

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE
MATERIAIS – PPGEM
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**

VALQUIRIA YURIE SAKUMA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE COMPÓSITOS
A BASE DE POLIÉSTER INSATURADO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2018

VALQUIRIA YURIE SAKUMA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE COMPÓSITOS
A BASE DE POLIÉSTER INSATURADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Área de concentração: Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Silva

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes Da Silva Cruz

CURITIBA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S158e Sakuma, Valquiria Yurie

Estudo do comportamento tribológico de compósitos a base de poliéster insaturado / Valquiria Yurie Sakuma.-- 2018.

xvii, 135 f.: il.

Disponível via World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Área de Concentração: Engenharia de Materiais, Curitiba, 2018.

Bibliografia: f. 121-128.

1. Engenharia mecânica - Dissertações. 2. Compósitos poliméricos. 3. Tribologia. 4. Atrito. 5. Grafita. 6. Termoplásticos. 7. Poliésteres - Propriedades mecânicas. 8. Desgaste mecânico. 9. Superfícies (Tecnologia). 10. Interferometria. 11. Microscopia eletrônica de varredura. I. Silva, Carlos Henrique da, orient. II. Cruz, Carlos Marcus Gomes da Silva, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 620.1

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº339

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Estudo do comportamento tribológico de compósitos a base de poliéster insaturado**, defendida em sessão pública pela Candidata **Valquíria Yurie Sakuma Borges**, no dia 29 de novembro de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Tiago Cousseau - UTFPR

Prof. Dr. João Luiz do Vale - UTFPR

Prof. Dr. Cherlio Scandian - UFES

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

CURITIBA, ____ DE _____ DE 20__.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu companheiro de vida, Lucas Ongaratto, por estar do meu lado e me ajudar a concluir mais um projeto.

Ao meu orientador, Professor Doutor Carlos Henrique da Silva, pelo suporte em toda essa caminhada.

Ao aluno de iniciação científica Nicholas Royden Martingo Johnson, pelo esforço durante a preparação dos corpos de prova, no ensaio de tração e diversas outras atividades.

À Heloísa Colli Moreira, pelo apoio, paciência e dedicação nas medições com o interferômetro.

À aluna Diandra Grossmann, pelo auxílio na utilização do granulômetro.

À aluna de doutorado e colega, Prof. Daniela Wollmann e a Universidade Positivo pela disponibilidade em me auxiliar nas medições de microdureza.

À Dr. Ane Cheila Rovani, e amiga, sou muito grata pela ajuda no treinamento do uso do tribômetro, mas sou grata principalmente pelas diversas outras vezes em que me ajudou, sempre disponível e disposta.

Ao Sr. Alexandre José Gonçalves e ao aluno Lucas Tomazi Durand, pela imensa ajuda na realização e discussões das imagens por MEV. E ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – CMCM da UTFPR-CT por ceder o espaço e equipamentos.

Ao Professor Dr. Eduardo Mauro do Nascimento, pelo treinamento do equipamento EMIC.

Ao Professor Dr. Abel André Candido Recco e a Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC-Joinville) por me auxiliarem nos ensaios tribológicos.

Ao Professor Dr. Julio Cesar Klein das Neves pelo auxílio na preparação do acabamento superficial das minhas amostras.

Ao Senhor Felipe Landsberger e a empresa Micro Service Ind. Química, pelo fornecimento do grafite, essencial para realização desse trabalho.

A empresa Evonik Degussa Brasil, pelo fornecimento do PEEK, também essencial para a realização desse trabalho.

Ao meu coorientador, Professor Dr. Carlos Marcus Gomes da Silva Cruz, pela sempre disponibilidade em me auxiliar na preparação das amostras, execução e discussões dos ensaios de FTIR.

Por fim, agradeço aos meus amigos, colegas de mestrado e familiares.

Que a felicidade não dependa do tempo, nem da paisagem, nem da sorte, nem do dinheiro. Que ela possa vir com toda simplicidade, de dentro para fora, de cada um para todos. Que as pessoas saibam falar, calar, e acima de tudo ouvir. Que tenham amor ou então sintam falta de não tê-lo. Que tenham ideais e medo de perdê-lo. Que amem ao próximo e respeitem sua dor. Para que tenhamos certeza de que: “Ser feliz sem motivo é a mais autêntica forma de felicidade”.

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

Sakuma, Valquiria Yurie. **Estudo do comportamento tribológico de compósitos a base de poliéster insaturado**. 2018. 155 p. Dissertação (Mestrado em engenharia de Materiais) –Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

Compósitos poliméricos são materiais que podem combinar características mecânicas e tribológicas que não são encontradas em materiais de engenharia tradicionais. O presente trabalho discute o comportamento tribológico de compósitos com matriz de poliéster reforçados com dois tipos de materiais particulados (grafite e PEEK). A metodologia para a confecção dos compósitos foi desenvolvida em uma parceria entre os laboratórios de tribologia e de química da UTFPR. e compósitos com 3, 6 e 12% de grafite e PEEK foram fabricados. Com o material produzido foram realizados ensaios tribológico para avaliar a influência da presença e quantidade do material de adição nas características tribológicas do poliéster insaturado. O comportamento tribológico destes compósitos foram analisados mediante a realização de ensaio de riscamento, a seco, com penetrador Rockwell C. O coeficiente de atrito foi avaliado em função da força normal aplicada, da velocidade e do tipo de material. Realizaram-se análises das superfícies, através de técnicas de interferometria de luz branca, microscopia eletrônica de varredura e FTIR. Com os resultados dos ensaios tribológicos, foi possível avaliar tanto o comportamento tribológico do compósito quanto o tipo de mecanismo de desgaste atuante. Observaram-se que os mecanismos de desgaste predominantes foram adesivos e abrasivos. Observaram-se também partículas de desgaste, mas não houve a formação de tribofilme protetor. De maneira geral pode-se concluir que compósitos com 3% de partícula apresentam melhores resultados de atrito. E que a variação dos parâmetros teve pouca influência no tipo de micromecanismo de desgaste atuante.

Palavras chave: poliéster insaturado, PEEK, Grafite, compósito polimérico, tribologia, coeficiente de atrito.

ABSTRACT

Sakuma, Valquiria Yurie. **Study of the tribological behavior of unsaturated polyester composites**. 2018. 155 p. Dissertation (Master Degree in Materials Engineering) – Federal Technology University. Curitiba, 2018.

Polymeric composites are materials capable to combine mechanical and tribological features, which are not found in traditional engineering materials. The present work intends to discuss the tribological behavior of composites with polyester matrix reinforced by two kinds of particulate materials (graphite and PEEK). The methodology for the composites confection was developed and composites with 3, 6 and 12% of graphite and PEEK were manufactured. With the produced material, tribological tests were performed to evaluate the influence of presence and the amount of addition material in polyester tribological features. This composites tribological behaviors were analyzed through the application of tests as scratch, drying, with Rockwell C penetrators. The friction behavior was evaluated as a function of the normal load applied, speed and the material type. Surface analysis were performed through techniques of white light interferometry, scanning electron microscopy and FTIR. From tribological test results, it was able to evaluate the composite tribological behavior and the acting wearing mechanism. It was observed that the main wearing mechanisms were plastic deformation and micro scratches abrasion. A very little amount of wear particles was also observed, but there was no formation of protective tribofilm. For all the materials, the steady state period was reached near 2 mm and the friction rate showed more oscillation for PEEK composites, influenced by material particles. The load presented more influence, both in the friction value and the wear mechanisms. In general, it can be concluded that composites with 3% of particle show better friction results. And that the variation of the tests parameters had little influence on the type of wear micromechanism.

Keywords: *unsaturated polyester, PEEK, graphite, polymer composite, tribology, coefficient of friction.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Síntese do poliéster insaturado e posterior reticulação de cadeias do poliéster com estireno como monómero.	28
Figura 2 – Classificação de compósitos	30
Figura 3 – A estrutura do grafite.....	31
Figura 4 – Estrutura química do PEEK.....	32
Figura 5 – Componentes de um tribossistema.	35
Figura 6 – Duas superfícies em contato sob a) uma carga F e sob b) $F' > F$... 36	
Figura 7 - Mecanismo de adesão	38
Figura 8 – Deformação dos elementos em um polímero sob uma esfera rolante	40
Figura 9 – Mecanismo de desgaste por adesão.....	43
Figura 10 - Mecanismo abrasivo de a) dois e b) três corpos.....	45
Figura 11 - Mecanismos de desgaste abrasivo.	46
Figura 12 - Diagrama esquemático do ensaio de riscamento.	47
Figura 13 - Esquemático para cálculo do f_{ab} do perfil transversal de um sulco.49	
Figura 14 - Resultados do desgaste para os 4 tipos de PEEK para a carga de a)60 N e PV 1,8MPa e b) 125 N e PV 3,9MPa.....	54
Figura 15 - Relação entre temperatura e tempo para diferentes valores de PV	55
Figura 16 – Modelo de deslizamento entre polietileno e aço.	57
Figura 17 – Limite PV experimental do poliéster insaturado	61
Figura 18 - Deformação elástica de uma esfera pressionada contra um plano 61	
Figura 19 – Fluxograma do processo de obtenção e caracterização das amostras do compósito	64
Figura 20 – Microscopia (MEV) dos materiais de reforço utilizados mostrando tamanho e formato das partículas. a) e b) grafite; c) e d) PEEK.	67
Figura 21 - Amostras preparadas para o ensaio de riscamento: a) UP, b) UPG e UPP.....	69
Figura 22 – Tribômetro modelo CETR–UMT.....	70
Figura 23 – Microdurômetro modelo HM200.....	72
Figura 24 – Dimensões em mm, do corpo de prova para ensaios de tração segundo a norma ASTM D638.	73

Figura 25 - Molde de silicone e amostra de UP (antes do lixamento) para ensaio de tração.	73
Figura 26 – Fluxograma dos resultados de a) caracterização do compósito e b) resultados tribológicos obtidos.	78
Figura 27 – Curva típica da distribuição granulométrica para o a) Grafite e b) PEEK.....	80
Figura 28 – a) Curva típica e b) micrografia da partícula de PEEK antes do peneiramento.	81
Figura 29 - Micrografia da superfície do a) UPG3, b) UPG6) e c) UPG12 mostrando a distribuição homogênea de partículas e ausência de porosidades.	83
Figura 30 - Micrografia da superfície do a) UPP3, b) UPP6) e c) UPP12 mostrando a distribuição das partículas e ausência de porosidades.	84
Figura 31 – Imagem típica do aspecto da fratura dos compósitos a) e b) PEEK, c) e d) grafite.	88
Figura 32 - Curvas Tensão x Deformação para compósitos com grafite e UP. 89	
Figura 33 – Curva Tensão x Deformação para compósitos com PEEK e UP. . 90	
Figura 34 – Variação da microdureza dos compósitos de poliéster insaturado com a adição do material particulado.....	92
Figura 35 – Espectro de FTIR típico para o poliéster (UP), compósitos de poliéster com grafite (UPG) e PEEK (UPP).....	94
Figura 36 – Micrografias do início, meio e fim da pista do Ensaio 20.8 da amostra UPG6 (Figuras a),c),e)) e UPP12 (Figuras b),d),f)).	96
Figura 37 – Gráfico do COF <i>versus</i> PV para o a) UP, b) compósitos de grafite e c) compósitos de PEEK.....	99
Figura 38 – Curvas de COF para todos os materiais avaliados na condição de ensaio 5.2.....	101
Figura 39 - Coeficiente de atrito cinético para o UP em todas as condições de ensaio.....	102
Figura 40 – Coeficiente de atrito <i>versus</i> compósitos com grafite para ensaios de 5 N.....	103
Figura 41 - Coeficiente de atrito <i>versus</i> compósitos com grafite para ensaios de 8 N.....	103

Figura 42 - Coeficiente de atrito versus compósitos com grafite para ensaios de 20 N.....	104
Figura 43 - Módulo de elasticidade <i>versus</i> COF para compósitos com grafite e UP para ensaios na velocidade de 2 mm/s.	105
Figura 44 - Coeficiente de atrito versus compósitos com PEEK para ensaios de 5 N.....	106
Figura 45 - Coeficiente de atrito versus compósitos com PEEK para ensaios de 8 N.....	107
Figura 46 - Coeficiente de atrito versus compósitos com PEEK para ensaios de 20 N.....	107
Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV da superfície desgastada de uma amostra UPP12.....	108
Figura 48 - Micrografia da parte central da pista de desgaste do compósito UPG6 na condição de ensaio 5.2.	109
Figura 49 - Micrografia da parte central da pista de desgaste do compósito UPG6 na condição de ensaio 8.2.	109
Figura 50 - Micrografia da parte central da pista de desgaste do compósito UPG6 na condição de ensaio 20.2.....	110
Figura 51 – Perfil transversal no centro do risco para o UPG12 em ensaio a 1mm/s com força normal de a) 5, b) 8 e c)20N.	111
Figura 52 - Perfil transversal no centro do risco para o UPP12 em ensaio a 1mm/s com força normal de a) 5, b) 8 e c)20N.....	112
Figura 53 – Representação da proporção sobre o tamanho total do risco observado pelas micrografias de MEV. Na ilustração o aumento é de 500x para o UP ensaio 5.4.....	113
Figura 54 – Micrografias do UP condição de ensaio a) 5.4 e b)5.8 do UP.....	114
Figura 55 - Micrografias do UP condição de ensaio a) 8.4 e b)8.8 do UP.....	114
Figura 56 – a) Micrografia e b) perfil 3D do risco para condição de ensaio 20.8 do UP	115
Figura 57 - Micrografias do UPG3 na condição de ensaio a) 5.4, b)8.4 e c)20.4	117
Figura 58 - Micrografias do UPG6 na condição de ensaio a) 5.2 e b)8.2.....	118
Figura 59 - Micrografia típica da falha na superfície para o UPG6 (Ensaio 20.8)	118

Figura 60 - Ilustração da distribuição do campo de tensão em torno do contato durante um experimento	119
Figura 61 - Perfil 2D típico da pista de desgaste para UPG6 em ensaio com carga de 20 N (Ensaio 20.8)	120
Figura 62 - Perfil 3D típico do risco para UPG6 em ensaio com carga de 20 N (Ensaio 20.8).....	120
Figura 63 – Micrografia do UP12 ensaio 5.4 e detalhe, mostrando material removido.....	121
Figura 64 – Pista de desgaste UPG12 ensaio 8.1.....	122
Figura 65 - Fim da pista de desgaste para o UPG12 (Ensaio 20.1) indicando a ocorrência de microfissuras na superfície da pista.....	122
Figura 66 – Pista do ensaio 20.4 para o UPG12 a) pista de ensaio e b) detalhe do material removido próximo a proa	123
Figura 67 – Micrografia da pista de desgaste para o UPP3 na condição de ensaio a) 5.1 e b) 8.2.....	124
Figura 68 – a) Micrografia e b) perfil 3D do risco de desgaste para a condição de ensaio 5.2 do UPP6	125
Figura 69 – Micrografias do UPP12 na condição de ensaio a)5.1 e b) 8.1	126
Figura 70 - Pista de desgaste para compósitos com PEEK a) UPP3 condição de ensaio 5.8, b) UPP3 condição de ensaio 8.8, c) UPP6 condição de ensaio 5.8, d) UPP12 ensaio 5.8, e) UPP12 ensaio 8.8	127
Figura 71 – Perfil 3D do risco de desgaste para o UP na condição de ensaio a) UP 5.1 e b)8.2	129
Figura 72 - Valores de f_{ab} para compósitos com grafite em ensaio de 5N	130
Figura 73 -Valores de f_{ab} para compósitos com grafite em ensaio de 8N	131
Figura 74 - Perfil 3D do risco de desgaste do a) UPG3 para a condição de ensaio 5.1 b) UPG6 condição de ensaio 5.1 e c) UPG12 para a condição de ensaio 5.4	132
Figura 75 - Valores de f_{ab} para compósitos com PEEK em ensaio de 5N.....	133
Figura 76 - Valores de f_{ab} para compósitos com PEEK em ensaio de 8N.....	134
Figura 77 - Perfil 3D do risco de desgaste do a) UPP3 para a condição de ensaio 5.4 b) UPP6 condição de ensaio 5.1 e c) UPP12 para a condição de ensaio 5.1	135

Figura 78 - Curvas de atrito em função da distância para o UP em todas as condições de ensaio.....	149
Figura 79 - Curvas de atrito em função da distância para o UPG3 em todas as condições de ensaio.....	149
Figura 80 - Curvas de atrito em função da distância para o UPG6 em todas as condições de ensaio.....	150
Figura 81 - Curvas de atrito em função da distância para o UPG12 em todas as condições de ensaio.....	150
Figura 82 - Curvas de atrito em função da distância para o UPP3 em todas as condições de ensaio.....	151
Figura 83 - Curvas de atrito em função da distância para o UPP6 em todas as condições de ensaio.....	151
Figura 84 - Curvas de atrito em função da distância para o UPP12 em todas as condições de ensaio.....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da resina de poliéster insaturado sem reforço e diamante.....	65
Tabela 2 – Propriedades da resina curada sem reforço*	66
Tabela 3 – Composição das amostras confeccionadas (% em massa)	69
Tabela 4 – Configurações dos ensaios tribológicos.	71
Tabela 5 – Nomenclatura dos ensaios tribológicos.	71
Tabela 6 – Parâmetros de distribuição de tamanho de partículas para os materiais de adição.	79
Tabela 7 – Média de parâmetros de rugosidade 3D das amostras de poliéster puro e compósitos de UP, antes dos ensaios de riscamento.	86
Tabela 8 – Propriedade mecânicas obtidas nos ensaios de tração.	87
Tabela 9 - Condição PV para os materiais estudados	97
Tabela 10 – Valores de pressão de contato e condição PV para o UP	153
Tabela 11 - Valores de pressão de contato e condição PV para o UPG	154
Tabela 12 - Valores de pressão de contato e condição PV para o UPP	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials.</i>
CC	Contra corpo.
CF	Fibras de carbono.
COF	Coeficiente de atrito cinético.
DAQBI	Departamento de Química e Biologia.
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.
G	Grafite.
LAMEQ	Laboratório de Metrologia e Qualidade.
LASC	Laboratório de superfícies e contato.
MEKP	Peróxido de metiletil cetona.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
PEEK	Poliéter-éter-cetona.
PTFE	Politetrafluoretileno.
UP	Poliéster insaturado.
UPG12	Compósito de poliéster insaturado com 12% de grafite.
UPG3	Compósito de poliéster insaturado com 3% de grafite.
UPG6	Compósito de poliéster insaturado com 6% de grafite.
UPP12	Compósito de poliéster insaturado com 12% de PEEK.
UPP3	Compósito de poliéster insaturado com 3% de PEEK.
UPP6	Compósito de poliéster insaturado com 6% de PEEK.

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Raio da área de contato circular [m].
A	Área do contato da ponta esférica do penetrador com a superfície do contra corpo [m ²].
A _{real}	Área real de contato [m ²].
d ₁₀	parâmetros estatísticos que representam o diâmetro na distribuição de tamanho das partículas, até e incluindo que, 10%, do volume total de material na amostra está contido [μm].
d ₅₀	parâmetros estatísticos que representam o diâmetro na distribuição de tamanho das partículas, até e incluindo que, 50%, do volume total de material na amostra está contido [μm]
d ₉₀	parâmetros estatísticos que representam o diâmetro na distribuição de tamanho das partículas, até e incluindo que, 90%, do volume total de material na amostra está contido [μm]
E*	Módulo de elasticidade equivalente [MPa].
E ₁	Módulo de elasticidade do corpo [MPa].
E ₂	Módulo de elasticidade contra corpo [MPa].
F	Força tangencial ou de atrito [N].
f _{ab}	Parâmetro de corte definido por Zum-ghar.
f _{ab_vol}	Parâmetro f _{ab} volumétrico.
F _{adh}	Força de adesão [N].
F _{def}	Força de deformação [N].
H	Dureza Vickers.
P _{max}	Pressão máxima do contato entre corpo e contra-corpo [MPa].
P _m	Pressão média do contato entre corpo e contra-corpo [MPa].
PV	Parâmetro associado ao produto pressão de contato e velocidade de deslizamento [MPa.m.s ⁻¹].
PV _{max}	Condição máxima para parâmetro associado ao produto pressão de contato e velocidade de deslizamento [MPa.m.s ⁻¹].
PV _m	Condição média para parâmetro associado ao produto pressão de contato e velocidade de deslizamento [MPa.m.s ⁻¹].
r	Raio da ponta da aspereza [m].

Sa	Parâmetro de rugosidade relacionado com a média aritmética das alturas das rugosidades [μm].
Sku	<i>Kurtosis</i> – Parâmetro que representa a distribuição de altura dos picos.
Sp	Parâmetro que expressa o valor máximo de altura de um pico dentro de uma área da amostra avaliada [μm].
Sq	Parâmetro de rugosidade relacionado com a média quadrática das alturas das rugosidades [μm].
Ssk	<i>Skewness</i> - Parâmetro que indica a simetria da curva de distribuição de amplitudes em relação à linha média do perfil
Sv	Parâmetro que expressa o valor máximo de profundidade de um vale dentro de uma área da amostra avaliada [μm].
W	Carga normal [N].
μ	Coefficiente de Atrito Cinético.
ϑ_1	Coefficiente de Poisson do corpo.
ϑ_2	Coefficiente de Poisson do contra corpo.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	OBJETIVO GERAL.....	23
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
1.2	JUSTIFICATIVA.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	POLÍMEROS	25
2.1.1	POLIÉSTER	25
2.1.1.1	POLIÉSTER INSATURADO	26
2.2	COMPÓSITOS	28
2.3	MATERIAIS DE ADIÇÃO.....	30
2.3.1	GRAFITE	30
2.3.2	PEEK.....	32
2.4	CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM TRIBOLOGIA	33
2.4.1	TRIBOSSISTEMA.....	34
2.4.2	CONTATO ENTRE SUPERFÍCIES	35
2.4.3	ATRITO	36
2.4.3.1	ATRITO EM POLÍMEROS.....	37
2.4.3.1.1	ADESÃO.....	38
2.4.3.1.2	DEFORMAÇÃO	39
2.4.4	DESGASTE	40
2.5	MECANISMOS DE DESGASTE EM POLÍMEROS	41
2.5.1	ADESIVO.....	42
2.5.2	ABRASIVO	44
2.5.2.1	ENSAIO DE RISCAMENTO	47
2.5.2.1.1	PARÂMETRO F_{AB}	48
2.6	CARACTERÍSTICAS DO CONTRA CORPO QUE PODEM INFLUENCIAR O ATRITO E DESGASTE.....	49
2.7	PARÂMETROS DE ENSAIO E MORFOLÓGICOS DO CORPO QUE PODEM INFLUENCIAR O ATRITO E DESGASTE.....	51
2.7.1	VELOCIDADE DE DESLIZAMENTO.....	51
2.7.2	FORÇA NORMAL.....	52
2.7.3	TEMPERATURA.....	54
2.7.4	ENERGIA SUPERFICIAL	55
2.7.5	ACABAMENTO SUPERFICIAL	56
2.7.6	MICROESTRUTURA POLIMÉRICA.....	56
2.8	ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE PRESSÃO NO CONTATO DO PAR TRIBOLÓGICO – CÁLCULO DA CONDIÇÃO PV.....	60
3	MATERIAIS E MÉTODS.....	64
3.1	MATERIAIS	65
3.1.1	MATRIZ POLIMÉRICA	65
3.1.2	MATERIAL DE ADIÇÃO	66
3.1.3	METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	67
3.1.4	COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	69
3.2	MÉTODOS	70
3.2.1	ENSAIO TRIBOLÓGICO	70
3.2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	72

3.2.2.1	MICRODUREZA	72
3.2.2.2	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO.....	72
3.2.3	ANÁLISE TOPOGRÁFICA	74
3.2.3.1	METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DO PARÂMETRO F_{AB}	74
3.2.4	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	75
3.2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	76
3.2.6	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	76
4	RESULTADOS	78
4.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	78
4.2	ASPECTO MORFOLÓGICO DO COMPÓSITO	81
4.3	ASPECTOS TOPOGRÁFICOS	85
4.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	86
4.4.1	ENSAIO DE TRAÇÃO	86
4.4.2	MICRODUREZA	91
4.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	92
4.6	CONDIÇÃO PV.....	94
4.7	COEFICIENTE DE ATRITO CINÉTICO	100
4.8	DESGASTE	108
4.8.1	EFEITO DA CARGA.....	108
4.8.2	EFEITO DO TIPO DE MATERIAL ADICIONADO.....	112
4.8.3	PARÂMETRO F_{AB_VOL}	128
5	CONCLUSÕES.....	136
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
	REFERÊNCIAS.....	141
	APÊNDICE A.....	149
	APÊNDICE B.....	153

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, vários pesquisadores têm debruçado seus esforços em pesquisas que desenvolvem materiais poliméricos para a substituição de materiais metálicos (PITT, 2011). Um dos aspectos mais significativos está na relação peso–resistência, em que os materiais poliméricos se apresentam muito competitivos. Do ponto de vista de aplicações tribológicas, muitas famílias de polímeros apresentam um custo de matéria–prima muito interessante, porém com resistência mecânica não adequada. Uma maneira de melhorar as características de materiais para aplicações tribológica está associado com o desenvolvimento de compósitos poliméricos.

Tribologia é definida como a ciência que estuda a interação entre corpos em movimento, isso inclui o estudo do atrito, desgaste e lubrificação (HUTCHINGS, 1992). O estudo da tribologia engloba diversas disciplinas, como física, química, mecânica e ciência dos materiais com o objetivo de melhorar o desempenho de materiais em contato.

O estudo da tribologia tem se mostrado cada vez mais significativa. Além da multidisciplinaridade dessa ciência, outro fator importante que motiva os estudos tribológicos, são os impactos econômicos gerados pelo desperdício de energia que é gasta para vencer o atrito e as perdas que o desgaste acarreta. Estima–se que um terço da energia gerada é consumida para vencer o atrito (STACHOVIK; BATCHELOR, 2001). A partir do século XX intensificaram-se os estudos com a finalidade reduzir os desperdícios causados pelo atrito e desgaste. Jost (1990) afirmou que com pouco ou quase nenhum investimento é possível reduzir o desperdício causado pelo atrito em pelo menos 20%. No Brasil, existem poucos estudos em relação aos impactos econômicos relacionados às perdas devido ao desgaste, mas estima–se que entre 1% (17 bilhões de reais) a 6% (104 bilhões) do produto nacional bruto é perdido por ano em função do atrito (SINATORA, 2005).

O método mais utilizado para a redução do atrito e desgaste é a utilização de lubrificantes (HUTCHINGS, 1992). Podemos citar como exemplo de um material tradicionalmente utilizado como lubrificante, o grafite. Existem também materiais que podem contribuir com um aumento à resistência ao

desgaste, um exemplo muito utilizado em componentes mecânicos é o poliéter-éter-cetona (PEEK) (LAUX; SCHWARTZ, 2013).

A família dos poliésteres apresenta como característica elevada estabilidade geométrica, porém com baixa tenacidade (SPERLIN, 2006). Durante a polimerização, o poliéster pode gerar cadeias saturadas, formando termoplásticos, ou insaturadas, formando um termorrígido (CANEVAROLO, 2006). Segundo o *Polymer Data Handbook* (2009) como características principais o poliéster apresenta baixo custo, facilidade de moldagem, processável sobre uma ampla faixa de temperatura e resistência mecânica adequada para diversas aplicações. O poliéster termoplástico é amplamente utilizado na indústria têxtil e automobilística em pneus, cinto de segurança, correia de transmissão, no isolamento acústico, entre outros. Enquanto o termorrígido é encontrado também na indústria automobilística em componentes para para-choque, capô, além de revestimentos, e nos setores de laminação reforçado com outro material. O compósito de poliéster insaturado mais popular é aquele com fibra de vidro e, apesar da grande utilização desta família de compósitos, pouco foi explorado do poliéster com outros tipos de reforço, principalmente associado à melhoria das propriedades tribológicas.

Existem na literatura diversos estudos envolvendo compósitos de poliéster insaturado e a avaliação das suas propriedades mecânicas. Citam-se os trabalhos de: EL-TAYEB (2008) que avaliou o atrito e desgaste de um compósito de poliéster insaturado com fibras de cana de açúcar; SAMYN *et al.*, (2005) que avaliaram o comportamento em deslizamento do poliéster puro e do compósito com PTFE para condições de altas cargas; GOPINATH *et al.*, (2014) que caracterizaram compósitos de poliéster insaturado e outros, com reforço de juta, em relação as propriedades mecânicas de tração, resistência a flexão, impacto e dureza através de ensaios mecânicos.

Ainda incontáveis estudos foram realizados para a avaliação das propriedades tribológicas de matérias particulados tipicamente aplicados em situação de atrito e desgaste, onde podem-se citar: BASAVARAJAPPA *et al.*, (2009) que estudaram a influência do grafite em compósitos a base de epóxi em ensaios pino sobre disco, os autores variaram a porcentagem de carga e os parâmetros de carga normal e velocidade; LAUX *et al.*, (2016) o autor e seus colaboradores estudaram a influência do aquecimento na região de contato do

PEEK contra aço e contra safira; LI *et al.*, (2015) nesse estudo os autores buscaram condições de resistência mecânica e formação de tribofilme de PTFE para seleção de parâmetros de rolamentos.

No entanto, até o presente momento, são poucos os trabalhos que estudaram compósitos poliméricos com matriz de poliéster insaturado com grafite ou PEEK como materiais de adição para aplicações tribológicas em componentes mecânicos. E deste modo traz-se a oportunidade para estudo desse tema.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo produzir compósitos com matriz de poliéster insaturado com pós de grafite ou PEEK em diferentes porcentagens, e investigar a influência da adição e concentração desses materiais nas propriedades mecânicas e tribológicas do compósito.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos definidos são:

- Desenvolver metodologia para confecção das amostras;
- Confeccionar em laboratório as amostras dos compósitos;
- Produzir as amostras com diferentes concentrações de reforço;
- Caracterizar as amostras antes e após os ensaios tribológicos;
- Avaliar a influência da concentração do material de adição nas

propriedades mecânicas e resposta tribológicas do compósito.

1.2 JUSTIFICATIVA

Há muito tempo se estuda tribologia, seus conceitos e consequências. Desde o princípio do estudo dessa ciência diversos trabalhos surgiram evidenciando os benefícios econômicos e energéticos que o desenvolvimento em lubrificação e tribologia podem acarretar (TZANAKIS *et al.*, 2012). Pode-se

citar um dos estudos mais conhecidos sobre desperdício em tribologia, Jost (1990) argumenta sobre a falta de importância que é dada a tribologia e as consequências negativas para o desenvolvimento de projetos mecânicos no que concerne o desperdício de energia e, conseqüentemente, financeiro.

Compósitos são materiais que vem cada vez mais sendo estudados e utilizados na indústria, pois podem aliar propriedades necessárias para determinadas aplicações substituindo materiais tradicionais.

A substituição de metais por compósitos poliméricos que possuam característica tribológicas melhoradas pode ser uma alternativa para melhoria do desempenho de componentes mecânicos em relação ao atrito e desgaste (MARSELLA, 2008), podendo representar uma alternativa na redução dos custos de paradas de máquina, quebra e uso de lubrificantes líquidos.

Diante do exposto fica evidente que o desenvolvimento de novos materiais e alternativas para problemas com desgaste e lubrificação é de grande relevância.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos relacionados a compósitos, matrizes poliméricas, poliéster insaturado e os materiais de adição utilizados neste trabalho. Também são apresentados conceitos gerais sobre tribologia e tribologia de polímeros, atrito e os principais mecanismos de desgaste em polímeros e compósitos poliméricos.

2.1 POLÍMEROS

Polímeros são materiais com estruturas moleculares muito grandes, chamado de macromoléculas. Essas macromoléculas são cadeias compostas pela repetição de uma unidade básica, chamada mero (MANO; MENDES, 2004). A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição (CANEVAROLO, 2006).

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Provenientes de plantas e animais. Os polímeros naturais são utilizados há séculos, mas somente após a segunda guerra mundial, com a intensificação do estudo dos materiais, que os polímeros sintéticos se tornaram populares (CALLISTER; RETHIWSCH, 2014)

Polímeros podem ser classificados de diversas maneiras, mas comumente são classificados pela origem, pela quantidade de monômeros ou pelo método de preparação (MANO; MENDES, 2004). Quando classificados pelo método de preparação, eles podem ser polímeros de adição, condensação ou de modificação. Dentre os polímeros de condensação o poliéster é o mais popular e mais utilizado. E dentro família dos poliésteres, eles são classificados em dois grandes grupos, termoplásticos e poliéster insaturado (termorrígidos) (DEOPURA *et al.*, 2008).

2.1.1 POLIÉSTER

Entre os polímeros de condensação o poliéster é o mais importante e utilizado (DEOPURA *et al.*, 2008). O nome poliéster é aplicado a polímeros que contenham o grupo éster na sua cadeia principal de polimerização em etapas. A polimerização do poliéster consiste na condensação sucessiva de um ácido

dicarbóxico e um glicol, essa reação, chamada de esterificação, gera um éster como produto e água como subproduto. A esterificação ocorre milhares de vezes, aumentando o tamanho das moléculas até a formação da cadeia polimérica do poliéster (DELIGNY *et al.*, 2001).

Os poliésteres surgiram, inicialmente, como termoplásticos utilizados como revestimento, e somente após algum tempo o poliéster insaturado foi descoberto. A princípio, o poliéster insaturado foi reforçado com fibras de vidro para aplicações em reforço de estrutura, e esse foi o início da utilização e popularização de compósitos (GILBERT, 2016). Atualmente, ele é utilizado em diversas aplicações com reforço, mas o poliéster insaturado com fibra de vidro ainda é uma das aplicações mais comuns desse material.

Como mencionado, os poliésteres são classificados em dois tipos principais: poliésteres termoplásticos e poliésteres insaturados. Os poliésteres termoplásticos podem ser ainda classificados em seis tipos:

- Poliésteres aromáticos lineares;
- Elastômeros;
- Poliésteres cristalinos líquidos (LCP);
- Plásticos de engenharia;
- Poliésteres alifáticos;
- Poliidroxicanoato.

No entanto, este trabalho terá como foco somente as características do poliéster insaturado e seus compósitos.

2.1.1.1 POLIÉSTER INSATURADO

Os primeiros exemplos deste material foram sintetizados no início dos anos 1900. A princípio foi tido como um polímero frágil, mas durante a segunda guerra mundial o seu uso, reforçado com fibra de vidro em aeronaves militares, foi considerado um sucesso. Desde então seu uso se popularizou e o poliéster insaturado, utilizado principalmente como matriz em compósitos, é considerado o polímero termorrígido mais utilizado até os dias de hoje, principalmente para aplicações que necessitem de resistência à corrosão. Estudos indicam que, em

2015, entre os polímeros reticulados (curados), o poliéster representava mais de 80% das aplicações em compósitos entre todos os termorrígidos (DODIUK; GOODMAN, 2014). O significativo consumo de poliéster insaturado se deve ao fato da possibilidade de utilização de diferentes tipos de materiais de adição e reforço e da fácil confecção desse material. O poliéster insaturado com reforço, também é amplamente utilizado em aplicação estrutural, para fabricação de componentes muito grandes, como piscinas, tanques, cascos de barco e componentes de construção (SCHWEITZER, 2000).

As resinas de poliéster insaturado são produzidas através de uma reação de condensação entre ácidos dicarboxílicos, saturado ou insaturado, e dióis (glicol). Pelo menos um destes componentes contribui com locais de insaturação para a cadeia de oligômeros (DEOPURA *et al.*, 2008).

O poliéster insaturado difere do saturado pelo fato de que as matérias primas utilizadas para o poliéster insaturado possuem ligações duplas (C=C) que durante o processo de reticulação, também chamado de cura, formam uma estrutura reticulada com o monômero resultando em um polímero termorrígido. Os termorrígidos são materiais rígidos que não se amolecem com o aquecimento, como os termoplásticos, e acima de determinadas temperaturas esses materiais se decompõe antes da fusão.

A reticulação do poliéster ocorre entre as moléculas do monômero, geralmente o estireno, e da resina de poliéster insaturado. Para iniciar a reticulação, uma fonte de radicais livres, como por exemplo o peróxido de metiletil cetona (MEKP), é adicionada. A reação de reticulação é uma copolimerização via radicais livres entre o oligômero de resina e o monômero insaturado (GILBERT, 2016). Após a reticulação a estrutura resultante é uma estrutura tridimensional complexa que transformou a resina líquida num produto sólido quimicamente estável e infusível (HARPER; PETRIE, 2013). O monômero, além de ser o agente reticulador, tem outro papel importante na preparação polímero, que é o de reduzir a viscosidade para que a resina possa ser processada e moldada.

Na Figura 1, é ilustrado uma representação esquemática da produção do poliéster e a sua reticulação. A imagem mostra a reação de condensação de um diácido insaturado e um glicol formando como produto o éster e subproduto a água. Essa reação, chamada de esterificação, ocorre sucessivas vezes até a

formação de uma macromolécula, o poliéster. Na sequência, o poliéster é adicionado com o monômero de estireno que formará ligações cruzadas com as insaturações derivadas do ácido insaturado durante a cura da resina formando a cadeia rígida e tridimensional desse polímero.

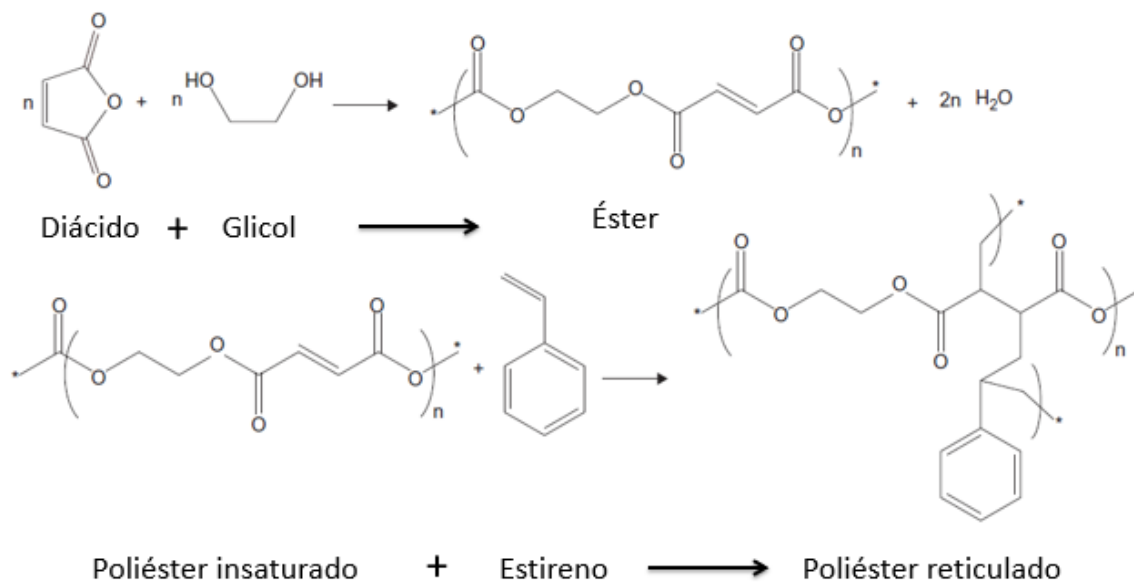


Figura 1 – Síntese do poliéster insaturado e posterior reticulação de cadeias do poliéster com estireno como monómero.

Fonte: Adaptado Dodiuk e Goodman (2014)

O poliéster insaturado é usualmente classificado de acordo com o ácido adicionado. No entanto, essa abordagem pode ter um número infinito de combinações de glicóis e ácidos e, portanto, milhares de variações diferentes. De acordo com Scheirs e Long (2000), nos poliésteres insaturados modernos, existem três tipos básicos de resinas: resinas com anidrido ftálico, anidrido maléico e glicol. Estes são geralmente referidas como resina ortoftálica de propósito geral; resinas de ácido isoftálico, anidrido maléico e glicol, são geralmente referidas como resinas isoftálicas; e resinas com dicitlopentadieno (DCPD), ou simplesmente resinas DCPD.

2.2 COMPÓSITOS

Segundo a norma ASTM D3878–95, compósito é um material que consiste da combinação de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, com o

objetivo de formar um composto de engenharia útil com certas propriedades que não se encontram nos materiais isoladamente (MANO; MENDES, 2004).

Compósitos poliméricos possuem como matriz um polímero e esse é combinado com um ou mais materiais com propriedades diferentes de modo que ambos os componentes contribuam para a obtenção de um produto com características específicas. Os materiais de adição e/ou reforço mais utilizados em compósitos poliméricos são as fibras e as partículas (BOWER, 2002).

Segundo Callister e Rethwisch (2016) os compósitos são divididos em: reforçado com partículas, reforçado com fibras, estrutural e nano compósitos, a Figura 2, apresenta essa classificação. Os compósitos reforçados por partículas são subdivididos em reforçados por partículas grandes e por dispersão. Os compósitos reforçados com partículas grandes é a divisão em que se enquadra os compósitos estudados neste trabalho. Esse tipo de compósito geralmente possui a fase particulada mais rígida do que a matriz, e a interação matriz/partícula não é tratada no nível atômico ou molecular. Nos compósitos por dispersão as partículas são menores e a interação entre a matriz e a partícula ocorre no nível molecular ou atômico (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Para compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra, e estes são divididos em contínuo e descontínuo. O compósito reforçado por fibra contínuo possui como material de reforço fibras longas e alinhadas. Já o do tipo descontínuo pode ser dividido em alinhado, esse possui fibras curtas alinhadas, ou orientado aleatoriamente. Os compósitos estruturais são multicamadas e projetados para ter baixas densidades e altos graus de integridade estrutural e são divididos em laminados e painel sanduiche. E nos nano compósitos, as dimensões das partículas em fase dispersas são da ordem dos nanômetros.

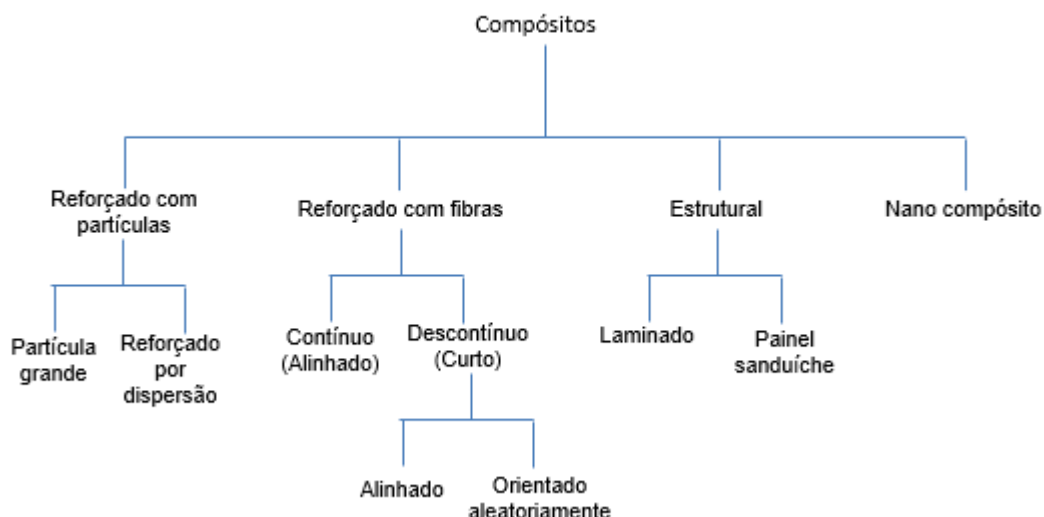


Figura 2 – Classificação de compósitos
 Fonte: Adaptado: Callister e Rethwisch (2016)

2.3 MATERIAIS DE ADIÇÃO

Materiais de adição, também chamados de reforço ou fase dispersa, são materiais adicionados a uma matriz, para fornecer características específicas ao produto final (SHACKELFORD, 2014). Materiais de adição são amplamente utilizados em polímeros de engenharia para aumentar a sua resistência e rigidez, aumentando assim a sua competitividade como material substituto de metal.

