistema de motor para um veículo de passeio, das quais 45% desse valor é destinado somente ao conjunto pistão-cilindro-camisa destinada para vencer o atrito ⁷.



Figura 3 – Consumo de energia em carros de passeio

Fonte: Adaptado Holmberg, Andersson et al. 7.

Frente a estes desafios, no que diz respeito aos motores a combustão interna, um universo de soluções surge a partir dos aspectos tribológicos que envolvem os motores a combustão ⁹. A texturização superficial aparece como uma boa alternativa de promover melhores desempenhos tribológicos em sistemas mecânicos. Por meio de uma série de estudos e aplicações práticas, é evidenciado que alterações topográficas de forma controlada em uma superfície podem fazer com que essas superfícies tenham um ganho significativo em seu desempenho tribológico ^{10; 11; 12}.

Apesar de existir um grande número de técnicas que sejam capazes de produzir superfícies texturizadas, quase todas as técnicas possuem algum tipo de limitação, principalmente quando a finalidade é texturizar um grande número de peças, além de obter grandes áreas texturizadas com um custo/benefício adequado considerando um cenário industrial ¹³. A aplicação da texturização superficial em uma escala industrial é uma das grandes desvantagens da maioria das técnicas aplicáveis de texturização. Em função disso, muitos pesquisadores têm se concentrado em desenvolver técnicas mais simples, rápida e baratas de serem aplicadas. Um estudo foi realizado com a intenção de identificar quais as técnicas de texturização seriam as mais promissoras, no qual foram listadas algumas características em comum necessárias pra caracterizar uma técnica como adequada para uma escala industrial, sendo elas: baixo custo com relação ao equipamento e a aplicação da técnica aliado a uma velocidade de texturização adequada, simplicidade da técnica de aplicação, possuir um boa flexibilidade em termos de padrões de textura e capacidade de texturização em diferentes formas geométricas superficiais ¹⁴.

Levando essas particularidades em consideração, uma técnica muito promissora foi desenvolvida por Costa e Hutchings ¹³, denominada *Maskless Electrochemical Texturing* (MECT), traduzido para o português é conhecida como texturização eletroquímica sem mascaramento. Esta técnica é baseada nos princípios de usinagem eletroquímica. Uma das grandes vantagens da técnica MECT está na capacidade de eliminar a necessidade de mascarar cada peça a ser texturizada individualmente. A etapa de mascaramento é realizada em uma única ferramenta catódica que permite a texturização de um grande número de peças anódicas sem a necessidade de substituição ¹³. Em MECT o padrão de textura transferido para a superfície na qual se deseja texturizar é inserido na ferramenta. A dissolução eletroquímica localizada é obtida através da inserção de um material isolante sobre a superfície da ferramenta. Sem a deposição de um material isolante sobre a superfície do cátodo a dissolução eletroquímica em regiões especificas da peça a ser texturizada não seria possível, pois toda a superfície da peça estaria sujeita a remoção de material ^{13; 14}. Ferri ¹⁵ sugeriu uma adaptação da técnica MECT quanto ao arranjo dos componentes do aparato de texturização. Na nova configuração sugerida, a dissolução eletroquímica localizada é concebida através da utilização de um mascaramento adesivo da ferramenta catódica. Além disso, eletrólito é bombeado paralelamente às superfícies do cátodo e do ânodo, ao invés de ser bombeado através de microfuros na superfície da ferramenta, como era sugerido na ideia original proposta por Costa e Hutchings ¹³. O novo arranjo proposto proporcionou uma menor perda de carga, o que possibilitou uma grande renovação do fluxo de eletrólito na interface dos eletrodos.

1.1 POR QUE TEXTURIZAR CILINDROS AUTOMOTIVOS?

Entender os fenômenos superficiais que ocorrem em um motor a combustão, sobretudo, com relação aos componentes móveis do sistema de motor, é indispensável para acolher medidas benignas, que por exemplo, atenuem o atrito e o desgaste, com o mínimo de impacto ao meio ambiente ¹⁶. A integridade dos componentes de um motor a combustão tem grande influência no seu desempenho. Para o conjunto anel-pistão-cilindro, isto não é diferente, a durabilidade desses componentes é de extrema importância para que o motor realize a sua função da forma mais eficiente possível. O desgaste e o atrito na camisa do cilindro e nos anéis do pistão podem ser explicados pelo estudo das condições de lubrificação no qual esse sistema está submetido, considerando a pressão dos gases dentro da câmara de combustão, viscosidade do óleo lubrificante, temperatura interna da câmara, rugosidades das superfícies em contato e a geometria do conjunto pistão-cilindro ¹⁷.

O movimento alternativo de um pistão-anel sobre um cilindro automotivo induz que este sistema tribológico seja submetido a diferentes condições de temperatura, pressão, velocidade, carregamento e regime de lubrificação durante o seu movimento. Em seu estado mais crítico, em velocidades mais baixas, o sistema opera em um regime de lubrificação limítrofe, que ocorrer nas extremidades do movimento, especificamente no ponto morto superior (PMS) e inferior (PMI). Em particular, nestes pontos a texturização superficial tem alta relevância, devido aos mecanismos pelos os quais as texturas podem atuar ⁹. Se tratando do PMS, este sistema opera em uma condição ainda mais danosa, devido ao fato de que há maiores variações de pressão e temperatura nesta região.

Durante um único ciclo do pistão, enquanto o mesmo se desloca do PMI ao PMS e por fim retorna a posição de origem, o conjunto em questão é submetido aos seguintes regimes de lubrificação: lubrificação hidrodinâmica, lubrificação elastohidrodinâmica, lubrificação mista e limítrofe ¹⁶. Em um estudo realizado Holmberg, Andersson *et al.* ⁷, os autores dividiram em questão de porcentagem o quanto cada regime de lubrificação correspondia durante a um único ciclo realizado pelo pistão, para entender os fenômenos de atrito e desgaste em um conjunto pistão-cilindro-anel em motores de combustão interna. O regime hidrodinâmico a 40%, o regime misto a 10% e o regime de lubrificação limítrofe se resume aos 10% restantes.

De forma geral, em movimentos alternados, as condições menos desejáveis surgem nas extremidades do movimento, nestes pontos ocorre a inversão no sentido do movimento, o que leva a velocidades de deslizamento muito baixas e nulas exatamente no ponto de inversão. Se tratando de um motor a combustão, essa situação se torna mais severa quando o pistão atinge o ponto morto superior, onde atinge as condições de temperatura e pressão mais elevadas, a Figura 4 ilustra esse comportamento ^{18; 19}.

21



Figura 4 –Variação de temperatura (t), pressão (P), velocidade (V), espessura de filme lubrificante (m) de desgaste (U) ao longo de um ciclo do sistema pistão-cilindro Fonte: Adaptado de Kragelsky e Alisin ¹⁸.

O desgaste de conjunto pistão-anel-cilindro pode levar a alterações geométricas indesejáveis durante o funcionamento do motor, especificamente, no ponto superior e inferior do movimento alternado de um anel/pistão sobre o cilindro, onde ocorre a falha do filme lubrificante e o conjunto está sob regime misto ou/e limítrofe de lubrificação ²⁰. Assim sendo, condições como essas merecem receber mais atenção, já que o controle do atrito, desgaste e lubrificação estão diretamente relacionados a eficiência dos motores à combustão.

Além de todos os complicadores, que configuram aspectos negativos à eficiência do conjunto anel-pistão-camisa, este sistema ainda tem de lidar com a incorreta distribuição de lubrificante ao longo da circunferência do cilindro, bem como nos pontos de PMS e PMI. É indispensável, para que se possam reduzir as perdas por atrito reduzir o desgaste e melhorar as condições de lubrificação, sobretudo, nos PMS e PMI, pensar em soluções que envolvem a texturização superficial, para que esses problemas possam ser enfrentados por meio dos mecanismos de melhoramento associados as superfícies texturizadas ⁹.

1.2 POR QUE COMBINAR TEXTURIZAÇÃO E ZDDP EM CILINDROS AUTOMOTIVOS?

No campo da tribologia, podem ser encontradas outras ferramentas muito eficazes responsáveis por elevar a eficiência tribológica de sistemas mecânicos, que vão além da texturização superficial. Compondo o tripé da tribologia, a lubrificação é uma ferramenta extremamente poderosa, sendo considerada indispensável quando se trata de promover melhores desempenhos tribológicos. A principal função dos lubrificantes é proteger os componentes de um sistema mecânico, algumas vezes formando um filme lubrificante que separa completamente as irregularidades de superfícies em contato. No entanto, em muitas aplicações é inevitável que ocorra o contato direto entre as asperidades das superfícies, como é o caso de situações onde a velocidade é baixa, como no PMI e PMS ¹⁶.

Lubrificantes têm comumente aditivos a sua formulação para aplicações onde somente o óleo básico não é suficiente para atingir as condições ideais de trabalho. Atualmente, a indústria automotiva representa um dos maiores consumidores de óleos lubrificantes formulados ¹⁶. Em condições mais severas de trabalho, onde as irregularidades das superfícies estão diretamente em contato, ou seja, nas aplicações onde o regime de lubrificação é limítrofe ou misto, neste caso, é comum serem adicionados aditivos antidesgaste junto ao óleo básico ²¹. Os aditivos antidesgaste protegem as superfícies do desgaste excessivo, sendo que o mais utilizado dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP). De fato, a indústria automotiva é, atualmente, um dos maiores consumidores desse aditivo em específico.

A fórmula estrutural é representada pela Figura 5. Esse aditivo age principalmente nas regiões onde verifica-se o contato direto entre as asperidades das superfícies em contato (regime de lubrificação misto ou limítrofe). A partir de uma sequência bem específica de reações triboquímicas, o ZDDP tem a função de formar uma camada protetora entre o par deslizante, denominada de tribocamada de antidesgaste. Além disso, o ZDDP é um excelente antioxidante e promove uma proteção extra contra agentes corrosivos, uma vez que ocorrem reações químicas dentro da câmara de combustão, gerando vários agentes químicos agressivos aos componentes do motor ^{16; 21}.

RO P S Zn S P

Figura 5 – Fórmula estrutural do dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP) Fonte: Spikes ²¹.

Muito é especulado sobre os mecanismos que levam a ativação do ZDDP, recentemente Zhang e Spikes ²² por meio de avaliações experimentais sugeriu que as reações triboquímicas que levam à formação do tribofilme de ZDDP são induzidas pelas tensões cisalhantes na interface de contato. Na verdade, as tensões de cisalhamento influenciam a energia térmica de ativação do ZDDP e, portanto, maiores tensões de cisalhamento podem efetivamente reduzir a energia necessária para ativá-lo. É de conhecimento geral que superfícies texturizadas tendem a elevar a rugosidade média das superfícies , o que teoricamente eleva as pressões de contato e, consequentemente, podem favorecer a formação de um tribofilme ²³.

Em aplicações práticas, os mecanismos utilizados para promover melhorias tribológicas, quase que em sua totalidade, trabalham em conjunto, por exemplo a morfologia das superfícies e um óleo lubrificante interagem entre si e influenciam no comportamento um do outro. Se tratando de superfícies microtexturizadas, ainda existem muitas lacunas de conhecimento com relação a essas superfícies, sobretudo, de que forma essas superfícies e lubrificantes aditivados com ZDDP reagem na presença um do outro.

Portanto, se faz necessário explorar a hipótese de que as altas tensões localizadas nas extremidades dos bolsos durante o contato deslizante entre superfícies possam induzir mais facilmente as essas reações triboquímicas. Este trabalho tem a finalidade de avaliar, de modo experimental, sinergicamente a influência da adição de aditivo ZDDP em óleos lubrificantes e a microtexturização superficial, proveniente da técnica de texturização conhecida como MECT, em cilindros automotivos (conjunto pistão-anel-cilindro), no que diz respeito ao desempenho tribológico do sistema mecânico pistão-anel-cilindro. Ademais, o

presente estudo tenta elucidar o impacto em que as superfícies texturizadas associadas ao ZDDP possuem sobre o comportamento do atrito e do desgaste, sob o regime limítrofe de lubrificação.

1.3 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo principal avaliar sinergicamente a influência da adição de aditivo ZDDP em óleos lubrificantes e a microtexturização superficial, proveniente da técnica de texturização conhecida como MECT, em cilindros automotivos. Amostras brunidas e texturizadas provenientes de camisas de cilindros de um motor à combustão foram ensaiadas em um tribometro de bancada do tipo reciprocating, com deslizamento alternado de anel sobre camisa. A técnica de texturização denominada MECT foi utilizada para produzir superfícies texturizadas.

A fim de atingir o objetivo principal, foram propostos alguns objetivos específicos com o intuito de apresentar o desenvolvimento do trabalho com maior clareza, são eles:

- Avaliar a capacidade do aparato de texturização de produzir superfícies cilíndricas texturizadas, através da avaliação do perfil das superfícies; Analisar se o processo de texturização resulta em alterações químicas nas superfícies texturizadas;
- II. Avaliar a morfologia das superfícies antes e após os ensaios de deslizamento;
- III. Avaliar o comportamento das superfícies texturizadas quanto ao atrito, desgaste e regime de lubrificação;
- IV. Avaliar as superfícies após os ensaios de desgaste, a fim de identificar a formação de tribofilme antidesgaste, bem como a influência de superfícies texturizadas em sua formação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SUPERFÍCIES FUNCIONAIS

As superfícies possuem um papel fundamental na engenharia, suas características, sobretudo, em escalas micro e nanométricas são responsáveis por governar alguns fenômenos que ocorrem na interface de contato, seja este contato entre uma superfície e um meio, ou entre duas superfícies. De fato, desde a descoberta da funcionalidade das superfícies, verificou-se avanços significativos em muitos campos da ciência, alguns exemplos típicos são: biomedicina, biologia, tecnologia da informação, óptica, energia, tribologia, química, física entre outras áreas da ciência ^{1; 2; 24; 25}.

Em face das condições mais adversas, a natureza aprendeu a produzir as mais complexas e eficientes superfícies funcionais. A natureza é considerada por muitos "o melhor engenheiro de superfícies", portanto, a partir da observação das superfícies naturais, surgiram inúmeros exemplos de superfícies projetadas para atuar de maneira funcional em aplicações específicas. Atualmente, muitos engenheiros de superfícies projetam/confeccionam superfícies, de maneira artificial, de forma a imitar as texturas encontradas em superfícies naturais ²⁶.

Em inglês os termos utilizados para esse tipo de superfície são *engineered surfaces* e *structured surfaces*, os quais podem ser traduzidos como "superfícies engenheiradas" e "superfícies estruturadas", respectivamente ²⁴. Uma superfície funcional pode ser relacionada a uma superfície que possui algum padrão de acabamento, contendo um arranjo regular com finalidade de exercer uma função específica. Essas superfícies diferem das superfícies tradicionais de engenharia, principalmente, com relação ao acabamento superficial, visto que foram projetadas para desempenhar uma função específica ²⁴.

A rugosidade superficial é um parâmetro extremamente importante para explorar a funcionalidade das superfícies ¹. Para entender corretamente o comportamento superficial, é necessário caracterizar as superfícies, não somente quanto aos fenômenos superficiais que ocorrem em sua interface de contato, mas também quanto aos aspectos físicos, químicos, mecânicos e de acabamento, e sobretudo, entender a correlação entre as suas características e os fenômenos superficiais ²⁷. As propriedades tecnológicas da superfície ou de uma região próxima à superfície, possuem um papel fundamental no comportamento funcional das superfícies de engenharia.

2.2 TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS

Na literatura, texturização superficial refere-se a modificações superficiais realizadas de forma intencional, quanto ao relevo topográfico em escalas nano e micrométricas, podendo até mesmo se estender a poucos milímetros ²⁸. Modificações dessa natureza, são responsáveis por gerar uma nova topografia superficial, basicamente, composta por um arranjo de protuberâncias e/ou micro sulcos com uma distribuição ordenada ⁴. No entanto, o que justifica a texturização superficial? A resposta, de certa forma é simples, a texturização superficial se realizada da maneira adequada, pode conferir melhor desempenho às superfícies, em aplicações específicas. De fato, a texturização superficial pode ser utilizada para controlar os fenômenos que ocorrem em sua interface com um meio/superfície, por exemplo, em aplicações tribológicas, nas quais em muitas ocasiões é desejável obter controle sobre o atrito e o desgaste ²⁹. Ainda dentro do universo tribológico, os principais mecanismos por meio do qual as superfícies texturizadas atuam são diversos. As texturas superficiais podem agir como microrreservatórios de lubrificante. е consequentemente, podem fornecer lubrificação adicional ao contato. Além disso, podem atuar como microcavidades que capturam e alojam possíveis debris, provenientes do desgaste ou até mesmo podem exercer a mesma função quanto a sujidades. Outro possível mecanismo, está na capacidade de fornecer uma pressão hidrodinâmica adicional, entre duas superfícies, desde que as microcavidades atuem como micromancais hidrodinâmicos^{29; 30}. Outro importante mecanismo sugerido é a sucção na entrada (inlet suction) ³¹, onde devido à ocorrência de cavitação o decréscimo de pressão é responsável pelo mecanismo de sucção, que faz com que o lubrificante entre na região de contato. Os mecanismos pelos quais as superfícies texturizadas atuam, com relação a aplicações tribológicas, serão discutidos em um

tópico posterior, de forma a dar uma melhor explanação sobre a responsabilidade de cada mecanismo.

No entanto, produzir superfícies texturizadas permanece um ramo desafiador, e dentre as técnicas existentes, todas possuem vantagens e desvantagens, sobretudo, no que diz respeito à flexibilidade dos padrões geométricos, precisão, custos de processamento, agilidade, e complexidade da técnica de texturização ^{4; 29}.

Ao longo de décadas de pesquisas em superfícies texturizadas, surgiram uma série de técnicas que possibilitam sua fabricação. Apesar de existir uma gama considerável de técnicas de texturização superficial, algumas das técnicas mais promissoras não possuem aplicabilidade industrial, pelo menos até o presente momento ³². Costa e Hutchings ⁴ classificaram as técnicas de texturização superficial com base no princípio físico envolvido para manipular a matéria, essas são classificadas em: técnicas baseadas em remoção de material, deposição de material, deslocamento/deformação de material e superfícies autoformantes. No presente trabalho, a revisão será limitada ao princípio associado à remoção de material, grupo do qual fazem parte a técnica MECT, vem como outras importantes técnicas comerciais, como é o caso da texturização superficial a laser.

As técnicas baseadas nos princípios de remoção se subdividem em outros três grupos, de acordo com o processamento da técnica durante a texturização, estas são classificadas em processamentos que envolvem altas temperaturas durante a remoção de material, reações químicas/eletroquímicas, e superfícies processadas por meios mecânicos ^{4; 33}.

2.2.1 Técnicas que envolvem altas temperaturas durante a texturização

A texturização superficial a laser destaca-se como a mais utilizada no que diz respeito à produção de micro relevos com estruturas controladas, sobretudo, quando comparada com outras técnicas que envolvem altas temperaturas ^{29; 30; 32}. Portanto, essa subseção se concentrará em explanar rapidamente sobre a texturização superficial a laser (LST – *Laser Surface Texturing*).

O fenômeno envolvido na produção das texturas é denominado de processo de ablação, em outras palavras, uma grande quantidade de energia é incidida sobre a superfície, por meio de um feixe de laser pulsado, na qual a superfície é aquecida a temperaturas extremas, e consequentemente fundida, até que uma porção de material seja removida por meio de evaporação ³³. A periodicidade da pulsação do laser é um dos parâmetros mais importantes para o processamento de peças por meio dessa técnica durante o mecanismo de ablação. Quando pulsos de menores frequências (na ordem de nanosegundos) são utilizados, primeiramente o material absorve energia até se fundir, e em seguida o material é vaporizado. Por outro lado, quando se utiliza pulsos de alta frequência, na ordem de fentosegundos, a remoção de material ocorre, praticamente, imediatamente por meio da vaporização ²⁹.

Assim, o mecanismo de ablação implica, principalmente, em zonas afetadas pelo calor (*HAZ* – *Heat Affected Zone*), e em outros dois defeitos superficiais secundários, como uma espécie de bordos em ressalto no perímetro da cavidade formada, e consequentemente, após o processo de ablação, resultam em protuberâncias indesejadas, e o outro é um erro de forma, onde na literatura é classificado como estruturas periódicas da superfície ^{29; 30; 32}. Uma das alternativas mais eficientes para atenuar/mitigar os defeitos gerados por essa técnica está na possibilidade de utilizar pulsos de alta frequência ³⁰.

A zona afetada pelo calor é uma região que sofre alterações quanto à microestrutura do material, o que implica em alterações nas propriedades metalúrgicas do substrato ³³. As protuberâncias desenvolvidas em torno das texturas também sofrem transformações microestruturais, sofrendo endurecimento. Este pode ser outro aspecto negativo do LST, uma vez que estes podem atuar como elementos abrasivos de desgaste ³³. A fim de mitigar ou atenuar o efeito dessas bordas, outro processo tem de ser introduzido para remover as protuberâncias. Geralmente estas são removidas por meio de ação mecânica, o que aumenta os custos associados à produção ²⁹. Por fim, o último dos defeitos envolve as estruturas periódicas superficiais, que aumentam a rugosidade geral da superfície ²⁹. Além dos defeitos citados acima, outro aspecto negativo da texturização superficial a laser está associado ao tempo de fabricação das texturas, já que, cada bolso/sulco é produzido individualmente, o que implica em uma grande desvantagem quando a finalidade é a produção em escala industrial ⁴.

Por outro lado, a texturização a laser já foi comprovada por meio de inúmeros estudos ser eficiente tanto na redução do atrito, como na redução do desgaste. Vlădescu, Olver et al. ³⁴ provaram ser possível obter reduções no atrito em até 70% utilizando superfícies texturizadas por LST, quando comparadas a superfícies não texturizadas. Estes autores verificaram essa possibilidade por meio de ensaios de deslizamento alternado, entre um par de sílica fundida e aço, particularmente sob o regime misto de lubrificação. Os padrões de textura utilizados tinham formatos geométricos de linhas perpendiculares ao deslocamento do deslizamento. Além disso, verificaram que as superfícies texturizadas ensaiadas apresentaram menor desgaste com relação às superfícies não texturizadas. Em outro estudo realizado por Vilhena, Sedlaček et al. ³⁵ foram produzidas superfícies texturizadas por LST. Para contatos pontuais (esfera contra disco) as superfícies texturizadas não apresentaram nenhum benefício, muito pelo contrário, as texturas elevaram o coeficiente de atrito, bem como a taxa de desgaste. Para um contato plano (pino contra disco), as texturas reduziram o atrito em cerca de 10% em baixas velocidades, que segundo os autores correspondia ao regime de lubrificação limite. Em contrapartida, em velocidades maiores, que conferiam um regime misto, as texturas apresentaram-se de forma deletéria tanto para o comportamento do atrito, assim como para o desgaste. De fato, sob condições específicas a texturização a laser pode ser benéfica para fins tribológicos, mas ainda existe falta de conhecimento sobre quais os melhores padrões de textura e quais as condições ideais para utilizar superfícies texturizadas.

A técnica de texturização superficial a laser pode ser utilizada em uma ampla gama de materiais de naturezas distintas, bem como metais, cerâmicos e materiais poliméricos ³⁰. Além disso, a técnica apresenta boa flexibilidade tanto em termos de geometria dos padrões das texturas, bem como em termos de geometria superficial nas quais possam ser produzidas tais texturas ³².

2.2.2 Técnicas que envolvem processos químicos/eletroquímicos

As técnicas de texturização baseadas em remoção química e eletroquímica são as mais utilizadas, exceto pelas técnicas de texturização a laser, estas representando o segundo principal grupo de técnicas de texturização. Possuem caráter altamente competitivo, com inúmeras características positivas, as quais serão discutidas ao longo do texto.

Na texturização baseada nos princípios químicos, a remoção de material é feita por meio de agentes químicos que reagem com o substrato ²⁹, e por consequência, removem o material da superfície. Uma peculiaridade dessas técnicas é que mesmo ocorrendo a dissolução do material da superfície, não ocorre nenhuma transformação no substrato. Em outras palavras, mesmo após o processamento, que tem por objetivo modificar a topografia da superfície, as propriedades mecânicas do substrato são conservadas ³³.

Essas técnicas envolvem uma etapa de pré-processamento, onde é realizado o mascaramento, que permite remover material em regiões específicas da superfície, isto é, este funciona como uma espécie de barreira que isola os agentes químicos de certos pontos da superfície ^{4; 29; 32; 33}.

