

COMPORTAMENTO DO DESGASTE E ATRITO DE CERÂMICO DE NITRETO DE SILÍCIO LUBRIFICADO COM DIESEL E BIODIESEL¹

Flavia Aparecida de Almeida²

Marcia Marie Maru³

Luciano do Nascimento Batista⁴

Filipe José Alves de Oliveira⁵

Rui Ramos Ferreora e Silva⁶

Carlos Aalberto Achete⁷

Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento relativo ao desgaste e atrito de pares homólogos de nitreto de silício na configuração esfera-sobre-disco em movimento linear alternado, lubrificadas com diesel comercial e dois biodieseis de soja, um comercial, e outro produzido em laboratório. Os resultados mostram que o coeficiente de atrito é significativamente maior para o diesel que para ambos os biodieseis no regime estacionário (ap. 0.14 e 0.06, respectivamente). Os valores do coeficiente de desgaste são da ordem de 10^{-8} mm³/N·m a 10^{-9} mm³/N·m, denotando um regime de desgaste moderado e coerente com os resultados de elevada lubrificidade desses combustíveis, de acordo com os resultados obtidos segundo a norma ASTM D 6079. Os mecanismos de desgaste observados foram predominantemente de origem mecânica e semelhantes para os três tipos de combustível, consistindo em fratura transgranular, intergranular e formação de tribocamada por deformação plástica dos resíduos de desgaste.

Palavras-chave: Biodiesel; Nitreto de silício; Tribologia; Lubrificação.

FRICITION AND WEAR BEHAVIOR OF SILICON NITRIDE CERAMIC LUBRICATED WITH DIESEL AND BIODIESEL FUELS

Abstract

The wear and friction behaviour of self-mated silicon nitride pairs in lubricated ball-on-flat reciprocating sliding conditions is the subject of the present work, using as lubricant diesel fuel and two soy-bean biodiesels, a commercial one, and another one produced in the laboratory. The results show that the friction coefficient is considerably higher for the diesel fuel than for both biodiesels in the stationary regime (about 0.14 and 0.06, respectively). The wear coefficient values are in the range 10^{-8} - 10^{-9} mm³/N·m, showing a mild wear regime, in agreement with the high lubricity of these fuels assessed by the ASTM D 6079 standard. The observed wear mechanisms were mainly mechanically dominated, consisting of transgranular and intergranular fracture, and the formation of a tribolayer by plastic deformation of the wear debris.

Key words: Biodiesel; Silicon Nitride; Tribology; Lubrication.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Dr. Eng., Pesquisadora de pós-Doutorado do Ciceco, Universidade de Aveiro, Portugal.

³ Dr. Eng., Pesquisadora-Tecnologista do Inmetro, Dimci, Labit, Brasil.

⁴ Dr. Eng., Pesquisador-Tecnologista do Inmetro, Dimci, Lamoc, Brasil.

⁵ Dr. Eng., Pesquisador Auxiliar do Ciceco, Universidade de Aveiro, Portugal.

⁶ Professor Associado, Dep. Eng. Materiais e Cerâmica do Ciceco, Universidade de Aveiro, Portugal.

⁷ Professor Titular do PPGEM, COPPE, UFRJ. Coordenador do Programa de Infraestrutura do Inmetro, Dimci, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos à base de nitreto de silício (Si_3N_4) constituem alguns dos denominados cerâmicos técnicos de elevado desempenho, devido à sua elevada dureza, resistência mecânica, estabilidade química e resistência ao desgaste. Estas propriedades permitem a utilização do Si_3N_4 em várias aplicações industriais, como por exemplo, em ferramentas de corte,^(1,2) selos mecânicos,^(3,4) rolamentos de esferas e de roletes,^(5,6) componentes de motores de turbina, de motores de ignição e de motores diesel.⁽⁷⁻⁹⁾

No caso das peças automotivas, a utilização de componentes do motor resistentes ao desgaste, à corrosão e mais leves é necessária para manter os motores funcionando de forma confiável em longo prazo, contribuindo dessa forma para o aumento da vida útil do motor. Outro fator de extrema importância no setor automobilístico diz respeito às questões ambientais, relacionado a um menor consumo de combustível, e redução de emissões de poluentes para a atmosfera.⁽¹⁰⁾ Para que o motor tenha desempenho satisfatório em termos de potência, consumo e baixo índice de emissões de poluentes, o sistema de injeção de combustível, responsável pela dosagem da quantidade de massa de combustível no momento certo, constitui parte fundamental. As pressões de operação no sistema de injeção de motores diesel atingem valores de até 200 MPa, o que possibilita uma melhor atomização do combustível, controlando assim o processo de combustão e contribuindo para a redução das emissões de poluentes para a atmosfera.^(10,11) Considerando que a tendência no desenvolvimento do sistema de injeção é de que a pressão continue a aumentar, com as peças atuando de maneira mais rápida e precisa, de tamanho e peso menores, e trabalhando sob carga e temperaturas mais elevadas,⁽¹⁰⁾ a procura por novos materiais, com o conhecimento da compatibilidade desses com o combustível em conjunto com e o estudo da engenharia de superfície das peças constitui fator fundamental.⁽¹²⁾ Materiais de elevada estabilidade dimensional, de elevada resistência térmica, mecânica e ao desgaste são necessários para suportar tais condições de trabalho, como é o caso das cerâmicas à base de Si_3N_4 .