Partículas e fibras são os materiais de reforço usualmente utilizados para a produção de compósitos. Esses materiais podem ter influência direta nas características do material final, portanto, informações como quantidade, geometria, tamanho, distribuição e orientação do material de adição são necessárias quando se estuda o comportamento mecânico e tribológico dos compósitos (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

2.3.1 GRAFITE

De acordo com Ashby (2010), o grafite é conhecido por reduzir o coeficiente de atrito (COF) quando usado como lubrificante sólido ou combinado com outro material, formando um compósito. O grafite é um material polimorfo de carbono que possui uma estrutura composta por camadas de átomos de carbono dispostas em anéis hexagonais, denominadas grafeno. As ligações

covalentes entre os átomos de carbono são extremamente fortes, no entanto, as ligações entre as camadas são ligações fracas de van der Waals (CALLISTER; RETHWISCH, 2016) (Figura 3). Essas ligações interplanares fracas permitem que os planos, durante o movimento relativo entre corpos, deslizem um sobre o outro, devido a forças de cisalhamento, o que explica a propriedade lubrificante do grafite (LARBI *et al.*, 2013). Devido a esta propriedade, o grafite é frequentemente encontrado em compósitos como lubrificante sólido (KATIYAR *et al.*, 2016).

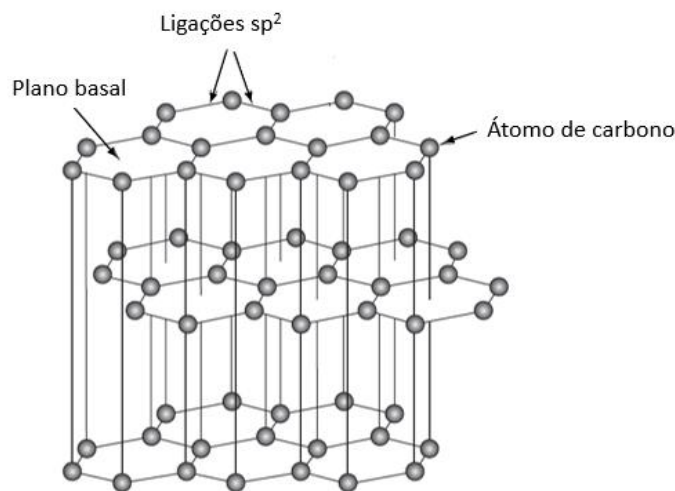


Figura 3 – A estrutura do grafite
Fonte: Adaptado Callister e Rethwisch (2016)

O grafite, bem como os seus alótropos, podem ser utilizados em compósitos multifuncionais de engenharia que combinam alto desempenho mecânico, confiabilidade, bom comportamento de desgaste com alta condutividade elétrica e térmica e com menor custo do que outros materiais que possuem características semelhantes (BAPTISTA *et al.*, 2016), além de possuir estabilidade química, inclusive em altas temperaturas e boa usinabilidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Diversos trabalhos anteriores estudaram as propriedades mecânicas e tribológicas do poliéster insaturado reforçado com partículas de grafite (CHAKRABORTY *et al.*, 2014; LARBI *et al.*, 2013). Há também um grande número de estudos que demonstraram a influência do grafite como lubrificante sólido para melhoria de propriedades tribológicas em compósitos com diferentes matrizes poliméricas (KATIYAR *et al.*, 2016; BAPTISTA *et al.*, 2016).

2.3.2 PEEK

O poliéter-éter-cetona (*polyetheretherketone* - PEEK) é um polímero termoplástico aromático, semicristalino de alto desempenho (Figura 4). Esse material tem como característica estabilidade química, flexibilidade de processamento e altas temperaturas de fusão (~340°C) e transição vítrea (143°C) (LAUX; SCHWARTZ, 2012, SINHA; BRISCOE, 2009).

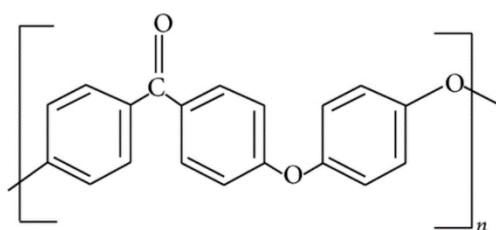


Figura 4 – Estrutura química do PEEK

Essas propriedades permitem que o PEEK seja uma alternativa para substituição de metais e polímeros para aplicações em ambientes corrosivos e com altas temperaturas (THOMAS; VISAKH, 2011). Entretanto, o PEEK puro apesar de contribuir com a resistência a abrasão e fadiga, pode apresentar elevados valores de atrito. A fim de melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas do PEEK diversos pesquisadores tem estudado esse material combinado com outros, formando um compósito (KUMAR *et al.*, 2018, SINHA; BRISCOE, 2009). Diversos estudos já foram feitos nesse sentido, entre eles pode-se citar Rodriguez e seus colaboradores (2016) que comparam o comportamento tribológico de compósitos com matriz de PEEK com lubrificantes sólidos (grafite e PTFE) e fibras de carbono (*carbon fiber* - CF). Para esse trabalho foram realizados ensaios a seco do tipo *riscamento* com variação de pressão de contato e velocidade. Com os resultados dos ensaios os autores puderam concluir que o comportamento tribológico de compósitos poliméricos é único e varia para cada parâmetro modificado. Os lubrificantes sólidos foram eficazes na redução do coeficiente de atrito, mas não na taxa de desgaste para esse tribossistema. Houve a formação de uma película de transferência fazendo com que a adesão proporcionasse um efeito protetor, entretanto, o mecanismo

de desgaste observado com mais frequência para os diferentes compósitos e condições de teste foi o de abrasão.

Também pode-se citar o trabalho de Zalaznik *et al.*, (2016) que estudaram compósitos de PEEK com dissulfeto de molibdênio e dissulfureto de tungstênio, variando tamanho de partícula e concentração desses. Os autores puderam perceber que todas as partículas avaliadas, independentemente de sua composição e tamanho, reduzem o atrito. Além disso, a dureza, é aumentada pela adição das partículas, o que afeta o comportamento de desgaste.

Além de diversos estudos sobre PEEK em compósitos, outros autores também avaliaram o comportamento desse material puro, pode-se citar Laux e seus colaboradores (2016) que estudaram o comportamento do PEEK contra aço e safira em ensaio do tipo esfera sobre disco. Além de avaliar o atrito e mecanismos de desgaste os autores avaliaram o comportamento térmico do PEEK durante todo o ensaio. Nesse estudo puderam concluir que as temperaturas do ensaio são condizentes com as previstas por modelos teóricos e que no deslizamento contra aço ouve um comportamento de atrito adesivo maior do que para a safira e que detritos e filmes transferidos se formavam no aço, comportamento que não foi observado para a safira.

A resistência ao desgaste do PEEK é muitas vezes atribuída à capacidade de formar filmes transferidos que protege o contato entre as superfícies. Entretanto, diferentemente de alguns polímeros, como o PTFE, não existe um mecanismo específico para formação de filme do PEEK (LAUX *et al.*, 2016). Durante o deslizamento contra metal fragmentos de material se aglomeram e ficam aderidos entre as asperezas do contra corpo, formando um filme que protege o polímero do contato com as asperezas reduzindo assim o desgaste (BAHADUR, 2000).

2.4 CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM TRIBOLOGIA

Antes de iniciar a discussão sobre tribologia de polímeros, é importante que alguns conceitos gerais sobre tribologia sejam entendidos. Com este intuito, nessa seção são abordados os conceitos de tribossistema e contato entre superfícies.

Com a disseminação do uso e estudo de materiais poliméricos e seus derivados, questões associadas às propriedades e comportamentos, incluindo o tribológico, destes materiais foram levantadas. Conceitos de tribologia para materiais metálicos eram utilizados para materiais poliméricos, mas atrito e desgaste tem um comportamento único em polímeros (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981).

2.4.1 TRIBOSSISTEMA

O entendimento e a definição do tribossistema são imprescindíveis para análise do comportamento dos materiais em contato, pois o comportamento tribológico é uma característica do tribossistema e não está somente relacionado ao material.

A Figura 5 representa de maneira esquemática um tribossistema em que o contra corpo desliza sobre o corpo em uma interface, sobre ação de uma força normal com uma velocidade. Mas para uma completa caracterização do tribossistema é necessário além de avaliar os parâmetros operacionais as características tribométricas, configuração do ensaio e características superficiais do sistema.

O valor do atrito está essencialmente relacionado pela maneira que ele é medido, por isso, a análise completa do tribossistema é de extrema importância (BLAU, 2009). Primeiramente é necessário que seja realizada a definição e caracterização do par tribológico, o corpo e o contra corpo (CC), antes e depois do ensaio. A caracterização do corpo e CC inclui os aspectos de composição, superfície, estrutura do material, das propriedades mecânicas e físico-químicas. Dentro do contexto da análise tribológica a caracterização pode fornecer informações sobre afinidade química e desempenho do sistema (HUTCHINGS, 1992). Também deve se definir características do meio e interface. Além disso, parâmetros de carregamento e de velocidade de deslizamento (condição PV) precisam ser incluídos na análise, pois esses estão relacionados com a energia de entrada no sistema e têm influência no desempenho tribológico do material (SILVA, 2003). E, ao final do desgaste, é necessário avaliar o produto do desgaste, seja por formação de filmes ou partículas transferidas.

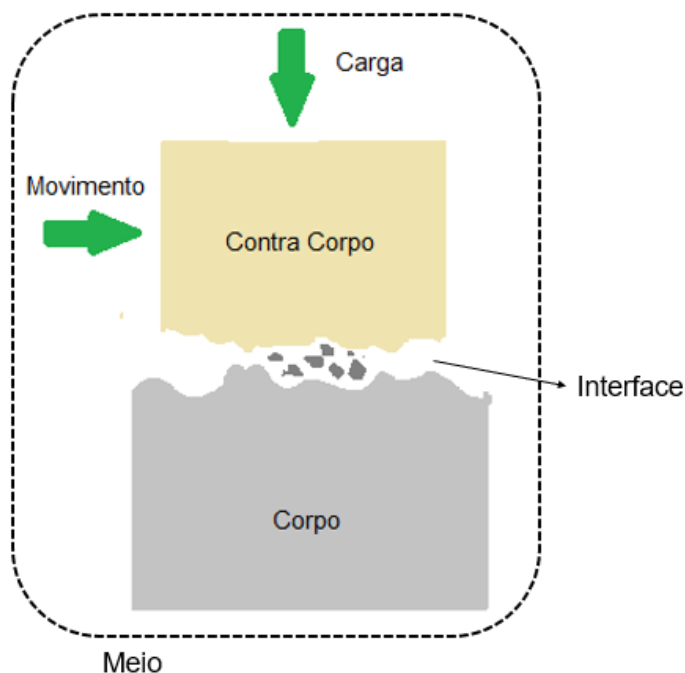


Figura 5 – Componentes de um tribossistema¹.

2.4.2 CONTATO ENTRE SUPERFÍCIES

Quando dois corpos entram em contato, tem-se uma área de contato aparente, essa área é a dimensão geométrica nominal da superfície em contato. Entretanto a área real de contato é formada por asperezas de uma certa distribuição de altura, essas asperezas quando sob contato se deformam elasticamente ou plasticamente. O contato real entre os corpos acontece então entre essas pequenas regiões elevadas da superfície nominal do corpo. E, portanto, a área real do contato é a somatória das áreas individuais das asperezas que se tocam (Figura 6) (STACHOVIÁK; BATCHELOR, 2001). São as asperezas as responsáveis por suportar o carregamento normal e as deformações consequentes, e portanto responsáveis pelas forças de atrito do contato (HUTCHINGS, 1992).

¹ Todas as Figuras e Tabelas sem a devida indicação de fonte são de autoria do autor.

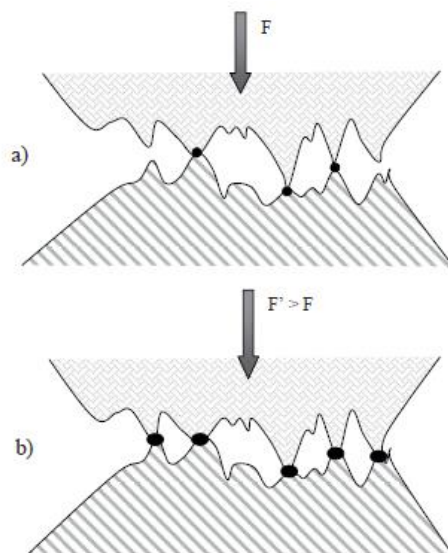


Figura 6 – Duas superfícies em contato sob a) uma carga F e sob b) $F' > F$.
Fonte: Takadoun (2008)

2.4.3 ATRITO

Quando dois corpos sólidos são colocados em contato sob ação de uma força normal e outra força com uma componente paralela à superfície de contato, deslizamento ou escorregamento pode ou não ocorrer, dependendo se a força aplicada pode superar a força de atrito que se opõe ao movimento. Em resumo, atrito pode ser definido como a resistência ao deslizamento relativo entre dois corpos em contato sob uma carga normal (HUTCHINGS, 1992).

O coeficiente de atrito (COF) é definido conforme está expresso pela Equação (1):

$$\mu = F/W \quad (1)$$

em que o F é a força tangencial resistiva que age na direção oposta ao movimento, também chamada de força de atrito e W é a carga normal.

Durante anos o estudo o atrito foi estudado para compreender a interação entre corpos. Desses estudos pode-se concluir que não existe um único modelo que consiga abranger as particularidades que existe na interação entre dois corpos. Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos, porém até os dias atuais, não existe somente um que pode ser utilizado para prever ou calcular o atrito de um tribossistema (FRIEDRICH, 1986), mas a maneira mais

usual de se caracterizar o atrito é a proposta por Bowden e Tabor, 1951, e é dela que se derivam a maioria das leis de atrito. Segundo Bowden e Tabor, 1951 para avaliar o atrito deve-se considerar que a força de atrito resulta de duas variáveis, a força de adesão (F_{adh}) e a força de deformação (F_{def}) (HUTCHINGS, 1992). A força de adesão é força necessária para romper as junções atrativas que são formadas entre dois corpos quando entram em contato, as junções atrativas podem ser de diversos tipos, como ligação metálica, covalente, ligações de van der Waals, entre outras, dependendo do tipo de material do par. A componente força de deformação é a resultante devido ao arraste e deformação das asperezas da superfície mais dura contra o material mais macio (HUTCHINGS, 1992).

Apesar de ser sabido que essas duas componentes não são independentes, para fins de análise, e melhor entendimento dos fenômenos, é recomendado que elas sejam avaliadas em separado (HUTCHINGS, 1992). Então, a força resultante fica decomposta pelos dois termos, essa relação é apresentada na Equação(2).

$$F = F_{adh} + F_{def} \quad (2)$$

2.4.3.1 ATRITO EM POLÍMEROS

O atrito, assim como o desgaste, de polímeros segue conceitos tribológicos semelhantes aos aplicados aos metais, porém, devido às características visco-elásticas e microestruturais dos polímeros, deve-se tomar muito cuidado quando da aplicação dessas teorias. O contato entre polímeros, ou entre polímero e outro material, é predominantemente elástico e é neste aspecto fundamental que os polímeros se diferenciam dos metais (SILVA, 1998).

Assim como nos metais, o atrito entre polímeros, ou polímero-outro material, é atribuído a dois mecanismos principais, o de deformação e o de adesão (LANCASTER, 1990), e são esses mecanismos que serão descritos a seguir.

2.4.3.1.1 ADESÃO

Existem diversas teorias que explicam o mecanismo de adesão em polímeros, mas nenhuma é suficientemente adequada para explicar completamente esse comportamento. Uma das teorias de adesão mais aceitas é a de Bowden e Tabor (1964). Essa teoria relaciona o comportamento do atrito de polímeros com base na simples ligação adesiva dos materiais poliméricos a outra superfície. Por exemplo, se um polímero com superfície lisa desliza sobre uma superfície relativamente rígida e lisa, a contribuição da deformação pode ser negligenciada, e a força de atrito é originada principalmente pela força de adesão. A análise desse comportamento pode ser feita de maneira similar a adesão em metais, com a diferença de que nos metais o contato é predominantemente plástico, enquanto que nos polímeros é elástico.

Quando se inicia um movimento relativo entre os corpos, a adesão ocorre entre os átomos da superfície do polímero que se ligam aos átomos da superfície da contra face, na maioria dos casos a ligação ocorre por forças de van der Waals (STACHOVIK; BATCHELOR, 2001), e o consequente cisalhamento ocorre no polímero, indicando que a ligação interfacial é mais forte do que a ligação coesiva no material polimérico e, após o cisalhamento pode ocorrer a formação de um filme ou partículas de polímero que são deixadas na superfície sólida. Quando existe a formação desse material transferido o tribossistema sofre uma mudança, o contra corpo passa a interagir com material destacado, e essa nova dinâmica é um fator de extrema importância para a tribologia de polímeros (HUTCHINGS, 1992). A Figura 7 demonstra esse mecanismo. O desgaste adesivo será discutido na sequência.

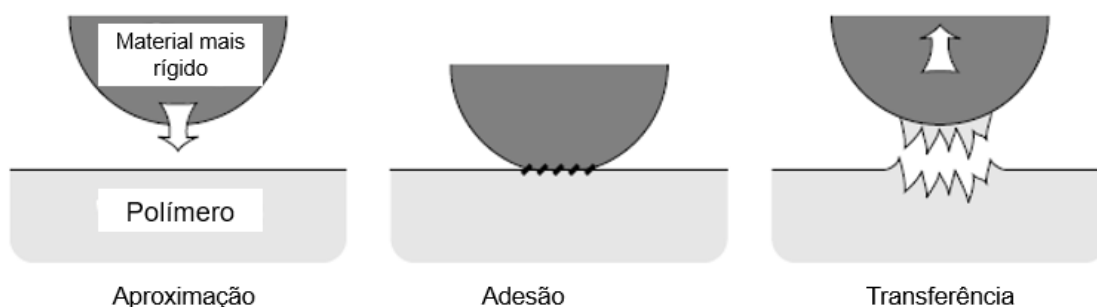


Figura 7 - Mecanismo de adesão
Fonte: Adaptado Takadoun (2008)

A teoria descrita acima é a mais aceita sobre adesão em polímeros, entretanto diversas outras foram desenvolvidas. Podemos citar a teoria mecânica. Nesta teoria, o polímero se interliga em torno de irregularidades ou poros na superfície do material do substrato. É basicamente um tipo de ancoragem mecânica. Esse mecanismo é importante para materiais com alto valor de rugosidade ou materiais porosos. Outro mecanismo para explicar a ligação adesiva de polímeros é a adsorção. As macromoléculas adesivas são adsorvidas na superfície do substrato e mantidas por várias forças de atração. Esse mecanismo A adsorção geralmente ocorre por forças de Van der Waals. Ainda outra teoria é a teoria da difusão. Nesta teoria, as macromoléculas poliméricas se difundem no substrato e eliminam a interface (BUCKLEY, 1981).

Embora em qualquer circunstância particular qualquer um dos mecanismos anteriores possa operar, acredita-se que a teoria de adesão de polímeros, que é baseada no comportamento metal-metal, é provavelmente o mecanismo mais recorrente que ocorra em tribossistemas na configuração polímeros contra polímeros e polímeros e outras superfícies sólidas.

2.4.3.1.2 DEFORMAÇÃO

O atrito devido à deformação pode ser exemplificado utilizando o modelo da esfera rígida lubrificada, para reduzir a componente de adesão entre os materiais, rolando sobre a superfície de um polímero viscoelástico (HUTCHINGS, 1992). A Figura 8 ilustra o caso.

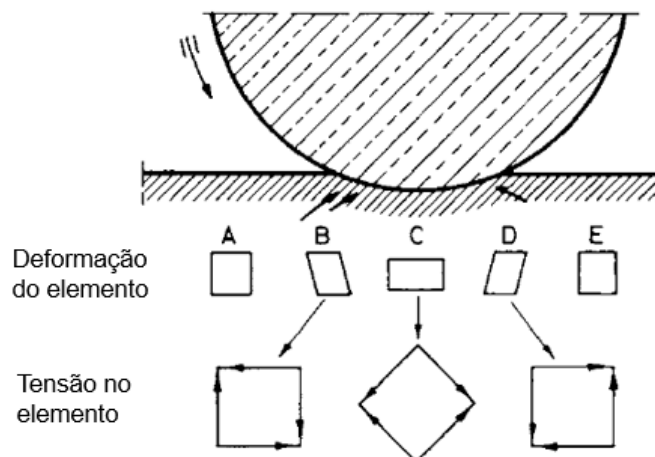


Figura 8 – Deformação dos elementos em um polímero sob uma esfera rolante
Fonte: Adaptado Friedrich (1986)

Conforme a imagem ilustra, à medida que a esfera rola sobre a superfície da esquerda para a direita, na seqüência cíclica ABCDE, cada um dos elementos abaixo da esfera experimenta uma deformação e recuperação progressiva conforme a esfera passa por cada elemento, isso ocorre devido a recuperação elástica do material (FRIEDRICH, 1986).

A força de atrito é parcialmente dissipada, consequência da resistência ao movimento que ocorre abaixo da esfera através das deformações dos elementos, resultado das propriedades viscosas do material (HUTCHINGS, 1992). Em resumo, a força de atrito resultante da parcela da deformação é resultado da resistência do polímero a formação de sulcos pelas asperezas do CC. As asperezas da superfície polimérica que geram o contato real do polímero apresentam deformação elástica, plástica e visco-elástica, dependendo das propriedades do material (MYSHKIN; KOVALEV, 2009).

2.4.4 DESGASTE

O desgaste é um fenômeno geralmente indesejável para componentes mecânicos, por definição ele é a perda progressiva de material de um corpo, que ocorre como resultado do efeito do contato mecânico por deslizamento, rolamento ou impacto. Na maioria dos casos, o desgaste ocorre através de interações superficiais nas asperezas.

Fenômenos de desgaste em materiais poliméricos são comparáveis de maneira significativa com os fenômenos de superfície que ocorrem quando os metais sofrem desgaste. (BELY et al., 1982). O desgaste, assim como o atrito, não é uma propriedade do material, é sim uma resposta do sistema tribológico, por isso, o estudo das condições operacionais também é de extrema importância, pois esses afetam diretamente os mecanismos de desgaste da interface.

Segundo algumas estimativas, dois terços de todo o desgaste encontrado em situações industriais ocorrem devido a mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo. (BHUSHAN, 2013)

2.5 MECANISMOS DE DESGASTE EM POLÍMEROS

Os polímeros geralmente exibem baixo atrito em comparação aos pares de metal e cerâmica, seus valores de atrito variam geralmente entre 0,1 e 0,5, e apresentam desgaste moderado (HUTCHINGS, 1992). Os polímeros possuem alta tolerância a partículas abrasivas, resiliência, baixo custo e fácil disponibilidade. Polímeros são geralmente insensíveis a ambientes corrosivos, ao contrário dos metais, mas reagem com muitos fluidos; eles incham com a degradação em propriedades mecânicas. Eles também têm forte dependência de parâmetros de ensaio, principalmente carga e velocidade.

O desgaste pode ser classificado de diversas maneiras, mas ele é geralmente classificado em adesivo, abrasivo, por fadiga, erosivo, por cavitação, químico ou corrosivo e induzido por arco elétrico (STACHOVIÁK; BATCHELOR, 2001). Os mecanismos de desgaste dominantes em polímeros são adesivo, abrasivo e fadiga e são estes que serão discutidos na sequência.

Em polímeros o desgaste geralmente ocorre primeiro pela transferência de polímero para o contra corpo seguido da remoção de partículas. De maneira simplificada pode-se dizer que quando o contra corpo do par tribológico tiver uma superfície lisa e mais dura que a do polímero, o desgaste ocorre principalmente por aderência entre as superfícies em contato. (HUTCHINGS, 1992). Se o contato for com uma superfície relativamente áspera ou rugosa o desgaste tende a ocorrer por abrasão. Já o desgaste por fadiga ocorre

preferencialmente em materiais poliméricos com menores valores de módulo de elasticidade (BHUSHAN, 2013).

2.5.1 ADESIVO

O desgaste adesivo é resultado do cisalhamento das junções formadas durante o contato. Este modo de desgaste envolve a formação das junções adesivas, seu crescimento e por fim sua ruptura. (SINHA; BRISCOE, 2009)

O desgaste por adesão envolve as camadas mais superficiais do polímero e ocorre quando o contra corpo é liso e mais duro que o corpo. O processo de desgaste por adesão se inicia com as junções adesivas entre as asperezas do par tribológico. Na junção adesiva o movimento das moléculas do polímero com a superfície do CC interagem e a interação da superfície com o polímero formam regiões de adesão, que pode ser causada por diferentes forças, tipicamente van der Waals e pontes de hidrogênio para polímeros. Se a junção criada entre o polímero e o contra corpo for mais forte que as ligações coesivas do polímero, ocorre uma falha no interior do material polimérico deixando fragmentos/camadas transferidas que com a continuidade do movimento relativo entre os corpos eventualmente se desprendem (HUTCHINGS, 1992). Esse mecanismo está exemplificado na Figura 9. Caso contrário, a fratura ocorre na interface. Porém, de acordo com o fenômeno bem aceito em polímeros, as forças superficiais e as forças que atuam entre as cadeias poliméricas são quase iguais e a fratura ocorre com frequência no interior dos polímeros (MYSHKIN; KOVALEV, 2009).

As junções quebradas sob a força tangencial aplicada resultam na força de atrito. A formação e ruptura das junções governam o componente de aderência do atrito (MYSHKIN; KOVALEV, 2009).

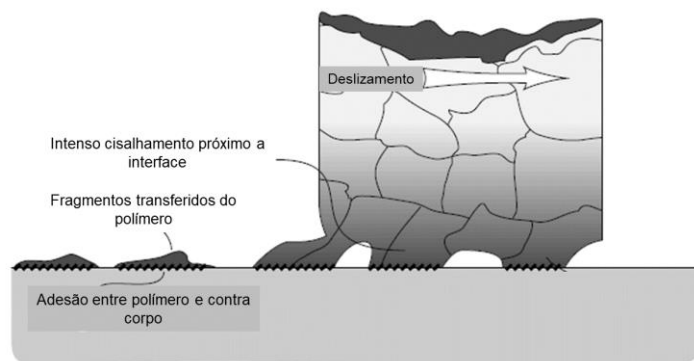


Figura 9 – Mecanismo de desgaste por adesão
Fonte: Stachoviak e Batchelor (2001).

Em geral, as junções interfaciais são influenciadas pela natureza das superfícies, bem como pela química da superfície e as tensões nas camadas superficiais.

Os fragmentos resultantes do desgaste por adesão aderem ao CC por forças eletrostáticas e de van der Waals formando fragmentos ou tribofilme, esse último geralmente contribui para valores de atrito e desgaste menor.

Existem materiais que quando desgastados por adesão tem um comportamento de formação de tribofilme, diferentemente da quebra de ligações e formação de fragmentos, esses materiais, como por exemplo podemos citar o PTFE, despreendem suas camadas mais externas e formam um filme que pode contribuir para redução do atrito. Pode-se citar como exemplo desses dois tipos de formação de filme Samyn (2016) que estudou um compósito de poliéster insaturado reforçado com fibra de poliéster e pó de PTFE em deslizamento *reciprocating* na configuração de ensaio cilindro sobre plano. Observou-se que houve a formação de um filme de PTFE junto com fragmentos do poliéster, além da presença do tecido de poliéster no produto do desgaste. Concluiu-se, com auxílio das micrografias, que os fragmentos de poliéster contribuíram para desgaste por abrasão, mas com continuidade do movimento o ensaio atingiu o regime *steady state* e os fragmentos, junto com o PTFE, foram compactados formando um filme que protegeu a superfície do compósito e resultou em redução de atrito.

Outro estudo que relaciona o mecanismo de desgaste adesivo com formação de filme transferido com polímeros é de LAUX *et al.* (2016). Nesse estudo foi avaliado o comportamento do PEEK deslizando contra aço e safira,

os dois contra corpos com o mesmo acabamento. Pode-se perceber a formação de uma interface adesiva entre o PEEK e ambos os contra corpos. Entretanto, foi observado, após ensaio de desgaste, que na superfície de aço havia maior quantidade de fragmentos aderidos. O PEEK não tem como característica a formação de tribofilme como o PTFE, e provavelmente se deve a essa característica, e a grande quantidade de fragmentos aderido no contra corpo, o resultado de atrito mais elevado para o aço.

2.5.2 ABRASIVO

Outro mecanismo de desgaste observado em polímeros e compósitos é o mecanismo de desgaste por abrasão. Esse mecanismo ocorre como resultado do contato direto entre as superfícies, em que uma protuberância em contato com o polímero causa uma deformação plástica na superfície do corpo. A deformação plástica pode ser causada por uma aspereza do contra corpo, ou uma partícula desprendida do desgaste, mais dura que o corpo (FRIEDRICH, 1986). Dessa forma o desgaste abrasivo pode ser classificado em desgaste abrasivo por dois corpos ou três corpos. A Figura 10 ilustra essas duas classificações.

No desgaste abrasivo de dois corpos (Figura 10a)), a partícula ou penetrador é o contra corpo, e este desliza pelo corpo, devido a isso, marcas características deste fenômeno são riscos formados na superfície desgastada. Assim, esse tipo de desgaste também pode ser denominado desgaste abrasivo por riscamento. Já o desgaste abrasivo a três corpos (Figura 10b)) e caracterizado pela presença de uma partícula livre, entre o corpo e contra corpo. Essa partícula pode ser produto do desgaste ou até estar presente no meio intersticial do tribossistema (HUTCHINGS, 1992).

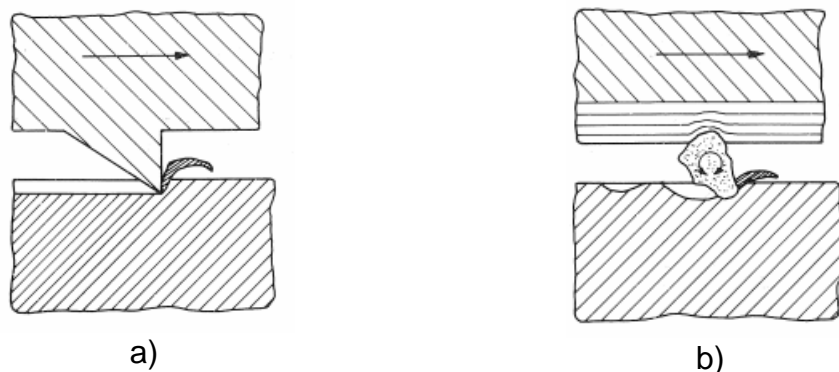


Figura 10 - Mecanismo abrasivo de a) dois e b) três corpos

Os mecanismos de desgaste abrasivo podem ocorrer por deformação plástica e/ou por uma fratura frágil (Figura 11). Em geral esses dois mecanismos ocorrem em conjunto, mesmo o material sendo caracterizado como frágil (HUTCHINGS, 1992). No caso da deformação plástica durante a abrasão a remoção do material pode ocorrer por diversas maneiras, entre elas o microsulcamento ou microcorte são as mais observadas.

No corte um grão afiado ou aspereza dura corta a superfície mais macia. Nesse modo o material que é cortado é removido, e esse material removido é o produto do desgaste.

No microsulcamento um material é desgastado por uma partícula abrasiva que pelo movimento tangencial é arrastada pela superfície, formando um sulco (HUTCHINGS, 1992). No microsulcamento o resultado principal do desgaste não é a remoção de material, e sim o deslocamento dele para as bordas e frente do sulco (SINHA; BRISCOE, 2009). Neste caso, os detritos são o resultado da fadiga do corpo. (STACHOVIK; BATCHELOR, 2001). A principal diferença do microcorte para o microsulcamento é que no microcorte há a remoção de material pela parte frontal da partícula abrasiva ou penetrador, no microsulcamento o material se desloca.

Ainda em relação a deformação plástica podemos citar a morfologia da impressão da deformação, pode-se citar como relevantes para este trabalho o *pile-up*, que é a movimentação de material para as bordas do risco, sem remoção de material, e a formação de proa, que é o acúmulo de material que ocorre na frente do penetrador ou partícula abrasiva, e ao fim do ensaio o material se deposita no fim do risco (HUTCHINGS, 1992).

Quando o material desgastado é frágil, pode ocorrer fratura da superfície desgastada. Esse caso geralmente ocorre com materiais com baixa tenacidade à fratura. No microlascamento há formação de rachaduras na zona desgastada (BHUSHAN, 2013) e os detritos de desgaste são o resultado da convergência das trincas. (STACHOVIAK; BATCHELOR, 2001).

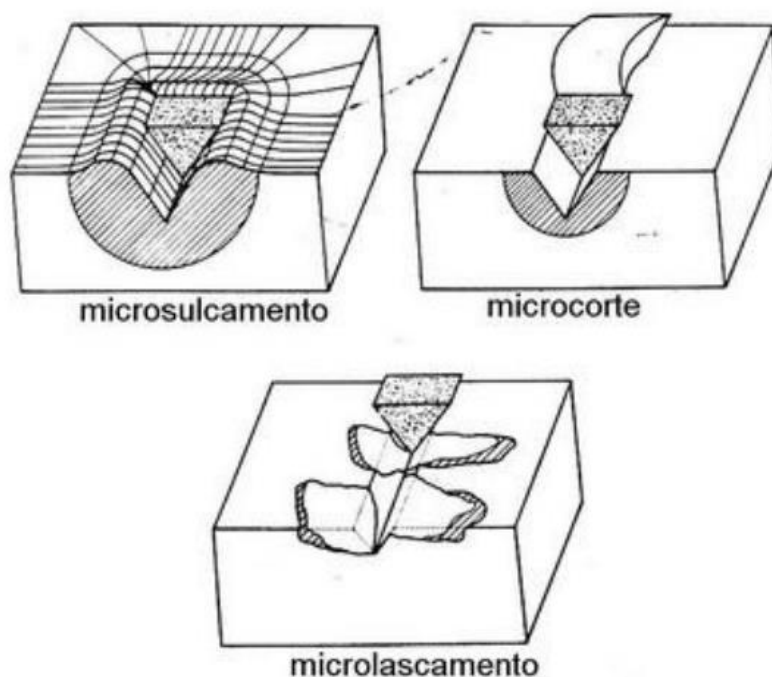


Figura 11 - Mecanismos de desgaste abrasivo.
Fonte: Adaptado Zum (1987).

Em muitos casos, o mecanismo de desgaste no início é adesivo, o que gera partículas de desgaste presas na interface, resultando em um desgaste abrasivo de três corpos. (BHUSHAN, 2013)

Abrasão é um fenômeno comum de ser observado em estudos sobre tribologia de polímeros. Pode-se citar o trabalho de Zalaznik *et al.*, (2016) que estudaram compósitos com matriz de PEEK com dissulfeto de molibdênio e dissulfeto de tungstênio, variando tamanho e concentração de partícula. Os autores analisaram o efeito das em compósitos de PEEK em relação ao comportamento tribológico em deslizamento a seco contra o aço inoxidável. Os resultados mostraram que todas as partículas, independentemente de sua composição e tamanho, reduzem o atrito. E que o desgaste foi uma combinação de adesão e abrasão, esses dois mecanismos combinados foram responsáveis pela remoção de material da superfície do polímero e formação de um filme

aderido no contra corpo. Além disso, o filme aderido atuou como partícula abrasiva, causando marcas de abrasão no compósito. A intensidade da abrasão e adesão foram relacionadas às taxas de desgaste e à dureza. As superfícies desgastadas com valores maiores de dureza e baixas taxas de desgaste tinham muito material aderido, cobrindo as marcas devido à abrasão, evitando assim a formação das novas marcas. Por outro lado, as altas taxas de desgaste eram geralmente acompanhadas por grandes áreas de material removido e por numerosas e largas marcas de abrasão, mas muito pouco material aderido.

2.5.2.1 ENSAIO DE RISCAMENTO

O ensaio de riscamento é um processo físico durante o qual um penetrador, geralmente de diamante, é pressionado arrastado sobre a superfície. Durante esse processo a força normal pode ser mantida constante ou aumentada progressivamente, dependendo da finalidade do teste. A Figura 12 representa um esquemático desse ensaio.

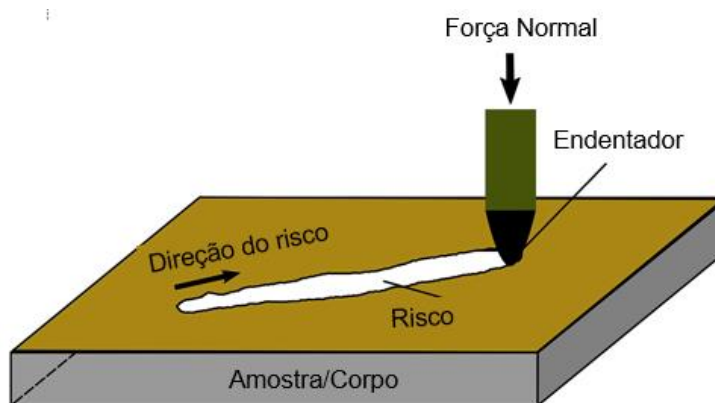


Figura 12 - Diagrama esquemático do ensaio de riscamento.
Fonte: (GHASEMI *et al.*, 2019)

Esse ensaio pode ser utilizado com várias finalidades, pode ser utilizado para determinar a adesão de revestimentos, medir dureza ao risco, avaliar mecanismos de deformação e remoção do material e avaliar a resistência a abrasão de materiais.

O riscamento é muito utilizado para compreender a capacidade de resistência á abrasão, mesmo considerando que este é um ensaio de evento

único. O riscamento é uma das solicitações mais significativas que um material polimérico pode sofrer (IQBAL et al., 2011). O riscamento também é definido como um tipo de abrasão com movimento relativo entre dois corpos, sendo que um deles é muito mais duro que o outro. Esse tipo de ensaio resulta em um processo muito complexo, que se torna ainda mais imprevisível quando se trata de polímeros e seus compósitos. Variáveis importantes que podem alterar a resposta de danos dos compósitos poliméricos durante o risco são a velocidade, a carga normal, a temperatura e efeitos térmicos, condição de lubrificação e o tipo do penetrador (SINHA; LIM, 2006).

Apesar de não representar uma situação real de trabalho e não descrever um mecanismo, o ensaio de riscamento pode ser utilizado para determinar resistência do corpo, tendo como vantagem a facilidade de execução e repetibilidade desse ensaio

2.5.2.1.1 PARÂMETRO f_{AB}

Para ensaios de abrasão, como o riscamento, existe um modelo, elaborado por ZUM GAHR (1987) chamado de fator f_{ab} . Esse coeficiente expressa a relação entre a área do material deslocado para as bordas do risco e a área do risco formado. O f_{ab} , apresentado na Equação 3, pode ser utilizado para avaliar a resistência à abrasão.

$$f_{ab} = \frac{A_v - (A_1 + A_2)}{A_v} \quad (3)$$

Em que:

A_v = área do risco formado

$A_1 + A_2$ = área do material deslocado para as bordas do risco

A Figura 13 apresenta uma imagem ilustrativa do perfil transversal de um risco para o cálculo do coeficiente f_{ab} .

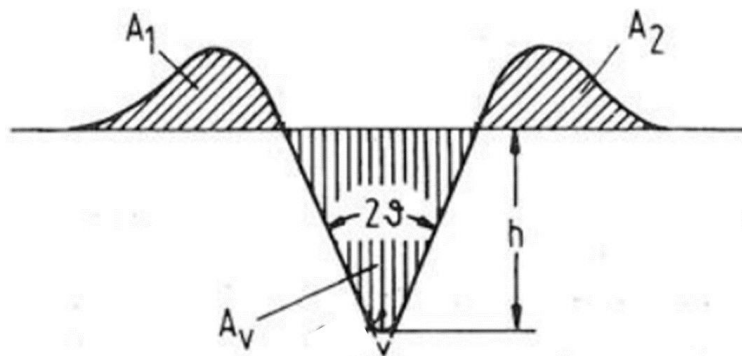


Figura 13 - Esquemático para cálculo do f_{ab} do perfil transversal de um sulco.
Fonte: ZUM GAHR, 1987.

O parâmetro f_{ab} pode ser relacionado com micromecanismos de desgaste. Para $f_{ab} = 0$, diz-se que ocorreu microsulcamento puro. Para $f_{ab} = 1$, o mecanismo operante é microcorte puro, quando o valor está entre 0 e 1, há a presença dos dois mecanismos. Enquanto que, valores de $f_{ab} > 1$ está relacionado a ensaios com materiais frágeis, com a predominância do mecanismo de microtrincamento.

2.6 CARACTERÍSTICAS DO CONTRA CORPO QUE PODEM INFLUENCIAR O ATRITO E DESGASTE

Em um par tribológico o contra corpo tem um papel de grande influência no desgaste, principalmente de polímeros. Os parâmetros principais a serem avaliados no contra corpo é a dureza e rugosidade.

Para o parâmetro de dureza é usualmente aceito que o contra corpo deve ser muito mais duro do que o polímero, isso se deve ao fato de que o CC deve ser duro o suficiente para que a abrasão por contaminantes dispersos, não afete o contra corpo, e conseqüentemente os mecanismos de desgaste (STACHOVIK; BATCHELOR, 2001).

A rugosidade do contra corpo tem uma influência mais complexa no desgaste do polímero. A rugosidade do CC é provavelmente um dos fatores dominantes sobre o mecanismo desgaste em polímeros e compósitos (LAUX; SCHWARTZ, 2013). Embora seja usual que a rugosidade recomendada para o CC seja o mais baixo possível, para reduzir efeitos de abrasão do polímero, existem estudos que mostram que para certos materiais poliméricos existe uma

rugosidade ideal, que varia de acordo com o material. A rugosidade pode afetar os mecanismos de desgaste, uma vez que, para uma superfície muito lisa pode não ocorrer adesão na interface do polímero, por exemplo ou uma superfície com alta rugosidade pode provocar um desgaste excessivo para o corpo (STACHOVIK; BATCHELOR, 2001). Uma superfície com uma rugosidade dita ideal pode formar um filme protetor estável sobre as asperezas reduzindo desgaste (FRIEDRICH, 1986).

Entretanto, apesar de existirem recomendações, não existe uma correlação entre as propriedades do CC e atrito/desgaste que pode ser obtida para tribossistemas, principalmente quando se trata de deslizamento contra material polimérico ou compósitos. Existem diversos estudos que avaliaram a relação de atrito e desgaste com as propriedades do CC, podemos citar Giltrow e Lancaster (1970), que avaliaram o papel do contra corpo em ensaios contra diversos compósitos com matriz de resinas diversas e dois tipos de fibras de carbono. Eles puderam observar que o fator que mais influenciou no comportamento tribológico dos ensaios foi o tipo da fibra utilizada e do tipo de CC (combinação das propriedades de dureza, reatividade química e rugosidade superficial). A orientação da fibra, a resina da matriz e a presença de terceiros componentes foram de pouca importância para esse estudo.

Para compósitos com o primeiro tipo de fibra de carbono, o tipo do CC era praticamente irrelevante, enquanto que para os compósitos com a segunda fibra de carbono, o COF teve uma forte dependência com o CC. Entretanto, o comportamento tribológico de compósitos com a fibra tipo 1 teve grande dependência da dureza do CC, enquanto os do tipo dois não apresentaram a mesma relação.

Apesar de existirem comportamentos esperados para a variação de alguns parâmetros é importante ressaltar que, não existe um modelo ou relação que contemple o comportamento tribológico complexo dos polímeros e compósitos com os parâmetros de ensaio.

2.7 PARÂMETROS DE ENSAIO E MORFOLÓGICOS DO CORPO QUE PODEM INFLUENCIAR O ATRITO E DESGASTE

Nessa seção será apresentado os principais parâmetros que podem influenciar o atrito e desgaste em polímeros. A relação do atrito expressa na Equação (1) em que a força é diretamente proporcional a carga é válida somente para alguns poucos pares de materiais. Para a maioria dos materiais existe uma dependência de diversos outros fatores como temperatura, umidade, velocidade de deslizamento, área real entre outros, e são esses parâmetros que serão apresentados a seguir.

Tão importante como as características do CC, os parâmetros de ensaio e morfológicos do polímero são de vital importância para a compreensão e análise de um sistema tribológico. As condições operacionais que usualmente são estudadas para atrito em polímeros são carga normal, velocidade do deslizamento e temperatura. Condições essas que, por vezes, estudadas de maneira isoladas, não são independentes, por exemplo, dependendo da carga de contato e da velocidade, a temperatura de contato pode variar consideravelmente, alterando o modo de atrito e mecanismos de desgaste. (SINHA; BRISCOE, 2009). Por isso, a escolha cuidadosa dos parâmetros de ensaio é uma das etapas mais importantes em um estudo tribológico experimental.

Quando se investiga o atrito em polímeros, é importante também levar em conta suas características e propriedades específicas (BELY *et al.*, 1982), como estrutura molecular, energia superficial, rugosidade e cristalinidade.