Na realidade, o mascaramento superficial é um ponto chave do processo, isto porque, além de ser responsável por conferir o padrão superficial pós texturização, está diretamente associado aos custos de processamento ³², assim como afeta a qualidade do perfil que será desenvolvido ³³. Além disso, a etapa de mascaramento superficial também está associada a maiores tempos de processamento. Apesar disso, se utilizada a técnica adequada de mascaramento, a texturização pode apresentar grande flexibilidade tanto em termos de geometria dos padrões quanto em termos de formatos geométricos dos substratos ³². Quando o processo de mascaramento ocorre por fotolitografia, é denominada de texturização fotoquímica (*photochemical texturing* – PCT) ⁴.

Outra forma de realizar a remoção localizada de material pode ser por meios eletroquímicos. A texturização eletroquímica permite um melhor controle do processo, com maiores taxas de dissolução quando comparado a texturização puramente química ³⁶. Além disso, reduz a toxicidade envolvida no processamento, pois seus agentes corrosivos são menos agressivos ³².

A texturização eletroquímica surgiu como uma vertente extremamente vantajosa, principalmente, devido ao seu baixo custo de produção, flexibilidade em termos de geometria dos padrões de textura, flexibilidade em termos de geometria superficial, não ocasiona em ZAC, independe da dureza do material, não causa alterações quanto às propriedades mecânicas do substrato e promove desgaste nulo da ferramenta ^{29;} ³⁷. No entanto, segundo Kumar, Alok *et al.* ³⁷, algumas limitações, sobretudo, no campo da microfabricação, podem ser listadas: a texturização eletroquímica só é possível em materiais eletricamente condutores, envolve dimensões muito reduzidas e, portanto, de difícil controle, o projeto da ferramenta de texturização pode ser complexo; a dissolução anódica é extremamente dependente dos parâmetros de processo, por isso, é recomendado ter o máximo de controle dos parâmetros.

As técnicas de texturização eletroquímica são baseadas nos princípios da usinagem eletroquímica. A remoção de material ocorre devido à dissolução anódica, durante um processo de eletrólise, no qual o metal é removido da superfície átomo por átomo ²⁸. O formato final desejado é conferido por meio da utilização de um elemento catódico, denominado de ferramenta ³⁸. O processo de texturização, ocorre dentro de uma célula eletrolítica, onde a peça a ser trabalhada, ou seja, a peça que irá sofrer alguma modificação superficial, é polarizada de forma a ser tornar um ânodo, e a ferramenta de texturização é polarizada de forma a configurar um cátodo, possuindo uma espécie de negativo das texturas que são desenvolvidas na peça. Então, um eletrólito de natureza aquosa flui entre a peça anódica e a ferramenta catódica, enquanto isso, imprime-se uma corrente elétrica no par de eletrodos. Dessa forma, a peça metálica a ser texturizada sofre uma dissolução, de acordo com a lei de Faraday da eletrólise ^{37; 39}.

A texturização por meio dessa técnica pode ser obtida de duas formas, a primeira é baseada na utilização do mascaramento superficial, cada peça a ser texturizada é mascarada individualmente. A segunda consiste em mascarar apenas a ferramenta catódica, estas serão discutidas na sequência ⁴.

Os processos de texturização eletroquímica que envolvem o mascaramento, denominado em inglês de *through-mask electrochemical micromachining* (TMEMM), geralmente usam fotolitografia para a produção das máscaras. O padrão inserido na peça metálica, por meio do mascaramento, ditará o comportamento da dissolução eletrolítica do material, assim que esse for inserido na célula eletrolítica, ou seja, o mascaramento controla a dissolução seletiva de material. O procedimento fotolitográfico enquadra umas das etapas mais críticas desses processos, principalmente, porque seu uso implica em aumento dos custos de processamento, bem como, pode reduzir a eficiência da técnica ⁴⁰.

Objetivando otimizar a técnica TMEMM, Hao, Wang *et al.* ⁴¹ produziram texturas com diâmetro de 40 μ m e profundidade de 20 μ m em superfícies não planares. ⁴² exploraram a possibilidade de melhorar a precisão da técnica por meio da utilização de altas pressões hidrostáticas dentro da câmara de texturização, conseguiram produzir superfícies texturizadas com um elevado nível de precisão, com diâmetros em torno de 105,95 μ m e profundidades de 9,79 μ m, com apenas 0,59 μ m e 0,21 μ m de desvio padrão, respectivamente. Zhu, Qu *et al.* ⁴³ durante as avaliações tribológicas concluíram que as texturas apresentaram menores valores de atrito quando comparadas a superfícies não texturizadas.

Por outro lado, existe um grupo de técnicas, nas quais é possível produzir superfícies texturizadas sem a necessidade de mascarar cada peça individualmente, o que proporciona reduções dos custos, e tempos de processamento mais reduzidos. Atualmente, uma das versões mais promissoras é denominada de texturização eletroquímica sem mascaramento desenvolvida por ⁴⁴.

Na texturização eletroquímica sem mascaramento (*Maskless Electrochemical Texturing* – MECT), a abordagem é diferente da convencional utilizada na TMEMM. No MECT o mascaramento é realizado apenas uma única vez sobre a superfície do cátodo, ao invés de ser realizada sobre a superfície do ânodo, portanto, configurando o que se denomina de ferramenta catódica. Como o processamento por meio dessa técnica não implica em avarias na ferramenta catódica, não existe a necessidade de mascarar cada peça individualmente. Sendo assim, a ferramenta catódica pode ser reutilizada para texturizar outras peças ⁴⁴. De forma mais simplificada, a abordagem utilizada pelo MECT permite utilizar apenas uma ferramenta catódica recoberta por uma fina camada isolante, na qual o padrão de textura é inserido ^{4; 33}.

O dispositivo utilizado por Costa e Hutchings ⁴⁴, ilustrado pela Figura 6, apresenta de forma esquemática a configuração proposta pelos autores. O eletrólito é impulsionado, com auxílio de uma bomba, através das microperfurações passantes na ferramenta catódica pré-padronizada, e escapa pelo espaçamento formado pelos eletrodos. A ferramenta possui um revestimento polimérico de forma a tornar as regiões não perfuradas isoladas eletricamente. Uma fonte de energia é utilizada para polarizar os eletrodos – o ânodo representa o polo positivo e a peça que sofrerá dissolução, já a ferramenta catódica é ligada ao polo negativo. Apesar da peça sofrer

dissolução em toda a sua superfície, as regiões que estão diretamente opostas aos micros furos sofrem uma dissolução mais intensa ³². Dessa forma, o padrão inserido na ferramenta catódica é produzido na peça a ser texturizada em apenas um único passo.





É importante destacar o papel estratégico que o fluxo de eletrólito representa para o sistema. Durante o processo, além da dissolução do metal, ocorrem reações de outra natureza, denominadas reações laterais, onde basicamente, se formam bolhas de oxigênio, evolução de hidrogênio e formação de produtos não condutores ⁴². Estes impactam diretamente na eficiência do processo, principalmente, na precisão da técnica. O fluxo de eletrólito desempenha uma função secundária, que é a de promover uma limpeza da região entre os eletrodos, removendo os produtos da usinagem eletroquímica ⁴⁴. Ademais, durante o processamento das peças é utilizada uma tensão pulsada, de forma a promover tempos de trabalho, onde ocorre a dissolução da peça, e tempos onde a peça "descansa", portanto, durantes os tempos de descanso ocorre uma espécie de limpeza e arrefecimento da região entre os eletrodos ⁴⁴.

Tendo em vista o elevado potencial do MECT, muitos pesquisadores têm se preocupado em otimizar a técnica. Por exemplo, Parreira, Gallo *et al.* ⁴⁵ produziram ferramentas de texturização através da utilização de usinagem por micro descargas elétricas (*micro-electrical discharge machining* – EDM), nas quais foi possível fabricar ferramentas com padrões de elevada complexidade, ampliando a capacidade da técnica em termos de geometria de padrões de textura. Neste mesmo estudo, os autores verificaram, por meio de ensaios tribológicos, que os padrões específicos testados se mostraram benéficos, principalmente em termos de lubrificação e desgaste sob condições de lubrificação líquida com fornecimento limitado de lubrificante (*starved liquid lubrication*).

No aparato experimental utilizado por Costa e Hutchings ⁴⁴, devido ao fluxo de eletrólito ocorrer através dos micros furos usinados na ferramenta catódica, a perda de carga envolvida é muita elevada, acarretando em um abastecimento mais empobrecido na região usinada.

Motivados a promover melhorias no MECT, principalmente, devido aos problemas associados às elevadas perdas de cargas, os autores Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶ sugeriram uma importante adaptação do aparato experimental, o novo arranjo proposto é ilustrado pela Figura 7.



Figura 7 – Aparato experimental adaptado para a técnica MECT Fonte: Adaptado de Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶.

No novo arranjo proposto, o fluxo de eletrólito emerge pelo ponto (2), e flui no interior da célula eletrolítica, sendo paralelo às faces dos eletrodos, ao invés de ocorrer pelos microfuros usinados na ferramenta como na ideia original. Através do ponto (1), o eletrólito retorna para o reservatório, para ser circulado novamente no sistema. Os pontos (3) e (4), indicam as conexões elétricas as quais são conectadas em uma fonte de energia, consequentemente, polarizando os eletrodos. A texturização superficial se torna mais interessante se puder ser realizada tanto em superfícies externas de cilindros bem como em superfícies internas, portanto, os pontos (5) e (6), podem ser texturizados, por exemplo, mancais e eixos. Na verdade, essa configuração elimina a necessidade de fabricar microfuros na ferramenta catódica, visto que não há mais necessidade dos mesmos, pois o padrão de textura é introduzido através do mascaramento superficial da ferramenta, conforme a Figura 8.



Figura 8 – Ferramenta catódica paralela à peça, o eletrólito flui paralelamente as faces do ânodo e do Cátodo

Fonte: Adaptado de Ferri, Dias et al. 46.

De fato, essa característica introduz dois novos pontos positivos. O primeiro é o aumento de eficiência causado pela redução da perda de carga do eletrólito. O segundo é que os custos envolvidos na fabricação da ferramenta são reduzidos. Dos resultados indicados pelos autores, foi confirmado que a nova configuração proposta permite uma maior passagem de eletrólito Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶. Além disso, o aparato experimental demonstrou capacidade de texturizar superfícies não planar por MECT.
Para o desenvolvimento deste trabalho, será realizada uma pequena adaptação no arranjo proposto por Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶, para que o equipamento de texturização possa ser utilizado tanto em superfícies planas, quanto para as não planas.

Além do MECT, existem outras técnicas de texturização que utilizam princípios semelhantes, onde o cátodo passa por um processo de mascaramento. Mais exemplos podem ser observados em Zhu, Qu et al. 43, onde o mascaramento é realizado na ferramenta catódica, porém, durante a usinagem eletroquímica a ferramenta catódica e a peça são colocas em contato direto, e o fluxo de eletrólito é paralelo a esse conjunto, este é denominado de TMEMM modificado. O fluxo de eletrólito entra em contato com a peça e a ferramenta, por meio de micro perfurações na ferramenta catódica. Algumas outras configurações onde o mascaramento é realizado sobre o cátodo podem ser encontradas em Qu, Zhang et al. 47. Neste caso, o fluxo de eletrólito é estacionário, ou seja, tem velocidade zero durante a texturização. Qian, Ji et al. ⁴⁰ utilizou um ânodo auxiliar incorporado à ferramenta catódica no TMEMM modificado, a Figura 9 ilustra a configuração proposta. O ânodo auxiliar permite que densidade de corrente seja mais concentrada na região central dos bolsos, impedindo a remoção excessiva de material na lateral dos bolsos, assim, atenuando o sobre corte excessivo. Desse modo, a utilização de um ânodo auxiliar aumenta significativamente a precisão da técnica de texturização.



(c) TMEMM modificado com e com ánodo auxiliar

Figura 9 – Arranjo esquemático do TMEMM tradicional em (a), TMEMM modificado em (b) e a representação da utilização de um ânodo auxiliar em TMEMM modificado em (c)

Fonte: Adaptado de Qian, Ji et al. 40.

2.2.3 Técnicas que envolvem remoção mecânica

Se uma máscara resistente a abrasão for utilizada, material pode ser removido pela ação de um elemento abrasivo ¹. Em outras palavras, erosão de forma controlada, de forma a configurar um padrão superficial pode ser obtida se a superfície erodida dispuser de uma máscara protetora em regiões selecionadas ³².

Segundo Coblas, Fatu *et al.* ³³ e Arslan, Masjuki *et al.* ²⁹, um dos principais contratempos dessas técnicas está na incapacidade de texturizar materiais muito duros. Além disso, com relação a outras técnicas de texturização as dimensões obtidas não são muito pequenas, pois dependem diretamente das dimensões da ferramenta de usinagem. Por outro lado, existem algumas técnicas nas quais não fazem uso de mascaramento, a topografia é controlada por técnicas mais convencionais ¹. Brunimento, retificação e polimento são técnicas convencionais muito utilizadas na indústria, sobretudo, na indústria automotiva, com a finalidade de dar acabamento superficial, seja de forma mais rugosa ou menos rugosa, remover possíveis defeitos inerentes ao processo de fabricação, bem como impurezas e asperidades indesejadas ³³.

2.3 MECANISMOS RESPONSÁVEIS PELO MELHORAMENTO TRIBOLÓGICO EM SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS

2.3.1 Mecanismo de micro mancal hidrodinâmico

Em um contexto no qual faz-se o uso de superfícies texturizadas, em um par deslizante, as micro cavidades podem proporcionar um aumento na capacidade de elevação de carga ⁴⁸, atuando como micromancais hidrodinâmicos ⁴⁹.

Considerando-se que duas superfícies perfeitamente isotrópicas e planas, estejam deslizando uma contra a outra, sob condições de regime permanente, dessa

forma, o campo de distribuição de pressões deve ser tal, de forma que o resultado da distribuição de pressão seja nulo, de acordo com a teoria clássica da lubrificação ⁵⁰. No caso de superfícies estruturadas, por exemplo superfícies texturizadas por meio de MECT, este perfil de distribuições de pressões pode ser modificado, de modo a tornar-se assimétrico. Em outras palavras, em certos casos, sob certas condições de velocidade, carregamento e viscosidade, a utilização de superfícies texturizadas, pode causar uma elevação da pressão hidrodinâmica ⁵¹.

A assimetria no perfil de distribuição de pressão é resultado da ocorrência do fenômeno de cavitação nas regiões divergentes das micro cavidades ^{52; 53}. Este mecanismo pode ser melhor compreendido através da Figura 10. Na imagem à direita, pode-se notar a presença de bolhas de cavitação do fluido na zona divergente, assim como uma elevação da pressão na região convergente. A imagem à esquerda, ajuda a ilustrar que nem em todas as condições irá ocorrer a cavitação do fluido, ou seja, a ocorrência da cavitação depende de condições específicas. Sob condições específicas, por exemplo onde a velocidade de deslizamento é muito baixa, a pressão hidrodinâmica na zona convergente supera positivamente os valores da pressão ambiente (P₀), por outro lado, na região divergente do bolso, tem-se que a pressão hidrodinâmica supera de forma negativa a pressão P₀ na mesma proporção. Embora um perfil de distribuição de pressão seja formado, neste caso, tem-se uma situação onde o perfil de pressões é simétrico, ou seja, a pressão acima de Po (zona convergente) é eliminada pelo efeito negativo causado pela pressão na região divergente. Nestes casos, com baixas velocidades de deslizamento por exemplo, o perfil simétrico não possui capacidade de elevação no carregamento, visto que, o próprio perfil de pressões se anula por si só 49; 50; 54. No entanto, se o perfil de velocidades aumentar, o perfil de pressões tende a se tornar assimétrico, pois a pressão mínima da região divergente é limitada pela pressão de cavitação do fluido presente no sistema, ou seja, a pressão na região divergente não pode ser menor do que a pressão de cavitação do fluido presente no sistema. Portanto, quando a pressão na região divergente supera negativamente a pressão P₀, e ultrapassa a pressão de cavitação do fluido, ocorre a cavitação, enquanto que a máxima pressão (zona convergente) não possui um limite máximo, o que proporciona o perfil assimétrico da distribuição de pressão, consequentemente, aumentando a capacidade de elevação de carregamento 50; 52; 54.



Figura 10 – Modelo unidimensional representando o efeito da presença de uma micro cavidade em um dos corpos do par deslizante

Fonte: Adaptado de Hsu, Jing et al. 51.

Portanto, a cavitação é um fenômeno que desempenha função fundamental quando se trata do mecanismo de micro mancal hidrodinâmico. Indiscutivelmente, a ocorrência de cavitação, em casos específicos, é primordial, para a obtenção de melhores desempenhos tribológicos, como por exemplo a redução do atrito ⁵¹. Em um estudo realizado por Zhang e Meng ⁵⁵, a cavitação pode ser observada visualmente, através de uma série de experimentos elaborados pelos autores, e além disso, até mesmo a morfologia das regiões onde ocorre a cavitação do fluido.

Em superfícies texturizadas, a ideia é que os bolsos trabalhem em conjunto, nos quais cada bolso fornece uma parcela da elevação na capacidade de carregamento, para no final estes efeitos se somarem ⁵⁰. No entanto, muito se discute sobre um parâmetro de texturização denominado de cobertura de área. A cobertura de área determina o quanto de uma superfície é texturizada, com relação a parcela não texturizada ⁴⁹. De fato, a texturização pode ser realizada de duas formas. A primeira consiste na texturização total da superfície, onde cada micro bolso terá seu efeito individual, em outras palavras, os efeitos hidrodinâmicos ocorrem de forma localizada em cada cavidade ^{49; 53; 56}. A segunda configuração, consiste em texturizar parcialmente a superfície, dessa forma, além de obter o efeito individual de cada

cavidade, tem-se um efeito semelhante ao encontrado nos mancais em degrau ^{49; 53; 56; 57}. A Figura 11 ilustra o que foi abordado acima no caso da segunda configuração.



Figura 11 – Efeito da texturização parcial de uma superfície Fonte: Profito ⁵³.

2.3.2 Mecanismo de reservatório de lubrificante

Este mecanismo refere-se à capacidade das superfícies texturizadas atuarem como micro reservatórios de lubrificante ⁵⁴, ou até mesmo como uma fonte secundária de lubrificante ⁴⁹. Em condições de lubrificação nas quais o lubrificante é escasso no contato, por exemplo em starved lubrication ou sob condições de lubrificação limítrofe, durante o deslizamento das superfícies, o lubrificante armazenado nas texturas pode abastecer o contato, e vindo a reduzir os efeitos deletérios causados pela falha do filme lubrificante ⁴⁹. Além disso, os micro reservatórios que retêm o lubrificante permitem que o fluido possa arrefecer com maior eficiência a região, principalmente, em operações nas quais são geradas uma maior quantidade de calor, por exemplo na usinagem ²⁹.

2.3.3 Mecanismo de sucção na entrada (Inlet Suction)

Olver e colaboradores propuseram um mecanismo adicional de lubrificação hidrodinâmica denominado de *inlet suction* ou sucção na entrada ⁵⁸. Os autores demonstraram os efeitos de sucção de entrada para uma única cavidade situada na

entrada do contato, em mancais paralelos, ou pelo menos, com um grau muito baixo de convergência.

A ocorrência do fenômeno de cavitação gera uma distribuição de pressão assimétrica no perfil de distribuições. Segundo Fowell, Olver et al. 59 a chave para entender o conceito de sucção de entrada é que há uma pressão externa significativa agindo sobre o sistema, na maioria das vezes é a pressão atmosférica. O mecanismo é ilustrado pela Figura 12, assumindo que a velocidade de deslizamento é uniforme na direção *u*1 na direção x, e o lubrificante é isoviscoso com viscosidade η. Quando o lubrificante entra no contato pela região denominada de "B" (inlet land), este experimenta uma queda drástica de pressão se reduzindo abaixo da pressão atmosférica, podendo atingir a pressão de cavitação do fluido. Este fenômeno faz com o que o lubrificante seja sugado para o contato, porque as pressões na região de entrada dos bolsos são menores do que a pressão externa (pressão atmosférica). Por outro lado, quando o lubrificante atinge o ponto C, ocorre um pico de pressão induzido pela sucção do lubrificante, devido à queda de pressão na entrada da cavidade. Somado ao fluxo contínuo de lubrificante sendo fornecido para a interface de contato, a sucção de lubrificante na entrada é responsável por conferir este mecanismo de lubrificação hidrodinâmica ⁵⁸.



Figura 12 – Mecanismo de *Inlet Suction* Fonte: Fowell, Olver *et al.* ⁵⁹.

Apesar de não haver a necessidade da ocorrência do fenômeno de cavitação, desde que a pressão na zona convergente do sulco seja abaixo da pressão externa, o ganho máximo na capacidade de carga é obtido em condições onde a cavitação está presente. Ademais, esse ganho independe da velocidade de deslizamento, bem como da viscosidade do lubrificante. Outra característica importante é que sulcos localizados próximos à entrada do contato apresentam os melhores resultados. Nessas condições, a ocorrência da cavitação na entrada do contato dependerá somente da geometria e da pressão externa ambiente, diferentemente do que é encontrado para mancais convergentes ^{58; 59}.

Esse fenômeno parece ser mais importante em condições mais severas de pressão. A capacidade de elevação de carga aumenta com pressões externas maiores, pois este mecanismo acontece mesmo em aplicações nas quais as pressões ambientes são bem elevadas.

2.3.4 Mecanismo de retenção de partículas

Em muitas aplicações na engenharia mecânica, debris de desgaste são gerados na interface de contato entre superfícies, por diferentes maneiras. Os meios mais comuns para geração de debris são caracterizados por dois mecanismos. O primeiro mecanismo se refere ao desgaste abrasivo, nos quais, são caracterizados pela presença de um elemento abrasivo, ou por exemplo, quando existe contato direto entre as asperidades das superfícies em contato, de modo que partículas são desprendidas das superfícies, até que tais partículas fiquem "livres" na forma de debris, ao final das contas, o debri é formado a partir da ação abrasiva de algum elemento. O segundo mecanismo, refere-se ao desgaste por meio da adesividade entre superfícies, ocorre quando uma superfície desliza sobre a outra fazendo com que fragmentos de uma superfície grudem em outra, e eventualmente se soltem da superfície de origem, tais partículas acabam sendo introduzidas entre as superfícies em contato, caracterizando debris de desgaste ^{29; 60}.

Superfícies micro texturizadas podem atuar como depósitos de debris de desgaste, consequentemente, removendo-os das interface de deslizamento ^{53; 60}. Por

meio da captura desses elementos presentes da interface de contato entre superfícies, as superfícies texturizadas podem reduzir os efeitos deletérios do desgaste abrasivo ⁴⁹. A Figura 13 ilustra os efeitos da implementação de superfícies texturizadas, com relação ao mecanismo de armazenamento de partículas. Na Figura 13.a, tem-se o deslizamento de uma esfera sobre uma superfície plana, e na figura 23a, tem-se o deslizamento de uma esfera sobre uma superfície texturizada. Na Figura 13.b, os debris de desgaste presentes na interface de contato, tendem a causar elevadas pressões de contato, altas taxas de desgaste, além de elevados níveis de atrito. Já na superfície texturizada, os debris de desgaste tendem a ser capturados pelos micro sulcos da superfície texturizada, e consequentemente, atenuam, ou até mesmo mitigam os efeitos dos elementos abrasivos na interface de contato ⁴⁹.



Figura 13 – Deslizamento alternado entre uma esfera e uma superfície texturizada (a) e entre esfera e superfície plana (b)

Fonte: Adaptado de Ahmed, Masjuki et al. 49.

O mecanismo de retenção de partículas pode ser verificado, ambos em condições de atrito a seco ⁶¹, quanto em condições nas quais exista a presença de lubrificante ⁴⁹. Em Pettersson e Jacobson ⁶¹, foi possível verificar os efeitos do mecanismo de retenção de partículas, sob condições de atrito a seco, nos quais superfícies texturizadas e revestidas com um filme de TiN foram atritadas contra uma

esfera. Por meio de análises de MEV, observe a Figura 14, é possível verificar o acúmulo de debris no interior dos sulcos. Este estudo revelou que o mecanismo de retenção de partículas pode ter sido responsável por conferir um melhor comportamento tribológico com relação ao atrito, sobretudo, quando comparado a superfícies planas, sob as mesmas condições de ensaio.



Figura 14 – Aprisionamento dos debris de desgaste em uma textura superficial Fonte: Pettersson e Jacobson ⁶¹.