O regime de lubrificação das peças do motor pode variar de limite à hidrodinâmico, como é o caso, por exemplo, dos selos mecânicos e do pistão da bomba, respectivamente.⁽¹³⁾ Devido às imperfeições geométricas, ou quando do início do funcionamento do motor, pouco combustível fica disponível nas regiões de contato, podendo reduzir a espessura da camada lubrificante a níveis moleculares. A falha de lubrificação destes filmes pode causar gripagem (*seizure*) e adesão dos materiais por microsoldagem das asperidades, com posterior ruptura (*scuffing*).⁽¹³⁾ Estes fenômenos ocorrem no contato entre materiais metálicos, e são detectados pelo aumento repentino dos valores de atrito. A substituição das peças metálicas pelos materiais cerâmicos é então uma vantagem adicional devido à sua maior resistência à adesão e, portanto, à gripagem.^(8,9,13) Dados de fabricante de peças automotivas em Si_3N_4 mostram, numa escala de 0 a 10, uma redução do desgaste de 10 para 4 quando da substituição de metal por este cerâmico na fabricação do pistão da bomba.⁽⁹⁾ Outro dado de fabricante mostra que o material tradicional do pistão, em aço-ferramenta, apresenta gripagem na presença de 1% de água no combustível em menos de 10 horas de funcionamento do motor, enquanto que o pistão feito de zircônia não perdeu o seu desempenho depois de mais de 300 horas na presença de 2% de água.⁽¹⁴⁾

No que diz respeito aos combustíveis, uma das suas propriedades mais importante é a sua lubricidade; um termo utilizado para descrever a habilidade de um combustível em reduzir o atrito ou desgaste. Por exemplo, a redução da concentração de enxofre no diesel derivado de petróleo resulta numa diminuição da lubricidade do combustível, levando a um maior desgaste dos materiais.⁽¹⁵⁾ O biodiesel apresenta melhor lubricidade do que diesel, podendo ser utilizado como aditivo em concentrações tão baixas quanto 1%-2% no diesel com baixo teor de enxofre.⁽¹⁶⁾ Blendas de 5% e 20% são já utilizadas, podendo chegar a 100% se algumas adaptações no motor forem feitas.⁽¹⁷⁾ Dessa forma, faz-se necessário avaliar o comportamento que os diferentes materiais apresentam quando em contato tribológico lubrificadas com esses combustíveis.

Sendo assim, no presente trabalho propõe-se o estudo do atrito e desgaste de cerâmicas à base de Si_3N_4 utilizando um diesel comercial, um biodiesel de soja produzido no Laboratório de Combustíveis (Lamoc) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), e um biodiesel de soja da Shell. As condições de ensaio foram escolhidas de modo a levar o tribossistema a trabalhar no regime de lubrificação limite, em que tanto o poder lubrificante do filme fino de combustível formado quanto as propriedades mecânicas do material são colocados à prova. Essas condições consistem na utilização de baixas velocidades de deslizamento sob elevadas pressões de contato, levando o efeito hidrodinâmico do filme lubrificante ao mínimo.⁽¹⁸⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação de Corpos de Prova de Si_3N_4

Os corpos-de-prova foram confeccionados na forma de discos, a partir de pós com a seguinte composição: 89,3% de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (M11, H.C. Starck), 7% de Y_2O_3 (C, H.C. Starck) e 3,7% de Al_2O_3 (CT 3000 SG, Alcoa) (porcentagens em massa). A quantidade de SiO_2 necessária para a formação da fase vítrea está presente na superfície do pó de Si_3N_4 , correspondendo a 3,75% da massa do nitrato.

Os pós foram preparados por comoagem em moinho de bolas do tipo planetário, com bolas de Si_3N_4 e jarra de ágata, durante 8 horas em álcool isopropílico. Após secagem, foram desaglomerados, peneirados em malha de 100 μm e calcinados a uma temperatura de 400°C por 4 horas.

Posteriormente, os pós foram prensados em forma de pastilhas (discos) num molde de aço (13 mm de diâmetro) sob uma pressão uniaxial de 40 MPa, seguida de prensagem isostática a frio sob 200 MPa. As placas foram colocadas em cadinhos de grafite contendo pó de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ (1:1) e sinterizadas sob atmosfera de N_2 a 1.750°C durante 2 horas.

As pastilhas foram retificadas com mó diamantada e polidas com pasta de diamante de 15 μm seguida de sílica coloidal para um acabamento “espelhado” de rugosidade $R_a = (4.7 \pm 0.4)$ nm (média de 10 medições em 5 discos, com *cut-off* de 0,25 mm). As esferas utilizadas como contra-corpo são de constituição semelhante às placas, e comercializadas pela empresa Kema Nord como esferas de moagem. As esferas, de 5 mm de diâmetro, são utilizadas como recebidas e apresentam $R_a = (87 \pm 21)$ nm (média de 18 medições em 9 esferas, com *cut-off* de 0.25 mm).

A massa específica das amostras foi determinada segundo o método OIML R111-1 (2004) pelo Laboratório de Fluidos da Divisão de Metrologia Mecânica (Lamas) do Inmetro, obtendo-se valores de $3,253 \pm 0.011$ g/cm³ para a placa e de

$3,224 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ para a esfera. O valor teórico calculado na formulação dos discos é de $3,254 \text{ g/cm}^3$, o que significa que a otimização do processo de produção desta possibilitou a sua densificação para acima de 99%.

