

PREVENÇÃO AO DESGASTE DE MoS₂ E UM NOVO COMPOSTO "FULLERENE LIKE"

Adelci Menezes de Oliveira
Petrobras S.A. - CENPES, e-mail: am.oliveira@petrobras.com.br

Maria Adelina Santos Araújo
Petrobras S.A. – CENPES

Resumo. Foram avaliadas as características de prevenção ao desgaste do componente sólido MoS₂ e de um novo composto, que é um sólido sintetizado com estrutura cristalina semelhante à do MoS₂, podendo ser considerado um "fullerene like -IF". Foram formuladas dispersões com estes compostos, em concentrações de 0,5, 1 e 2,5 % em massa, e testadas em equipamento 4esferas ("4-ball"), sob cargas de 400 N e 800 N. Avaliou-se as cicatrizes de desgaste, carga de soldagem e energia de atrito. As partículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o novo material em desenvolvimento, apesar de apresentar resultado inferior ao MoS₂, tem um bom potencial como aditivo sólido.

Palavras-chave: desgaste, atrito, lubrificantes sólidos; “fullerene”, energia.

1. INTRODUÇÃO

Como resultado do crescente desenvolvimento tecnológico, novas máquinas com condições severas de funcionamento, folgas cada vez menores e maiores temperaturas de trabalho, têm sido projetadas. Os lubrificantes desempenham um papel importante para o funcionamento das mesmas e as características de desgaste progressivo e de extrema pressão são da maior importância para permitir menores atritos, desgaste, temperaturas de contato e maior confiabilidade e disponibilidade dos equipamentos.

Em alguns casos os lubrificantes líquidos e pastosos podem não atender à solicitação de alta temperatura e os lubrificantes sólidos podem apresentar uma solução melhor do que os líquidos. Compostos como PTFE (Politetra Fluoretíleno), Bissulfeto de Molibdênio (MoS₂) e grafite são correntemente usados (Scott, 1972; Bartz e Muller, 1972; Gansheimer e Holinski, 1971). Outros compostos lamelares como WS₂, PbS e BN (Nitreto de Boro), têm sido usados, mas não são tão comuns como os primeiros (Kimura et al, 1999). Os lubrificantes sólidos podem ser usados para formulações de dispersões líquidas lubrificantes e de graxas. São conhecidos como elementos de extrema pressão, que sob altas cargas e baixas velocidades formam filmes nas superfícies em contato, atuando como elementos de incompatibilidade metalúrgica, reduzindo atrito e desgaste e retardando falhas severas por “scuffing”.

Há poucos anos alguns grupos de pesquisa começaram a desenvolver compostos “fullerenes” ou “fullerenes-like”, que são estruturas formadas por hexágonos e pentágonos, de tamanho nanométrico. Estes compostos podem atuar como nano-esferas, melhorando as condições tribológicas de funcionamento de equipamentos (Rapoport et al, 1999; Rapoport et al, 2003). Um dos tipos de “fullerene-like” mais comum é o bissulfeto de tungstênio (WS_2). Pretende-se apresentar, através deste trabalho, um estudo de comparação das respostas tribológicas do MoS_2 e de um novo composto desenvolvido Centro de Pesquisas da Petrobras, CENPES. Este novo composto é constituído de nitretos e carbonitretos especiais, em faixa de tamanho submicrométrica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de nitretos e carbonitretos usadas no presente trabalho foram sintetizadas em reator especial, sob condições controladas. O tamanho e a forma das partículas foram estudados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas apresentam forma quase esférica e possuem tamanhos médios na faixa de 300-400 nm. As amostras de MoS_2 foram adquiridas no mercado. As suas características básicas são apresentadas na Tab. (1). As partículas podem ser visualizadas na Figura 1.