2.4 POR QUE A TEXTURIZAÇÃO SUPERFICIAL É IMPORTANTE EM APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS?

Estudos analíticos e abordagens experimentais têm comprovado a eficácia das superfícies texturizadas em proporcionar melhores desempenhos tribológicos, principalmente, com relação ao atrito e desgaste em aplicações que vão desde condições de regime de lubrificação a seco, ao regime hidrodinâmico de lubrificação ⁹. Em 1966 Hamilton, Walowit *et al.* ⁶² propuseram que micro cavidades inseridas em uma superfície de um par deslizante eram responsáveis por proporcionar uma melhor capacidade de suporte de carga. A partir desse fato, ficou evidente que superfícies micro texturizadas tinham elevado potencial em aplicações tribológicas.

Para entender a importância de superfícies texturizadas em aplicações tribológicas deve-se estudar o comportamento dessas superfícies em regimes de lubrificação específicos. Os efeitos das superfícies texturizadas estão fortemente atrelados ao regime de lubrificação predominante durante o funcionamento do tribossistema ⁹.

Dentre os regimes de lubrificação pode-se encontrar o regime de lubrificação hidrodinâmico, elastohidrodinâmico, misto, e o regime limítrofe de lubrificação, além destes, também existem duas condições de lubrificação facilmente encontradas e de relativa importância em aplicações mecânicas, nas quais são denominadas de condições de atrito seco, e em condições de lubrificação insuficiente ou limitada. Esse trabalho fará uso da mesma abordagem utilizada por Gachot, Rosenkranz *et al.* ³², tratando dos efeitos de superfícies texturizadas dentro de cada condição aparente de lubrificação. No entanto, é importante salientar que superfícies texturizadas podem causar alterações quanto ao regime de lubrificação predominante, sendo assim, em algumas ocasiões essa classificação pode se tornar um pouco imprecisa ⁵¹.

2.4.1 Efeito da texturização no regime hidrodinâmico de lubrificação

A lubrificação hidrodinâmica é comum em contatos conformes, contatos nos quais a área de contato possui tamanho não negligenciável quando comparado com o tamanho dos corpos em contato. Em um regime de filme completo as superfícies são completamente separadas por um filme contínuo e relativamente espesso. Sob condições de estado estacionário, o carregamento é suportado pelas pressões do filme de lubrificante, as quais são geradas hidrodinamicamente ^{3; 51}. As pressões hidrodinâmicas que têm por finalidade sustentar o carregamento normal são resultado de forças viscosas do próprio lubrificante, que surgem a partir do movimento relativo das superfícies, sob condições específicas de carregamento, viscosidade e velocidade. Para que um filme hidrodinâmico seja formado, as superfícies com movimento relativo devem convergir em algum ponto, de forma que tendem a formar uma cunha ^{3; 32}. No entanto, sabe-se que superfícies paralelas ou com um grau de convergência muito baixo podem formar um filme hidrodinâmico de lubrificação por *inlet suction* ^{58; 59}.

Podem ser encontrados na literatura inúmeros trabalhos que comprovam a eficácia da utilização de superfícies texturizadas em condições de regime de lubrificação hidrodinâmico. Por outro lado, encontram-se casos nos quais as texturas superficiais apresentam efeitos deletérios ao comportamento tribológico. A partir desse ponto, serão apresentados alguns casos encontrados na literatura, tentando explorar tanto efeitos positivos quantos os negativos.

Costa e Hutchings ⁶³ investigaram os efeitos geométricos das texturas superficiais, sob condições de regime hidrodinâmico, em ensaios de deslizamento alternado. Os ensaios foram do tipo cilindro sobre plano (contato em linha) com deslizamento alternado, sob lubrificação de filme completo. Os autores avaliaram uma série de padrões geométricos de texturas superficiais como bolsos circulares, micro sulcos (grooves) e microtexturas em formatos de v (chevrons). Os autores concluíram que em ocasiões nas quais a largura de contato, calculada a partir da equação de Hertz, é menor do que a largura dos microbolsos, não ocorre melhoramento da lubrificação hidrodinâmica. ou seia. superfícies lisas apresentaram um comportamento tribológico melhor com relação a todas as superfícies texturizadas ensaiadas. Então, quanto maior a largura do micro bolso com relação a largura de contato, pior é o seu comportamento, sob as condições ensaiadas. Por outro lado, padrões geométricos mais estreitos que a largura de contato aumentaram a espessura do filme lubrificante. O padrão geométrico que apresentou o maior ganho efetivo com relação a filme hidrodinâmico foram os bolsos em formato de "v" (chevrons). Os chevrons com seus vértices orientandos na direção de deslizamento proporcionavam um aumento mais significativo na espessura de filme lubrificante. O parâmetro denominado de cobertura de área não teve efeito significativo sobre os níveis de atrito encontrados, no entanto, este parâmetro causa algum efeito na espessura de filme lubrificante.

Um modelo matemático baseado nas equações de Reynolds foi elaborado por Etsion e Burstein ⁵², a fim de predizer o comportamento de selos mecânicos os quais eram texturizados na forma de sulcos hemisféricos. Foram avaliados o efeito do tamanho dos sulcos e a cobertura de área texturizada de uma face do selo, com a relação ao seu desempenho operacional. As superfícies texturizadas induziram um aumento na capacidade de carregamento, devido à ocorrência de cavitação na região dos sulcos. Um valor de 20% de cobertura de área foi determinado como sendo o mais eficaz, acima desse valor as taxas, em questão de aumento de desempenho do selo, se tornam muito pequenas.

Em um trabalho elaborado por Tang, Zhou *et al.* ⁴⁸, investigações experimentais foram realizadas a fim de avaliar os efeitos de superfícies texturizadas no atrito e no desgaste. O par tribológico em questão era composto por uma superfície texturizada e uma superfície lisa, sob condições de deslizamento alternado em regime hidrodinâmico de lubrificação. Além disso, foi desenvolvido um modelo analítico, embasado na equação de Reynolds, para explicar a capacidade carregamento de múltiplos micro sulcos superficiais, e explicar qual o mecanismo responsável por reduzir os níveis de atrito e desgaste. Foram analisados os efeitos de diferentes coberturas de áreas texturizadas, as quais correspondiam a 2%, 5% e 10%, tendo como base resultados obtidos em ensaios realizados sob as mesmas condições entre duas superfícies lisas. Apesar dos autores não apresentarem nenhum gráfico de correlação, os mesmos afirmam que ambos os resultados obtidos pelo meio analítico e por análise experimental estão em devida concordância. Apesar de todas as superfícies texturizadas apresentarem níveis de atrito mais baixos, sobretudo, quando comparadas a uma superfície lisa, uma cobertura de área de 5% se mostrou mais eficaz quanto a capacidade de gerar maiores pressões hidrodinâmicas, e reduziu o atrito e o desgaste em até 38% e 72%, respectivamente. A Figura 15 ilustra o comportamento típico do atrito para diferentes coberturas de área com relação a superfícies lisas (cobertura de área em 0%). O efeito de micro mancal hidrodinâmico, o mecanismo de retenção de debris de desgaste, e o mecanismo de retenção de lubrificante foram denotados como as principais causas na redução do atrito e do desgaste.



Figura 15 – Comportamento típico do atrito durante o tempo de ensaio, de superfícies texturizadas e superfícies não texturizadas.

Fonte: Adaptado de Tang, Zhou et al. 48.

Ryk, Kligerman *et al.* ⁶⁴ avaliaram experimentalmente os efeitos de superfícies micro texturizadas em ensaios de deslizamento alternado, sob condições de regime hidrodinâmico de lubrificação. Os micro bolsos tinham diâmetro de 100 μ m, profundidade de 10 μ m, densidade de cobertura de área de 13% o que resultava em 12 fileiras de micro bolsos pela largura de 3 mm das amostras. Sob as condições operacionais testadas, os autores obtiveram uma redução na força de atrito de cerca de 30%, podendo chegar até 40% em algumas ocasiões, quando comparadas a superfícies não texturizadas.

2.4.2 Efeito da texturização no regime limítrofe de lubrificação

Em ocasiões nas quais as velocidades relativas forem baixas, os carregamentos forem mais elevados e/ou a viscosidade do fluido lubrificante for muito baixa, o sistema pode estar sujeito ao regime limítrofe de lubrificação. No regime limítrofe, as asperezas superficiais não estão separadas por um filme de lubrificante como no regime hidrodinâmico. Na verdade, o mecanismo de lubrificação do contato é governado pelas propriedades químicas e físicas de uma pequena camada superficial, de dimensões moleculares ⁶⁵. As superfícies estão tão próximas que o contato é

dominado pela interação mono/multi molecular do filme lubrificante e pelo contato entre as asperezas ⁶⁶. Portanto, as forças de atrito são determinadas, principalmente, pelas propriedades dos sólidos em contato e pelos efeitos associados ao filme lubrificante de ordem molecular ⁶⁵. Este regime de lubrificação pode ocorrer até mesmo em ocasiões nas quais outro regime de lubrificação é predominante. Por exemplo, durante a partida ou parada de algum equipamento, antes que se forme outro regime de lubrificação, mesmo que por um breve momento, o regime predominante, inicialmente, será o limítrofe ⁶⁵. Normalmente, lubrificantes utilizados nessas ocasiões levam em sua composição aditivos que permitem formar tribofilmes nas superfícies ³. Por exemplo, os lubrificantes podem formam filmes que são mais facilmente cisalhados durante o movimento entre as superfícies ³², atenuando o desgaste superficial. No entanto, um certo nível de desgaste é inevitável, uma vez que ocorre o contato direto entre as superfícies. Mais detalhes sobre a lubrificação limítrofe podem ser encontrados em Bhushan e Ko ⁶⁶, Hamrock, Schmid *et al.* ⁶⁵ e Hutchings e Shipway ³.

A partir da breve explanação dada sobre a lubrificação limítrofe, pode-se pensar de que forma as superfícies texturizadas afetam o comportamento tribológico nestes casos. Abaixo serão apresentados alguns trabalhos relatando possíveis efeitos das superfícies texturizadas.

Em Wakuda, Yamauchi *et al.* ⁶⁷, os autores conduziram avaliações experimentais entre o par tribológico cerâmico-aço, a fim de avaliar os efeitos de superfícies texturizadas sobre o atrito. Um tribômetro do tipo pino (rolos cilíndricos) sobre disco (discos planos) foi utilizado para manipular os ensaios de deslizamento, o carregamento foi variado entre 98 e 490N, a velocidade de deslizamento entre 0,012 a 1,2 m.s⁻¹, a viscosidade do lubrificante era de 0,0136 Pa.s em 80°C (temperatura dos ensaios), os ensaios foram realizados no regime limítrofe de lubrificação. As texturas superficiais foram produzidas por usinagem de jato abrasivo e usinagem por feixe de laser, Figura 16. Micro bolsos com diâmetros iguais a 40, 80 e 120 μ m, e densidades de área de 7,5, 15 e 30% foram confeccionados sobre a superfícies dos discos cerâmicos, a profundidade dos bolsos foi fixada em 5 μ m. Os resultados apontaram, no que diz respeito aos micro bolsos de diâmetro 40 μ m, que independentemente da cobertura de área texturizada (7,5, 15 e 30%), não houve redução no atrito. A justificativa dos autores era que os bolsos eram muito pequenos

para funcionarem como reservatório de fluido lubrificante, portanto, estes não tinham capacidade de fornecer lubrificante adicional para o contato e/ou aumentar a capacidade de carregamento. Além disso, a cobertura de área texturizada demonstrou ter efeito insignificante sobre os níveis de atrito. Com relação ao bolsos de diâmetro 80 μ m, as densidades de área texturizada de 7,5 e 15%, mostraram coeficientes de atrito reduzidos, principalmente, com relação à superfície não texturizada tomada como referência. No entanto, a superfície texturizada com 30% de cobertura de área demonstrou comportamento deletério com valores coeficiente de atrito (COF) superiores a todas as amostras, inclusive as não texturizadas. Isso sugere que existe uma parametrização ótima, sob a condição específica ensaiada. Neste caso, sugeriuse que as texturas com 30% de cobertura de área causavam um incremento das pressões desenvolvidas na interface de contato, o que acabou por mitigar qualquer efeito positivo. As amostras que continham bolsos de 120 µm de diâmetro demonstraram um melhor desempenho dentre todas, atingindo cerca de 20% de redução nos níveis de atrito, para as coberturas de área de 7,5 e 15%, com relação a superfícies não texturizadas. Além disso, as amostras com 30% de área texturizada demonstraram uma leve redução no atrito. Esses resultados indicam que um aumento nos diâmetros elevou o desempenho das superfícies texturizadas. No entanto, este efeito é sob as condições específicas testadas, e deve haver um limite máximo com relação ao diâmetro para obtenção de melhores desempenhos. Adicionalmente, todos os resultados apresentados acima referem-se à condição mais extrema testada, neste caso, 490N de carregamento, o que gerou uma largura de contato teórica de 54 µm. Os níveis de atrito mostraram ser independentes das técnicas de fabricação dos bolsos (perfil dos micro bolsos). Contrariamente ao que havia sido observado na lubrificação de filme completo por Costa e Hutchings ⁶³, em regime de lubrificação limite apenas bolsos maiores do que a largura de contato, ou seja, inseridos além dos limites da largura de contato, responderam com um melhor desempenho.





Fonte: Wakuda, Yamauchi et al. 67.

Pettersson e Jacobson ⁶⁸ conduziram experimentos para avaliar a influência da geometria (padrão, dimensões e orientação) de texturas implementadas em superfícies revestidas por DLC (*diamond like carbon*). Sob condições de lubrificação limítrofe, todas os ensaios apresentaram resultados semelhantes, com COF em torno de 0,08 a 0,10. No que tange à avaliação do desgaste superficial, sulcos orientados perpendicularmente à direção de deslizamento não apresentaram nenhum efeito deletério no revestimento de DLC. No entanto, sulcos paralelos à direção de deslizamento foram fortemente prejudiciais, e chegaram a remover algumas partes da película de DLC; sulcos orientados a 45º apresentaram um comportamento intermediário.

Segundo Gachot, Rosenkranz *et al.* ³², para afirmar que uma superfície texturizada promoveu alguma melhoria em um sistema tribológico, as texturas, sob regime limítrofe de lubrificação, devem aumentar a desempenho quanto a lubrificação do sistema, e/ou modificar o mecanismo de lubrificação a fim de prolongar a vida do componente em serviço.

2.4.3 Efeito da texturização no regime elastohidrodinâmico de lubrificação

Quando o contato entre duas superfícies, com geometrias bem diferentes entre si, se dá por meio de uma linha por um ponto, denomina-se de contatos não conformes, nessas ocasiões as pressões localizadas costumam ser muito elevadas, substancialmente mais elevadas do que as encontradas no regime hidrodinâmico de lubrificação. Este tipo de contato é comumente encontrado em engrenagens, mecanismo came, e rolamento de esferas ³. As elevadas pressões de contato associadas a este tipo de contato, implicam em duas características fundamentais, e que as diferem das condições encontradas em contatos conformes lubrificados hidrodinâmicamente. A primeira é a capacidade que essas pressões têm de deformar elasticamente as superfícies em contato, a segunda, não menos importante, é que tais pressões modificam o comportamento da viscosidade do fluido lubrificante, fazendo com que no momento em que o lubrificante entra no contato, o mesmo sofra um drástico aumento local na sua viscosidade. Isto possibilita que mesmo em pressões muito elevadas, contatos não conformes possam ser separados por um filme completo de lubrificante. Sob essas condições, o mecanismo de lubrificação é denominado de regime elastohidrodinâmico de lubrificação 3.

Um estudo para avaliar o comportamento do atrito em superfícies texturizadas foi elaborado por Rosenkranz, Szurdak *et al.* ⁶⁹, uma análise das curvas de Stribeck em diferentes condições, serviu como parâmetro de comparação entre as superfícies ensaiadas. No que tange as condições experimentais, foram realizados ensaios do tipo esfera sobre disco plano, sob deslizamento rotacional contínuo. Para tanto, a velocidade de deslizamento foi variada em 0,001 a 0,5 m.s⁻¹. As superfícies texturizadas consistiam em um arranjo de bolsos circulares, as densidades de cobertura de área variavam entre 5% a 28%, e a profundidade dos bolsos variou de 24 µm a 96 µm. Os melhores resultados, com relação aos níveis de atrito se deram por meio das superfícies texturizadas que representavam a menor cobertura de área, em torno de 5%, a profundidade dos bolsos foi de 25 µm enquanto que o diâmetro foi de 140 μ m. Sob baixas velocidades (0,001 – 0,05 m.s⁻¹), o atrito foi reduzido por um fator de aproximadamente 4, enquanto que para velocidade mais elevadas (>0,05 m.s⁻ ¹) o fator de redução ficou em aproximadamente 2. Em superfícies com coberturas de área texturizada mais elevadas, e para bolsos mais profundos, em alguns casos demonstraram maiores valores de COF do que superfícies não texturizadas, em outros casos não demonstraram nenhuma influência.

Em um outro estudo, elaborado por Boidi, Tertuliano et al. 70, os autores objetivaram investigar a influência de superfícies texturizadas, fabricadas por LST, nos níveis de atrito, sob condições de lubrificação elastohidrodinâmica em contatos pontuais. No que tange às superfícies texturizadas, três configurações diferentes entre si foram propostas, expressas na Figura 17. As avaliações tribológicas foram realizadas por meio de ensaios do tipo MTM (*minitraction machine*). Para os ensaios realizados a 25°C (maior viscosidade dentre todas ensaiadas), micro bolsos, identificadas como "D" vide Figura 17, demonstraram os menores valores de COF. Além disso, ficou evidenciado que as texturas eram responsáveis por causar uma redução na velocidade de transição de regime de lubrificação EHD para regime de lubrificação limítrofe. Para a configuração em forma de ranhuras em arco-RCG, também levou a uma queda na velocidade de transição do regime EHL para o limítrofe, no entanto esta queda foi menor do que a obtida em "D". Para os ensaios realizados a 40°C, o que configura viscosidades menores do que a 25°C, consequentemente, os bolsos e a configuração RCG operaram dentro do regime EHL para velocidades de deslizamento reduzidas. Nos ensaios a 40°C, RCG demonstrou os menores coeficientes de atrito. Nos ensaios realizados a 80°C, os bolsos foram os únicos a demonstrar um favorecimento na formação de um filme completo por EHL, e somente, sob elevadas velocidades.

Ranhuras Radiais Curvas			Covinhas Hemisféricas	
Perfil de Textura	Direcão Tangencial		Ue Ue Direção Tangencial	
Denominação da textura	ROG	RCG 2	D	
Largura (µm)	25	20	15	
Profundidade (µm)	0.35	1.35	0.5	
Espaçamento Tangencial (µm)	300	300	300	
Espaçamento Tranversal (µm)	1	1	10	
Cobertura de área (%)	12.5	10	1	
Razão de aspecto (R = Profundidade/largura)	0.01	0.06	0.03	

Figura 17 – Características geométricas das superfícies texturizadas, onde são apresentadas 3 configurações (RCG, RCG2 e D)

Fonte: Adaptado de Boidi, Tertuliano *et al.*⁷⁰.

2.4.4 Efeito da texturização no regime de lubrificação mista

A lubrificação mista pode ser enquadrada como a região onde ocorre a transição entre os regimes hidrodinâmico/elastohidrodinâmico e o regime de lubrificação limítrofe. Nestes casos, ambos os efeitos associados a estes meios de lubrificação ocorrem simultaneamente. Isso significa que, apesar de ocorrer contato direto entre as asperezas das superfícies em contato, parte do carregamento é suportado por um filme parcial de natureza hidrodinâmica ⁶⁶. Portanto, os esforços são divididos entre a região das superfícies que entram em contato, e entre o filme parcial de lubrificante. É de se esperar que os níveis de atrito também sejam intermediários, com relação aos níveis de atrito encontrados nos regimes hidrodinâmico/elastohidrodinâmico e limítrofe.

Braun, Greiner et al. ⁷¹ conduziram ensaios tipo pino sobre disco para avaliar o comportamento de superfícies texturizadas, sob condições de lubrificação mista. As micro texturas consistiam em bolsos hemisféricos, com diâmetros que variavam entre 15 e 800 µm, no entanto a ideia era manter uma relação constante entre a profundidade e o diâmetro (aspect ratio) em 0,1; além disso, a densidade de cobertura de área foi fixada em 10%. Foram observadas reduções de cerca de 80% nos coeficientes de atrito para superfícies texturizadas quando comparadas as amostras não texturizadas, sob toda a gama de velocidades ensaiadas. Além disso, verificouse que a transição do regime misto para o hidrodinâmico de lubrificação, para superfícies texturizadas, ocorreu com menores velocidades de deslizamento. É interessante ressaltar que para ensaios realizados em diferentes temperaturas (50°C e 100°C), devido à diferença de viscosidade do óleo lubrificante, tanto os menores valores de atrito quanto a velocidade de transição entre regimes misto e hidrodinâmico, se deu em velocidades menores para os ensaios realizados a 50°C. Os autores também a relação da profundidade dos bolsos pelo diâmetro não foi o principal parâmetro. Além disso, não foi claramente observado uma dependência do tamanho dos microbolsos, com relação ao COF. Por outro lado, existiu uma relação de dependência entre um diâmetro ótimo e a temperatura do óleo. Em outras palavras, quando se utilizou uma viscosidade mais elevada (50°C), um bolso de maior diâmetro conferiu os menores valores de COF, enquanto que para menores viscosidades (100°C), os menores valores de COF, foram obtidos com um bolso de diâmetro menor.

No trabalho de Babu, Ismail et al. 72, os autores conduziram ensaios tipo pino sobre disco, além de, elaborar a solução de um modelo analítico, para avaliar o efeitos de superfícies texturizadas em um par deslizante, sob condições de regime misto de lubrificação. A cobertura de área foi variada entre 0,1 a 0,5, bem como a altura das texturas entre 10 e 100 µm, os motivos possuíam geometria guadrada. Observou-se uma redução máxima de 67,64% no COF para uma densidade de cobertura de área de 0,1 (largura do e profundidade dos bolsos de 350 μ m e 70 μ m, respectivamente). Além disso, constatou-se que, um aumento na cobertura de área texturizada, acarretava em maiores níveis de atrito. Assim como a cobertura de área, a altura dos motivos também mostrou certa influência no coeficiente de atrito, uma altura de 10 μ m, combinado a uma densidade de 0,1 (largura de 350 μ m), apresentou melhor desempenho com relação a todas outras alturas investigadas, bem como as superfícies não texturizadas; nestes casos, a redução no coeficiente de atrito chegou a cerca de 83,2%. Simulações numéricas foram concebidas para um padrão de textura guadrado, com densidades de cobertura de área texturizada variável entre 0,1 e 0,5, e a profundidade dos bolsos foi mantida em 10 μ m, os resultados demonstraram que o modelo matemático utilizado, e os ensaios experimentais estavam em adeguada concordância, apesar de apresentarem alguns desvios. As simulações numéricas também indicaram que uma cobertura de área de 0,1 e uma altura dos motivos de 5 μ m, apresentavam os menores níveis de atrito, independente da forma geométrica do bolso. Além disso, também realizou-se mais simulações, a fim de avaliar a influência do formato geométrico dos bolsos com relação ao COF, uma cobertura de área texturizada de 0,1, combinado a uma altura de 5 µm, demonstraram os menores níveis de atrito, para todos os formatos de bolsos, no entanto, o formato elíptico demonstrou o melhor desempenho, apresentando uma redução de 87% nos valores de atrito quando comparadas a superfícies não texturizadas.

2.4.5 Efeito da texturização em condições de atrito seco

No trabalho de Shimizu, Nakayama *et al.* ⁷³ superfícies texturizadas foram avaliadas sob condições de deslizamento a seco (esfera sobre disco). Na ocasião, foram fabricadas superfícies contendo micro sulcos dispostos paralelamente e perpendicularmente à direção de deslizamento com espaçamento de 40 µm entre si, além de micro bolsos, onde a cobertura de área texturizada variou em 10, 25 e 40%. Após um período de *running-in*, todas as superfícies texturizadas apresentaram menores níveis de atrito, além de que, estas (superfícies texturizadas) atingiram o estado de *running-in* mais rapidamente, independente do padrão geométrico. As diferenças observadas no comportamento do atrito entre essas superfícies, pode estar associada a capacidade das superfícies texturizadas de armazenarem os debris provenientes do desgaste superfícial, bem como a redução da área real de contato.

2.5 LUBRIFICANTES

Lubrificantes são utilizados, sobretudo, para suprir duas demandas básicas em qualquer sistema tribológico, a função primária dos lubrificantes está associada a atenuar ambos atrito e desgaste. No entanto, na literatura é fácil encontrar exemplos nos quais os lubrificantes exercem funções secundárias, como por exemplo, podem ser utilizados para transmitir movimentos (aplicações hidráulicas), em outras aplicações podem arrefecer o contato, protegem as superfícies contra ações da corrosão e auxiliam na remoção de partículas indesejáveis da interface de contato ⁶⁵.