2.2 Ensaios Tribológicos

Os ensaios tribológicos foram realizados através de um tribômetro CETR UMT3. Os ensaios decorreram sob uma configuração esfera-sobre-disco de pares homólogos em deslizamento, lubrificado por banho (20 ml de fluido), num movimento linear alternado, e à temperatura ambiente. A frequência e a amplitude do movimento oscilatório foram de 1 Hz e de 3 mm, respectivamente. A velocidade linear média foi de 12 mm.s^{-1} . A carga aplicada foi de 100 N e distância total de deslizamento de ap. 780 metros, equivalendo a 18 horas de ensaio. De acordo com a teoria de contato Hertziano, a pressão média e máxima iniciais atuando no contato entre os triboelementos é de 2,9 GPa e 4,4 GPa, respectivamente. Para este cálculo, foram utilizados valores de módulo de Young e coeficiente de Poisson do Si_3N_4 de 300 GPa e 0,3, respectivamente.

O volume de desgaste dos dois triboelementos foi estimado por perfilometria 3D por um perfilômetro PGI 830 Taylor Hobson, e o coeficiente de desgaste (K_d) calculado segundo a equação: $K_d = V_d/P \cdot x$, onde P é a carga aplicada (N) e x a distância de deslizamento (m). Os valores apresentados de K_d e de coeficiente de atrito (COF) representam a média de pelo menos 3 ensaios de repetição. A análise dos mecanismos de desgaste foi realizada a partir de observações por microscopia óptica (M.O.) e eletrônica de varredura (MEV).

2.3 Combustíveis e a Avaliação de Lubricidade

Os combustíveis utilizados foram diesel comercial (Chevron), um biodiesel de soja produzido no Laboratório de Combustíveis (Lamoc) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), e um biodiesel de soja da Shell. A viscosidade dos combustíveis foi determinada segundo o método NBR 10441 pelo Lamas/Inmetro e o resultado a 40°C foi de $2,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ para o diesel, de $4,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ para o BD Lamoc e de $4,2 \text{ mm}^2/\text{s}$ para o BD Shell.

O combustível diesel utilizado nos ensaios é composto de hidrocarbonetos saturados (63%), aromáticos (35%) e olefinas, com baixo conteúdo de enxofre (0,03% em peso) e viscosidade de $2,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C e é utilizado como padrão para calibração de equipamentos de medição de índice de cetano de combustíveis utilizados em motores diesel.

A lubricidade dos combustíveis foi determinada pelo método HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*), de acordo com a norma ASTM D 6079, que determina a lubricidade pela medição do diâmetro da marca de desgaste da esfera com um microscópio óptico, tomando-se a média de duas medidas, uma paralela e outra ortogonal ao deslizamento. O método HFRR consiste em um ensaio esfera-sobre-disco, com movimento linear oscilatório de 1 mm de curso a 50 Hz e 1,96 N de carga, com esfera de rolamento de aço AISI 52100, diâmetro 6 mm, dureza nominal de 62HRC, e disco de aço AISI 52100 polido, dureza nominal de 200 HV(30), nas temperaturas de 25°C e 60°C . Neste trabalho, a temperatura de ensaio foi a de 25°C .

Para estabelecer referências, foram realizados ensaios com fluidos padrão de alta lubricidade "ASTM D 6079 A" (combustível diesel com 0,4% em peso de enxofre e

viscosidade de 2,4 mm²/s a 40°C) e baixa lubrificidade “ASTM D 6079 B” (hidrocarboneto isoparafínico com viscosidade de 2,6 mm²/s a 40°C), comercializados pela empresa PCS Instruments.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do Atrito e Desgaste

A Figura 1a apresenta curvas de coeficiente de atrito (COF), representativas dos ensaios com os três tipos de combustíveis, em função da distância percorrida. A Figura 1b apresenta um gráfico dos valores máximos de COF para cada combustível no regime de assentamento das superfícies (*running-in*) e valores de COF médio no regime estacionário.

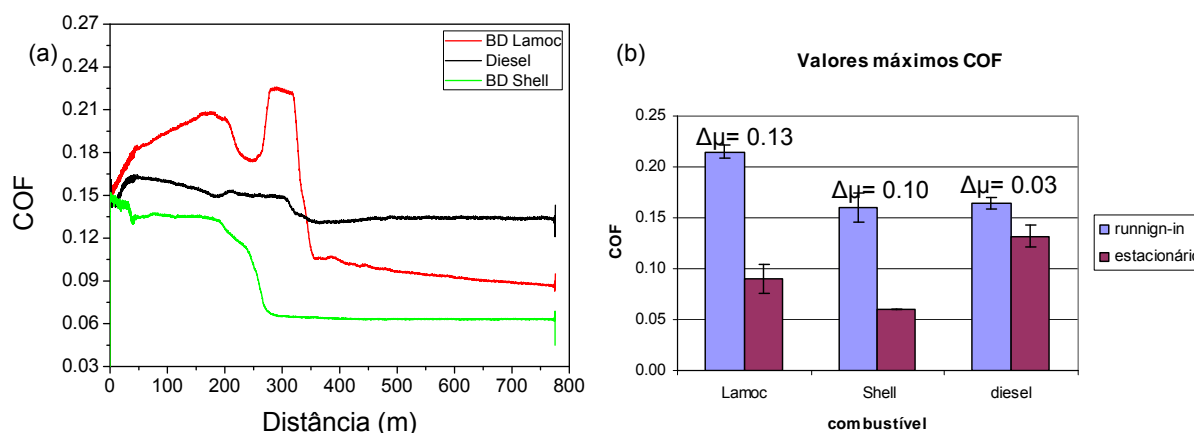


Figura 1. (a) Coeficiente de atrito (COF) em função da distância percorrida; (b) COF máximos no regime de *running-in* e COF médio no regime estacionário para cada tipo de combustível. As barras de erro referem-se ao desvio padrão da média de 3 ensaios a 5 ensaios.