2.7.1 VELOCIDADE DE DESLIZAMENTO

Teoricamente, em polímeros, a força de atrito não tem uma relação direta de dependência com a velocidade de deslizamento (FRIEDRICH, 2018). No entanto, essa afirmação só é verdadeira se a temperatura dentro da área de contato não apresentar variações significativas. Por isso, diferenciar a velocidade dos efeitos de temperatura é uma das principais dificuldades quando se avalia esse parâmetro (BELY *et al.*, 1982).

A complexidade da relação do atrito e desgaste com a velocidade do ensaio se deve as propriedades visco-elásticas desse tipo de material, e essas dependem fortemente da temperatura do contato. Em ensaios em que a temperatura do polímero se aproxima da temperatura de transição vítrea, observa-se uma forte dependência do atrito com a velocidade (SINHA; BRISCOE, 2009). Em altas temperaturas de contato também pode ocorrer a fusão da interface, resultando em altas taxas de desgaste por fusão (STACHOVIK; BATCHELOR, 2001). Acredita-se que para minimizar os efeitos da mudança de temperatura, velocidades inferiores a 0,1 m/s devem ser utilizadas (BLAU, 2009).

2.7.2 FORÇA NORMAL

Para grande parte dos pares tribológicos, a força de atrito é proporcional à carga normal, portanto é esperado que o coeficiente de atrito aumente com o aumento da carga. Esse comportamento é frequentemente explicado pela deformação plástica da área de contato e as propriedades visco-elásticas dos materiais poliméricos determinam a relação entre as deformações impostas e, conseqüentemente, a relação entre a área de contato real e o tempo. Entretanto, assim como para a velocidade de deslizamento, existe uma dependência complexa do atrito com a carga quando se trata de polímeros. Isso se deve a inúmeros fatores, mas principalmente devido as variações nas propriedades de relaxamento e atividade físico-química das macromoléculas (SINHA; BRISCOE, 2009). Também devemos ter em mente que a carga pode variar a temperatura das transições visco-elásticas em polímeros e, portanto, o mecanismo de atrito. Contudo, podemos citar dois comportamentos esperados em materiais poliméricos: a redução do atrito à medida que a carga aumenta em temperatura constante e um aumento no coeficiente de atrito à medida que a temperatura aumenta devido a uma carga constante. (BELY *et al.*, 1982).

Também deve-se mencionar que a carga tem um papel na componente deformação e na avaliação de um sistema tribológico. Durante o movimento de duas superfícies em contato irá ocorrer um processo de deformação, que pode ser plástico ou elástico, onde a definição do tipo de deformação está diretamente

ligada à carga aplicada no contato e a dureza dos materiais (STACHOVIÁK *et al.*, 2001).

Deve-se compreender que existe uma complexa relação entre os parâmetros de ensaio com o atrito e desgaste, e diversos pesquisadores debruçam seus esforços para analisar essa situação. Pode-se citar Laux e Schwartz (2013) que estudaram PEEK de diferentes fornecedores e avaliaram o comportamento do desgaste e formação de tribofilme em função das condições de deslizamento e carga normal em ensaios tipo pino sobre disco. Os ensaios foram realizados com quatro tipos de materiais de dois fornecedores diferentes. A diferença entre o material de cada fornecedor era o densidade. Os ensaios tribológicos foram realizados em dois níveis de carga, 60N (Figura 14a)) e 125N (Figura 14b))

Com o aumento da carga normal os autores puderam concluir que houve um aumento na taxa de desgaste e para os materiais com baixo peso molecular, de diferentes fornecedores, o impacto do PV foi ainda mais significativo, principalmente para o fornecedor 1. A Figura 14 apresenta esses resultados. Para os materiais de alto peso molecular a taxa de desgaste foi equivalente para os dois níveis de ensaio, entretanto, essa proporcionalidade não foi mantida para os materiais com baixo peso molecular. Isso demonstra a complexa relação, principalmente entre polímeros, das propriedades dos materiais com seu comportamento tribológicos. Os autores acreditam que uma possível explicação para a não equivalência de comportamento dos materiais pode estar relacionado com a cristalinidade, que tem o efeito de conferir resistência ao desgaste, e varia com a temperatura do contato (LAUX; SCHWARTZ, 2013).

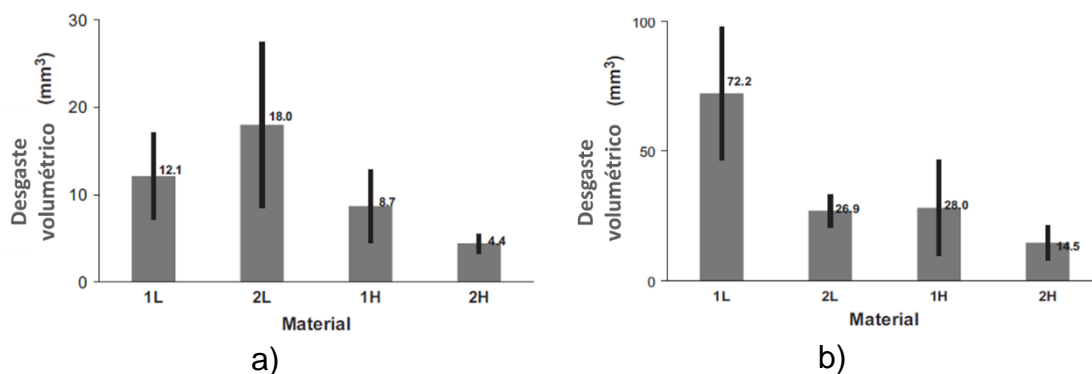


Figura 14 - Resultados do desgaste para os 4 tipos de PEEK para a carga de a)60 N e PV 1,8MPa e b) 125 N e PV 3,9MPa

*** Neste artigo, os graus de alto peso molecular são referidos como "1H" e "2H" e os de baixo peso molecular como "1L" e "2L"**

Fonte: (LAUX; SCHWARTZ, 2013)

2.7.3 TEMPERATURA

Estima-se que a maior parte da energia, aproximadamente 90%, produzida pelo contato de atrito é transformada em calor, e uma porção da energia remanescente é utilizada para deformar o material enquanto ele é desgastado (BLAU, 2009).

Como já mencionado anteriormente, a temperatura tem uma forte dependência da velocidade. Contudo assim como os outros fatores, a temperatura tem uma relação complexa com atrito e desgaste de um material polimérico. Além da velocidade e carga, ela também depende da configuração de deslizamento, características de transferência de calor (ABDELBAR, 2014), tempo e das propriedades visco-elásticas dos materiais.

A temperatura também tem uma forte relação com a condição de severidade PV, para uma determinada condição PV, existe um aumento gradativo inicial e um equilíbrio de temperatura após um certo tempo. Entretanto se a condição PV exceder um valor crítico, ocorrerá um aumento da temperatura, podendo causar a fusão, queima ou degradação da superfície. Os valores de PV e temperatura a que esses fenômenos ocorrem é definida como PV limite e temperatura limite. A Figura 15 representa esse fenômeno.

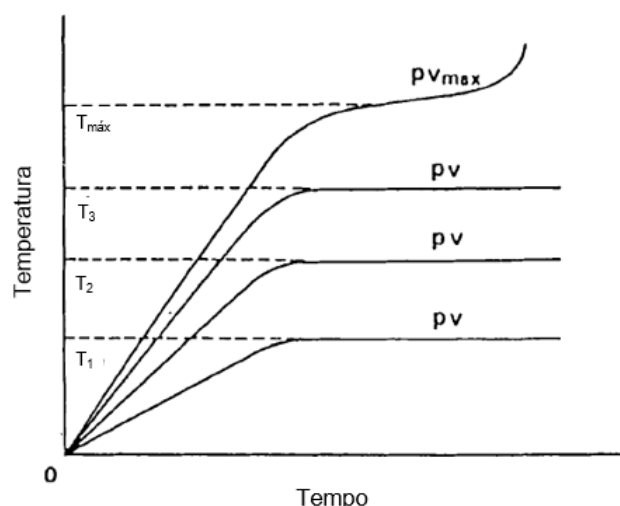


Figura 15 - Relação entre temperatura e tempo para diferentes valores de PV
Fonte: Adaptado de Yamaguchi (1990).

Outro comportamento observado em polímeros, é que com o aumento de temperatura pode causar o amolecimento da superfície, aumentando conseqüentemente a área de contato resultando em uma adesão mais forte (BHUSHAN, 2013).

Devido a interdependência de processos que regem o comportamento tribológico dos materiais com a temperatura não é incomum observar o comportamento irregular do atrito e dos mecanismos de desgaste como uma função da temperatura (BLAU, 2009).

2.7.4 ENERGIA SUPERFICIAL

A energia superficial é uma propriedade ainda pouco investigada para polímeros. Existem diversos estudos relacionando a energia superficial ao modo de desgaste de alguns polímeros, como é o caso do PTFE. Isso ocorre, pois, esse material apresenta um modo único de desgaste e formação de tribofilme. Entretanto, para a maioria dos materiais poliméricos existem poucos estudos aprofundados sobre a energia superficial. As propriedades físicas dos polímeros têm um efeito marcante no seu comportamento de desgaste e atrito. A adesão, por exemplo, é governada pela composição química e pela energia interfacial do tribossistema polimérico. Materiais, incluindo polímeros, com alta energia superficial exibem maior coeficiente de atrito (BHUSHAN, 2013). Um material de baixa energia superficial tende a se transferir para o de alta energia superficial

(ABDELBARY, 2014). Além disso, quando a superfície tem alta energia superficial existe uma tendência de as partículas de desgaste aderirem a superfície, podendo reduzir desgaste por formação de tribofilme.

2.7.5 ACABAMENTO SUPERFICIAL

O acabamento superficial do corpo pode influenciar na taxa de desgaste do material, não só pelo seu perfil, mas também pela distribuição da altura das asperezas. A profundidade de penetração das asperezas, o ângulo de cisalhamento (STACHOVIK; BATCHELOR, 2001), e a anisotropia da rugosidade tem influência significativa no desgaste e atrito (BHUSHAN, 2013).

Para superfícies poliméricas com alto grau de acabamento superficial a rugosidade tem grande influência nos danos causados pelo atrito devido a adesão. A rugosidade deve ser suficiente para que o produto do desgaste fique aderido, e as asperezas passem a sofrer deformação (STACHOVIK; BATCHELOR, 2001).

Também deve-se levar em consideração que durante o deslizamento o acabamento superficial do par geralmente sofre variações principalmente no período inicial é após um período de tempo ela se estabiliza, nesse processo a rugosidade do corpo é modificada devido à transferência de partículas de desgaste (MYSHKIN; KOVALEV, 2009)

2.7.6 MICROESTRUTURA POLIMÉRICA

A microestrutura polimérica engloba sua estrutura molecular, orientação e cristalinidade. As propriedades mecânicas e tribológicas dos polímeros geralmente dependem de seus arranjos moleculares, ou seja, sua morfologia cristalina e sua orientação molecular, estando estas intimamente relacionadas.

No atrito por adesão, por exemplo a estrutura molecular tem um papel fundamental nesse fenômeno. Durante o contato ocorrem interações atômicas e moleculares entre as superfícies e essas são responsáveis pela componente adesão. Para ilustrar tem-se o exemplo do polietileno deslizando contra o aço, a Figura 16 mostra duas cadeias, A e B, do polietileno em contato com o aço. O

contato entre a cadeia mais superficial e o aço gera uma interação a nível molecular, e essa interação é considerada responsável pelo componente de adesão da força de atrito (ELEICHE; AMIN, 1986). Para esse exemplo o deslizamento ocorre entre as cadeias A e B, porque a resistência ao cisalhamento entre as junções das moléculas do polietileno com a superfície de aço é maior do que as ligações intermoleculares do polímero. A resistência ao movimento entre as moléculas A e B é, portanto, equivalente à energia de ligação molecular entre elas (YAMAGUCHI, 1990).

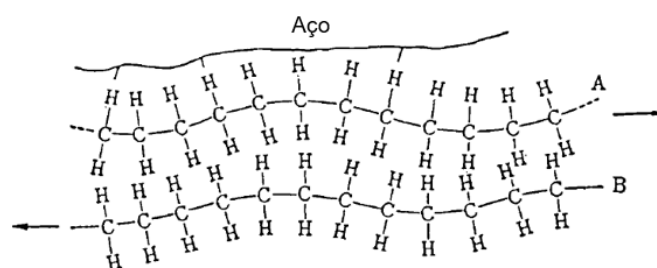


Figura 16 – Modelo de deslizamento entre polietileno e aço.
Fonte: Adaptado Yamaguchi (1990).

Quando se trata de interações a nível molecular também se deve levar em conta que as forças de adesão operam não apenas nos pontos de contato efetivo, mas também em regiões adjacentes onde não há contato direto. A adesão fora do contato é resultado das forças de van der Waals, e o resultado dessa força adicional, é que a área de contato para pequenas cargas é sempre maior do que a área prevista (BELY *et al.*, 1982). Nessa situação foi ilustrado somente o mecanismo de adesão, mas praticamente todas as teorias de atrito modernas de uma forma ou de outra são consideradas interações moleculares.

Em relação ao tipo de cadeia, os polímeros podem ser de cadeias lineares, ramificados ou reticulados, e para cada tipo de cadeia existe uma propriedade específica. As cadeias ramificadas, dificultam a aproximação das cadeias poliméricas, portanto diminuem as interações moleculares, gerando um empacotamento molecular menos denso, enquanto que as lineares possuem suas cadeias densamente empacotadas. Em relação a estrutura, quando essas são ramificadas a presença das ramificações diminuem a interação dessas com

a cadeia principal, e quanto menor a força de interação menor é a energia necessária para quebra-las.

Os polímeros reticulados, devido às ligações cruzadas entre moléculas, limitam o deslizamento das cadeias, aumentando assim, a resistência mecânica e tornando o polímero insolúvel e infusível (MANO; MENDES, 2004). Deve-se destacar que polímeros com cadeias lineares e ramificadas são geralmente polímeros termoplásticos e esses têm um comportamento diferente dos termorrígidos. Termoplásticos geralmente são mais macios e tem características térmicas únicas, além disso termoplásticos são em grande maioria materiais semicristalinos ou cristalinos, enquanto que os termorrígidos são em sua maioria amorfos ou semicristalinos porque as ligações cruzadas impedem que as cadeias poliméricas se reorganizem e se alinharem em uma estrutura cristalina (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

A cristalinidade é outra característica que se deve avaliar em polímeros. O aumento da cristalinidade tem relação direta no desenvolvimento das forças intermoleculares. A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros depende do seu grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência a abrasão, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura (CANEVAROLO, 2006)

A cristalinidade do polímero é o modo como o empacotamento de cadeias moleculares se organizam para produzir um arranjo atômico ordenado (CANEVAROLO, 2006). À medida que as cadeias moleculares simétricas se aproximam umas das outras, começam a aparecer áreas de empacotamento denso, formando regiões localizadas cristalinas. Uma área cristalizada é mais rígida e possui maior resistência à tração. Um polímero não cristalino por outro lado é mais flexível e tem maior resistência ao impacto.

São observados materiais poliméricos em todas as condições de cristalinidade, mas na maioria dos casos a estrutura é semicristalina, tendo regiões cristalinas dispersas no material amorfo remanescente (MANO; MENDES, 2004). Quanto maior a cristalinidade maior a densidade e peso

molecular porque as cadeias são mais intimamente empacotadas para a estrutura cristalina (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

A cristalinidade influencia as propriedades mecânicas dos polímeros. Polímeros cristalinos exibem maior resistência mecânica do que os polímeros amorfos. Além disso a adesão do polímero cristalino é menor que a adesão do polímero amorfo.

NUNEZ *et al.*, (2018) concluiu que o aumento da cristalinidade do PEEK melhora suas propriedades mecânicas e aumenta sua rigidez, resultando em um melhor comportamento de desgaste. O PEEK cristalino se apresenta como uma estrutura ordenada o que resulta numa maior dureza e densidade quando comparado com as cadeias do material amorfo, que são desordenadas limitando seu escorregamento e movimento.

Ainda existem poucos estudos que analisaram a estrutura molecular do material e a relação com o comportamento tribológico. O PTFE é um dos poucos materiais com diversos estudos sobre sua estrutura molecular. Devido a sua propriedade de redução de atrito e característica única de formação de filme, esse material tem sido amplamente estudado, pois essas características estão diretamente ligadas à sua estrutura molecular. O desgaste do PTFE está associado com a quebra das ligações intermoleculares unidas por ligações fracas de van der Waals e ao cisalhamento interplanar que quando em deslizamento contra uma superfície mais dura sofre uma reorientação molecular na direção do deslizamento (ZHANG, 1998). Também foi observado que para o PTFE existe uma forte influência da orientação molecular com o atrito. Observou-se experimentalmente que o atrito era aproximadamente 30% maior ao deslizar pelas cadeias moleculares do que ao deslizar ao longo delas. Além disso, a resistência ao cisalhamento do PTFE foi 45% maior quando o cisalhamento ocorreu através das cadeias moleculares do que quando ocorreu ao longo delas (ELEICHE; AMIN, 1986).

2.8 ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE PRESSÃO NO CONTATO DO PAR TRIBOLÓGICO – CÁLCULO DA CONDIÇÃO PV

A condição PV é um parâmetro que descreve a severidade do contato, quanto maior esse valor mais severo será condição do contato. Geralmente obtida experimentalmente, a condição PV representa o produto da pressão normal e da velocidade, e este parâmetro é comumente descrito como o valor limitante de um ensaio, acima do qual a taxa de desgaste aumenta rapidamente, ou PV máximo como o valor máximo para uma taxa de desgaste específica (LANCASTER, 1971). O parâmetro PV pode ser útil para caracterizar transições em atrito, temperatura e desgaste (SINHA; BRISCOE, 2009). Dependendo das condições de deslizamento, o parâmetro PV define situações de sobrecarga e explica as transições em mecanismos de deslizamento de polímero (SAMYN, 2016).

Diversos pesquisadores avaliaram o parâmetro PV para o poliéster e compósitos de poliéster. Amin (1983) através de ensaios tribológicos criou a curva do limite PV para o poliéster (Figura 17). Samyn (2016) estudou compósitos de poliéster com adição de tecido de poliéster e PTFE, o autor percebeu que o aumento da taxa de desgaste é linear até o ponto PV de 1 MPa.m/s. e valores de PV acima desse patamar tem uma maior dependência da carga. Dessa forma para condições PV acima de 1 MPa.m/s não se deve usar esse parâmetro como a única condição de avaliação devido às fortes influências da carga normal que não são equivalentes às influências da velocidade de deslizamento. Yousif, Lau e Mcwilliam (2010) estudaram compósitos de poliéster com fibra de betel para aplicações tribológicas, os autores afirmaram que, para condições de deslizamento sem lubrificação, o valor limite da condição PV para o poliéster é de 1,61 MPa.m/s.

Além disso, segundo Blau (2009), para se minimizar os efeitos de temperatura de contato nos mecanismos de desgaste se deve utilizar velocidades inferiores a 0,1 m/s.

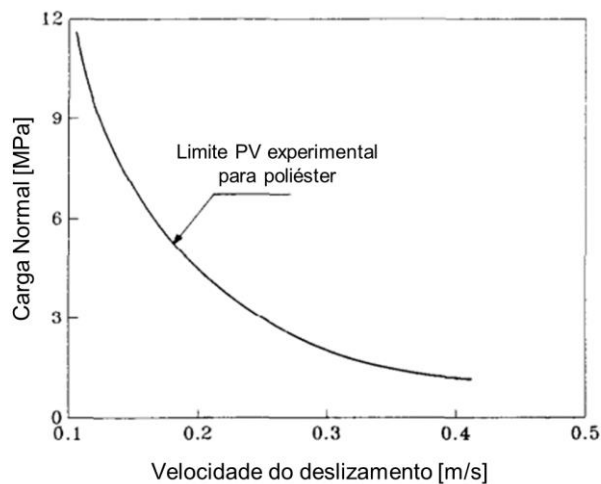


Figura 17 – Limite PV experimental do poliéster insaturado
Fonte: Adaptado EL-SAYED *et al.*, (1995 apud Amin, 1983²)

Para materiais poliméricos a definição do parâmetro PV é de grande importância. Conforme já discutido no item 2.7.3, valores acima do PV limite podem representar mudanças na temperatura do contato causando aquecimento e podendo chegar a fusão do material.

Para calcular o PV é necessário definir a pressão de contato. Para a obtenção da pressão do contato macroscópica, pode ser usado o modelo da deformação devido a uma aspereza condicionada a uma carga normal (Figura 18).

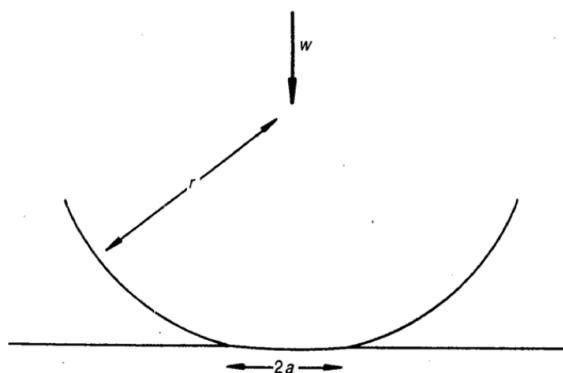


Figura 18 - Deformação elástica de uma esfera pressionada contra um plano
Fonte: (HUTCHINGS, 1992)

² AMIN G.M., The investigation of friction and wear properties of some plastics and unidirectional cotton fiber reinforced polyester, MSc. Dissertação, Universidade do Cairo, 1983.

Segundo o modelo de Hertz, o contato entre a aspereza (esfera) e o plano ocorrerá sobre uma área circular. O raio da área circular do contato é dado pela (4).

$$a = \frac{3Wr}{4E^*} \quad (4)$$

Onde r é o raio da esfera, W é a carga normal aplicada e E^* é o modo de elasticidade equivalente que depende dos módulos de elasticidade e coeficiente de Poisson do corpo de contra corpo definido. O modulo de elasticidade equivalente é definido pela equação (5).

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1} \frac{(1 - \nu_2^2)}{E_2} \quad (5)$$

A área do contato da esfera (ponta esférica do penetrador) com a superfície do contra corpo é dada pela Equação (6).

$$A = \pi a^2 \approx 0,825\pi \left(\frac{Wr}{E^*} \right)^{2/3} \quad (6)$$

E então, a pressão média sobre a área de contato é dada pela Equação (7).

$$P_m = \frac{W}{\text{Área}} \quad (7)$$

Entretanto a pressão sobre a área de contato não é uniforme e tem seu valor máximo no centro do contato e esse valor é uma vez e meia o valor da pressão média, essa relação é definida na Equação (8).

$$P_{\text{máx}} = \frac{3}{2} P_m = \frac{3}{2} \frac{W}{\text{Área}} \quad (8)$$

3 MATERIAIS E MÉTODS

Nesse capítulo é apresentado um descritivo dos materiais estudados nessa dissertação, o poliéster insaturado (UP) e os compósitos de poliéster. Além disso é apresentado o descritivo da metodologia de preparação dos compósitos e os métodos de caracterização e análise.

Para esse trabalho foram utilizados dois tipos de materiais de adição, o grafite e o PEEK, e para melhor compreensão da influência do material adicionado nas características mecânicas e tribológicas do compósito com matriz de poliéster, foi variado a sua porcentagem em massa de 3, 6 e 12%.

Para avaliação do coeficiente de atrito, ensaios tribológicos de curta duração do tipo riscamento com três níveis de carga e quatro variações de velocidade foram realizados. Nesse capítulo também é apresentado o planejamento dos ensaios tribológicos, o aparato tribológico e os métodos para avaliação dos mecanismos e intensidade do desgaste.

A Figura 19 apresenta o fluxograma do processo de obtenção e caracterização das amostras do compósito de poliéster insaturado

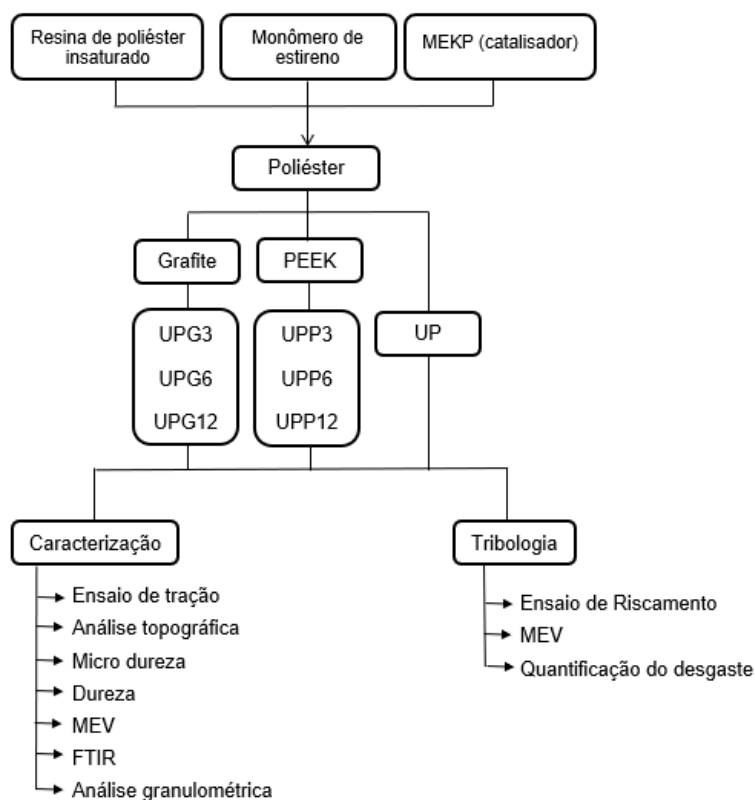


Figura 19 – Fluxograma do processo de obtenção e caracterização das amostras do compósito

3.1 MATERIAIS

Para essa dissertação foram utilizados como corpo e contra corpo, compósitos de poliéster insaturado adicionados com diferentes tipos de materiais particulados (Grafite, PEEK) e um penetrador de diamante do tipo Rockwell C, respectivamente.

O corpo, compósito com matriz de poliéster, foi confeccionado em laboratório, enquanto o contra corpo, o penetrador padrão tipo Rockwell C, foi utilizado como fornecido. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades dos materiais utilizados e as respectivas fontes.

Tabela 1 – Propriedades da resina de poliéster insaturado sem reforço e diamante. Fonte: Callister e Rethiwsch, (2014); ASM Engineered Materials Reference Book (1994).

Propriedade	Poliéster insaturado	Diamante
Limite de Resistência à Tração/Compressão [MPa]	4,1x10 ¹	1,0x10 ⁴
Módulo de Elasticidade [GPa]	2,1	800,0
Massa específica [g/cm ³]	1,0	3,5
Coefficiente de Poisson	0,3	0,2

3.1.1 MATRIZ POLIMÉRICA

Como matriz do compósito foi utilizada a resina de poliéster insaturado. Para preparação do poliéster são necessários os seguintes componentes:

- A resina de poliéster insaturado;
- O monômero de estireno (como solvente e agente reticulador);
- E o MEKP (Peróxido de metil-etil-cetona) (como catalisador).

Para este trabalho foi usada a resina de poliéster insaturado (ARAZYN 4.6), que foi adquirida na empresa Ideal Resinas e Silicones – PR/Brasil. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades da resina adquirida curada e sem reforço.

Tabela 2 – Propriedades da resina curada sem reforço*

Limite de resistência à Tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [MPa]	Alongamento [%]	Limite de resistência à Flexão [MPa]	Módulo de elasticidade em Flexão [MPa]	Temperatura de distorção térmica [°C]
48	3.400	1,5	70	3.400	70

*Informações disponibilizadas pelo fornecedor

3.1.2 MATERIAL DE ADIÇÃO

Os materiais de adição utilizados nesse trabalho foram o grafite e o PEEK (Figura 20), todos em forma de particulado. O grafite (Grafite Natural C95/10µm) utilizado foi doado pela empresa Micro Service – Tecnologia em Micronização, Produtos e Processos Industriais – SP/Brasil. De acordo com o fornecedor, o grafite fornecido é do tipo grafite natural cristalino, com tamanho médio de partícula de ~ 3 µm. Como principais características para escolha desse material destacam-se sua propriedade de boa usinabilidade, capacidade de reduzir o atrito e de formar filme auto lubrificante.

O PEEK (VESTAPEEK 2000FP) é um pó de poliéter-éter-cetona de média viscosidade e semicristalino doado pela empresa Evonik Degussa Brasil – SP/Brasil. Segundo o fornecedor, esse pó polimérico tem tamanho médio de partícula de ~ 50 µm. O PEEK é um polímero de alto desempenho, com características que contribuem para resistência ao desgaste em condições de deslizamento, além de ser resistente a solventes e ter temperatura de fusão considerada elevada quando comparada a outros termoplásticos (LAUX; SCHWARTZ, 2012).

A Figura 20 mostra imagens micrográficas obtidas por MEV dos dois materiais particulados utilizados como material de adição, onde as imagens do grafite são em estado de fornecimento, porém o PEEK foi submetido ao processo de peneiramento.

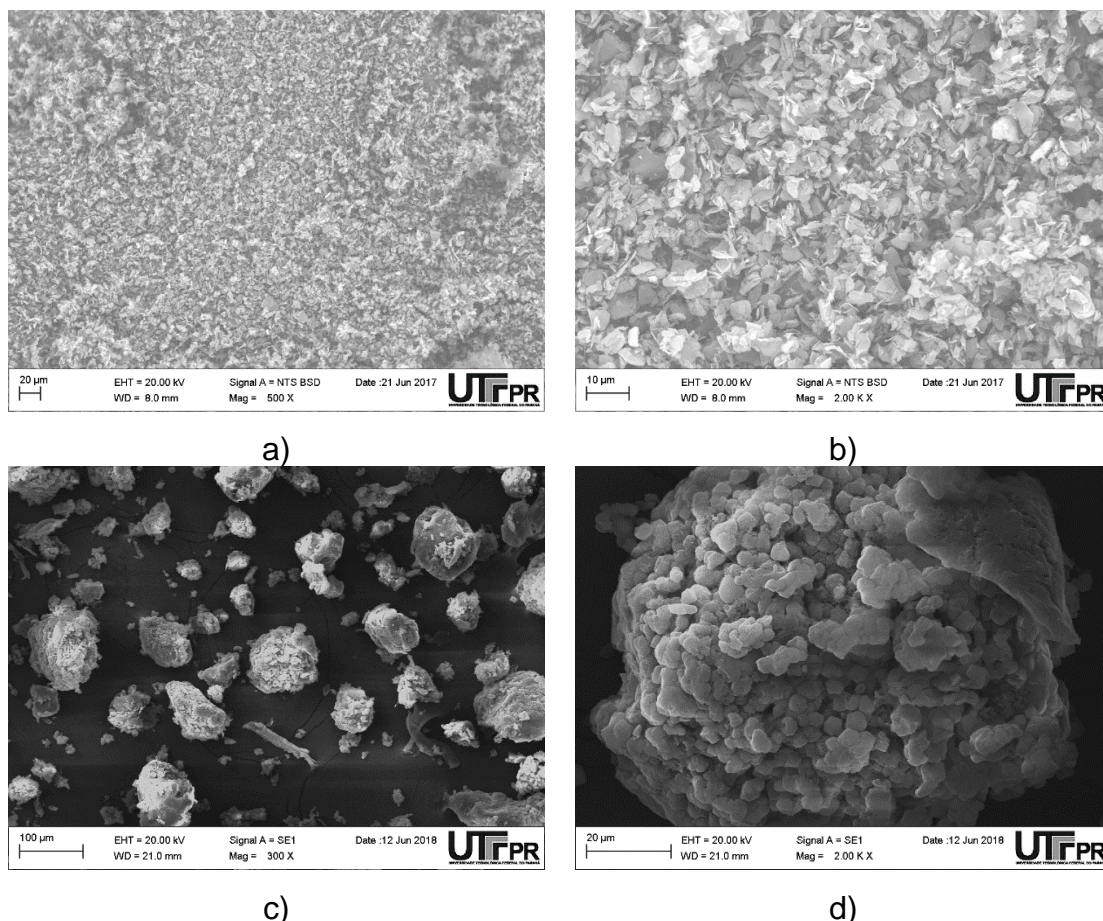


Figura 20 – Microscopia (MEV) dos materiais de reforço utilizados mostrando tamanho e formato das partículas. a) e b) grafite; c) e d) PEEK.

Os materiais de reforço não passaram por nenhum processo adicional antes da confecção das amostras, somente peneiramento para reduzir possíveis formações de aglomerados, esse processo foi realizado com peneira com abertura de 45 μm (*mesh* 325) para o grafite e peneira com abertura de 75 μm (*mesh* 200) para o PEEK.

3.1.3 METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A metodologia de confecção dos compósitos foi desenvolvida e testada com corpos de prova preliminares. Os corpos preliminares, assim como os utilizados nesta dissertação, passaram por diversas análises micrográficas para consolidar a metodologia de preparação. Também foram feitas adequações para os ensaios tribológicos. Os resultados obtidos das amostras preliminares foram apresentados no *24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering*

(2017) com o título de “*Tribological Properties of Unsaturated Polyester Reinforced With Graphite*”.

Todos os compósitos foram preparados manualmente em laboratório com temperatura e umidade ambiente. Todos os compósitos foram confeccionados utilizando a mesma metodologia desenvolvida e testada durante a fase do projeto de amostras preliminares.

Para a confecção dos compósitos, o material particulado é peneirado e a sua quantidade é medida. Na sequência, o material particulado é adicionado a um terço da quantidade total de resina e em seguida é feita a homogeneização. Após a completa homogeneização o restante da resina, dois terços, é adicionado e feito uma nova homogeneização. A mistura de resina e material de adição é colocada na estufa a 40°C por 5 minutos. Essa etapa tem como objetivo reduzir a viscosidade da resina e assim reduzir a formação de bolhas decorrentes do processo de mistura. Depois de retirado da estufa é adicionado o estireno e feito uma nova homogeneização, e na sequência adiciona-se o catalisador. Essa mistura é despejada em um molde e este molde é colocado em uma estufa para que ocorra a cura do compósito por no mínimo 24 horas a temperatura de 40°C. Todas as massas dos componentes do compósito foram medidas na balança da marca SHIMADZU modelo BL3200H com precisão de 0,01 g. Depois de curado, o compósito é desmoldado, usinado na forma de um cilindro e polido, em procedimento tradicional de metalografia utilizando suspensão de alumina de 3 µm. Após o polimento, o compósito é colocado em um dissecador. Para as amostras de tração, o procedimento de confecção de amostras é o mesmo, com a diferença de que essas amostras não foram polidas.

Na Figura 21 - Amostras preparadas para o ensaio de riscamento: a) UP, b) UPG e UPP. Figura 21 são apresentadas fotos dos corpos de prova utilizado para esse trabalho.

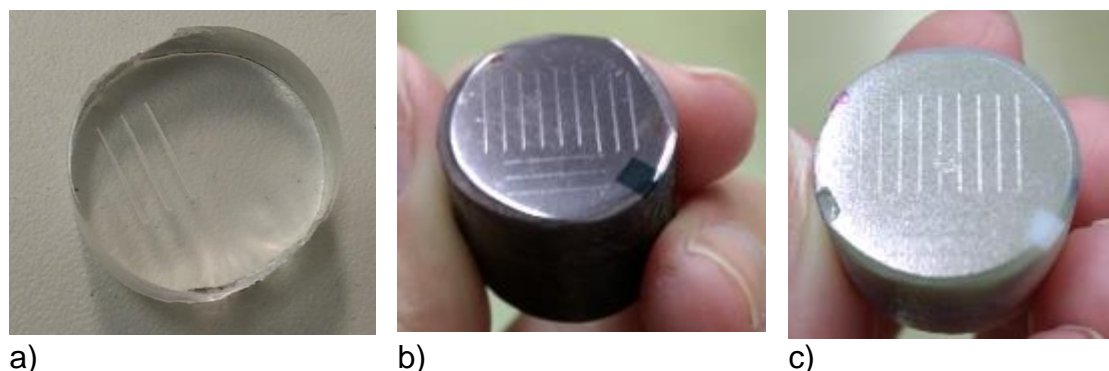


Figura 21 - Amostras preparadas para o ensaio de riscamento: a) UP, b) UPG e UPP.

3.1.4 COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Para avaliar o comportamento tribológico de compósitos com matriz de poliéster insaturado com adição de grafite e PEEK, foram preparadas amostras com variação da porcentagem em massa do material de adição. Compósitos com 0, 3, 6 e 12% de grafite e PEEK foram confeccionados. Na Tabela 3 é possível observar a composição detalhada para cada porcentagem.

Tabela 3 – Composição das amostras confeccionadas (% em massa)

Material de adição [%]	Resina [%]	Estireno [%]	Catalisador [%]	Nomenclatura	
–	0,0	88,9	10,4	0,74	UP
Grafite	3,0	86,2	10,1	0,72	UPG3
Grafite	6,0	83,6	9,8	0,70	UPG6
Grafite	12,0	78,2	9,1	0,65	UPG12
PEEK	3,0	86,2	10,1	0,72	UPP3
PEEK	6,0	83,6	9,8	0,70	UPP6
PEEK	12,0	78,2	9,1	0,65	UPP12

A escolha das porcentagens foi baseada em amostras preliminares preparadas. Pôde-se observar que acima de 14% em massa do material particulado ocorre uma saturação do compósito, resultando na decantação de partículas durante o processo de cura. Além disso, foi encontrado um estudo de Baptista *et al.* (2016) com compósitos poliméricos com matriz termorrígida

(epóxi), com adição de grafite. Os autores perceberam que quando a quantidade de grafite excedia 12,5%, a uniformidade da estrutura era afetada causando aglomerados de partículas, e estes aumentavam com o aumento da quantidade de grafite. Também foi observado que compósitos com mais de 12,5% de grafite apresentavam uma porosidade significativa e indícios de fraca adesão da matriz-grafite. Baseado nas amostras preliminares e na literatura, estabeleceu-se um limite máximo de 12% de material adicionado.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 ENSAIO TRIBOLÓGICO

Os ensaios tribológicos foram realizados na UTFPR *campus* Curitiba no Laboratório de Superfícies e Contato (LASC), em um tribômetro do fabricante Bruker, modelo CETR-UMT (*Comprehensive Materials Testing for Mechanical Tribological Properties*) conforme mostra a Figura 22. Os ensaios tribológicos realizados foram na configuração riscamento, com penetrador Rockwell C (cone de diamante com 120° de conicidade) de curta duração, e em atmosfera não controlada. Antes de serem ensaiados os corpos de prova permaneceram por no mínimo 24 horas em dissecador com sílica gel.

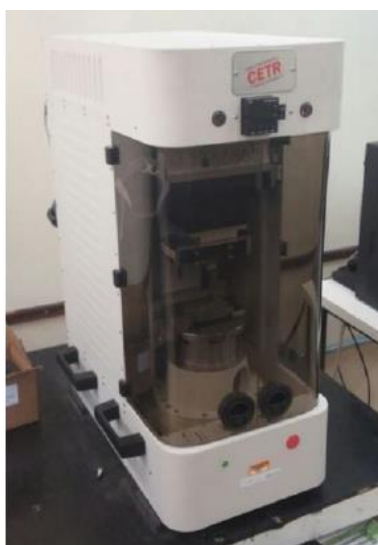


Figura 22 – Tribômetro modelo CETR-UMT.

Para o ensaio, o corpo será fixado no suporte porta–amostra do equipamento, enquanto que o contra corpo, posicionado na parte superior do equipamento, será responsável pela aplicação da carga normal.

Neste trabalho foram definidos quatro condições de velocidade e três variações de carga, 5,0; 8,0 e 20,0 N resultando em 12 configurações de ensaios tribológicos. Cada configuração de ensaio foi repetida 3 vezes.

Na

Tabela 4 são descritas as configurações dos ensaios tribológicos. O tamanho de pista foi definido como 8 mm para todas condições. A fim de facilitar a discussão dos resultados, na Tabela 5 é apresentado a nomenclatura utilizada para cada configuração dos ensaios.

Durante os ensaios a taxa de aquisição de dados de medição de força de atrito, carga normal, posição e velocidade foi de 500 dados a cada segundo.

Tabela 4 – Configurações dos ensaios tribológicos.

Variável	Condição			
Força Normal [N]	5 / 8 / 20			
Comprimento do risco [mm]	8			
Velocidade [mm/s]	1	2	4	8
Duração [s]	8	4	2	1

Tabela 5 – Nomenclatura dos ensaios tribológicos.

Velocidade [mm/s]	Carga [N]		
	5	8	20
1	Ensaio 5.1	Ensaio 8.1	Ensaio 20.1
2	Ensaio 5.2	Ensaio 8.2	Ensaio 20.2
4	Ensaio 5.4	Ensaio 8.4	Ensaio 20.4
8	Ensaio 5.8	Ensaio 8.8	Ensaio 20.8

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.2.2.1 MICRODUREZA

A dureza representa a resistência à penetração ou riscamento de um material. A resistência ao desgaste geralmente está diretamente ligada à dureza. (GLAESER, 1992).

Para esse trabalho foram realizados ensaios de microdureza do tipo Vickers ($HV_{0,1}$). Os ensaios de microdureza foram realizados em temperatura e umidade ambiente e foram realizadas 5 medidas por amostra. A carga aplicada foi de 0,1 N e com tempo de aplicação de carga de 10 segundos. Essas medições foram realizadas usando o microdurômetro do fabricante Mitutoyo, modelo HM200 (Figura 23), do Laboratório de Materiais da Universidade Positivo (Curitiba/PR).



Figura 23 – Microdurômetro modelo HM200.

3.2.2.2 ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração em polímeros é similar ao ensaio em metais. Para polímeros o ensaio é normatizado pela ASTM D638. Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios EMIC DL10000, com célula de carga de 5 kN

e velocidade de ensaio de 5 mm/min. Os corpos de prova de tração foram feitos conforme a Figura 24.

Para confecção dos corpos de prova para os ensaios de tração primeiramente foi necessário fazer um molde (Figura 25). Para isso, foi impresso em impressora 3D um corpo de prova com as dimensões segundo ASTM D638 (Figura 24), e, a partir desse modelo, foi feito um molde em silicone. Na Figura 25 é apresentado o molde de silicone utilizado e uma amostra de UP curada.

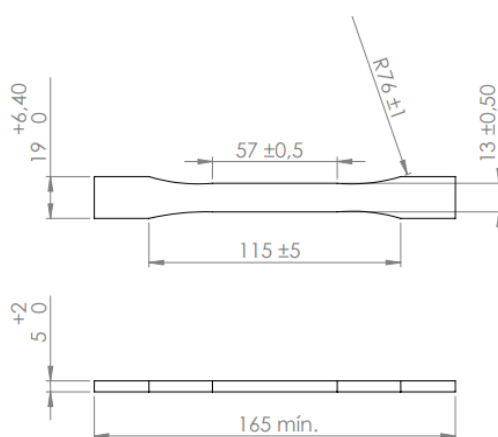


Figura 24 – Dimensões em mm, do corpo de prova para ensaios de tração segundo a norma ASTM D638.

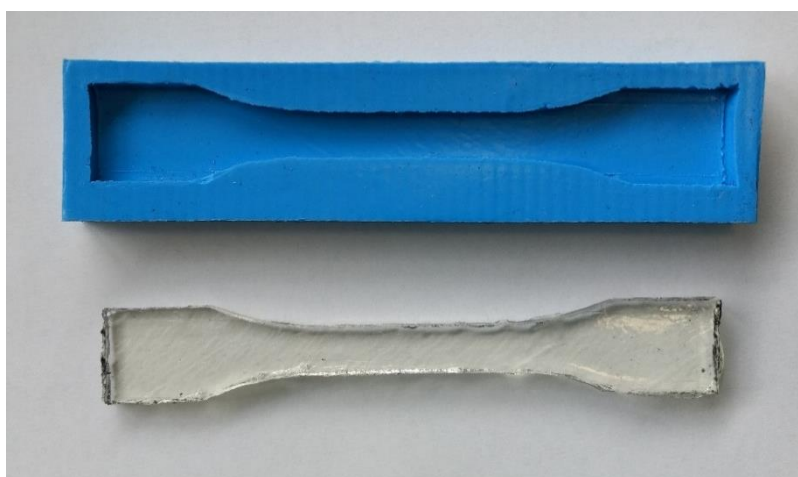


Figura 25 - Molde de silicone e amostra de UP (antes do lixamento) para ensaio de tração.

Da mesma maneira como descrito no item 3.1.3, a amostra foi confeccionada e vertida na forma de silicone. Após a cura (Figura 25) foi feito o lixamento das possíveis rebarbas, a medição da geometria para na sequência ser realizado o ensaio de tração.