Tabela 1. Propriedades gerais dos compostos lubrificantes usados

Propriedade	Nitretos/Carbonitretos	MoS_2
Tamanho Médio (nm)	300-400	800
Forma	Esférica	lamelar

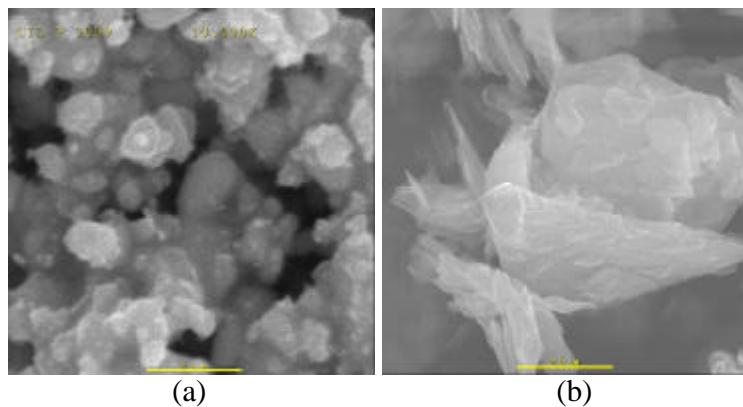


Figura 1. Imagens das partículas feitas por MEV, usando detector de elétrons secundário. (a) partículas de nitretos/carbonitretos (forma esférica) – 10.000x. (b) partículas de MoS_2 (forma lamelar) – 10.000x

Foram formuladas dispersões estáveis com os compostos estudados, usando como base um lubrificante mineral neutro pesado, de viscosidade típica: 100 cSt (40 °C) e 10 cSt (100 °C). As concentrações nas quais as dispersões lubrificantes foram desenvolvidas podem ser vistas na Tab. (2). Por simplificação os grupos nitretos/carbonitretos serão denominados por CIL (composto intermetálico lubrificante).

Tabela 2. Formulações preparadas

Formulação	Teor de Nitretos/carbonitretos (% massa)	Teor de MoS ₂ (% massa)
FNP	0	0
F1CIL	0,5	-
F2CIL	1,0	-
F3CIL	2,5	-
F1MoS ₂	-	0,5
F2MoS ₂	-	1,0
F3MoS ₂	-	2,5

O estudo tribológico de comparação foi realizado em uma máquina 4-esferas (4-ball), modelo TE92 da Plint & Partner Ltda. Nesta máquina utilizam-se corpos de prova padrão, esferas de aço AISI 52100, com diâmetro de 12,7 mm, superfície extra polida e dureza média de 64-66 HRC. Neste equipamento, três das quatro esferas são posicionadas (imóveis) dentro de uma cuba. Esta é cheia com o lubrificante a ser testado. Uma quarta esfera, montada em um mandril, gira sobre o interstício formado pelas outras, numa rotação definida com uma determinada carga aplicada.

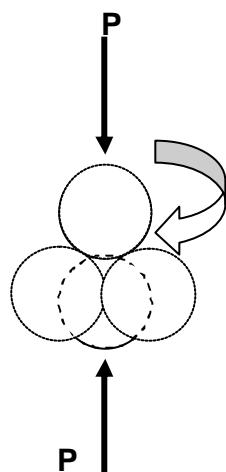


Figura 2. Esboço esquemático da configuração de contato entre esferas, em equipamento 4-esferas

Os testes tribológicos foram realizados sob condições diferentes de carga, com o objetivo de se avaliar os lubrificantes formulados quanto ao desgaste progressivo e severo. Os testes de desgaste progressivo foram realizados sob velocidade, carga e temperatura do banho de óleo constantes durante um período de uma hora, enquanto o teste de desgaste severo foi executado sob alta carga e velocidade, durante o período de 10 segundos.

No teste de desgaste progressivo, inicialmente se aplicava carga de 400 N ou 800 N e em seguida aquecia-se o banho de óleo até 40 °C. Após carga e temperatura estabilizadas, o motor elétrico era girado a 1200 rpm. O controlador de temperatura era mantido acionado por 10 minutos e desligado em seguida. O teste era conduzido durante os cinqüenta minutos restantes nesta condição e o aquecimento do sistema era proveniente apenas do atrito. Durante todo o período de ensaio, monitorou-se torque de

atrito e temperatura do banho de óleo. A intensidade de desgaste foi medida, indiretamente, através da leitura das cicatrizes ou calotas de desgaste formadas nas três esferas imóveis.