No regime de *running-in*, os valores de atrito mais elevados são resultantes dos ensaios lubrificados com o biodiesel Lamoc, atingindo valores de até 0.22, seguido dos ensaios lubrificados com biodiesel Shell e diesel, de COF máximo de 0.17. Embora as curvas de todos os ensaios não tenham sido apresentadas, foi observado que a transição para o regime estacionário ocorre num intervalo entre 250 m e 350 m, com certa dispersão entre os ensaios para o mesmo combustível, independentemente do tipo, atribuída a desvios de forma do corpo e contra-corpo.

No regime estacionário, o COF dos tribosistemas cai significativamente para ambos os biodieseis, apresentando uma variação de valores entre este e o *running-in* ($\Delta\mu$) entre 0.10 a 0.13 e de apenas 0.03 para o combustível diesel. O valor mais baixo de COF é atingido pelo BD Shell, de 0.06, seguido pelo BD Lamoc, de 0.09, e então pelo diesel, de 0.14.

A análise do coeficiente de desgaste (K_d) foi feita para ambos os triboelementos, esfera e disco, e é apresentada na figura 2a. Os maiores valores de K_d (em unidades de 10⁻⁸ mm³/N·m) foram registrados com a lubrificação feita pelo BD Lamoc, de valor médio para placa e esfera de 7,2 e 6,5, respectivamente. Os valores de K_d mais baixos foram obtidos com a lubrificação feita pelo BD Shell, com valores médios de 1,5 e 0,95 para esfera e disco, respectivamente. A ordem dos valores de K_d com relação aos combustíveis encontra-se de acordo com a ordem do COF da etapa de *running-in* (Figura 1), que é a etapa na qual as interações das duas superfícies ocorrem de forma mais intensa.

Em um ensaio tribológico de configuração esfera-sobre-disco em movimento recíproco, a esfera permanece em contato com a superfície oponente durante todo o ensaio, enquanto que o disco fica sob contato intermitente, susceptível à fadiga de contato. Nesta situação, os mecanismos de desgaste das duas superfícies podem se desenvolver de forma diferente. O que se verifica na Figura 2a, entretanto, é que não há diferenças significativas dos valores de K_d entre placas e esferas em cada tipo de combustível, significando que os mecanismos de desgaste deverão ser os mesmos para ambos os triboelementos.

Na Figura 2b apresentam-se os valores máximos de profundidade da pista de desgaste do disco, representando a média de 5 medidas para cada uma das pistas e para cada combustível. Os valores médios ficaram entre $0,5 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$, para o BD Shell e BD Lamoc, respectivamente. Estes níveis de desgaste (correspondentes a valores de K_d na faixa de $10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ a $10^{-9} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) demonstram um desgaste moderado, compatível com sistemas lubrificados de elevada resistência ao desgaste.⁽¹⁹⁾ É de se considerar ainda que as pressões de contato são bastante elevadas, na ordem de 4 GPa, como avaliado pelos cálculos de contato Hertziano. Essas condições foram escolhidas para avaliar o tribosistema em condições extremas de estado de tensão mecânica, embora nos componentes automotivos reais as pressões de contato não ultrapassem a ordem dos 600 MPa a 1.300 MPa.^(20,21)

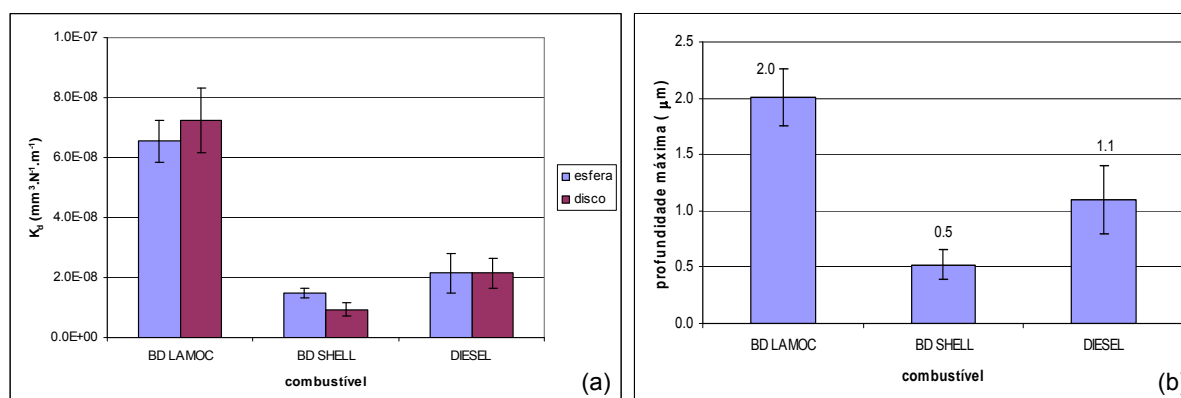


Figura 2. (a) Coeficiente de desgaste (K_d) das esferas e discos em função do tipo de combustível; e (b) média das profundidades da máxima das pistas de desgaste.