3.2.3 ANÁLISE TOPOGRÁFICA

As análises de topografia foram realizadas para cada compósito e para cada configuração de teste tribológico realizado. As superfícies das amostras foram submetidas a interferometria de luz branca (WLI), para medição 3D sem contato modelo CCI Talysurf, fabricado pela Taylor Hobson, as análises foram realizadas no Laboratório de Metrologia e Qualidade (LAMEQ) do Departamento Acadêmico de Mecânica da UTFPR (*campus* Curitiba). Essa técnica foi utilizada com dois objetivos:

- Caracterização da superfície das amostras quanto a parâmetros de rugosidade 3D (S_a , S_q , S_p , S_v , S_{sk} e S_{ku});
- Avaliação do perfil do risco;
- Medição da profundidade dos riscos e quantificação do parâmetro f_{ab} volumétrico.

3.2.3.1 METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DO PARÂMETRO f_{ab}

O parâmetro f_{ab} , Equação (4), proposto por Zum-Ghar (1987), ajuda a compreender o mecanismo de desgaste atuante, mas, por considerar o perfil transversal do risco para o cálculo, esse parâmetro não é adequado para situações em que exista uma não uniformidade no perfil de desgaste. Considerando que os ensaios de riscamento para os materiais estudados resultaram em um perfil transversal não uniforme, regiões de pile-up e vales com considerável variação, esta equação não irá representar, para esse trabalho, o real micromecanismo atuante, por isso optou-se por calcular o f_{ab} para todo perfil (volume) da pista. Considerando que para um ensaio é realizado um risco de comprimento l , pode-se adicioná-lo na Equação 3, resultando em:

$$f_{ab} = \frac{A_v l - (A_1 + A_2) l}{A_v l} \quad (9)$$

Como $A \cdot l = V$ e $A_1 + A_2 = A_p$, que representa as áreas dos pile-up, pode-se concluir que:

$$f_{ab_vol} = \frac{V_v - V_p}{V_v} \quad (10)$$

Em que:

- V_v – Volume do Vale;
- V_p – Volume dos pile-up;

Os valores de V_v e V_p foram obtidos das análises por interferômetro.

3.2.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Análises granulométricas de distribuição de tamanho das partículas de adição foram realizadas para os dois materiais particulados. Essa análise tem como objetivo verificar o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas utilizadas na composição dos compósitos. Os ensaios foram realizados na UTFPR *campus* Curitiba com o granulômetro da marca Microtrac, modelo S3500, que utiliza o método de difração a *laser* no sistema *tri-laser*. Esse método usa três diodos *laser* vermelhos para caracterizar partículas entre 0,02 μm e 2800 μm . Para cada material particulado foram realizados no mínimo 5 medições de tamanho de partícula.

Primeiramente, cada amostra foi agitada manualmente com álcool isopropílico e/ou com álcool isopropílico e detergente como meio dispersante. Foi feito o uso do detergente para facilitar a homogeneização do material particulado que tem características hidrofóbicas, e também para reproduzir a metodologia utilizada pelo fornecedor do grafite.

Logo após a mistura ser homogeneizada ela foi colocada no reservatório de solução de amostras do equipamento. Essa solução circula três vezes pelo equipamento que utiliza a difração laser utiliza a teoria Mie de espalhamento da luz para calcular a distribuição de tamanho de partículas, com base no modelo da esfera de volume equivalente (SKOOG *et al.*, 2006). Na direção da luz incidente forma-se um padrão de difração que é dependente do tamanho da partícula e do comprimento da luz incidente. A partir deste padrão, e com as

informações de índice de refração do meio dispersante e da partícula, é utilizado no modelo matemático para determinação do tamanho da partícula.

3.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia por MEV foi realizada utilizando o equipamento do fabricante Zeiss modelo EVO MA 15. Antes de observar as amostras por MEV, por elas serem materiais não condutores, foi necessário realizar a metalização com ouro em todas as amostras.

A análise por MEV foi usada primeiramente nas amostras preliminares a fim de observar a existência de bolhas e aglomerados dos particulados para garantir que a metodologia de preparação dos materiais estava consolidada. Para o presente trabalho as imagens de MEV foram utilizadas para observar a superfície das amostras, e após o ensaio de riscamento foram feitas imagens da pista de desgaste para auxiliar na observação dos mecanismos de desgaste para cada condição de ensaio e cada material.

3.2.6 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, e ela fornece evidências da presença de vários grupos funcionais presentes na estrutura orgânica. Isso ocorre devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular (SKOOG *et al.*, 2009).

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos ou investigação de sua composição química.

A espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o espectrômetro de infravermelho da marca Varian (Departamento de Química e Biologia – DAQBI/UTFPR), modelo 640-IR nos compósitos na condição antes do ensaio.

Essa análise foi feita para determinar a composição química do compósito e se esta estava de acordo com a literatura.

4 RESULTADOS

Nessa seção são apresentados os resultados de caracterização e o estudo tribológico dos compósitos estudados (Figura 26). Os resultados para a discussão foram coletados através de ensaio tipo riscamento, sem lubrificação, cujas condições estão descritas no item 3.2.1.

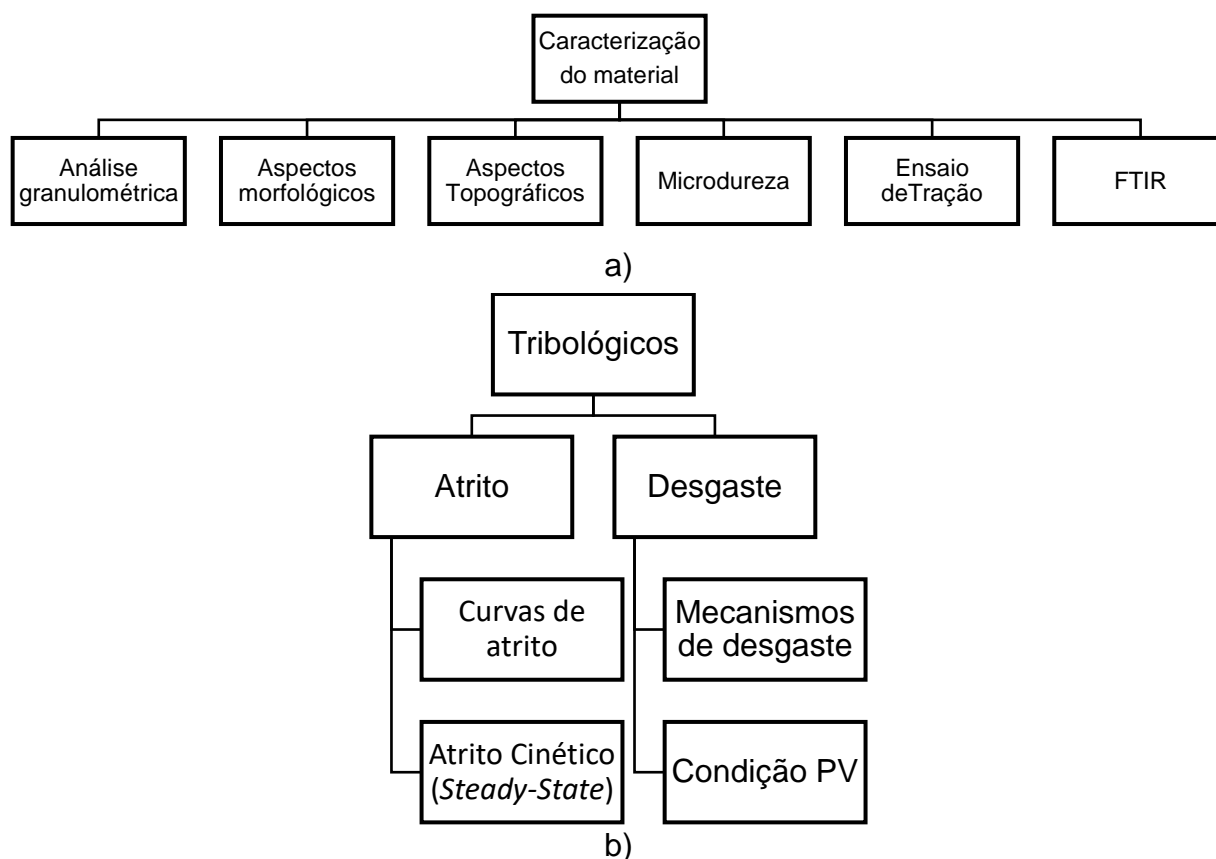


Figura 26 – Fluxograma dos resultados de a) caracterização do compósito e b) resultados tribológicos obtidos.

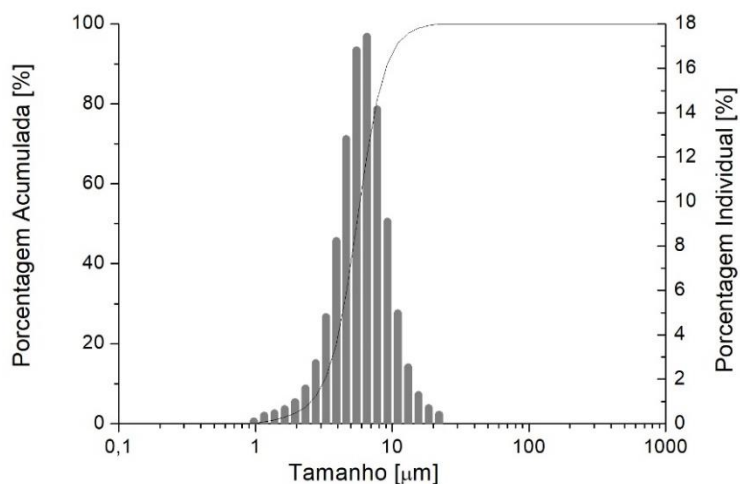
4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para cada amostra foram obtidos os histogramas com a distribuição de frequência de tamanho e os parâmetros estatísticos d_{10} , d_{50} e d_{90} , que representam os diâmetros na distribuição de tamanho das partículas, até e incluindo que, 10%, 50% e 90% do volume total de material na amostra está contido, esses valores estão apresentados na

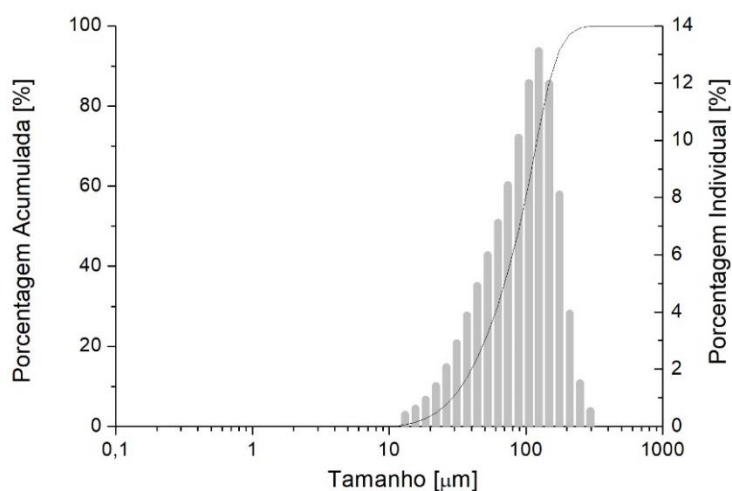
Tabela 6, assim como os valores de tamanho médio das partículas para o grafite e PEEK. Na Figura 27 a) é apresentado o histograma típico de distribuição de tamanho de partículas para o grafite utilizado na confecção das amostras, enquanto que na Figura 27 b) é mostrado o resultado da curva de distribuição granulométrica típica do PEEK utilizado nesse trabalho.

Tabela 6 – Parâmetros de distribuição de tamanho de partículas para os materiais de adição.

	Grafite	PEEK
Tamanho médio das partículas [μm]	$7,4 \pm 1,5$	$86,8 \pm 1,2$
d_{10} [μm]	$3,4 \pm 0,5$	$26,8 \pm 0,5$
d_{50} [μm]	$6,2 \pm 1,0$	76 ± 4
d_{90} [μm]	12 ± 3	$161,3 \pm 1,2$



a) Grafite

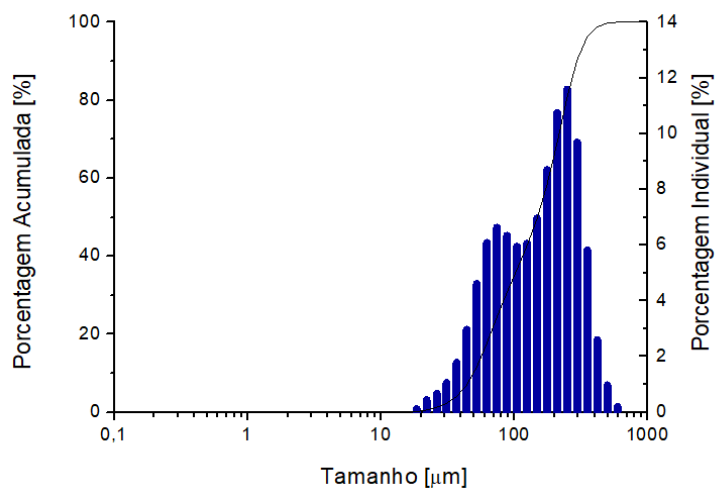


b) PEEK

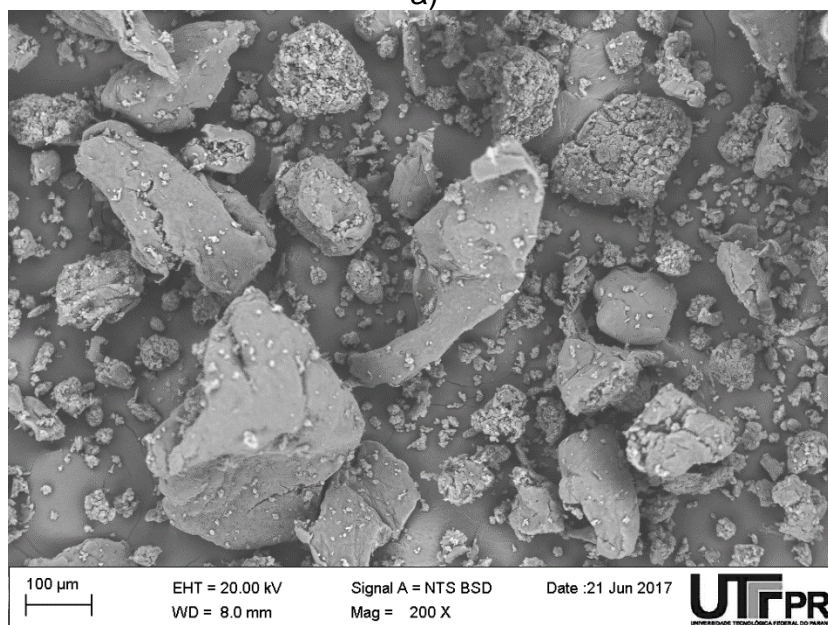
Figura 27 – Curva típica da distribuição granulométrica para o a) Grafite e b) PEEK

Pelo gráfico da Figura 27 pode-se observar uma distribuição gaussiana para os dois materiais particulados e com tamanho de partícula médio de 7,4 μm e 86,8 μm para o grafite e PEEK, respectivamente. De acordo com as informações técnicas fornecidas pelas empresas, o grafite deveria ter 3 μm enquanto que o PEEK 50 μm de diâmetro, os resultados indicam uma diferença de tamanho médio de partícula de aproximadamente 150% para o grafite e 75% para o PEEK. Entretanto, é importante salientar, conforme já mencionado no item 3.1.2, o PEEK passou pelo processo de peneiramento. Na Figura 28 é apresentada a curva de distribuição granulométrica e uma micrografia do PEEK antes do material ser peneirado. Nota-se que a distribuição do tamanho de partículas não é uma distribuição gaussiana e que o tamanho médio de partícula

é ainda maior do que o da Figura 27 e o apresentado na ficha técnica fornecida pela empresa. Da micrografia é possível verificar a não uniformidade das partículas. Antes do peneiramento o PEEK tinha tamanho médio de partícula de aproximadamente 150 μm , tamanho três vezes superior ao esperado.



a)



b)

Figura 28 – a) Curva típica e b) micrografia da partícula de PEEK antes do peneiramento.

4.2 ASPECTO MORFOLÓGICO DO COMPÓSITO

As Figura 29 e Figura 30 mostram micrografias obtidas por MEV da superfície dos compósitos. A partir destas imagens pode-se perceber que tanto o grafite como o PEEK estão homogeneamente distribuídos na matriz, sem

aglomerados e sem porosidades aparentes. A distribuição uniforme do material de adição e a ausência de poros tem um papel importante na melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas dos compósitos (WANG *et al.*, 2012; MOSLEH–SHIRAZI *et al.*, 2016; BAPTISTA *et al.*, 2016). Estes resultados indicam que o método de fabricação desenvolvido durante a fase inicial do projeto pode ser considerado como consolidado podendo ser utilizado em pesquisas futuras.

A presença de poros em compósitos, bem como em metais ou outros materiais, resulta em um concentrador de tensão, além disso, para compósitos poliméricos, a porosidade pode indicar que o material adicionado não está completamente aderido à resina ou que a partícula adicionada formou aglomerados.

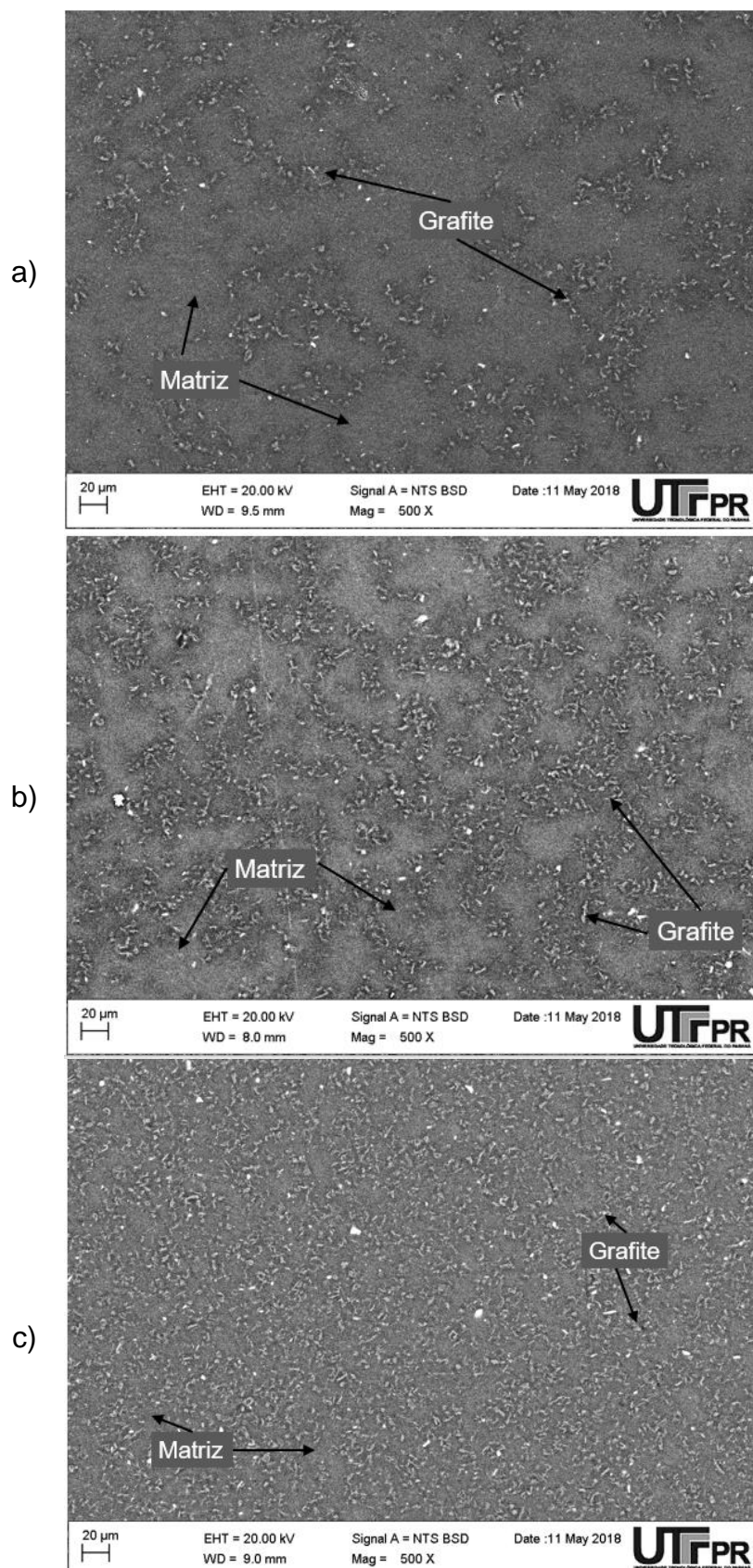


Figura 29 - Micrografia da superfície do a) UPG3, b) UPG6) e c) UPG12 mostrando a distribuição homogênea de partículas e ausência de porosidades.

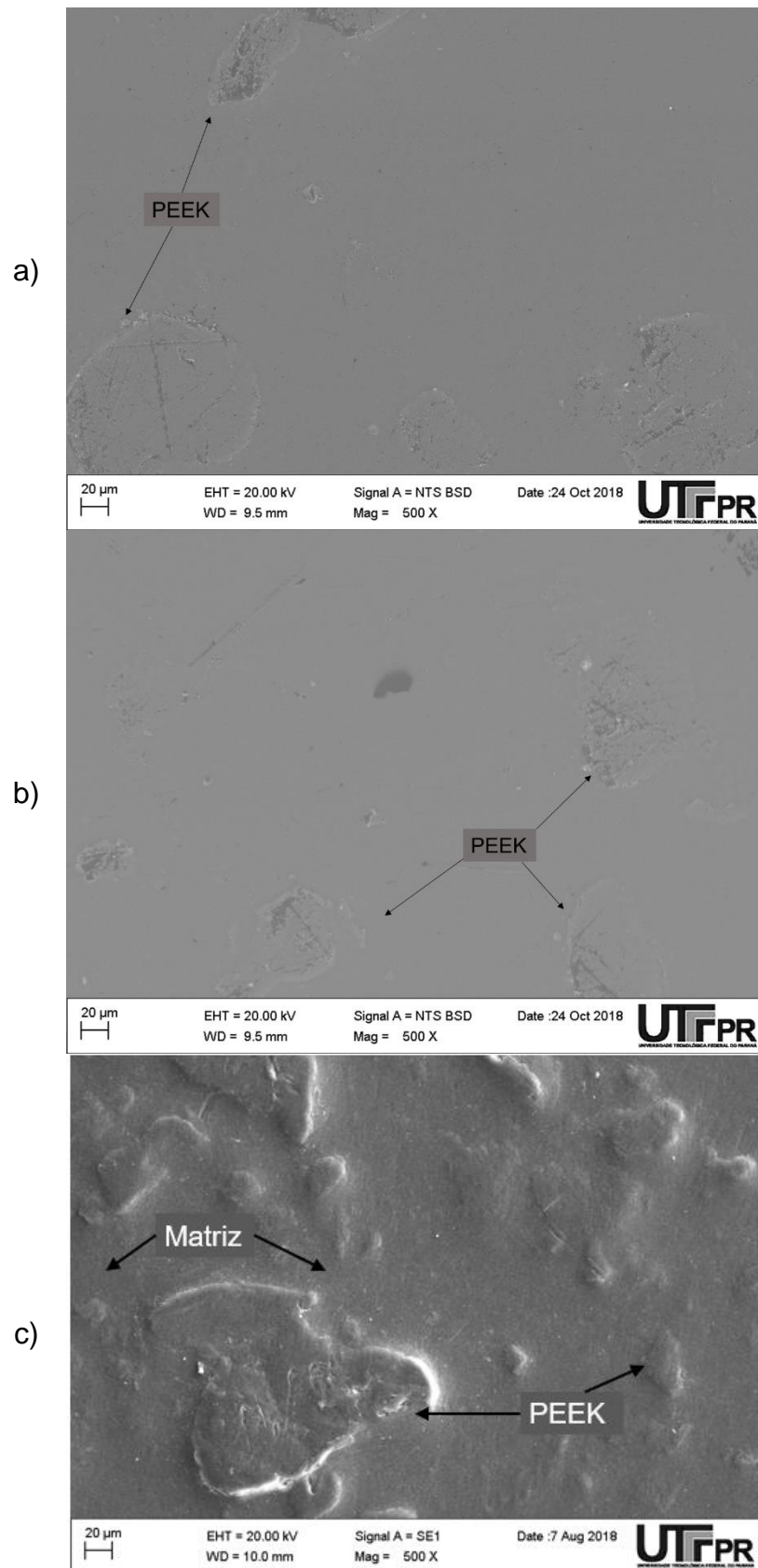


Figura 30 - Micrografia da superfície do a) UPP3, b) UPP6) e c) UPP12 mostrando a distribuição das partículas e ausência de porosidades.

4.3 ASPECTOS TOPOGRÁFICOS

As análises topográficas foram realizadas nos compósitos e no poliéster (UP). Para cada amostra foram obtidos os parâmetros S_a , S_q , S_p , S_v , S_{sk} e S_{ku} . Os resultados médios com os desvios padrão da rugosidade 3D são apresentados na Tabela 7. Os parâmetros S_a e S_q são os parâmetros de amplitude mais influenciados pela alteração nas alturas das rugosidades.

S_a é a média aritmética dos valores absolutos das alturas das rugosidades em relação a uma linha de referência média. A linha média é definida de modo que as áreas acima e abaixo dela sejam iguais. S_a , por ser um valor médio, pode não dar indicação direta do estado da superfície, podendo ocultar um pico não típico, por exemplo. S_q é definido como a raiz quadrada da média dos quadrados das alturas das rugosidades em relação à uma linha média. Similar ao S_a , o S_q é um parâmetro mais estatístico, por elevar os valores ao quadrado os valores não típicos são acentuados. Apesar de acentuar picos ou vales não típicos esse parâmetro assim como o S_a , não define a forma das irregularidades.

A partir dos resultados, é possível observar que, para compósitos de grafite, os parâmetros diminuem com o aumento da quantidade de grafite, menos quantidade de grafite leva a superfícies mais regulares. Enquanto que para o PEEK ocorre o contrário, com o aumento da quantidade de partículas os parâmetros também aumentam. O aumento do PEEK tende a superfícies mais irregulares. A irregularidade das superfícies também pode ser observada pelos parâmetros S_p e S_v , que representam a altura do maior pico e vale, respectivamente. Observam-se que os maiores valores de S_p e S_v são notados também para o PEEK. Os valores mais elevados destes quatro parâmetros para compósitos com PEEK pode ser explicado pela presença das partículas que mesmo após o processo de lixamento e polimentos das amostras têm textura aparente, isso pode ser observado nas micrografias das Figura 29 e Figura 30 e também pode ser observado visualmente.

O parâmetro S_{sk} (*Skewness*) é uma medida de simetria de superfície relacionada aos picos e vales, quanto mais próximo de 0 o valor desse parâmetro, maior é a tendência da superfície ser simétrica. S_{sk} maior que 0 caracterizam uma superfície com predominância de picos e S_{sk} menor que zero,

caracterizam superfície com predominância de vales. Todas as amostras mostraram Ssk negativo, o que representa o domínio dos vales sobre os picos. Pouco se variou neste parâmetro, para todos os materiais.

O parâmetro Sku indica a presença e distribuição de picos e vales. Os valores abaixo de 3 indicam maiores quantidades de vales, e superfícies com predominância vales têm a tendência sofrer menos desgaste do que superfícies com valores acima de 3. As amostras, na maioria dos casos, apresentaram Sku próximo, porém abaixo de 3, o que poderia indicar que esses materiais, em relação ao parâmetro Sku, tem a tendência de sofrer menos desgaste.

Tabela 7 – Média de parâmetros de rugosidade 3D das amostras de poliéster puro e compósitos de UP, antes dos ensaios de riscamento.

	Sa [μm]	Sq [μm]	Sp [μm]	Sv [μm]	Ssk	Sku
UP	1,3 \pm 0,7	1,5 \pm 0,9	7 \pm 4	4 \pm 3	-0,5 \pm 0,1	2,5 \pm 0,4
UPG3	3,2 \pm 0,6	3,7 \pm 0,8	4,6 \pm 0,8	8,0 \pm 1,9	-0,6 \pm 0,1	2,1 \pm 0,2
UPG6	0,8 \pm 0,2	1,1 \pm 0,4	4 \pm 2	2,5 \pm 0,8	-0,4 \pm 0,3	2,7 \pm 1,1
UPG12	0,9 \pm 0,2	1,1 \pm 0,2	3,7 \pm 0,7	3,0 \pm 0,3	-0,5 \pm 0,4	2,8 \pm 0,8
UPP3	3,3 \pm 0,2	3,9 \pm 0,3	7,4 \pm 0,8	9,1 \pm 0,8	-0,5 \pm 0,2	2,1 \pm 0,2
UPP6	3,1 \pm 0,4	3,9 \pm 0,6	14 \pm 2	8,8 \pm 1,0	-0,3 \pm 0,2	2,2 \pm 0,4
UPP12	7,4 \pm 1,8	9 \pm 2	16 \pm 4	18 \pm 3	-0,4 \pm 0,02	2,0 \pm 0,1

4.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.4.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

Dos ensaios de tração observou-se que as curvas de tensão *versus* deformação, para todos os casos, apresentaram grande dispersão nos valores. Isto ocorreu devido à dificuldade de realização do ensaio. O material, por apresentar comportamento frágil, era de difícil posicionamento nas garras do equipamento que não eram fixas no equipamento. Em razão disso serão apresentados os valores máximos obtidos nos ensaios (Tabela 8).

O ensaio de tração foi empregado para melhor avaliação das propriedades mecânicas dos materiais estudados e também para avaliar o papel do grafite e PEEK na variação destas. As propriedades mecânicas dependem fortemente da distribuição uniforme do material de adição, bem como da boa adesão interfacial entre as partículas e a matriz.

Os gráficos de tensão–deformação são apresentados na Figura 32 e Figura 33. Além disso, os valores da tensão máxima e do módulo de elasticidade das amostras estão listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedade mecânicas obtidas nos ensaios de tração.

	UP	UPG3	UPG6	UPG12	UPP3	UPP6	UPP12
Tensão de ruptura (MPa)	30	37	56	24	28	17	29
Módulo de Elasticidade (GPa)	0,73	0,90	1,80	0,80	0,99	0,97	0,99

O módulo de elasticidade é uma grandeza proporcional a rigidez do material submetido a uma tensão externa. Quanto maior o módulo de elasticidade significa que maior é a tensão necessária aplicada para que ocorra a mesma deformação. Então, da Tabela 8 pode-se concluir que os materiais de adição também se comportaram como materiais de reforço em relação a rigidez, uma vez que em todos os compósitos o valor do módulo de elasticidade é superior ao valor do UP. Os valores de tensão a ruptura não apresentaram aumento para todos os casos, mas é importante reforçar que estes valores são muito sensíveis a qualquer tipo de alteração na geometria do corpo de prova, rugosidade ou presença de microbolhas.

O poliéster insaturado é um polímero termorrígido, portando um material amorfo e de maneira geral, polímeros amorfos sofrem fratura frágil. Polímeros com comportamento frágil fraturam de maneira similar aos metais. Durante o processo de fratura, as trincas se formam em regiões onde exista uma tensão localizada, a tensão aumenta nas extremidades das trincas levando a propagação de trincas. Em polímeros amorfos durante o processo de tração, devido há inúmeras ligações cruzadas, não ocorre a movimentação entre as macromoléculas, como nos termoplásticos, fazendo com que ocorra a fratura com pouca ou nenhuma deformação (CALLISTER; RETHWISCH, 2016), por isso que materiais com comportamento de fratura frágil não apresentam escoamento e possuem deformação plástica insignificante. Todas as amostras de compósitos utilizadas nessa dissertação sofreram o processo de fratura frágil, na Figura 31 é possível observar o aspecto típico da fratura dos compósitos.

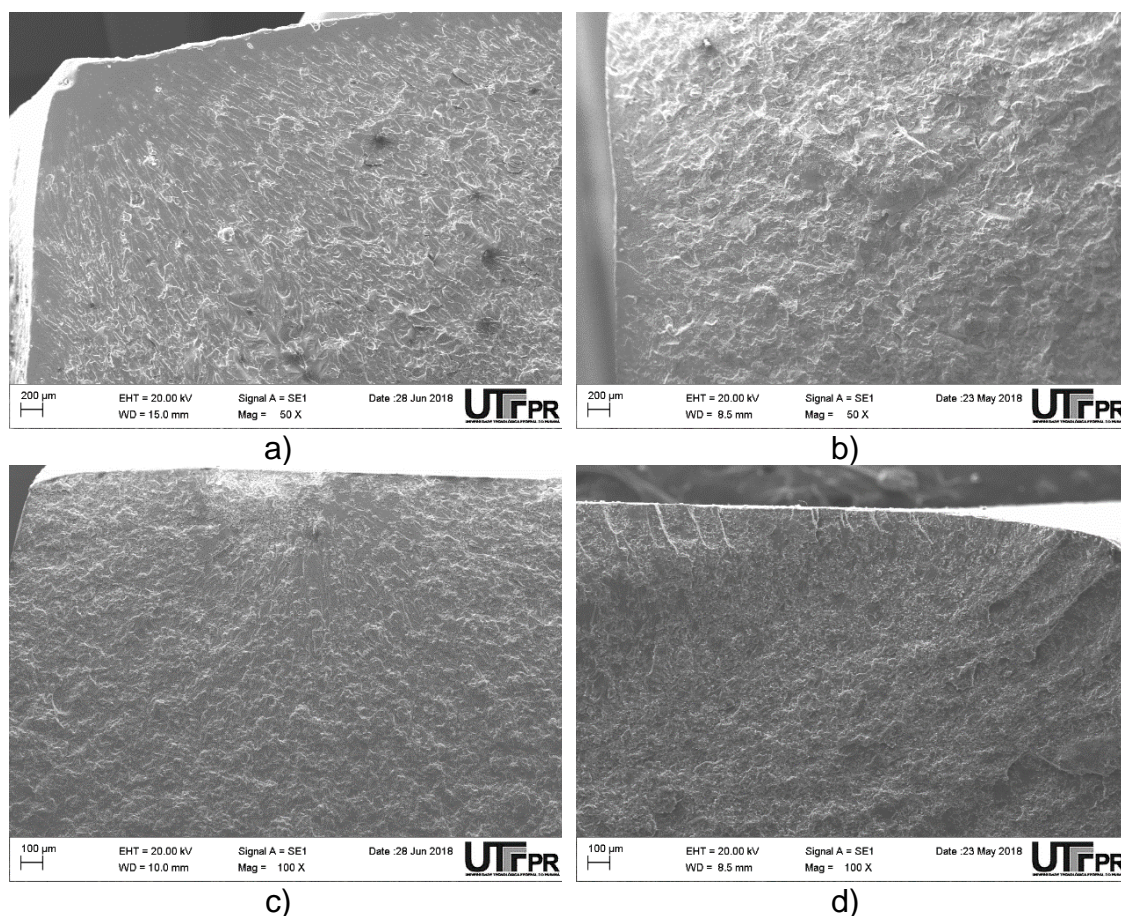


Figura 31 – Imagem típica do aspecto da fratura dos compostos a) e b) PEEK, c) e d) grafite.

As partículas em compostos influenciam suas propriedades mecânicas, pois parte da carga aplicada é transferida da matriz para as partículas, e estas tendem a restringir o movimento da matriz na vizinhança de cada partícula. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende da forte ligação na interface matriz-partícula (CALLISTER E RETHWISCH, 2016).

Como esperado, de acordo com a literatura, as propriedades elásticas de resistência do composto com adição de grafite foram melhoradas. O aumento observado na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade foi devido à dispersão completa das partículas de grafite no polímero, bem como a adesão desejável na interface grafite-UP. Porém o aumento dos valores de tensão é observado para o UPG3 e UPG6, para a configuração UPG12 ocorreu uma redução da tensão de ruptura. Para, essa configuração as propriedades de tração foram prejudicadas com o aumento das partículas de grafite. Resultados semelhantes para o módulo de elasticidade, também, foram observados por

BAPTISTA *et al.* (2016). Em compósitos epóxi/grafite o módulo de elasticidade aumenta até 11% de grafite, para 12,5% de grafite o valor da rigidez diminui.

Durante a confecção das amostras preliminares foram confeccionadas amostras com 14% de grafite, para esse caso foi possível observar que houve uma decantação visível das partículas de grafite. O compósito UPG12 apesar de apresentar dispersão homogênea das partículas tanto visualmente, quanto por análises micrográficas, pode estar próximo ao ponto de saturação. Devido ao excesso de partículas, pode ter ocorrido uma baixa interação entre as partículas de grafite e as moléculas do polímero, o que levou a redução das propriedades mecânicas do compósito (BAGHERI *et al.*, 2018). Além disso, o grafite, quando adicionado em matriz polimérica, dificulta o movimento das cadeias de polímeros, dificultando a dissipação da energia mecânica aplicada, resultando na quebra das cadeias (PANDIT *et al.*, 2016 e BAPTISTA *et al.*, 2016) e consequentemente na redução da resistência a deformação. Como pode ser observado na curva tensão-deformação, o UPG12 apresentou menor resistência a deformação entre os compósitos de grafite. Resultados semelhantes foram apresentados por outros autores (BAGHERI *et al.*, 2018 e LEI *et al.*, 2018).

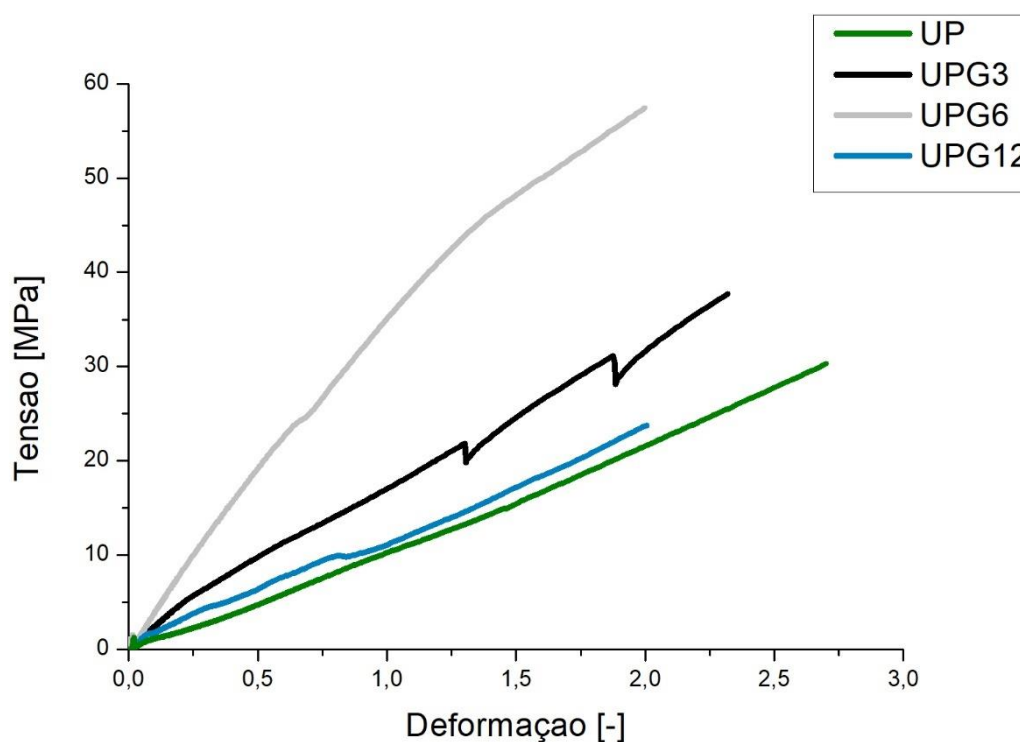


Figura 32 - Curvas Tensão x Deformação para compósitos com grafite e UP.

Já os compósitos com o PEEK (Figura 33) apresentaram uma redução na tensão máxima. Com a adição do PEEK também ocorreu um aumento no módulo de elasticidade e uma diminuição no alongamento na ruptura, e consequentemente da tenacidade do compósito.

Nos compósitos as características mecânicas não dependem somente das propriedades da matriz, mas também das propriedades do material de adição e de como uma carga aplicada é distribuída pelo material. As propriedades são obtidas através da quantidade, da geometria das partículas e das propriedades individuais de cada constituinte. Para um reforço eficaz, as partículas devem estar distribuídas por igual ao longo da matriz e devem apresentar uma geometria e tamanho parecidos, e acredita-se que tamanhos menores de partículas são mais eficazes para melhora de propriedades mecânicas. O PEEK, como já mencionado no item 4.1 e observado na Figura 28 possui variação de geometrias e tamanho de partículas, o que pode ter influenciado nas características mecânicas dos compósitos (UPP).

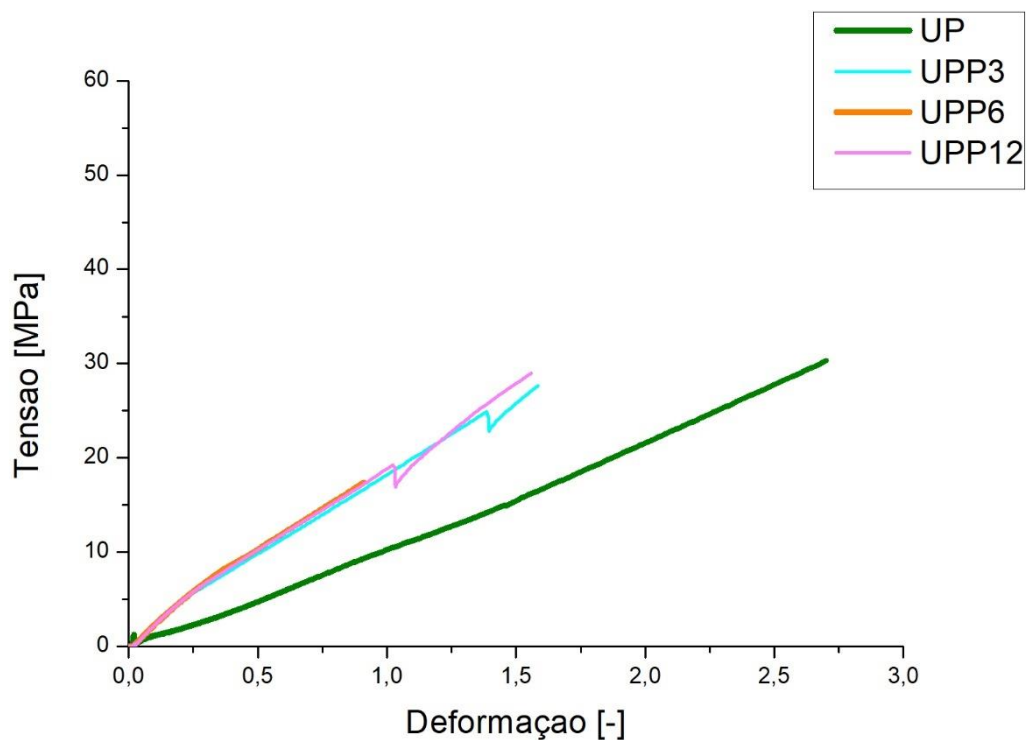


Figura 33 – Curva Tensão x Deformação para compósitos com PEEK e UP.

4.4.2 MICRODUREZA

A Figura 34 apresenta os resultados de variação de dureza para compósitos com matriz de poliéster, a adição de grafite e PEEK resultaram na redução da dureza para compósitos de poliéster insaturado. Resultados semelhantes para o grafite também foram relatados em outros trabalhos (MOSLEH-SHIRAZI *et al.*, 2016; KATIYAR *et al.*, 2016).

O UP apresentou valor médio de dureza de 27HV, enquanto que o UPG3 resultou em 24HV, o UPG6 em 27HV e o UPG12 em 24HV. A redução de dureza para compósitos de grafite pode ser explicada pela presença do grafite no compósito, conhecido como um material macio, o grafite contribui para redução da dureza. Estes resultados também implicam que a adição de grafite influenciou nas propriedades mecânicas do compósito.

