

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

JOHNNI ALMEIDA NASCIMENTO

**COMPORTAMENTO EM DESGASTE DO PAR POLIMÉRICO
POLIPROPILENO E POLIURETANO, LUBRIFICADOS COM
ÁGUA DESTILADA, ÁGUA DO MAR SINTÉTICA E SEM
LUBRIFICAÇÃO**

VITÓRIA
2020

JOHNNI ALMEIDA NASCIMENTO

**COMPORTAMENTO EM DESGASTE DO PAR POLIMÉRICO
POLIPROPILENO E POLIURETANO, LUBRIFICADOS COM
ÁGUA DESTILADA, ÁGUA DO MAR SINTÉTICA E SEM
LUBRIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de concentração Ciência e Engenharia de Materiais: Tribologia.

Orientador: Prof. Dr. Antônio César Bozzi.

VITÓRIA

2020

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

A447c Almeida Nascimento, Johnni, 1988-
Comportamento em desgaste do par polimérico polipropileno e poliuretano, lubrificados com água destilada, água do mar sintética e sem lubrificação / Johnni Almeida Nascimento. - 2020.
136 f. : il.

Orientador: Antônio César Bozzi..
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Polipropileno. 2. Poliuretano. 3. Desgaste por deslizamento. I. César Bozzi., Antônio. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

“Comportamento em desgaste do par polimérico polipropileno e poliuretano, lubrificadas com água destilada, água do mar sintética e sem lubrificação”

Johnni Almeida Nascimento

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio César Bozzi
(Orientador – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Temístocles de Sousa Luz
(Examinador externo – DEM/UFES)

Prof. Dr. Flávio José da Silva
(Examinador externo – UFPE)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 03 de abril de 2020.

Em conformidade com as normas prescritas na portaria normativa nº. 03/2017, as assinaturas do orientador (presidente da sessão) e do membro externo (Prof. Dr. Temístocles de Sousa Luz) serão feitas por meio do sistema de protocolo digital da UFES, LEPISMA.

AGRADECIMENTOS

O Autor deseja expressar o seu agradecimento:

A Deus, pela remissão e resgate da minha vida por intermédio de Cristo Jesus.

Aos meus pais, Areli Barbosa Nascimento e Maria Severina de Almeida Nascimento, pela educação recebida e valores ensinados.

A minha esposa Alcione Aparecida de Azevedo, pela parceria em tudo e pelo incentivo.

Ao Prof. Dr. Antônio César Bozzi, pela orientação, críticas e ensinamentos.

Ao Rubson Mação Camporez, Nathan Fantecelly Strey e Prof. Dr. Cherlio Scandian, pelo apoio, sugestões e discussões que sempre me motivaram a aprender mais.

Aos meus amigos do TRICORRMAT, pelas discussões antes e após as aulas.

Ao Carlos Alberto Rosa Neto, pela ajuda na realização de diversas atividades no laboratório.

A TechnipFMC pela iniciativa do projeto e pela oportunidade dada a mim.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento em desgaste do par polimérico polipropileno (PP) e poliuretano elastomérico (PU) em ambientes lubrificados com água destilada, água do mar sintética e sem lubrificação com o intuito de verificar a possibilidade de substituição de outros materiais usados atualmente em ambiente marinho pelo par PP e PU. Foram realizados ensaios em um tribômetro na configuração pino-plano alternado em contato conformal. As velocidades médias de deslizamento dos ensaios variou entre 18 e 90 mm/s. A distância de deslizamento variou de 108 a 1080 m. A carga normal aplicada foi de 230 e 690 N. Foi medida a temperatura subsuperficial das amostras durante os ensaios, posicionando um sensor de termopar a 1,5 mm da superfície das amostras antes de cada ensaio, por meio de metodologia específica. Foi feito o cálculo da taxa de desgaste medindo a massa das amostras antes e após cada ensaio de desgaste. Para reduzir os efeitos da absorção de água na massa medida, foi utilizado o método de pesagem comparativa com amostras de controle no mesmo ambiente. Também foi analisado o efeito da condição PV (produto da pressão nominal de contato pela velocidade de deslizamento) na temperatura e taxa de desgaste dos ensaios. No ambiente sem lubrificação observou-se que o aumento da velocidade de deslizamento foi responsável pela transição da taxa de desgaste do polipropileno: de moderado para severo, devido ao aumento da temperatura de contato. A variação da carga e da velocidade de deslizamento nas condições lubrificadas não causou transição no regime de desgaste de polipropileno, permanecendo sempre na condição moderada, e com taxas de desgaste próximas. No ensaio em água destilada com maior carga e velocidade houve a maior taxa de desgaste de polipropileno entre os ensaios lubrificados. A taxa de desgaste do poliuretano foi mensurada, mas a alta higroscopicidade do material, a adesão de polipropileno e a dispersão dos dados impossibilitou identificar diferença de taxas de desgaste entre os três ambientes. O aspecto superficial foi observado por meio de microscópio ótico, que indicou no polipropileno os micromecanismos de desgaste por abrasão, desgaste por fusão, fadiga superficial (microtrincas), ondas de Schallamach e transferência de filme. No poliuretano foi observado os micromecanismos de desgaste por abrasão e fadiga superficial (microtrincas).

Palavras chave: polipropileno, poliuretano, desgaste por deslizamento.

ABSTRACT

The objective of this work is to study the behavior of the wear of polymeric pair polypropylene (PP) and elastomeric polyurethane (PU) in environments lubricated with distilled water, synthetic seawater and without lubrication to verify the possibility of replacing other materials currently in marine environment by PP and PU pair in an environment exposed to the marine environment. Tests were performed on a tribometer in the alternating pin-plane configuration in conformal contact. The average sliding speeds of the tests varied between 18 and 90 mm / s. The sliding distance ranged from 108 to 1080 m. The normal applied load was 230 and 690 N. The subsurface temperature of the samples were measured during the tests, by placing a thermocouple sensor 1.5 mm from the samples surface before each test, using a specific methodology. The wear rate was calculated by measuring the mass of the samples before and after each wear test. To reduce the effects of water absorption on the measured mass, a comparative weighing method with control samples in the same environment was used. The effect of the PV condition (product of the nominal contact pressure by the sliding speed) on the heat and the wear rates of the tests was also analyzed. In the environment without lubrication, it was observed that the increase in sliding speed was responsible for the transition of the polypropylene wear rate: from moderate to severe, due to the increase in the contact temperature. The variation of the load and sliding speed in the lubricated conditions did not cause a transition in the polypropylene wear regime, always maintaining a moderate condition, and with close wear rates. In the test in distilled water with higher load and speed, there was a higher rate of polypropylene wear among the lubricated tests. The wear rate of the polyurethane was measured, but the high hygroscopicity of the material, the adhesion of polypropylene and the dispersion of the data made it impossible to identify differences in wear rates between the three environments. The superficial aspect was observed by means of an optical microscope, which indicated in the polypropylene the micro-mechanisms of abrasion wear, melt wear, superficial fatigue (microcracks), Schallamach waves and film transfer. In polyurethane, abrasion and surface fatigue micro mechanisms (microcracks) were observed.

Key words: polypropylene, polyurethane, sliding wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Demanda mundial dos termoplásticos mais utilizados. Fonte: (PASQUINI, 2005).....	27
Figura 2 – a) Representação esquemática da unidade de repetição de uma cadeia para um polietileno, b) uma perspectiva da macromolécula, indicando o zig-zag da molécula (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).....	29
Figura 3 – Representação esquemática das estruturas moleculares a) lineares, b) ramificadas, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede tridimensional. Os círculos designam as unidades repetidas. Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).....	30
Figura 4 – Curva tensão x deformação para uma borracha natural (azul) e vulcanizada (vermelha), Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016) Nota: Adaptado pelo autor.	32
Figura 5 – Representações esquemáticas das estruturas moleculares nos estados fundido e sólido de polímeros (a) semicristalino e (b) polímeros amorfos. Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).....	33
Figura 6 – Gráfico esquemático do volume específico em função da temperatura para polímeros amorfos e semicristalinos, exibindo as faixas de temperatura de transição vítrea e de fusão. Fonte: (CANEVAROLO JR, 2006).....	36
Figura 7 – Representação da cadeia polimérica e da unidade repetida (mero) do polipropileno (PP). Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).	37
Figura 8 – Representação esquemática da reação de um di-isocianato com um poliálcool na formação da molécula poliuretana. Fonte: (VILAR, 2005). Nota: Adaptado pelo Autor.	39
Figura 9 – Representação esquemática dos segmentos macios e rígidos de poliuretanos, com destaque para a ligação uretânica circulada. Fonte: (PRISACARIU, 2011).....	40
Figura 10 – Representação esquemática de um tribossistema. Fonte: (ZUM GAHR, 1987).....	43
Figura 11 – Variação da taxa de desgaste com a carga, em regime permanente, para politetrafluoretileno (PTFE), polimetilmetacrilato (PMMA), poliamida 6 (PA6) e polietileno de baixa densidade (LDPE) deslizando contra uma contra face lisa de aço (0,15 µm Ra). Fonte: (EVANS; LANCASTER, 1979). Nota: Adaptado pelo Autor.....	46

Figura 12 – Variação da taxa de desgaste com a velocidade em regime permanente para polímeros deslizando contra aço. 1, Polietileno de Baixa Densidade (LDPE); 3, Polimetilmetacrilato (PMMA); 4, Politetrafluoretileno (PTFE); 5, Poliacetal (POM); 6, Poliamida 6.6 (PA6.6); 7, Polipropileno (PP). Fonte: (EVANS; LANCASTER, 1979). Nota: Adaptado pelo Autor.....	47
Figura 13 – Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgaste. Fonte: (KATO, 2001).....	50
Figura 14 – Exemplo de desgaste a dois e a três corpos. Fonte: (ZUM GAHR, 1987).	52
Figura 15 – Diagrama esquemático apresentando a variação em importância dos mecanismos de abrasão e fadiga nos polímeros e a rugosidade da contraface. Fonte: (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017 apud EVANS; LANCASTER, 1979).....	54
Figura 16 – Mecanismos de desgaste para polímeros deslizando contra aspereza e contracorpo rígidos. Fonte: (BRISCOE, 1990 apud DA SILVA, 2003).	56
Figura 17 – Curva de temperatura no contato pelo tempo para condições PV cada vez mais elevadas. Fonte: (YAMAGUCHI, 1990).....	59
Figura 18 – Fluxograma das etapas do protocolo de ensaio. Fonte: Autor.	60
Figura 19 – Durômetro portátil de dureza Shore D. Fonte: Autor.	62
Figura 19 – Amostra de (a) polipropileno (PP) e (b) poliuretano (PU) antes do ensaio de desgaste. Fonte: Autor.....	61
Figura 19 – Desenho a) da amostra de polipropileno (PP), b) do porta amostra de PP e c) do plano de PU. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetros.	61
Figura 20 – Perda de massa percentual de PU em função do tempo de secagem em estufa a temperatura de 80 °C. Fonte: Autor.....	64
Figura 21 – Perda de massa percentual de PP em função do tempo de secagem em estufa a temperatura de 80 °C. Fonte: Autor.....	64
Figura 22 – Amostra de (a) polipropileno (PP) e (b) poliuretano (PU) antes do ensaio de desgaste. Fonte: Autor.	70
Figura 23 – Desenho a) da amostra de polipropileno (PP), b) do porta amostra de PP e c) do PU. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetros.....	70
Figura 24 – a) Posicionamento das amostras de PP e PU no ensaio de deslizamento e b) conjunto pino de PP, sobre o plano de PU com os furos para inserção do sensor de termopar. Fonte: Autor. Nota: seta em preto indicando a direção de deslizamento	