Para realização dos testes de desgaste severo, também conhecido como de extrema pressão ou “scuffing”, aplicou-se carga constante, normalmente 1260 N, 1600 N ou 2000 N e após sua estabilização o motor era acionado a 1800 rpm. Nesta condição, monitorava-se o torque de atrito por um período de 10 segundos. Caso, antes da finalização do tempo, ocorresse soldagem das esferas ou o torque de atrito atingisse o valor de 10 N.m, o teste era automaticamente finalizado. Na Tabela (3) são apresentadas as condições de teste.

Tabela 3. Condições de teste

Condições de Teste	Desgaste Progressivo	Desgaste Severo
Rotação (rpm)	1200	1800
Carga (N)	400 e 800	Iniciou-se com 1260 e aumentou-se em seguida até ocorrência de “soldagem”
Temperatura inicial (° C)	40, durante os primeiros 10 minutos de teste.	Ambiente.
Duração	60 minutos	10 segundos

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A prevenção ao desgaste dos lubrificantes formulados foi diferente para MoS₂ e CIL (Composto Intermetálico Lubrificante) tiveram comportamentos diferentes, quando analisada a influência da concentração dos compostos ou aditivos sólidos sobre o desgaste progressivo e severo.

Para o domínio ou faixa de concentração estabelecida neste trabalho há uma concentração de composto que tem melhor resposta ao desgaste progressivo. Quanto ao desgaste severo, dispersões ou lubrificantes formulados com maiores concentrações apresentaram maiores cargas de “soldagem”.

3.1 Desgaste Progressivo

Na Figura 3 são apresentados os resultados de desgaste progressivo para as cargas de 400 N e de 800 N.

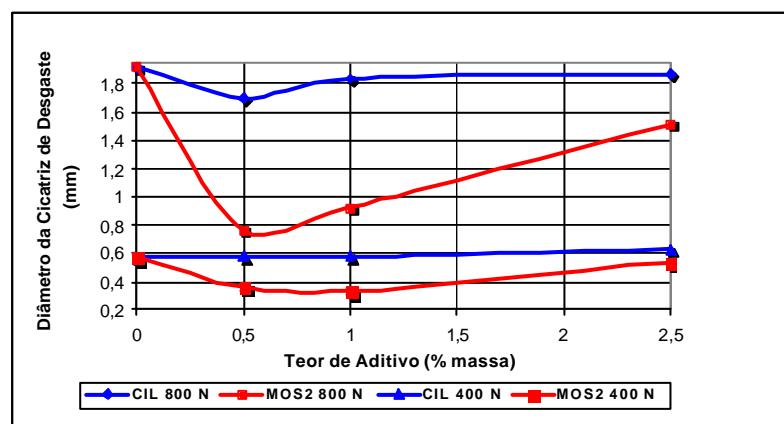


Figura 3. Resultados de desgaste para cargas de 400 N e 800 N

Os lubrificantes sólidos atuam como agentes de extrema pressão (EP), ou seja a sua maior efetividade ocorre em tribosistemas submetidos a altas cargas e baixas velocidades de funcionamento. Na Figura 3 pode-se observar que menores desgastes relativos ocorreram para os testes realizados em carga de 800 N, para toda a faixa de concentração dos aditivos, tanto para o MoS_2 quanto para o CIL. O bissulfeto de molibdênio pode atuar de acordo com dois mecanismos: cisalhamento dos planos hexagonais paralelos, característicos da sua estrutura hexagonal e/ou formação de filme através da reação do Enxofre com a superfície ferrosa, resultando no compostos FeS , classicamente conhecido como redutor de atrito e desgaste. O MoS_2 atua melhor, segundo estes mecanismos, em altas temperaturas de contato. O CIL é um composto de dureza superior à do MoS_2 e pode ter apenas um mecanismo de atuação, que pode ser a ação das nano-esferas, atuando como nano-rolamentos entre as superfícies em contato, reduzindo atrito e desgaste. Pelo fato do MoS_2 poder formar sulfetos nas superfícies ferrosas em contato e o CIL provavelmente não formar qualquer tipo de composto lubrificante, ele tem um desempenho superior tanto para baixas quanto para altas cargas.