Para os compósitos com PEEK os valores de dureza obtidos foram 24HV para o UPP3, 25HV para o UPP6 e 26HV para o UPP12. Com a adição do PEEK ocorre uma queda na dureza, e com o aumento da quantidade de PEEK ocorre o aumento gradual da dureza. O maior valor de dureza para o UP pode ser explicado devida a característica do material que é amorfo e esses tendem a ter uma dureza mais elevada. Então, quando se adiciona outro material, como é o caso do PEEK, em uma matriz amorfa, a dureza é reduzida devido a alteração da estrutura, mas com o aumento da concentração de partículas e o rearranjo das cadeias, ocorre o aumento da dureza devido ao ordenamento e consequentemente aumento da densidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Além disso, deve-se levar em consideração as dimensões do penetrador, que pode ser afetado pelas partículas maiores de PEEK, o que poderia ser uma das justificativas para a não proporcionalidade entre microdureza e módulo de elasticidade

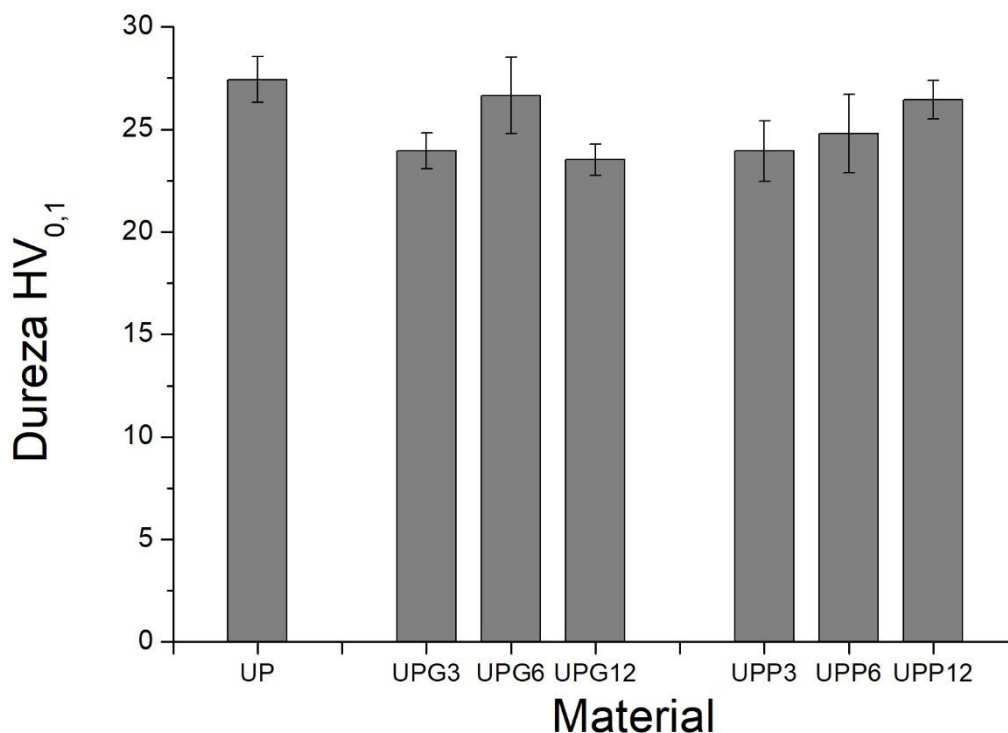


Figura 34 – Variação da microdureza dos compósitos de poliéster insaturado com a adição do material particulado.

4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros FTIR foram registrados para obter informações sobre as mudanças na estrutura química induzida pelo processo de fabricação do compósito. Segundo (Silverstein e Webster (2000)) a espectroscopia na região do infravermelho é considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para a caracterização de polímeros, em termos de identificação e determinação de características estruturais dos polímeros, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes na amostra.

A Figura 35 mostra um espectro obtido por uma amostra de poliéster puro (UP), um espectro exemplo típico de uma amostra do compósito de poliéster insaturado com grafite (UPG) e outra com compósito com matriz de poliéster com adição de PEEK (UPP).

Apesar da análise por infravermelho não determinar a composição exata do material, ela nos fornece alguns componentes como bandas características na região do infravermelho dos grupos funcionais presentes. Comparando-se o espectro obtido por FTIR do UP estudado com a literatura observou-se bandas

características similares ao poliéster ortoftálico. Segundo Paauw e Pizzi (1991), a banda da região de 1745cm^{-1} indica o componente ftálico. Enquanto que o anel orto-dissubstituído do anidrido ftálico apresenta uma banda discreta em 750cm^{-1} , essa banda sofre variações devido a quantidade de anidrido.

Ácidos dibásicos são os componentes dos poliésteres que talvez sejam mais fáceis de identificar por espectrometria de infravermelho. Estão localizados nas bandas a 1724cm^{-1} indica o estiramento vibracional $\text{C}=\text{O}$, característico do éster (PEDROSO, 2002 e REIS, 2016), e 1282cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$ do anidrido ftálico). As bandas de 1724 e 1282cm^{-1} são as mais intensas e são encontradas em todos os espectros de poliéster (PAAUW; PIZZI, 1991).

Para o compósito UPG, através da análise de FTIR apresentada na Figura 35 pode-se observar a presença de uma banda em 1745cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ e uma banda em 1077 e 760cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ (VALIM, 2015). Verifica-se também uma banda deslocada em 1145 e 1070cm^{-1} que indicam a existência de grupos funcionais $\text{C}-\text{O}$ (LOPES, 2007).

Para a amostra típica com PEEK observa-se que a espectrometria se assemelha a outras observadas na literatura (CHALMERS et al. (1984), DÍEZ-PASCUAL et al., (2009), ELLIS et al. (1997)). Nota-se alguns sinais característicos a energias muito próximas a faixa de 1490cm^{-1} , 1222cm^{-1} e 1650cm^{-1} normalmente associados ao estiramento $\text{C}-\text{C}$ dos anéis aromáticos, comum a termoplásticos aromáticos, estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e estiramento do grupo carbonila, ocorreram com intensidade moderada e pouco deslocados quando comparados com a literatura. Também é possível observar sinais na região das bandas 1305cm^{-1} e 1280cm^{-1} , a variação dessa banda pode ser utilizada para caracterizar cristalinidade no PEEK (CHALMERS et al., 1984), existem várias diferenças entre os espectros do PEEK amorfo e cristalino. Com o aumento da cristalinidade, algumas bandas tornam-se mais nítidas e mais intensas, presumivelmente como resultado de unidades moleculares na cristalização de conformação correta, enquanto outras bandas diminuem de intensidade.

Polímeros em geral apresentam uma séria de bandas de difícil distinção devido a superposição e sobreposição na faixa de 1145cm^{-1} , esses picos são geralmente atribuídos ao $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ e anéis aromáticos. No caso do PEEK os

picos dessa região possivelmente representam o estiramento da ligação carbonila (ELLIS *et al.*, 1997).

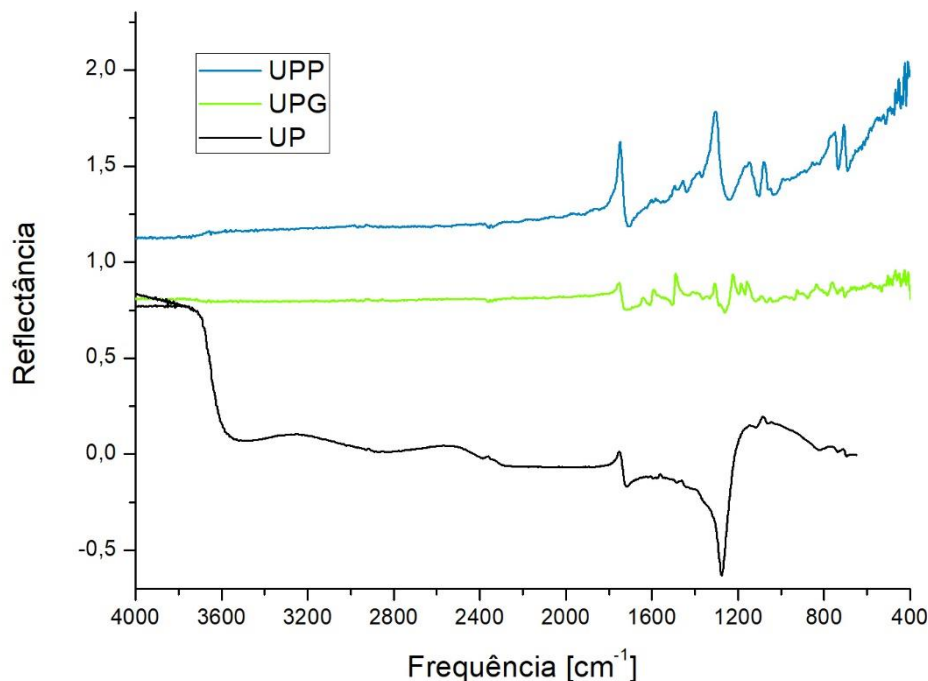


Figura 35 – Espectro de FTIR típico para o poliéter (UP), compostos de poliéter com grafite (UPG) e PEEK (UPP).

4.6 CONDIÇÃO PV

Como já mencionado, a condição PV determina a severidade do contato, acima do limite PV pode ocorrer o superaquecimento da superfície polimérica podendo resultar no mecanismo de desgaste por fusão. Para valores abaixo desse limite os mecanismos de desgaste presentes serão adesão, abrasão e fadiga, e esses estarão condicionados à carga, velocidade, tipo de material e do acabamento das superfícies.

Os valores PV máximos foram calculados para todas as condições e são apresentados na Tabela 9. Para o cálculo do PV foi utilizado o módulo de elasticidade obtidos pelos ensaios de tração e para o coeficiente de poisson foram utilizados valores encontrados na literatura disponíveis na Tabela 1. No APÊNDICE B é possível observar a tabela PV com os valores de PV médio.

Apesar de cada material possuir um limite PV único, de acordo com os valores de limite PV encontrados na literatura, mencionado na seção 2.8, pode-se observar que nesse trabalho, para quase todas as condições, os valores PV estão abaixo do limite. Valores acima da condição PV encontrado na literatura são observados principalmente para a velocidade de 8 mm/s. Entretanto, essa velocidade não ultrapassa o valor de 0,1 m/s descrito por Blau (2009).

Isso indica que nos mecanismos de desgaste não deve ser observado fusão nem degradação por aquecimento do polímero. Na Figura 36 é possível observar micrografias do ensaio de riscamento para as condições com os maiores valores de PV para o compósito de grafite e compósito de PEEK. Através das imagens é possível observar que os mecanismos de desgaste indicam formação de microfissuras e não indicam sobreaquecimento da superfície.

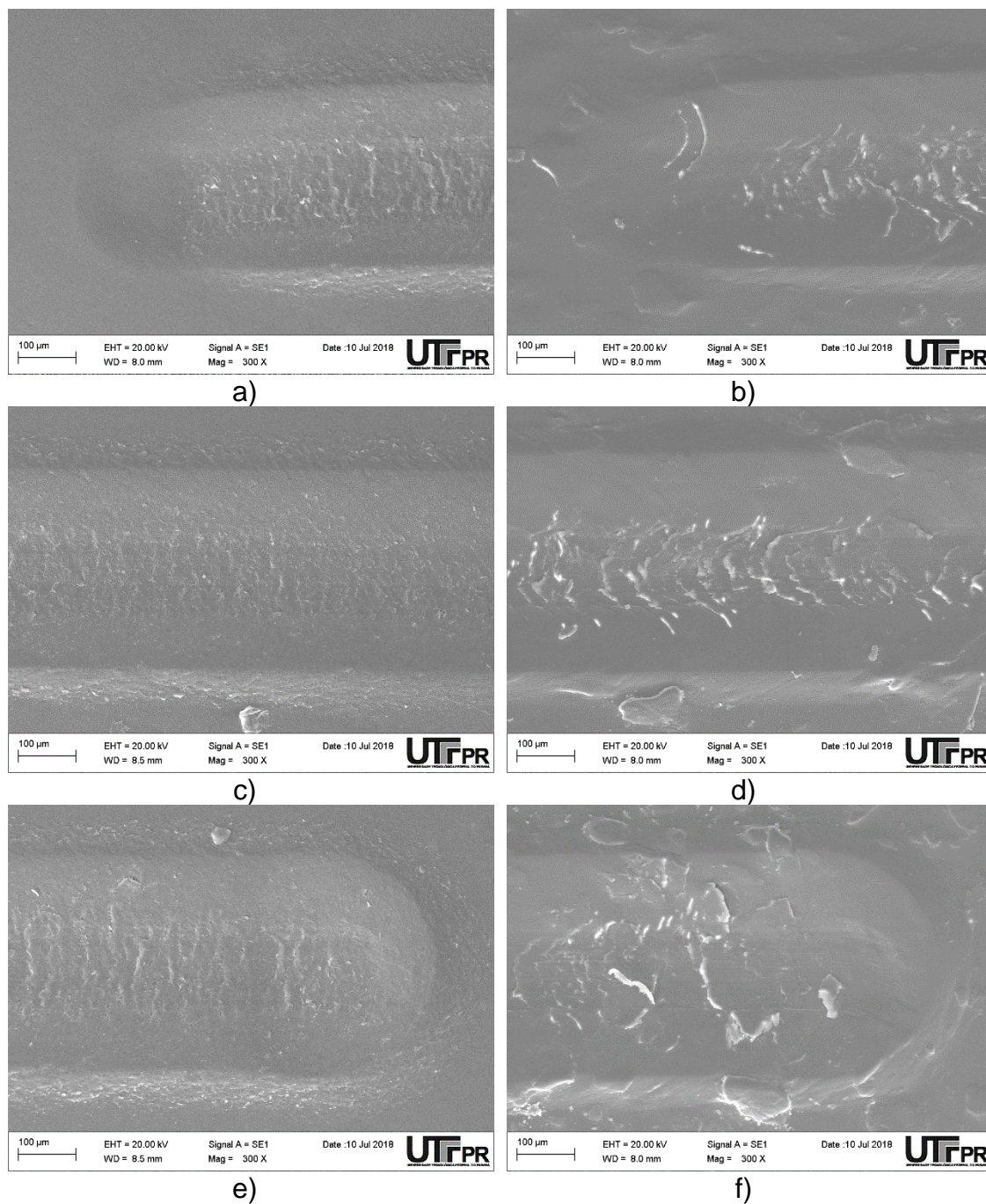
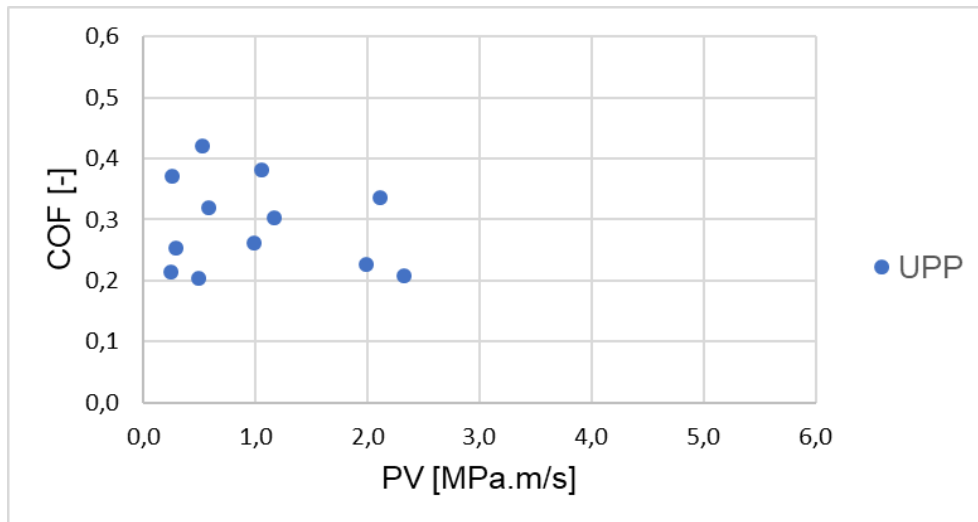


Figura 36 – Micrografias do início, meio e fim da pista do Ensaio 20.8 da amostra UPG6 (Figuras a),c),e)) e UPP12 (Figuras b),d),f)).

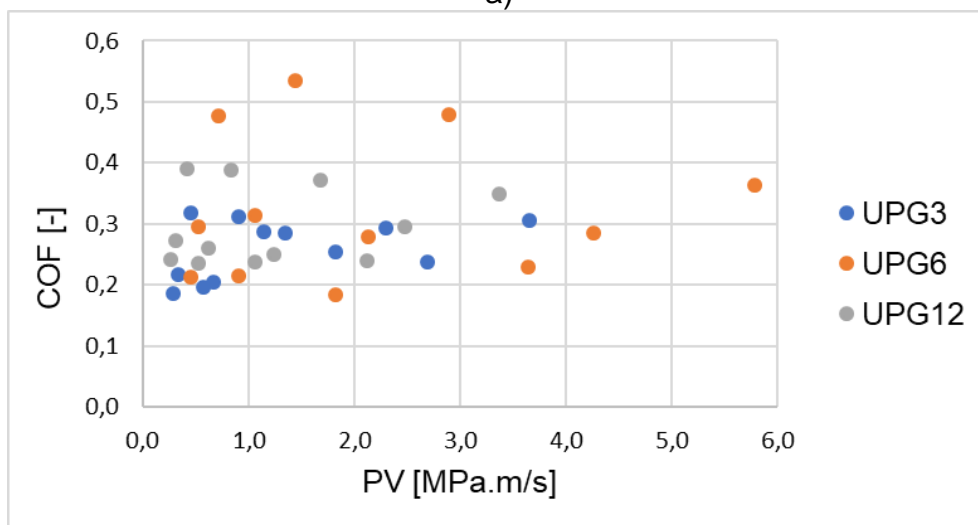
Tabela 9 - Condição PV para os materiais estudados

Carga [N]		5				8				20			
Velocidade [m.s ⁻¹]		0,001	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,004	0,008
Ensaio		5.1	5.2	5.4	5.8	8.1	8.2	8.4	8.8	20.1	20.2	20.4	20.8
UP	P _{max} [MPa]	249,5				291,8				264,1			
	PV _{max} [MPa.m.s ⁻¹]	0,25	0,50	1,00	1,33	0,19	0,39	0,78	1,56	0,40	0,79	1,58	3,17
UPG3	P _{max} [MPa]	287,4				336,1				456,2			
	PV _{max} [MPa.m.s ⁻¹]	0,29	0,57	1,15	2,30	0,34	0,67	1,34	2,69	0,46	0,91	1,82	3,65
UPG6	P _{max} [MPa]	455,4				532,6				722,9			
	PV _{max} [MPa.m.s ⁻¹]	0,46	0,91	1,82	3,64	0,53	1,07	2,13	4,26	0,72	1,45	2,89	5,78
UPG12	P _{max} [MPa]	265,0				310,0				420,7			
	PV _{max} [MPa.m.s ⁻¹]	0,27	0,53	1,06	2,12	0,31	0,62	1,24	2,48	0,42	0,84	1,68	3,37
UPP3	P _{max} [MPa]	305,3				357,0				484,6			
	PV _{max} [MPa.m.s ⁻¹]	0,31	0,61	1,22	2,44	0,36	0,71	1,43	2,86	0,48	0,97	1,94	3,88
UPP6	P _{max} [MPa]	301,6				352,8				478,8			
	PV _{max} [MPa.m.s ⁻¹]	0,30	0,60	1,21	2,41	0,35	0,71	1,41	2,82	0,48	0,96	1,92	3,83
UPP12	P _{max} [MPa]	305,2				356,9				484,4			
	PV _{max} [MPa.m.s ⁻¹]	0,31	0,61	1,22	2,44	0,36	0,71	1,43	2,86	0,48	0,97	1,94	3,88

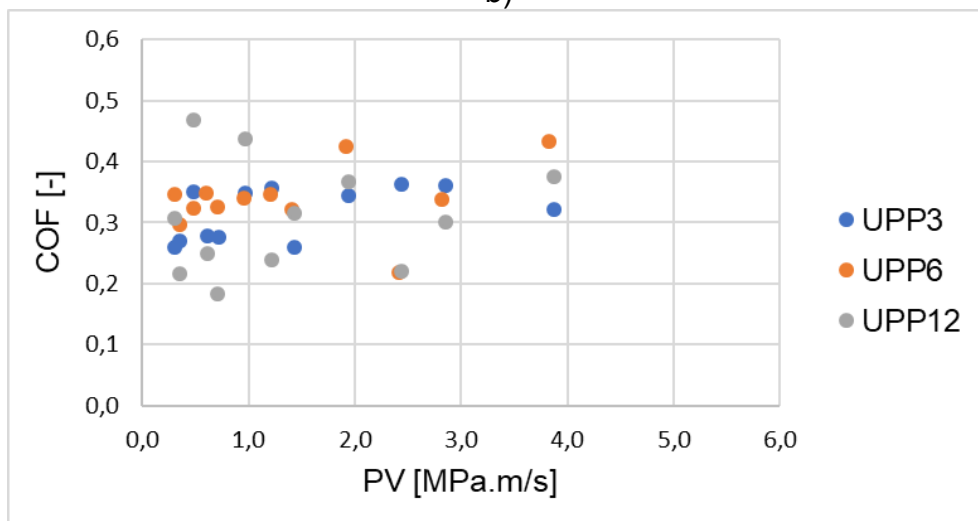
Com o objetivo de analisar o efeito da condição PV nas respostas tribológicas dos compósitos, foi feito um gráfico do coeficiente de atrito cinético, após atingir o regime *steady-state*, em função da variação da condição PV. Na Figura 37 é possível observar os gráficos para o UP (Figura 37a)), para os compósitos com grafite (Figura 37b)) e para o PEEK (Figura 37 c)). Nota-se que não há uma relação direta do coeficiente de atrito com a condição PV, isso pode ser justificado pela presença das partículas na superfície do material que impedem o movimento e aumentam o valor de atrito. No ensaio de riscamento, que é realizado pelo penetrador com somente uma passagem pela superfície, não ocorre a conformação das partículas, como ocorreria na maioria dos outros ensaios tribológicos, que realizam ciclos.



a)



b)



c)

Figura 37 – Gráfico do COF versus PV para o a) UP, b) compósitos de grafite e c) compósitos de PEEK.

4.7 COEFICIENTE DE ATRITO CINÉTICO

O comportamento tribológico dos compósitos contendo 3, 6 e 12% em massa de grafite ou PEEK e do poliéster puro foram analisados para compreender o papel do material de adição em relação ao coeficiente de atrito (COF) e mecanismos de desgaste. A seguir será apresentado e discutido sobre as curvas de atrito e os valores médios do coeficiente de atrito cinético calculado para o período de *steady-state* para todas as condições de ensaio.

As curvas de atrito podem conter importantes informações sobre o tribossistema e seus processos tribodinâmicos. Existem três principais atributos que devemos observar numa curva: a forma da curva, a duração de certas características da curva e o aspecto das flutuações no atrito durante a curva (BLAU, 2009).

A forma da curva representa a tendência geral de atrito dentro de um determinado sistema. A duração das características implica a velocidade com que os processos individuais de atrito tendem para o estado estacionário. E o aspecto das variações do atrito reflete a estabilidade dos eventos em micro ou nanoescala que contribuem para o comportamento geral de atrito.

Na Figura 38 são apresentadas as curvas de atrito, na condição de ensaio 5.2 e para os sete materiais estudados. Essas curvas foram selecionadas de maneira arbitrária, somente para ilustrar seu comportamento. Todas as demais curvas de atrito em função da distância em todas as condições de ensaio são apresentadas no APÊNDICE A.

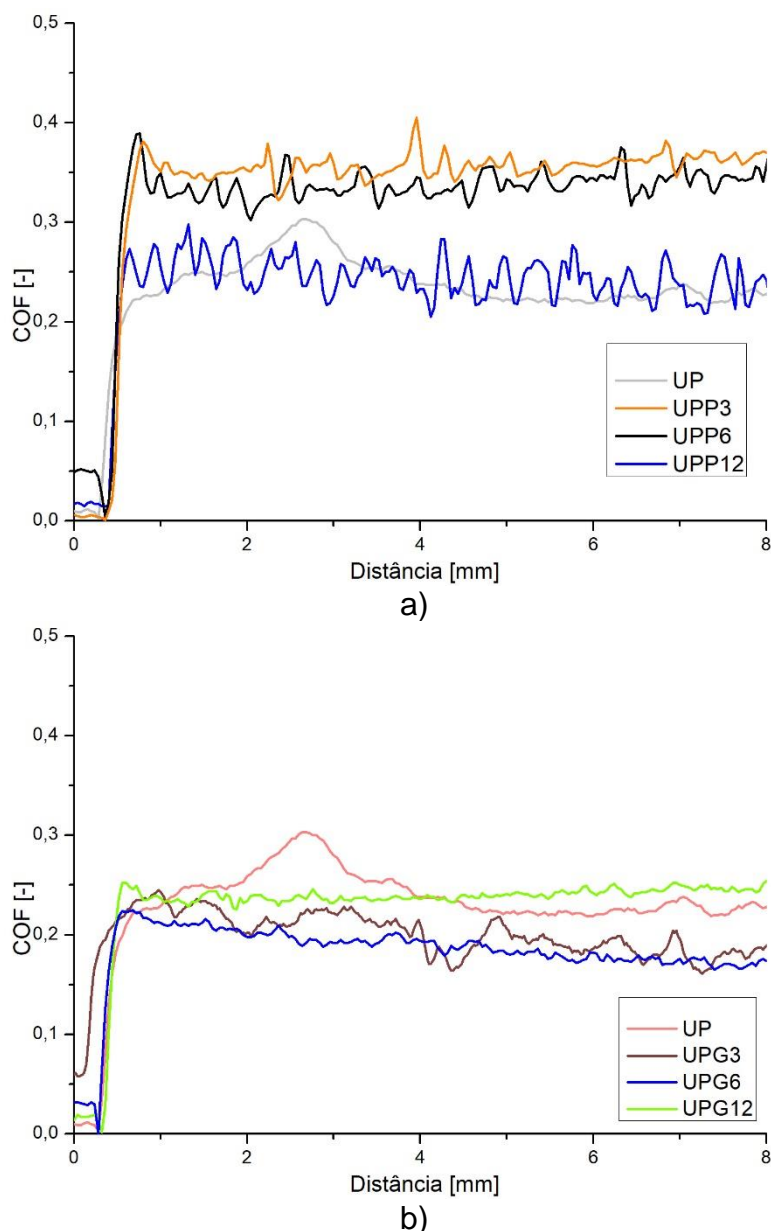


Figura 38 – Curvas de COF para todos os materiais avaliados na condição de ensaio 5.2.

De modo geral observa-se que o comportamento da curva atingi a situação de *steady-state* a partir dos primeiros 2 mm de ensaio. E os valores de coeficiente de atrito cinético apresentados a seguir são a partir do período de *steady-state*.

A forma da maioria das curvas indica que pode ter havido um maior desgaste inicial. E o aspecto da flutuação do COF no período estacionário pode ser um indicativo de que houve uma tendência a transferência de material.

Primeiramente na Figura 39 é apresentado os valores de atrito cinético para o UP. Esses mesmos valores são apresentados nos gráficos de atrito cinético dos compósitos para uma comparação do comportamento tribológico do

UP com os compósitos. Pela Figura 39, observa-se que o valor do coeficiente de atrito aumenta com um aumento de carga, esse resultado está de acordo com os resultados encontrados por Chakraborty *et al.*, (2014) e a velocidade apresentou pouca influência para esse material.

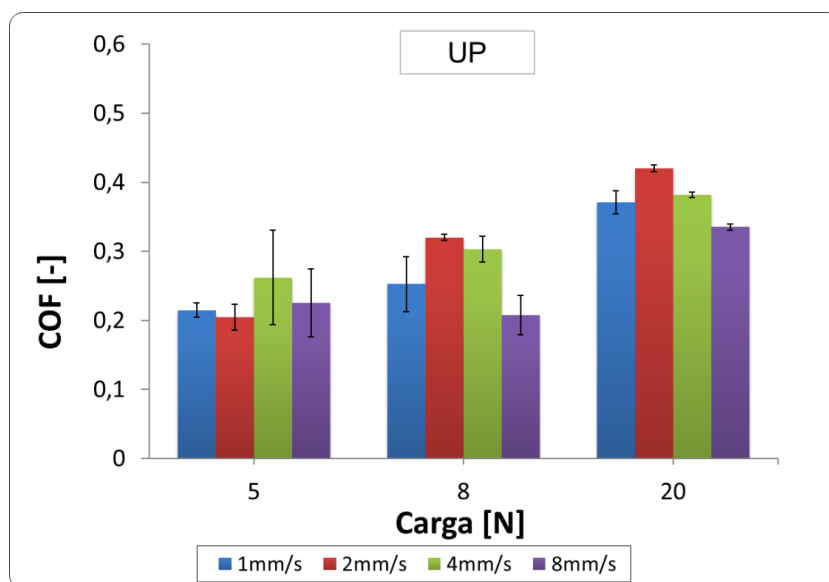


Figura 39 - Coeficiente de atrito cinético para o UP em todas as condições de ensaio.

Os valores de coeficiente de atrito cinético em função do tipo de material, do carregamento normal e velocidade são apresentados. As Figura 40, Figura 41 e Figura 42 representam respectivamente carga normal de 5, 8 e 20 N para compósitos de grafite e as Figura 44, Figura 45 e Figura 46 representam respectivamente carga normal de 5, 8 e 20 N para compósitos de PEEK

Para compósitos com grafite observa-se de maneira geral que quando comparados com o poliéster puro ocorre uma redução nos valores de COF para compósitos com 3%, esse situação só não se confirmar para as duas velocidades maiores em ensaios de 5N (Ensaio 5.4 e 5.8) e para a velocidade maior em ensaio de 8N (Ensaio 8.8). Pode-se perceber que o grafite exibe efeito significativo como auto-lubrificação para compósitos de poliéster na condição de 3%. Isso pode ser explicado pelo comportamento do material destacado do compósito durante os ensaios tribológicos. As partículas de grafite transferidas durante o movimento se alinham em direção ao movimento devido ao efeito termomecânico formando uma camada entre o corpo e o contra corpo, reduzindo o contato entre asperezas e causando redução na COF (HASHMI *et al.*, 2007).

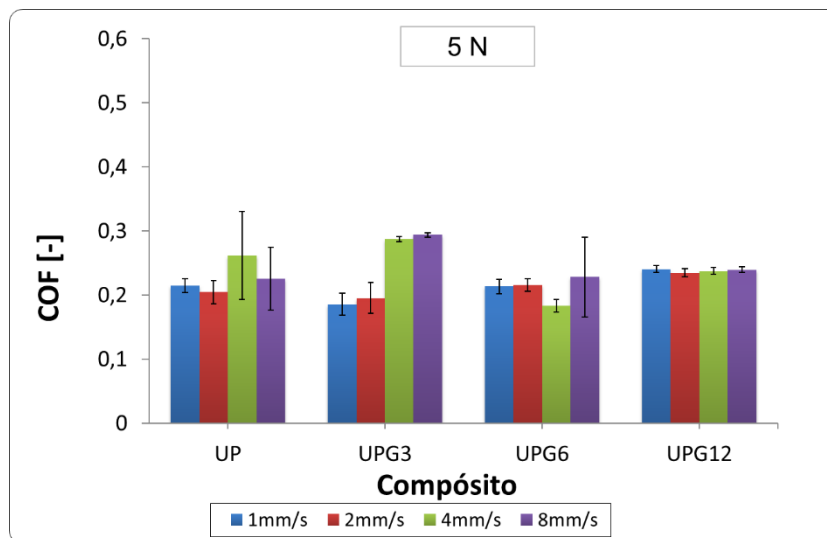


Figura 40 – Coeficiente de atrito *versus* compósitos com grafite para ensaios de 5 N.

Para a transição UPG3 para UPG6 ocorre um aumento nos valores de atrito, exceto para o Ensaios 5.4 e 5.8. Outros estudos mostraram que quando o teor de grafite excede um certo nível, as propriedades mecânicas ficam comprometidas (MOSLEH–SHIRAZI *et al.*, 2016) e o grafite pode enfraquecer a matriz causando mecanismo de delaminação por fadiga, além da formação de tribofilmes não uniformes, o que elevam os valores do coeficiente de atrito (BAPTISTA, 2016).

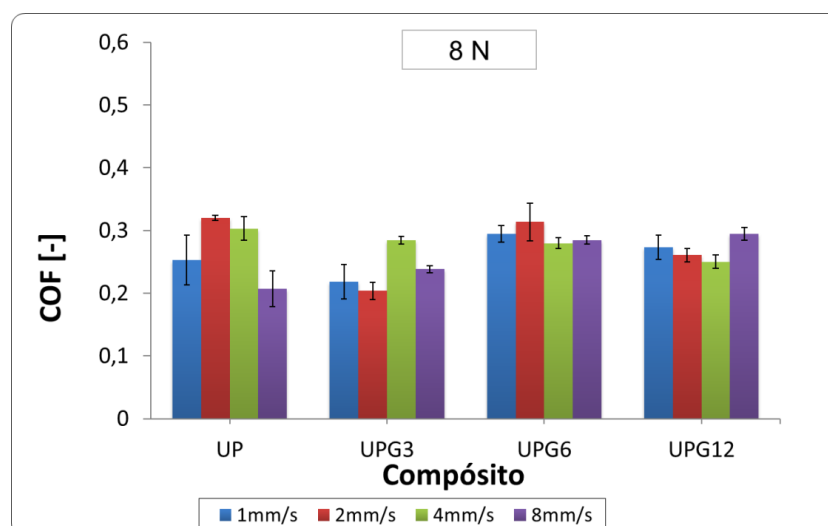


Figura 41 - Coeficiente de atrito *versus* compósitos com grafite para ensaios de 8 N.

Para a amostra UPG12 em comparação com o UPG6 há uma diminuição dos valores de COF, com exceção dos ensaios com carga de 5 N e o Ensaio 8.8. Também se nota que houve uma maior oscilação nos valores de atrito para esse material.

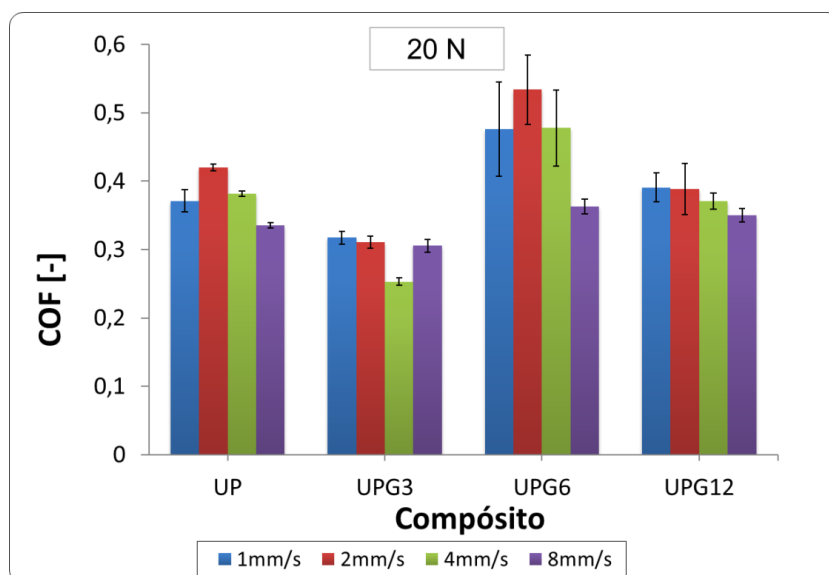


Figura 42 - Coeficiente de atrito versus compósitos com grafite para ensaios de 20 N.

Dos gráficos de COF para compósitos com grafite observou que a medida que a carga aplicada aumenta o efeito de lubrificante sólido do grafite tem menor efeito. Na Figura 43 é possível observar o valor do módulo de elasticidade versus o coeficiente de atrito para os compósitos com grafite e o UP na velocidade de 2 mm/s. Da imagem percebe-se o efeito predominante da carga para o COF, e esse comportamento também foi observado para outras velocidades. Também se percebe que, dentro de um mesmo nível de carga, existe uma tendência de menores valores de módulo de elasticidade resultarem em maiores valores de atrito. Isso pode ser justificado pelo fato de que, para uma mesma carga normal, quanto maior o módulo de elasticidade menor é a resistência do material a deformação.

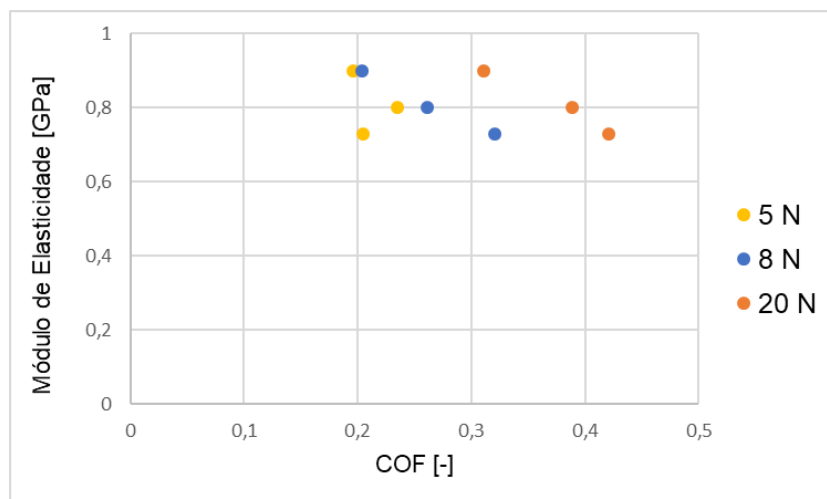


Figura 43 - Módulo de elasticidade versus COF para compósitos com grafite e UP para ensaios na velocidade de 2 mm/s.

Além disso, dos gráficos de atrito, nota-se que em mais de 95% dos casos para compósitos grafite ocorre um aumento do atrito com o aumento da carga, enquanto que para compósitos de PEEK (Figura 44, 45 e 46) isso ocorreu em mais de 90% das condições. Esse resultado pode estar relacionado com o fato de que cargas maiores geram uma maior deformação plástica, e no processo de formação do pile-up a força normal se redistribui e fica suportada na parte da frente do penetrador resultando num aumento do coeficiente de atrito.

Já para compósitos de PEEK, existe uma heterogeneidade de comportamentos. É possível observar que para ensaios tribológicos com 5N de carga os valores de atrito com a adição de PEEK são maiores do que aqueles de poliéster puro. Ainda para a carga de 5N, com o aumento de 3 para 6% de PEEK os valores de COF permanecem praticamente inalterados, exceto para o Ensaio 5.4.

Da Figura 44 também pode ser observado que existe uma tendência de elevação dos valores do coeficiente de atrito com o aumento da porcentagem de PEEK, exceto para o UPP6 na condição 5.8, entretanto isso é observado até 6% de PEEK, para o UPP12 observava-se uma queda nos valores de atrito.

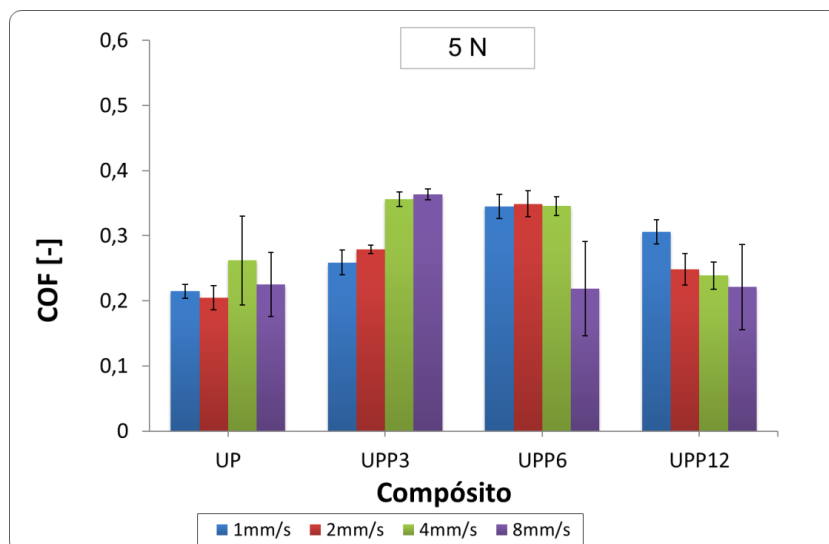


Figura 44 - Coeficiente de atrito versus compósitos com PEEK para ensaios de 5 N.

Ensaio com carregamento de 8 e 20 N para compósitos de PEEK tiveram comportamento muito semelhantes ao comportamento observado em compósitos de grafite, em que se observa uma diminuição nos valores de atrito para 3% do material particulado seguido de um aumento nos valores de atrito para 6%.

Para a carga de 8 e 20 N, quando comparado o UP com UPP3 ocorre uma redução nos valores de atrito, exceto para o Ensaio 8.4. Também com o aumento de PEEK de 6 para 12% ouve uma queda nos valores de COF. Conforme já observado pelas micrografias e também discutido na sequência, a superfície dos compósitos de PEEK, devido ao tamanho da partícula, são irregulares e durante o ensaio são arrancadas, e esse arrancamento, sem formação de filme e sem a conformação das partículas, pode ter tido grande influência nos valores e comportamento da curva de atrito.

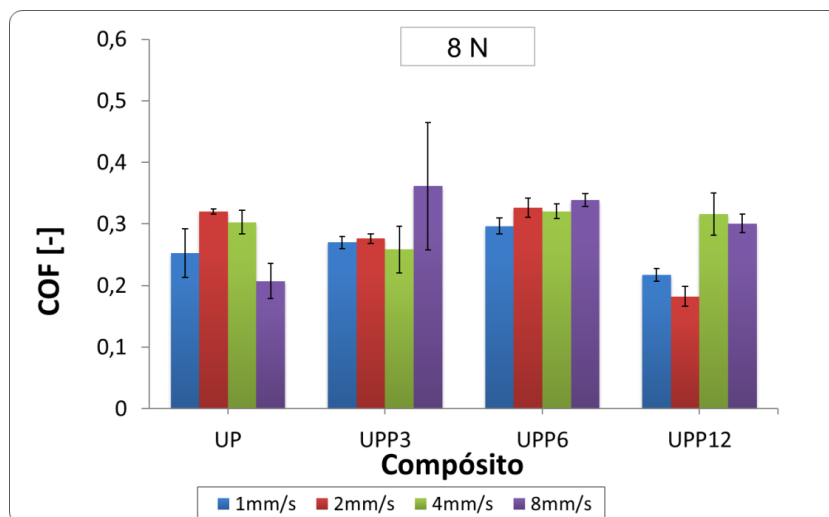


Figura 45 - Coeficiente de atrito versus compósitos com PEEK para ensaios de 8 N.

Da Figura 46, é possível observar que para o UPP3 tem-se os menores valores de atrito, e pouco se percebe o efeito da velocidade. Além disso com o aumento da carga aplicada observa-se uma diminuição gradual dos valores de atrito para o UPP6.

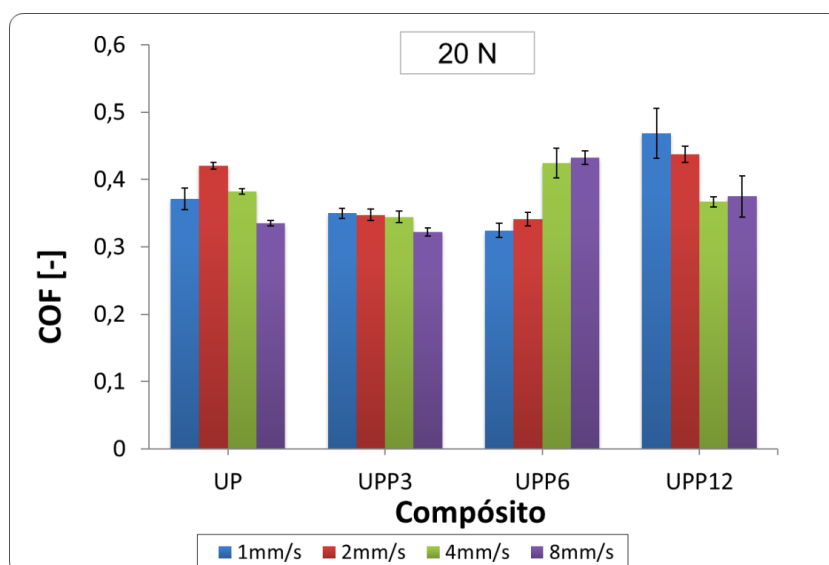


Figura 46 - Coeficiente de atrito versus compósitos com PEEK para ensaios de 20 N.

Pelas análises dos gráficos pode-se notar uma menor dispersão de valores para os compósitos com grafite e para as condições de menor carga e velocidade de deslizamento. Isso deve ter ocorrido primeiramente pela morfologia do compósito, as partículas de PEEK possuem tamanho médio similar à largura da pista de desgaste (Figura 47), portanto durante o

deslizamento, para as condições a maioria das condições, as partículas do PEEK são arrancadas sem que haja uma adesão na pista, além disso tamanhos maiores de partícula resultam em rugosidade maior, como pode ser observado na Tabela 7.