Os lubrificantes podem ser classificados, segundo Hamrock, Schmid *et al.* ⁶⁵, em óleos minerais, e óleos denominados de "graxos"; cabe destacar que os óleos sintéticos são enquadrados no grupo de óleos "graxos". Os óleos minerais são destilados a partir do petróleo, e representam misturas complexas de cadeias de hidrocarbonetos, no entanto, dentro deste grupo existem subdivisões de acordo com a sua natureza química, podendo ser óleos parafínicos, os naftênicos e os aromáticos. Os óleos parafínicos são mais adequados em aplicações onde o regime de operação atua sob uma faixa mais ampla de temperaturas. O grupo de óleos sintéticos detém um potencial considerável no que tange à sua aplicação prática, já que a sintetização desses óleos permite a escolha de características específica. No entanto, uma grande desvantagem destes óleos é sua limitada lubricidade. Dentre os óleos sintéticos

importantes em um contexto comercial, os que são baseados em polialfaolefina (PAO) são os mais famosos. Os PAO's são famosos por apresentarem altos índices de viscosidade, que permitem que estes óleos operem em uma ampla gama de temperaturas. Além disso, apresentam melhor resistência a oxidação e menor volatilidade.

2.6 ADITIVOS

A demanda cada vez maior por motores a combustão interna mais eficientes, ambos por fatores energéticos e ambientais, faz com que a indústria voltada à produção de lubrificantes busque artifícios para melhorar o desempenho dos seus produtos. A utilização de aditivos na formulação de lubrificantes não é uma abordagem recente.

Aditivos de extrema pressão e/ou aditivos de lubrificação limítrofe são utilizados quando o par tribológico está sujeito a condições severas de operação, quando ocorre o contato direto entre as asperezas que compõem as superfícies em contato. Sendo assim, estes aditivos utilização têm a função de atenuar os efeitos do atrito e/ou do desgaste ⁶⁵. Nessas condições, alguns aditivos têm a capacidade de formar compostos de relativa complexidade sobre as superfícies em contato, um exemplo típico é o dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP), muito explorado pelo setor automotivo.

2.6.1 Dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP)

Desde o começo da sua utilização, os aditivos conhecidos como dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP) encabeçam o grupo de aditivos mais utilizados, sobretudo na indústria automotiva, onde grande parte dos óleos lubrificantes é formulado com alguma porção de ZDDP ⁷⁴. De fato, o ZDDP é adicionado aos lubrificantes para atenuar ou mitigar o desgaste superficial, no entanto, ainda assim, os filmes de ZDDP apresentam excelentes características secundárias, como inibidores de corrosão e propriedades antioxidantes ²¹. Apesar das enormes

vantagens citadas acima, a utilização do ZDDP parece apresentar algumas características negativas, portanto indesejáveis. A primeira é que a formação de filmes de ZDDP nas superfícies pode elevar os níveis de atrito ⁷⁴. Além disso, a presença de um filme de ZDDP na superfície pode inibir a entrada de lubrificante no contato²¹, consequentemente aumentando o consumo energético. Porém, o maior problema diz respeito a questões ambientais e muito pertinentes recentemente levantadas. Os óxidos de fósforo e de enxofre, bem como as cinzas provenientes das reações químicas que ocorrem com o ZDDP, implicam em uma grande parcela de agentes nocivos exauridos ao meio externo, além disso, esses agentes reduzem a vida em serviço dos catalisadores de exaustão. Sem dúvida, essa peculiaridade não configura uma relação amigável com o meio ambiente ⁷⁴. Devido às enormes restrições ambientais e econômicas que a indústria automotiva e a indústria de aditivos vêm sofrendo, muitos pesquisadores se dedicam a encontrar soluções benignas a fim de diminuir, ou até mesmo eliminar, a concentração de ZDDP em óleos lubrificantes ²¹. Neste tópico, serão abordadas algumas questões sobre as propriedades, bem como a morfologia dos filmes de ZDDP. Spikes ²¹ fornece um exímio review sobre o aditivo ZDDP, desde o início da utilização deste componente até, praticamente, o estado atual de sua utilização.

O ZDDP pode ser encontrado, em solução, sob duas estruturas moleculares, o primeiro se refere a um **ZDDP neutro**, enquanto que o segundo, é denominado de **ZDDP básico**, embora apresentem propriedades muito semelhantes, sugerindo que os mecanismos pelos quais estes atuem sejam praticamente os mesmos ²¹. No que diz respeito à natureza de formação dos filmes de ZDDP, estes podem se formar por duas maneiras distintas, a primeira se refere a formação dos filmes por meio térmicos, a segunda fazendo referência ao que se denomina de tribofilmes, os quais são formados através de reações triboquímicas.

Segundo Spikes ²¹, quando em solução, o ZDDP em temperaturas acima de 100°C forma um filme protetivo sólido sobre as superfícies metálicas, até mesmo sob a ausência de atrito ²², os quais são denominados de filmes térmicos. Na verdade, a formação dos filmes térmicos de ZDDP parece ser proporcional às temperaturas impostas ao sistema, ou seja, a taxa de formação desses filmes aumenta com a elevação da temperatura. No entanto, pouco se sabe sobre a morfologia dos filmes formados por meios térmicos, a princípio, estes inicialmente se formam em pontos

separados, que depois se agrupam para formar uma estrutura mais homogênea. Além disso, os mecanismos pelos os quais esses filmes se formam também são parcialmente desconhecidos, pois, apesar de existirem algumas hipóteses sobre a sua formação, não se sabe exatamente qual/quais os mecanismos envolvidos na formação dos filmes térmicos.

Os tribofilmes de ZDDP são aqueles que se referem aos filmes de ZDDP formados a partir de reações triboquímicas. Isso significa que este composto precisa ser ativado por meio de interações superficiais, ou seja, onde ocorre o contato direto entre as superfícies em contato 74. Portanto, a formação desses filmes é extremamente dependente do atrito direto entre as asperezas das superfícies em contato, ou seja, não se formam sob condições em que existe um filme completo de lubrificante separando as superfícies ²¹ (por exemplo, regime hidrodinâmico). Taylor, Dratva et al. ⁷⁴ elaboraram experimentos a fim de avaliar a cinética de formação de tribofilmes de ZDDP, sob condições de deslizamento-rolamento no regime misto de lubrificação. Verificou-se a dependência da formação do filme com relação à existência do contato direto entre as superfícies, pois nas regiões externas a trilha de desgaste a formação dos filmes de ZDDP foi insignificante, e nas zonas contempladas pela região de desgaste, formou-se um filme espesso e sólido. No entanto, mais recentemente Zhang e Spikes ²² afirmaram que a formação de tribofilmes de ZDDP não depende exclusivamente do contato direto entre as superfícies. Para comprovar realizaram MTM sua hipótese, os autores ensaios sob condições elastohidrodinâmicas de lubrificação formados em baixas velocidades de deslizamento, isso foi possível pois o equipamento utilizado para os ensaios tribológicos permitia combinar movimentos de rotação e deslizamento, e verificaram que a formação dos tribofilmes foi induzida pelas tensões de cisalhamento na interface de contato, ao invés de ser induzido pelo contato direto entre as asperezas, observe o gráfico da Figura 18. Além disso, se formam apenas em ocasiões onde o movimento relativo de deslizamento está presente, e não se desenvolvem sob condições de movimento puramente de rolamento, mas se formam sob condições de rolamentodeslizamento combinado. Embora a formação desses filmes ocorra em temperaturas bem mais baixas, sobretudo, quando comparados aos filmes formados pelos meios térmicos, a temperatura exerce um certo grau de influência na sua formação, bem como a taxa com que esse se desenvolve. Em outras palavras, o próprio surgimento do filme é sensível à temperatura, sendo que, para temperaturas mais elevadas estes filmes tendem a aparecer mais rapidamente. Além disso, o crescimento do filme se mostra altamente sensível as variações de temperatura, sendo o seu crescimento, ou a taxa com que esse se desenvolve, diretamente proporcional ao aumento de temperatura ^{21; 74}.



Figura 18 – Taxa de formação dos tribofilmes em função das tensões de cisalhamento máximas

Fonte: Adaptado de Zhang e Spikes ²².

A sua formação parece ocorrer inicialmente de maneira desigual, apenas em alguns pontos isolados, que se desenvolvem e se agrupam até formarem um filme quase contínuo, separados por vales profundos ²¹. No entanto, no que diz respeito à taxa de formação dos filmes superficiais, o ZDDP ativado exclusivamente por meios térmicos tem uma taxa de formação mais lenta quando comparados aos filmes ativados por reações triboquímicas ^{21; 22}.

No que tange à morfologia dos tribofilmes, a Figura 19 ilustra esquematicamente a estrutura dos filmes de ZDDP. A sua estrutura composta de retalhos semelhantes a almofada (*pad-like*), apresenta uma estrutura complexa; a maior parte é composta por um fosfato vítreo de ferro (Fe) e/ou de zinco (Zn), uma fina camada de polifosfato de zinco pode ser observado cobrindo a estrutura. As partes mais externas da almofada são, principalmente, compostas por cátions de zinco, enquanto que em direção a superfície do metal a proporção de ferro aumenta consideravelmente. Ainda, abaixo

dessa estrutura, e logo acima da superfície do substrato, parece haver uma camada rica de sulfeto de zinco ou de sulfeto de ferro ²¹. Os filmes de ZDDP que se formam sob essas condições, aparentemente, apresentam rugosidade superficial elevada, além disso, a rugosidade do filme é orientada na direção de deslizamento no qual o contato ocorre ⁷⁴. Os filmes são, basicamente, sólidos, pelos menos até a temperatura de 150°C, com um módulo de endentação de *E* * = 90 *GPa* e uma dureza de *H* = 3,5 Gpa, à temperatura ambiente ²¹.





Os filmes formados a partir de ZDDP exibem excelentes propriedades antidesgaste, mas é importante abordar quais os mecanismos envolvidos na capacidade protetiva desses filmes. Spikes ²¹ menciona três prováveis mecanismos pelos os quais o ZDDP atua para reduzir o desgaste, são eles: remoção dos peróxidos e peróxidos radicais corrosivos, digestão de partículas abrasivas de óxido de ferro, e por meio da formação de um filme mecanicamente protetivo.

Segundo Spikes ²¹, a formação de uma película mecanicamente protetora previne o contato direto entre as superfícies, e portanto, atenua ou mitiga os efeitos da adesão superficial do par tribológico, ainda assim, o autor sugere que a estrutura formada por *pad-likes* reduz as tensões de contato impostas às superfícies durante o deslizamento. Portanto, as películas formadas, apresentam notável resistência ao desgaste, e em algumas ocasiões, a única perda de material do substrato pode ocorrer devido a reação do óxido de ferro proveniente do substrato, no qual reage para formar um filme de fosfato. Outro provável mecanismo está associado à capacidade do ZDDP reagir com os peróxidos contidos no lubrificante, assim evitando, que estes desgastem

de forma corrosiva as superfícies metálicas envolvidas no par tribológico. O autor cita um terceiro mecanismo, onde as partículas de óxido de ferro se incorporam na película antidesgaste de ZDDP, e acabam por serem "digeridas" para formar fosfato de ferro, portanto, as partículas que causariam o desgaste abrasivo são, de certa forma, eliminadas da região de contato superficial. No entanto, este terceiro mecanismo parece ser o menos aceito, dentre os três citados.

Além do desgaste, os filmes gerados a partir do ZDDP parecem afetar o comportamento do atrito superficial. Em algumas ocasiões, a adição de ZDDP em óleos formulados, acaba por agravar os níveis de atrito obtidos como resposta de um tribossistema. Os efeitos deletérios do ZDDP sobre o coeficiente de atrito foram observado em experimentos performados em Taylor, Dratva *et al.* ⁷⁴, o aumento dos níveis de atrito foi associado à natureza rugosa do tribofilme. Nos experimentos conduzidos por Taylor, Dratva *et al.* ⁷⁴, os autores verificaram que a rugosidade superficial poderia ter efeitos sobre a taxa de formação dos filmes de ZDDP. Em ensaios realizados para comparar os efeitos de superfícies rugosas com superfícies mais lisas sobre a formação do filme de ZDDP, os filmes formados sobre superfícies mais lisas, indicando que a formação do filme de ZDDP é diretamente proporcional à rugosidade superficial. Os mesmos efeitos deletérios com relação ao coeficiente de atrito foram observados em ⁷⁵.

Muito já se sabe sobre as propriedades dos ZDDPs, bem como o comportamento das películas protetoras formadas por estes, no entanto, no que diz respeito aos mecanismos envolvidos na formação dos tribofilmes de ZDDP, ou melhor, quais os processos químicos envolvidos na geração destes, ainda, representam uma enorme lacuna no universo científico. A verdade é que, embora exista uma enorme quantidade de trabalhos publicados relacionados ao ZDDP, não existe uma sequência química comprovada que vai do ZDDP à formação da película protetora sobre as superfícies ²¹.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo 3 engloba todo o procedimento experimental utilizado para o desenvolvimento deste trabalho, bem como a identificação dos elementos utilizados e dos equipamentos envolvidos na fabricação de superfícies texturizadas, nos ensaios tribológicos e nas análises superficiais, além dos materiais que compõem o sistema tribológico em questão.

Para avaliar sinergicamente os efeitos de superfícies texturizadas (via MECT) e do aditivo denominado ZDDP, foram conduzidos experimentos tribológicos utilizando um tribômetro do tipo *reciprocating*, para dois diferentes lubrificantes. Além disso, no que diz respeito à texturização superficial, um equipamento de texturização superficial baseado na técnica de texturização eletroquímica sem mascaramento foi adaptado para produzir superfícies texturizadas.

Inicialmente, os materiais que compõem o sistema tribológico são apresentados, de forma a esclarecer quais elementos fazem parte do objeto de estudo deste trabalho. Em seguida, o aparato experimental utilizado na reprodução de superfícies texturizadas, bem como o detalhamento da produção de superfícies texturizadas. Por fim, o procedimento experimental e equipamentos utilizados nos ensaios tribológicos. Ademais, as técnicas utilizadas para avaliação das superfícies antes e após os ensaios de desgaste são delineadas neste mesmo tópico.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Camisas brunidas

As amostras das camisas que compõem blocos de motores a combustão são confeccionadas em ferro fundido cinzento. Estas foram fornecidas pelo Laboratório de Superfícies e Contato (LASC) situado nas dependências da UTFPT. As suas dimensões são ilustradas pela Figura 20. Essas amostras possuem as suas faces brunidas e são componentes novos, ou seja, nunca foram utilizados em nenhuma

espécie de aplicação prática. Ao total foram tomadas 12 amostras, sendo que 6 amostras seriam processadas via MECT, e as 6 amostras restantes teriam suas superfícies conservadas com as mesmas características nas quais foram fornecidas.



Figura 20 – Dimensões finais das amostras das camisas

As camisas automotivas são confeccionadas em ferro fundido cinzento, conforme a classificação ASTM A247, o grafite é do tipo 7 e possui distribuição do tipo A, classificando-se dentro do grupo 4, observe a comparação entre a microscopia ótica realizada neste trabalho (a esquerda), e a microscopia ótica indicada pela norma ASTM 247 (a direita) conforme a Figura 21, os veios de grafita livre possui formato lamelar, ambas as imagens foram realizadas com aumentos de 100 vezes.



Figura 21 – Microestrutura do ferro fundido cinzento sem ataque químico: (a) amostras utilizada; (b) grafita tipo A de acordo com a ASTM A247

Fonte: O próprio autor (a) e ASTM A247 (b).

A Figura 22 apresenta a microestrutura do ferro fundido cinzento após ataque com nital 3% por 5 s. Após o ataque, a microestrutura é revelada, nota-se que a microestrutura é constituída de uma matriz perlitica com lamelas de grafita, conforme comumente encontrado na literatura ⁷⁶.



Figura 22 – Microestrutura das peças de FFC, após 5s de ataque

As amostras das camisas tinham um diâmetro externo de 131 mm, as propriedades mecânicas das camisas de FFC são exibidas na Tabela 1.

Dureza	Limite de Resistência	Módulo de Elasticidade	
420 HV ≥320 MPa		≥120 GPa	

Tabela 1 – Propriedades mecânicas das amostras de ferro fundido cinzento (FFC)

Fonte: Fernandes 77.

3.1.1.1 Caracterização superficial das camisas brunidas

Um interferômetro de luz branca (IDLB), modelo CCI Talysurf Lite, foi utilizado para a caracterização superficial das amostras das camisas de ferro fundido cinzento. Foram realizadas medições 3D do relevo superficial, sendo que as áreas de amostragem utilizadas foram de 0,83 x 0,83 mm, e de 3,0 x 3,0 mm, nas quais o número de pontos medidos foi de 1024 x 1024. As análises das medições foram realizadas com o auxílio do software TalyMap Platinum 6.1.0.6001. Foram analisadas 6 amostras brunidas, 3 amostras destinadas ao grupo A, ensaios lubrificados com óleo básico PAO 4 cSt, e 3 amostras para o grupo B, as quais foram ensaiadas com óleo formulado SAE30.

Além das medições realizadas por meio do IDLB, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, espectrometria por energia dispersiva (EDS). As imagens geradas pelo MEV dão uma noção da topografia das superfícies, enquanto que as análises de EDS visam identificar os elementos químicos nas regiões de medição, essas análises foram realizadas antes e após os ensaios de desgaste. Embora caracterize uma análise semiquantitativa, além de ter caráter sub-superficial, as análises de EDS visam obter informações sobre a composição química das superfícies. Especialmente para verificar a presença dos elementos que compõem o aditivo ZDDP, de forma a avaliar a formação de tribofilmes.

3.1.2 Anel de pistão

Nos ensaios tribológicos, o contra corpo é formado por um segmento de anel de pistão, o anel de aço inoxidável martensítico, recoberto com um filme de PVD (*Physical vapour* Deposition) de CrN na face que irá entrar em contato com o corpo de prova, com diâmetro externo de 131 mm. A micro dureza Vickers da camada externa de PVD que recobre o anel, é de 1800 \pm 296,1 HV_{0.05}, e o módulo de elasticidade do anel é de 2,20E+11 Pa de acordo com Fernandes ⁷⁷.

3.1.2.1 Caracterização superficial dos anéis de pistão

Utilizando o mesmo IDLB, foram levantados alguns parâmetros superficiais dos anéis de pistão, somente um anel foi tomado para a análise, dos quais foram tomadas 3 regiões distintas para a análise. O anel utilizado nos ensaios é de compressão, do tipo torsional positivo e com face abaulada assimétrica ⁷⁷. Mais informações sobre a composição química do anel, bem como análises mais detalhas da camada PVD sobre o anel podem ser encontradas em Fernandes ⁷⁷.

3.1.3 Lubrificantes

Os lubrificantes utilizados nesse trabalho foram, os seguintes: um óleo básico PAO 4 cSt, sem adição de alguma espécie de aditivo, e um óleo formulado Petronas Urania SAE30 CF. Além da grande diferença em termos de viscosidade, a diferença composicional está na presença de alguns aditivos adicionados na formulação do óleo lubrificante SAE30, como aditivos de detergência, dispersão, antidesgaste, antioxidante, anticorrosão e antiespumante ⁷⁸. Algumas propriedades dos lubrificantes utilizados estão resumidas na Tabela 2, as respectivas fichas técnicas com mais informações estão dispostas no anexo A.

Tabela 2 – Propriedades químico-físicas dos lubrificantes utilizados nesse trabalho.

Propriedades

Lubrificante	Densidade a 15⁰C	Viscosidade cinemática a 40ºC	Viscosidade cinemática a 100ºC
PAO 4 cSt	0,82	18 cSt	4 cSt
SAE 30	0,881	92 cSt	11 cSt

Fonte: Vale 78.

3.2 Procedimento experimental de texturização superficial

3.2.1 Aparato experimental (texturização superficial)

Para o desenvolvimento deste trabalho, as texturas foram produzidas utilizando uma adaptação da técnica de texturização denominada de *maskless electrochemical texturing* ou texturização eletroquímica sem mascaramento. No trabalho de Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶, o novo aparato proposto aumento da taxa de fluxo de eletrólito que percorria paralelamente as faces dos eletrodos. No entanto, embora a nova configuração proposta, no que diz respeito a câmara de texturização, tenha sido extremamente importante ao afirmar que superfícies podem ser texturizadas por um fluxo de eletrólito estritamente paralelo as faces dos eletrodos, bem como a possibilidade de texturizadas superfícies não planas, este estava limitado a peças de seção circular. Em face dessas limitações, este trabalho fará uso de uma nova câmara de texturização baseado nos dois modelos propostos por Costa e Hutchings ⁴⁴ e Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶.

O protótipo utilizado para a produção das texturas superficiais, ilustrado esquematicamente pela Figura 23, possui um corpo cilíndrico confeccionado em nylon. O nylon além de ser eletricamente isolante, possui boa usinabilidade, tornando mais simples a construção do equipamento. Além de ser resistente aos agentes nocivos do sistema. A câmara de texturização é, basicamente, uma célula eletroquímica vedada, composta pelas conexões de entrada e saída de eletrólito indicadas pelos pontos (3) e (4), duas hastes metálicas indicadas como (7) e (8) introduzidas através de furos passantes sendo um na tampa dianteira (6) e um na tampa traseira (5) do equipamento. As hastes metálicas são responsáveis por realizar

a conexão entre os polos da fonte de energia com a ferramenta (1) e/ou a peça (2), possibilitando a polarização desses componentes. Além disso, o equipamento possui um fuso central acoplado à tampa traseira que permite deslocar a ferramenta com relação à amostra metálica (estacionária), na direção axial com auxílio de um mecanismo permitindo variar a distância entre os eletrodos. O controle do distanciamento entre os eletrodos é realizado por meio da fixação de um relógio comparador a extremidade do fuso central (parte traseira do equipamento). Conforme o fuso se desloca, este movimenta a haste do relógio comparador, permitindo um controle preciso do *gap* entre os eletrodos.



Figura 23 – Câmara para texturização superficial, a esquerda a câmara em vista isométrica do copo externo, a direção a representação em corte isométrico (a) e lateral (b)

Apesar de ser bastante semelhante ao aparato de texturização proposto por Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶, Figura 7, alguns aspectos que diferenciam os dois equipamentos são bastante claros. A câmara de texturização utilizada neste trabalho, felizmente, permite a texturização de uma grande variedade de geometrias superficiais, maneira muito simples. Tanto a ferramenta quanto a amostra metálica são fixadas em duas sedes anexadas na tampa traseira e no fuso central do equipamento, respectivamente. Dessa forma, para variar a geometria do elemento a ser texturizado, bem como da ferramenta de texturização, basta substituir as sedes conforme a geometria das peças a serem texturizadas. A Figura 24 apresenta duas configurações de porta amostras.



Figura 24 – Dois exemplos de possíveis configurações para porta amostras, sendo (A) para amostras de maiores dimensões e (B) para amostras retangulares de dimensões reduzidas (utilizada neste trabalho)

A câmara eletrolítica representa o coração do equipamento de texturização. No entanto, existem outros elementos acoplados à câmara. O conjunto completo é constituído ainda por uma fonte de tensão contínua, responsável por fornecer a tensão necessária para a eletrólise. Além disso, conta com um subsistema micro controlador de tensão, responsável por dar a forma pulsada para a tensão fornecida pela fonte, uma bomba peristáltica e um reservatório, para recircular o eletrólito pelo sistema, bem como armazená-lo.

3.2.2 Amostras e ferramenta de texturização superficial

Dentre as 12 amostras brunidas de ferro fundido cinzento, 6 amostras passaram pela texturização superficial via MECT. No que diz respeito às suas dimensões, mostradas na Figura 20, estas têm as mesmas dimensões das amostras brunidas.

A ferramenta catódica de aço inoxidável AISI 316 foi usinada com torno CNC a partir de um tarugo cilíndrico maciço. A Figura 25 ilustra o procedimento de desbaste

da ferramenta catódica, uma das suas faces é levemente convexa. O diâmetro externo da face convexa da ferramenta catódica é de 131 mm, bem como as faces côncavas das amostras de ferro fundido cinzento. O aço inoxidável AISI 316 foi escolhido por apresentar alta resistência a corrosão, portanto, os agentes do sistema não causariam danos severos a ferramenta; dessa forma, a mesma ferramenta poderia ser utilizada para texturizar outras amostras de FFC, sem que a mesma fosse substituída.