Exceto para o caso do CIL sob carga de 400 N, há uma concentração de lubrificantes sólidos que resulta em melhor comportamento ao desgaste. Isto pode acontecer devido ao grau de interação entre as partículas. Em menores níveis de concentração, a interação entre elas é menor que em altas concentrações e a ação das partículas diretamente com as superfícies sob movimento relativo pode ser mais intensa, resultando em melhores condições de deslizamento. Semelhantemente, para cargas altas, sob funcionamento em regime de lubrificação limite, no qual existe suporte de carga partilhado pelas asperezas superficiais além do suporte conferido pelo filme de óleo, a interação entre as partículas sólidas pode ser pequena e passam a interagir diretamente com as superfícies móveis, reduzindo atrito e desgaste.

O bissulfeto de molibdênio é reconhecido como excelente aditivo sólido para sistemas sob condições severas de funcionamento, no entanto ainda é um composto de alto custo e, principalmente por esta razão, é usado apenas para aplicações específicas. O CIL é um novo composto, que pode ter um custo muito inferior ao do MoS_2 e, assim, tem um potencial para utilização em grande número de aplicações, inclusive para sistemas simples.

3.2 Desgaste Severo – Extrema Pressão (EP)

Também com relação à carga de soldagem, o MoS_2 apresentou melhor resultado que o CIL. Isto pode ser devido à formação de FeS nas superfícies em contato, ao passo que o CIL em princípio, atua apenas sob ação de rolamento das nano-esferas.

A carga de soldagem foi crescente com a concentração do MoS_2 . As superfícies não conformes das esferas em contato, sob as condições de alta carga do teste de extrema pressão, estão muito próximas, o que pode reduzir bastante a interação entre partículas e, assim, a ação é direta com as superfícies sob movimento relativo. Na Figura 4 são apresentados os resultados de carga de soldagem.

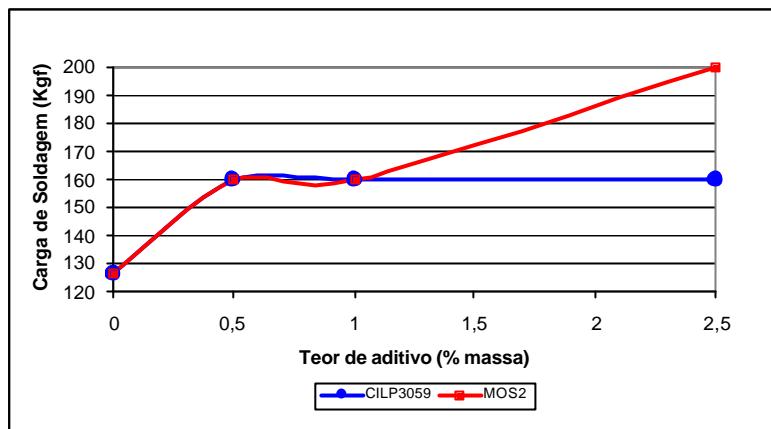


Figura 4. Resultados de carga de soldagem

O comportamento do CIL, quanto à carga de soldagem, em função do teor de aditivação, foi uniforme. Testes adicionais deverão ser realizados com a finalidade de compreender melhor o seu mecanismo de atuação.

Curvas típicas de torque de atrito durante os testes de carga de soldagem são apresentadas na Figura 5.