3.2 Ensaio de Lubricidade dos Combustíveis

De forma a conhecer a lubricidade dos diferentes combustíveis a partir de ensaios normalizados (ASTM D6079), estes foram submetidos a ensaios com movimento oscilatório em alta frequência (HFRR), que determina a lubricidade pela medição do diâmetro da marca de desgaste da esfera. Dados complementares de COF e porcentagem de filme lubrificante formado no contato são também fornecidos como resultados do ensaio, apesar de não serem considerados na análise de lubricidade por este método. O conhecimento desses resultados é importante na lubricidade, pois pode haver sistemas que operam sob regime de baixo desgaste, porém com alto atrito, o que pode ser prejudicial em algumas aplicações na prática, como seria no caso do motor diesel, onde o combustível opera lubrificando uma série de componentes em atrito. Os resultados destes ensaios são apresentados nas Figuras 3a e 3b para os fluidos de referência de alta e de baixa lubricidade, e nas Figuras 3c e 3d para os combustíveis em estudo.

Segundo esse método, o limite máximo de WSD (*wear scar diameter* – diâmetro de desgaste) aceitável para um fluido lubrificante é de 380 μm a 25°C, demonstrado na linha em vermelho na Figura 3a. Pelas Figuras 3a e 3b, observa-se a clara diferença entre os fluidos padrões de alta e baixa lubricidade segundo o critério de WSD, e complementado pelo baixo valor de COF e elevada percentagem de filme lubrificante, no primeiro caso, e o contrário para o último caso, de elevado valor de COF e baixa percentagem de filme lubrificante. Sendo assim, fica evidente nas Figuras 3c e 3d que os três combustíveis utilizados neste trabalho são fluidos de elevada lubricidade, e que os resultados de desgaste a partir do método HFRR seguem a mesma tendência dos resultados apresentados anteriormente para o cerâmico de Si_3N_4 .