Figura 25 – Procedimento de desbaste para obtenção da ferramenta de texturização eletroquímica

O mascaramento da ferramenta foi realizado pelo mesmo procedimento utilizado em Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶. Para isso, um adesivo de vinil perfurado a laser foi acoplado à superfície convexa da ferramenta de aço inoxidável, mostrada na Figura 26. O mascaramento permite que algumas regiões da superfície da ferramenta fiquem isoladas eletricamente, o que possibilita a remoção de material de apenas algumas áreas selecionadas das amostras de ferro fundido cinzento. As perfurações realizadas no adesivo vinílico, por meio de um feixe de laser, consistiam em um arranjo de perfurações circulares de diâmetro igual a 300 µm, ao total foram confeccionadas duas trilhas de perfurações, cada coluna possuía 9 furos, observe a Figura 26. Apenas uma das extremidades das amostras de ferro fundido cinzento (considerando o comprimento do *stroke*), possuía as texturas, portanto durante os ensaios de texturização uma das trilhas foi coberta com um material isolante. Vale ressaltar que
as geometrias, bem como as dimensões das perfurações da máscara adesiva, podem ser facilmente controladas, o que permite utilizar uma variada gama de padrões geométricos utilizando este procedimento de mascaramento.



Figura 26 – Comparação da ferramenta catódica de texturização (A) antes do processamento via MECT e (B) durante a texturização superficial

3.2.3 Ensaios de texturização superficial

Uma das etapas que antecedeu o procedimento experimental via MECT foi selecionar os parâmetros mais adequados para realizar a texturização de maneira mais eficiente. Dentre os principais parâmetros envolvidos, estão: a distância entre os eletrodos – *gap*, tempo de texturização, concentração de eletrólito, a tensão da fonte, bem a fração de pulsagem da corrente (*duty cycle*, *ton/(torf+ton)*100%*) e a vazão de eletrólito na interface de texturização.

A Tabela 3 apresenta o conjunto de parâmetros utilizados para a texturização superficial. A concentração de eletrólito, a fração de pulsagem e a frequência da fonte, tiveram como referência os valores utilizados em Ferri, Dias *et al.* ⁴⁶. A tensão aplicada no processamento das amostras metálicas tem formato retangular conforme uma fração de pulsagem de 20%, com durações dos períodos ligado (*t*_{on}) e desligado (*t*_{off}) em 4 ms e 16 ms, respectivamente. Os sais utilizados na composição do eletrólito, foram dissolvidos em água destilada, para garantir que nenhum outro elemento químico influenciasse a taxa de remoção de material. A vazão de eletrólito é uma resposta do arranjo interno dos componentes da câmara de texturização. Por

exemplo, uma distância entre os eletrodos (*gap*) muito pequena, apesar de diminuir a queda ôhmica, pode corresponder a uma maior perda de carga. Sendo assim, com o equipamento montado para a realização da texturização, mediu-se a vazão da seguinte forma: a mangueira da saída de eletrólito foi conectada a um recipiente com um volume de 5L, então mediu-se o tempo necessário para que esse recipiente tivesse seu volume completamente cheio, foram realizadas 5 medições a fim de obter uma média da vazão de eletrólito. A distância entre os eletrodos é um dos principais parâmetros no que diz respeito à texturização superficial; distâncias menores resultam em texturas mais fiéis às dimensões da máscara da ferramenta catódica, além de acarretar em bolsos mais profundos para um mesmo tempo de texturização, comparado a distâncias maiores. O tempo de texturização utilizado foi de 5 min.

Parâmetros									
GAP	Concentração		Vazão	ton/(toff+ton)*100%	Frequência	Tempo			
(µm)	De	Tensão	(L.s⁻¹)		(Hz)	(min)			
	Eletrólito	(V)							
30	2M NaCl	25	0,163	20%	50	5			
	+								
	1M NaNO ₃								

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na texturização superficial via MECT

Em posse dos parâmetros mais adequados, o passo seguinte foi realizar a texturização superficial propriamente dita. A amostra metálica é posicionada na sede do porta amostras acoplado a tampa removível na parte dianteira do equipamento. Então a tampa dianteira, tendo em seu centro acoplado à sede do porta amostras, é retornada ao corpo central da câmara de texturização, assim vedando a câmara. O sistema de alimentação de eletrólito é acionado, e o sistema é abastecido continuamente. Na sequência, o sistema de alimentação de energia, bem como o circuito micro controlador são acionados, e a tensão na forma pulsada é aplicada e polariza os eletrodos. Dessa forma, após transcorrer o tempo de 5 minutos determinados para a texturização superficial, a tampa dianteira é removida, e a peça texturizada é retirada do porta amostras, e substituída por outra amostra a ser

texturizada. Foram texturizadas 6 amostras de cilindros automotivos de ferro fundido, sob a mesmas condições, no que diz respeito aos parâmetros de texturização.

Ao final da texturização superficial, as amostras passaram por um processo de limpeza, por meio de um algodão embebido em álcool, a fim de remover qualquer sujidade indesejável sobre as superfícies. Após a limpeza mecânica, as amostras foram submetidas a um fluxo de ar quente para remover a umidade remanescente. Para proteger as amostras dos efeitos atmosféricos, e conservar as características superficiais das amostras metálicas, após a limpeza e secagem, as amostras foram revestidas com vaselina industrial, e armazenadas em embalagem lacrada sem contato com a atmosfera exterior.

3.2.4 Caracterização das superfícies texturizadas

As avaliações 3D das superfícies texturizadas foram realizadas por um interferômetro de luz branca, modelo CCI Talysurf Lite, nas regiões contendo as texturas. O software TalyMap Platinum 6.1.0.6001, foi utilizado para tratar as informações obtidas a partir das medições do IDLB.

Além das análises citadas, as superfícies foram avaliadas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura, modelo EVO MA15, da marca ZEISS. Uma série de medições de espectrometria por energia dispersiva de raios-x (EDS) foram efetuadas, a fim de avaliar possíveis alterações composicionais de natureza química na superfície das amostras texturizadas.

3.3 Procedimento experimental para avaliação tribológica

3.3.1 Aparato experimental (tribológico)

O equipamento utilizado nas avalições tribológicas consiste um tribômetro universal, Figura 27, modelo CETR-UMT – Bruker (*Comprehensive Materials Testing*

for Mechanical Tribological Properties), situado nas dependências do Laboratório de Superfícies e Contato (LASC) da UTFPR.



Figura 27 – Tribômetro CETR-UMT utilizado nos ensaios tribológicos

A base do equipamento possui movimento alternativo (*reciprocating*), sendo que anexada à base havia uma cuba onde fixavam-se as amostras das camisas de FFC. Uma célula de carga compreendia a parte superior do equipamento, junto a célula de carga estava acoplado um suporte para a fixação dos anéis; esse conjunto possuía controle vertical.

A cuba localizada na base do equipamento, Figura 28, possui uma sede central na qual é inserida a amostra de ferro fundido cinzento, seja texturizada ou brunida, sendo que a fixação da amostra no interior da cuba é realizado por meio de 4 parafusos. Além disso, a cuba é projetada para servir como reservatório de óleo lubrificante para os ensaios lubrificados, com um volume de 20 ml. A cuba possui 2 furos em sua base, indicados na Figura 28, para inserir uma resistência do tipo cartucho, utilizada para variar as temperaturas de ensaio.



Figura 28 – Cuba para fixação das amostras e armazenamento de óleo lubrificante

Os segmentos de anéis foram fixados em um suporte anexado ao cabeçote superior do equipamento, Figura 29. O segmento de anel é fixado por uma série de pinos móveis, enquanto que uma pressão é exercida no mesmo com o auxílio de um parafuso central, para garantir que o anel não se movimente com relação ao seu suporte, garantindo assim, que o contato conforme ocorra durante todo o período de ensaios.



Figura 29 – Suporte para a fixação dos anéis

Um sistema de aquecimento e monitoramento de temperatura, Figura 30, foi utilizado para garantir que a temperatura, durante os ensaios, se mantivesse no mesmo patamar, ainda assim, foram observadas pequenas variações. Resistências do tipo cartucho, associadas a um termopar, foram utilizadas para adquirir as medidas de temperatura, e um controlador de temperatura digital foi responsável por monitorála, e assim, o controle era feito por meio do acionamento de um relé elétrico.



Figura 30 – Sistema de controle da temperatura de ensaio

3.3.2 Planejamento, disposição e execução dos ensaios tribológicos

Para posterior análise dos resultados, e consequente interpretação adequada, é primordial entender quais, e como o equipamento adquire alguns parâmetros tribológicos de interesse. O tribômetro em questão possui uma taxa máxima de aquisição de dados de 1 kHz; isso significa que, o período de aquisição é de 0,001 s. Além disso, durante cada ciclo de aquisição, o equipamento é capaz de adquirir algumas variáveis, tais como: tempo transcorrido de ensaio, força de atrito, força normal aplicada pela célula de carga, coeficiente de atrito (COF) e a posição da base (movimento alternativo) com relação ao *stroke* definido. No entanto, estas medições só são de extrema valia se aliados a ensaios planejados de maneira adequada, principalmente, no que diz respeito a reprodução das condições tribológicas mais semelhantes às encontradas na prática. Portanto, uma das grandes preocupações deste tópico é definir os principais parâmetros, bem como a disposição dos ensaios.

O principal objetivo desse trabalho é entender como superfícies texturizadas e óleos lubrificantes aditivados com ZDDP se comportam quando atuam em conjunto. Sendo assim, superfícies com acabamento brunido, e um óleo base sem aditivos foram utilizados como referência para fins de comparação. A Figura 31, ilustra as combinações das condições avaliadas nos ensaios tribológicos.



Figura 31 – Combinações das superfícies e dos óleos lubrificantes

Portando, foram ensaiados dois tipos de superfícies, texturizadas e brunidas; dois tipos de óleos lubrificantes foram utilizados, conforme a Tabela 2; cada condição ou combinação de superfície/lubrificante, foi ensaiada com 3 repetições, para garantir a confiabilidade dos resultados, e ter uma abordagem estatística dos mesmos. Além disso, cada condição teve uma nomeação específica, as nomenclaturas são A, B, C e D, observe a Figura 31. A Tabela 4, ilustra a disposição dos ensaios tribológicos, e as respectivas nomenclaturas para cada ensaio desenvolvido.

Nomenclatura/ensaio	Amostra	Lubrificante		
	A1_Brunida			
А	A2_Brunida	PAO 4cSt		
	A3_Brunida			
	B1_Brunida			

Tabela 4 – Disposição dos ensaios tribológicos

В	B2_Brunida	SAE30
	B3_Brunida	
	C1_Texturizada	PAO 4 cSt
С	C2_Texturizada	
	C3_Texturizada	
	D1_Texturizada	
D	D2_Texturizada	SAE30
	D3_Texturizada	

Para este trabalho, foram definidos dois tipos de ensaios, denominados de ensaios de curta e longa duração, abaixo uma melhor descrição dos mesmos:

Ensaio de curta duração: Para os ensaios de curta duração, o objetivo foi de utilizar frequências variadas, e observar/avaliar o comportamento do atrito durante os ensaios de deslizamento alternado. Nestes ensaios, o tempo de duração é de 120 segundos para cada frequência de movimento utilizada. Os dados obtidos a partir dos ensaios de curta duração são utilizados para avaliar as condições de lubrificação durante os ensaios, e situa-los nas curvas de *stribeck*, as quais auxiliam na identificação do regime de lubrificação dos ensaios tribológicos. A ideia é que todos os ensaios se encontrem dentro do regime limítrofe de lubrificação, portanto as frequências utilizadas são relativamente baixas. No que diz respeito à aquisição dos dados, a taxa de aquisição nestes ensaios é de 1 kHz, ou seja, a cada 0,001 os dados são adquiridos, os parâmetros de entrada estão dispostos na Tabela 5.

Ensaio de longa duração: Os ensaios de longa duração são realizados, principalmente, para avaliar o desgaste superficial das amostras, bem como monitorar o atrito durante todo o tempo discorrido de ensaio. Neste caso, estes ensaios servirão como base para avaliar a formação dos tribofilmes de ZDDP. Os ensaios de longa duração possuem muito mais dados a serem adquiridos durante todo o período de ensaio. Dessa forma, a taxa de aquisição foi reduzida para 0,1 kHz, portanto, a cada 0,01 s foram adquiridos os dados pertinentes. Assim mantém-se uma quantidade relevante de dados, com um tempo de processamento menor do que se fossem

adquiridos com 1 kHz. Da mesma forma que nos ensaios de curta duração, os parâmetros de entrada foram selecionados de forma a imitar as condições mais próximas as encontradas em situações reais de aplicação. Os parâmetros utilizados são reportados na Tabela 5, nota-se que a frequência do movimento foi mantida em 1 Hz, justamente, para garantir que o ensaio seja realizado dentro do regime limítrofe de lubrificação.

Parâmetros	Curta	Longa
De	Duração	Duração
Ensaio		
Tempo	2 min	3 h
Temperatura	100 °C	100 °C
Carregamento normal	170 N	170 N
Frequência	1 - 2,5 – 5 - 7,5 – 10 Hz	1 Hz
Amplitude	10 mm	10 mm
Largura de contato	0,365 mm	0,365 mm
Pressão de contato	59 MPa	59 MPa

Tabela 5 – Parâmetros utilizados nos ensaios tribológicos de curta duração e longa duração

Anteriormente aos ensaios tribológicos (curta e longa duração), ambas as superfícies da camisa e do anel foram limpas com objetivo de remover qualquer sujidade/partícula, as quais poderiam interferir nos resultados. Inicialmente passam por uma limpeza com algodão embebido em acetona, logo em seguida, passam por uma limpeza ultrassônica em um banho de álcool isopropílico. Após a limpeza e secagem das superfícies, o corpo de prova e o contra corpo eram fixados nos seus devidos suportes, para que fossem alinhados de forma a garantir um contato conforme entre as partes. O alinhamento era feito usando uma tinta não permanente, e de fácil remoção na superfície da amostra de FFC. Após a inserção da tinta, o anel deslizava

contra a superfície da amostra. Este procedimento era repetido até que o anel, ao deslizar sobre a camisa, removesse a tinta de forma a apresentar uma área de contato conforme, observe a Figura 32. Após a centralização correta do par tribológico, os ensaios eram desenvolvidos. Vale salientar que os ensaios (curta e longa duração), são realizados em sequência, sem que ocorresse nenhuma espécie de pausa entre os mesmos, para cada par tribológico. Após o término da sequência completa de ensaios para cada par tribológico, a camisa e o anel eram removidos do equipamento, revestidos com vaselina, e posteriormente armazenados em um recipiente seguro.



Figura 32 – Área de contato para a verificação de contato conforme entre o anel e a camisa

3.3.3 Caracterização superficial após os ensaios tribológicos

Findados os ensaios tribológicos, as amostras de ferro fundido foram analisadas com um interferômetro de luz branca. A técnica de MEV/EDS também foi utilizada, com o intuito de identificar a formação dos tribofilmes, e consequentemente, detectar as alterações químicas localizadas na região da trilha de desgaste. Anteriormente às análises de MEV/EDS, removeu-se a camada protetora de vaselina depositada sobre as amostras, e estas foram limpas em um banho ultrassônico de álcool isopropílico. Uma tensão de 20 kV foi utilizada durante as análises de EDS.

4 RESULTADOS

Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos após os ensaios de texturização superficial, apresentando os resultados das caracterizações superficiais. Em segundo lugar, é realizada uma análise dos ensaios tribológicos. Em seguida, são apresentados os resultados das caracterizações superficiais das amostras das camisas de ferro fundido cinzento (brunidas e texturizadas) após os ensaios tribológicos, como forma de avaliar a formação dos filmes de ZDDP, bem como avaliar o comportamento tribológico, sob as condições específicas de ensaio.

4.1 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS SUPERFÍCIES

A Figura 33 ilustra a perfilometria 3D das superfícies brunidas e texturizadas. A Figura 33.a apresenta o mapa 3D de uma superfície brunida típica com objetiva de 20x, contendo regiões lisas de platô e sulcos cruzados (cross hatches) com dimensões variadas de largura e profundidade. Na imagem de topo apresentada na Figura 33.b, a qual foi obtida após remoção da forma utilizando-se o software comercial Mountainsmap, o ângulo de brunimento foi medido como em torno de 53º. Para a amostra texturizada, inicialmente foram feitas medições com a objetiva de 5x, de forma a serem medidos um número maior de bolsos, a qual também evidencia os sulcos de brunimento e a curvatura típica da camisa de pistão usada para a confecção das amostras (Figura 33.c). Ao invés de apresentarem um formato de bolsos hemisféricos, as texturas produzidas via MECT tiveram um formato anelar, com diâmetro externo médio de 790 μm e diâmetro interno médio de 550 μm, com desvios padrão de 270 μ m e 190 μ m, respectivamente. Na Figura 33.d, tem-se o mapa 3D de um bolso anelar medido com a objetiva de 20x, após a remoção de forma, a fim de avaliar a sua morfologia em maiores detalhes. Observa-se que realmente a região central do bolso praticamente não sofreu usinagem, a qual se restringiu às extremidades dos bolsos. Uma linha de perfil atravessando o bolso foi selecionada, indicada por uma linha na Figura 33.d. Este perfil, mostrado na Figura 33.e, indica uma profundidade em torno de 4 µm para os bolsos anelares. Estes bolsos estão arranjados em duas colunas com 9 motivos cada, sobre a amostra de FFC. No

entanto, como a trilha de desgaste é mais estreita que a largura da amostra, somente alguns bolsos são contemplados pela trilha. O espaçamento vertical médio (sentido paralelo ao stroke) entre os bolsos é de 420 μm, com um desvio padrão de 220 μmm. Já no que diz respeito ao espaçamento horizontal (sentido perpendicular ao stroke), algumas amostras apresentaram sobrecorte.



85

Figura 33 – Topografia superficial 3D típica das superfícies: (a) brunidas, mapa 3D; (b) brunida, vista de topo; (c) texturizada, mapa 3D, objetiva 5x; (d) texturizada, mapa 3D, objetiva 20x; (e) texturizada, perfil selecionado

Um bolso representativo das amostras texturizadas foi avaliado por MEV/EDS para verificar se o processamento das peças via MECT acarretava em alterações químicas nas superfícies das amostras. A Figura 34 confirma o formato anelar dos bolsos. Além disso, como trata-se de uma imagem de elétrons retroespalhados, a Figura 34(a) mostra uma coloração mais escura na região dos anéis, indicando a presença de elementos químicos de menor número atômico. Adicionalmente foi realizada uma análise de EDS para um bolso texturizado, em 3 pontos distintos na zona de interesse: um ponto no perímetro do bolso (1), um ponto na região externa mas próxima ao bolso (2) e um ponto mais afastado do bolso anelar (3). Os valores quantitativos obtidos nas análises EDS são mostrados na Figura 34(b). No que diz respeito ao ponto localizado no perímetro do bolso (1) o oxigênio é um dos elementos que demonstra maior variação com relação aos pontos 2 e 3, indicando oxidação em função do processo MECT. Este ponto (1) também apresenta o maior percentual de carbono do que os outros dois pontos selecionados. Possivelmente, esses teores indicam que houve a dissolução preferencial do Fe durante a texturização via MECT. Ainda no ponto 1 foram encontrados percentuais de CI e Na elementos que compõem o eletrólito utilizado.



Figura 34 – Análise de (a) MEV e (b) EDS sobre um bolso anelar do conjunto C antes dos ensaios de deslizamento

A Tabela 6 mostra os valores obtidos por IDLB de alguns parâmetros de interesse para a superfície do anel. Estes parâmetros foram calculados com o auxílio do software TalyMap Platinum 6.1.0.6001, após as seguintes etapas de processamento: remoção de forma, nivelamento e preenchimento de pontos não medidos, não houve filtragem de ondulação e foi realizado um limiar de 0,1% para as asperezas mais altas e de 0,99% para os vales mais profundos.

	Parâmetros							
	Sq	Spk	Sk	Svk				
Anel	0,699	0,441	0,320	0,724				

Tabela 6 - Características topográficas dos anéis de pistão.

*todos os valores da tabela 7 são expressos em μm.

Uma das principais características dos anéis utilizados nos ensaios tribológicos é o perfil assimétrico da face abaulada do anel. A face principal dos anéis de pistão são levemente abauladas, e possuem um perfil assimétrico típico, ilustrado pela Figura 35.



Figura 35 – Perfil assimétrico, típico dos anéis utilizados nos ensaios tribológicos

4.2 REGIME DE LUBRIFICAÇÃO DURANTE OS ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Os ensaios de curta duração, onde variou-se a frequência do movimento oscilatório, visavam compreender em qual regime de lubrificação os ensaios estavam sendo elaborados.

A Figura 36 ilustra a relação entre o coeficiente de atrito médio (COFm) e frequência de oscilação do movimento alternado, que indiretamente representa a velocidade de deslizamento. O valor de atrito é o valor médio adquirido durante 2 minutos de ensaio para cada frequência. Observa-se que, com exceção da amostra texturizada testada com óleo base PAO4 (curva C), as variações do coeficiente de atrito com a frequência (e consequentemente a velocidade de deslizamento) não são estatisticamente significativas, apesar de haver uma leve redução do atrito para as maiores frequências. Este comportamento é típico de um regime limítrofe de lubrificação, que provavelmente começa a transitar para um regime misto com as maiores velocidades (frequências) ³. Para a curva C (texturizada, óleo base), os valores de atrito são mais elevados, em particular para frequências intermediárias, mas também tendem a reduzir para a maior velocidade, também sugerindo um início de transição para o regime misto.



Figura 36 – Coeficiente de atrito médio x frequência do movimento do reciprocating, para o conjunto de amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE30 (D)

No entanto, apesar de dar uma boa noção sobre o comportamento do atrito durante os ensaios, a comparação realizada acima, não é adequada para afirmar que os ensaios de deslizamento ocorreram dentro do regime limítrofe de lubrificação. Para tal avaliação, utiliza-se o parâmetro lambda (λ) para a identificação do regime de lubrificação. O parâmetro lambda (λ) é função de alguns parâmetros operacionais, e é calculado pela relação entre a espessura mínima de filme de lubrificante (h_{min}) e a rugosidade quadrática média combinada das superfícies (σ^*). Os valores de λ foram calculados para os 4 conjuntos de amostras, variando a frequência conforme especificado nos ensaios de curta duração, destacando que para fins de cálculo foram utilizadas as velocidades médias do movimento alternativo (Tabela 7). Todos os procedimentos, além dos parâmetros utilizados nos cálculos constam no anexo C.

	λ							
	Conjunto A	Conjunto B	Conjunto C	Conjunto D				
1 Hz	0,0065	0,0262	0,0022	0,0019				
2,5 Hz	0,0127	0,051	0,0043	0,0036				
5 Hz	0,021	0,084	0,0071	0,006				
7,5 Hz	0,028	0,113	0,0096	0,008				
10 Hz	0,035	0,14	0,0118	0,01				

Tabela 7 – Parâmetro lambda (λ) para os ensaios com diferentes frequências

Todos os valores de λ foram muito menores do que 1 (λ <<1), indicando que todos os ensaios realmente ocorreram dentro do regime limítrofe de lubrificação. Nessas condições, as superfícies estão em contato direto durante os ensaios de deslizamento. Sob essas condições, os níveis de ambos atrito e desgaste são severos, e geralmente estão associados a utilização de cargas muito elevadas e/ou velocidades muito baixas de deslizamento ³.

4.3 AVALIAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATRITO

Nos ensaios de longa duração, observou-se a variação do coeficiente de atrito com o aumento do número de ciclos. Assim como nos ensaios de curta duração, tomou-se a média dos valores de atrito para cada ciclo completo do movimento alternativo. Os ensaios de longa duração (3h) foram plotados em intervalores de 20 min cada, a fim de possibilitar uma análise mais clara do comportamento do atrito. Os valores médios do coeficiente de atrito são representados pela curva central destacada nos gráficos, a "nuvem" de tonalidade mais clara do que a curva central representa o desvio padrão das medições.

A Figura 37 faz referência aos primeiros 20 min de ensaio. Inicialmente é possível observar que os ensaios com o óleo base PAO4 resultou em maiores valores de atrito (curvas A e C) que os ensaios com o óleo formulado (curvas B e D). Para as curvas A e C (óleo base), os níveis de atrito oscilaram durante todo o primeiro período e demonstraram um aumento com o número de ciclos. As curvas B e D (óleo formulado) demonstraram níveis estáveis de atrito, e apresentaram uma elevação muito leve durante todo o período. O coeficiente de atrito médio da superfície texturizada (D) foi muito próximo ao da superfície brunida (B) quando testada com o óleo formulado, apesar de levemente superior. Já para o óleo base, nenhuma diferença foi observada entre as condições texturizada e brunida, comparar curvas A e C.

