

Nanolubrificantes:

Aspectos e Desafios

Ms. Valicleide S. Mello

Setembro/2015



Apresentação do GET

Fundado em 2004, o Grupo de Estudos de Tribologia e Integridade Estrutural, GET-UFRN é uma base de pesquisa voltada aos estudos de **atrito, desgaste, lubrificação e vida de sistemas.**

Linhas de Pesquisa

Mecânica do Contato

**Desenvolvimento de
Bio e Nanolubrificantes**

Desgaste de Motores

Tribologia de polímeros

Dinâmica

Materiais Têxteis

Avançados

Equipamentos

Tribômetros:

HFRR, Pino-Disco,
Vertical, Abrasão.

Célula de corrosão,
Esclerômetro,
Rugosímetro,
Microdurômetro, CNC,
Sensores diversos.

Coordenadores

João Telésforo N. Medeiros
João Bosco

Equipe

Efrain P. Matamoros
Salette Martins Alves
Neil Lima Filho
Moisés Melo
Wanderson Santana
Cleyton Formiga
Ademir Silva.



GET 10 ANOS

GRUPO DE ESTUDOS
DE TRIBOLOGIA
e integridade estrutural

UFRN - NATAL/RN - BRASIL





Motivação

A redução do coeficiente de atrito e do desgaste em sistemas lubrificados é alcançado pelo uso de aditivos *Antiwear* e *Extrema pressão* nas formulações do lubrificante.

Aditivo	Função na base
<i>Agentes antidesgaste (AW)</i>	Amenizam os efeitos do atrito, reagem quimicamente com as superfícies metálicas amenizando o desgaste por absorção física ou reação química.
<i>Aditivos de extrema pressão (EP)</i>	Envolve um ataque químico sobre as superfícies em consequência da elevada pressão, velocidades de deslizamento e temperatura. Essa reação resulta na formação de um filme sólido sobre a superfície reduzindo atrito



Problemática

Aditivo	Função na base
Fósforo e/ou Enxofre	Suporta elevadas cargas sem destruir o filme de óleo. Extremamente reativos com as superfícies, formando um sulfeto ou um fosfeto sobre elas, reduzindo o atrito. (MARTINS, 1995).
Cloro e/ou Zinco Dialquilditiofosfato de zinco (ZnDDP); Ditiofosfato de zinco dialquila (ZDPP); Fosfato de tricresila (TCP); Parafinas cloradas	Reagem em altas temperaturas com a superfície metálica.

Tóxicos e não se enquadram nas regras ambientais.



Aspectos Gerais

O termo *nanofluido* foi introduzido por Choi (1995) para denominar as suspensões coloidais , em escala nanométrica de sólidos em líquidos.

Nanolubrificantes pode ser compreendido como um nanofluido composto de uma nanopartícula em suspensão coloidal com líquido com características lubrificantes .

Aplicações na Lubrificação

Autor	Nanopartícula
Alves <i>et al</i> 2013	CuO, ZnO
Bobo <i>et al</i> 2010	TiO ₂
Chen e Liu 2001	ZnS
Ma <i>et al</i> 2010	ZrO ₂
Peng e kang 2009	Diamante
Rabaso <i>et al</i> 2014	BiS ₂
Vieska <i>et al</i> 2011	Cu

Nanopartículas (NNPs) aplicadas na lubrificação

- Aplicações em motores e máquinas;
- Lubrificação industrial;
- Mecanismos de deslizamento e em lubrificação;
- Para armas de fogo de altas cargas (WS₂)



Fatores de influência para a atuação benéfica de nanolubrificantes



Tamanho da partícula

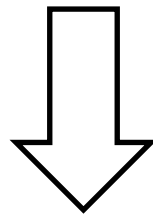
Forma

Concentração

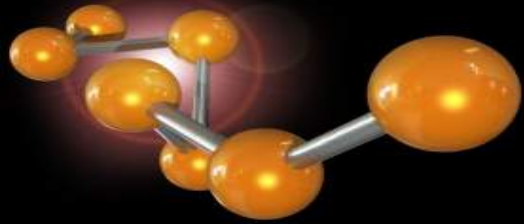


Estado dispersivo das NNPs no lubrificante

Desafio!!!

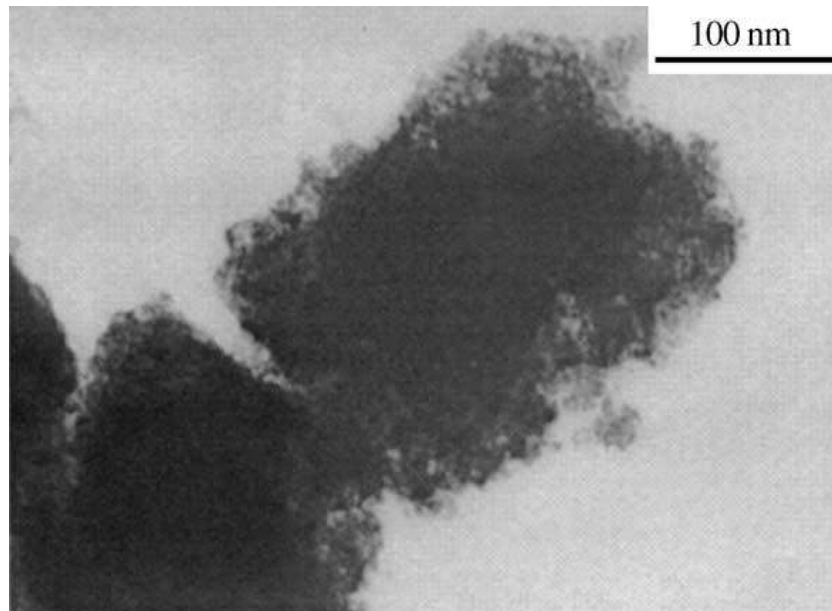


Modificação do mecanismo de atuação das nanopartículas no nanolubrificante



Fatores de influência na dispersão da partícula em óleo

“A aglomeração das nanopartículas causam problemas como obstrução e *Contact Starvation*”. (Rabaso *et al.* 2013)



MET CuO (Wang *et al.* 2002)



Fatores de influência no tamanho da Nanopartícula



Grupo Reacional (altera também a forma)



Método de síntese

Parâmetro	Estado sólido	Precipitação	Sol-gel	Hidrotérmico
Custo	Baixo/Moderado	Moderado	Alto	Moderado
Controle da composição	Pobre	Bom	Excelente	Bom / Excelente
Controle de morfologia	Pobre	Moderada	Moderado	Bom
Reatividade dos produtos	Pobre	Boa	Boa	Boa
Pureza (%)	<99,5	>99,5	>99,9	>99,5
Etapa de calcinação	Sim	Sim	Sim	Não
Etapa de moagem	Sim	Sim	Sim	Não

Microondas

Potência e tempo



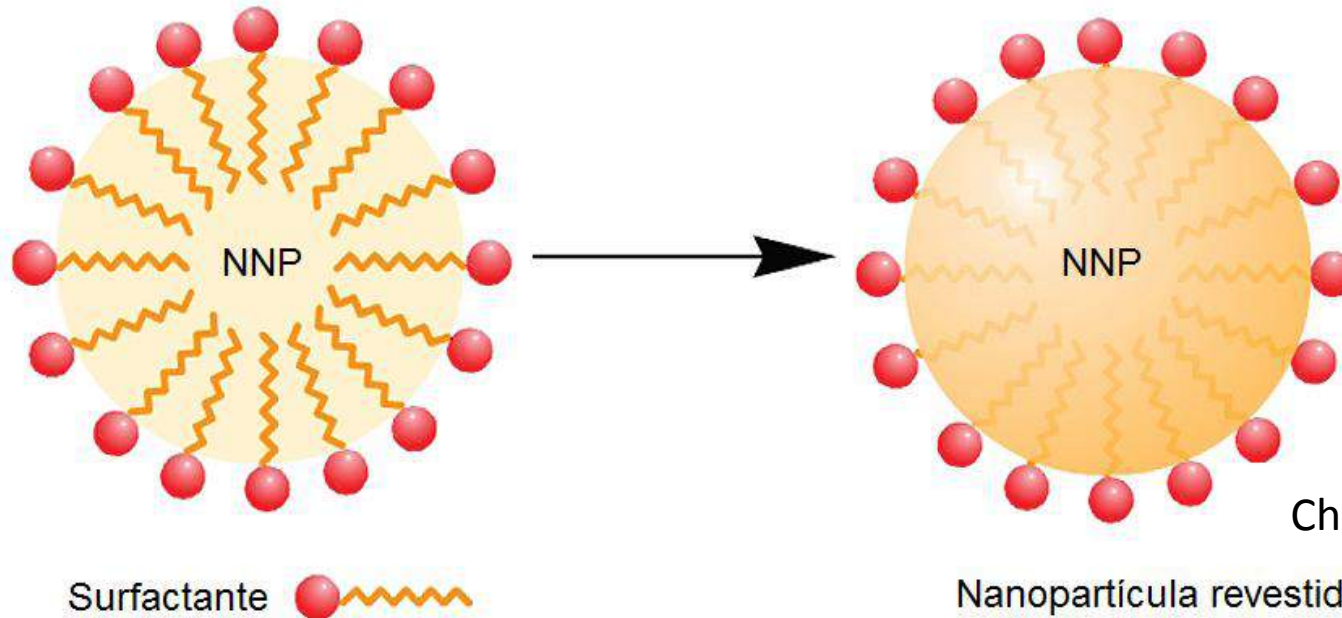
Tamanhos diferentes

Rejit 2013 Cuo (800w) ↓

Wang 2002 (menores temperaturas geram diâmetros maiores) ↑

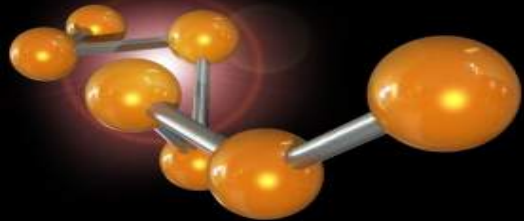


Fatores de influência na dispersão da partícula em óleo



“A técnica de encapsulação das nanopartículas inorgânicas é viável e, portanto, previne eficazmente a agregação de nanopartículas e melhora a sua compatibilidade com lubrificantes e graxas” (SUN *et al.*, 2004).