Na Figura 47 é apresentado duas micrografias obtidas por MEV do UPP12, pelas imagens pode-se comparar a largura da pista ($\sim 55 \mu\text{m}$) com o tamanho médio das partículas de PEEK ($88,6 \mu\text{m}$). Nota-se em alguns casos o tamanho da partícula ocupa toda a largura da pista ou mais.

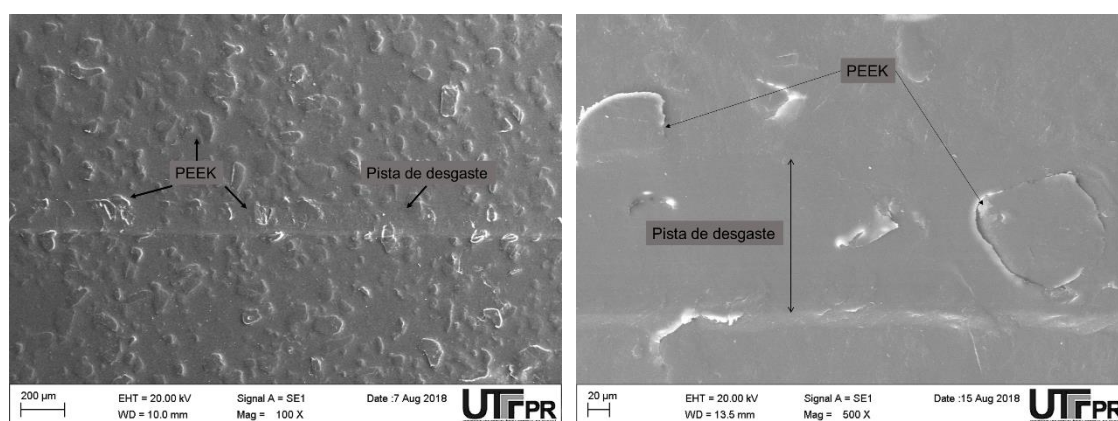


Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV da superfície desgastada de uma amostra UPP12

4.8 DESGASTE

4.8.1 EFEITO DA CARGA

Durante o processo de riscamento o material pode ser removido (micromecanismo de corte) ou empurrado para a frente e para as bordas (micromecanismo de sulcamento), e a carga aplicada tem então influência direta na quantidade de material deslocado. Um comportamento esperado na tribologia de polímeros é que com o aumento da carga ocorra o aumento da largura da pista de desgaste.

São apresentados, nas Figura 48, Figura 49 e Figura 50, a variação de largura da pista de desgaste para compósitos com 6% de grafite em ensaio com velocidade de 2 mm/s para as cargas de 5, 8 e 20 N, respectivamente. Nota-se um aumento significativo da largura da pista com o aumento da carga.

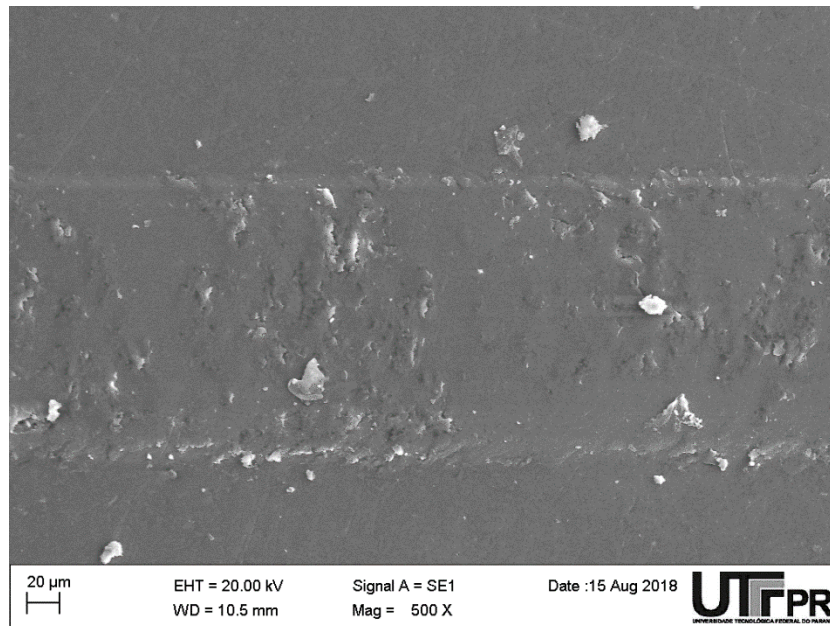


Figura 48 - Micrografia da parte central da pista de desgaste do compósito UPG6 na condição de ensaio 5.2.

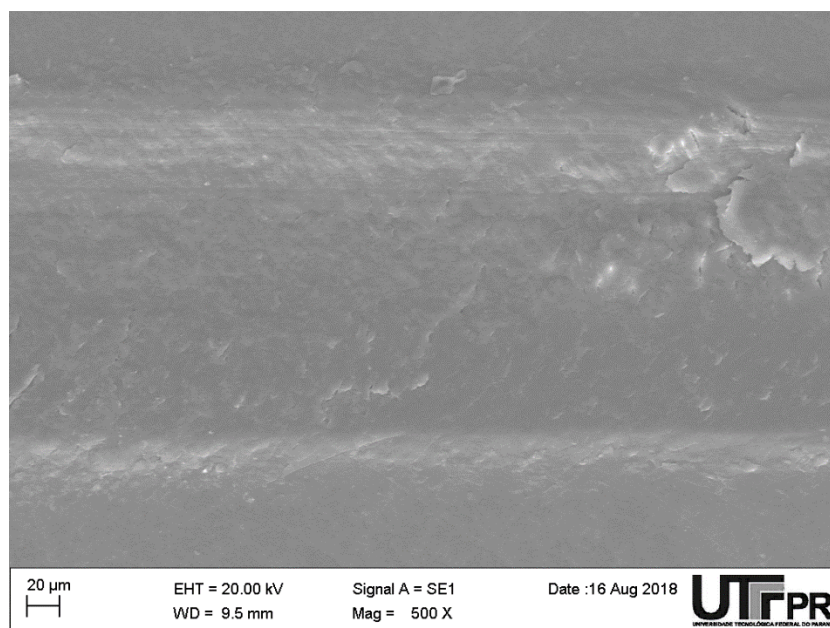


Figura 49 - Micrografia da parte central da pista de desgaste do compósito UPG6 na condição de ensaio 8.2.

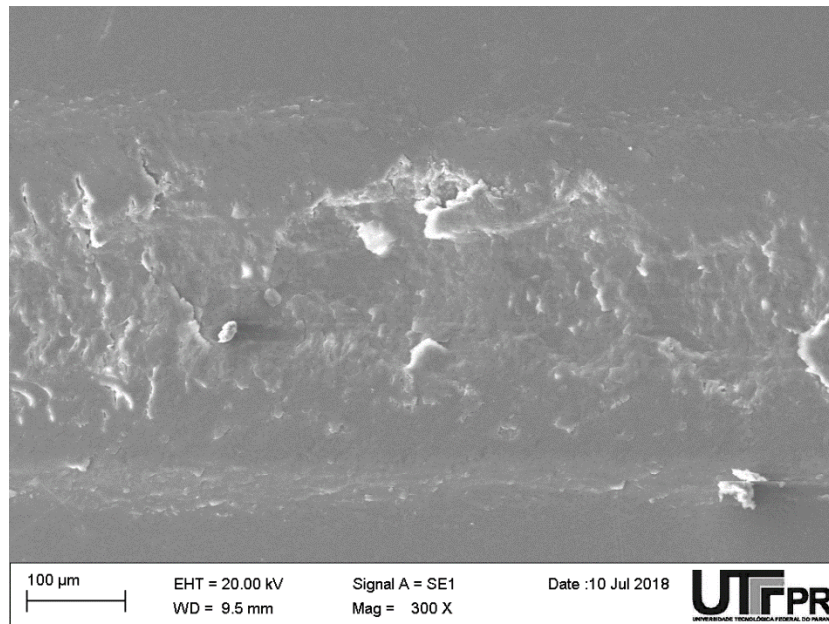


Figura 50 - Micrografia da parte central da pista de desgaste do compósito UPG6 na condição de ensaio 20.2.

Esse comportamento, de acordo com a literatura, é esperado para materiais poliméricos, e para esse trabalho o aumento da largura do risco com o aumento da carga foi observado para todos os materiais. Nas Figura 51 e Figura 52 são apresentados perfis transversais típicos para os compósitos. As imagens foram retiradas no centro da pista (4mm)

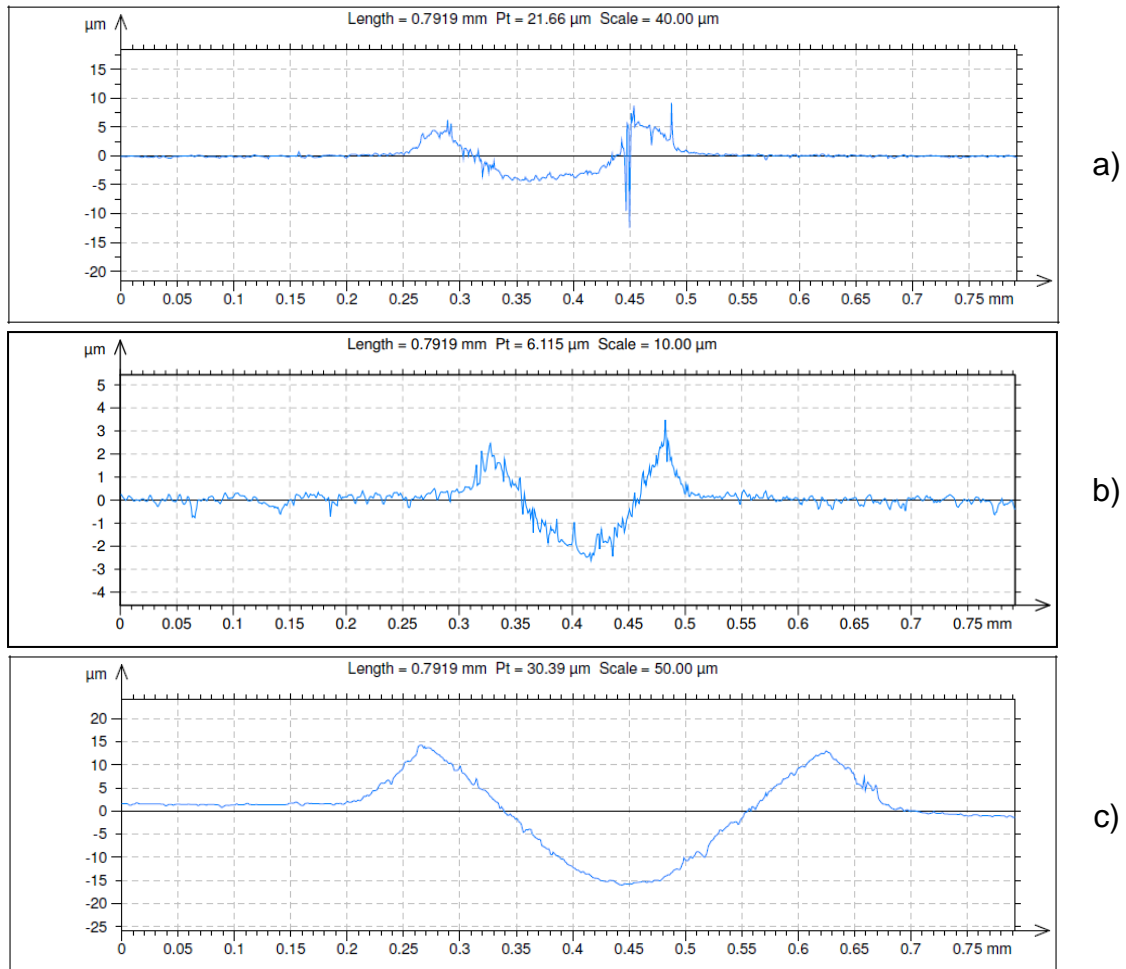


Figura 51 – Perfil transversal no centro do risco para o UPG12 em ensaio a 1mm/s com força normal de a) 5, b) 8 e c) 20N.

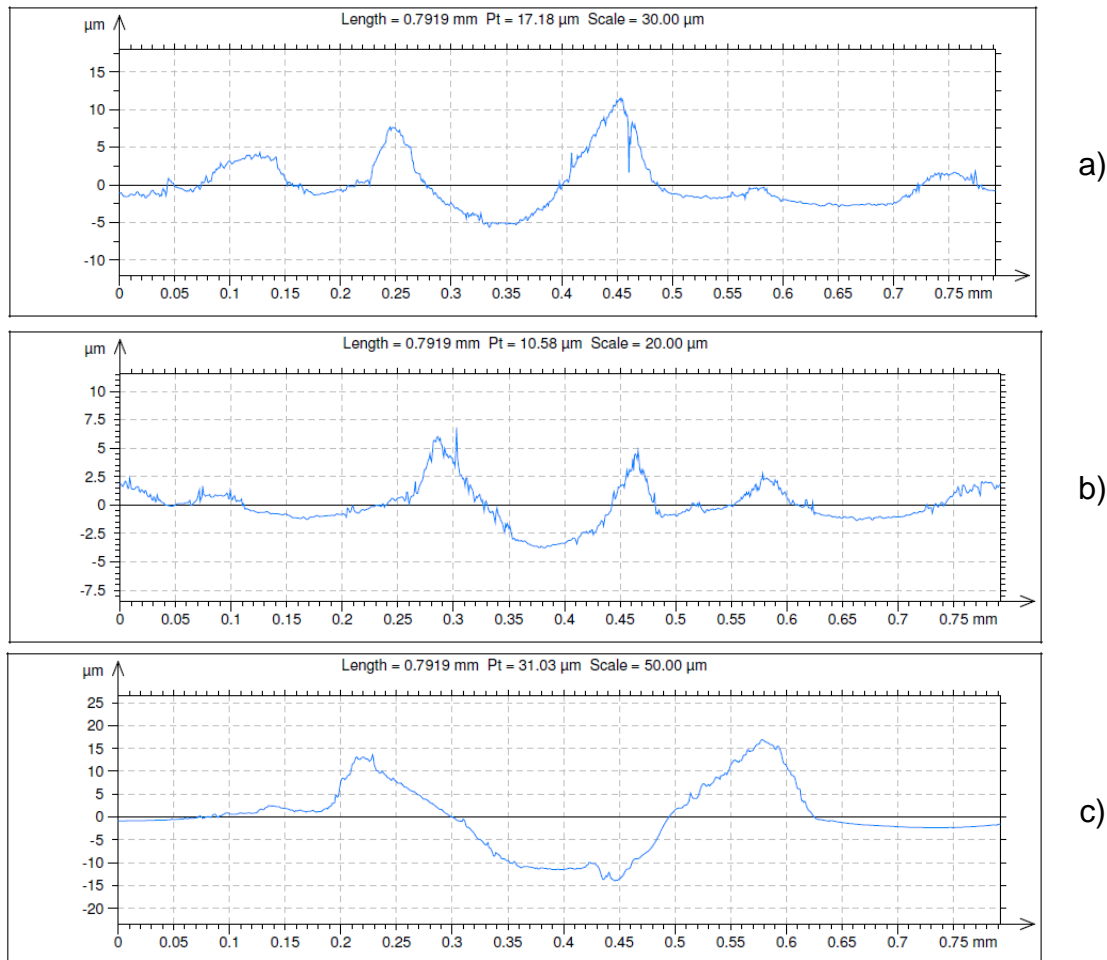


Figura 52 - Perfil transversal no centro do risco para o UPP12 em ensaio a 1mm/s com força normal de a) 5, b) 8 e c) 20N.

Como dito, esse comportamento foi observado para todos os materiais. Observou-se que todos os parâmetros (velocidade, material particulado, carga) tiveram alguma influência nos mecanismos de desgaste. E esses comportamentos serão detalhados na sequência para cada tipo de material.

4.8.2 EFEITO DO TIPO DE MATERIAL ADICIONADO

Nessa seção serão apresentadas diversas micrografias obtidas por MEV dos riscos para ilustrar os mecanismos de desgaste dos materiais estudados, é importante lembrar que, todos os ensaios foram realizados com tamanho de pista de 8 mm e nas micrografias a seguir é mostrado somente uma parcela da pista, aproximadamente um oitavo da pista total. Na Figura 53 é possível observar uma representação do tamanho real da pista em relação as micrografias obtidas. Todas as imagens foram feitas no início, fim e meio de

pista, tentando mostrar se houve alguma alteração de mecanismo no decorrer da pista.

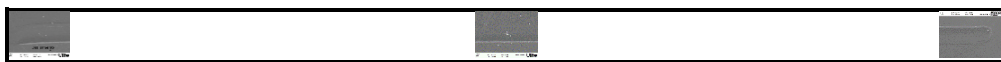


Figura 53 – Representação da proporção sobre o tamanho total do risco observado pelas micrografias de MEV. Na ilustração o aumento é de 500x para o UP ensaio 5.4

Para o poliéster puro (UP) o principal mecanismo de desgaste foi a deformação plástica com sulcamento e formação de proa. Para esse material houve pouco ou nenhum indício de remoção de material. A carga aplicada aparentou ter pouca influência no tipo de mecanismo de desgaste atuante, influenciando somente no tamanho da pista e, conseqüentemente no volume de material deslocado. Entretanto a alteração na velocidade de deslizamento resultou em uma modificação do mecanismo de desgaste.

A Figura 54 mostra a pista de desgaste para o UP na condição 5.4 (Figura 54a) e 5.8 (Figura 54b). Observa-se que ao alterar a velocidade de 4 para 8 mm/s surgem microfissuras na pista de desgaste. A Figura 55 mostra esse mesmo fenômeno, porém para a carga de 8 N. A Figura 55a) mostra a pista de desgaste para a condição 8.4, enquanto que a Figura 55b) mostra a pista de desgaste para a condição 8.8. Nota-se, que para todos os níveis de carga quando o ensaio é realizado no maior valor de velocidade ocorreu a formação de microfissuras perpendiculares a direção de deslizamento, a ocorrência das fissuras está relacionada com o aumento da intensidade da taxa de deformação plástica, causada pelo aumento da velocidade. Resultados similares foram observados por ZOUARI *et al.*, (2015). Estes avaliaram o comportamento ao desgaste do poliéster como revestimento através de ensaios de riscamento com penetrador Rockwell C com carga progressiva de 100 mN até 30 N. Com a utilização de imagens micrográficas, foi possível concluir que o poliéster insaturado apresentava como mecanismo preponderante, deformação plástica sem remoção de material e algumas microfissuras, geralmente localizadas no final da pista de desgaste. Para os materiais estudados nessa dissertação as microfissuras ocorreram de maneira arbitrária no início e fim do risco, e é importante salientar que, mesmo considerando que a propagação das fissuras representa um alívio de tensões e uma forma de dissipar energia

armazenada durante todo o processo de deformação, e não se observou relação entre as microfissuras e os valores de COF.

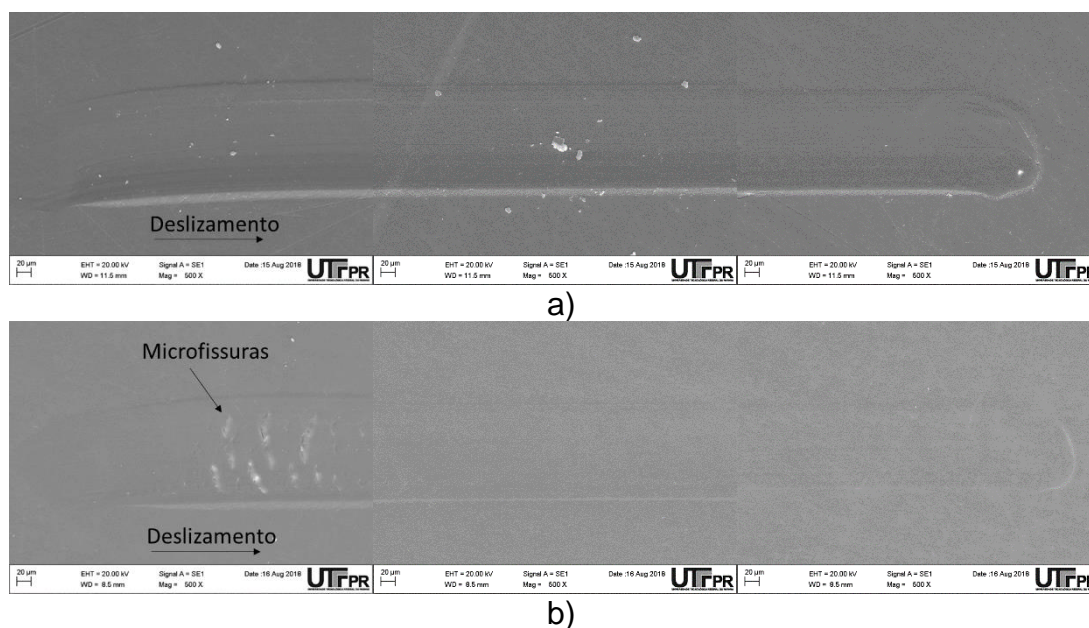


Figura 54 – Micrografias do UP condição de ensaio a) 5.4 e b)5.8 do UP.

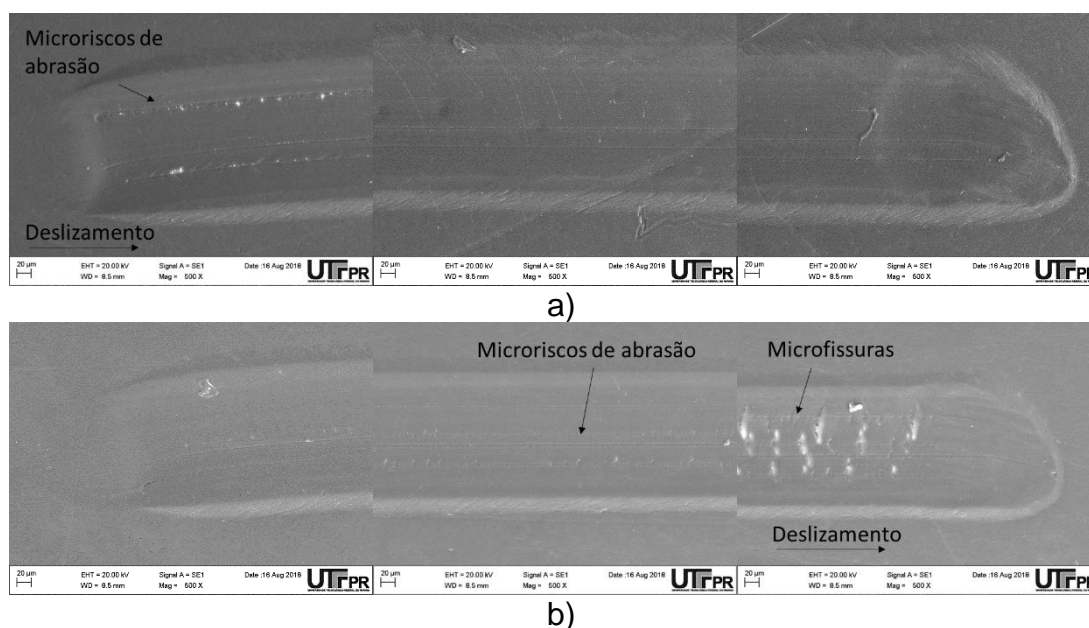
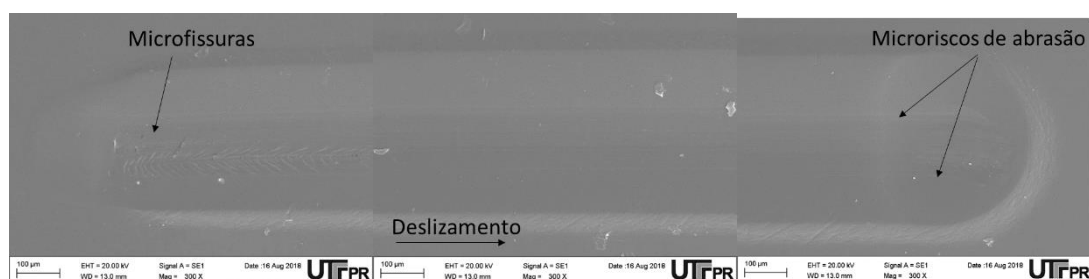


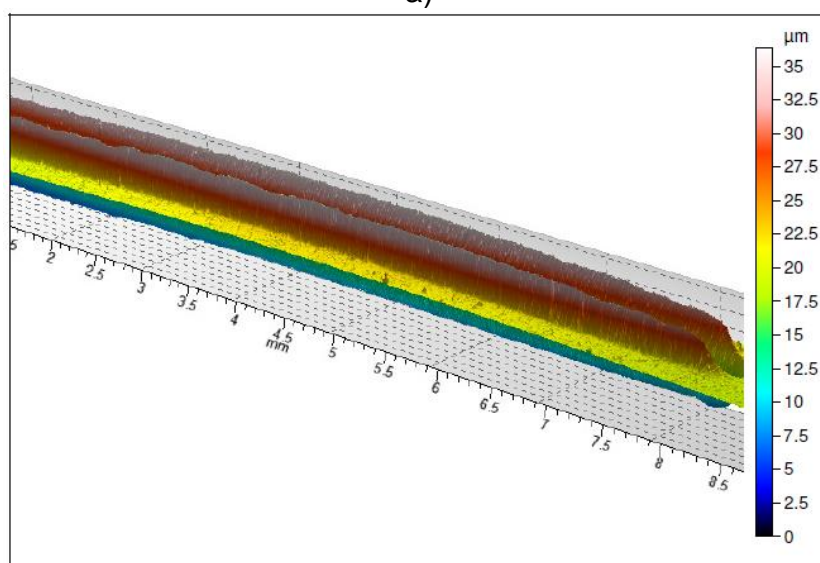
Figura 55 - Micrografias do UP condição de ensaio a) 8.4 e b)8.8 do UP.

A Figura 56 apresenta a micrografia e o perfil 3D dos riscos para o UP na condição de ensaio 20.8. Observa-se microriscos de abrasão no meio da pista, originados pelas ásperas do penetrador, e microfissuras no início do risco, indicativo da fragilidade do material, assim como nas outras micrografias

apresentadas tem-se uma quantidade significativa de deformação plástica com formação de proa. Apesar de deformação plástica ser um mecanismo observado com mais frequência em materiais dúcteis, ele também foi observado para o UP devido a escala do risco, e os mecanismos de fratura observados geralmente em materiais frágeis, não foram dominantes. Do perfil 3D, nota-se que a formação do pile-up, já esperado, devido à baixa dureza do material. O perfil do pile-up para todas as condições de ensaio para o UP se mostrou homogêneo como resposta da homogeneidade da superfície.



a)



b)

Figura 56 – a) Micrografia e b) perfil 3D do risco para condição de ensaio 20.8 do UP

Para compósitos com adição de 3% grafite observou-se que as superfícies de desgaste tinham uma aparência mais suave quando comparado com o UPG6 e UPG12. Condizendo com os valores de atrito, que para esse material foram menores.

Assim como para o UP, para esse material a mudança dos níveis de carga influenciou diretamente no tamanho da pista de desgaste, além disso houve um discreto aumento na quantidade de material destacado. É importante

salientar que apesar de ter sido observado partículas de desgaste através das micrografias elas não foram observadas durante o ensaio, indicando que a quantidade de material destacado é muito pequena, por isso não foi possível realizar análises do produto do desgaste.

Para a carga de 8 N as superfícies têm aparência mais uniforme comparado com as cargas de 5 e 20 N. A Figura 57a) apresenta a pista de desgaste para a condição de ensaio 5.4, da micrografia observa-se pontos de microfratura, deformação plástica com formação de *pile-up*, mas para esse caso quase não houve o micromecanismo de formação de proa. A Figura 57b) mostra a micrografia do UPG3 para a condição de ensaio 8.4, observa-se pela imagem, uma superfície ainda mais regular, quase sem marcas de abrasão, com deformação plástica, mas com pouca formação de proa. Nessa configuração observa-se a presença de material destacado. A quantidade e tamanho dos pontos de fratura se reduzem para essa configuração.

A Figura 57c) mostra a pista de desgaste para a condição 20.8, diferentemente das duas situações anteriores, nessa configuração existe uma formação de proa pronunciada, formando um empilhamento do material desgastado. Esse fenômeno de empilhamento também foi observado por ZOUARI *et al.*, (2014), que estudou revestimentos de poliéster com adição de grafite. Os autores perceberam que com o aumento da carga ocorria a formação do empilhamento do material removido na proa.

Na Figura 57c) também é possível observar a presença dos pontos de fratura, esses estão distribuídos ao longo de pista e há presença de detritos, geralmente deslocados para a borda. E para essa configuração observou-se ainda a presença de marcas de microabrasão mais intensas na região central da pista, região está em que ocorre o valor de pressão máxima, devido a não conformidade do contato.

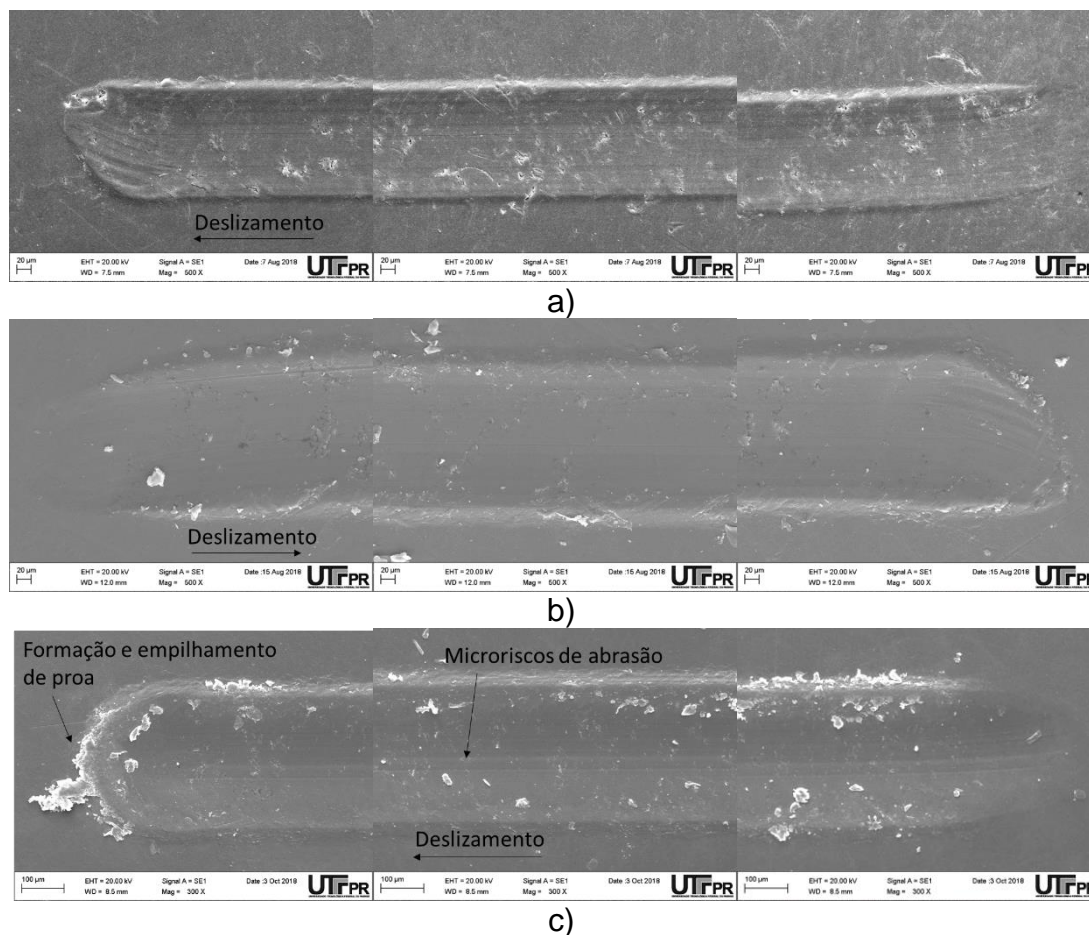


Figura 57 - Micrografias do UPG3 na condição de ensaio a) 5.4, b)8.4 e c)20.4

Na Figura 58a) é apresentado a pista de desgaste para o UPG6 na condição de ensaio 5.2, nota-se que o aspecto da pista é muito similar ao observado para o UPG3. Deformação plástica com *pile-up*, mas com pouca formação de proa, e também se nota pontos de microfissuras ao longo da lista. Zouari *et al.*, (2014) observaram que adição de 5% de grafite resultava em uma pista de desgaste irregular quando comparada a pista de desgaste do poliéster puro, também notaram que, mesmo para valores baixos de carga, resultava no surgimento de trincas e formação de material desgastado com o aspecto de descamação, resultado de forças de cisalhamento nos pontos de adesão, mecanismo similar é observado na Figura 58b). A Figura 58b) apresenta a pista de desgaste para a carga normal de 8 N na condição de ensaio 8.2. Com o aumento da carga para 8 N além do aumento da do risco observou-se o aumento significativo da quantidade de material desgastado, localizados principalmente no final da pista e também a redução dos pontos de fratura. Assim como a Figura 58a) observa-se deformação plástica sem formação de proa.

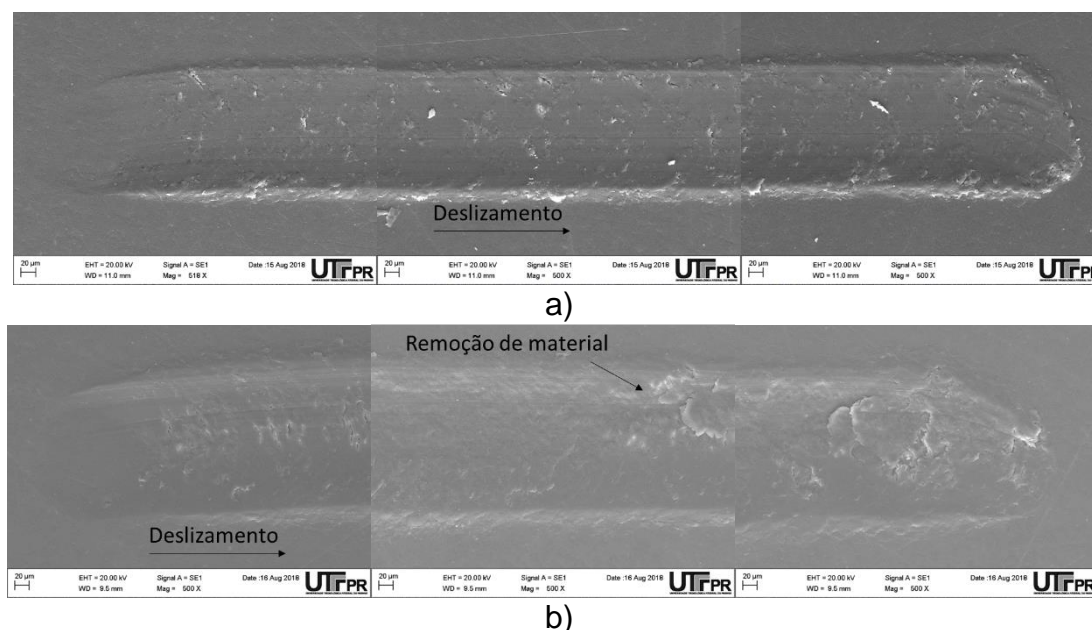


Figura 58 - Micrografias do UPG6 na condição de ensaio a) 5.2 e b)8.2

Para o UPG6 com o aumento da carga para 20 N o mecanismo de desgaste mudou drasticamente e apresentou falha da superfície. Na Figura 59 é apresentado o aspecto do mecanismo de desgaste para esse nível de carga. Para essa condição foi possível observar intensa formação de proa e *pile-up*, além de microfissuras em toda a pista de contato.

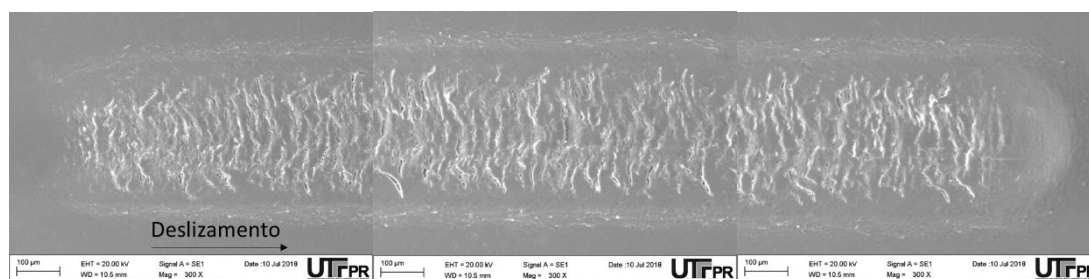


Figura 59 - Micrografia típica da falha na superfície para o UPG6 (Ensaio 20.8)

Esse mecanismo de microfissuramento foi observado por diversos autores, podem-se citar BARLETTA *et al.*, (2009) que observaram esse mecanismo de desgaste em revestimentos metálicos, ZOUARI *et al.*, (2014) que também observaram esse mesmo mecanismo para poliéster e compósitos de poliéster com grafite, ambos os trabalhos realizaram ensaios de riscamento. Após o ensaio, os autores observaram a formação de microfissuras na extensão da pista de desgaste e que essas se intensificavam com o aumento da carga

normal, além disso nesse mecanismo ocorreu intensa deformação plástica com formação de *pile-up* e proa. A explicação da ocorrência desse fenômeno é que devido à grande quantidade de material que se deforma plasticamente e se acumulada a frente do penetrador o contato entre o corpo e CC aumenta, e esse acúmulo de material sendo carregado induz a uma zona de tensão no interior do material. A tensão de compressão formada a frente do penetrador resulta na formação de proa, enquanto que a tensão de tração na parte anterior do penetrador cria fraturas na superfície do material. Quando ocorre esse acúmulo de material é normal ser observado um aumento nos valores de atrito, o que é condizente com os resultados apresentados na Figura 42. A Figura 60 ilustra esse fenômeno

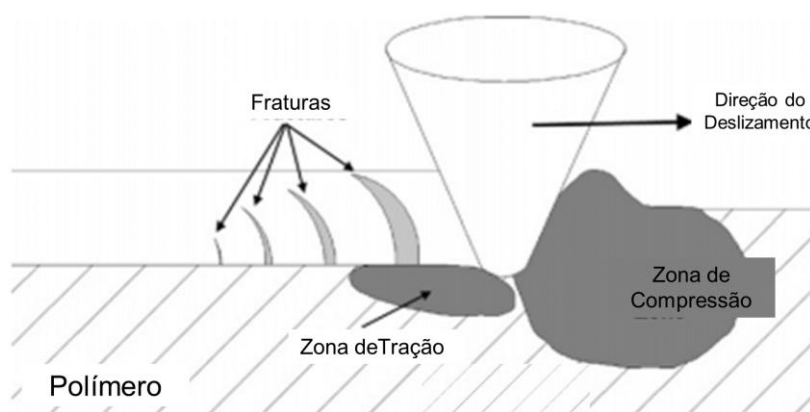


Figura 60 - Ilustração da distribuição do campo de tensão em torno do contato durante um experimento

Fonte: Adaptado BARLETTA *et al.* (2009)

A Figura 61 e Figura 62 apresentam o perfil 2D e 3D típico da pista de desgaste para o UPG6 para ensaios de 20 N. Em ambas as imagens nota-se uma evidente irregularidade do perfil. A Figura 61 foi obtida na metade da pista, ou seja, em 4 mm, e dela pode-se perceber a formação de *pile-up* e um centro de pista irregular.

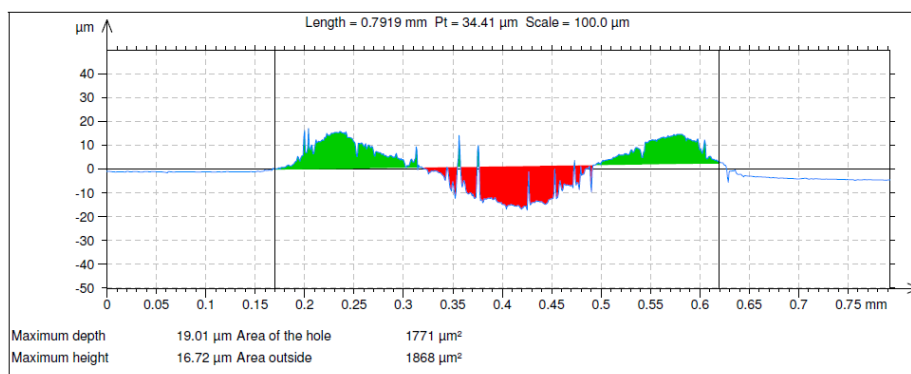


Figura 61 - Perfil 2D típico da pista de desgaste para UPG6 em ensaio com carga de 20 N (Ensaio 20.8)

A Figura 62 mostra o perfil do risco em sua extensão, com essa imagem é possível comprovar que no centro da pista existe uma notória irregularidade, entretanto o *pile-up* se mostra uniforme e somente na região de proa percebe-se um aumento na altura do perfil.

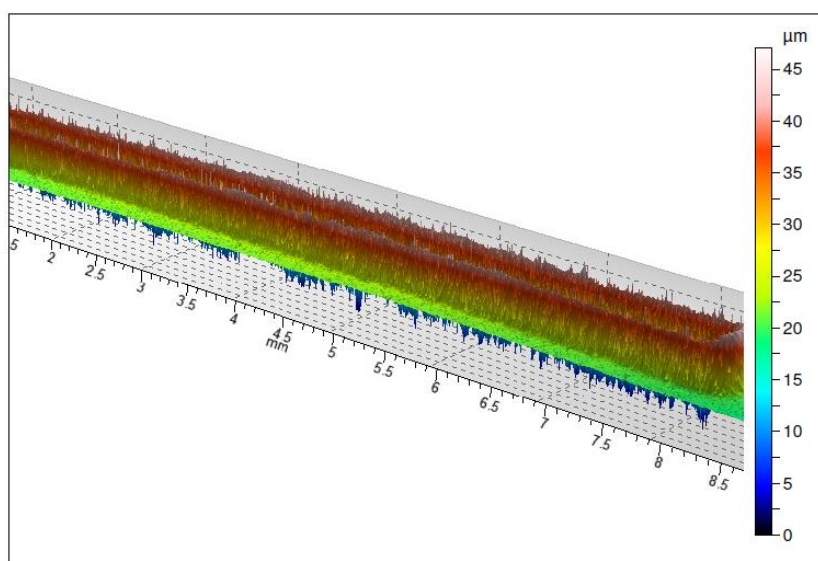


Figura 62 - Perfil 3D típico do risco para UPG6 em ensaio com carga de 20 N (Ensaio 20.8)

Com o aumento de 6 para 12% de grafite ocorreu uma mudança na aparência do desgaste, percebe-se uma superfície cada vez mais irregular com deformação plástica e alguns detritos de desgaste removidos no centro e deslocadas para as bordas da pista de desgaste. A irregularidade da superfície pode ser justificada pelo aumento da quantidade de partículas no compósito, resultados semelhantes foram observados por Hanumantharaya *et al.*, (2018).

A Figura 63 mostra a pista de desgaste para o UPG6 na condição de ensaio 5.4. Além da pista, no detalhe da Figura 63 é mostrado material destacado no final da pista, supõe-se que isso seja resultado de forças adesivas entre o compósito e o penetrador. O penetrador ao retirar a carga aplicada removeu uma camada superficial do polímero que estava aderida ao penetrador devido as forças de adesão geradas durante o movimento.

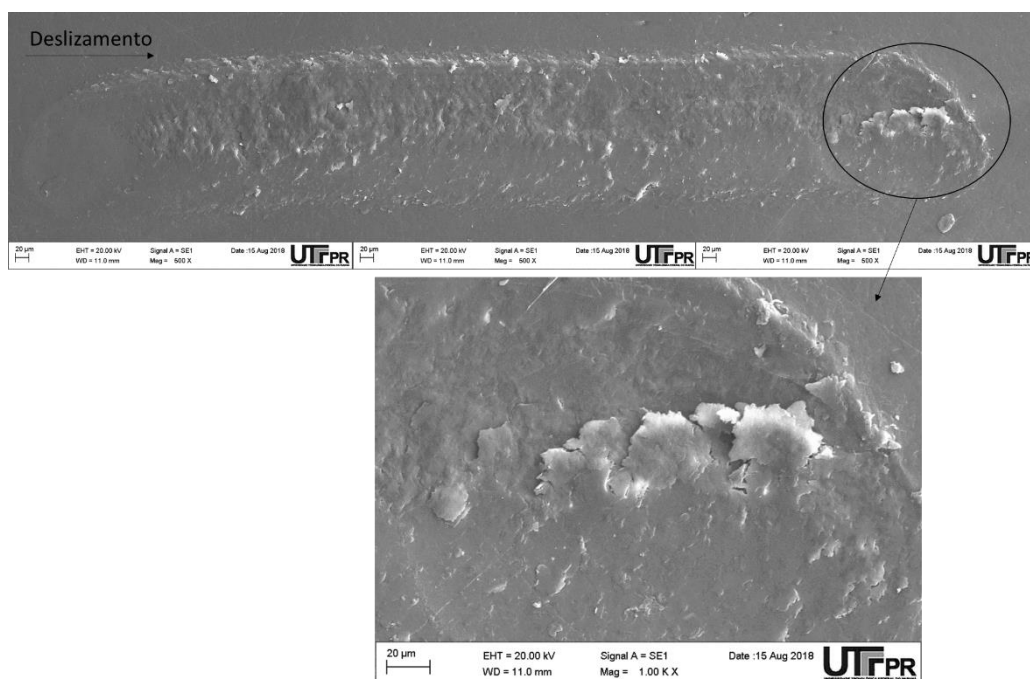


Figura 63 – Micrografia do UP12 ensaio 5.4 e detalhe, mostrando material removido

Esse fenômeno foi observado em diversas condições, principalmente para o UPG6 e UPG12. O mesmo fenômeno de remoção de material no fim da pista está presente na Figura 64.