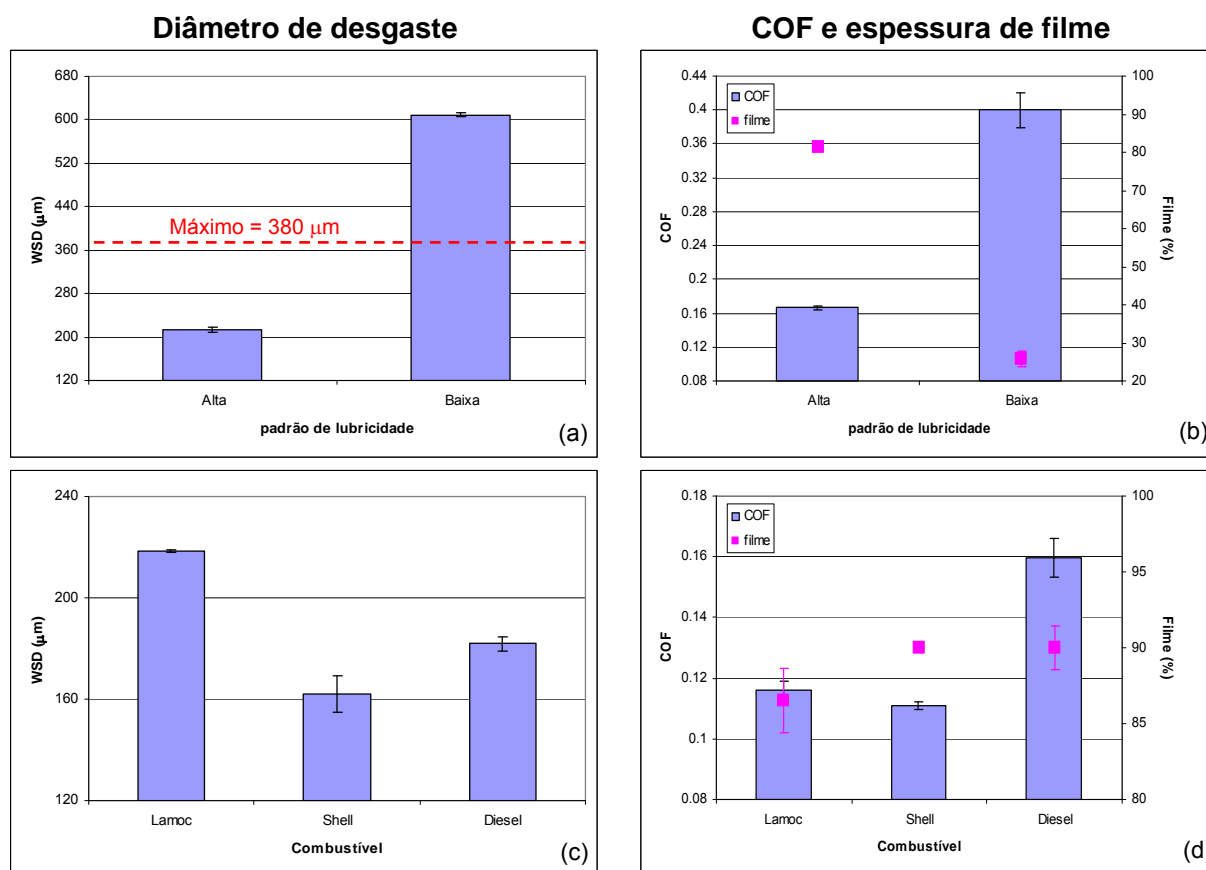


Figura 3. Lubricidade dos combustíveis avaliada pelo método HFRR: (a) WSD (*wear scar diameter* – diâmetro de desgaste); e (b) COF (*coeficient of friction*) e porcentagem de filme em função do tipo de combustível; (c) WSD; e (d) COF e porcentagem de filme para fluidos de referência de alta e baixa lubricidade.

De acordo com a literatura, o biodiesel tem maior lubricidade que o diesel com baixo teor de enxofre, como demonstram os trabalhos de Suarez et al.,⁽¹⁵⁾ Knothe e Steidley,⁽¹⁶⁾ Geller e Goodrum,⁽²²⁾ cujos valores de WSD encontrados para o diesel foram de 400 μm a 650 μm , diminuindo esse valor com a adição de biodiesel e chegando o biodiesel puro a um valor de WSD de 150 μm a 300 μm , variando conforme a fonte de biodiesel. No presente trabalho, o diesel apresentou um valor menor de WSD, e intermediário aos dois biodieseis. É provável que o diesel utilizado apresente algum aditivo lubrificante não mencionado na especificação do produto. Já a diferença entre os dois biodieseis pode ser atribuída a diferenças nos constituintes resultantes após a reação química de transesterificação, que pode

ocorrer mesmo sendo os biodieseis de mesma fonte vegetal, visto que o biodiesel comercial é produzido em grande escala, diferentemente do biodiesel Lamoc, produzido em escala laboratorial. Análises dos biocombustíveis estão em curso, de forma a ver diferenças de composição e/ou resíduos que possam explicar a diferença de comportamento no atrito e desgaste.

3.3 Mecanismos de Desgaste

A Figura 4a apresenta a fotomicrografia de MEV da superfície virgem da placa de Si_3N_4 , que se caracteriza pela presença de grãos prismáticos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ envolvidos numa matriz vítrea de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. As superfícies de desgaste das pistas estão apresentadas nas Figuras 4b a 4d. O aspecto morfológico é similar com relação aos dois tipos de biodiesel utilizados e representadas pela Figura 4b. Verifica-se que nas superfícies das pistas de desgaste é possível identificar as fases do material, os grãos alongados do cerâmico e a fase vítrea, devido à um mecanismo de “autopolimento” da superfície no contato entre os triboelementos. Observa-se ainda o desenvolvimento de fratura nas fronteiras de grão, a presença de grãos com fratura transgranular (mais visível na Figura 4c, em que a estrutura dos grãos ainda é perceptível), formação de vazios na superfície devido à fratura/saída de material, região com tribocamada aderida à superfície, e outras regiões mais limpas, provavelmente devido à ação contínua de formação e retirada dessas camadas pela ação tribológica. A Figura 4d mostra com maior evidência a presença dessa camada aderida à superfície, formada com lubrificação pelo combustível diesel, aonde é possível observar também a direção do movimento de deslizamento do ensaio pelo aspecto da deformação plástica. Análises de energia dispersiva de raios X (EDS, mostrada sobre a imagem na Figura 4d) mostraram que essas camadas apresentam a mesma composição do cerâmico de Si_3N_4 , significando que a tribocamada formada na superfície são os resíduos de desgaste (*debris*) que sofreram deformação plástica.

É sabido que a presença de tribocamada pode levar à redução do desgaste por ser uma “camada de sacrifício”, que protege a superfície dos materiais em contato.⁽²³⁾ No Si_3N_4 é comum observar-se a formação de tal camada, rica em oxigênio, quando em contato tribológico na presença de ar.^(19,23) No caso do presente trabalho, e considerando que a superfície está submersa em fluido e não em contato direto com o ar, não fica evidente a formação de óxidos com as análises de EDS, pois as porcentagens dos elementos são muito próximas da superfície virgem, ou por ser de espessura muito reduzida ou por não se terem formado.

Comparativamente aos metais, a adsorção de moléculas dos fluidos à superfície é menor no caso dos cerâmicos, por estes serem menos reativos. Por outro lado, a lubrificação limite causada pela tribocamada é mais efetiva nos cerâmicos que nos metais⁽²³⁾ e, ainda que formada pela deformação plástica dos *debris*, como parece ser o caso do presente trabalho, essa camada deve ter papel fundamental na diminuição do desgaste do cerâmico de Si_3N_4 , resultando num desgaste moderado para os três tipos de combustíveis estudados.