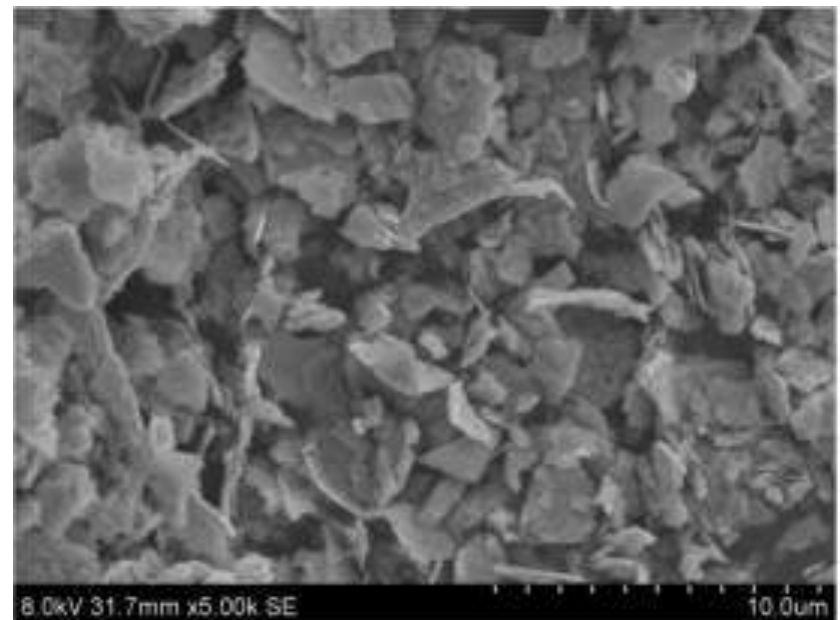
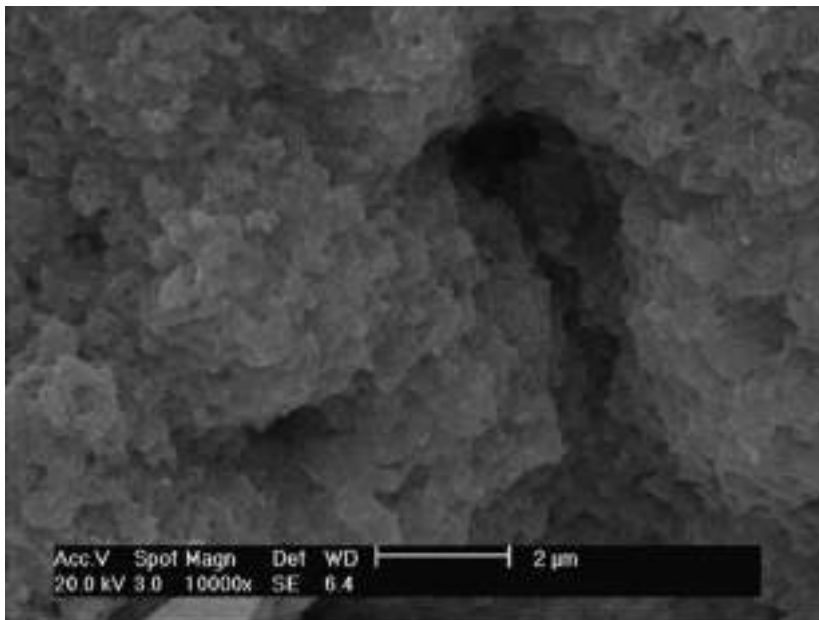
“A solubilidade de nanopartículas metálicas polares em óleos a base de hidrocarbonetos ocorre através do encapamento com grupamentos apolares” (Martins *et al.* 2013).



Desafios

“Dispersar nanopartículas em partículas individuais não é uma tarefa fácil e o processo pode ser complicado” (Xu *et al.* 2008).

Homogeneização da dispersão utilizando técnicas avançadas de agitação tem sido empregada, mas ocorre a re-aglomeração.



Pobre dispersão:
CuO em PAO (Alves *et al.* 2013)

MoS₂ em PAO (Koshy *et al.* 2015)



Fatores de influência na dispersão da NNP em óleo

“A inserção de um agente dispersante, no qual a partícula é solúvel poderá manter as partículas em suspensão no sistema” (Oliveira 2014).

Dispersante 1

Dispersante 2

Dispersante 3



NNPs CuO (0,5%) dispersas em PAO
(Tese em construção)

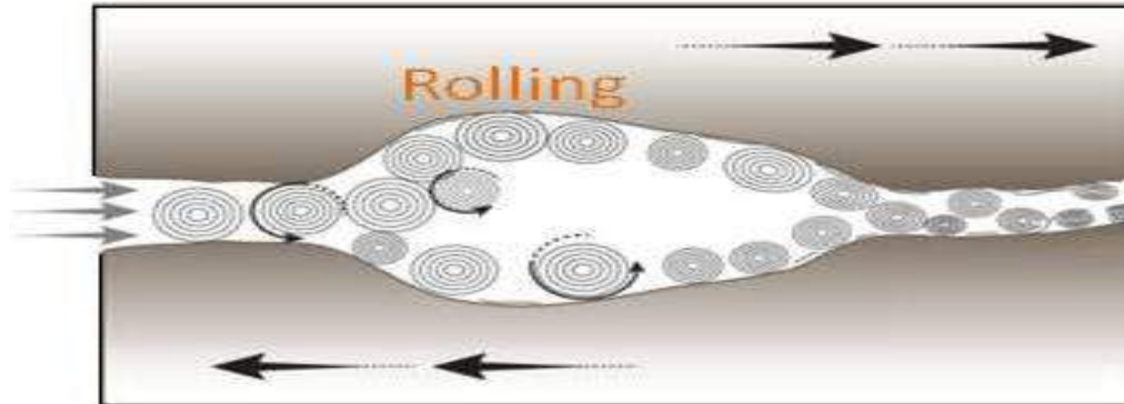


Mecanismos de atuação de Nanopartículas (NNPs) no contato de superfícies



Redução do atrito pelo efeito de rolamento das NNPs

“Nanopartículas menores e esféricas penetram rolando nas superfícies de contato para formar filmes descontínuos em baixas velocidades. Os colóides formam um filme limite de pelo menos uma ou duas vezes o tamanho da partícula” (Chillas-Castilho e Spikes, 2000 e Xu *et al.*, 1992).



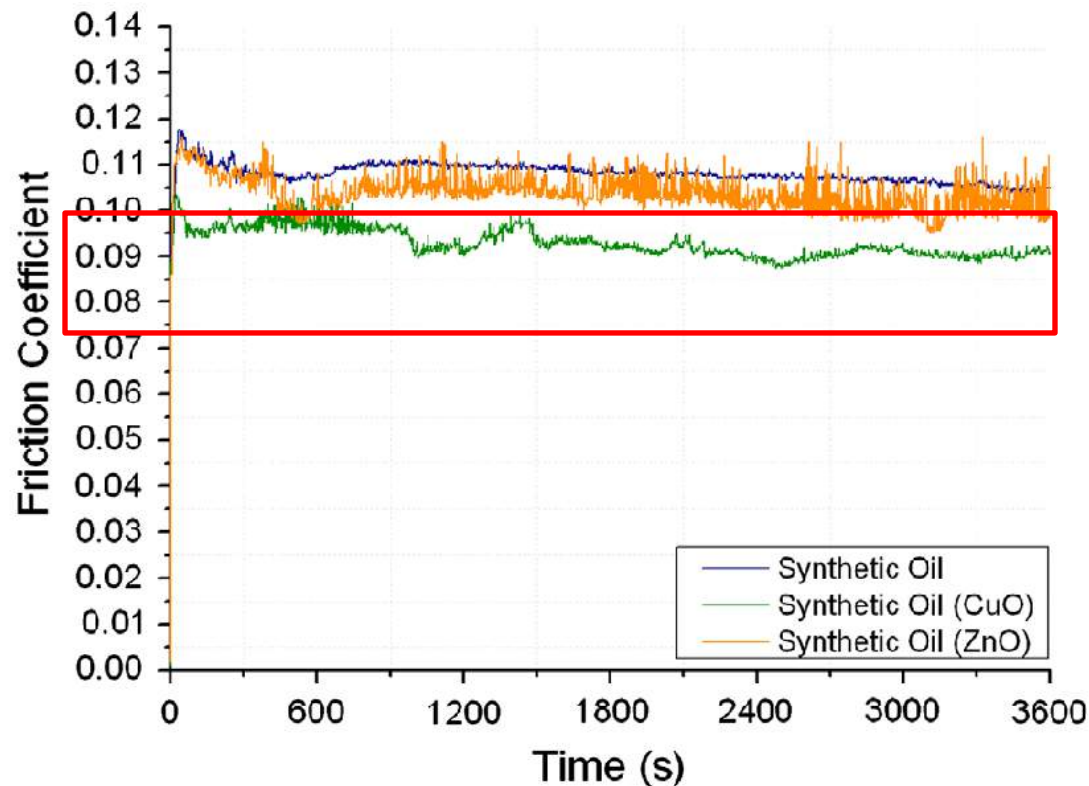
Esquema do mecanismo de atuação por rolamento de NNPs (Tenne, 2015)



Redução do atrito pelo efeito de rolamento das NNPs

Alves *et al.* (2013) atribuíram a redução do coeficiente de atrito pelo mecanismo de rolamento de nanopartículas de CuO.