O mecanismo de desgaste por adesão não foi observado ao longo do risco neste trabalho, ele esteve presente em algumas configurações de ensaio, com mais frequência para os compósitos com maior porcentagem de material de adição.

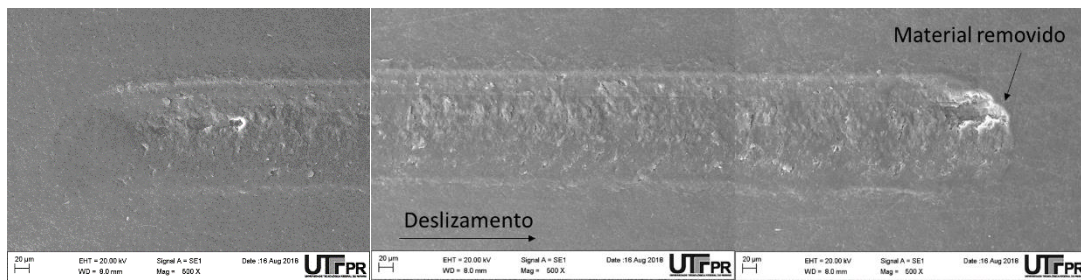


Figura 64 – Pista de desgaste UPG12 ensaio 8.1

Para a carga de 20 N observou-se, assim como para o UPG3 e UPG6, o aumento da formação de proa em comparação com os outros níveis de carga, entretanto para a menor velocidade (Ensaio 20.1) nota-se que a combinação de mais de um mecanismo, microsulcamento, microcortes e microfissuras. A superfície desgastada foi formada pela ação da deformação plástica, abrasão e as fissuras ação de compressão e cisalhamento, mecanismo já mencionado e ilustrado pela Figura 60.

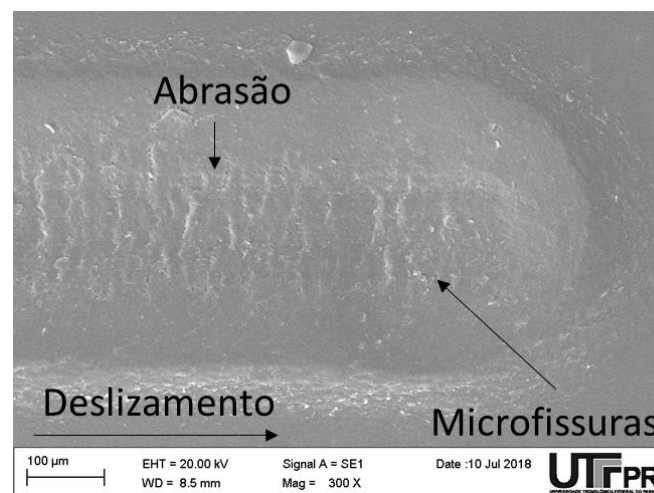


Figura 65 - Fim da pista de desgaste para o UPG12 (Ensaio 20.1) indicando a ocorrência de microfissuras na superfície da pista

Na Figura 66 é mostrado a pista do ensaio 20.4 do UPG12. É possível perceber que houve um pequeno aumento do material destacado, no detalhe (Figura 66b) é possível observar esse material. Como esperado e já mencionado anteriormente percebe-se deformação plástica com sulcamento e formação de proa, e apesar do material destacado não se observa a formação de tribofilme protetor.

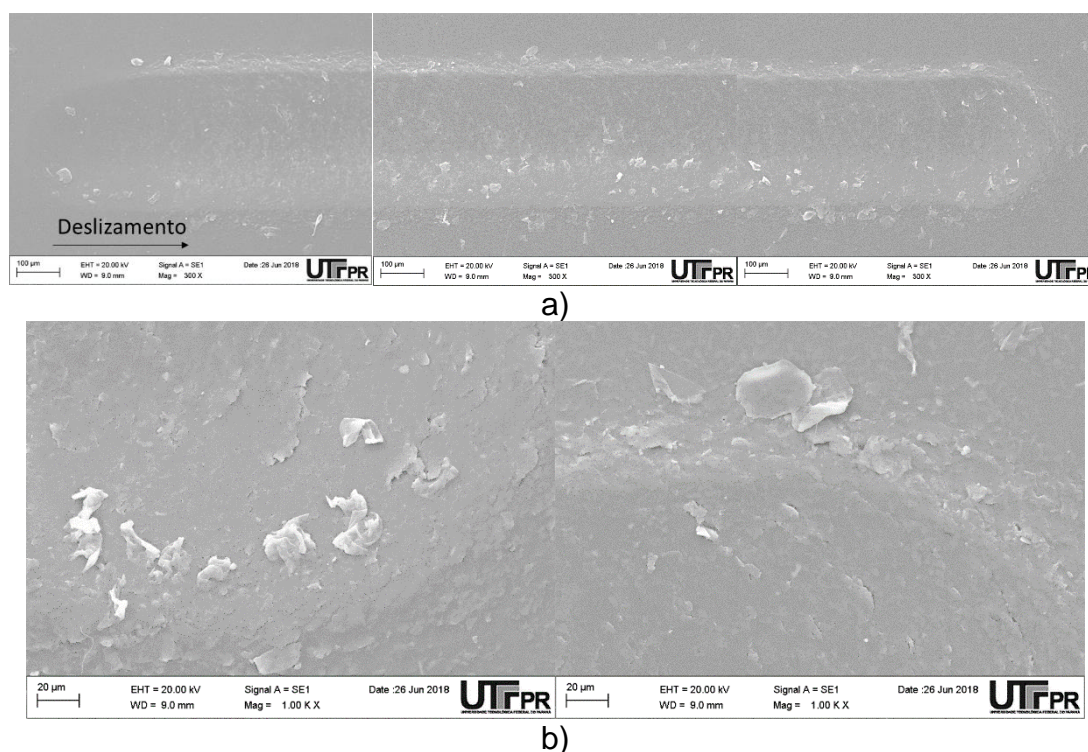


Figura 66 – Pista do ensaio 20.4 para o UPG12 a) pista de ensaio e b) detalhe do material removido próximo a proa

Para compósitos com adição de PEEK, diferentemente dos compósitos com grafite, pouco se alterou em relação aos mecanismos de desgaste com os parâmetros de ensaio. Foram escolhidas micrografias arbitrariamente para ilustrar os mecanismos.

Na Figura 67 é possível observar micrografias do UPP3 na condição de ensaio 5.1 (Figura 67a)) e 8.2 (Figura 67b)). Das imagens observar-se deformação plástica com sulcamento e não há formação de proa. Também se nota algumas poucas partículas de PEEK que estão sendo arrancadas da superfície. Para o UPP3 foi observado pouca evidencia de riscos de abrasão.

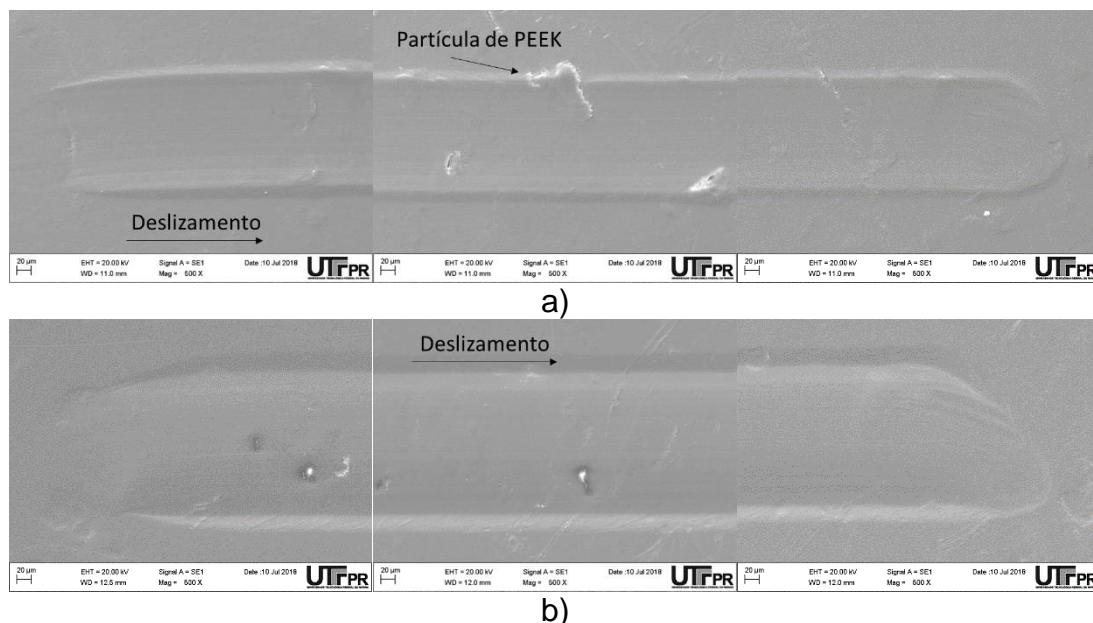
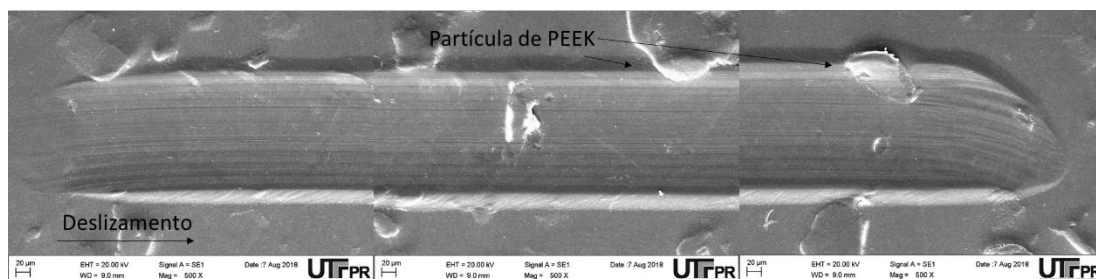
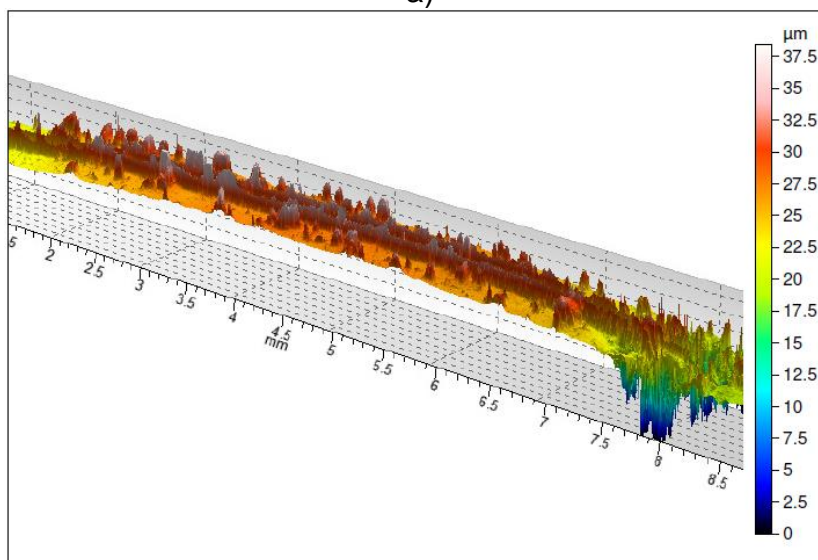


Figura 67 – Micrografia da pista de desgaste para o UPP3 na condição de ensaio a) 5.1 e b) 8.2

Na Figura 68 é apresentada a micrografia e perfil 3D do risco para o UPP6 no ensaio 5.2. Da micrografia nota-se um aumento do arrancamento de partículas do PEEK, com deformação plástica e sulcamento além de riscos de abrasão. Do perfil 3D percebe-se que o a pista tem uma aparência bastante irregular inclusive na região do *pile-up*, essa irregularidade pode ser explicada pelo arrancamento das partículas do PEEK.



a)



b)

Figura 68 – a) Micrografia e b) perfil 3D do risco de desgaste para a condição de ensaio 5.2 do UPP6

Para os compósitos com 12% de PEEK os mecanismos de desgaste observados são bem similares aos já observados no UPP3 e UPP6. O que se pode notar é que devido ao aumento da quantidade de partículas na superfície desgastada também há um aumento de partículas arrancadas ou na iminência de serem arrancadas. Na Figura 69 é mostrado esse comportamento

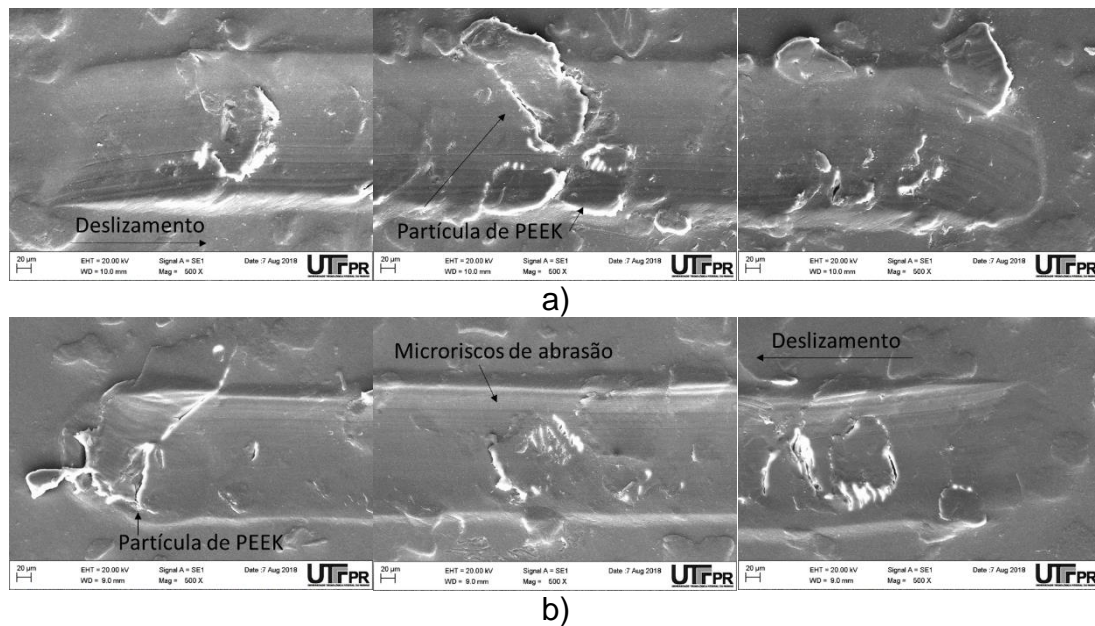


Figura 69 – Micrografias do UPP12 na condição de ensaio a)5.1 e b) 8.1

Como dito, pouco se alterou nos mecanismos de desgaste dos compósitos de PEEK, entretanto houve uma mudança de comportamento para a velocidade maior (8 mm/s). Nas micrografias a seguir são exibidas algumas pistas como velocidade de 8 mm/s. Das imagens apesar de se observar os mesmos mecanismos já descritos, é nítido observar que a deformação plástica foi reduzida, isso ocorreu para todos os níveis de carga.

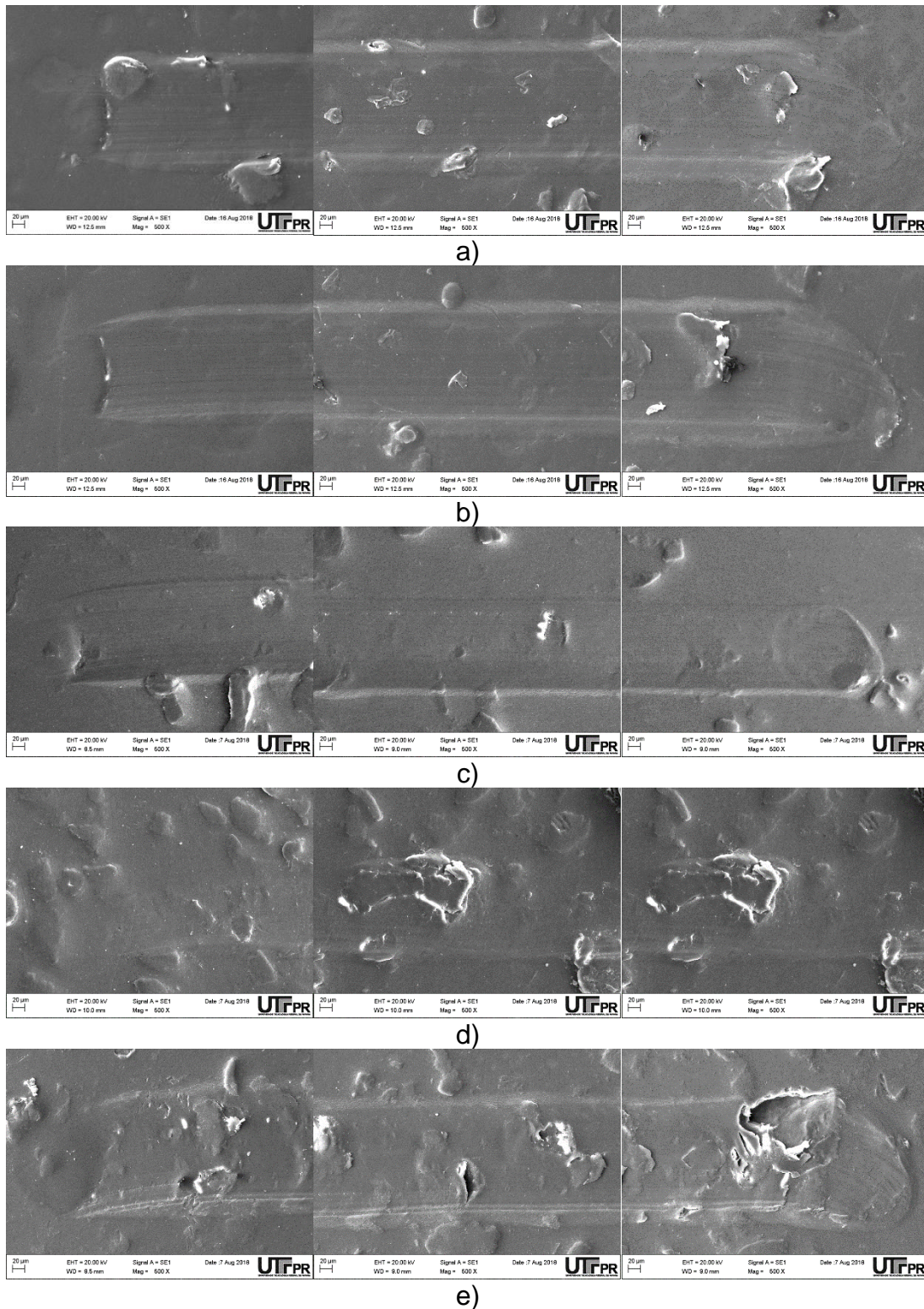


Figura 70 - Pista de desgaste para compostos com PEEK a) UPP3 condição de ensaio 5.8, b) UPP3 condição de ensaio 8.8, c) UPP6 condição de ensaio 5.8, d) UPP12 ensaio 5.8, e) UPP12 ensaio 8.8

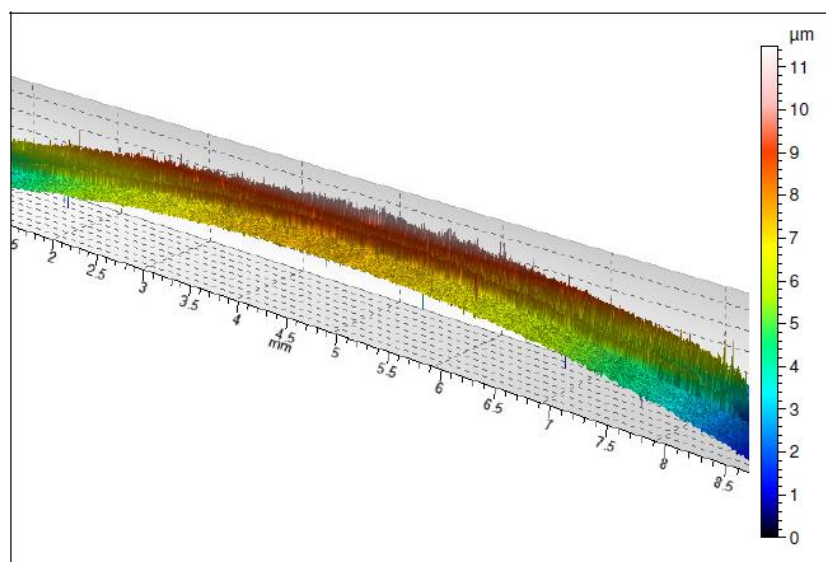
4.8.3 PARÂMETRO f_{ab_vol}

Nessa seção são apresentados os resultados para o parâmetro f_{ab_vol} para o poliéster insaturado e seus compósitos para as cargas de 5 e 8N nas velocidades de 1, 2 e 4mm/s. Além disso serão apresentadas algumas imagens do perfil 3D dos riscos.

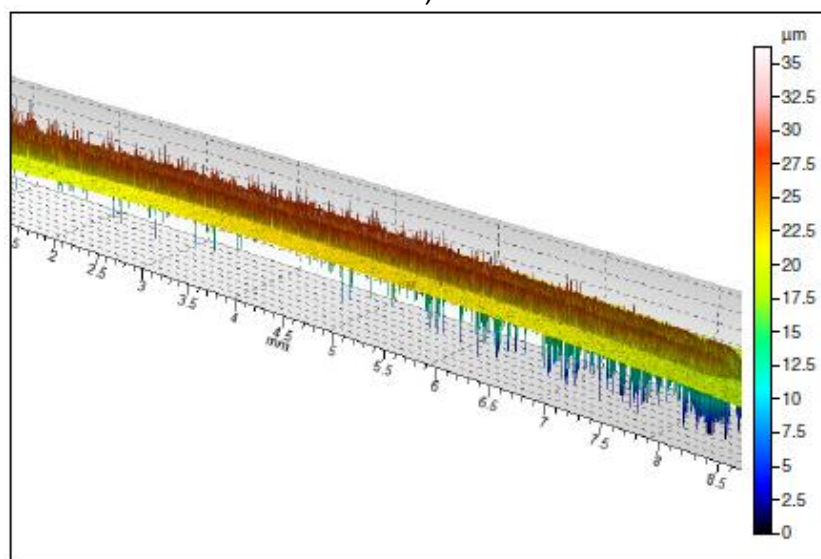
A seguir (Figura 72 e Figura 73) são apresentados os valores de f_{ab_vol} para compósitos com grafite e o poliéster puro para a carga normal de 5 e 8N respectivamente.

Quando observado o comportamento do poliéster puro é possível notar que velocidades menores tendem ao valor do parâmetro maior, e que para a carga maior o valor do f_{ab_vol} reduz para todas as velocidades. Isso indica que com a redução da velocidade de deslizamento do penetrador, menor é a proporção do *pile-up* em relação a profundidade do risco, e o contrário acontece com a carga. Em resumo, o aumento da carga leva a *pile-ups* maiores, e isso também foi observado nas microscopias.

Na Figura 71 é apresentado o perfil 3D do risco do poliéster insaturado na condição de ensaio 5.1 e 8.2. Das imagens fica evidente a formação do *pile-up* e também que para a carga maior a proporção do *pile-up* é superior quando comparado a carga menor. De modo geral o perfil do *pile-up* é uniforme assim como o perfil do risco.



a)



b)

Figura 71 – Perfil 3D do risco de desgaste para o UP na condição de ensaio a) UP 5.1 e b)8.2

Na Figura 72 é possível observar que na condição UPG3 o valor do parâmetro f_{ab_vol} para todas as velocidades, é inferior ao do UPG6 e UPG12. Isso ocorre devido ao fato do UPG3 apresentar uma tendência maior ao mecanismo de sulcamento, comparado com o UPG6 e UPG12, com formação de *pile-up* bem definido, resultado condizente com os apresentados na seção 4.8.2, em que foi apresentado as micrografias para o UPG3 indicando a predominância de mecanismos de desgaste por deformação plástica com *pile-up* (sulcamento), entretanto com pouco arrancamento de material. Diferentemente do que foi observado para o UPG6 e UPG12, em que se pôde observar fraturas na superfície do risco e presença de material arrancado nas bordas e fim do risco.

É importante lembrar que, conforme Zum-Ghar (1987), em situações de desgaste abrasivo, como no riscamento, normalmente existe uma combinação de micromecanismos de desgaste, os mais comuns são o microssulcamento e o microcorte. A combinação desses mecanismos também pôde ser observada nesse trabalho, com o poliéster e os compósitos, através das micrografias e cálculo do parâmetro f_{ab_vol} .

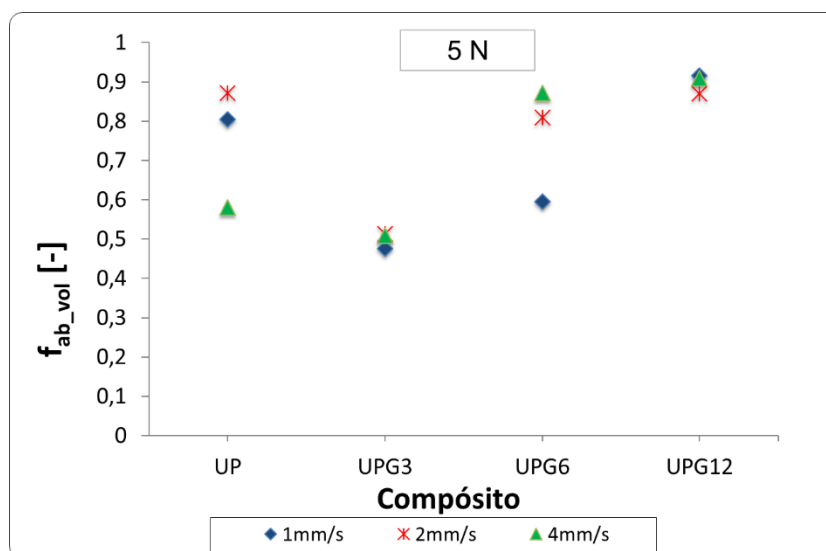


Figura 72 - Valores de f_{ab_vol} para compósitos com grafite em ensaio de 5N

Nota-se pela Figura 72 e Figura 73, que com o aumento da quantidade de grafite ocorre um aumento no valor do f_{ab_vol} , que tende a 1, tanto para ensaios com força normal de 5N quanto para os de 8N. O aumento no valor do parâmetro f_{ab} é um indicativo da mudança do micromecanismo de desgaste, ou seja, o aumento do parâmetro é um indício de alteração de predominância de microssulcamento para microcorte. E, o que pôde ser visto das micrografias, é que compósitos com maior quantidade de grafite resultaram em um perfil de risco menos uniforme com fraturas, adesão e pouco remoção de material, mas ainda com predominância de deformação plástica, entretanto, quase não é possível observar desgaste por corte. O aumento do valor do f_{ab_vol} pode ter ocorrido devido a presença das fraturas na superfície do risco, estas tendem a aumentar o valor do parâmetro f_{ab_vol} e induzir ao equivoco da interpretação do real micromecanismo.

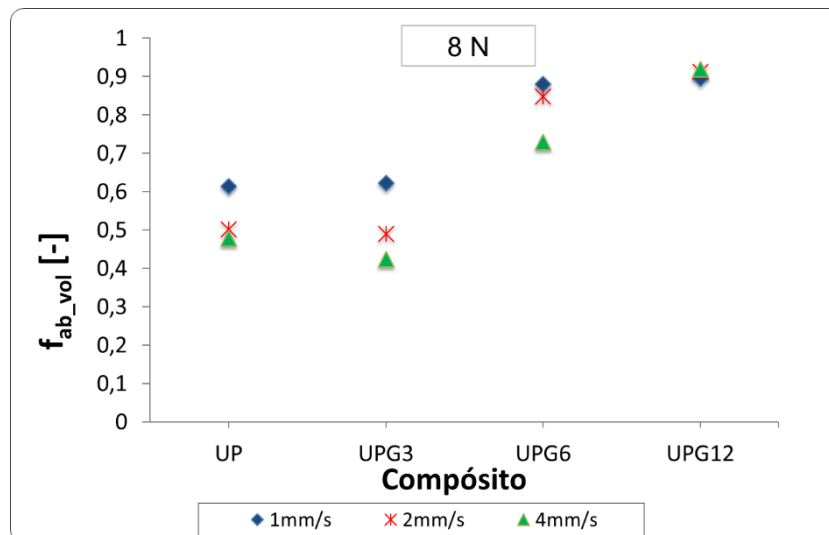


Figura 73 -Valores de f_{ab_vol} para compostos com grafite em ensaio de 8N

O que também pode-se notar da Figura 72 e Figura 73 é que de modo geral, a velocidade não foi um fator decisivo para o valor do f_{ab_vol} , para compostos com grafite, principalmente para a carga menor. Apesar de as micrografias apresentadas indicarem variações no aspecto do risco com a velocidade, não existe uma relação direta entre esses dois parâmetros.

A Figura 74 apresentam o perfil 3D do risco para o UPG3, UPG6 e UPG12, nas condições de ensaio 5.1, 5.1 e 5.4, respectivamente. O que pode se notar é que em um mesmo nível de força normal a formação *pile-up* tende a ser mais irregular conforme aumenta a quantidade de grafite. O aumento do teor de grafite resultou em uma mudança na aparência do desgaste. A superfície se torna cada vez mais irregular com aumento da deformação plástica e surgimento de alguns detritos de desgaste removidos na região central do sulco e deslocadas para as bordas da pista de desgaste, resultados condizentes com o apresentado na seção 4.8.2.

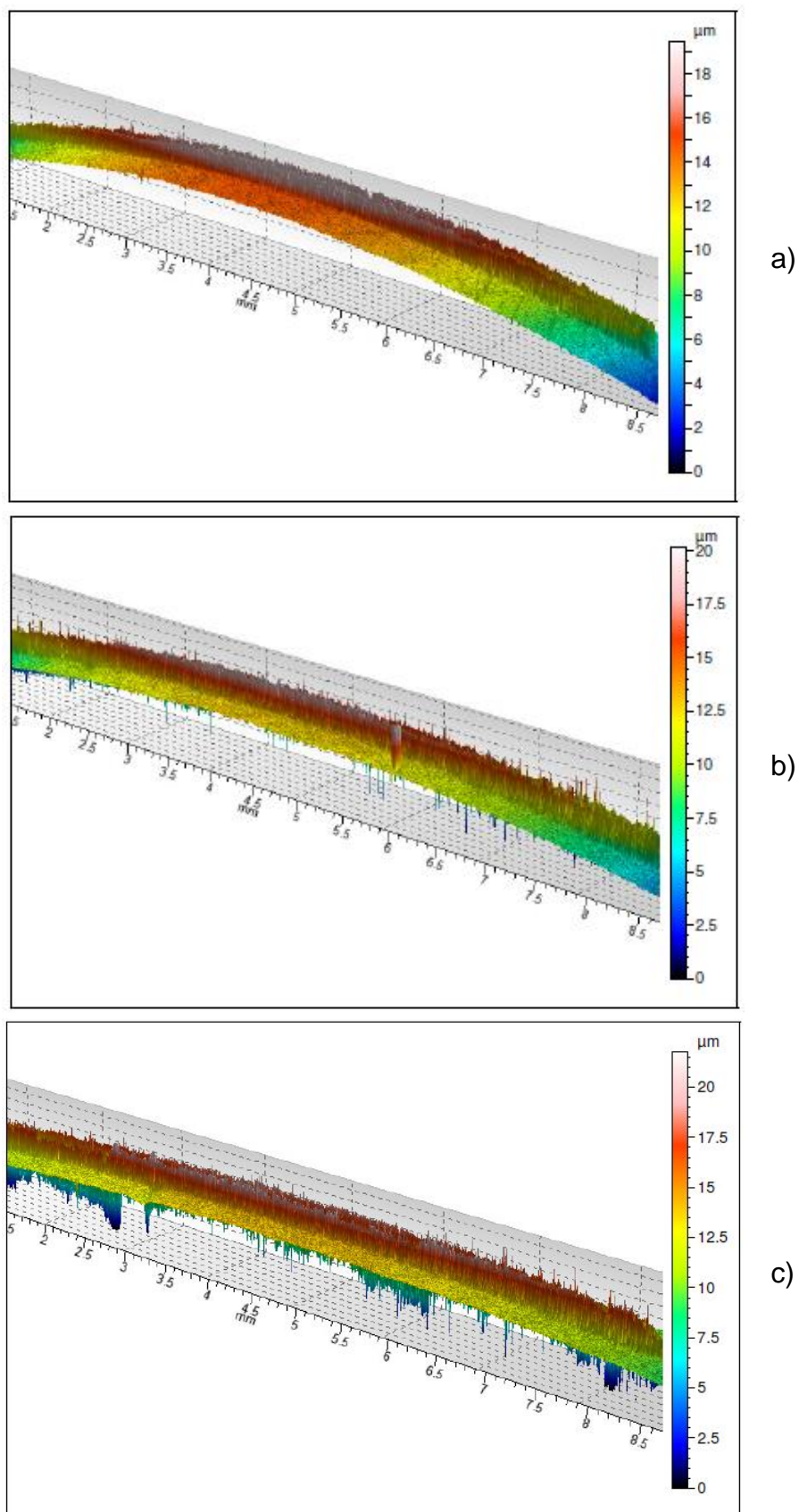


Figura 74 - Perfil 3D do risco de desgaste do a) UPG3 para a condição de ensaio 5.1 b) UPG6 condição de ensaio 5.1 e c) UPG12 para a condição de ensaio 5.4

Já para compósitos com PEEK o que é observado no parâmetro f_{ab_vol} é que, assim como para o atrito, existe uma heterogeneidade de comportamentos e também, como observado nos compósitos com grafite, para compósitos com PEEK não é clara a influência da velocidade no valor deste parâmetro.

Para compósitos com PEEK, na condição força normal de 5N, se observou uma aleatoriedade nos valores do parâmetro f_{ab_vol} que, entretanto, tende a acompanhar o comportamento do valor do COF. Para os ensaios com 5 N percebeu-se que a maioria dos resultados do f_{ab_vol} são próximos ou inferiores a 0,5, e o contrário acontece para a carga de 8N. Isso pode indicar que quando se eleva a carga o volume da cavidade do risco é proporcionalmente maior que o *pile-up* ou que há mais material removido, condizentes com resultado apresentado na seção 4.8.2.

Das micrografias o que pôde ser observado é que praticamente não houve alteração nos mecanismos de desgaste com a alteração dos parâmetros de ensaio para compósitos com PEEK, mas existe uma grande variação de valor de f_{ab_vol} . O que influenciou as alterações do valor do f_{ab_vol} para esse material foi a carga e a quantidade de material de adição. O aumento da quantidade de PEEK afeta a regularidade da superfície. Ainda, como já apresentado, quanto mais quantidade de PEEK no compósito maior é a presença de partículas arrancadas, após o ensaio de riscamento

Para todas as condições o perfil do risco e a formação do *pile-up* não são uniformes.

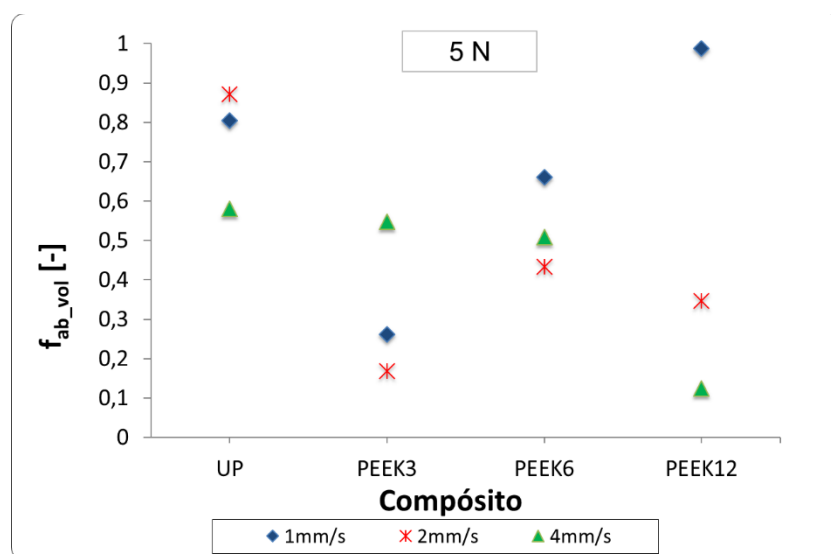


Figura 75 - Valores de f_{ab_vol} para compósitos com PEEK em ensaio de 5N

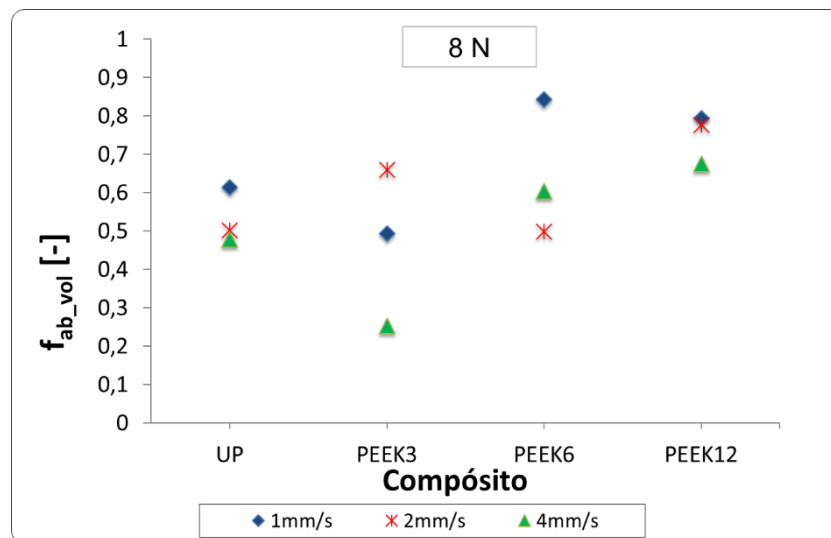
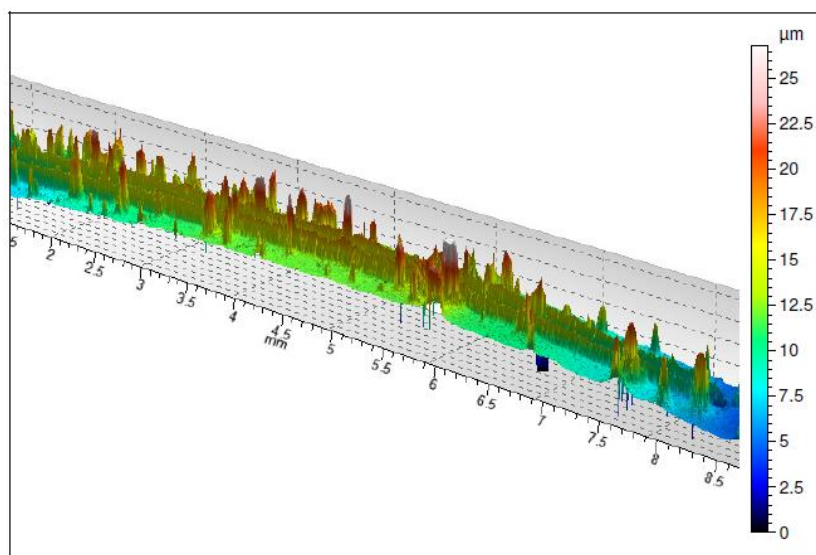


Figura 76 - Valores de f_{ab_vol} para compósitos com PEEK em ensaio de 8N

Na Figura 77 é apresentado o perfil 3D do risco para o UPP3, UPP6 e UPP12 na condição de ensaio 5.4, 5.1 e 5.1, respectivamente. Das imagens observa-se um aumento na irregularidade do perfil do risco e do *pile-up* com o aumento do material. Também pode-se perceber que a formação das bordas é menos evidente do que para o UP e UPG, e que para esse tipo de compósito não é possível observar a formação de proa.



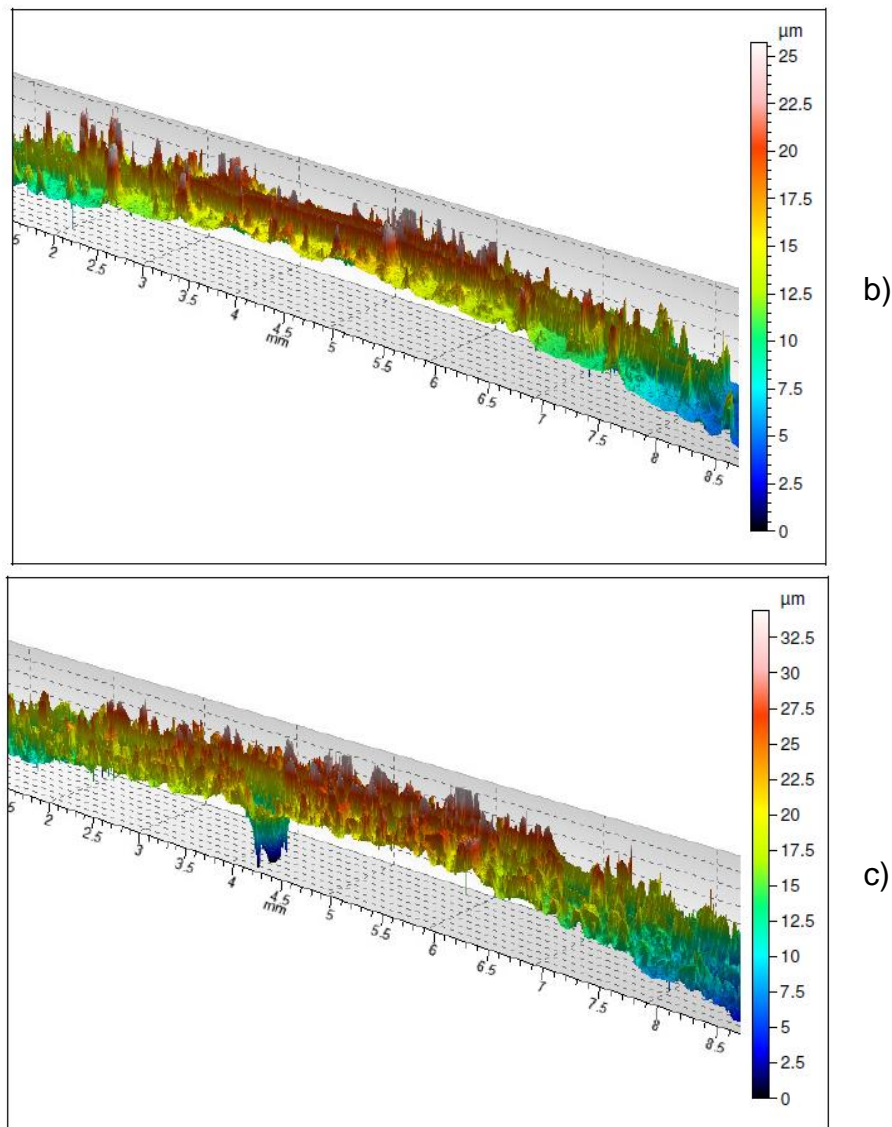


Figura 77 - Perfil 3D do risco de desgaste do a) UPP3 para a condição de ensaio 5.4 b) UPP6 condição de ensaio 5.1 e c) UPP12 para a condição de ensaio 5.1

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia de preparação de compósitos com matriz de poliéster utilizando como material de adição o grafite e PEEK. Com estes materiais foram realizados estudos tribológicos, com diferentes porcentagens de material de adição, em ensaio do tipo riscamento com penetrador Rockwell C. Além disso foi realizada a caracterização físico-química e mecânica destes materiais, e então pode-se concluir que:

- A metodologia desenvolvida foi consolidada e pode ser replicada em trabalhos futuros. Através de micrografias não foi observado a presença de porosidades ou bolhas, tanto para compósitos com grafite quanto para compósitos com PEEK. Além disso foi observado uma distribuição homogênea das partículas na matriz;
- Os materiais particulados apresentaram variação de mais de 100% do tamanho de partícula divulgado pelos fornecedores;
- Da topografia percebeu-se que os compósitos com PEEK tiveram valores de S_s , S_q , S_p e S_v superiores aos observados nos compósitos com grafite, indicando que compósitos com PEEK apresentam uma superfície mais irregular. Desta forma, na preparação de superfícies para aplicações tribológicas, deve-se considerar esta característica do PEEK;
- A adição de grafite aumenta os valores de tensão de ruptura e módulo de elasticidade até um teor de 6% (UPG6). O UPG6 dentre todos os materiais estudados apresentou o valor mais elevado de tensão de ruptura e módulo de elasticidade. Para compósitos com PEEK, a adição deste reduz os valores de tensão de ruptura, mas aumenta o módulo de elasticidade;
- Pelas análises, a condição PV limite, apesar de não ter sido estabelecida neste trabalho, não foi ultrapassada;
- Os principais mecanismos de desgaste foram microssulcamento e microcorte. Algumas evidências de microfratura foram identificadas nas amostras com grafite para a carga de 20N. E, apesar de a temperatura do contato não ter sido medida, em

nenhuma das observações realizadas se constatou a ocorrência do mecanismo de fusão;

- Das curvas de atrito observou-se que compósitos com PEEK sofrem mais dispersão de valores de COF do que os com grafite;
- Para o UP com o aumento da carga observa-se uma tendência ao aumento do coeficiente de atrito cinético, e a velocidade apresentou pouca influência nestes resultados;
- A adição de grafite reduz o coeficiente de atrito cinético em praticamente todas as condições estudadas para o UPG3
- A carga apresentou grande influência no mecanismo de deformação plástica com impacto na formação de proa, cargas maiores para todos os materiais tendem a formação de proa mais significativa;
- O mecanismo de desgaste predominante para compósitos de grafite foi deformação plástica com a presença de microriscos de abrasão. Observaram também algumas regiões de adesão, principalmente nos compósitos com grafite e, em especial, na região do final do risco, a qual é relacionada com a retirada de carga do penetrador
- Para compósitos PEEK a variação dos parâmetros de ensaio teve pouca influência nos mecanismos de desgaste. A deformação plástica foi o mecanismo de desgaste predominante, e para esse material não foi observado formação de proa. A velocidade de deslizamento apresentou influência no desgaste do PEEK somente para 8 mm/s, nessa configuração houve menos deformação comparado com as outras condições de ensaio;
- Não houve a formação de tribofilme protetor aparente.