.....	71
Figura 25 – Tribômetro PLINT TE67 na configuração pino-plano. Fonte: Autor.	72
Figura 26 – Amostras montadas e posicionamento dos termopares do tribômetro. Fonte: Autor.....	73
Figura 27 – Nivelamento da amostra de PP utilizando um nível de bolha. Fonte: Autor.	73
Figura 28 – Sistema montado para encontrar o centro de curvatura da amostra de PU para posterior alinhamento com o pino. Fonte: Autor.	74
Figura 29 – Aumento percentual de massa das amostras de polipropileno (PP) imersas durante 63 dias em água destilada. Fonte: Autor.	76
Figura 30 – Aumento percentual de massa das amostras de poliuretano (PU) imersas durante 63 dias em água destilada. Fonte: Autor.	77
Figura 31 – Aumento percentual de massa das amostras de polipropileno (PP) imersas durante 63 dias em água do mar sintética. Fonte: Autor.	78
Figura 32 – Aumento percentual de massa das amostras de poliuretano (PU) imersas durante 63 dias em água do mar sintética. Fonte: Autor.	78
Figura 33 – Variação percentual do incremento de massa de polipropileno (PP) em cada intervalo medido. Foi feita a imersão das amostras em água destilada por um período de 63 dias. Fonte: Autor. Nota: A geometria das amostras é diferente da geometria utilizada na norma ASTM D570-98.	79
Figura 34 – Variação do incremento de massa de poliuretano (PU) em cada intervalo medido. Foi feita a imersão das amostras em água destilada por um período de 63 dias. Fonte: Autor. Nota: A geometria das amostras é diferente da geometria utilizada da norma ASTM D570-98.	80
Figura 35 – Variação do incremento de massa de polipropileno (PP) em cada intervalo medido. Foi feita a imersão das amostras em água do mar sintética por um período de 63 dias. Fonte: Autor. Nota: A geometria das amostras é diferente da geometria utilizada da norma ASTM D570-98.	81
Figura 36 – Variação do incremento de massa de polipropileno (PP) em cada intervalo medido. Foi feita a imersão das amostras em água do mar sintética por um período de 63 dias. Fonte: Autor. Nota: A geometria das amostras é diferente da geometria utilizada da norma ASTM D570-98.	82
Figura 37 – Deslocamento do sensor do LVDT de acordo com a variação da	

velocidade do ensaio exploratório. Carga aplicada fixa de 230 N e aumento de velocidade de ensaio de 7,2 mm/s a cada 5 minutos, com início da fase dinâmica em 18mm/s e final em 108 mm/s.....	83
Figura 38 – Imagens do par tribológico PP-PU durante o ensaio exploratório de aumento de velocidade, com carga de 230 N em ambiente sem lubrificação, nas velocidades a) de 54 mm/s, e b) 75,6 mm/s. Fonte: Autor. Nota: Seta indicando o aspecto dos debris formados.	84
Figura 39 – Imagens da superfície do par tribológico a) PP e b) PU após o ensaio exploratório de aumento de velocidade, com carga de 230 N em ambiente sem lubrificação.....	85
Figura 40 – Temperatura do PP (em azul) e PU (em vermelho) durante o ensaio exploratório de aumento de velocidade, com carga de 230 N em ambiente sem lubrificação.....	86
Figura 41 – Taxa de desgaste do PP nos ensaios exploratórios sem lubrificação (SL) em diferentes velocidades. Carga utilizada de 230 N.	88
Figura 42 – Taxa de desgaste do PU nos ensaios exploratórios sem lubrificação (SL) em diferentes velocidades. Carga utilizada de 230 N.	89
Figura 43 – Temperatura subsuperficial das amostras de PP nos ensaios exploratórios sem lubrificação (SL) em diferentes velocidades. Carga utilizada de 230 N.	90
Figura 44 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório a 36 mm/s, em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N....	91
Figura 45 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório a 54 mm/s, em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N....	91
Figura 46 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório com velocidade de 72 mm/s (1), em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N.	92
Figura 47 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório com velocidade de 72 mm/s (2), em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N.	93
Figura 48 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório com velocidade de 108 mm/s (1), em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N.	93
Figura 49 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU no ensaio exploratório	

com velocidade de 108 mm/s (2), em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N.....	93
Figura 50 – Aspecto superficial das amostras de PP após os ensaios exploratórios com velocidade de 108 mm/s, em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N.....	94
Figura 51 – Taxa de desgaste do PP nos ensaios exploratórios em ambiente lubrificado com água destilada (LAD) e lubrificado com água do mar sintética (LAMS) na velocidade de 72 mm/s, cargas de 230 e 690 N e distâncias deslizadas de 540 e 810 m.....	96
Figura 52 – Taxa de desgaste do PU nos ensaios exploratórios em ambiente lubrificado com água destilada (LAD) e lubrificado com água do mar sintética (LAMS) na velocidade de 72 mm/s, cargas de 230 e 690 N e distâncias deslizadas de 540 e 810 m.....	97
Figura 53 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU no ensaio exploratório com velocidade de 72 mm/s, lubrificado com água destilada (LAD) e carga de 690 N.	98
Figura 54 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU no ensaio exploratório com velocidade de 72 mm/s, lubrificado com água do mar sintética (LAMS) e carga de 690 N.....	98
Figura 55 – Taxa de desgaste de PP na condição LAD, alterando a velocidade e a carga de ensaio. Fonte: Autor.	102
Figura 56 – Taxa de desgaste de PU na condição LAD, alterando a velocidade e a carga de ensaio. Fonte: Autor.	103
Figura 57 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 18 mm/s em ambiente LAD. Fonte: Autor.	104
Figura 58 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s em ambiente LAD. Fonte: Autor.	104
Figura 59 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 690 N e velocidade de 72 mm/s em ambiente LAD. Fonte: Autor.	105
Figura 60 – Mecanismos de desgaste de PP em ambiente LAD, (a) Riscos de abrasão, (b) Transferência de filme, (c) e (d) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta vertical indica a direção do deslizamento. Setas em branco sem bordas indica os Micromecanismos.	106

Figura 61 – Mecanismo de desgaste de PP em ambiente LAD, com uma carga de 690 N e velocidade de 72 mm/s, (a) Formação de ondas de Schallamach e (b) Aspecto de onda no filme transferido ao contracorpo de PU. Nota: As setas verticais e horizontais indicam a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.	107
Figura 62 – Mecanismo de desgaste de PU em ambiente LAD, com uma carga de 690 N e velocidade de 72 mm/s, (a) Aspecto de onda no filme transferido ao contracorpo de PU e b) imagem ampliada. Nota: A seta horizontal indica a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.	108
Figura 63 – Mecanismos de desgaste de PU em ambiente LAD, (a) e b) Riscos de abrasão, (c) e (d) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta horizontal indica a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.	109
Figura 64 – Taxa de desgaste de PP na condição LAMS, alterando a velocidade e a carga de ensaio. Fonte: Autor.	110
Figura 65 – Taxa de desgaste de PU na condição LAMS, alterando a velocidade e a carga de ensaio. Fonte: Autor.	111
Figura 66 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 18 mm/s em ambiente LAMS. Fonte: Autor.	112
Figura 67 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s em ambiente LAMS. Fonte: Autor.	112
Figura 68 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 690 N e velocidade de 72 mm/s em ambiente LAMS. Fonte: Autor.	112
Figura 69 – Mecanismos de desgaste de PP em ambiente LAMS. (a) Riscos de abrasão, (b) Fadiga superficial (microtrincas) e c) Adesão de PP no contracorpo de PU. Fonte: Autor. Nota: As setas horizontais e verticais indicam a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.	114
Figura 70 – Mecanismos de desgaste de PU em ambiente LAMS. (a) Riscos de abrasão e (b) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta horizontal indica a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.	115
Figura 71 – Taxa de desgaste de PP na condição SL em função da velocidade de ensaio, em uma carga de ensaio constante de 230 N. Fonte: Autor.	116

Figura 72 – Taxa de desgaste de PU na condição SL em função da velocidade de ensaio, em uma carga de ensaio constante de 230 N. Fonte: Autor.	117
Figura 73 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 36 mm/s em ambiente SL. Fonte: Autor.	117
Figura 74 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 54 mm/s em ambiente SL. Fonte: Autor.	118
Figura 75 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 90 mm/s em ambiente SL. Fonte: Autor.	118
Figura 76 – Mecanismos de desgaste de PP em ambiente SL. (a) Riscos de abrasão e fadiga superficial (microtrincas), b) desgaste por fusão na velocidade de 54mm/s, c) transferência de filme para o PU e d) desgaste por fusão na velocidade de 90mm/s. Fonte: Autor. Nota: As setas verticais e horizontais indicam a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.	120
Figura 77 – Mecanismos de desgaste de PU em ambiente SL. (a) Riscos de abrasão e b) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta horizontal indica a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas, mecânicas e térmicas do polipropileno e poliuretano elastomérico.....	41
Tabela 2 – Composição química da água do mar sintética. Fonte: ASTM D1141-98.	67
Tabela 3 – Condições de ensaio para o par polipropileno-poliuretano. Fonte: Autor.	68
Tabela 4 – Resultado dos ensaios exploratórios em ambiente sem lubrificação (SL). Fonte: Autor.....	87
Tabela 5 – Resultado dos ensaios exploratórios em ambiente aquoso. Fonte: Autor.	95
Tabela 6 – Taxa de desgaste de todas as condições de ensaio. Fonte: Autor.	100
Tabela 7 – Temperatura média da subsuperfície do polipropileno e poliuretano durantes os ensaios, e condição PV em cada ensaio. Fonte: Autor.....	101
Tabela 8 – Tabela dos mecanismos de desgaste encontrados. Fonte: Autor.	122

LISTA DE SÍMBOLOS

#	Mesh
% Δ	Varição percentual do incremento de massa
A	Área de contato
E	Módulo de elasticidade
H	Dureza do material
Hz	Hertz
K	Coefficiente de desgaste adimensional
$M_{anterior}$	Massa medida na pesagem anterior
M_{dia}	Massa medida no dia
$M_{inicial}$	Massa inicial
n	Grau de polimerização
P	Pressão nominal de contato
Q	Taxa de desgaste
T_d	Temperatura de deterioração
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
UR	Umidade Relativa
V	Velocidade média de deslizamento
W	Carga normal aplicada
ρ	Densidade

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AN	Acrilonitrila
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
DCE	Dicloreto de etileno
HDPE	Polietileno de alta densidade
KOH	Hidróxido de potássio
LAD	Lubrificado com água destilada
LAMS	Lubrificado com água do mar sintética
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MO	Microscópio tico
MVC	Cloreto de vinila
PA	Poliamida
PA6	Poliamida 6
PAN	Poliacrilonitrila
PBI	Polibenzimidazol
PBT	Polibutileno tereftalato
PE	Polietileno
PEEK	Poliéter-ter-cetona
PEI	Polieterimida
PEKK	Poliéter-cetona-cetona
PES	Polietersulfona
PET	Politereftalato de etileno
PI	Poliimida
PMMA	Polimetilmetacrilato
POM	Polioximetileno ou Poliacetal
PP	Polipropileno
PPP	Poliparafenileno
PPS	Sulfeto de polifenileno
PPSU	Polifenilsufona
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno

PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinila
PVDC	Policloreto de vinilideno
SAN	Estireno-acrilonitrila
SL	Sem lubrificação
TPU	Poliuretano Termoplástico
TRICORRMAT	Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UHMWPE	Polietileno de peso molecular ultra alto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 POLÍMEROS.....	25
2.1.1 Histórico da utilização dos polímeros	25
2.1.2 Características moleculares dos polímeros	28
2.1.2.1 Polímeros lineares	30
2.1.2.2 Polímeros ramificados.....	31
2.1.2.3 Polímeros com ligações cruzadas.....	31
2.1.2.4 Polímeros em rede	31
2.1.3 Cristalinidade dos polímeros	32
2.1.4 Comportamento térmico dos polímeros	34
2.1.4.1 Transição vítrea (Tg).....	35
2.1.4.2 Temperatura de Fusão (Tm).....	35
2.1.5 Polipropileno (PP)	37
2.1.6 Poliuretano (PU)	38
2.1.7 Tabela de propriedades do PP e PU de acordo com a literatura	41
2.2 TRIBOLOGIA	42
2.2.1 Desgaste	44
2.2.1.1 Desgaste em polímeros	45
2.2.2 Lubrificação	57
2.2.3 Condição PV	58
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E EQUIPAMENTOS	60
3.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	60
3.1.1 Preparação para o Ensaio de Desgaste	60
3.1.1.1 Limpeza das amostras.....	60
3.1.1.2 Medição da massa e densidade das amostras.....	61
3.1.1.3 Medição da dureza das amostras.....	61
3.1.1.4 Amostra de Controle.....	62
3.1.1.5 Determinação do tempo de secagem das amostras em estufa.....	63
3.1.1.6 Determinação do tempo de saturação das amostras em lubrificantes.....	65

3.1.1.7 Preparação dos lubrificantes.....	66
3.1.2 Ensaio exploratório.....	67
3.1.3 Determinação das condições de ensaio.....	68
3.2 EQUIPAMENTOS	69
3.2.1 Tribômetro.....	69
3.2.1.1 Configuração pino-plano.....	69
3.2.1.2 Montagem do pino e plano no Tribômetro	72
3.2.1.3 Alinhamento das amostras	73
3.2.2 Microscópio ótico.....	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
4.1 RESULTADO DAS ABSORÇÕES DE ÁGUA.....	76
4.2 RESULTADO DOS ENSAIOS EXPLORATÓRIOS	83
4.2.1 Ensaio exploratório em ambiente sem lubrificação (SL)	83
4.2.2 Ensaio exploratório em ambientes lubrificados	94
4.3 ENSAIOS DE DESGASTE	99
4.3.1 Lubrificado com água destilada (LAD).....	102
4.3.1.1 Taxa de desgaste do PP e PU.....	102
4.3.1.2 Temperatura na subsuperfície do PP	104
4.3.1.3 Mecanismos de desgaste do PP e PU	105
4.3.2 Lubrificado com água do mar sintética (LAMS)	110
4.3.2.1 Taxa de desgaste do PP e PU.....	110
4.3.2.2 Temperatura na subsuperfície do PP	111
4.3.2.3 Mecanismos de desgaste do PP e PU	113
4.3.3 Sem lubrificação (SL)	115
4.3.3.1 Taxa de desgaste do PP e PU.....	115
4.3.3.2 Temperatura na subsuperfície do PP	117
4.3.3.3 Mecanismos de desgaste do PP e PU	119
5 CONCLUSÕES.....	123
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
7 REFERÊNCIAS.....	126
2 ANEXO 1	134

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos revolucionaram o desenvolvimento dos setores automotivos, de eletrônicos, têxteis, de embalagens e de medicina. Esses materiais normalmente são requeridos no desenvolvimento de novos mercados, ou empregados na substituição de outros materiais e produtos, para aumentar a performance e/ou reduzir custos.

Em muitas aplicações, gradativamente, os polímeros vem ocupando o lugar de outros tipos de materiais, como metais e cerâmicos. As vantagens do uso de polímeros em substituições de peças metálicas baseiam-se na menor densidade, menor necessidade de manutenção, menor custo, amortecimento de vibrações e resistência à corrosão (RABINOWICZ, 1995; RYMUZA, 2007).

Alguns exemplos de aplicações sujeitas ao desgaste tribológico de polímeros incluem engrenagens, vários tipos de mancais, gaiolas de rolamento, materiais de rolamentos para aplicações espaciais, vedações, indústria aeroespacial, revestimentos utilizados na indústria automotiva, pneus, solados, pastilhas de freio automotivas, frigideiras antiaderentes, pisos e vários tipos de superfícies (FRIEDRICH; SCHLARB, 2008).

Aplicações tribológicas de polímeros em odontologia e medicina vem se ampliando nos últimos (BROSTOW *et al.*, 2007). A utilização de materiais poliméricos compósitos, contendo nanofibras de carbono como revestimento, demonstrou excelentes propriedades tribológicas (ALTSTÄDT, 2004).

O principal limitante do uso mais amplo de materiais poliméricos em aplicações tribológicas é a sua forte dependência comportamental de acordo com a temperatura. Quando sujeitos a elevações de temperatura em trabalho, podem apresentar perdas de suas propriedades mecânicas, amolecimento e uma tendência à fusão superficial (BROSTOW *et al.*, 2010).

Polímeros possuem geralmente baixa condutividade e difusividade térmica. A condutividade térmica e difusividade térmica estão relacionadas entre si. Enquanto a condutividade indica a velocidade de condução da energia térmica no interior do material, a difusividade térmica expressa quão rapidamente um corpo se ajusta por inteiro à temperatura de seu entorno. DINCER (1995) argumenta que o significado físico da difusividade térmica está associado à difusão de calor para o interior do corpo durante a mudança de temperatura superficial.

Em polímeros submetidos a condições severas de desgaste, a baixa difusividade térmica dificulta a redistribuição de calor da superfície para o interior do corpo, fazendo

com que haja concentração de calor em uma porção volumétrica pequena por mais tempo, que causa danos superficiais e perda de propriedades.

Assim, os polímeros de engenharia, de alto e ultra alto desempenho precisam atender a parâmetros técnicos que os tornam indicados, ou não, para serem usados em aplicações tribológicas. Contrariamente aos polímeros tradicionais, vendidos como *commodities*, ou seja, matérias-primas, polímeros de melhor desempenho podem ser usados em diversos tipos de produtos e equipamentos.

O uso de polímeros de engenharia deve considerar a vida útil da peça em serviço. O polímero não pode sofrer alterações mecânicas que comprometam as suas propriedades antes de um prazo mínimo estabelecido pelo projeto, e, em alguns, casos, o principal fator que compromete um determinado projeto é o desgaste tribológico do material.

Uma classe superior de polímeros, conhecida como polímeros de alto desempenho, representa os polímeros que possuem excelente resistência térmica, mecânica e química comparada aos polímeros comuns. Alguns polímeros de alto desempenho como polibenzimidazol (PBI), poliparafenileno (PPP), poliéter-éter-cetona (PEEK) e polimida (PI), estão sendo muito estudados nos últimos anos, devido a grande expansão de sua aplicação nos setores eletrônico, ótico, doméstico e automotivo. A resistência destes polímeros a riscos superficiais alcançou significativa atenção em aplicações nas quais a estética a longo prazo é importante (FRIEDRICH, 2011).

De acordo com Kawakame; Bressan (2000), de modo geral, tanto o coeficiente de atrito como a resistência ao desgaste dos polímeros e compósitos são inferiores aos metais. Um dos fatores responsáveis pela menor resistência ao desgaste de polímeros é a baixa difusividade térmica e baixa temperatura de fusão. Esta combinação de propriedades limita a gama de aplicabilidade desses tribossistemas quando comparado ao equivalente industrial comum metal-polímero.

No entanto, existem algumas situações em que o uso de tribopar polimérico apresenta algumas vantagens sobre pares não poliméricos (JIA *et al.*, 2007). Como em revestimentos externos de tubos industriais e componentes sujeitos a corrosão de ambientes aquosos (MORAES *et al.*, 2016), nos quais a corrosão é fator impeditivo para o uso de metais, e em que é viável o uso de materiais poliméricos resistentes a solventes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. O uso de tribopar polimérico também tem sido estudado no estudo de mancais de engrenagem e outras peças deslizantes (HU, 1998).

O polipropileno (PP) se destaca pelo seu baixo custo em relação a outros polímeros. Apesar de ser uma commodity, é utilizado como material de engenharia, com boas propriedades mecânicas, baixa absorção de água, boa resistência química e razoável resistência térmica (PLATT, 2003). A sua relativa resistência ao desgaste, a depender da severidade do contato e do tribossistema, tem sido investigada no desenvolvimento de diversas pesquisas recentes envolvendo o estudo do comportamento tribológico do polipropileno combinado a polímeros e não polímeros (LIU *et al.*, 2004; MOGHBELLI *et al.*, 2008).

A possibilidade de combinação de polipropileno com outros polímeros, formando compósitos ou copolímeros também tem alcançado relevância em alguns estudos recentes (GOLDMAN; VENKATASHAN, 2002; FRIEDRICH; SCHLARB, 2008).

Em relação ao poliuretano, devido à grande quantidade de estabilizantes e produtos que podem ser obtidos em sua síntese, pode haver uma considerável variação de suas propriedades nos materiais finais. Devido a isso, pode-se obter diversos produtos, como elastômeros, vernizes, espumas elásticas, materiais termoplásticos ou termofixos (CZUPRYNSKI, 2004). Estudos apontaram boas propriedades em desgaste do poliuretano elastomérico (HILL *et al.*, 1997; KIM *et al.*, 2014). Recentemente foi estudado o comportamento do poliuretano elastomérico termoplástico (TPU), que demonstrou excelente resistência à hidrólise, resistência a abrasão, resistência ao desgaste e ao rasgo, alto suporte de carga, boa resiliência, e baixa deformação permanente (XIAO; SUE, 2019)

O poliuretano é conhecido principalmente pelo seu uso na fabricação de espumas e isolantes térmicos, porém apresenta uma extensa faixa de propriedades.

O estudo do comportamento em desgaste do tribopar polimérico poliuretano (PU) e polipropileno (PP) pode ser uma boa opção na substituição de componentes industriais pelo baixo custo e versatilidade destes materiais. Além disso, a necessidade de se estudar a resistência ao desgaste deste par em diversos ambientes pode demonstrar resultados que justifiquem, ou não, a sua aplicação em ambientes aquosos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

2.1.1 Histórico da utilização dos polímeros

Os materiais poliméricos vem sendo usados desde a antiguidade como materiais naturais. O registro inicial do uso formal de polímeros naturais é a partir da descoberta de um verniz extraído da seiva da árvore "*Rhus verniciflua*" pelos chineses, há cerca de 3000 anos a.C. Essa resina era usada como uma espécie de tinta para proteção e conservação de móveis domésticos. Alguns exemplos de polímeros naturais que são beneficiados para o uso humano há milênios são: algodão, materiais resinosos e graxas, lã, couro, seda, cascos e chifres de animais e marfim das presas dos elefantes. Há indícios do desenvolvimento de técnicas de conformação e moldagem de chifre de animais para a produção de pentes e botões, entre outros utensílios (WIEBECK; HARADA, 2005).