Contato	Esfera-plano
Carga	10 N
Frequência	20 Hz
Temperatura	50 °C



Lubricants	Friction	S. deviation
Mineral	0.104	0.00707
Mineral+CuO	0.113	0.00078
Mineral+ZnO	0.099	0.00354
Synthetic (PAO)	0.108	0.00283
PAO+CuO	0.084	0.00283
PAO+ZnO	0.096	0.00778

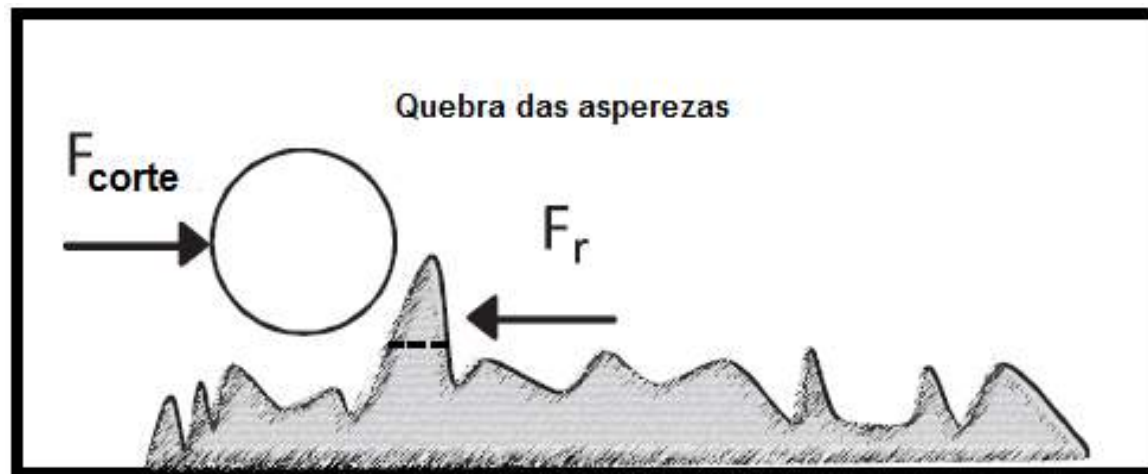


Mecanismos de atuação de Nanopartículas (NNPs) no contato de superfícies



Redução do atrito pelo efeito de polimento da superfície

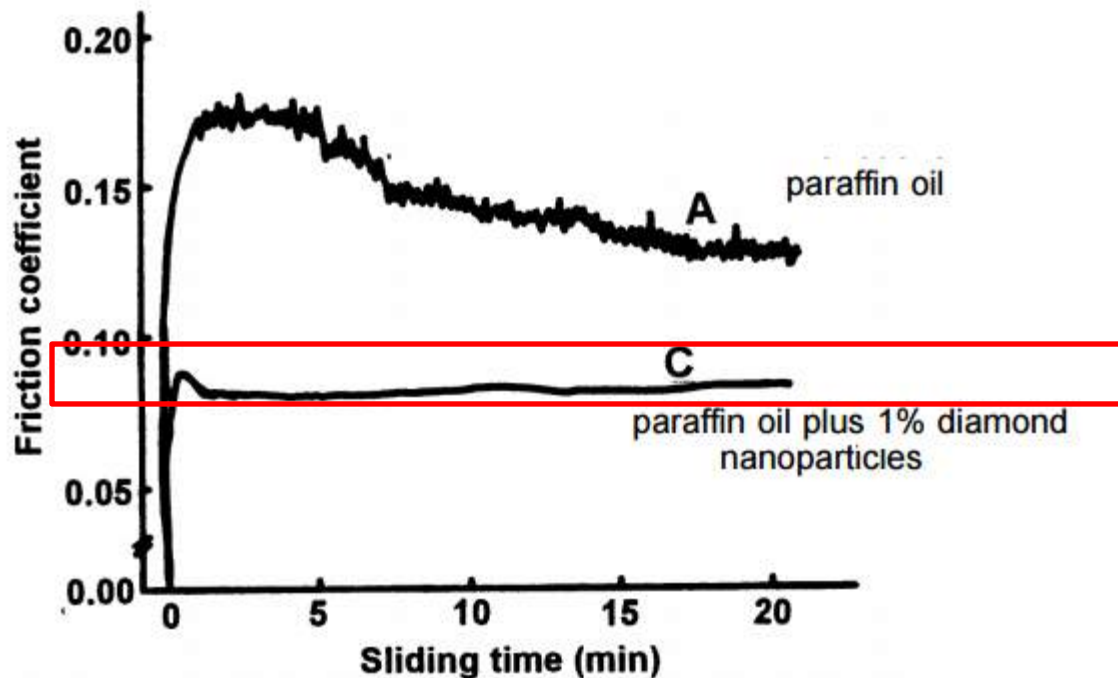
“A redução do contato das asperezas é devido ao rolamento de nanopartículas duras sobre as superfícies causam um efeito de polimento” (Mosleh *et.al*, 2002).





Redução do atrito pelo efeito de polimento da superfície

Tao *et al.* (1996) atribuíram a redução do coeficiente de atrito pelo efeito de polimento da superfície pelo rolamento de nanopartículas duras de diamante no nanolubrificante.



Contato	Esfera-plano
Carga	200 N
Frequência	50 Hz
Temperatura	Ambiente

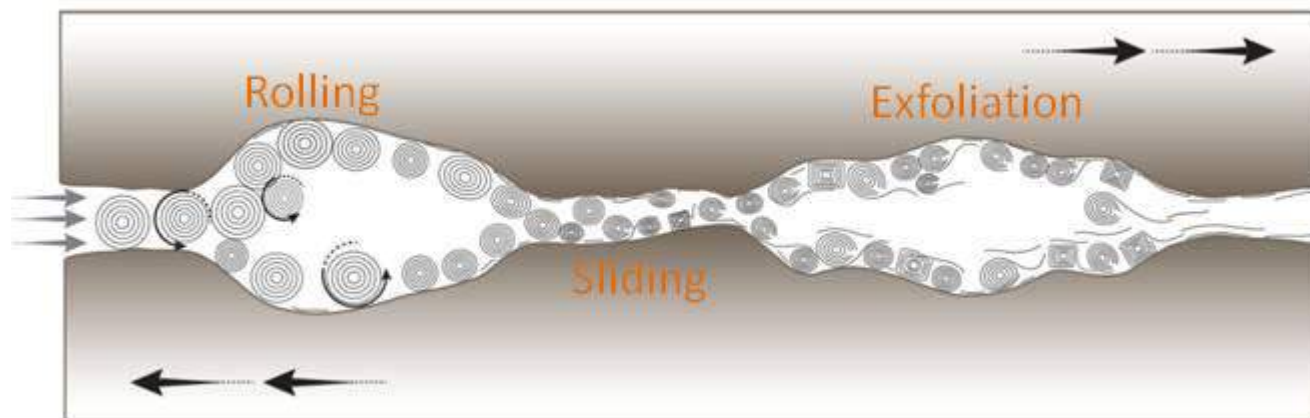


Mecanismos de atuação de Nanopartículas (NNPs) no contato de superfícies

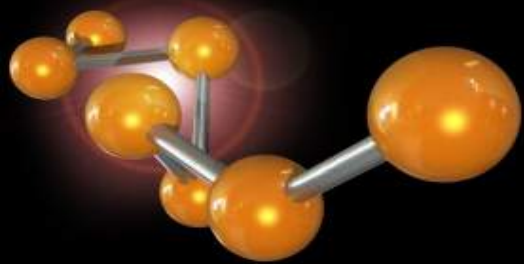


Redução do atrito pela delaminação e esfoliação da NNP

“A redução do atrito entre as superfícies ocorre pela delaminação e esfoliação das nanopartículas, especialmente em altas cargas de contato”.
(Rapoport *et al.*, 1997; Cizaire *et al.* 2002; Kalin *et al.* 2012; Golan *et al.* 1999)

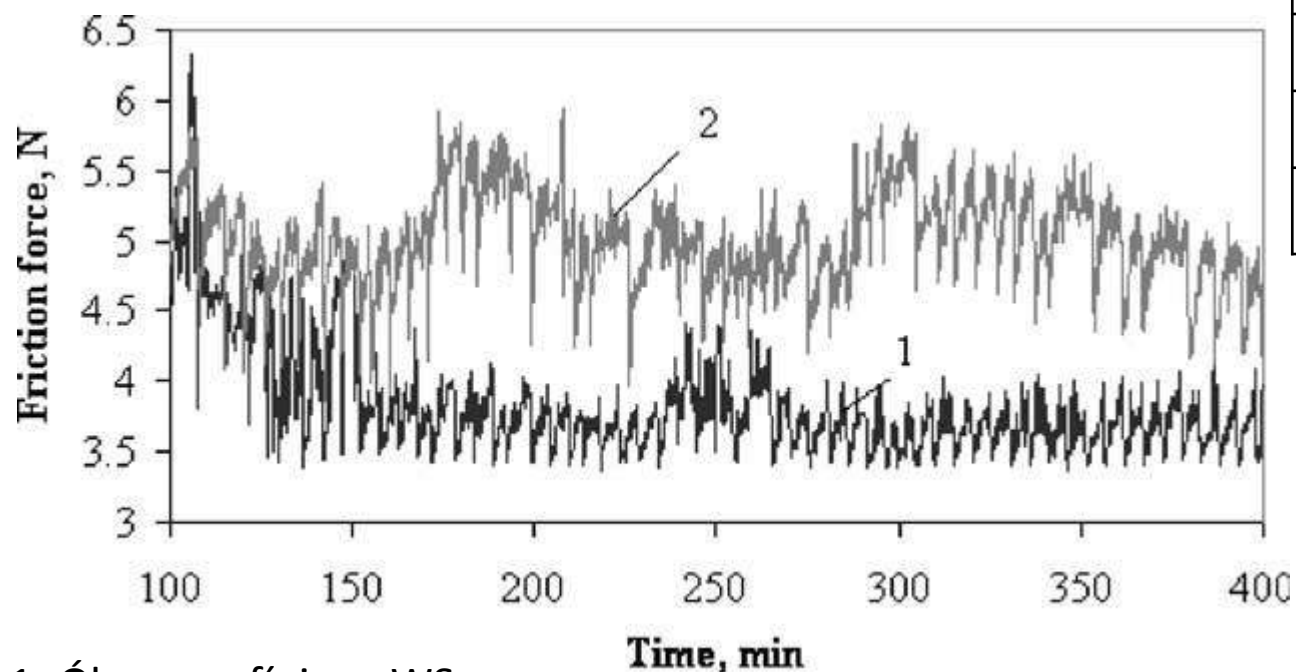


Esquema do mecanismo de atuação por delaminação e esfoliação de NNPs (Tenne, 2015)