Como apresentado nesse trabalho, é constante e de grande importância econômica o estudo e desenvolvimento de novos materiais que possuam boas propriedades mecânicas e tribológicas, comparáveis a materiais disponíveis no mercado, e que a sua utilização seja viável para substituir materiais tradicionais, como os metais. A presente proposta buscou desenvolver e realizar uma análise experimental de compósitos de poliéster insaturado reforçados com grafite, e

PEEK. Diante do exposto conclui-se que se obteve sucesso na determinação da proposta. Entretanto, este trabalho é um estudo inicial sobre tribologia com compósitos com matriz de termorrígidos e muito ainda pode ser desenvolvido. Este trabalho poderá ser utilizado como orientação inicial para novas pesquisas de desenvolvimento nessa área.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas considerações podem ser feitas para trabalho futuros, as quais surgiram durante o desenvolvimento da presente dissertação.

Em relação a confecção dos compósitos:

- Preparar compósitos com tempos e temperaturas de cura variados;
- Verificar se a metodologia de preparação é adequada para outros tipos de materiais, como fibras ou materiais hidrofóbicos;
- Variar as proporções de resina e estireno;
- Combinar mais de um tipo de material de adição, com variação nas proporções dos materiais adicionados;
- Reduzir a quantidade de processos manuais. Como por exemplo, usar um misturador próprio para o preparado de resinas e utilizar uma politriz automática durante o processo de lixamento.

Em relação aos ensaios mecânicos e caracterização:

- Utilizar outros métodos de determinação do modulo de elasticidade como técnicas de indentação. Isso poderia ser uma alternativa para reduzir as variações de valores obtidos pelos ensaios de tração;
- Realizar ensaios de flexão para comparar com os valores obtidos nos de tração;
- Realizar ensaios de dureza para que os efeitos das partículas nos resultados de dureza sejam reduzidos

Em relação aos ensaios tribológicos:

- Realizar ensaios para avaliação do atrito e desgaste com contra-corpos com acabamentos e rugosidades diferentes;
- Ensaios com temperatura e umidade do ambiente controlado;
- Registro da temperatura de contato durante o ensaio;
- Realizar outros tipos de ensaios, como *reciprocating*, para avaliar resistência a ciclos, além de observar outros mecanismos como fadiga;
- Realizar ensaios com a condição PV constante;

- Determinar a condição PV limite dos compósitos e realizar ensaios acima e abaixo desta para verificar a variação dos mecanismos de desgaste.

REFERÊNCIAS

- ABDELBAR, A.. **Polymer tribology. Wear Of Polymers And Composites**, [s.l.], p.1-36, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1533/9781782421788.1>.
- AMIN, G.M.. **The investigation of friction and wear properties of some plastics and unidirectional cotton fiber reinforced polyester**, M.Sc. Dissertação. Cairo University, 1983.
- ASHBY, M. F.. **Materials selection in mechanical design**. Cambridge: Butterworth–Heinemann, 2010.
- ASTM D3878: **Standard terminology of high modulus reinforcing fibers and their composites**. Philadelphia 1996.
- BAGHERI, K.; RAZAVIB, S. M.; AHMADIB, S.J.; KOSARIC, M.; ABOLGHASEMIAA, H.. **Thermal resistance, tensile properties, and gamma radiation shielding performance of unsaturated polyester/nanoclay/pbo composites**. Radiation Physics And Chemistry, [s.l.], v. 146, p.5–10, maio 2018. elsevier bv. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.12.024>.
- BAPTISTA, R.; MENDÃO, A.; GUEDESA, M.; MENDES, R. M.. **An experimental study on mechanical properties of epoxy–matrix composites containing graphite filler**. Procedia Structural Integrity, [s.l.], v. 1, p.74–81, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.prostr.2016.02.011>.
- BAPTISTA, R.; MENDÃO, A.; RODRIGUES, F.; FIGUEREDO–PINA, C.G.; GUEDES, M.; MARAT–MENDES, R.. **Effect of high graphite filler contents on the mechanical and tribological failure behavior of epoxy matrix composites**. Theoretical And Applied Fracture Mechanics, [s.l.], v. 85, p.113–124, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tafmec.2016.08.013>.
- BARLETTA, M.; GISARIO, A.; RUBINO, G.; LUSVARGHI, L.. **Influence of scratch load and speed in scratch tests of bilayer powder coatings**. Progress In Organic Coatings, [s.l.], v. 64, n. 2-3, p.247-258, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.09.007>.
- BARTENEV, G. M.; LAVRENTEV, V. V.. **Friction and wear of polymers**. Amsterdam: Elsevier, 1981.
- BASAVARAJAPPA, S.; ELLANGOVA, S.; ARUN, K. V.. **Studies on dry sliding wear behavior of Graphite filled glass–epoxy composites**. Materials and Design, 30(7), 2670–2675. 2009
- BAUCCIO M.. **ASM Engineered materials reference book**, 2 ed., Ed. ASM International, Materials Park, OH, 1994.
- BELY, V. A.; SVIRIDENOK, A.I.; PETROKOVETS, M.I.V.; SAVKIN. G.. **Friction and wear in polymer-based materials**. Elsevier. 1982. <http://dx.doi.org/10.1016/c2013-0-03331-2>.

- BHUSHAN, B.. **Introduction to Tribology**. CIDADE: John Wiley & Sons, 2013.
- BOWER, D. L.. **An introduction to polymer physics**. New York: Cambridge, 2002.
- BLANCHET, T.A.; KENNEDY, F.E.. **Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites**. *Wear*, [s.l.], v. 153, n. 1, p.229-243, mar. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90271-9](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(92)90271-9)..
- BLAU, P. J.. **Friction science and technology: from concepts to applications**. Boca Raton: Crc Press, 2009.
- BUCKLEY, D. H.. **Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication**. Elsevier Scientific Publishing Company, 1981. 5 v.
- CALLISTER J. W. D.; RETHWISCH, D. G.. **Materials science and engineering: an introduction**. 9. ed. Hoboken,: John Wiley & Sons, 2016.
- CANEVAROLO Jr, S. V.. **Ciência dos polímeros**. São Carlos: Artliber, 2006
- CHAKRABORTY, H.; RAY, D.; CHATTOPADHYAY, P. P.. **Mechanical and tribological behavior of alumina and alumina–CNT reinforced hybrid unsaturated polyester composites**. *Polymer Composites*, [s.l.], v. 37, n. 5, p.1577–1586, 28 nov. 2014.
- CHALMERS, J.M.; W.F. GASKIN, e MACKENZIE, M.W.. **Crystallinity in poly(aryl–ether–ketone) plaques studied by multiple internal–reflection spectroscopy**. *Polymer Bulletin*, 1984. 11(5): p. 433–435.
- CHEN, Z.; WU, L. Y.I.. **Scratch resistance of protective sol-gel coatings on polymeric substrates. Tribology of polymeric nanocomposites - friction and wear of bulk materials and coatings**, [s.l.], p.325-353, 2008. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s1572-3364\(08\)55014-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1572-3364(08)55014-2).
- DEOPURA, B. L.; ALAGIRUSAMY, R.; GUPTA, M. Joshi And B.. **Polyesters and polyamides**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- DÍEZ-PASCUAL, A. M.; MARTÍNEZ, G.; GÓMEZ, M. A.. **Synthesis and Characterization of Poly(ether ether ketone) Derivatives Obtained by Carbonyl Reduction**. *Macromolecules*, [s.l.], v. 42, n. 18, p.6885-6892, 22 set. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ma901208e>.
- DODIUK, H; GOODMAN, S. H.. **Handbook of thermoset plastics**. San Diego: Elsevier Inc., 2014.
- ELEICHE, A.M.; AMIN, G.M.. **The effect of molecular orientation through uniaxial prestraining in poly(vinyl chloride) and polycarbonate on their friction and wear characteristics**. *Wear*, [s.l.], v. 112, n. 1, p.57-66, out. 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(86\)90200-0](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(86)90200-0).

ELLIS, G.; NAFFAKH, M.; MARCO, C.; HENDRA, P.J.. **Fourier transform Raman spectroscopy in the study of technological polymers Part 1: poly(ary1 ether ketones), their composites and blends.** *Spectrochimica Acta Part A*, n. 53, p.2279–2294, 1997.

EL-TAYEB, N.S.M.. **A study on the potential of sugarcane fibers/polyester composite for tribological applications.** *Wear*, [s.l.], v. 265, n. 1–2, p.223–235, jun. 2008.

EL-SAYED, A.A.; EL-SHERBINY, M.G.; ABO-EL-EZZ, A. S.; AGGAG, G. A.. **Friction and wear properties of polymeric composite materials for bearing applications.** *Wear*, [s.l.], v. 184, n. 1, p.45-53, abr. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(94\)06546-2](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(94)06546-2).

ELEICHE, A.M.; AMIN, G.M.. **The effect of molecular orientation through uniaxial prestraining in poly(vinyl chloride) and polycarbonate on their friction and wear characteristics.** *Wear*, [s.l.], v. 112, n. 1, p.57-66, out. 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648\(86\)90200-0](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(86)90200-0).

FRIEDRICH, K.. **Polymer composites for tribological applications.** *Advanced Industrial And Engineering Polymer Research*, [s.l.], v. 1, n. 1, p.3-39, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.05.001>.

FRIEDRICH, K.. **Friction and wear of polymer composites.** Amsterdam: Elsevier, 1986.

GHASEMI, R.; Johanssonb, J.; Ståhlb J. E.; Jarfors, A. **Load effect on scratch micro-mechanisms of solution strengthened Compacted Graphite Irons.** *Tribology International*, [s.l.], v. 133, p.182-192, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2019.01.010>.

GILTROW, J.P.; LANCASTER, J. K.. **The role of the counterface in the friction and wear of carbon fibre reinforced thermosetting resins,** *Wear* v. 16, p. 359 - 374. (1970).

GLAESER, WILLIAM A.. **Materials for tribology.** Amsterdam: Elsevier, 1992.

GOPINATH, A.; KUMAR, M. S.; ELAYAPERUMAL, A.. **Experimental investigations on mechanical properties of jute fiber reinforced composites with polyester and epoxy resin matrices.** *Procedia Engineering*, [s.l.], v. 97, p.2052–2063, 2014.

HANUMANTHARAYA R.; VAISHAK N. L.; SUHAS; MAHESH B. D.; JAIMON D. Q.; PREMKUMAR B. G.. **Mechanical and Tribological Wear Behavior of Epoxy Hybrid Composites.** *Materials Today: Proceedings*, v. 5, p.7947-7953, 2018.

HARPER, C. A.; PETRIE, E. M.. **Plastics materials and processes: a concise encyclopedia.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

HASHMI, S.A.R.; DWIVEDI, U.K.; CHAND, NAVIN.. **Graphite modified cotton fibre reinforced polyester composites under sliding wear conditions.** *Wear*, [s.l.], v. 262, n. 11–12, p.1426–1432, maio 2007.

HUTCHINGS, I. M.. **Tribology: friction and wear of engineering materials.** Cambridge: Butterworth Heinemann, 1992.

IQBAL, T.; BRISCOE, B.J.; LUCKHAM, P.F.. **Scratch deformations of poly(etheretherketone).** *Wear*, [s.l.], v. 271, n. 7–8, p.1181–1193, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.05.033>.

JOST, H.P.. **Tribology – origin and future.** *WEAR*, 136, p. 1–17, 1990.

KATIYAR, J. K.; SINHA, S. K.; KUMAR, A.. **Friction and wear durability study of epoxy-based polymer (SU–8) composite coatings with talc and graphite as fillers.** *Wear*, [s.l.], v. 362–363, p.199–208, set. 2016.

KHODDAMZADEH, A.; LIU, R.; WU, X.. **Novel polytetrafluoroethylene (PTFE) composites with newly developed Tribaloy alloy additive for sliding bearings.** *Wear*, [s.l.], v. 266, n. 7–8, p.646–657, mar. 2009.

KUMAR, D.; RAJMOHAN, T.; VENKATACHALAPATHI, S.. **Wear behavior of peek matrix composites: a review.** *Materials Today: Proceedings* 5, n. 5, p.14583–14589, 2017.

LANCASTER, J. K.. **Material specific wear mechanisms: relevance to wear modelling.** 1990.

LANCASTER, J.K.. **Estimation of the limiting PV relationships for thermoplastic bearing materials..** *Tribology*, [s.l.], v. 4, n. 2, p.82-86, maio 1971. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0041-2678\(71\)90136-9](http://dx.doi.org/10.1016/0041-2678(71)90136-9).

LARBI, S.; DJEBALI, S.; BILEK, A.. **Effect of Adding Graphite Powder to a UP Polymer on Friction and Wear for Different Loads and Rubbing Speeds.** *Key Engineering Materials*, [s.l.], v. 592–593, p.668–671, nov. 2013. Trans Tech Publications. 2013.

LAUX, K. A.; JEAN-FULCRAND, A.; SUE, H. J.; BREMNER, T.; & WONG, J. S. S.. **The influence of surface properties on sliding contact temperature and friction for polyetheretherketone (peek).** *Polymer (United Kingdom)*, 103, 397–404, 2016.

LAUX, K. A.; & SCHWARTZ, C. J.. **Effects of contact pressure, molecular weight, and supplier on the wear behavior and transfer film of polyetheretherketone (PEEK).** *Wear*, 297(1–2), 919–925, 2012

LEI, F.; ZHANG, C.; CAI, Z.; JUNLONG, Y.; SUN, H.; SUN, D.. **Epoxy toughening with graphite fluoride: Toward high toughness and strength.** *Polymer*, [s.l.], v. 150, p.44–51, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.084>.

LOPES, C. N.. **Síntese e caracterização do compósito de poliestireno/grafite produzido através do processo de polimerização em suspensão in situ.** 2007. 165 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

LI, H.; YIN, Z.; JIANG, D.; JIN, L.; & CUI, Y.. **A study of the tribological behavior of transfer films of ptfе composites formed under different loads, speeds and morphologies of the counterface.** *Wear*, 328–329, 17–27, 2015.

LUIJSTERBURG, B. J.; DE KORT, G. W.; VAN DRONGELEN, M.; GOVAERT, L. E.; GOOSSENS, J. G. P.. **Fast cooling of (non)–nucleated virgin and recycled poly(propylenes): Effect of processing conditions on structural and mechanical properties.** *Thermochimica Acta*, v. 603, p. 94–102, 2015.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.. **Introdução a Polímeros.** Edgard Blücher, 2004.

MAZZA, L.; TRIVELLA, A. ; GRASSI, R.; & MALUCELLI, G.. **A comparison of the relative friction and wear responses of ptfе and a ptfе–based composite when tested using three different types of sliding wear machines.** *Tribology International*, 90, 15–21, 2015.

MARK, J. E.. **Polymer data handbook.** Oxford University Press, 2009.

MICHIGAN METROLOGY, 2014.. **“Surface texture parameters glossary”.** 8 July. 2017 <<https://www.michmet.com/>>.

MOSLEH–SHIRAZI, S.; AKHLAGHI, F.; LI, D.Y.. **Effect of graphite content on the wear behavior of Al/2SiC/Gr hybrid nano–composites respectively in the ambient environment and an acidic solution.** *Tribology International*, [s.l.], v. 103, p.620–628, nov. 2016.

MYSHKIN, NIKOLAI K.; KOVALEV, ALEXANDER V.. **Adhesion and friction of polymers.** *Polymer Tribology*, [s.l.], p.3-37, mar. 2009. IMPERIAL COLLEGE PRESS. http://dx.doi.org/10.1142/9781848162044_0001.

NUNEZ, E. E.; GHEISARI, R.; POLYCARPOU, A A.. **Tribology review of blended bulk polymers and their coatings for high-load bearing applications.** *Tribology International*, [s.l.], v. 129, p.92-111, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2018.08.002>.

OUSIF, B.F.; LAU, SAIJOD T.W.; MCWILLIAM, S.. **Polyester composite based on betelnut fibre for tribological applications.** *Tribology International*, [s.l.], v. 43, n. 1-2, p.503-511, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2009.08.006>.

PAAUW, M.; PIZZI, A.. **A FT-IR analysis method for simple unsaturated polyesters.** *Journal Of Applied Polymer Science*, [s.l.], v. 42, n. 5, p.1377-1384, 5 mar. 1991. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1991.070420521>.

PANDIT, J A.; SUDARSHAN, K.; ATHAWALE, Anjali A.. **Electrically conductive epoxy–polyester–graphite nanocomposites modified with aromatic**

amines. Polymer, [s.l.], v. 104, p.49–60, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.084>.

PEDROSO, A. G.. **Desenvolvimento de um processo de manufatura de placas de compósito de poliéster insaturado/fibras de vidro pós consumo e resina de poliéster insaturado.** 2002. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

PITT, F. D.; BOING, D.; BARROS, A. A. C.. **Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis.** Revista da Unifebe, Brusque, 2011.

RABINOWICZ, E.. **The least wear.** Wear, 100(1–3), 533–541, 1984.

REIS, L. R.. **Obtenção e caracterização de compósitos de resina poliéster insaturada moldados pelo processo de infusão.** 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

RODRIGUEZ, V.; SUKUMARAN, J.; SCHLARF, A. K.; BAETS, P.. **Influence of solid lubricants on tribological properties of polyetheretherketone (PEEK).** Tribology International, [s.l.], v. 103, p.45–57, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.06.037>.

SAMYN, P.. **Tribological properties and thermomechanical analysis of unsaturated polyester fabric composite in oscillating line–contact sliding.** Tribology International, 99, p.127–139, 2016.

SAMYN, P.; QUINTELIER, J.; OST, W.; BAETS, P.; SCHOUKENS, G. **Sliding behaviour of pure polyester and polyester–ptfe filled bulk composites in overload conditions.** Polymer Testing, [s.l.], v. 24, n. 5, p.588–603, ago. 2005

SCHEIRS, J.; LONG, T. E.. **modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters.** Chichester,: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

SCHWEITZER, P. A.. **Mechanical and corrosion–resistant properties of plastics and elastomers.** Nova York: Marcel Dekker Inc, 2000.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.. **Principles of instrumental analysis.** 6. ed. Pacific Grove: Thomson Brooks/cole, 2006.

SHACKELFORD, J. F.. **Introduction to materials science for engineers.** 8. ed. Davis: Pearson Higher Education, 2015

SHACKELFORD, J. F.; ALEXANDER, W.. **Materials science and engineering handbook.** 3. ed. Boca Raton: Crc Press, 2001.

SPERLING, L. H.. **Introduction to physical polymer science.** Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

STACHOVIK, G. W.; BATCHELOR, A. W.. **Engineering tribology.** 3. ed. EUA: Butterworth Heinemann, 2001.

SILVA, C. H.. **Estudo do efeito da carga normal e da velocidade no coeficiente de atrito do par polietileno de alta densidade e aço carbono galvanizado**. 1998. 154 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SILVA, C. H.. **Degradação de UHMWPE e de POM devido à ação tribológica contra aço inoxidável e alumina**. 2003. 294f. Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

SINHA, S. K.; BRISCOE, B. J.. **Polymer tribology**. Londres: Imperial College Press, 2009.

SINHA, S. K.; CHONG, W.I.M.; LIM, S.. **Scratching of polymers—Modeling abrasive wear**. *Wear*, [s.l.], v. 262, n. 9-10, p.1038-1047, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.10.017>.

SINHA, S. K.; LIM, D. B. J.. **Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces**. *Wear*, [s.l.], v. 260, n. 7-8, p.751-765, abr. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2005.04.018>.

SUDHEER, M.; HEMANTH, K.; BHAT, R. T.. **Enhanced mechanical and wear performance of epoxy/glass composites with ptw/graphite hybrid fillers**. *Procedia Materials Science*, [s.l.], v. 6, p.975–987, 2014.

SPERLING, L. H.. **Introduction to physical polymer science**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

TAKADOUM, J.I.. **Materials and Surface Engineering in Tribology**. Wiltshire: Wiley, 2008.

THOMAS, S.; VISAKH, P.M.. **Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics: Polyethers and Polyesters**. New Jersey: Wiley, 2011.

TZANAKIS, I.; HADFIELD, M.; THOMAS, B.; NOYA, S. M.; HENSHAW, I.; & AUSTEN, S.. **Future perspectives on sustainable tribology**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(6), 4126–4140, 2012.

VALIM, F. C. F.. **Comportamento reológico de compósitos reforçados com óxido de grafite em matriz de poli(metacrilato de metila)**. 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015

WANG, L.; ZHANG, L.; TIAN, M.. **Effect of expanded graphite (EG) dispersion on the mechanical and tribological properties of nitrile rubber/EG composites**. *Wear*, [s.l.], v. 276–277, p.85–93, fev. 2012.

WANG, W. Z.; CHEN, H.; HU, Y. Z.; & WANG, H.. **Effect of surface roughness parameters on mixed lubrication characteristics**. *Tribology International*, 39(6), 522–527, 2006.

WHITEHOUSE, D. J. **Handbook of Surface and Nanometrology**, 2 Ed. Nova York: CRC Press, 2011.

YAMAGUCHI, Y.. **Tribology of Plastic Materials: Their Characteristics and Applications to Sliding Components**. New York: Elsevier Science Publishers, 1990.

ZALAZNIK, M.; KALIN, M.; NOVAK, S.; JAKSA, G.. **Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK**. *Wear*, [s.l.], v. 364-365, p.31-39, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.06.013>.

ZHANG, G.; ZHANG, C.; NARDIN, P.; LIA, W. Y.; LIAO, H.; CODDET, C.. **Effects of sliding velocity and applied load on the tribological mechanism of amorphous poly-ether-ether-ketone (PEEK)**. *Tribology International*, [s.l.], v. 41, n. 2, p.79-86, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2007.05.002>.

ZHANG, S.I.; LI, J.C.M.. **Slip process of stick-slip motion in the scratching of a polymer**. *Materials Science And Engineering: A*, [s.l.], v. 344, n. 1-2, p.182-189, mar. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(02\)00409-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(02)00409-4).

ZHANG, S.W.. **State-of-the-art of polymer tribology**. *Tribology International*, [s.l.], v. 31, n. 1-3, p.49-60, jan. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-679x\(98\)00007-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-679x(98)00007-3).

ZENG, HONGBO. **Polymer adhesion, friction, and lubrication**. Edmonton,: Wiley, 2013.

ZOUARI, M.; KHARRAT, M.; DAMMAK, M.; BARLETTA, M.. **Scratch resistance and tribological performance of thermosetting composite powder coatings system: A comparative evaluation**. *Surface And Coatings Technology*, [s.l.], v. 263, p.27-35, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.066>.

ZOUARI, M.; KHARRAT, M.; DAMMAK, M.; BARLETTA, M.; **A comparative investigation of the tribological behavior and scratch response of polyester powder coatings filled with different solid lubricants**. *Progress In Organic Coatings*, [s.l.], v. 77, n. 9, p.1408-1417, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.023>.

ZUM, K. H G. **Microstruture and Wear of Materials - Tribology Series**, no.10 - Elsevier Science Publishers, p. 437-447, 1987.

ZUO, Z.; SONG, L.; YANG, Y.. **Tribological behavior of polyethersulfone-reinforced polytetrafluoroethylene composite under dry sliding condition**. *Tribology International*, [s.l.], v. 86, p.17-27, jun. 2015.

APÊNDICE A

A seguir são mostradas as curvas de atrito para os materiais estudados em todas as condições de ensaio. Das curvas pode-se perceber, como já mencionado, que a carga é o fator predominante no COF.

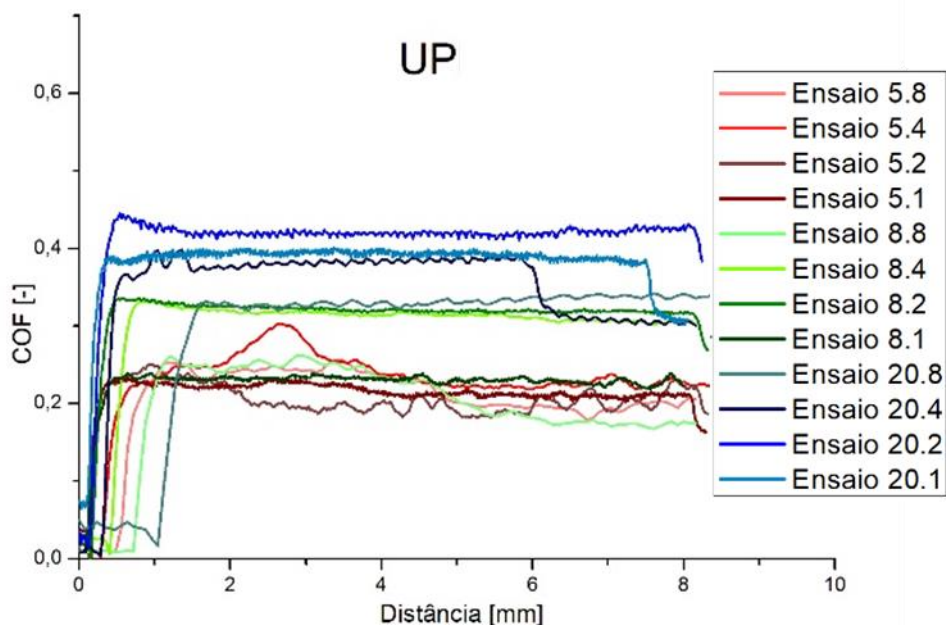


Figura 78 - Curvas de atrito em função da distância para o UP em todas as condições de ensaio.

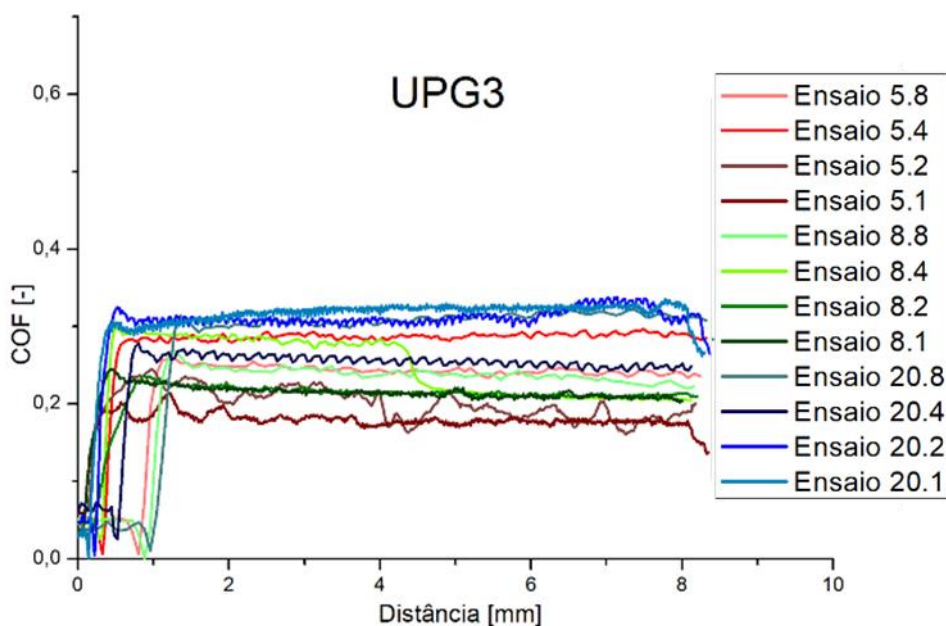


Figura 79 - Curvas de atrito em função da distância para o UPG3 em todas as condições de ensaio.

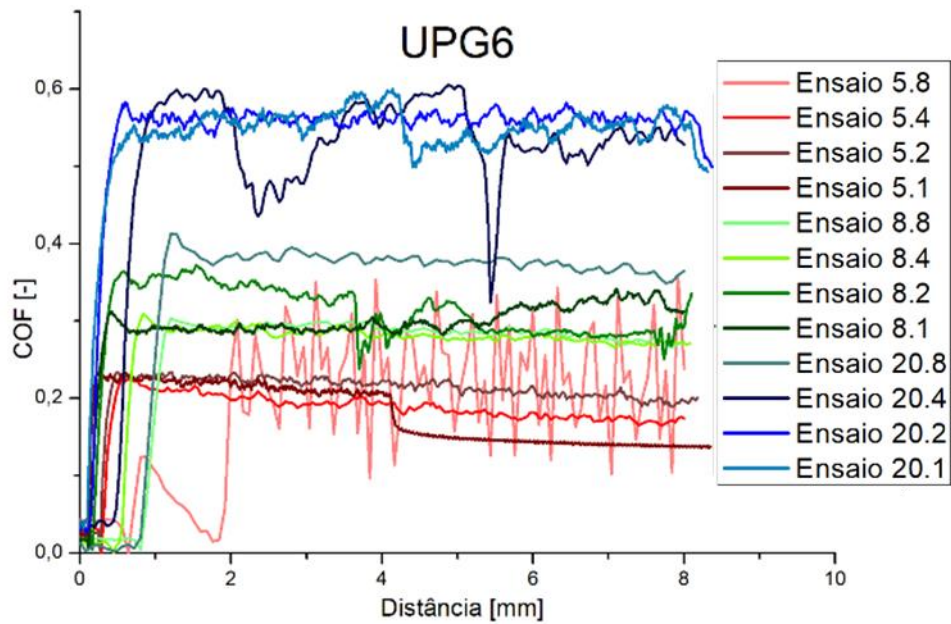


Figura 80 - Curvas de atrito em função da distância para o UPG6 em todas as condições de ensaio.

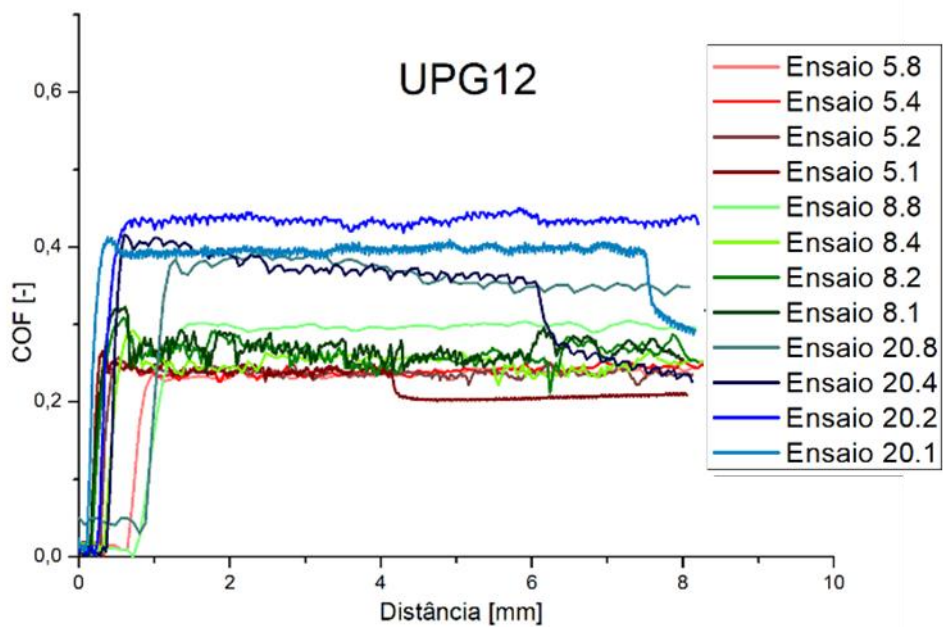


Figura 81 - Curvas de atrito em função da distância para o UPG12 em todas as condições de ensaio.

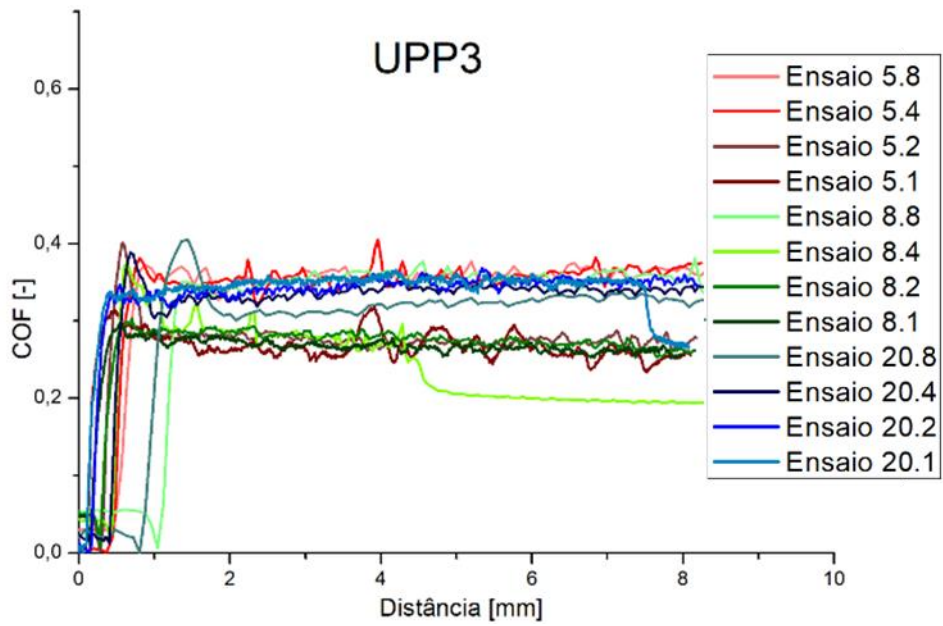


Figura 82 - Curvas de atrito em função da distância para o UPP3 em todas as condições de ensaio.

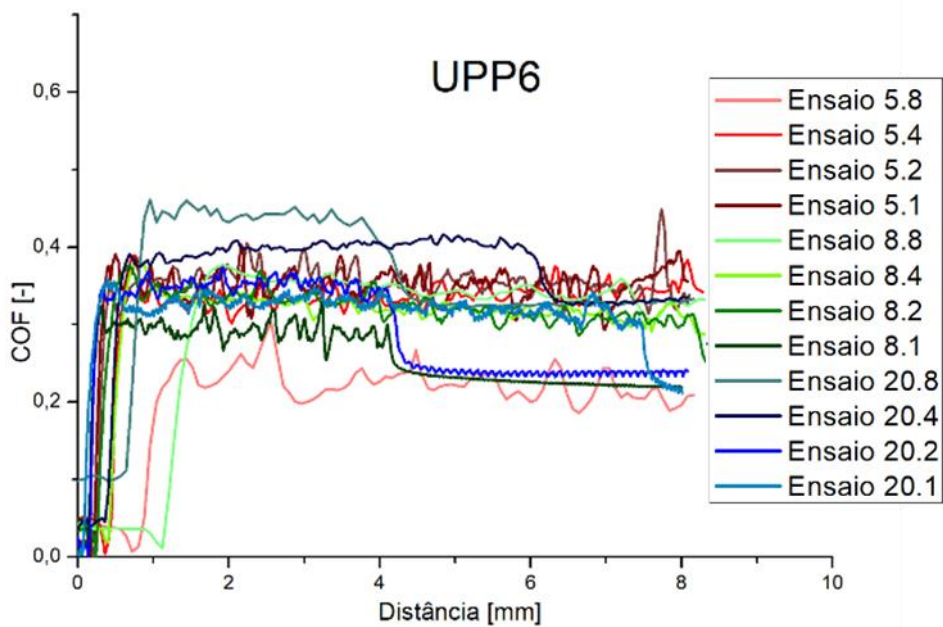


Figura 83 - Curvas de atrito em função da distância para o UPP6 em todas as condições de ensaio.

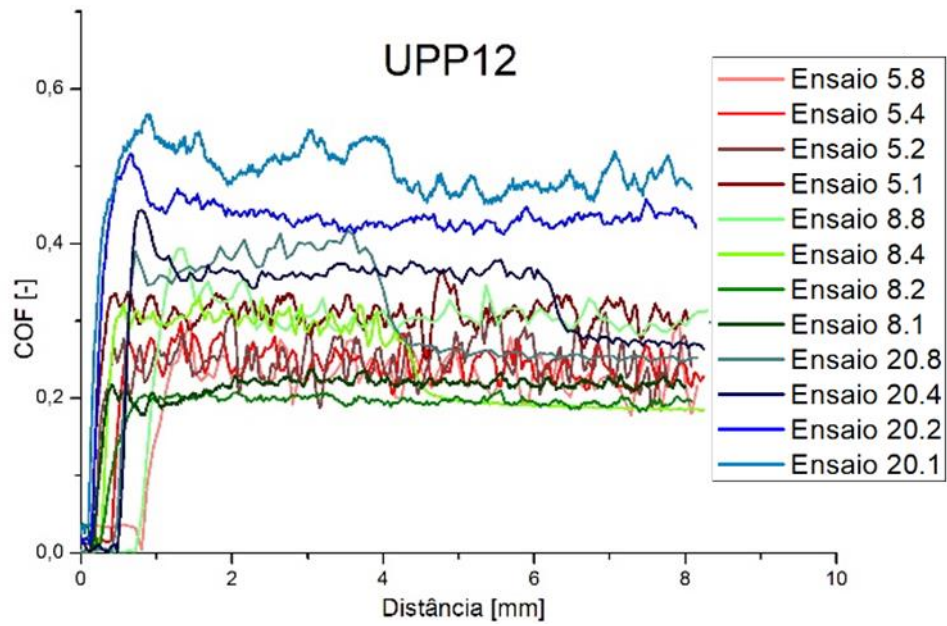


Figura 84 - Curvas de atrito em função da distância para o UPP12 em todas as condições de ensaio.

APÊNDICE B

Nas tabelas a seguir são mostrados os valores de pressão máxima e média no contato, além do fator PV máximo e médio

Carga [N]	5				8				20				
Velocidade [m/s]	0,001	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,004	0,008	
Tempo [s]	8	4	2	1	8	4	2	1	8	4	2	1	
Ensaio	5.1	5.2	5.4	5.8	8.1	8.2	8.4	8.8	20.1	20.2	20.4	20.8	
D	P _m [Mpa]	166,3				194,6				396,1			
	P _{max} [Mpa]	249,5				291,8				264,1			
	PV _m [MPa.m.s-1]	0,17	0,33	0,67	1,33	0,19	0,39	0,78	1,56	0,40	0,79	1,58	3,17
	PV _{max} [MPa.m.s-1]	0,25	0,50	1,00	2,00	0,29	0,58	1,17	2,33	0,26	0,53	1,06	2,11

para todos os materiais estudados.

Tabela 10 – Valores de pressão de contato e condição PV para o UP

Tabela 11 - Valores de pressão de contato e condição PV para o UPG

	Carga [N]	5				8				20			
		Velocidade [m/s]				Velocidade [m/s]				Velocidade [m/s]			
		0,001	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,004	0,008
	Tempo [s]	8	4	2	1	8	4	2	1	8	4	2	1
Ensaio		5.1	5.2	5.4	5.8	8.1	8.2	8.4	8.8	20.1	20.2	20.4	20.8
UPG3	P _m [Mpa]	191,6				224,1				304,1			
	P _{max} [Mpa]	287,4				336,1				456,2			
	PV _m [MPa.m.s-1]	0,19	0,38	0,77	1,53	0,22	0,45	0,90	1,79	0,30	0,61	1,22	2,43
	PV _{max} [MPa.m.s-1]	0,29	0,57	1,15	2,30	0,34	0,67	1,34	2,69	0,46	0,91	1,82	3,65
UPG6	P _m [Mpa]	303,6				355,1				481,9			
	P _{max} [Mpa]	455,4				532,6				722,9			
	PV _m [MPa.m.s-1]	0,30	0,61	1,21	2,43	0,36	0,71	1,42	2,84	0,48	0,96	1,93	3,86
	PV _{max} [MPa.m.s-1]	0,46	0,91	1,82	3,64	0,53	1,07	2,13	4,26	0,72	1,45	2,89	5,78
UPG12	P _m [Mpa]	176,7				206,6				280,5			
	P _{max} [Mpa]	265,0				310,0				420,7			
	PV _m [MPa.m.s-1]	0,18	0,18	0,18	0,18	0,21	0,21	0,21	0,21	0,28	0,28	0,28	0,28
	PV _{max} [MPa.m.s-1]	0,27	0,53	1,06	2,12	0,31	0,62	1,24	2,48	0,42	0,84	1,68	3,37

Tabela 12 - Valores de pressão de contato e condição PV para o UPP

	Carga [N] Velocidade [m/s] Tempo [s]	5				8				20			
		0,001	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,004	0,008	0,001	0,002	0,004	0,008
		8	4	2	1	8	4	2	1	8	4	2	1
Ensaio		5.1	5.2	5.4	5.8	8.1	8.2	8.4	8.8	20.1	20.2	20.4	20.8
UPP3	P _m [Mpa]	203,5				238,0				323,0			
	P _{max} [Mpa]	305,3				357,0				484,6			
	PV _m [MPa.m.s-1]	0,20	0,41	0,81	1,63	0,24	0,48	0,95	1,90	0,32	0,65	1,29	2,58
	PV _{max} [MPa.m.s-1]	0,31	0,61	1,22	2,44	0,36	0,71	1,43	2,86	0,48	0,97	1,94	3,88
UPP6	P _m [Mpa]	201,1				235,2				319,2			
	P _{max} [Mpa]	301,6				352,8				478,8			
	PV _m [MPa.m.s-1]	0,20	0,40	0,80	1,61	0,24	0,47	0,94	1,88	0,32	0,64	1,28	2,55
	PV _{max} [MPa.m.s-1]	0,30	0,60	1,21	2,41	0,35	0,71	1,41	2,82	0,48	0,96	1,92	3,83
UPP12	P _m [Mpa]	203,4				237,9				322,9			
	P _{max} [Mpa]	305,2				356,9				484,4			
	PV _m [MPa.m.s-1]	0,20	0,41	0,81	1,63	0,24	0,48	0,95	1,90	0,32	0,65	1,29	2,58
	PV _{max} [MPa.m.s-1]	0,31	0,61	1,22	2,44	0,36	0,71	1,43	2,86	0,48	0,97	1,94	3,88