No próximo intervalo de medição, período de 20 a 40 min de ensaio (Figura 38), os níveis de atrito para os ensaios com óleo formulado (curvas B e D) elevaram-se levemente até atingir um patamar de 0,14. Para o óleo base, observou-se uma leve redução do atrito com o número de ciclos para a amostra brunida (curva A), mas isso não ocorreu para a amostra texturizada (curva C), que manteve um atrito médio em torno de 0,15.



Figura 37 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante os primeiros 20 min de ensaio



Figura 38 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante o período de 20 a 40 min de ensaio

O período de 40 a 60 min é apresentado na Figura 39. Para o óleo formulado houve um leve aumento na diferença entre as amostras texturizada (curva D) e brunida (curva B). O atrito para a amostra texturizada não mostrou nenhuma alteração significativa, se mantendo em um patamar de 0,14, praticamente durante todo o período. Por outro lado, a amostra brunida (curva B) demonstrou uma queda modesta nos valores de atrito; observa-se a curva laranja (brunida) se afastando da curva cinza (texturizada). Para o óleo base, o atrito da amostra texturizada (curva C) continuou aumentando levemente com o número de ciclos. Já a amostra brunida (curva A) apresentou uma queda nos valores de atrito durante o mesmo período.



Figura 39 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante o período de 40 a 60 min de ensaio

Durante o intervalo de 60 a 80 min (Figura 40), para as amostras texturizadas em óleo formulado SAE 30 (curva D) não foram observados variações no COF, e ao final do período o seu valor se manteve em 0,14. Já para as amostras brunidas (curva B) houve uma redução leve nos níveis de atrito, seguindo a mesma tendência do período anterior (40 a 60 min), alcançando um patamar aproximado de 0,134. Para o óleo base, as amostras texturizadas demonstraram a mesma tendência observada no período anterior (40 a 60 min), e no fim do quarto período (60 a 80 min) o atrito alcançou um patamar de 0,16. As amostras brunidas em óleo base apresentaram valores cada vez mais baixos, próximos aos observados para a superfície texturizada



Figura 40 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante o período de 60 a 80 min de ensaio

Durante os primeiros dois terços do quinto período de ensaio (80 a 100 min, Figura 41) as amostras brunidas em óleo base (curva A) apresentaram níveis de atrito similares ao do período anterior. Já a partir terço final de ensaio o COF elevou-se levemente até chegar em 0,146. Para a amostra texturizada observaram-se valores oscilando em torno de 0,16, com uma elevação bem modesta durante o período. Para os ensaios em óleo formulado foram observados comportamentos antagônicos para as amostras brunidas (curva B) e texturizadas (curva D). A curva em cinza (amostra D) decaiu levemente com o passar dos ciclos. Já a curva em laranja (amostra brunida) mostrou uma ascensão modesta dos níveis de atrito para o mesmo período. Chamase atenção para o alto grau de dispersão dos resultados para os ensaios em PAO4 para a amostra brunida (curva azul) e amostra texturizada (curva verde).



Figura 41 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante o período de 80 a 100 min de ensaio

Para os períodos de 100 a 120 min (Figura 42), 120 a 140 min de ensaio (Figura 43), 140 a 160 min (Figura 44) e 160 a 180 min (Figura 45), não foram observadas variações significativas de comportamento. Para os ensaios em óleo formulado as amostras brunida (curva B) e texturizada (curva D) mantiveram uma leve queda contínua atingindo um COF de 0,133 e 0,137 no último intervalo de ensaio, respectivamente Figura 45. Para o óleo base o coeficiente de atrito das amostras texturizadas atingiu 0,17 no último intervalo, comparado a um valor médio de 0,145 para a superfície brunida (Figura 45).



Figura 42 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante o período de 100 a 120 min de ensaio



Figura 43 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante o período de 120 a 140 min de ensaio



Figura 44 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante o período de 140 a 160 min de ensaio



Figura 45 – Coeficiente de atrito para as amostras brunida com óleo PAO4 (A), brunida com óleo SAE 30 (B), texturizada com óleo PAO4 (C) e texturizada com óleo SAE 30 (D), durante o período de 160 a 180 min de ensaio

4.4 AVALIAÇÃO DO DESGASTE SUPERFICIAL

Para avaliar o desgaste superficial das amostras foram utilizados os parâmetros da "série *k*", provenientes da curva de Abbot-Firestone ⁷⁹. Esse método é baseado em alterações topográficas das superfícies antes e após os ensaios de deslizamento. A série k é composta por 3 parâmetros, o *Spk*, que está associado à altura dos picos, o *Svk*, o qual é associado à profundidade dos vales, e o *Sk*, que é associado à altura do núcleo de material, que é a região central da topografia, região referente à distância entre o nível mais baixo e mais alto do núcleo do material ⁷⁷.

Tomando como referência a análise quantitativa realizada por Fernandes ⁷⁷, este trabalho fará uso de um procedimento semelhante, fazendo uma comparação dos valores médios dos parâmetros da família *Sk* para os conjuntos de amostras brunida

em PAO4 (A), brunida em óleo SAE 30 (B), texturizada em PAO4 (C) e texturizada em óleo SAE 30 (D). A Tabela 8 mostra o conjunto de parâmetros da família *Sk*, para todos os conjuntos de amostras.

Tabela 8 – Análise dos parâmetros da série k antes e após aos ensaios de deslizamento para as amostras brunida em PAO4 (A), brunida em óleo SAE 30 (B), texturizada em PAO4 (C) e texturizada em óleo SAE 30 (D)

		Parâmetros							
					Variação dos Parâmetros série k				
		Spk	Sk	Svk	[(Si	nicial-Sfinal)/Sinical]x100		
Amostra Ensaio/Trib.		(μm)	(µm)	(μm)	Spk _{var}	Spkvar Skvar 53,7% 58,8%			
	Antes	0,564	1,101	1,947			-2,5%		
A	Depois	0,261	0,453	1,996	53,7%	58,8%			
	Antes	0,204	0,634	1,700					
В	Depois	0,194	0,377	2,048	4,9%	40,53%	-20,5%		
	Antes	3,857	0,839	6,877					
С	Depois	3,274	0,286	2,448	15,1%	65,9%	64,4%		
	Antes	19,88	8,771	28,17					
D	Depois	21,58	1,846	10,07	-8,5%	78,9%	64,25%		

Pode-se verificar que todos os parâmetros variaram após os ensaios de deslizamento. No que diz respeito ao parâmetro *Spk*, parâmetro este associado à altura dos picos ⁷⁹, verifica-se que a maior variação percentual positiva, ou seja, com redução dos valores após o desgaste, está associada ao conjunto de amostras brunidas em PAO4 (conjunto A). A única amostra que apresentou variação negativa desse parâmetro, ou seja, aumento de *Spk* após o ensaio foi a amostra texturizada ensaiada com óleo formulado SAE 30 (conjunto D). Para o caso da amostra brunida ensaiada com óleo formulado (B), pode-se dizer que praticamente não houve variação dos valores de Spk antes e depois do ensaio.

Com relação ao parâmetro *Svk*, associado aos vales, as amostras texturizadas diminuíram os valores de *Svk* quando ensaiadas com o óleo base (C) e

particularmente com o óleo formulado (D). Já as amostras brunidas apresentaram um leve aumento, tanto para o óleo base (A) quanto para o óleo formulado (B).

De forma qualitativa, avaliou-se também como o tipo de óleo e de acabamento superficial influenciaram na topografia das trilhas formadas. A Figura 46 mostra imagens da interface entre as regiões dentro e fora da trilha para a amostra texturizada obtidas tanto para o óleo formulado guanto para o óleo base. Nos mapas topográficos 3D (Figura 46(a) e Figura 46 (b)), as linhas em azul delimitam aproximadamente as regiões dentro e fora da trilha. Estas imagens mostram claramente que para os ensaios com o óleo base (condição C), dentro da região desgastada tem-se significativa remoção dos bolsos e alisamento da superfície. Neste mapa foi selecionado um perfil, marcado pelo plano semitransparente, o qual é apresentado em (c), onde verifica-se a diferença de altura entre a região desgastada (porção esquerda do perfil) e não desgastada (porção direita do perfil). Por outro lado, para o óleo formulado, na região desgastada, o desgaste é negligenciável, mas observa-se nitidamente a formação de um tribofilme, o qual parece concentrar-se nas regiões próximas aos bolsos. O perfil selecionado apresentado em (d) confirma uma altura ligeiramente superior na região desgastada (direita do perfil) que na região não desgastada (esquerda do perfil).



Figura 46 – Medições topográficas nas interfaces das trilhas de desgaste para a amostra texturizada: (a) Mapa 3D, óleo base, condição C; (b) (a) Mapa 3D, óleo formulado, condição D; (c) perfil 2D selecionado, óleo base; (d) perfil 2D selecionado, óleo formulado

A amostra brunida, quando ensaiada com o óleo formulado, também aparentemente apresentou uma quantidade de tribofilme formado, porém menos significativa que para a amostra texturizada. Para verificar isso, comparar a região dentro (Figura 47(b)) e fora da trilha de desgaste (Figura 47(a)).



Figura 47 – Mapas topográficos 3D para a amostra brunida testada com óleo formulado (condição B): (a) fora da trilha; (b) dentro da trilha

4.5 MEV/EDS APÓS OS ENSAIOS DE DESGASTE

Ambas as superfícies brunidas e texturizadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); tais analises possibilitam ter uma ideia de como são as superfícies quanto à sua morfologia. Adicionalmente, foram realizadas análises de espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDS) para avaliar possíveis alterações químicas decorrentes dos processos de texturização e dos ensaios tribológicos.

A Figura 48 apresenta imagens de MEV e os resultados de EDS de regiões selecionadas para a amostra brunida. A Figura 48(a) exemplifica uma superfície antes dos ensaios de deslizamento, onde pode-se observar a sua topografia intacta inerente ao processamento das peças por brunimento. A composição química dessa amostra, avaliada dentro de toda a área retangular vermelha denotada por 1, mostra uma composição típica de ferros fundidos cinzentos. Observa-se ainda algumas trincas, sendo que a composição química da região onde se encontram as trincas apresenta elevado teor de fósforo (comparar os pontos 6 e 7), provavelmente correspondendo ao eutético conhecido como esteadita, comumente encontrada em ferros fundidos cinzentos. Já a Figura 48(b) apresenta a mesma superfície após os ensaios de deslizamento em óleo base PAO4. Nesta imagem é possível notar que as marcas do brunimento foram praticamente removidas e apenas os vales mais profundos podem ser vistos. Observa-se ainda regiões levemente escurecidas espalhadas por toda a superfície desgastada. Como essas são imagens de elétrons retroespalhados (BSE), as regiões mais escuras indicam a presença de elementos químicos de menor número atômico. Análises de EDS em diferentes pontos (ver pontos 2 e 3) mostram elevados teores de oxigênio, confirmando a ocorrência de oxidação durante o deslizamento. Para os ensaios com o óleo formulado, apresentado na Figura 48(c), a amostra apresenta algumas marcas de desgaste, também observa-se um alisamento da superfície e a ocorrência de alguma delaminação. Por outro lado, existem regiões bastante escurecidas e com aspecto rugoso que aparentemente estão menos sujeitas a desgaste (ver ponto 4). Essas regiões possuem teor de fósforo, zinco e enxofre bem mais elevados. Porém, essas regiões não são contínuas, ver por exemplo ponto 5, com coloração mais clara e teores bem mais baixos de fósforo e zinco.



			S.S. S. S. S. S. S. S.							A state the state of the state
20 µm ├──	E V	HT = 20.00 VD = 8.5 mr	k∨ n	Signal / Mag =	4 = NTS B 500 X	SD D	ate :1 Dec	2020	Лi	PR
Região	С	0	Р	Zn	S	Fe	Si	Cu	Cr	Mn
1	6,27	1,35	0,42	0,00	0,21	87,45	2,20	0,78	0,32	0,72
2	6,47	18,81	0,53	0,00	0,42	69,93	0,03	0,60	0,21	0,41
3	6,38	15,04	0,36	0,00	0,29	74,76	1,92	0,60	0,21	0,45
4	6,31	11,53	1,90	0,87	0,71	71,40	1,61	0,69	0,18	0,45
5	6,88	3,24	0,39	0,00	0,53	84,17	2,29	0,93	0,18	0,48
6	6,54	0,00	7,83	0,00	0,00	75,41	0,67	0,00	1,20	1,49
7	6,88	1,07	0,00	0,00	0,00	87,98	2,38	0,65	0,25	0,57
										(d)

Figura 48 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados das superfícies brunidas: (a) antes dos ensaios; (b) após os ensaios de deslizamento em PAO4; (c) após os ensaios de deslizamento em SAE30; (d) composição química por EDS de regiões selecionadas

As superfícies texturizadas foram avaliadas pelos mesmos procedimentos anteriores após os ensaios de deslizamento em óleo formulado SAE 30 (amostra D) e em óleo base (amostra C). A Figura 49 apresenta análises de MEV da região que contempla a trilha de desgaste das amostras com o óleo base (Figura 49(a)) e das amostras com o óleo formulado (Figura 49(b)). Para as amostras texturizadas

ensaiadas com óleo base, de forma semelhante ao que ocorreu para as amostras brunidas, houve alisamento da superfície, bem como intensa oxidação. A ocorrência de oxidação em função dos ensaios de deslizamento é comprovada pelas regiões de tonalidade cinza claro que cobrem toda a superfície e também pelo elevado teor de oxigênio tanto no centro dos anéis (ponto 1) quanto nas regiões entre os bolsos (ponto 2). Por outro lado, para os ensaios com o óleo formulado, o aspecto da superfície desgastada foi muito diferente. Os bolsos aparecem bem menos visíveis e grande parte da superfície parece estar coberta por um tribofilme rugoso, corroborando as medições topográficas 3D apresentadas na Figura 46(b). Regiões com tonalidade cinza escura cobrem grande parte da região em torno dos bolsos, como por exemplo o ponto 6. Essas regiões possuem elevado teor de fósforo, zinco, enxofre e oxigênio. Nas regiões centrais dos anéis também aparentemente houve a formação de algum tribofilme, mas aparentemente em menor intensidade, já que tanto a coloração cinza clara quanto os teores de fósforo, zinco e oxigênio (ver composição dos pontos 3 e 4) foram intermediários quando comparados com as superfícies originais (Figura 34) e com o tribofilme formado em torno dos bolsos. Porém, algumas pequenas regiões que aparecem muito escuras, como o ponto 5, não foram cobertas por tribofilme rico em P, S e Zn, mas apresentam teor de oxigênio muito elevado, sugerindo intensa oxidação, bem como elevado teor de carbono. Estas regiões provavelmente correspondem aos vales mais profundos das texturas.



Região	С	0	Р	Zn	S	Fe	Si	Cu	Cr	Mn
1	8,40	11,19	0,10	0,00	0,12	76,61	2,03	0,77	0,32	0,46
2	6,63	17,02	0,18	0,00	0,12	72,77	1,93	0,67	0,28	0,41
3	7,41	5,45	0,80	1,26	1,35	79,41	1,67	0,65	0,29	0,60
4	6,30	3,33	0,63	0,56	0,83	83,55	1,88	0,75	0,41	0,95
5	17,92	36,61	0,08	0,00	0,96	40,97	1,55	0,25	0,18	0,36
6	6,37	9,61	1,80	1,07	0,95	73,76	1,45	0,71	0,24	0,45
	1	1	1	1	1	1	1			(C)

Figura 49 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados das superfícies texturizadas: (a) após os ensaios de deslizamento em PAO4; (b) após os ensaios de deslizamento em SAE30; (c) composição química por EDS de regiões selecionadas
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Morfologia das superfícies após os ensaios de desgaste

Uma avaliação 3D das superfícies antes e após os ensaios de deslizamento foi realizada com o intuito de avaliar a morfologia das superfícies. De forma geral, quando uma superfície passa por um processo de texturização a sua rugosidade média é afetada diretamente, e geralmente a rugosidade média se torna bem elevada. Por exemplo, em Khaemba, Azam *et al.*²³ a texturização superficial via LST aumentou a rugosidade superficial quadrática média em 100 vezes. A texturização superficial via MECT não demonstrou ser diferente (Tabela 9) já que as amostras texturizadas (C e D) apresentaram-se bem mais rugosas do que as superfícies brunidas (A e B). Sob a ótica de formação dos tribofilmes a elevação da rugosidade média das superfícies pode ser benéfica. A elevação da rugosidade inerente à texturização superfícial ⁸⁰ teoricamente eleva as pressões de contato que possivelmente favorecem a formação de um tribofilme. A Tabela 9 exibe os valores centrais da rugosidade quadrática média medidos por IDLB, antes e após os ensaios, para o conjunto de amostras brunida em óleo base PAO4 (A), brunida em SAE 30 (B), texturizada em óleo base PAO4 (C) e texturizada em SAE 30 (D), junto aos seus respectivos desvios padrão.

		Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
Antes	Sqmédio	0,93	0,711	3,35	13,8
	Desv. Pad.	0,226	0,014	3,78	7,9
Após	Sqmédio	0,754	0,730	1,90	10,4
	Desv. Pad.	0,153	0,177	1,69	7,31

Tabela 9 – Rugosidade quadrática média das amostras A, B, C e D, antes e após os ensaios de desgaste

*todos os valores da Tabela 9 são expressos em μm.

Inicialmente quando as superfícies deslizam entre si, o contato efetivo começa entre as asperidades mais elevadas. Nessas regiões as pressões de contato são bem

mais elevadas. Particularmente para os ensaios realizados em óleo formulado a formação dos tribofilmes de ZDDP ocorre inicialmente nesses pontos. Os tribofilmes se formam em regiões mais esparsas, diz-se que em forma de ilhas separadas. No entanto, após alguns ciclos as ilhas de ZDDP crescem e se agrupam para posteriormente formarem uma película que cobre uma parcela maior das superfícies^{21;} ⁷⁴. Ao comparar as imagens geradas por IDLB entre as superfícies texturizadas em óleo formulado (Figura 46 (b)) e as superfícies brunidas em óleo formulado (Figura 47 (b)) nota-se claramente que as superfícies texturizadas apresentam um relevo formado por uma série de picos escurecidos bem elevados e mais concentrados, com um aspecto claramente mais rugoso que as superfícies brunidas (amostra B). A formação dos tribofilmes de ZDDP está fortemente associada ao aspecto rugoso das superfícies, ou seja, quando mais rugosa as superfícies mais forma-se o tribofilme de ZDDP ^{74; 75}. Já as superfícies brunidas (amostra B) demonstram ilhas esparsas de tribofilme de ZDDP. Este aspecto permaneceu mesmo após os devidos tratamentos das imagens, indicando que aqueles pontos não são meros pontos aleatórios e sim elementos da própria superfície (amostra D), ou seja, do próprio ZDDP. Sob o ponto de vista de formação dos tribofilmes, essa característica induz a afirmação de que as superfícies texturizadas promoveram de maneira mais eficiente a formação dos tribofilmes de ZDDP, já que as superfícies brunidas (amostra B) não demonstraram a mesma característica.

Apesar dos parâmetros de processamento durante a texturização terem sido iguais, tudo indica que a morfologia das superfícies texturizadas teve algum grau de variação, visto os valores elevados de desvio padrão. A alta dispersão dos resultados (desvio padrão elevado) pode indicar que as superfícies texturizadas variaram muito entre si. As diferenças morfológicas são associadas ao fluxo de eletrólito da face de texturização superficial durante o processamento das amostras. O fluxo de eletrólito é um dos elementos mais importantes para texturizar peças com eficiência, se a região não é submetida a um fluxo adequado, a dissolução de material de maneira eficiente pode ser comprometida. Como o *gap* utilizado foi muito pequeno, é bem provável que o fluxo de eletrólito não foi adequado nessa região o que por consequência restringiu a dissolução. É importante destacar que a morfologia das superfícies tem forte influência na distribuição das pressões de contato superficiais, o que pode afetar a formação dos filmes mecanicamente ativados.

5.2 Análise química das superfícies

Após o processamento das superfícies via MECT foram realizadas análises de MEV/EDS para avaliar se a texturização superficial ocasionava em alterações químicas nas superfícies. O percentual de oxigênio foi bem mais elevado nas superfícies texturizadas que nas superfícies brunidas. Os altos percentuais de oxigênio indicam uma grande quantidade de material oxidado na região dos bolsos. Este aspecto verifica-se antes mesmo dos ensaios de deslizamento. Isso significa que o processamento das superfícies via MECT é responsável por causar oxidação das superfícies.

As análises também indicaram percentuais elevados de carbono no perímetro das texturas anelares. Possivelmente, esses resultados indicaram que houve a remoção de forma preferencial do ferro através da sua dissolução anódica. O processamento das superfícies via MECT tem caráter preferencial, ou seja, tem tendência a remover a matriz metálica, e por consequência expor a grafita, principalmente em materiais ricos em carbono como o ferro fundido cinzento ⁸¹. Dessa forma, o carbono livre que fica exposto pode atuar como lubrificante sólido na interface de deslizamento.

As análises de EDS também ainda revelaram a presença de alguns compostos formadores do eletrólito utilizado na dissolução nas regiões dos bolsos anelares (Figura 34). Possivelmente, durante a dissolução de material alguns produtos das reações químicas se agregaram nessas regiões.

Já as análises de EDS para as superfícies texturizadas (D) após os ensaios de deslizamento mostraram percentuais elevados de enxofre (S), zinco (Zn) elementos chave para indicar a formação de ZDDP ^{21; 22}. Apesar dos percentuais de fósforo (P) terem sido bastante elevados, estes não foram maiores do que para as superfícies brunidas (amostra B). Além do aspecto rugoso, as análises MEV (Figura 49) mostraram algumas regiões mais escurecidas nas amostras da superfícies texturizadas (amostra D) após os ensaios de deslizamento. Pelo menos parcialmente essas regiões devem ser formadas por um tribofilme de ZDDP. Ao comparar

qualitativamente as análises de MEV para as superfícies brunidas (Figura 48(c)) e as superfícies texturizadas (Figura 49(b)) observa-se que as superfícies texturizadas apresentam maiores concentrações do que parece ser o tribofilme de ZDDP, sugerindo que essas superfícies formam filmes mais espessos e mais concentrados do que para as superfícies brunidas. Ademais os dados dispostos nesse parágrafo evidenciam a capacidade das superfícies texturizadas em formar tribofilmes de ZDDP.

5.3 Efeitos das superfícies texturizadas na formação dos filmes de ZDDP associados à avaliação dos parâmetros da série k

Em condições mais severas de aplicação, as texturas podem atuar como elementos que capturam as partículas abrasivas de desgaste da interface de contato, e, consequentemente, eliminando-as do contato. Além disso, os bolsos podem trabalhar como micro reservatórios de lubrificante, e abastecer o contato quando este encontra situações nas quais ocorre a falha do filme lubrificante. Dentro do universo tribológico existem algumas ferramentas utilizadas para controlar o desgaste superficial que vão além da texturização superficial. Por exemplo, lubrificantes para condições limítrofes de lubrificação têm comumente adicionados a sua formulação um elemento denominado de ZDDP ²¹, uma das peculiaridades associadas ao ZDDP está na capacidade de formar tribofilmes que são responsáveis por proteger as superfícies e, portanto, atenuar os níveis de desgaste superficial.

O parâmetro *Spk* da série *k* também foi avaliado sob o ponto de vista de formação dos tribofilmes, parâmetro o qual é associado à altura dos picos das superfícies. As superfícies texturizadas (D) ensaiadas em óleo SAE 30 demonstraram variações percentuais negativas sugerindo que após os ensaios de deslizamento algo se formou sobre aquela superfície e, portanto, foi responsável por aumentar os valores de *Spk*. Uma possível hipótese para este comportamento é que provavelmente as texturas superficiais tiveram a capacidade de atuar como micro reservatórios de lubrificante e, consequentemente forneceram lubrificação mais rica em aditivos na interface de contato. Essa hipótese é embasada em resultados semelhantes apresentados por Rosenkranz, Stratmann *et al.*⁸⁰. Além disso, possivelmente a elevação da rugosidade superficial devido à texturização foi responsável por levar o

contato a condições mais severas o que induziu pressões de contato mais elevadas, sugerindo novamente o maior potencial em formar tribofilmes associado a superfícies texturizadas ^{23; 80; 82}. As superfícies brunidas em óleo formulado (amostra B) praticamente não demonstraram alterações no parâmetro associado às alturas das irregularidades o que sugere uma boa capacidade na formação dos tribofilmes de ZDDP.