Redução do atrito pela delaminação e esfoliação da nanopartícula

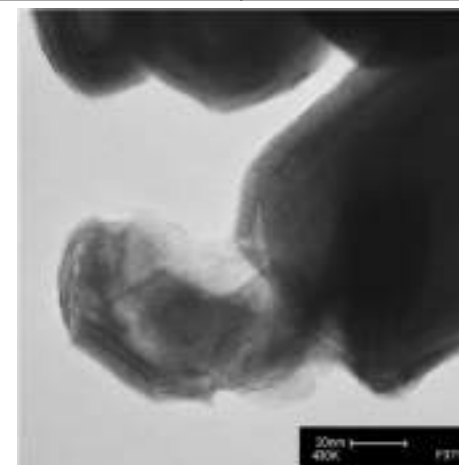
Rapoport *et al.* (1997) atribuíram a redução do atrito pela esfoliação das nanopartículas de WS_2 .



1- Óleo parafínico + WS_2

2- Óleo parafínico

Contato	Pino-disco
Carga	260 N
Velocidade	0,6 m/s
Temperatura	Ambiente



WS_2 NNP após ensaio de contato

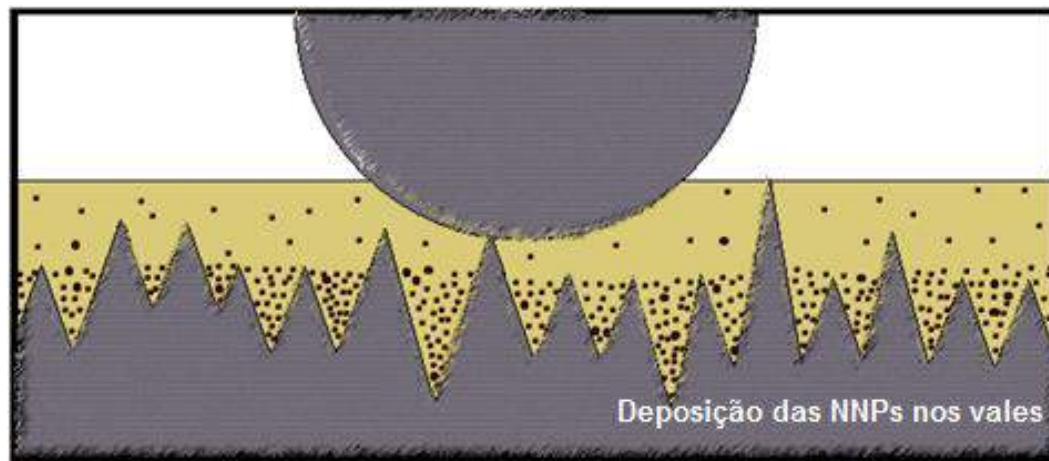


Mecanismos de atuação de Nanopartículas (NNPs) no contato de superfícies



Redução do atrito pelo preenchimento de vales e micro buracos na superfície

“Nanopartículas com modificação de superfície (recobertas) podem preencher micro-buracos na superfície do aço por deslizamento e exercer a função de auto reparação”. (Yang *et al.* 2012)

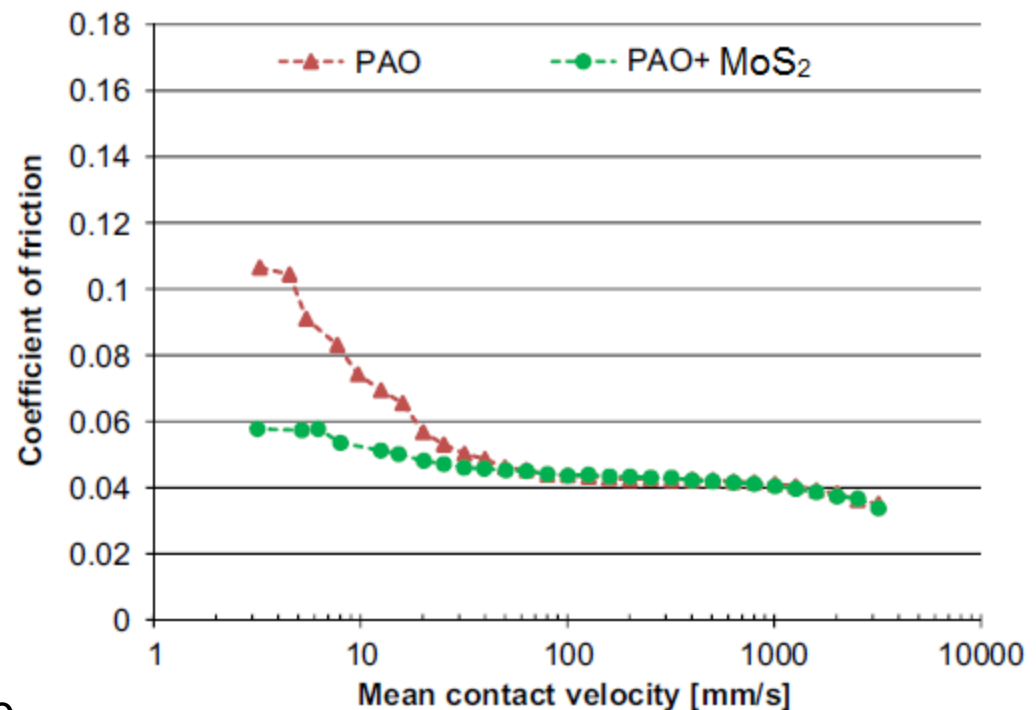




Redução do atrito pelo preenchimento de vales e micro *pits* na superfície

Nos trabalhos de Kogovsec *et al.* (2013) foi identificada a presença de NNPs de MoS₂ após o contato, não de forma contínua como um filme, mas foi eficiente para reduzir o atrito.