A literatura indica o uso de âmbar, uma resina termoplástica proveniente de árvores fossilizadas no século I a.C. Já a descoberta do produto da coagulação e secagem do látex data de 1493 a 1496, se origina da segunda viagem de Colombo à América do Sul, quando viu nativos do Haiti brincando com bolas que eles faziam com uma seiva de cor branca leitosa extraída de árvores, que os nativos chamavam de "*Cau-uchu*", que na língua nativa significa "a árvore que chora". Este extrato adquiriu o nome de borracha pela sua capacidade de apagar marcas de lápis (CANEVAROLO JR, 2006).

Em 1745, Charles de La Condamine apresentou e publicou os primeiros documentos referentes à borracha natural, depois de fazer muitas observações nas amostras do material trazido da América do Sul. Porém, a sua utilização foi bastante restrita até a descoberta da vulcanização por Charles Goodyear, em 1839 (BLOW, 1996).

A vulcanização, feita principalmente com enxofre, confere à borracha as características de elasticidade, resistência, não pegajosidade e durabilidade, tão comuns nas aplicações dos dias atuais. O processo de vulcanização consiste na adição de enxofre à borracha crua, que faz com que as cadeias lineares sejam unidas umas as outras em várias posições por ligações covalentes.

Com a descoberta da vulcanização, viabiliza-se o uso da borracha como material de engenharia. Pode-se destacar a invenção do pneu, em 1845 pelos irmãos Michelin.

A produção em maior escala do pneu motivou o desenvolvimento da borracha sintética em meados do século XX.

Um grande avanço na ciência dos polímeros também ocorreu em 1835, quando o monômero cloreto de vinila (MVC) foi descoberto por Justus von Liebig por meio da reação do dicloreto de etileno (DCE) com hidróxido de potássio (KOH) em solução alcoólica. Sendo esse fato publicado por um de seus alunos Victor Regnault, que pensava ter obtido o policloreto de vinila (PVC) devido a exposição do MVC à luz solar, quando na verdade tinha obtido o policloreto de vinilideno (PVDC) (RODOLFO JR, 2004).

Entretanto, o primeiro registro de polimerização foi feito em 1872, quando Eugen Bauman, através da indução do monômero por luz, relatou o surgimento de uma substância sólida branca, cujas características coincidem com a do PVC (BRASKEM, 2006).

O processo de polimerização, que produz os polímeros a partir dos monômeros, consiste na aplicação de calor, pressão, utilização de processos químicos e aditivos, de modo a resultar em estruturas em forma de cadeia (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

Somente em 1920, Herman Staudinger, cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula. Essa ideia foi fortemente combatida na época, levando algumas décadas para sua aceitação definitiva. Em reconhecimento, Staudinger recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1953.

O primeiro polímero sintético comercial foi produzido por Leo Baekeland, em 1912, obtido através da reação entre fenol e formaldeído. Essa reação gerava um produto sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor. O químico norte-americano, Wallace H. Carothers, trabalhando na empresa DuPont, formalizou as reações de condensação que deram origem aos poliésteres e às poliamidas. A esta última classe de novos materiais ele batizou de Nylon (CANEVAROLO JR, 2006).

A partir do desenvolvimento de polímeros sintéticos ocorre a síntese dos polímeros de engenharia na década de 1960.

A demanda por química orgânica no desenvolvimento de polímeros impulsionou o estudo desta ciência, e proporcionou o incremento do seu desenvolvimento. Os polímeros sintéticos estão, portanto, associados ao desenvolvimento científico e tecnológico nos estudos da química.

Em 1941 é desenvolvido o poliéster politereftalato de etileno (PET), utilizado na fabricação de fibras, embalagens e garrafas plásticas. Ainda neste ano de 1941 a Alemanha produz pela primeira vez o poliuretano (PU), e espumas de poliuretanos por policondensação.

Giulio Natta, em 1954, usa pela primeira vez catalisadores (Ziegler – Natta) na produção de polipropileno, cujo processo industrial e comercial é iniciado em 1962 (BOWER, 2002).

De acordo com Mortimer e Machado (2010) os polímeros sintéticos mudaram a face da indústria química, superando em valor os quimioterápicos, fertilizantes e corantes, de maneira que os polímeros sintéticos passaram a ser a principal receita dessa indústria na segunda metade do século XX, e criaram um forte vínculo entre a química, a ciência e a engenharia de materiais.

Na Figura 1 é apresentado um comparativo da demanda dos materiais termoplásticos mais utilizados mundialmente: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC) e poliestireno (PS).

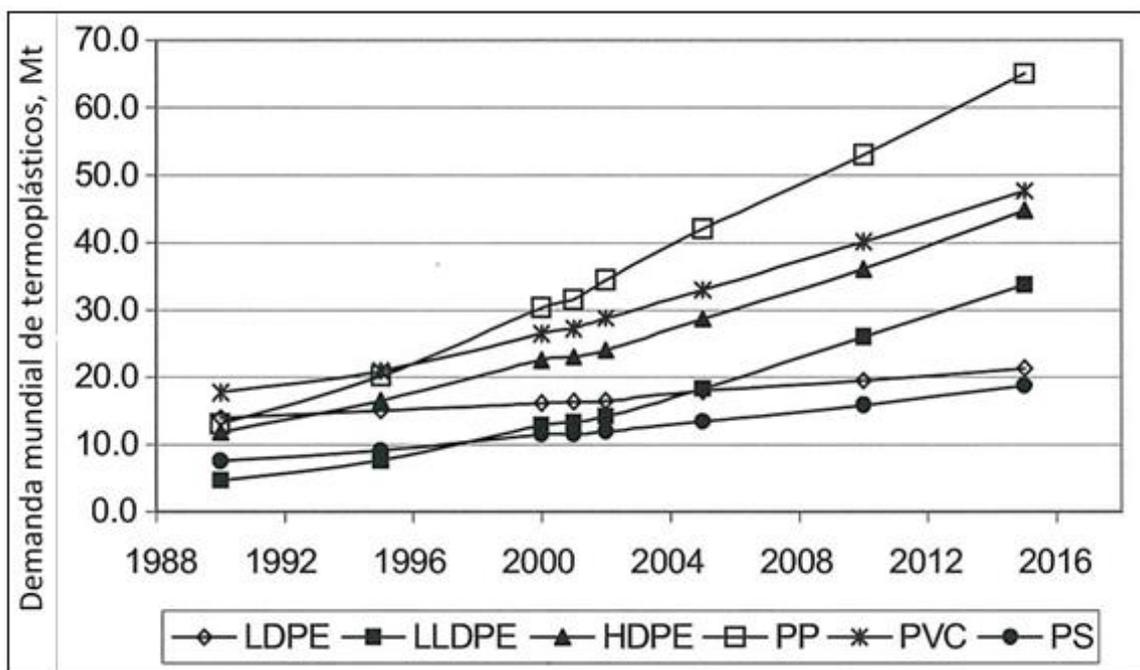


Figura 1 – Demanda mundial dos termoplásticos mais utilizados. Fonte: (PASQUINI, 2005).

O polipropileno apresentou o maior crescimento de mercado da história dos plásticos, e se tornou o polímero mais comercializado, alcançando a primeira posição após 1996. É esperado que mantenha uma taxa média anual de crescimento de aproximadamente

6%.

Tendo em vista o grande potencial de utilizações e caráter multidisciplinar, pesquisas voltadas aos polímeros também vêm aumentando nos últimos anos (HIRATSUKA et al., 1995). Atraindo a atenção de pesquisadores acadêmicos de diferentes áreas, e despertando cada vez mais o interesse para uso industrial, visto que os polímeros desempenham um papel muito importante no uso cotidiano, e já estão presentes em diversos tipos de bens consumo em todo o mundo.

Cada vez mais os polímeros conseguem substituir outros materiais devido à sua extensa faixa de propriedades e características obtidas dependendo da síntese utilizada, reduzindo o seu peso e custo, adquirindo melhor resistência química e corrosiva. Além disso, materiais poliméricos permitem projetar peças de maior complexidade, melhorando a aparência e o acabamento, pois a peça pode sair pronta do molde, eliminando a necessidade de operações secundárias.

Porém, para se utilizar polímeros em substituição a outros materiais, geralmente precisa haver um redesenho do produto, pois as propriedades dos polímeros diferem fundamentalmente das propriedades dos metais e cerâmicos. Se faz necessário explorar a relação das propriedades dos polímeros com a sua microestrutura (MILLS, 1993).

A composição dos polímeros e as fases presentes em sua microestrutura, composta por emaranhados de cadeias moleculares, afetam diretamente as suas propriedades mecânicas e tribológicas (GOLDMAN, 2002; BROSTOW, 2005). Portanto, é importante conhecê-las para entender melhor o seu comportamento tribológico.

2.1.2 Características moleculares dos polímeros

Os polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos de alta massa molar, cuja estrutura consiste na repetição de pequenas unidades. O termo polímero deriva do grego, *poli* (muitas) e *meros* (partes). Os meros são moléculas simples ligadas por ligações interatômicas predominantemente covalentes. Logo, um polímero é uma macromolécula de material orgânico ou inorgânico de alta massa molecular, composta por várias unidades de repetição, como destacado na Figura 2a.

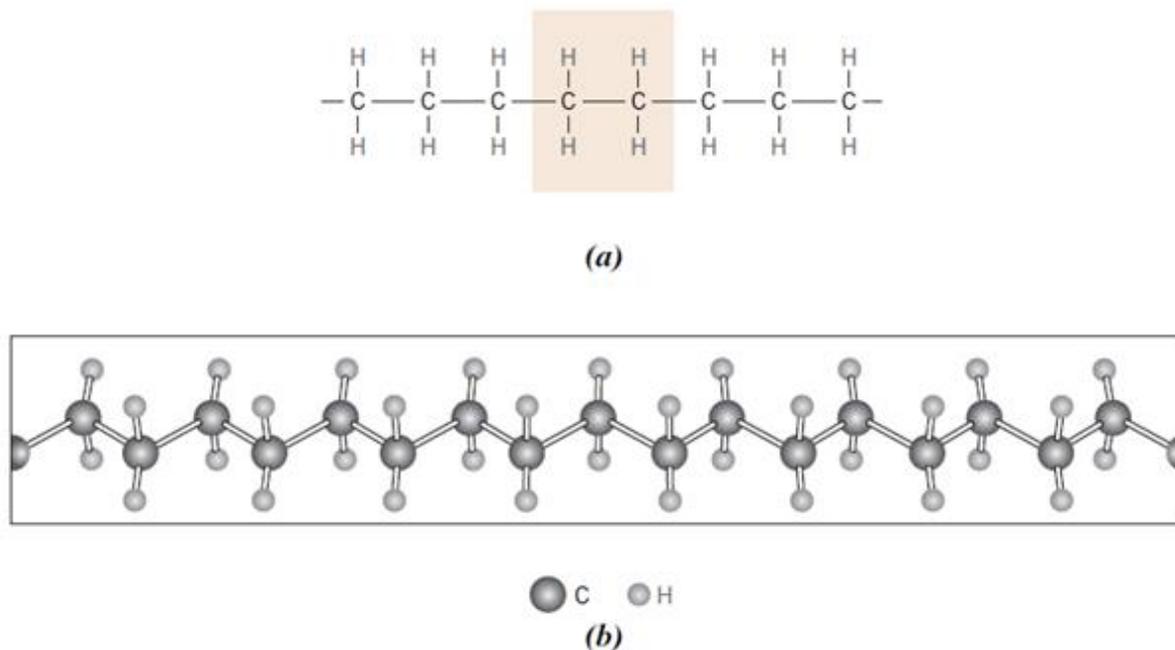


Figura 2 – a) Representação esquemática da unidade de repetição de uma cadeia para um polietileno, b) uma perspectiva da macromolécula, indicando o zig-zag da molécula (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

As cadeias podem ser compostas por duas ou mais unidades repetidas diferentes, formando um copolímero, como é o caso do poliuretano elastomérico utilizado nesta pesquisa.