Para as superfícies ensaiadas em óleo base PAO4, amostras texturizadas (D) e amostras brunidas (A), os percentuais de variação do parâmetro S_{pk} foram bem maiores. Em destaque para a superfície brunida (A) que apresentou uma variação de aproximadamente 54% que induz a afirmação de que essas superfícies tiveram seus picos mais desgastados. Já as amostras texturizadas (C) demonstraram um percentual intermediário de 15%. Isso pode ser associado a duas hipóteses; a primeira é que os bolsos texturizados atuaram como aprisionadores de debris de desgaste e, portanto, eliminando-os da interface de contato o que induziu a um menor desgaste das asperidades mais altas das superfícies texturizadas (C). Uma outra hipótese está associada a capacidade dos bolsos de fornecerem lubrificação adicional ao contato o que contribuiu para um menor desgaste das asperidades.

Por fim, dois pontos importantes surgem das análises do parâmetro S_{pk} . O primeiro é que tanto as superfícies brunidas (B) e superfícies texturizadas (D) foram capazes de formar tribofilmes de ZDDP, o que atenuou os efeitos do desgaste superficial ⁷⁴. No entanto, as superfícies texturizadas demonstraram um desempenho melhor em induzir o aditivo ZDDP. O segundo é que para os ensaios em óleo PAO4, aparentemente, as amostras texturizadas demonstraram uma menor variação do parâmetro S_{pk} com relação as superfícies brunidas (A), sugerindo que as superfícies texturizadas tiveram um desempenho mais eficiente em atenuar os efeitos do desgaste superfícial.

Esses resultados podem ser utilizados para avaliar diretamente a influência do efeito das superfícies texturizadas sobre a formação dos filmes de ZDDP. Em regime de lubrificação limítrofe as asperezas que compõem as superfícies entram em contato direto por meio do deslizamento relativo entre as superfícies. Nessas condições de lubrificação, o lubrificante está levemente adsorvido nas superfícies do par tribológico e os fenômenos de atrito e desgaste são governados principalmente pelas interações superficiais. Visto que esse tipo de sistema não conta com nenhum efeito

hidrodinâmico de lubrificação, a topografia das superfícies é exclusivamente responsável por controlar os fenômenos que ocorrem na interface de contato. A formação de tribofilme de ZDDP é um fenômeno extremamente dependente das características superficiais das superfícies em contato, bem como das condições operacionais do tribossistema ⁸³.

As análises de EDS evidenciam que a formação das tribocamadas de ZDDP são promovidas mais facilmente pelas superfícies texturizadas (amostra D) do que para as superfícies brunidas (amostra B). A formação mais eficiente dos tribofilmes pode estar associado às tensões elevadas nos entornos dos bolsos ⁸³. Os bolsos anelares podem ter sido responsáveis por elevar as pressões de contato principalmente na região do perímetro dos anéis texturizados, observe a (Figura 49(b)), onde os picos que aparentemente de tribofilmes de ZDDP se formam mais facilmente no entorno dos bolsos anelares.

Indo ao encontro dos resultados obtidos nesse trabalho Rosenkranz, Stratmann *et al.* ⁸⁰ apontaram resultados promissores para as superfícies texturizadas, sob o regime limítrofe de lubrificação. Os autores afirmam que as superfícies texturizadas promovem melhor formação dos tribofilmes de ZDDP, esse resultado foi associado a capacidade que as microtexturas possuíam de abastecer o contato com uma quantidade maior de lubrificante e, consequentemente, fornecendo uma porção maior de aditivos a interface de contato, visto que maiores concentrações de ZDDP na interface de contato promovem mais facilmente a formação do tribofilme ^{84; 85}. Um efeito semelhante foi observado em Ayerdi, Slachciak *et al.* ⁸⁶ onde as texturas superfíciais induziram a maiores formações do tribofilme de ZDDP, ademais os autores sugerem que as superfícies texturizadas elevam as tensões no contato o que induz a formação dos tribofilmes de ZDDP.

5.4 Correlação entre texturização, mecanismos de lubrificação, coeficiente de atrito e formação de tribofilmes de ZDDP

Os valores médios do coeficiente de atrito foram plotados para cada ciclo de ensaio de 20 min (Figura 50) durante os ensaios de longa duração. Os níveis de atrito

variaram para todas as curvas independente do óleo lubrificante utilizado evidenciando as superfícies influenciaram o comportamento do atrito. De forma geral, as superfícies texturizadas (C e D) levaram a condições mais severas no contato (Tabela 7) situações nas quais os parâmetros lambda foram bem mais baixos quando comparados às superfícies brunidas (A e B) o que corrobora com essa hipótese. A discussão dos resultados será subdividida em efeitos com óleo base PAO 4 cSt e com óleo formulado SAE 30.



Figura 50 – Coeficiente de atrito médio ao longo dos ensaios de deslizamento para a amostra brunida em óleo PAO4 (curva azul), amostra brunida em óleo formulado SAE 30 (curva laranja), amostra texturizada em óleo PAO4 (curva verde) e amostra texturizada em óleo formulado SAE 30 (curva cinza)

5.5 Efeito das texturas em óleo básico PAO 4 cSt

Para as superfícies texturizadas ensaiadas em PAO4 (curva verde) vide Figura 50 os resultados apontaram um aumento constante nos valores de COF durante todo o ensaio (3h). Esse comportamento é, possivelmente, resultado das condições mais severas observadas no contato. Após o processamento da superfícies via MECT a rugosidade superficial aumentou excessivamente com a introdução das texturas superficiais ²³, o que induz a pressões de contato mais elevadas. Resultados semelhantes foram encontrados por Wakuda, Yamauchi et al. 67, que indicaram que algumas combinações de texturas (40 µm de diâmetro e 5 µm de profundidade) e parâmetros operacionais em alguns casos elevaram os níveis de atrito. Esse fenômeno foi associado à morfologia dos bolsos os guais eram muito rasos para atuarem como reservatórios de lubrificante. Possivelmente, durante os ensaios de deslizamento realizados nesse trabalho foi observado o mesmo efeito já que a profundidade dos bolsos foi em torno de 4 µm, semelhante a Wakuda, Yamauchi et al. 67. No entanto, apesar dos bolsos das superfícies texturizadas (amostra C) fornecerem lubrificante adicional ao contato, este efeito não contrabalanceia os efeitos deletérios causados pela rugosidade superficial inerente à texturização.

Por outro lado, as superfícies brunidas em PAO4 (amostra A) apresentaram COFs mais baixos, além de oscilações mais significativas ao longo dos ensaios. Durante o primeiro ciclo de ensaio (0 a 20 min) varia muito pouco (Figura 37), mas ainda assim apresenta os valores médios mais altos os quais estão associados a rugosidade superficial das amostras. Inicialmente, a interação entre o par tribológico ocorre nas asperidades mais altas das superfícies, essa característica faz com que as pressões de contato sejam mais elevadas e consequentemente os níveis de atrito sejam mais elevados também. Com o passar dos ciclos e, portanto, com o desgaste das asperidades mais altas os níveis de atrito caem até os primeiros 60 min de ensaio de maneira mais acentuada (Figura 50). Outra hipótese associada a queda do atrito durante a primeira hora de ensaio está na possibilidade dos vales mais profundos do brunimento atuarem como aprisionadores de debris e elimina-los da interface de contato. No decorrer do próximo período (60 e 80 min) as taxas de formação e remoção dos debris entram em equilíbrio pois observa-se a linearidade do atrito (curva azul, Figura 50). A partir de 80 min de ensaio a taxa de formação de debris se torna muito elevada com relação a taxa com que esse debris são eliminados do contato, e o atrito se comporta de maneira indesejável, isso explica a elevação do atrito até o fim dos ensaios. Isso significa que os sulcos do brunimento provavelmente (a partir dos 80 min) já estavam com um volume de debris muito elevado, e a partir de certo ponto não tiveram mais a capacidade de capturar essas partículas.

5.6 Efeito das texturas em óleo SAE 30

Assim como nos ensaios em óleo básico, as texturas superficiais influenciaram o comportamento do atrito nos ensaios com óleo formulado SAE 30. No entanto, a avaliação do coeficiente de atrito no caso dos ensaios em SAE 30 precisa ser realizada sob a ótica da formação dos tribofilmes de ZDDP.

Nos primeiros ciclos expressos na Figura 37 tem-se um pico muito elevado do COF, o qual é encontrada somente neste gráfico. Isso pode ser explicado pela dinâmica dos ensaios pois os ensaios longos foram realizados em sequência dos ensaios de curta duração, e esta elevação drástica está associada ao período de transição entre o ciclo de 2 min/10 Hz do último ensaio de curta duração, e o início dos ensaios de longa duração elaborados com 1 Hz.

Com o passar dos primeiros ciclos, o coeficiente de atrito para as amostras brunidas (B) e texturizadas (D) sofrem variações mínimas. No entanto, durante os dois primeiros períodos (0 a 40 min) pode ser observado uma pequena elevação nas curvas de atrito (laranja e cinza). Inicialmente, os tribofilmes se formam nas regiões onde ocorrem as maiores interações superficiais, ou seja, o tribofilme se forma nas regiões onde as pressões de contato são mais elevadas, como inicialmente somente algumas asperidades entram em contato os tribofilmes se formam em regiões mais isoladas ²¹, isso resulta em um aumento efetivo da rugosidade superficial ⁷⁴. Por consequência, o COF se eleva conforme os tribofilmes de ZDDP vão se formando, corroborando com os resultados verificados em Taylor e Spikes ⁷⁵, este efeito pode ser verificado mesmo em superfícies bastante rugosas, esse mesmo desempenho foi observado em Taylor, Dratva *et al.* ⁷⁴.

Durante os dois primeiros intervalos de aquisição (0 a 40 min), para os ensaios em óleo formulado SAE 30, os valores de atrito foram mais elevados para amostras texturizadas (D) do que para as amostras brunidas (B). Essa diferença pode ser explicada sob o ponto de vista de duas hipóteses; o primeiro é mais intuitivo e está associado a morfologia das superfícies, visto que as superfícies texturizadas possuem superfícies mais rugosas que por natureza já são suficientes para elevar o atrito. Outro aspecto relaciona-se com a taxa de formação e remoção dos filmes de ZDDP. As superfícies texturizadas têm por natureza uma rugosidade média superficial maior do que as superfícies brunidas, o que por consequência induz a tensões mais elevadas no contato, especificamente no perímetro dos bolsos. Este aspecto está diretamente associado a formação dos tribofilmes já que a formação destes é induzida por tensões cisalhantes ²². Nota-se que este aspecto (COF) foi mais evidente para as superfícies texturizadas (D) o que sugere uma maior taxa de formação do tribofilme de ZDDP para essas superfícies induzida pelas pressões de contato nas regiões dos bolsos anelares ⁸². Por exemplo, se a diferença entre a taxa de formação e remoção dos filmes de ZDDP for maior para as superfícies texturizadas (D) com relação às amostras brunidas (B) isso sugere que os filmes das superfícies texturizadas (D) terão uma natureza mais rugosa quando comparados. Isso pode explicar os COFs mais elevados para as amostras texturizadas do grupo D, ou seja, os filmes são ativados mais facilmente pelas superfícies texturizadas e, por consequência formam tribofilmes com picos mais elevados, induzindo a condições mais severas (atrito). Corroborando com as análises de MEV, as quais sugerem filmes mais concentrados para as superfícies texturizadas Figura 49(b)) do que para às superfícies brunidas (Figura 48(c)). Ademais as imagens geradas por IDLB (Figura 46 (b)) mostram claramente os picos bem mais elevados das superfícies texturizadas (D). Aparentemente, as pressões de contato mais elevadas associadas as superfícies texturizadas (D) resultou em maiores taxas de formação para essas superfícies. No entanto, as amostras brunidas (B) demonstraram um comportamento similar indicando a capacidade dessas superfícies em formar tribofilmes de ZDDP, mas os níveis de COF foram mais baixos sugerindo filmes menores.

A partir de 40 min o comportamento do atrito para as superfícies texturizadas (amostra D) e superfícies brunidas (amostra B) começam a tomar rumos diferentes. O COF médio relativo às amostras brunidas (B) começa a cair linearmente durante a próxima hora transcorrida (40 a 100 min). Esse comportamento pode ser explicado pela morfologia das superfícies e está associado a um possível alisamento das superfícies brunidas (B). Apesar das superfícies brunidas (B) formarem tribofilmes de

ZDDP, o desgaste causa um alisamento relativo dessa superfície. Possivelmente este aspecto influenciou os níveis de atrito demonstrados pois observa-se uma queda na curva laranja (amostra brunida em óleo PAO4). Por outro lado, este aspecto não é verificado para as superfícies texturizadas (D). Já que no período entre 40 e 80 min o COF está em um patamar estável sugerindo que a taxa de formação e remoção dos tribofilmes está em equilíbrio. Este aspecto é muito importante pois aparentemente as superfícies texturizadas (D) formam filmes mais estáveis e que se aderem mais facilmente a essas superfícies. Em contrapartida, a partir de 80 min de ensaio, para as amostras texturizadas em óleo SAE 30 (D) observa-se uma queda pouco acentuada até o final dos ensaios de deslizamento. Este comportamento sugere que ocorre um alisamento dessas superfícies devido ao desgaste. Além disso, alguns trabalhos sugerem que durante a própria formação dos tribofilmes de ZDDP são gerados alguns produtos que são responsáveis por remover uma parcela dos filmes logo em seguida da sua formação ⁸⁷.

Durante o decorrer de todos os ensaios de deslizamento, de forma geral, as amostras brunidas (B) apresentaram menores valores de atrito do que para as superfícies texturizadas (D). Algumas considerações podem ser feitas, aparentemente as tensões nas regiões dos bolsos foram responsáveis por ativar mais facilmente os tribofilmes de ZDDP, este aspecto resulta em superfícies mais rugosas e coeficientes de atrito mais elevados. Corroborando com os resultados obtidos em Hsu, Stratmann *et al.* ⁸² que em alguns casos as elevadas pressões de contato induzidas pela texturização é benéfica e auxilia na formação dos tribofilmes. No entanto, as superfícies brunidas demonstraram ser capazes de formar tribofilmes de ZDDP, mas aparentemente formaram filmes menos densos e com aspecto menos rugoso com base nas análises de COF e MEV.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho, um equipamento de texturização via *Maskless Electrochemical Texturing* foi utilizado para produzir superfícies texturizadas em amostras de ferro fundido cinzento. As texturas consistiam em bolsos anelares com diâmetro médio externo de 790 µm e diâmetro interno de 550 µm, os desvios padrão foram de 270 µm e 190 µm, respectivamente. O desempenho tribológico das amostras texturizadas foi avaliado por meio de ensaios de deslizamento em um tribometro do tipo reciprocating, em óleo básico PAO 4 cSt e, em óleo formulado SAE 30 contendo Dialquilditiofosfato de Zinco (ZDDP) em sua composição, amostras com acabamento brunido foram tomadas como referência. Análises de MEV/EDS, associadas às análises do comportamento do atrito e do desgaste foram utilizadas para avaliar a eficiência de superfícies texturizadas quanto a sua capacidade de formar tribofilmes de ZDDP. Das análises e discussões dos resultados, emergiram alguns pontos relevantes quanto as questões avaliadas neste projeto, são elas:

SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS VIA MECT

Os resultados comprovam a eficácia do equipamento de texturização eletroquímica sem mascaramento na produção de superfícies texturizadas. No entanto, um certo grau de variação dos resultados relativos à geometria dos bolsos anelares foi observado. Esse resultado foi associado ao fluxo de eletrólito, especificamente na face de texturização. Devido a um *gap* muito pequeno (distância entre eletrodos) provavelmente o fornecimento de eletrólito foi pobre na região da interface de texturização. As análises de EDS demonstram que o processamento via MECT tem caráter preferencial pela dissolução da fase rica em Fe com relação a grafita presente na microestrutura do material. Além disso, essas análises também indicam a presença de produtos da dissolução (Na e CI) agregadas aos bolsos texturizados. O processamento das superfícies via MECT também acarreta em pontos nas superfícies com elevadas concentrações de oxigênio o que induz a associar esses resultados a formação de óxidos.

• FORMAÇÃO DE TRIBOFILMES DE ZDDP ASSOCIADOS ÀS ANÁLISES DE ATRITO

De forma geral, as superfícies texturizadas (D) demonstraram níveis de atrito superiores às amostras brunidas (B). Induzidos pela formação de filmes de natureza mais rugosa para às superfícies texturizadas (D). Os resultados confirmam a hipótese de que as elevadas pressões de contato induzidas pelos bolsos anelares foram responsáveis por ativar mais facilmente o aditivo ZDDP Por outro lado as superfícies brunidas também formaram tribofilmes de ZDDP. No entanto, as análises de atrito indicam filmes menos rugosos e, portanto, uma formação menos eficiente do que as superfícies texturizadas (D)

SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS E A FORMAÇÃO DE TRIBOFILMES DE ZDDP ASSOCIADAS AS ANÁLISES DO PARÂMETRO S_{pk} DA SÉRIE K

As amostras brunidas (A) e texturizadas (C) em PAO4 demonstraram as maiores variações percentuais positivas entre todos os grupos de amostras, sugerindo que o desgaste dos picos foi mais acentuado para essas condições. Em destaque para a superfície brunida (A) que demonstrou elevado desgaste. A menor variação percentual relativa do grupo de amostras C foi associado ao melhor desempenho que essas superfícies tiveram em armazenar os debris de desgaste nos vales dos bolsos anelares produzidos em suas superfícies. Para as amostras ensaiadas em óleo formulado SAE 30 (B e D) as amostras brunidas (B) demonstram pouca variação no parâmetro S_{pk} demonstrando que essas superfícies sofreram pouco desgaste. Já para as amostras texturizadas (D) as variações de S_{pk} foram negativas o que indica uma elevação dos picos após os ensaios de deslizamento. Este aspecto está associado a formação de um tribofilme bem mais acentuado para esse grupo de amostras texturizadas (D). Provavelmente, a elevação dos picos é induzida pela formação de tribofilmes de natureza mais rugosa nas amostras texturizadas (D).

<u>SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS NA FORMAÇÃO DE TRIBOFILMES</u> <u>ASSOCIADAS AS ANÁLISES DE MEV/EDS</u>

As imagens geradas por MEV sugerem a presença de filmes mais concentrados para as superfícies texturizadas (D) do que para as superfícies brunidas (B),

indicados pelas zonas escuras nas imagens. Os filmes das superfícies brunidas (B) foram mais esparsos do que para as amostras texturizadas (D). Além disso, claramente nota-se um aspecto mais rugoso para as superfícies texturizadas. Os teores de zinco e enxofre foram mais elevados paras as amostras texturizadas (D), enquanto que as superfícies brunidas (B) apresentaram teores mais elevados de fósforo (P). Sugerindo que ambas as superfícies foram eficientes em formar tribofilmes de ZDDP.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao final do desenvolvimento deste trabalho apareceram algumas sugestões muito pertinentes, que complementariam os resultados obtidos neste, são sugeridos para trabalhos futuros:

- Avaliar sistematicamente os fatores que levaram a um fluxo de eletrólito empobrecido na zona de texturização, de forma a permitir que tantos bolsos semiesféricos quanto anelares sejam fabricados dependendo das condições de processamento;
- Avaliar as trilhas de desgaste por técnicas mais adequadas para análises de tribofilmes, como análises de XPS;
- Avaliar a distribuição das pressões de contato em torno dos sulcos anelares texturizados, e a sua influência na formação dos tribofilmes;
- Avaliar a possibilidade do emprego de bolsos com outros formatos geométricos, bem como o seu desempenho na formação dos tribofilmes;
- Utilizar um lubrificante contendo somente a aditivação por meio de ZDDP, o que garantia uma análise mais sistemática da influência das superfícies texturizadas na formação dos tribofilmes;
- Avaliar a largura das trilhas de desgaste para as amostras brunidas e texturizadas, para avaliar a influência das superfícies texturizadas;
- Realizar medições de variação de massa para todos os grupos de amostras antes e após os ensaios de deslizamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ BRUZZONE, A. et al. Advances in engineered surfaces for functional performance. **CIRP annals**v. 57, n. 2, p. 750-769, 2008. ISSN 0007-8506.
- ² DE CHIFFRE, L. et al. Surfaces in precision engineering, microengineering and nanotechnology. **CIRP Annals**, v. 52, n. 2, p. 561-577, 2003. ISSN 0007-8506.
- ³ HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Butterworth-Heinemann, 2017. ISBN 0081009518.
- ⁴ COSTA, H.; HUTCHINGS, I. M. Some innovative surface texturing techniques for tribological purposes. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology,** v. 229, n. 4, p. 429-448, 2015. IS SN 1350-6501.
- ⁵ TOMANIK, E. Friction and wear bench tests of different engine liner surface finishes. **Tribology International,** v. 41, n. 11, p. 1032-1038, 2008. ISSN 0301-679X.
- ⁶ MARTZ, L. Preliminary report of developments in interrupted surface finishes. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineersv. 161, n. 1, p. 1-9, 1949. ISSN 0020-3483.
- ⁷ HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology international**, v. 47, p. 221-234, 2012. ISSN 0301-679X.
- ⁸ HOLMBERG, K. et al. Global energy consumption due to friction in trucks and buses. **Tribology International,** v. 78, p. 94-114, 2014. ISSN 0301-679X.
- ⁹ ROSENKRANZ, A. et al. Surface texturing in machine elements- a critical discussion for rolling and sliding contacts. Advanced Engineering Materialsv. 21, n. 8, p. 1900194, 2019. ISSN 1438-1656.
- ¹⁰ DA SILVA, L. R. R.; COSTA, H. L. Tribological behavior of gray cast iron textured by maskless electrochemical texturing. **Wear**, v. 376, p. 1601-1610, Apr 15 2017. ISSN 0043-1648.
- ¹¹ GALDA, L.; PAWLUS, P.; SEP, J. J. T. I. Dimples shape and distribution effect on characteristics of Stribeck curve. v. 42, n. 10, p. 1505-1512, 2009. ISSN 0301-679X.

- PARREIRA, J. G.; GALLO, C. A.; COSTA, H. L. New advances on maskless electrochemical texturing (MECT) for tribological purposes. Surface & Coatings Technology, v. 212, p. 1-13, Nov 2012. ISSN 0257-8972.
- ¹³ COSTA, H. L.; HUTCHINGS, I. M. Development of a maskless electrochemical texturing method. Journal of Materials Processing Technology, v. 209, n. 8, p. 3869-3878, Apr 21 2009. ISSN 0924-0136.
- ¹⁴ _____. Some innovative surface texturing techniques for tribological purposes. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology,** v. 229, n. 4, p. 429-448, Apr 2015. ISSN 1350-6501.

¹⁵ FERRI, G. TEXTURIZAÇÃO SUPERFICIAL ELETROQUÍMICA SEM MASCARAMENTO DE COMPONENTES CILÍNDRICOS 86 p. 2019.

- ¹⁶ TUNG, S. C.; MCMILLAN, M. L. Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future. **Tribology International**v. 37, n. 7, p. 517-536, 2004. ISSN 0301-679X.
- ¹⁷ MA, Z.; HENEIN, N. A.; BRYZIK, W. A model for wear and friction in cylinder liners and piston rings. **Tribology transactions**

v. 49, n. 3, p. 315-327, 2006. ISSN 1040-2004.

- ¹⁸ KRAGELSKY, I. V.; ALISIN, V. V. **FRICTION WEAR LUBRICATION: TRIBOLOGY HANDBOOK**. 1982. 264 ISBN 9781483165950.
- ¹⁹ SUDARSHAN, T.; BHADURI, S. J. W. Wear in cylinder liners. v. 91, n. 3, p. 269-279, 1983. ISSN 0043-1648.
- ²⁰ MA, Z.; HENEIN, N. A.; BRYZIK, W. A Model for Wear and Friction in Cylinder Liners and Piston Rings. **Tribology Transactions**, v. 49, p. 315-327, 2006. ISSN 1547-357X.
- SPIKES, H. The history and mechanisms of ZDDP. Tribology letters, v. 17, n.
 3, p. 469-489, 2004. ISSN 1023-8883.
- ²² ZHANG, J.; SPIKES, H. On the mechanism of ZDDP antiwear film formation. **Tribology Letters,** v. 63, n. 2, p. 24, 2016. ISSN 1023-8883.
- KHAEMBA, D. N. et al. Understanding the role of surface textures in improving the performance of boundary additives, part I: Experimental. **Tribology** International, v. 146, p. 106243, 2020. ISSN 0301-679X.