Contato	Esfera-plano
Carga	35 N
Velocidade	0,05 m/s
Temperatura	Ambiente



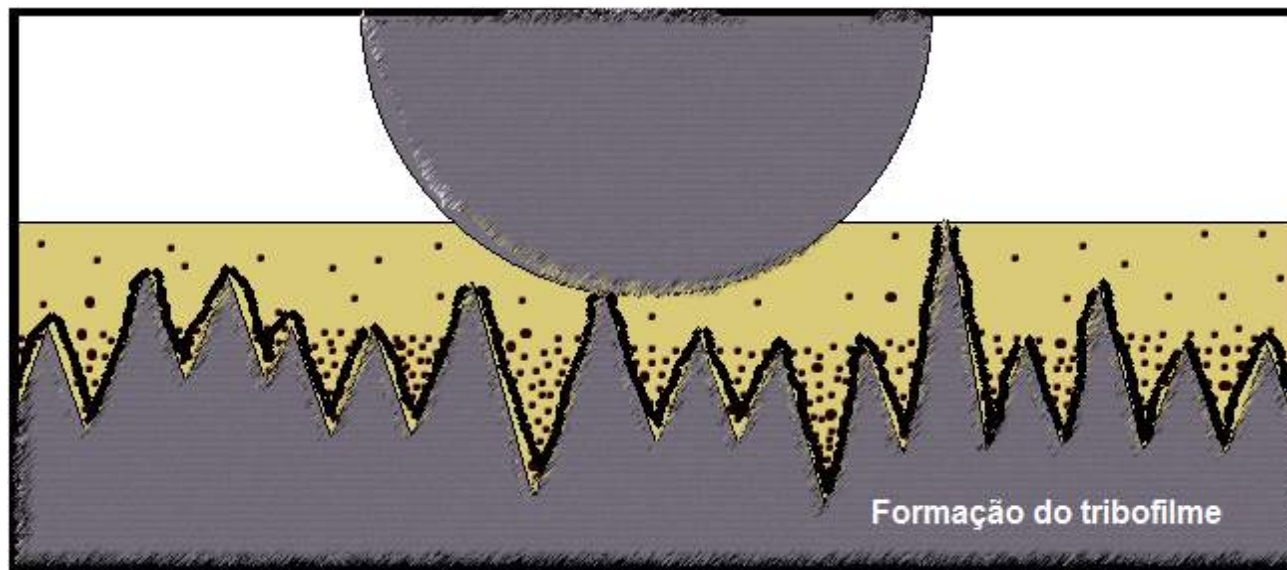


Mecanismos de atuação de Nanopartículas (NNPs) no contato de superfícies



Redução do atrito pela formação de um filme sólido de NNP

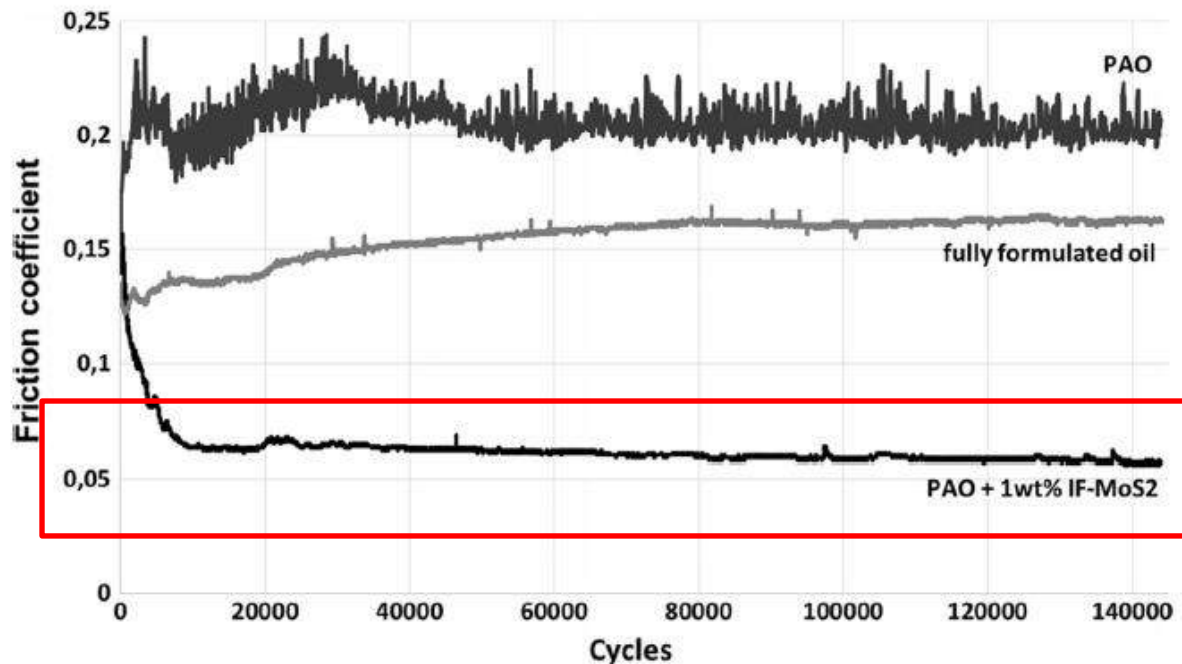
“Nanopartículas são depositadas na superfície formando um tribofilme físico que compensa a perda mássica” (Peng *et al.*, 2009)





Redução do atrito pela formação de um filme sólido de NNP

Rabaso *et al.* (2014) atribuíram o decréscimo do coeficiente de atrito pela formação de um tribofilme formado pelas nanopartículas sobre a superfície. Este tribofilme foi detectado nas superfícies desgastadas ao final dos ensaios por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS).



Contato	Esfera-plano
Carga	10 N
Frequência	10 Hz
Temperatura	80 °C

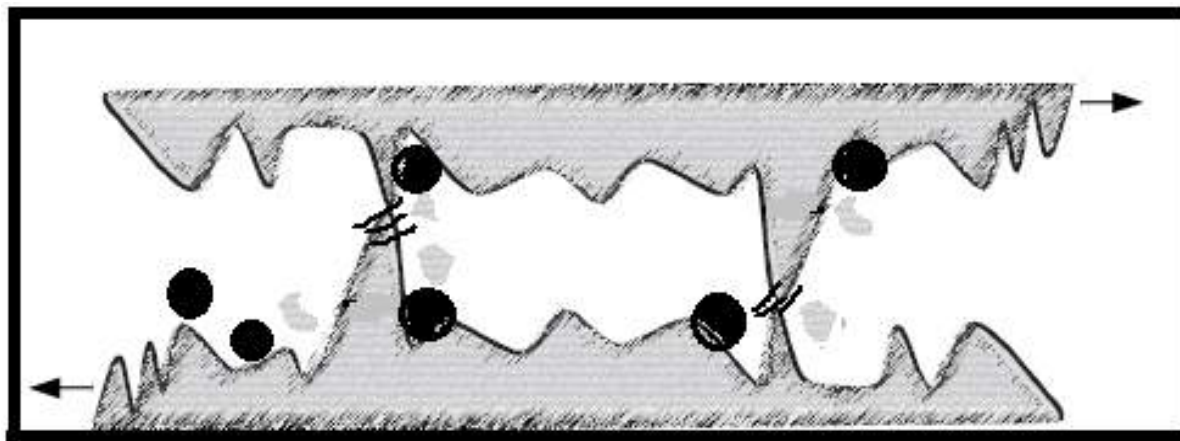


Mecanismos de atuação de Nanopartículas (NNPs) no contato de superfícies



Elevação do atrito pelo comportamento de terceiro corpo

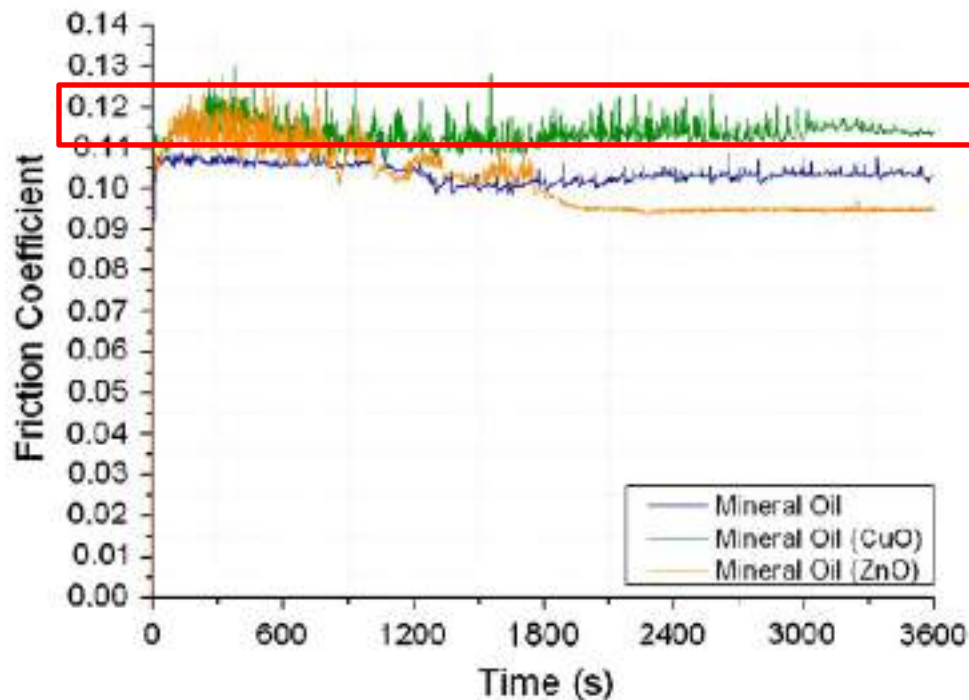
“Nanopartículas podem atuar como terceiro corpo aumentando o atrito”. (Peng *et al.*, 2009 e Chillas-Castilho e Spikes, 2000).





Elevação do atrito pelo comportamento de terceiro corpo

Alves *et al.* (2013) atribuíram o aumento do coeficiente de atrito pelo mecanismo de terceiro corpo exibido pelas nanopartículas de CuO com óleo mineral.



Contato	Esfera-plano
Carga	10 N
Frequência	20 Hz
Temperatura	50 °C

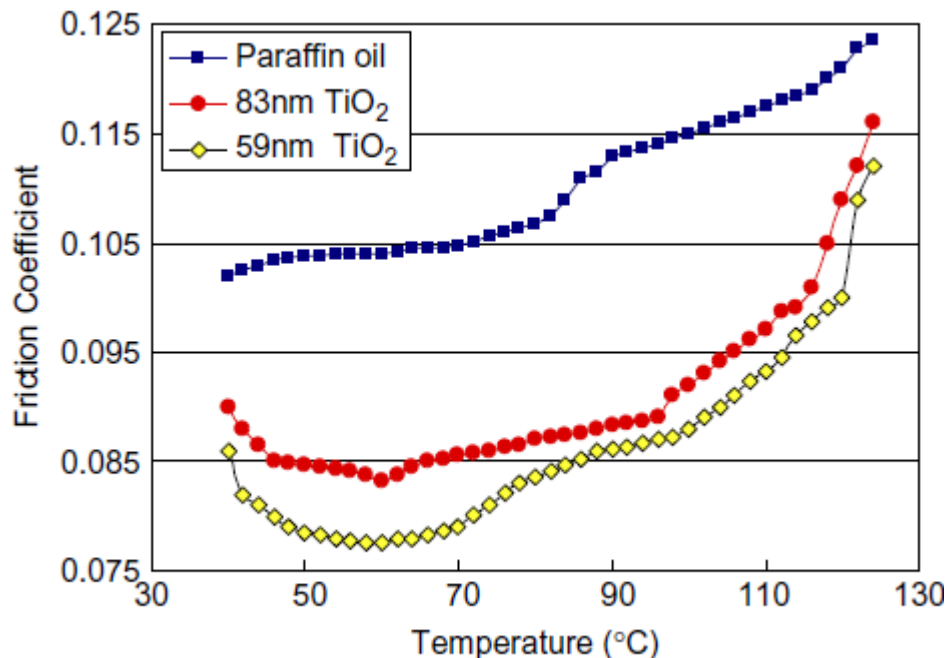
Lubricants	Friction	S. deviation
Mineral	0.104	0.00707
Mineral+CuO	0.113	0.00078
Mineral+ZnO	0.099	0.00354
Synthetic (PAO)	0.108	0.00283
PAO+CuO	0.084	0.00283
PAO+ZnO	0.096	0.00778