O termo monômero designa uma molécula simples que dá origem ao polímero quando se liga a outros monômeros formando moléculas maiores, essa reação é chamada de polimerização. A forma de caracterizar o tamanho da cadeia polimérica é por meio do grau de polimerização, em que se expressa o número de unidades repetidas da cadeia pela letra **n** (MANO; MENDES, 1999).

Os átomos de uma molécula estão conectados entre si por ligações primárias, que envolvem curtas distâncias e altas energias, sendo a mais comum em polímeros a ligação covalente, que consiste no compartilhamento de dois elétrons entre os átomos. As forças intramoleculares são ligações primárias, de alta energia, que determinam a estabilidade da cadeia de um polímero qualquer. A energia de união entre os membros de uma cadeia influenciam na estrutura, rigidez e flexibilidade do polímero, além da estabilidade química, etc. As cadeias poliméricas por sua vez são atraídas umas às outras; essas são as ligações intermoleculares, as quais são ligações secundárias, mais fracas, elas irão determinar as propriedades físicas dos polímeros, tais como: cristalinidade, solubilidade, temperatura de fusão cristalina e a permeabilidade a gases

e vapores. As forças intermoleculares são de extrema importância para a conservação das propriedades dos polímeros (CANEVAROLO JR, 2006).

As características moleculares de um polímero estão ligadas à forma e configuração estrutural das cadeias moleculares. Algumas das principais estruturas moleculares são apresentadas na Figura 3. São elas: lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede.

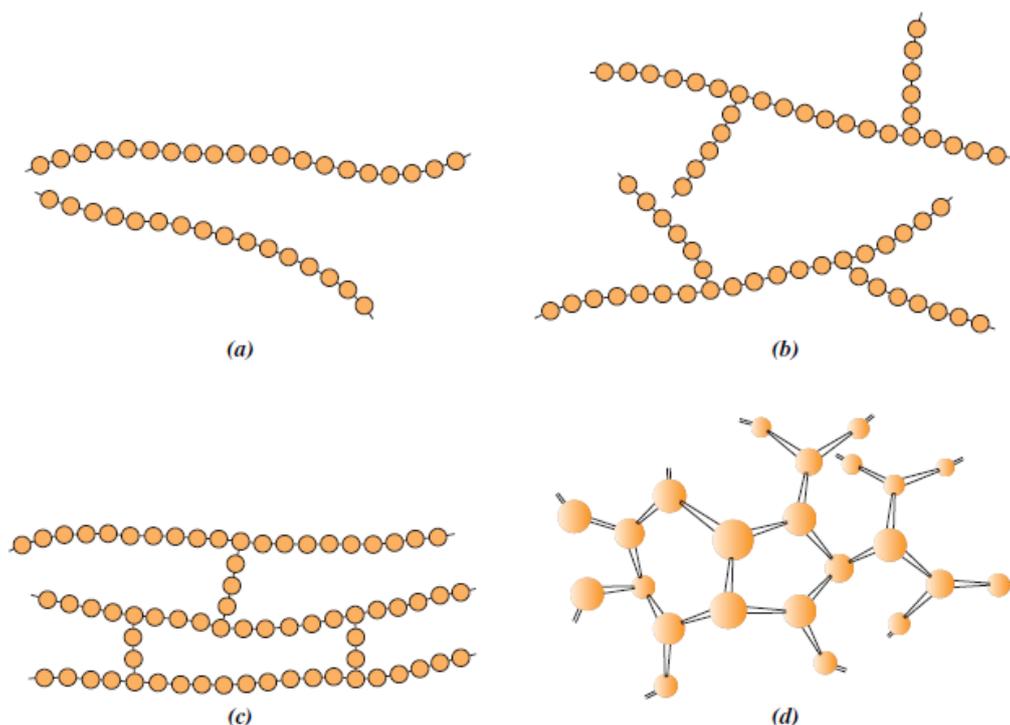


Figura 3 – Representação esquemática das estruturas moleculares a) lineares, b) ramificadas, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede tridimensional. Os círculos designam as unidades repetidas.
Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

2.1.2.1 Polímeros lineares

Nos polímeros lineares a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal, formada pela polimerização de monômeros bifuncionais, ou seja, que crescem em apenas 2 direções. Essas longas cadeias são flexíveis e podem ser pensadas como “espaguete”, ligados entre si, devido à presença de forças de van der Waals e Ligações de hidrogênio.

Alguns exemplos de polímeros que formam estruturas lineares são: polipropileno (PP), polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA) e poliamida (PA) (CANEVAROLO JR, 2006).

2.1.2.2 Polímeros ramificados

Nestes tipos de polímeros as cadeias laterais estão conectadas às principais, como pode ser observado na Figura 3b. Esses prolongamentos podem ser longos ou curtos, formados por um mero que compõe a cadeia principal ou por um mero diferente, obtendo-se diferentes arquiteturas. As ramificações são frequentemente obtidas pela adição de átomos ou moléculas que são covalentemente ligadas à cadeia principal, reduzindo a compactação das cadeias, o que diminui a massa específica do polímero. O polietileno de baixa densidade (LDPE) possui uma estrutura ramificada, ao passo que o polietileno de alta densidade (HDPE) possui uma estrutura linear (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

2.1.2.3 Polímeros com ligações cruzadas

Os polímeros com ligações cruzadas são aqueles que possuem cadeias lineares cujas ramificações se unem a outras cadeias lineares por meio de ligações covalentes através de segmentos de cadeias. Este processo de ramificação e cruzamento de ligações é chamado de vulcanização, e ocorre pela adição de enxofre ou peróxidos à microestrutura, sob aquecimento e na presença de catalisadores.

2.1.2.4 Polímeros em rede

Em geral, polímeros que possuem monômeros com funcionalidade maior que duas ligações covalentes ativas, formam redes tridimensionais de cadeias moleculares. Poliuretanos (PU) podem ser polifuncionais, ou ainda vulcanizados, para se obter uma estrutura em rede tridimensional.

Um polímero que adquire propriedades elásticas após a reticulação (também chamado de cura) é chamado de elastômero. Alguns elastômeros possuem algumas características especiais, como alta elasticidade, viscoelasticidade e temperatura de transição vítrea bem abaixo da temperatura ambiente, o que favorece o uso em temperaturas mais elevadas. O termo borracha é um sinônimo usual de elastômero. A magnitude do módulo de elasticidade é diretamente proporcional à densidade de ligações cruzadas, como pode ser observado na Figura 4.

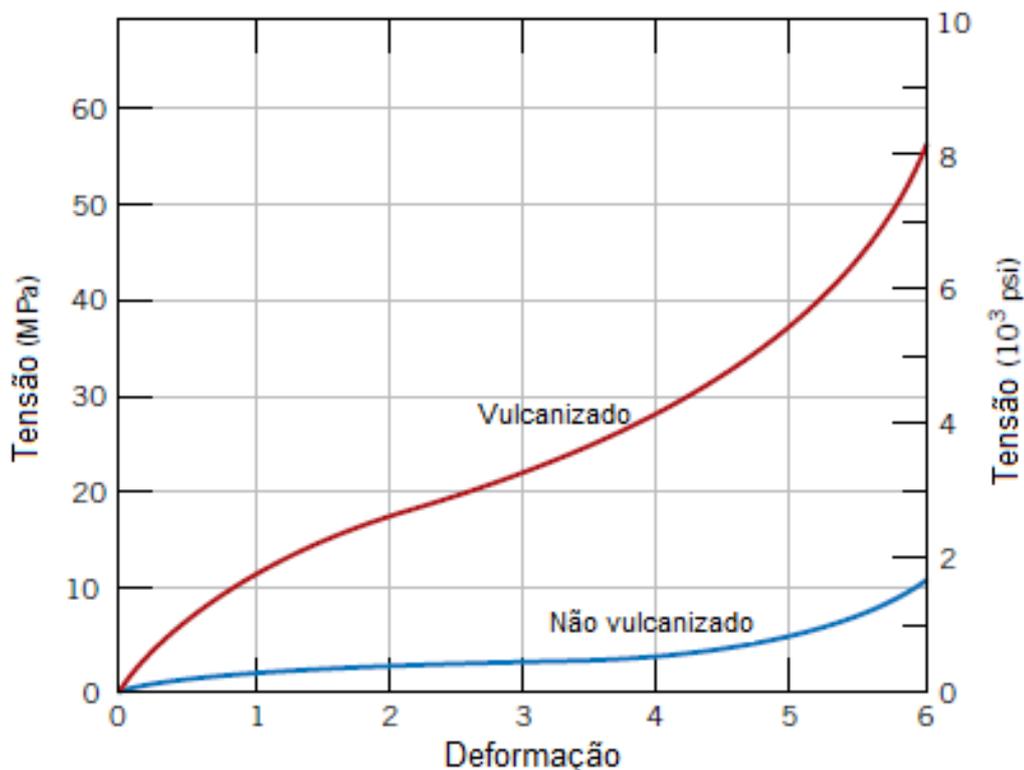


Figura 4 – Curva tensão x deformação para uma borracha natural (azul) e vulcanizada (vermelha),
 Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016) Nota: Adaptado pelo autor.

Devido à alta densidade de ligações cruzadas, se aumenta o módulo de elasticidade e também a tensão de ruptura, e se reduz a degradação por oxidação. Isto ocorre porque a ruptura das ligações de reticulação irão exigir uma maior temperatura do que a utilizada em polímeros lineares. Polímeros reticulados possuem maior estabilidade e maior dureza que polímeros lineares; também é geralmente aceito que a densidade do emaranhado de cadeias aumente à medida que o peso molecular aumente, o que serve como elo para reforçar os polímeros sob tensão.

A maioria dos polímeros em rede tridimensional são termofixos, dos quais se incluem epóxis, resinas de poliéster e borrachas vulcanizadas.

O poliuretano elastomérico combina as propriedades mecânicas de borracha vulcanizada com a rigidez estrutural de polímeros termofixos.

2.1.3 Cristalinidade dos polímeros

Durante a cristalização de um polímero, moléculas de orientação aleatória na fase líquida transformam-se em cristalitos dobrados em cadeia, que se ordenam e alinham estruturas moleculares.

A cristalização dos polímeros envolve o ordenamento e compactação das cadeias moleculares, e não somente átomos ou íons. Na Figura 5 é apresentado esquematicamente as estruturas moleculares de um polímero em sua transição do estado fundido para o estado sólido.