- ²⁴ EVANS, C. J.; BRYAN, J. B. "Structured", "textured" or "engineered" surfaces. Cirp Annals, v. 48, n. 2, p. 541-556, 1999. ISSN 0007-8506.
- ²⁵ MALSHE, A. et al. Bio-inspired functional surfaces for advanced applications. **CIRP Annals**, v. 62, n. 2, p. 607-628, 2013. ISSN 0007-8506.
- ²⁶ MALSHE, A. et al. Bio-inspired functional surfaces for advanced applications. Cirp Annals-Manufacturing Technology, v. 62, n. 2, p. 607-628, 2013. ISSN 0007-8506.
- ²⁷ RAMSDEN, J. J. et al. The design and manufacture of biomedical surfaces. CIRP annalsv. 56, n. 2, p. 687-711, 2007. ISSN 0007-8506.
- PATEL, D.; JAIN, V.; RAMKUMAR, J. Micro texturing on metallic surfaces: State of the art. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacturev. 232, n. 6, p. 941-964, 2018. ISSN 0954-4054.
- ²⁹ ARSLAN, A. et al. Surface texture manufacturing techniques and tribological effect of surface texturing on cutting tool performance: a review. **Critical Reviews in Solid State Materials Sciences**v. 41, n. 6, p. 447-481, 2016. ISSN 1040-8436.
- ³⁰ IBATAN, T.; UDDIN, M.; CHOWDHURY, M. Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders. Surface Coatings Technologyv. 272, p. 102-120, 2015. ISSN 0257-8972.
- OLVER, A. V. et al. 'Inlet suction', a load support mechanism in non-convergent, pocketed, hydrodynamic bearings. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, v. 220, n. 2, p. 105-108, February 1, 2006 2006. Disponível em: < http://pij.sagepub.com/content/220/2/105.abstract >.
- ³² GACHOT, C. et al. A critical assessment of surface texturing for friction and wear improvement. **Wear**v. 372, p. 21-41, 2017. ISSN 0043-1648.
- ³³ COBLAS, D. G. et al. Manufacturing textured surfaces: State of art and recent developments. Proceedings of the institution of mechanical engineers, Part J: Journal of Engineering Tribologyv. 229, n. 1, p. 3-29, 2015. ISSN 1350-6501.

- ³⁴ VLĂDESCU, S.-C. et al. Combined friction and wear reduction in a reciprocating contact through laser surface texturing. Wearv. 358, p. 51-61, 2016. ISSN 0043-1648.
- ³⁵ VILHENA, L. et al. Surface texturing by pulsed Nd: YAG laser. **Tribology** Internationalv. 42, n. 10, p. 1496-1504, 2009. ISSN 0301-679X.
- ³⁶ BHATTACHARYYA, B.; MITRA, S.; BORO, A. Electrochemical machining: new possibilities for micromachining. **Robotic Computer-Integrated Manufacturing**v. 18, n. 3-4, p. 283-289, 2002. ISSN 0736-5845.
- ³⁷ KUMAR, A.; ALOK, A.; DAS, M. Surface Texturing by Electrochemical Micromachining: A Review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: IOP Publishing, 2020. 012011 p.
- ³⁸ LOHRENGEL, M.; RATAJ, K.; MÜNNINGHOFF, T. Electrochemical Machiningmechanisms of anodic dissolution. **Electrochimica Actav.** 201, p. 348-353, 2016. ISSN 0013-4686.
- ³⁹ HOCHENG, H. et al. A material removal analysis of electrochemical machining using flat-end cathode. Journal of Materials Processing Technologyv. 140, n. 1-3, p. 264-268, 2003. ISSN 0924-0136.
- ⁴⁰ QIAN, S. et al. Improving the localization of surface texture by electrochemical machining with auxiliary anode. **Materials Manufacturing Processes**v. 29, n. 11-12, p. 1488-1493, 2014. ISSN 1042-6914.
- ⁴¹ HAO, X. et al. Surface micro-texturing of metallic cylindrical surface withproximity rolling-exposure lithography and electrochemical micromachinin **Applied Surface Science**v. 257, n. 21, p. 8906-8911, 2011. ISSN 0169-4332.
- ⁴² PAN, Y.; HOU, Z.; QU, N. Improvement in accuracy of micro-dimple arrays prepared by micro-electrochemical machining with high-pressure hydrostatic electrolyte. The International Journal of Advanced Manufacturing Technologyv. 100, n. 5, p. 1767-1777, 2019. ISSN 1433-3015.
- ⁴³ ZHU, D. et al. Electrochemical micromachining of microstructures of micro hole and dimple array. **CIRP annals**v. 58, n. 1, p. 177-180, 2009. ISSN 0007-8506.
- ⁴⁴ COSTA, H.; HUTCHINGS, I. Development of a maskless electrochemical texturing method. **Journal of materials processing technology**v. 209, n. 8, p. 3869-3878, 2009. ISSN 0924-0136.

- ⁴⁵ PARREIRA, J.; GALLO, C.; COSTA, H. New advances on maskless electrochemical texturing (MECT) for tribological purposes. Surface Coatings Technologyv. 212, p. 1-13, 2012. ISSN 0257-8972.
- ⁴⁶ FERRI, G.; DIAS, L. C.; COSTA, H. IMPROVEMENTS IN MASKLESS ELECTROCHEMICAL SURFACE TEXTURING FOR CYLINDRICAL COMPONENTS. <u>25th International Congress of Mechanical Engineering</u> ABCM: 10 p. 2019.
- ⁴⁷ QU, N. et al. Modified microscale pattern transfer without photolithography of substrates. Journal of Materials Processing Technologyv. 218, p. 71-79, 2015. ISSN 0924-0136.
- ⁴⁸ TANG, W. et al. The effect of surface texturing on reducing the friction and wear of steel under lubricated sliding contact. **Applied surface science**v. 273, p. 199-204, 2013. ISSN 0169-4332.
- ⁴⁹ AHMED, A. et al. An overview of geometrical parameters of surface texturing for piston/cylinder assembly and mechanical seals. **Meccanica**, v. 51, n. 1, p. 9-23, 2016. ISSN 0025-6455.
- ⁵⁰ ANNO, J. N.; WALOWIT, J.; ALLEN, C. Microasperity lubrication. 1968. ISSN 0022-2305.
- ⁵¹ HSU, S. M. et al. Friction reduction using discrete surface textures: principle and design. **Journal of Physics D: Applied Physics**v. 47, n. 33, p. 335307, 2014. ISSN 0022-3727.
- ⁵² ETSION, I.; BURSTEIN, L. A model for mechanical seals with regular microsurface structure. **Tribology Transactions**, v. 39, n. 3, p. 677-683, 1996. ISSN 1040-2004.
- ⁵³ PROFITO, F. J. **Modelagem unidimensional do regime misto de lubrificação aplicada a superfícies texturizadas**. 2010. Universidade de São Paulo
- ⁵⁴ TERTULIANO, I. D. S. Textura superficial: efeito sobre o desempenho de óleos aditivados e não aditivados em ensaios alternados. 2017. Universidade de São Paulo
- ⁵⁵ ZHANG, J.; MENG, Y. Direct observation of cavitation phenomenon and hydrodynamic lubrication analysis of textured surfaces. **Tribology Letters**, v. 46, n. 2, p. 147-158, 2012. ISSN 1023-8883.

- ⁵⁶ KLIGERMAN, Y.; ETSION, I.; SHINKARENKO, A. Improving tribological performance of piston rings by partial surface texturing. J. Trib., v. 127, n. 3, p. 632-638, 2005. ISSN 0742-4787.
- ⁵⁷ ETSION, I.; HALPERIN, G. A laser surface textured hydrostatic mechanical seal. **Tribology Transactions**v. 45, n. 3, p. 430-434, 2002. ISSN 1040-2004.
- ⁵⁸ OLVER, A. et al. 'Inlet suction', a load support mechanism in non-convergent, pocketed, hydrodynamic bearings. Proceedings of the institution of mechanical engineers, Part J: Journal of Engineering Tribologyv. 220, n. 2, p. 105-108, 2006. ISSN 1350-6501.
- ⁵⁹ FOWELL, M. et al. Entrainment and inlet suction: two mechanisms of hydrodynamic lubrication in textured bearings. 2007. ISSN 0742-4787.
- ⁶⁰ SUH, N. P.; MOSLEH, M.; HOWARD, P. S. Control of friction. **Wear**v. 175, n. 1-2, p. 151-158, 1994. ISSN 0043-1648.
- ⁶¹ PETTERSSON, U.; JACOBSON, S. Influence of surface texture on boundary lubricated sliding contacts. **Tribology international**v. 36, n. 11, p. 857-864, 2003. ISSN 0301-679X.
- ⁶² HAMILTON, D.; WALOWIT, J.; ALLEN, C. A theory of lubrication by microirregularities. 1966. ISSN 0021-9223.
- ⁶³ COSTA, H.; HUTCHINGS, I. Hydrodynamic lubrication of textured steel surfaces under reciprocating sliding conditions. **Tribology International**v. 40, n. 8, p. 1227-1238, 2007. ISSN 0301-679X.
- ⁶⁴ RYK, G.; KLIGERMAN, Y.; ETSION, I. Experimental investigation of laser surface texturing for reciprocating automotive components. **Tribology Transactions**v. 45, n. 4, p. 444-449, 2002. ISSN 1040-2004.
- ⁶⁵ HAMROCK, B. J.; SCHMID, S. R.; JACOBSON, B. O. Fundamentals of fluid film lubrication. CRC press, 2004. ISBN 1135537763.
- ⁶⁶ BHUSHAN, B.; KO, P. L. Introduction to tribology. Appl. Mech. Rev., v. 56, n. 1, p. B6-B7, 2003. ISSN 0003-6900.
- ⁶⁷ WAKUDA, M. et al. Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact. Wearv. 254, n. 3-4, p. 356-363, 2003. ISSN 0043-1648.

- ⁶⁹ ROSENKRANZ, A. et al. Friction reduction under mixed and full film EHL induced by hot micro-coined surface patterns. **Tribology International**v. 95, p. 290-297, 2016. ISSN 0301-679X.
- ⁷⁰ BOIDI, G. et al. Effect of laser surface texturing on friction behaviour in elastohydrodynamically lubricated point contacts under different sliding-rolling conditions. **Tribology International**v. 149, p. 105613, 2020. ISSN 0301-679X.
- ⁷¹ BRAUN, D. et al. Efficiency of laser surface texturing in the reduction of friction under mixed lubrication. **Tribology international**v. 77, p. 142-147, 2014. ISSN 0301-679X.
- ⁷² BABU, P. V.; ISMAIL, S.; BEN, B. S. Experimental and numerical studies of positive texture effect on friction reduction of sliding contact under mixed lubrication. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribologyp. 1350650120930911, 2020. ISSN 1350-6501.
- ⁷³ SHIMIZU, J. et al. Friction characteristics of mechanically microtextured metal surface in dry sliding. **Tribology International**v. 149, p. 105634, 2020. ISSN 0301-679X.
- ⁷⁴ TAYLOR, L.; DRATVA, A.; SPIKES, H. Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive. **Tribology transactions**, v. 43, n. 3, p. 469-479, 2000. ISSN 1040-2004.
- ⁷⁵ TAYLOR, L. J.; SPIKES, H. Friction-enhancing properties of ZDDP antiwear additive: part I—friction and morphology of ZDDP reaction films. **Tribology transactions**, v. 46, n. 3, p. 303-309, 2003. ISSN 1040-2004.
- ⁷⁶ COLLINI, L.; NICOLETTO, G.; KONEČNÁ, R. Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron. **aterials ScienceEngineering: A**v. 488, n. 1-2, p. 529-539, 2008. ISSN 0921-5093.
- FERNANDES, W. H. D. C. Avaliação tribológica do sistema anel-camisa utilizando componentes novos e usados. 2018. Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- ⁷⁸ VALE, J. L. D. Influência da microestrutura de ferros fundidos na ocorrência de metal dobrado e no comportamento tribológico de superfícies brunidas. 2016.

- ⁷⁹ FRANCO, L. A.; SINATORA, A. 3D surface parameters (ISO 25178-2): Actual meaning of Spk and its relationship to Vmp. **Precision Engineering**v. 40, p. 106-111, 2015. ISSN 0141-6359.
- ⁸⁰ ROSENKRANZ, A. et al. Improved Wear Behavior of Cylindrical Roller Thrust Bearings by Three-Beam Laser Interference. **Advanced Engineering Materials**, v. 18, n. 5, p. 854-862, 2016. ISSN 1438-1656.
- ⁸¹ DA SILVA, L.; COSTA, H. Tribological behavior of gray cast iron textured by maskless electrochemical texturing. **Wear**v. 376, p. 1601-1610, 2017. ISSN 0043-1648.
- ⁸² HSU, C.-J. et al. Enhanced growth of ZDDP-based tribofilms on laserinterference patterned cylinder roller bearings. **Lubricants**, v. 5, n. 4, p. 39, 2017.
- ⁸³ OLOFINJANA, B. et al. Effect of laser surface texturing (LST) on tribochemical films dynamics and friction and wear performance. **Wear**v. 332, p. 1225-1230, 2015. ISSN 0043-1648.
- ⁸⁴ SPIKES, H. Origins of the friction and wear properties of antiwear additives. **Lubrication Science**v. 18, n. 3, p. 223-230, 2006. ISSN 0954-0075.
- ⁸⁵ FUJITA, H.; GLOVNEA, R.; SPIKES, H. Study of zinc dialkydithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part I: experimental. **Tribology transactions**v. 48, n. 4, p. 558-566, 2005. ISSN 1040-2004.
- ⁸⁶ AYERDI, J. J. et al. On the role of a ZDDP in the tribological performance of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium alloy against different counterbody materials. **Lubricants**, v. 7, n. 9, p. 79, 2019.
- ⁸⁷ FUJITA, H.; GLOVNEA, R.; SPIKES, H. Study of zinc dialkydithiophosphate antiwear film formation and removal processes, part I: experimental. **Tribology transactions,** v. 48, n. 4, p. 558-566, 2005. ISSN 1040-2004.

ANEXO A: Ficha técnica dos óleos lubrificantes utilizados nos ensaios de deslizamento.



High-Performance Single Grade Diesel Engine Oils exceeding API Service CF Performance Levels

PETRONAS Urania CF series are high performance mono-grade diesel engine oils specially designed for use in heavy duty, high-revolution turbocharged diesel engines for on-highway and off-highway applications.

Their advanced additive systems ensure excellent control against wear, high temperature piston deposits, corrosion, foaming and oxidation stability. It also provides excellent resistance to bore polishing, a high level of wear protection and ensures superior engine cleanliness.

Applications

Recommended for use in severe duty four stroke turbo-charged and naturally aspirated diesel engines both on-highway and off-highway, running high or low sulphur diesel where API CF, CD or CC of the recommended viscosity grade is required. The SAE 10W and 30 are also suitable for used in transmission, differentials or final drives in equipment where CD/ TO-2 fluid are required.

Specifications

- API CF/SF
- MB 228.0
- MIL-L-46152C / MIL-L-2104D
- Allison C-3
 Cat TO-2

Product Typicals

Customer Benefits

Excellent high temperature piston cleanliness and deposit-free turbocharger deposits.

PETRONAS

- Excellent dispersancy, minimize soot induced oil thickening and associated engine wear.
- Outstanding thermal stability and exidation resistance to maintain excellent engine cleanliness.
- · Prevention of low temperature sludge formation
- Excellent TBN retention effectively neutralising the scidic by-products of combustion.

Characteristics	10W	30	40	50
Density @ 15 °C, kg/l	0.856	0.881	0.883	0.891
ASTM Colour	2.0	3.0	3.0	3.0
Pour Point, °C	-36	-9	-9	-9
Flash Point °C	220	240	242	246
Kinematic Viscosity, cSt	13.1			
@ 40 °C	43	92	140	202
@ 100 °C	6.9	11.0	14.7	18.6
Viscosity Index	117	104	105	102
Cold Cranking Simulator @ - 25 *C, cP	3,120	12	1220	-
TBN, mg KOH/g	11	11	11	11

Customer Advice

For further assistance on product M5D5, recommendation or technical queries, please liaise with the regional technical services engineer or contact HQ technical engineers.



Product Name: SPECTRASYN 4 Revision Date: 29Sep2004 Page 1 of 8

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

	PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION				
PRODUCT					
PRODUCT Product Name: 65	CTDASYN A				
Product Name: SPECIKASTN 4 Product Description: Synthesis Base Steeks					
Product Description. Synthetic base Stocks					
Intended Use: Base oil					
COMPANY IDENTIFICATION	4				
Supplier:	EXXONMOBIL CHEMICAL COMPANY				
	SYNTHETICS DIVISION				
	2195 ROUTE 27				
	EDISON, NJ. 08818 USA				
24 Hour Health Emerg	ency 609-737-4411				
Product Technical Inf	ency Phone 800-424-9300 202-483-7010				
Product rechnical info	ormation 732-321-0046				
SECTION 2	COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS				
No Reportable Hazardous S	ubstance(s) or Complex Substance(s).				
SECTION 3	HAZARDS IDENTIFICATION				
This material is not considered to be hazardous according to regulatory guidelines (see (M)SDS Section 15).					
POTENTIAL HEALTH EFFE Low order of toxicity.	C TS High-pressure injection under skin may cause serious damage.				
POTENTIAL HEALTH EFFE Low order of toxicity.	CTS High-pressure injection under skin may cause serious damage. th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0				
POTENTIAL HEALTH EFFE Low order of toxicity. NFPA Hazard ID: Healt HMIS Hazard ID: Healt	CTS High-pressure injection under skin may cause serious damage. th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0 th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0				
POTENTIAL HEALTH EFFE Low order of toxicity. NFPA Hazard ID: Healt HMIS Hazard ID: Healt	CTS High-pressure injection under skin may cause serious damage. th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0 th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0				
POTENTIAL HEALTH EFFE Low order of toxicity. NFPA Hazard ID: Healt HMIS Hazard ID: Healt NOTE: This material should	CTS High-pressure injection under skin may cause serious damage. th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0 th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0 not be used for any other purpose than the intended use in Section 1 without expert				
POTENTIAL HEALTH EFFE Low order of toxicity. NFPA Hazard ID: Health HMIS Hazard ID: Health NOTE: This material should advice.	CTS High-pressure injection under skin may cause serious damage. th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0 th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0 not be used for any other purpose than the intended use in Section 1 without expert hown that chemical exposure may cause potential human health risks which may vary				
POTENTIAL HEALTH EFFE Low order of toxicity. NFPA Hazard ID: HMIS Hazard ID: Health NOTE: This material should advice. Health strong person to person.	CTS High-pressure injection under skin may cause serious damage. th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0 th: 0 Flammability: 1 Reactivity: 0 not be used for any other purpose than the intended use in Section 1 without expert hown that chemical exposure may cause potential human health risks which may vary				

INHALATION

At ambient/normal handling temperatures, minimal or no irritation due to inhalation of vapor/mist is expected.

SKIN CONTACT

Wash contact areas with soap and water. If product is injected into or under the skin, or into any part of the body, regardless of the appearance of the wound or its size, the individual should be evaluated immediately by



Product Name: SPECTRASYN 4 Revision Date: 28Sep2004 Page 4 of 8

gas/vapor warning properties are poor, or if air purifying filter capacity/rating may be exceeded.

Hand Protection: Any specific glove information provided is based on published literature and glove manufacturer data. Work conditions can greatly effect glove durability; inspect and replace worn or damaged gloves. The types of gloves to be considered for this material include: No protection is ordinarily required under normal conditions of use.

Eye Protection: If contact is likely, safety glasses with side shields are recommended.

Skin and Body Protection: Any specific clothing information provided is based on published literature or manufacturer data. The types of clothing to be considered for this material include: No skin protection is ordinarily required under normal conditions of use. In accordance with good industrial hygiene practices, precautions should be taken to avoid skin contact.

Specific Hygiene Measures: Always observe good personal hygiene measures, such as washing after handling the material and before eating, drinking, and/or smoking. Routinely wash work clothing and protective equipment to remove contaminants. Discard contaminated clothing and footwear that cannot be cleaned. Practice good housekeeping.

ENVIRONMENTAL CONTROLS

See Sections 6, 7, 12, 13.

SECTION 9

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Typical physical and chemical properties are given below. Consult the Supplier in Section 1 for additional data.

GENERAL INFORMATION

Physical State: Liquid Color: Colorless Odor: Mild Odor Threshold: N/D

IMPORTANT HEALTH, SAFETY, AND ENVIRONM ENTAL INFORMATION Relative Density (at 15 °C): 0.82 Flash Point [Method]: 204°C (400°F) [ASTM D-93] Flammable Limits (Approximate volume % in air): LEL: N/D UEL: N/D Autoignition Temperature: N/D

Boiling Point / Range: > 316°C (600°F) Vapor Density (Air = 1): N/D Vapor Pressure: < 0.013 kPa (0.1 mm Hg) at 20°C Evaporation Rate (n-butyl acetate = 1): N/D pH: N/A Log Pow (n-Octanol/Water Partition Coefficient): N/D Solubility in Water: Negligible Viscosity: 18 cSt (18 mm²/sec) at 40 °C | 4 cSt (4 mm²/sec) at 100°C Oxidizing Properties: See Sections 3, 15, 16.

OTHER INFORMATION

Freezing Point: N/D Melting Point: N/A



ANEXO B: Gráficos referentes a variação de atrito para os ensaios de curta duração.

1 Hz

2,5 Hz





5 Hz

7,5 Hz





ANEXO C: Formulários para os cálculos do parâmetro lambda (λ)

Parâmetro lambda – λ

$$\lambda = \frac{h_{min}}{\sqrt{S_{pqcamisa}^2 + S_{pqanel}^2}}$$

h_{min} – Espessura mínima de filme (m);

S_{pqcamisa} – Rugosidade quadrática média das superfícies das camisas (m);

S_{pqanel} – Rugosidade quadrática média das superfícies dos anéis (m);

Espessura mínima de filme - h_{min}

$$\frac{h_{min}}{R} = 1,657 \left(\frac{Un\alpha}{R}\right)^{0,7273} \left(\frac{W}{LRE^*}\right)^{-0,0909}$$

- R Raio equivalente de contato (m);
- L Largura da região de contato/largura da amostra de FFC (m);
- α Coeficiente piezzo viscoso (a/Pa);
- n- Viscosidade no contato (Pa.s);
- W Carregamento normal (N);
- U Velocidade de deslizamento, neste caso velocidade média de deslizamento (m/s);
- E^{*} Módulo de elasticidade combinado/efetivo (Pa)

Coeficiente piezzo viscoso – α (1/Pa)

$$\alpha \approx (0.6 + 0.965 log n_0) * 10^{-8}$$

Viscosidade no contato – n (Pa.s)

$$n \approx n_0 e^{\alpha P}$$

P – pressão máxima de contato (Pa)

$$p_0 = \sqrt{\frac{E^*W}{RL\pi}}$$

n₀ – Viscosidade do lubrificante na temperatura de ensaio (cP);

Módulo de elasticidade combinado ou reduzido (pa)

$$\frac{1}{E^*} = (\frac{1 - v_1^2}{E_1} + \frac{1 - v_2^2}{E_2})$$

- υ_1 Coeficiente de Poisson da superfície 1;
- v₂ Coeficiente de Poisson da superfície 2;
- E₁ Módulo de elasticidade da superfície 1 (Pa);
- E₂ Módulo de elasticidade da superfície 2 (Pa);

Parâmetros de entrada para o cálculo do parâmetro lambda

Parâmetros	Anel	Camisa
υ	0,25	0,30
E	2,20E+11	1,20E+11
R	Confidencial	œ

Propriedades e características do par tribológico

Rugosidade quadrática média antes dos ensaios para cada conjunto

		Conjunto A (μm)	Conjunto B (μm)	Conjunto C (μm)	Conjunto D (μm)
	Sqmédio	0,93	0,711	3,35	13,8
Antes	Desv. Pad.	0,226	0,014	3,78	7,9

Rugosidade quadrática média para o anel

	Parâmetros			
	Sq	Spk	Sk	Svk
Anel	0,699	0,441	0,320	0,724

Parâmetros de ensaio

Parâmetros	Curta	Longa
De	Duração	Duração
Ensaio		
Tempo	120 s	120 s
Temperatura	100 °C	100 °C
Carregamento normal	170 N	170 N
Frequência	1 - 2,5 – 5 - 7,5 – 10 Hz	1 Hz
Amplitude	10 mm	10 mm
Largura de contato	0,365 mm	0,365 mm
Pressão de contato	59 MPa	59 MPa

Propriedades dos Lubrificantes

	Propriedades			
Lubrificante	Densidade	Viscosidade	Viscosidade	
	a 15°C	cinemática a 40°C	cinemática a 100°C	
PAO 4 cSt	0,82	18 cSt	4 cSt	
SAE 30	0,881	92 cSt	11 cSt	