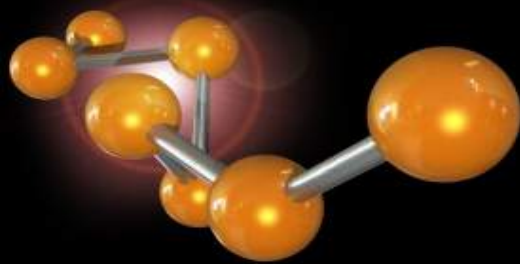
Efeito do tamanho

Mudanças nos Mecanismos de atuação de Nanopartículas (NNPs)

“Os menores tamanhos de nanopartículas metálicas aplicadas em nanolubrificante são mais suscetíveis a aumentar eficiência de antidesgaste e reduzir o atrito”. (Wu e Kao, 2011)

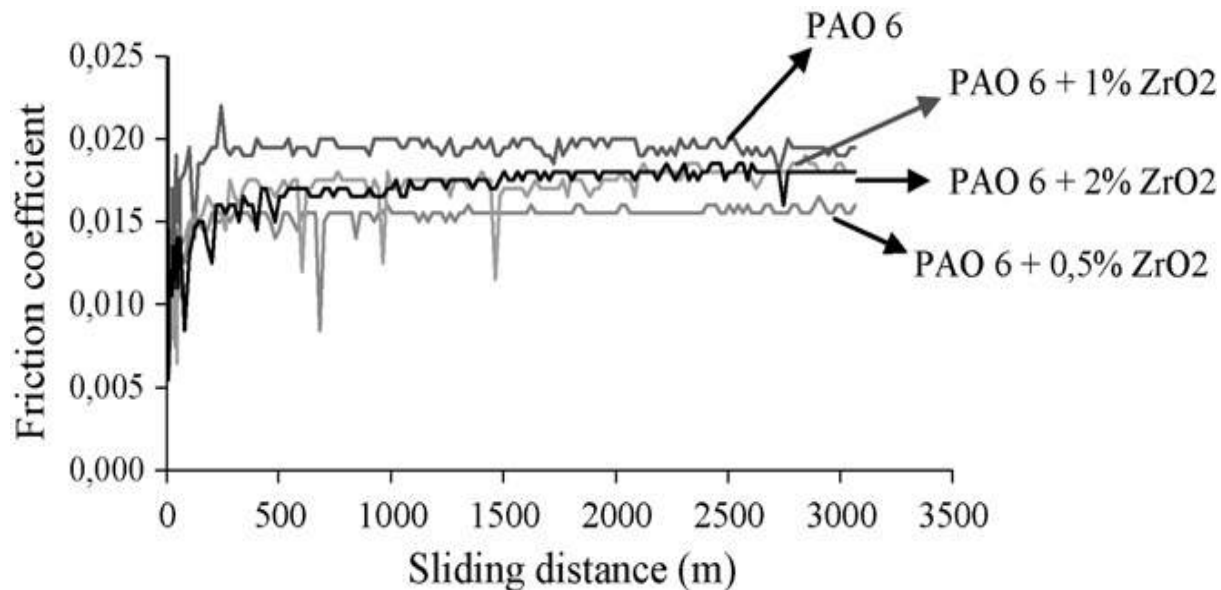


Nanolubrificantes de TiO₂ de tamanho menor que 100 nm atuaram na redução do atrito.



Efeito da concentração

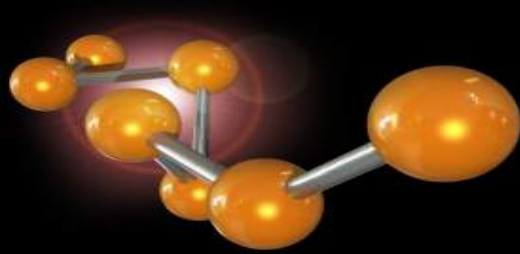
A baixa concentração das nanopartículas que variam entre 0,05% e 2,97% em peso (Chen *et al.*, 1998; Xue *et al.*, 1997; Liu e Chen, 2000; Chen e Liu, 2006; Zhou *et al.*, 2001; Hu e Dong, 1998; Zhang *et al.*, 2001; Qiu *et al.*, 2000) foi suficiente para melhorar as propriedades tribológicas do nanolubrificante.



Four-ball machine according to ASTM D2783

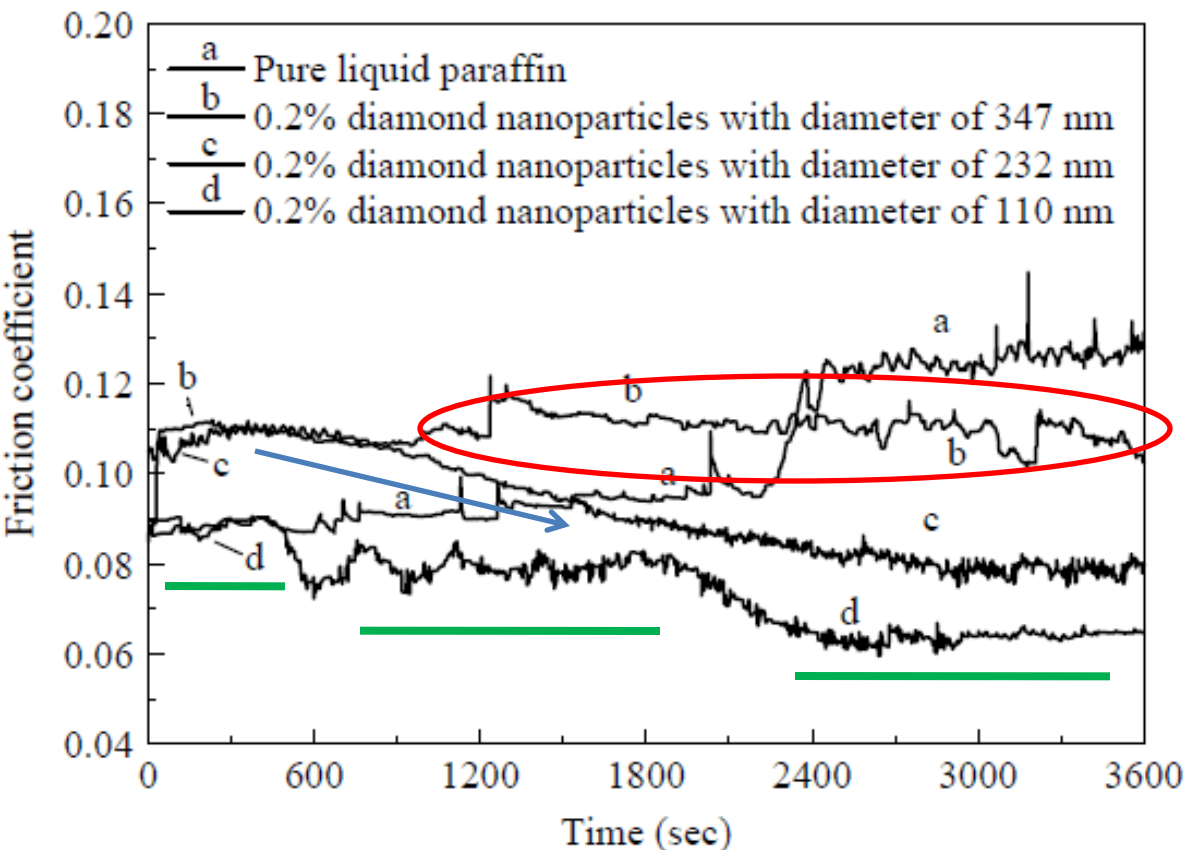
Battez *et al.* (2008)

Os nanolubrificantes de ZrO_2 exibiram ação benéfica na redução do atrito, sendo mais eficiente na concentração de 0,5%.



Efeito do tamanho

Peng *et al.* (2009)