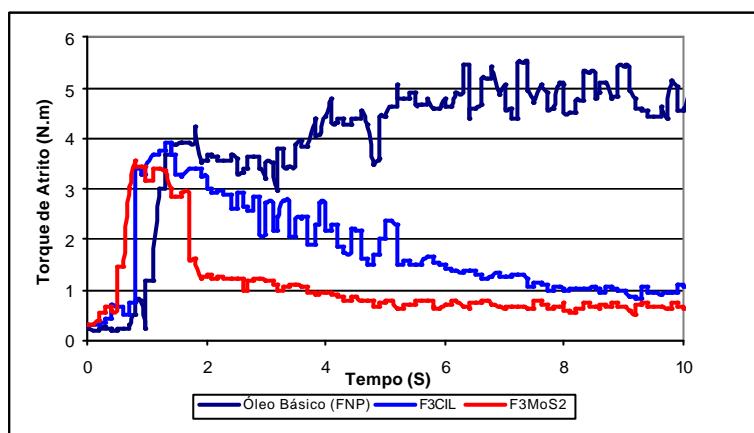


Figura 5. Torque de atrito durante o teste de carga de soldagem

Quando o óleo forma filmes sólidos lubrificantes, o atrito ou torque de atrito diminui tão logo seja formado este composto. Isto aconteceu para as amostras formuladas com MoS_2 . Nos testes realizados com óleo básico o torque de atrito foi crescente até a ocorrência da “soldagem” total das esferas, o que era esperado já que não havia qualquer aditivo capaz de reduzir o atrito. As amostras formuladas com CIL apresentaram comportamento melhor que aquele do óleo básico, mas inferior ao do MoS_2 . No caso do CIL não houve a região de formação de compostos, que é caracterizada pela redução brusca no torque de atrito, como ocorreu para o bisulfeto de Molibdênio, mas o torque de atrito foi progressivamente reduzindo, o que pode ser uma indicação da ação puramente física deste tipo de lubrificante sólido.

4. CONCLUSÕES

1. O bissulfeto de molibdênio apresentou melhores resultados que o CIL. Este resultado pode ter sido decorrente da formação de filmes lubrificantes.
2. A ação do CIL pode ser puramente física, de ação direta entre as superfícies em contato.
3. Os compostos sólidos têm melhor atuação sob altas cargas, podendo ser devido à menor atuação das partículas entre si, na região de contato.
4. Houve uma concentração intermediária, na qual o comportamento ao desgaste foi melhor.
5. O CIL, apesar de comportamento inferior ao MoS_2 , tem potencial para ser usado como agente EP, para condições moderadas de operação.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Petrobras S.A. pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho, assim como ao Técnico em Química Paulo Eduardo Martins de Magalhães pela realização dos ensaios no tribômetro 4-esferas.

6. REFERÊNCIA

- Scott, D., 1972, "A Study of Solid Lubricants for Use with Rolling Bearings", Wear, Vol. 21, pp. 155-166.
- Bartz, W.J. e Muller, K., 1972, "Investigations on the Lubricating Effectiveness of Molybdenum Disulfide", Wear, Vol. 20, pp. 371-379.
- Gansheimer, J. e Holinski, R., 1972, "A study of Solid Lubricants in Oils and Greases under Boundary Conditions", Wear, Vol. 19, pp. 439-449.
- Rapoport, L. et al., "Inorganic Fullerene-like Material as Additives to Lubricants: Structure-function Relationship", Wear, Vol. 225-229, pp. 975-982.
- Rapoport, L. et al., 2003, "Tribological Properties of WS_2 Nanoparticles under Mixed Lubrication", Wear, Vol. 255, pp. 785-793.
- Kimura, Y. et al, 1999, "Boron Nitride as a Lubricant Additive", Wear, Vol. 232, pp. 199-206.

WEAR PREVENTION OF MoS_2 AND A NEW FULLERENE LIKE COMPOUND

Adelci Menezes de Oliveira
Petrobras S.A. - CENPES, e-mail: am.oliveira@petrobras.com.br

Maria Adelina Santos Araújo
Petrobras S.A. – CENPES

Abstract. It was evaluated the wear prevention characteristics of the MoS_2 solid component and a new compound, that is a synthesized solid with the same crystalline structure of the MoS_2 , considered as a fullerene like – IF. Some dispersions were prepared with these compounds, in the concentrations of 0,5, 1 and 2,5 %wt., and tested in a four ball machine, under loads of 400 N and 800 N. The wear scars were measured as well as the weld load and friction energy. The particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the new compound that is being developed, in spite of the better results of MoS_2 , has a good potential as a solid additive.

Keywords: wear, friction, solid lubricants, fullerene, energy.