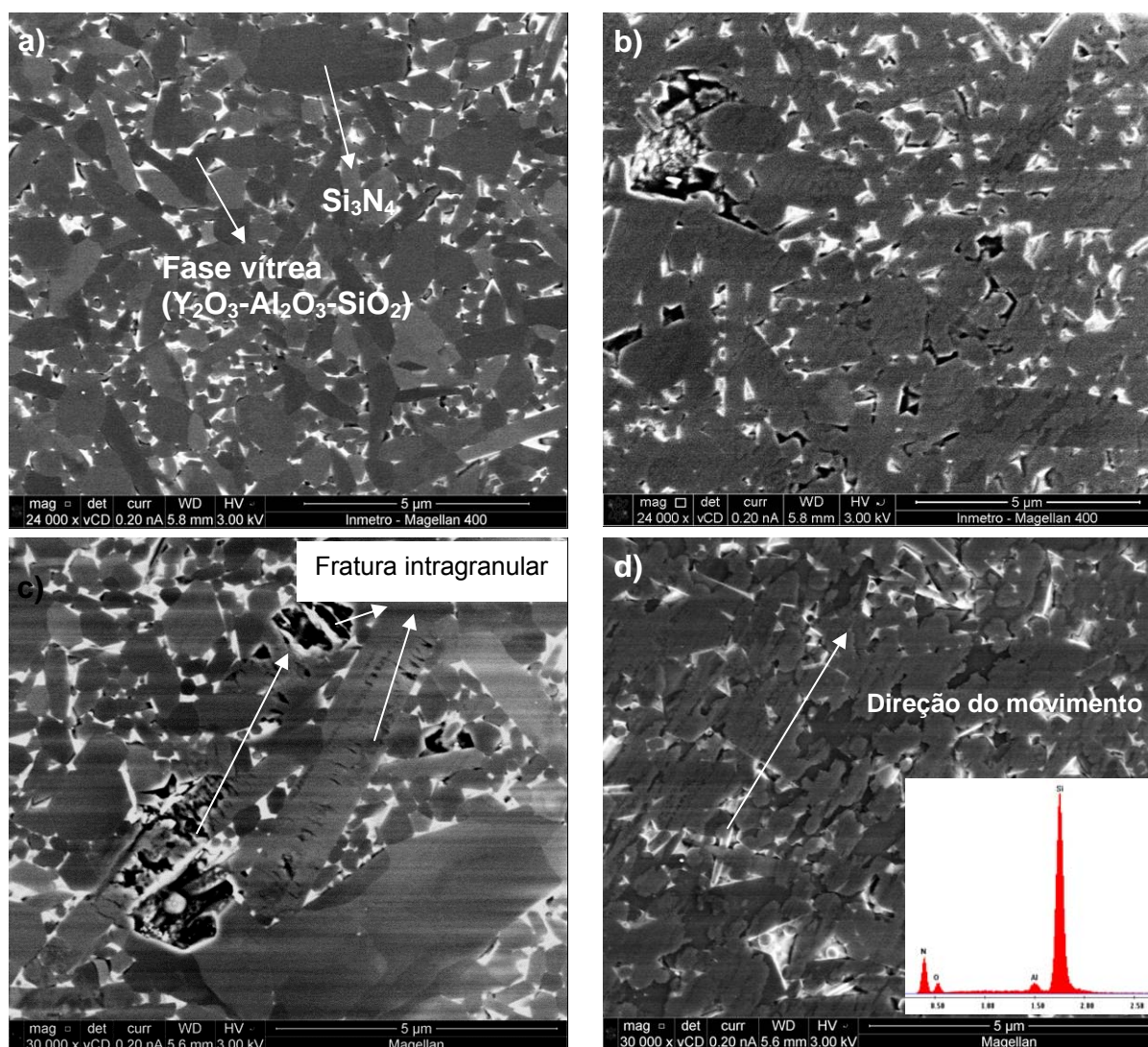


Figura 4. Micrografias de MEV do cerâmico de Si₃N₄: (a) superfície original; (b) superfície de desgaste – biodiesel Lamoc; (c) superfície de desgaste – biodiesel Shell; e (d) superfície de desgaste – diesel. Detalhe da Figura 4d: espectroscopia de raios X da camada aderida à superfície.

4 CONCLUSÃO

Os ensaios realizados possibilitaram conhecer o desgaste, o atrito e os mecanismos de desgaste de pares homólogos de cerâmico de nitrato de silício, lubrificadas com diesel e biodiesel, sob elevadas pressões de contato.

Foi observada a existência de *running-in*, em que se observaram valores de atrito na faixa de 0,15 a 0,22, sendo os valores mais baixos encontrados para o biodiesel Shell e diesel, e os maiores valores encontrados para o biodiesel Lamoc. No regime estacionário, o menor coeficiente de atrito, de 0,06, deu-se com o biodiesel Shell, e o maior, de 0,14, na lubrificação com diesel.

Os coeficientes de desgaste estiveram na faixa de 10⁻⁸ mm³/N·m a 10⁻⁹ mm³/N·m, denotando um regime de desgaste moderado, sendo o maior valor obtido pelo biodiesel Lamoc, e os valores mais baixos obtidos com o diesel e o biodiesel Shell. Os mecanismos de desgaste observados foram de origem mecânica, e envolveram fratura inter- e transgranular, e formação de tribocamada aderida na superfície do cerâmico.

Embora com desempenho tribológico muito próximos entre os três combustíveis, foi possível diferenciá-los nos níveis de desgaste e atrito. Foi possível ainda observar que biodieseis de mesma fonte podem apresentar resultados diferenciados, frente a um combustível diesel considerado de elevada lubricidade.