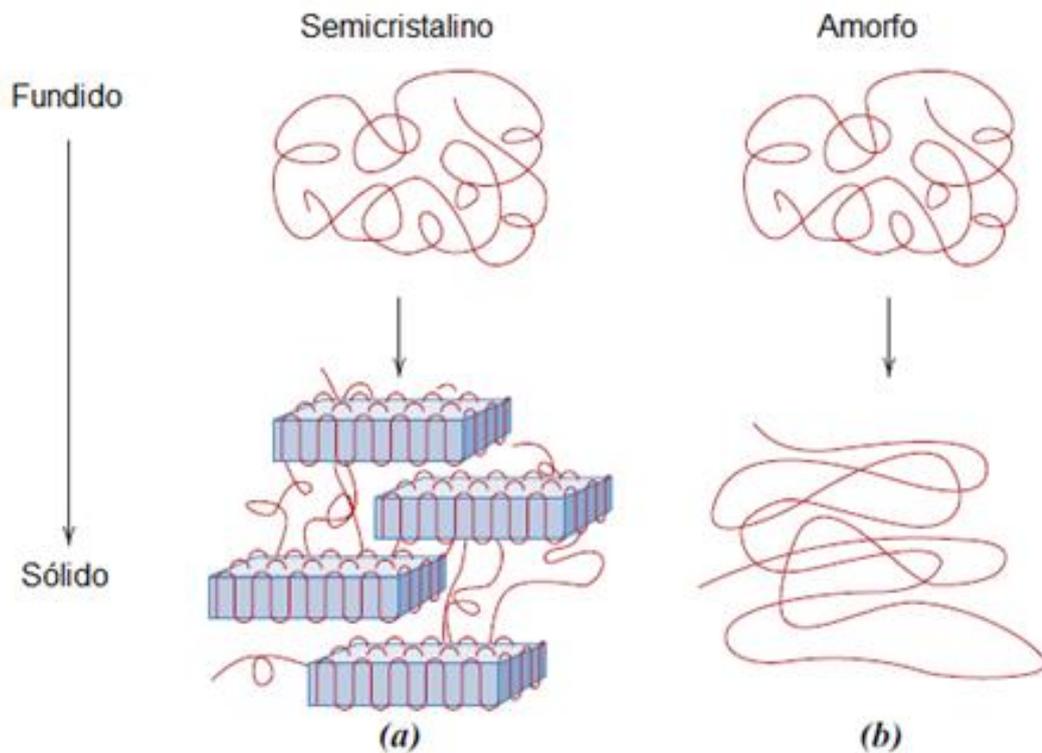


Figura 5 – Representações esquemáticas das estruturas moleculares nos estados fundido e sólido de polímeros (a) semicristalino e (b) polímeros amorfos. Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

O processo de cristalização e empacotamento dos polímeros difere-se dos sólidos cristalinos convencionais, devido à natureza destes se apresentarem na forma de longas cadeias poliméricas.

Em polímeros semicristalinos são formadas regiões cristalinas e regiões amorfas, como pode ser observado na Figura 5a. A cristalização de polímeros semicristalinos depende da estrutura química, presença de impurezas, catalizadores e condições de cristalização, podendo ser favorecido pela existência de grupos que promovam fortes ligações intermoleculares secundárias, como grupos polares, ou grupos que formem pontes de hidrogênio entre as moléculas.

Polímeros amorfos possuem uma distribuição aleatória das cadeias moleculares mesmo após solidificado, como observado na figura 5b.

O módulo de resistência à tração e a resistência de um polímero amorfo é menor, pois ela aumenta de acordo com o aumento da porcentagem de cristalinidade e com o peso molecular.

Seja o polímero amorfo ou semicristalino, o seu comportamento mecânico sempre estará associado a temperatura em que esteja exposto (CANEVAROLOJR, 2006). De uma maneira geral, os materiais poliméricos serão rígidos e frágeis em baixas temperaturas, borrachosos em temperaturas intermediárias e irão se degradar ou se tornar fluidos, viscosos em temperaturas elevadas, dependendo das ligações macromoleculares que determinarão a fusibilidade dos polímeros.

2.1.4 Comportamento térmico dos polímeros

Os polímeros são diferenciados pelo comportamento que apresentam quando submetidos ao aquecimento. A fusibilidade dos polímeros relaciona-se com as características termoplásticas ou termofixas (termorrígidas) do polímero. Uma das limitações do uso de polímeros é a sua relativa baixa temperatura de uso. As características de fusibilidade classificam os polímeros em duas classes principais:

- *Termoplásticos*

São os polímeros que fundem por aquecimento e solidificam no resfriamento. Com o aumento da temperatura eles amolecem e depois se fundem, em um processo reversível até uma certa temperatura. Uma característica marcante nos termoplásticos é que são materiais 100% recicláveis, passíveis de pigmentação e de fácil processamento.

De acordo com a composição química da cadeia polimérica são classificados em *commodities*, materiais de engenharia, materiais de alto desempenho e materiais de ultra desempenho. Cada classificação caracteriza os materiais de acordo com suas propriedades, sendo as *commodities*, as que possuem propriedades mais simples e valor comercial reduzido, e os de ultra desempenho materiais com elevadas propriedades e alto custo. O polipropileno (PP), apesar de ser considerado uma *commodity*, é um termoplástico que possui um desempenho satisfatório, que lhe confere aplicabilidade em diversas situações de engenharia.

- *Termofixos (termorrígidos)*

São os polímeros incapazes de se tornarem fluidos, porque as cadeias macromoleculares estão unidas entre si, por ligações covalentes cruzadas ou reticulações (redes tridimensionais). Esses materiais ao serem aquecidos degradam-se, devido ao rompimento das reticulações de sua estrutura.

O comportamento mecânico de um polímero irá se alterar a depender do aporte térmico que ele estiver exposto. As transições térmicas a nível molecular se dividem em duas: Temperatura de Transição Vítreas (T_g) e Temperatura de Fusão (T_m) (MANO; MENDES, 1999).

2.1.4.1 Transição vítrea (T_g)

A transição vítrea (T_g) é uma propriedade térmica presente em todos os polímeros, e está associada exclusivamente à fase amorfa dos polímeros. Os polímeros amorfos apresentam apenas a transição vítrea. Abaixo da T_g um polímero se torna quebradiço e frágil (estado vítreo), e acima dela se torna macio e borrachoso. Isso ocorre porque abaixo da T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais. Com menos energia disponível a mobilidade molecular se reduz e os graus de liberdade translacional, rotacional e vibracional são restringidos, fragilizando o polímero. Refere-se a uma temperatura que, acima dela, as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade. Por outro lado, muito acima da T_g há uma perda das propriedades mecânicas, devido ao aumento da distância entre as cadeias, porque as ligações intermoleculares se tornam mais fracas e, em consequência, suas propriedades mecânicas diminuem (CANEVAROLO JR, 2006).

2.1.4.2 Temperatura de Fusão (T_m)

Apenas termoplásticos apresentam temperatura de fusão (T_m). Os termorrígidos se decompõem com o aquecimento acima da T_g , e não alteram seu estado físico antes da degradação, ou seja, não amolecem. Portanto, os termorrígidos são infusíveis e insolúveis e não-recicláveis.

Nos termoplásticos, o aquecimento superior a T_m desfaz a estrutura regular do empacotamento, e gradativamente as regiões cristalinas são desfeitas, com a fusão

dos cristalitos. Com isso, acima do valor médio de T_m os termoplásticos mudam do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido).

Em uma amostra de polímero altamente cristalino, a temperatura de fusão é relativamente alta, quando comparada à temperatura de fusão do polímero amorfo não reticulado.

Para se determinar experimentalmente a temperatura T_g e T_m , é conveniente acompanhar a variação do volume específico, como se observa na Figura 6, em que se evidencia a variação do volume total ocupado pelas cadeias poliméricas.

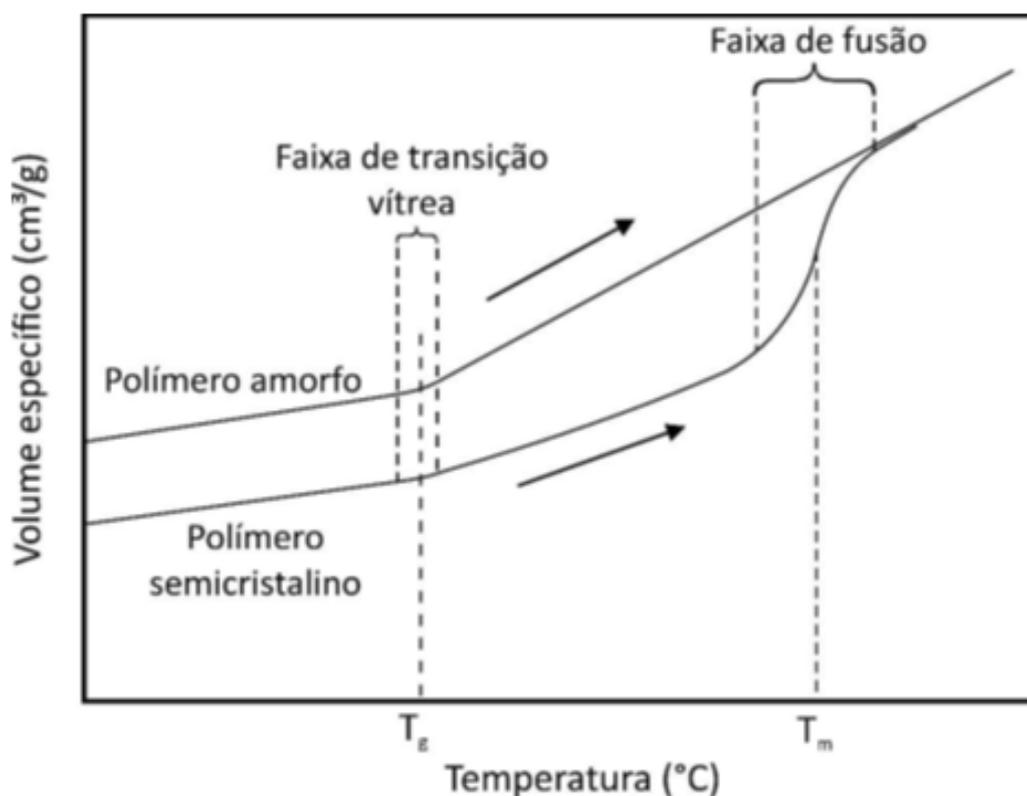


Figura 6 – Gráfico esquemático do volume específico em função da temperatura para polímeros amorfos e semicristalinos, exibindo as faixas de temperatura de transição vítrea e de fusão. Fonte: (CANEVAROLO JR, 2006).

Polímeros termoplásticos apresentam comportamento térmico típico, passando pela T_g e posteriormente pela T_m , aumentando o volume devido ao rompimento das ligações intermoleculares à medida que se aumenta a temperatura. Polímeros reticulados não apresentam temperatura de fusão, pois não fundem. Acima de uma determinada temperatura eles se decompõem em um processo irreversível. O polipropileno é um exemplo de termoplástico com estrutura semicristalina, cuja estrutura molecular será melhor estudada a seguir.

2.1.5 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) possui cadeias moleculares longas, originadas de um monômero de hidrocarboneto alifático insaturado, isto é, com cadeias abertas contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa.