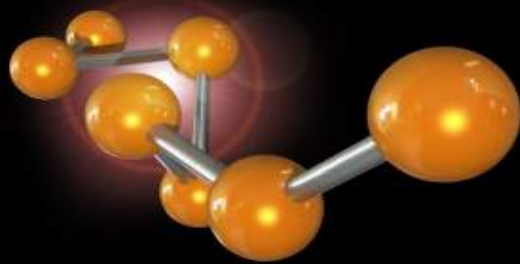


Note: Ball-on-ring, test 500 rpm, 150 N, 60 min

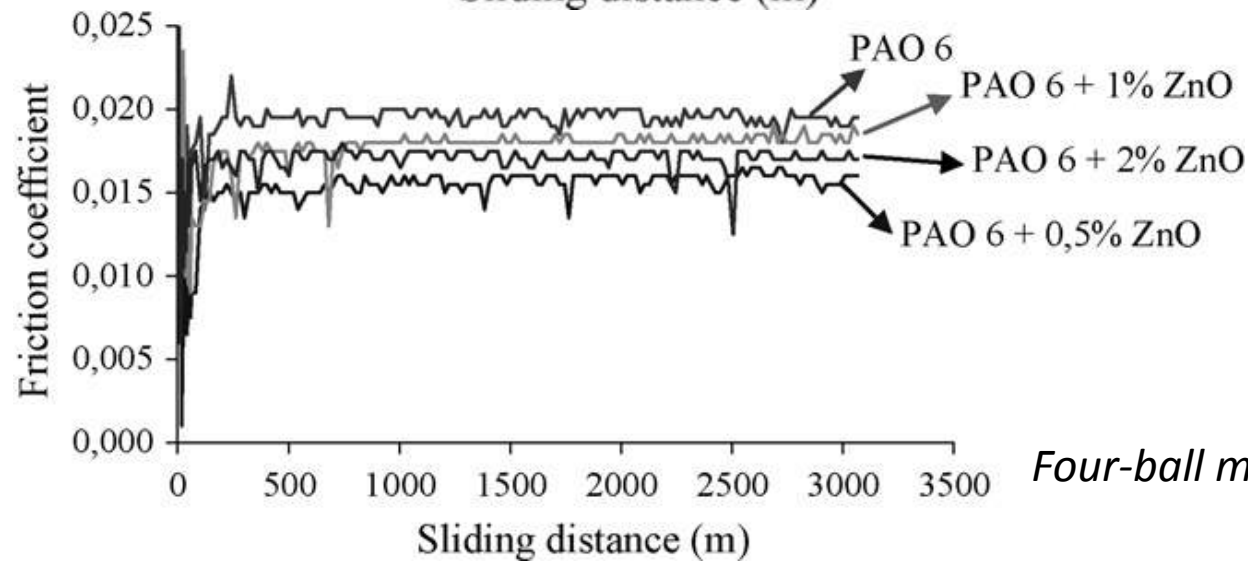
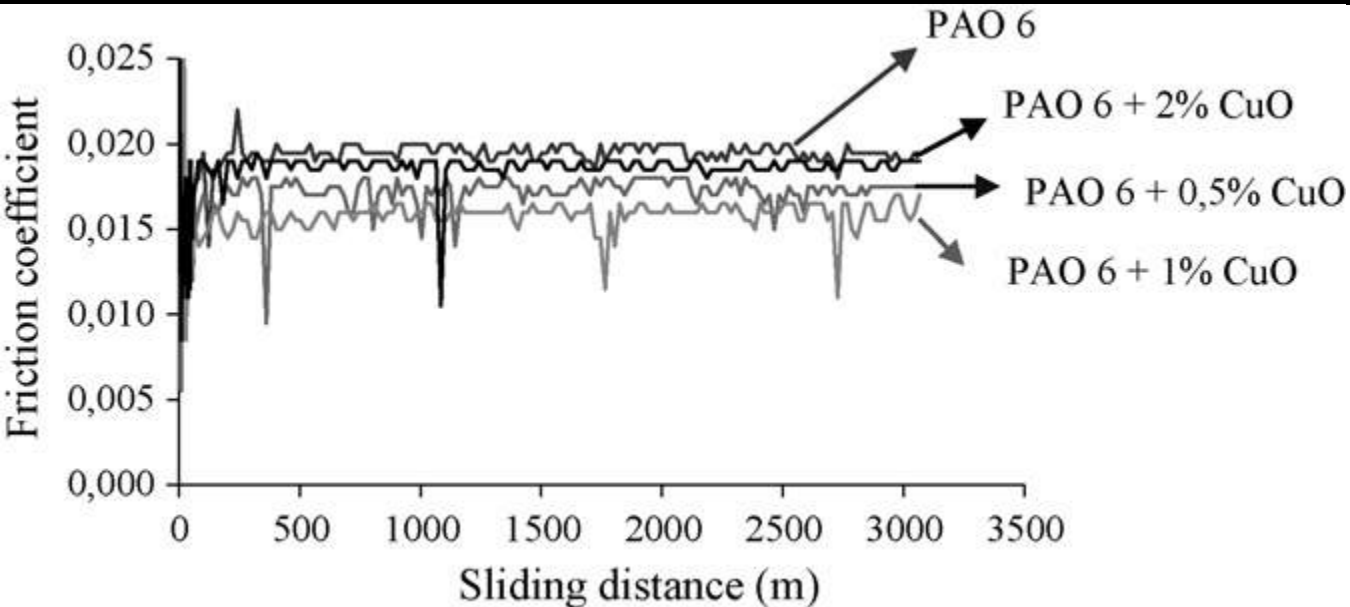
Nanolubrificante com NNP de diamante de 110 nm exibe dois mecanismos antiwear;

Nanolubrificante com NNP de 232 nm exibe redução de atrito por polimento da superfície;

Nanolubrificante com NNP de 347 nm atuou como Terceiro corpo potencializando o atrito.



Efeito da concentração

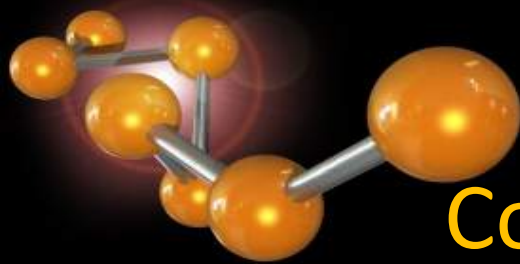


Battez *et al.* (2008)

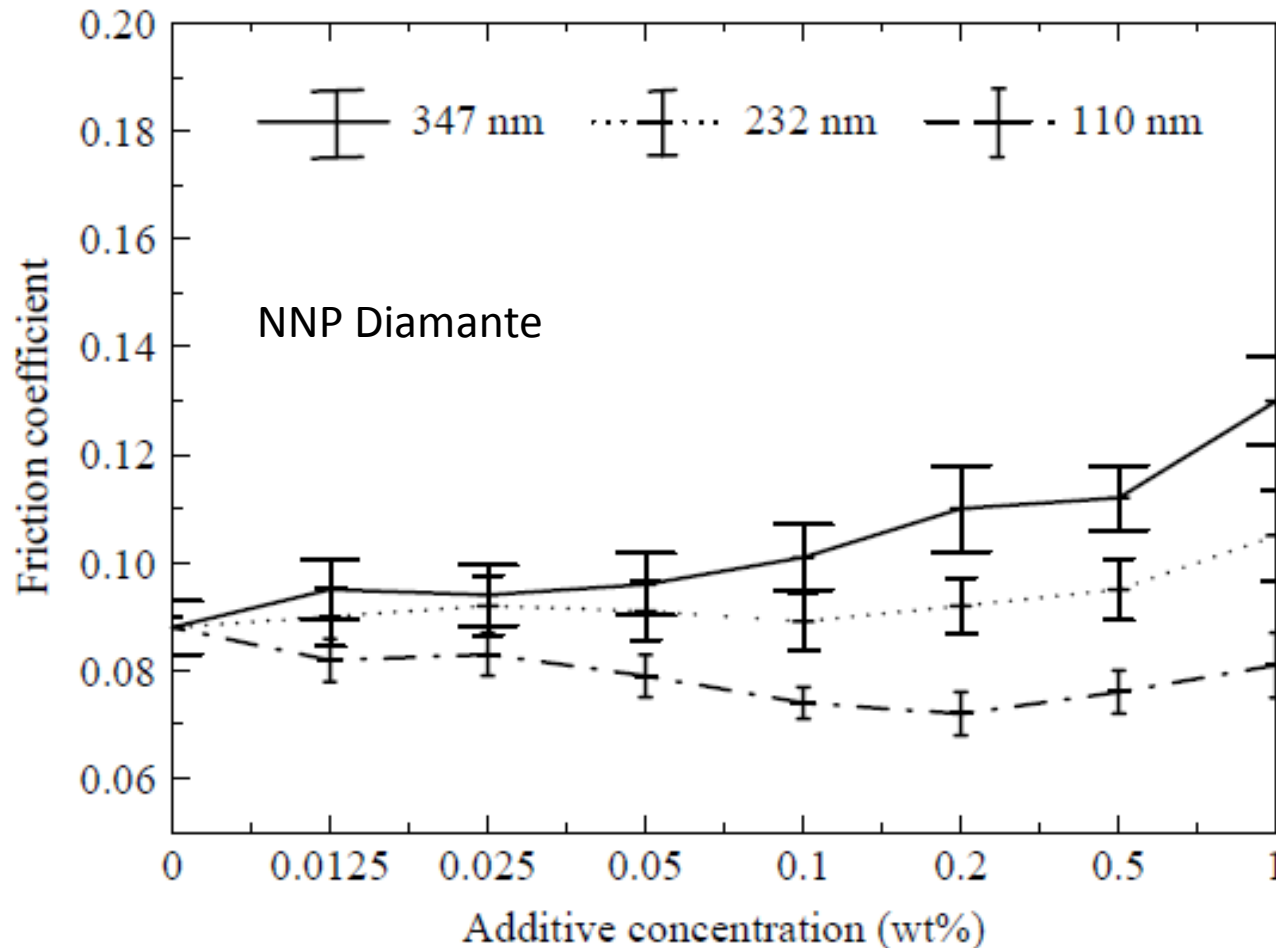
A **variação do atrito e do desgaste em função das concentrações de nanopartículas estão relacionados com o tamanho, dureza e deposição de nanopartículas em superfícies de desgaste.**

A redução do atrito por nanolubrificantes não é uma função apenas da concentração.