Agradecimentos

F.A. Almeida agradece à bolsa de pós-doutorado (SFRH/BPD/34869/2007) e ao projeto Multidiacoat PTDC/Emetme/100689/2008 da Fundação para Ciência e Tecnologia – FCT, do Ministério da Ciência e Tecnologia de Portugal. Os autores agradecem ainda aos pesquisadores do Laboratório de Microscopia (Labmi) da Divisão de Materiais (Dimat) do Inmetro pelas imagens de MEV e EDS, ao Laboratório de Fluidos da Divisão de Metrologia Mecânica (Lamas) do Inmetro pelas medidas de viscosidade dos combustíveis e determinação da massa específica das amostras, e ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (Lacol) pelos ensaios de HFRR.

REFERÊNCIAS

- 1 Souza, J.V.C.; Nono, M.C.A; Ribeiro, M.V.; Machado, J.P.B.; Silva, O.M.M. Cutting forces in turning of gray cast iron using silicon nitride based cutting tool. *Materials & Design*, v. 30, p. 2715-2720, 2009.
- 2 Grzesik, W.; Zak, K.; Rech, J. Machinability of PF nodular cast iron with silicon nitride ceramic tools. *Int. J. Mach. Mach. Mater.*, v. 9, p. 1-15, 2011.
- 3 Carrapichano, J.M.; Gomes, J.R; Oliveira, F.J.; Silva, R.F. Si₃N₄ and Si₃N₄/SiC composite rings for dynamic sealing of circulating fluids. *Wear*, v. 255, p. 695-698, 2003.
- 4 Carrapichano, J.M.; Oliveira, F.J.; Silva, R.F; Gomes, J.R. Functionality diagrams for hybrid mechanical seals with silicon nitride rings. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 88, p. 2177-2180, 2005.
- 5 Danzer, R.; Lengauer, M. Silicon nitride materials for hot working of high strength metal wires. *Eng. Failure Analysis*, v. 17, p. 596-606, 2010.
- 6 Khader, I.; Kailer A. Damage mechanisms in silicon nitride wire-rolling tools: Lab-scale experiments and correlation with finite element modelling. *J. Mater. Proc. Technol.*, v. 210, p. 1314-1325, 2010.
- 7 Wiederhorn, S.M.; Ferber, M.K. Silicon nitride for gas turbines. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, v. 5, p 311-316, 2011.
- 8 Diesel Fuel-Injection Components. Disponível em: <<http://global.kyocera.com/application/automotive/product/compo/pump.html>> Acesso em: 15 nov. 2011.
- 9 Silicon Nitride (Si₃N₄) Ceramic Parts for Automobiles – To make environmentally friendly automobiles. Disponível em: <http://www.toshiba-tmat.co.jp/eng/list/ce_car.htm> Acesso no dia 15 nov. 2011.
- 10 Treutler, C.P.O. Industrial use of plasma-deposited coatings for components of automotive fuel injection systems. *Surf. Coat. Technol.*, v. 200, p.1969-1975, 2005.
- 11 Pehan, S.; Jerman, M.S.; Kegl, M.; Kegl, B. Biodiesel influence on tribology characteristics of a diesel engine. *Fuel*, v. 88, p. 970-979, 2009.
- 12 Qu, J.; Truhan, J.J.; Blau, P.J.; Meyer III, H.M. Scuffing transition diagrams for heavy duty diesel fuel injector materials in ultra low-sulfur fuel-lubricated environment. *Wear*, v. 259, p. 1031-1040, 2005.
- 13 Qu, J.; Truhan, J.J.; Blau, P.J. Investigation of the scuffing characteristics of candidate materials for heavy duty diesel fuel injectors. *Trib. Int.*, v. 38, p. 381-390, 2005.

- 14 Zirconia A Gem In Fuel Injector Application. Diesel Progress, North American Edition, junho de 2004. Disponível em:
<<http://www.enceratec.com/DieselProgressPlungerArticleLoRes.pdf>> Acesso no dia 15 nov 11.
- 15 Suarez, P.A.Z.; Moser, B.R.; Sharma, B.K.; Erhan, S.Z. Comparing the lubricity of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel. Fuel, v. 88, p. 1143-1147, 2009.
- 16 Knothe, G.; Steidley, K. R. Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity. Energy and Fuels, v. 19, p. 1192-1200, 2005.
- 17 Xué, J.; Grift, T.E.; Hansen, A.C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. Renew Sust. Energ. Rev., v. 15, p. 1098-1116, 2011.
- 18 Ludema, K.C. Friction, Wear, Lubrication – A textbook in tribology. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., cap. 9, p. 171, 1996.
- 19 Kato, K.; Adachi, K. Wear of advanced ceramics. Wear, v. 253, p. 1097-1104, 2002.
- 20 Winn, A.J.; Dowsnon, D.; Bell, J.C. The lubricated wear of ceramics. Trib. Int., v. 28, p. 383-393, 1995
- 21 Stolarski, T.A. Tribology in Machine Design. Oxford, Massachussetts: Butterworth-Heinemann, cap. 1, p. 9, 2000.
- 22 Geller, D.P.; Goodrum, J.W. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. Fuel, v. 83, p. 2351-2356, 2004.
- 23 Stachowiak, G.W.; Batchelor, A.W. Engineering Tribology - 2^a edição. Boston, Massachussetts: Butterworth-Heinemann, cap. 8, p. 404, 2001.