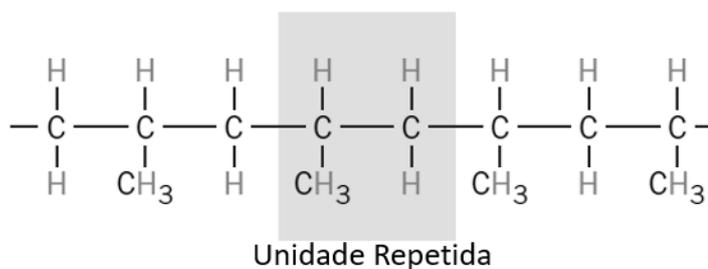


Figura 7 – Representação da cadeia polimérica e da unidade repetida (mero) do polipropileno (PP).
Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

A cadeia molecular do polipropileno forma uma estrutura tridimensional regular dentro da região cristalina. Devido ao caráter apolar da cadeia polimérica, o polipropileno é solúvel em soluções apolares e pouco solúvel em soluções polares.

Essa característica é muito importante, pois faz com que o polipropileno seja resistente a soluções polares como a água. Por isso, em algumas aplicações tribológicas feitas na presença de água as propriedades mecânicas deste polímero são conservadas.

De acordo com Platt (2003) o polipropileno possui baixa absorção de água, resistência química e térmica, e também, uma resistência ao desgaste satisfatória.

Camporez (2018), ao estudar o contato deslizante do tribopar polipropileno-poliâmida 6, investigou que o polipropileno apresentou desgaste moderado em condições lubrificadas com água do mar e também com água destilada. Porém, em ensaios a seco, o desgaste do polipropileno aumentou até 3 ordens de grandeza em condições de maior velocidade.

Sabe-se que a água não é um bom lubrificante, contudo pode ser útil como líquido de refrigeração no contato deslizante de polímero contra polímero (YAMAMOTO; TAKASHINA, 2002).

Forças físicas ou químicas podem atrair e reter as moléculas de um fluido na superfície dos polímeros. A energia de superfície favorece a adesão. Outros fatores como pressão, temperatura e área superficial podem influenciar na quantidade de fluido adsorvido nos polímeros.

Contudo, a presença de fluidos pode aumentar ou diminuir a taxa de desgaste de

polímeros (EVANS, 1978; TANAKA, 1980).

2.1.6 Poliuretano (PU)

Os primeiros poliuretanos (PU) comerciais foram obtidos na Alemanha, pela Bayer-Fabrenfabriken e nos EUA por B.F. Goodrich na década de 1930 e 1940 (SCHOLLENBERGER *et al.*, 1958). Nas décadas subsequentes (a partir do ano de 1952, quando os poliisocianatos se tornaram comercialmente disponíveis) houve um maior desenvolvimentos dessa classe de polímeros.

De acordo com Oertel (1994) o termo “poliuretano” é conhecido por designar diversos polímeros preparados a partir da reação em etapas ocorrida com isocianatos polifuncionais.

Os poliuretanos podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, quanto termofixo, elastômero ou fibra (expandida ou não) ou até mesmo a combinação desses tipos, dependendo da estrutura química e dos reagentes empregados em sua formulação do polímero. Sendo assim, apresenta uma extensa faixa de propriedades de acordo com a matéria-prima utilizada em sua síntese. Por isso possui uma extensa aplicabilidade industrial, devido, entre outras propriedades, durabilidade e leveza, sendo utilizado em diversos produtos, desde espumas para colchões, assentos de automóveis, isolantes térmicos, vedações e diversos equipamentos industriais.

Os poliuretanos elastoméricos apresentam boas propriedades mecânicas e satisfatória resistência ao desgaste, por isso são usados como sapata de máquinas, revestimentos antiderrapantes e resistentes a abrasão e revestimentos de tubos e dutos (BASAVARAJ *et al.*, 2013; BERMÚDEZ *et al.*, 2000).

O poliuretano é uma classe de polímeros extremamente versátil, pois, ao contrário da maioria dos polímeros, cujas unidades monoméricas são bem definidas, o poliuretano é um polímero que não apresenta unidades de uretano repetidas de forma regular, não possuindo assim uma fórmula representativa da macromolécula.

Devido às modernas técnicas de síntese de polímeros é possível um considerável controle sobre várias possibilidades estruturais. Sendo que a formação da ligação uretana envolve grupos isocianatos ($-N=C=O$) com um álcool ($-OH$) (VILAR, 2005).

Assim, a molécula poliuretana mais comum é obtida quando se reage o diisocianato de parafenileno com o etilenoglicol. A estrutura geral que constitui a base química desses polímeros é a ligação uretânica, conforme a representação esquemática

mostrada na Figura 8:

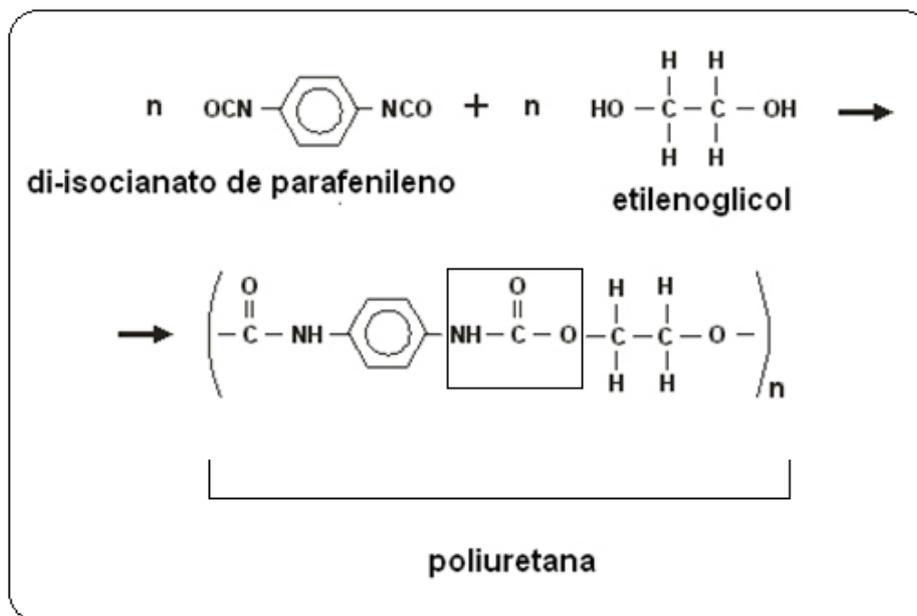


Figura 8 – Representação esquemática da reação de um di-isocianato com um polioliol na formação da molécula poliuretana. Fonte: (VILAR, 2005). Nota: Adaptado pelo Autor.

Os poliuretanos termofixos se caracterizam por apresentarem reticulações físicas, devido às ligações realizadas pelo grupo uretano. Porém, apesar de termofixo, os blocos não reticulados apresentam certa mobilidade, que lhe conferem maleabilidade e viscoelasticidade.

O efeito da estrutura química do poliuretano termofixo foi estudado por Beck; Truss (1998). Os autores investigaram uma série de poliuretanos elastoméricos, e observaram que o comportamento tribológico do poliuretano está intimamente ligado à sua morfologia, na qual segmentos rígidos são formados devidos às ligações uretânicas, de caráter polar, e essas fases estão distribuídas em uma matriz flexível de caráter apolar, do polioliol. Foi notado que quando se introduziu um nível mais alto de reticulações nesses polímeros houve um aumento correspondente na resistência ao desgaste.

Os poliuretanos são geralmente copolímeros em blocos (fases distintas).

Os blocos possuem estruturas físico-químicas diferentes, sendo comumente imiscíveis, sendo que um deles apresenta flexibilidade à temperatura ambiente (bloco flexível) e o outro é rígido até temperaturas relativamente altas. Polióis de cadeia curta, e pequena massa molecular produzem poliuretanos rígidos, enquanto polióis de cadeia longa e grande massa molecular produzem poliuretanos flexíveis (PRISACARIU, 2011).

Pode haver em sua estrutura extensores de cadeia, os quais se posicionam entre os isocianatos.

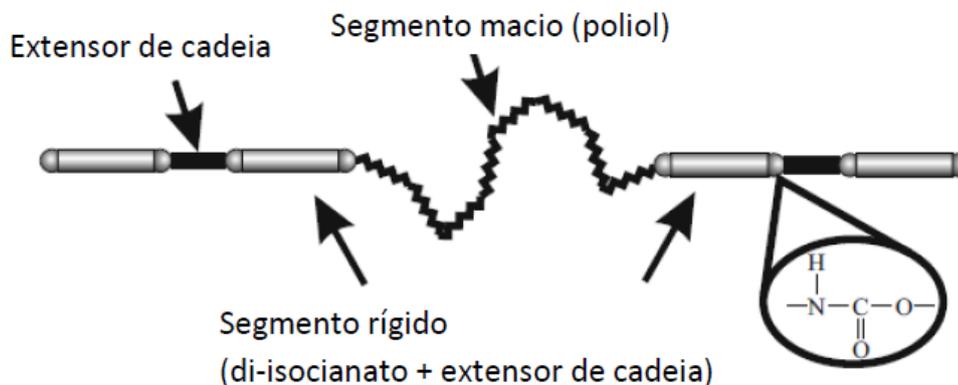


Figura 9 – Representação esquemática dos segmentos macios e rígidos de poliuretanos, com destaque para a ligação uretânica circulada. Fonte: (PRISACARIU, 2011).

Os extensores de cadeia podem ser água, poliamidas ou polióis de pequeno peso molecular, que reagem com o isocianato para se incorporar ao segmento duro, proporcionando a separação de fase entre os segmentos rígidos (VILAR, 2005).

Uma classe importante de poliuretanos usada em tribologia é a classe dos poliuretanos termoplásticos (TPU). Os TPU's contêm segmentos lineares flexíveis enovelados e segmentos rígidos empacotados (cristalinos).

Xiao; Sue (2019) realizaram ensaios de desgaste em três poliuretanos termoplásticos de diferentes pesos moleculares. Os quais tinham o mesmo tipo de ligações e a mesma proporção de segmentos rígidos e flexíveis. Os ensaios indicaram que um maior peso molecular permite uma maior resistência ao desgaste e ao aparecimento de riscos de abrasão.

Em um poliuretano termoplástico, o primeiro fenômeno térmico de degradação (250-350°C) é atribuído à fase rígida (degradação das ligações uretanas), enquanto o segundo fenômeno (350-500°C) é associado à fase flexível (poliol) (HERRERA *et al.*, 2002).

Browning *et al.*, (2011) investigaram a resistência a riscos de copolímeros de estireno-acrilonitrila (SAN), e seus resultados mostraram que aumentar a massa molecular, ou a quantidade de fase rígida de acrilonitrila (AN), tem um efeito positivo sobre o aumento da resistência a arranhões do copolímero estireno-acrilonitrila (SAN).

Numerosos estudos indicaram que o aumento do peso molecular de polímeros aumenta a sua resistência a riscos superficiais e ao desgaste abrasivo, até certo nível. Porém, em polímeros de alto peso molecular, um aumento adicional torna o efeito da

resistência à separação das cadeias sob tensão menos significativo, pois a mobilidade da cadeia é reduzida e o rearranjo das cadeias moleculares é substancialmente restringido (LAUX *et al.*, 2015; TERVOOT *et al.*, 2002; MOGHBELLI *et al.*, 2008).