Four-ball machine according to ASTM D2783



Sinergismo Concentração e Tamanho

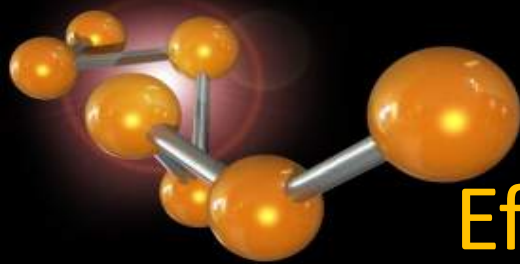


Note: Ball-on-ring, test 500 rpm, 150 N, 60 min

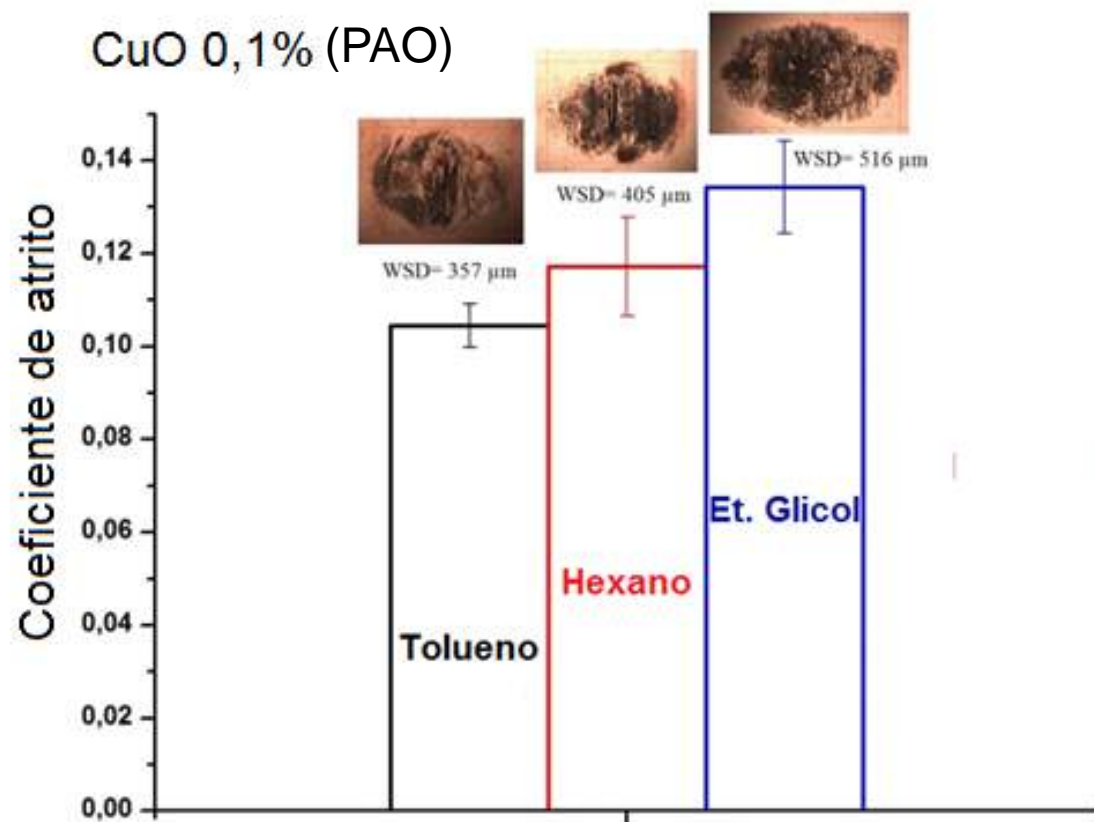
Peng *et al.* (2009)

O coeficiente de atrito reduziu notavelmente como o aumento da adição de NNPs de diamante com diâmetro de 110 nm até 0,2% em peso na parafina líquida.

A capacidade AW do nanolubrificante com diâmetro maior que 100 nm de diamante é diminuída quando a concentração aumenta.



Efeito de um dispersante

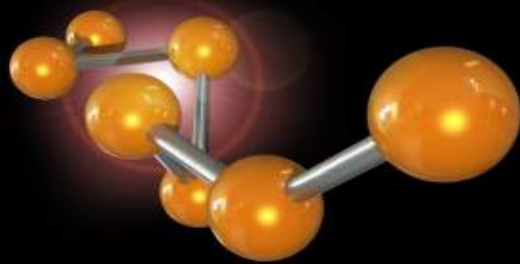


A investigação de um dispersante no qual a NNP é solúvel traz à tona uma discussão sobre o efeito do estado dispersivo do nanolubrificante na ação AW.

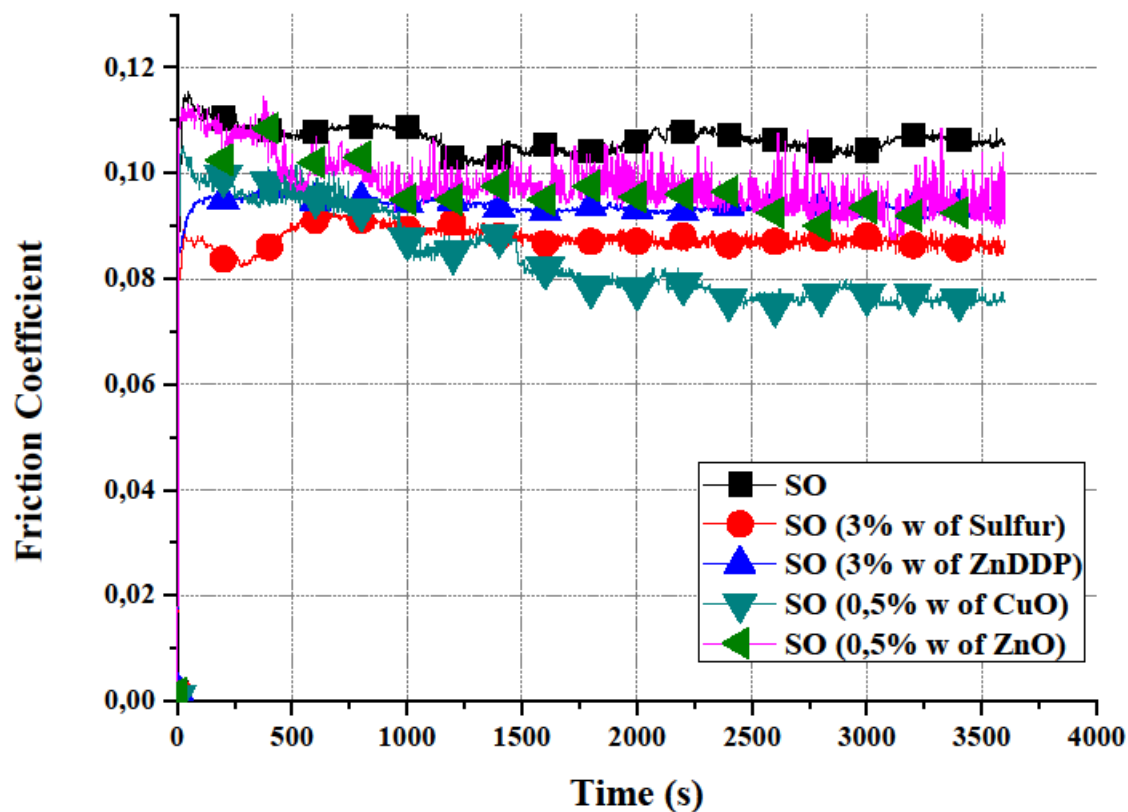
Para conferir características AW, a interação entre o dispersante e o óleo base deve ser considerada.

Nota:Ensaio esfera-plano: 10N, 20Hz, 50°C, 60 min

Mello, V. S. (Submetido)



Desempenho de nanolubrificantes X Lubrificante aditivado com AW e EP comerciais

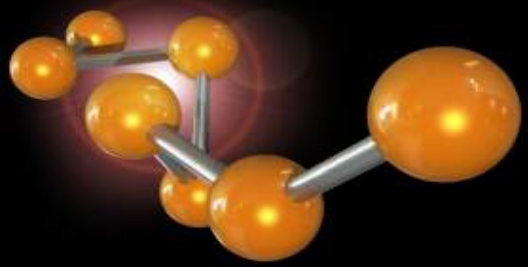


Nanolubrificante de CuO (5,3 nm) e de ZnO (7,525 nm) com 0,5% w.

Contato	Esfera-plano
Carga	10 N
Frequência	20 Hz
Temperatura	50 °C

Dureza Moh: CuO 3,5
 ZnO 4,5

- Alves, S.M., Barros, B.S., Trajano, M.F., Ribeiro, K.S.B., e Moura, E.Y. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions. ***Tribology International*** 65 (2013) 28–36
- M. Mosleh, N. Saka, N.P. Suh, A mechanism of high friction in dry contact sliding bearings, ***Wear*** 252 (1–2) (2002) 1–8.
- Battez, A.H, Gonzalez, R, Viesca, J.L, Fernández, J.E. CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. ***Wear*** 265 (2008)422-428.
- Choi, S.U.S. Developments and applications of non-newtonian flows, ASME FED vol 66: 99-105, 1995.
- Koshy, C P, Rajendrakumar, P K, Thottackkad, M V. Evaluation of the tribological and thermo-physical properties of coconut oil added with MoS₂ nanoparticles at elevated temperatures. ***Wear in press*** (2015)
- Martins, C, R; LopesW,A; Andrade, J, B. Organic compound solubility. Quím. Nova. vol.36 N°.8, São Paulo, 2013. 1248-1255p
- De-Xing Peng Yuan Kang Cheng-Hsien Chen Shih-Kang Chen Fu-chun Shu. The tribological behavior of modified diamond nanoparticles in liquid paraffin. ***Industrial Lubrication and Tribology***. Volume 61 · Number 4 · 2009 · 213–219
- P. Rabaso; F. Dassenoy; • F.Ville; M. Diaby; • B. Vacher.; T. L. Mogne.; M.Belin.; • J. Cavoret. An Investigation on the Reduced Ability of IF-MoS₂ Nanoparticles to Reduce Friction and Wear in the Presence of Dispersants. ***Tribol Lett*** (2014) 55:503–516
- L. Rapoport, Y. Feldman, M. Homyonfer, H. Cohen, J. Sloan, J.L. Hutchison, R. Tenne, Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure–function relationship, ***Wear*** 225–229 (1999) 975–982.
- Tao, X, Jiazheng, Z, Kang, X. The ball-bearing effect on diamond nanoparticle as an oli additive. ***J. Phys. D***, 29 (1996), pp. 2932–2937.
- Wu, Y.Y., Kao, M.J. Using TiO₂ nanofluid additive for engine lubrication oil. ***Industrial Lubrication and Tribology*** 63/6 (2011) 440–445.
- H Wang, J ZXu, J J Zhu*, H Y Chen. Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation. ***Journal of Crystal Growth*** 244 (2002) 88–94



Dúvidas



Obrigada!

valdkqi@hotmail.com