O poliuretano é bastante versátil na combinação com outras resinas e, portanto, pode ter um diferencial útil em trabalho em altas temperaturas. Esta estrutura segmentada é a responsável pelas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, que podem ser definidas através da seleção adequada de uma ampla variedade de matérias-primas (KUMAR, 2002).

Fatores moleculares influenciam no desgaste dos polímeros. Entre eles, pode-se destacar, a estrutura e posição de macromoléculas na superfície, grau de cristalinidade, tipo de polímero (homopolímero, copolímeros em bloco, etc.), composição das fases em copolímeros, orientação da cadeia obtida durante o processamento (extrusão, etc.), estrutura molecular (linear, ramificada ou reticulada) e distribuição de peso molecular (BROSTOW *et al.*, 2010).

2.1.7 Tabela de propriedades do PP e PU de acordo com a literatura

Para a realização dos ensaios tribológicos foram utilizadas amostras de polipropileno (PP) e poliuretano elastomérico (PU) comercialmente disponíveis, cujas propriedades nominais físicas, mecânicas e térmicas encontradas na literatura são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas, mecânicas e térmicas do polipropileno e poliuretano elastomérico.

Material	Densidade (g/cm ³)	Absorção de água (%)	Dureza (Shore D)	Condutividade de Térmica (W/m.K)	Tg (°C)	Tm (°C)	Td (°C)	Energia livre de superfície (mJ.m ⁻²)
PP	0,90 ± 0,1 ¹	0,1 ± 0,01 ⁴	58,3 ± 1,8 ²	0,20 a 0,40 ²	-18 ³	160 ⁴	-	30,2 ⁴
PU	1,15 ± 0,1 ⁴	1,2 ± 0,4 ⁴	78 ± 4,0 ¹	0,13 a 0,39 ²	-51 ± 19 ⁴		-200 ± 60 ₄	37,5 ⁴

Nota: os números sobrescritos estão relacionados com as referências.

1 – Brandrup *et al.*, (1989);

2 – Matweb (2018);

3 – Callister Jr; Rethwisch (2016);

4 – Wypych (2016).

Como pode ser observado na Tabela 1, ambos os polímeros possuem baixa condutividade térmica, que favorece a concentração de calor na superfície de contato e pode causar o desgaste severo do material de menor ponto de fusão devido ao aumento de temperatura superficial (CHANG *et al.*, 2007).

É possível observar que o PU possui maior dureza e maior energia livre de superfície. Estudos apontam que no contato tribológico ocorre a transferência de filme do material de menor energia coesiva para o de maior energia coesiva (JAIN, BAHADUR; 1978; BAHADUR, 2000). Portanto, é possível que ocorra transferência do PP para PU.

Ambos os polímeros absorvem umidade, porém, a literatura indica uma absorção de água do PU uma ordem de grandeza acima da absorção do PP.

O PP utilizado em aplicações de engenharia possui uma cristalinidade na faixa de 40 a 70%, para que possua um bom desempenho associado a baixos custos. Por isso, há na literatura uma boa concordância em relação às propriedades de polipropilenos, apesar de haver possibilidades de obtenção de diversas microestruturas com cristalinidades diferentes e propriedades distintas.

No entanto, é consenso entre diversos autores que o poliuretano elastomérico distingue-se pela alta dureza e elasticidade combinados, e por não ser quebradiço. Além disso, possui elevada resistência ao impacto e ao desgaste em toda a gama de dureza, favorecendo a sua utilização em diversas aplicações tribológicas (HOFMANN, 1989; WOOLEY, 2002; LAGE, 2003; WYPYCH, 2016).

2.2 TRIBOLOGIA

A palavra tribologia se origina da junção das palavras gregas “*tribo*” (esfregar) e “*logos*” (estudo) e foi utilizada oficialmente em 1966, em um relatório feito por H. Peter Jost para o comitê do departamento inglês de educação e ciência. Jost foi o primeiro a estudar os impactos econômicos devido a utilização dos conhecimentos de tribologia. Este estudo é considerado o marco de criação da tribologia (SINATORA, 2005).

Embora Leonardo da Vinci (1452 – 1519) já tivesse dado, séculos atrás, importantes contribuições para o entendimento dos fenômenos tribológicos, em seus estudos ele mediu as forças de atrito em planos horizontais e inclinados, e demonstrou que estas são dependentes da força normal ao deslizamento dos corpos, e inferiu que são independentes da área de contato aparente. Além disso, introduziu o conceito de que o coeficiente de atrito é proporcional à carga normal aplicada (ZUM GAHR, 1987).

Nos tempos modernos, conhecemos a tribologia como a ciência e tecnologia que estuda a interação de superfícies em contato entre si, e assuntos e práticas relacionadas. Ela está baseada no atrito, desgaste e lubrificação dessas superfícies (JOST, 1966; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2004).

A tribologia reúne os conhecimentos adquiridos na física, química, ciência dos materiais e mecânica para explicar e prever o comportamento de sistemas físicos. A magnitude do atrito e desgaste não depende intrinsecamente do material analisado, mas sim do sistema de engenharia, conhecido como *tribossistema*. Na Figura 10 é representado esquematicamente um tribossistema.

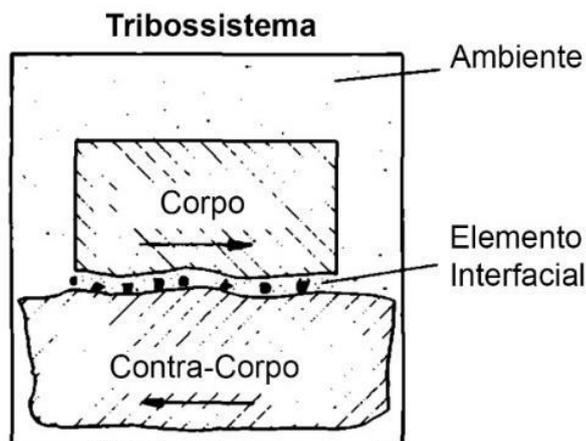


Figura 10 – Representação esquemática de um tribossistema. Fonte: (ZUM GAHR, 1987).

O tribossistema é composto por um ou mais corpos em contato, o meio de interação, composto pelos fatores ambientais e químicos (temperatura, umidade) e diferentes condições operacionais e mecânicas, tais como carga normal aplicada, velocidade de deslizamento, distância deslizada e tempo de deslizamento (BLAU, 2016).

Há irregularidades na superfície dos corpos, e o contato estabelecido entre elas ocorre em pequenas áreas. Deste modo o contato não ocorre ao longo de toda a *área de contato aparente*, mas em poucos pontos de contato individuais que recebem o nome de *área real de contato*.

Quando duas superfícies são colocadas em contato, forças de atração e repulsão atuam entre os átomos e moléculas das duas superfícies.

Blau (2009) mostrou a complexidade da maneira de dissipar a energia produzida quando um corpo desliza sobre outro, essa dissipação pode ocorrer por: aquecimento devido ao atrito, deformação elástica ou plástica de um ou dos dois corpos e fratura de um ou ambos os corpos.

Para a maioria dos polímeros, interações de van der Waals e ligações de hidrogênio estão tipicamente presentes (BUCKLEY, 1981; MYSHKIN *et al.*, 2005).

Enquanto na maioria dos materiais o movimento relativo causa distorção das ligações interatômicas, na superfície ou interface do material, que leva à geração de vibrações. Em polímeros, as interações dinâmicas serão predominantemente elásticas, e

envolvem os movimentos moleculares, os quais são responsáveis pelo comportamento viscoelástico característicos destes materiais.

O conhecimento de tribologia proporciona decisões assertivas pelos profissionais de manutenção e de projetos de produto, que por consequência vão reduzir custos com paradas de máquina por manutenções corretiva, perdas de produção e garantias.

2.2.1 Desgaste

O desgaste é definido como sendo o dano ou remoção de material de uma ou ambas superfícies sólidas que estão em contato (Kato, 2001). A resistência ao desgaste é um comportamento que depende do par de materiais em contato e de vários outros parâmetros tribológicos. Por isso, as características do tribossistema influenciam na resistência do material ao desgaste, de maneira que o desgaste não é uma propriedade intrínseca do material (ZUM GAHR, 1987).

Archard propôs a equação de desgaste, a qual relaciona a taxa de desgaste Q (volume de matéria removida por unidade de distância de deslizamento) com o coeficiente de desgaste adimensional K , a carga normal aplicada W e a dureza H do material mais macio:

$$Q = \frac{K \cdot W}{H} \quad (1)$$

O modelo proposto por ele, embora simples, ainda é uma valiosa expressão matemática fenomenológica. De acordo com Archard, a dureza H da superfície mais macia (ou pressão média de escoamento da superfície) é a propriedade mais importante do material no que tange ao controle da taxa de desgaste. Esta é a única propriedade do material que entra explicitamente na equação. As outras propriedades do material que também influenciam na sua taxa de desgaste estão inclusos no coeficiente de desgaste adimensional K . Além disso, a ordem de grandeza do parâmetro K pode ser usado para se comparar a severidade do desgaste do mesmo material sob condições diferentes, ou ainda, comparar qualitativamente a resistência ao desgaste de diferentes materiais sob condições semelhantes.

O valor de K também depende fortemente do estado de lubrificação do sistema. A pressão P e a área de contato A são importantes parâmetros e estão implícitos na equação de Archard na carga normal W , pois:

$$W = P \cdot A \quad (2)$$

Logo:

$$Q = \frac{K.W}{H} = \frac{K.P.A}{H} \quad (3)$$

A equação de Archard para o desgaste por deslizamento prevê que o aumento da carga normal conduz a um aumento da taxa de desgaste.

2.2.1.1 Desgaste em polímeros

O comportamento viscoelástico dos polímeros torna a avaliação de seu comportamento tribológico relativamente difícil, pois suas propriedades variam com o tempo de contato (GOLDMAN, 1994). O aumento da temperatura é um fator influenciador no que se refere às propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais, e é normalmente deletério para os polímeros, devido à baixa difusividade térmica (ZHANG *et al.*, 2008). Quando polímeros são aquecidos ocorre o amolecimento do material, tornando-o mais borrachoso.

Lubrificantes líquidos, que funcionam bem para outras classes de materiais, são facilmente absorvidos pelos materiais poliméricos, que podem causar aumento volumétrico e perdas de propriedades (BROSTOW *et al.*, 2010).

Dois mecanismos atuam na dissipação de energia do contato entre polímeros: deformação e adesão. O aumento da temperatura leva a uma diminuição gradual no módulo de elasticidade e resistência ao cisalhamento na superfície do contato (WARD, 1971), causando mudanças microestruturais na superfície do contato.

A porção de deformação se deve a uma recuperação viscoelástica após a indentação por uma determinada aspereza. A adesão é a contribuição da resistência ao movimento causada pelas forças de van der Waals combinadas das duas superfícies (MOORE, 1975), a qual é controlada pela junção e ruptura de ligações entre os pontos de contato na área real de contato da contraface.

Um período de *running-in* (regime transitório) ocorre frequentemente antes que as condições de *steady-state* (regime permanente) sejam atingidas. Normalmente o período transitório é curto, sendo que a maioria das análises de desgaste se concentram no regime permanente.

O efeito do aumento da carga normal aplicada na taxa de desgaste de alguns poderá ser observado na Figura 11. No gráfico se pode observar que o aumento da carga aumentou a taxa de desgaste em todos os polímeros analisados.

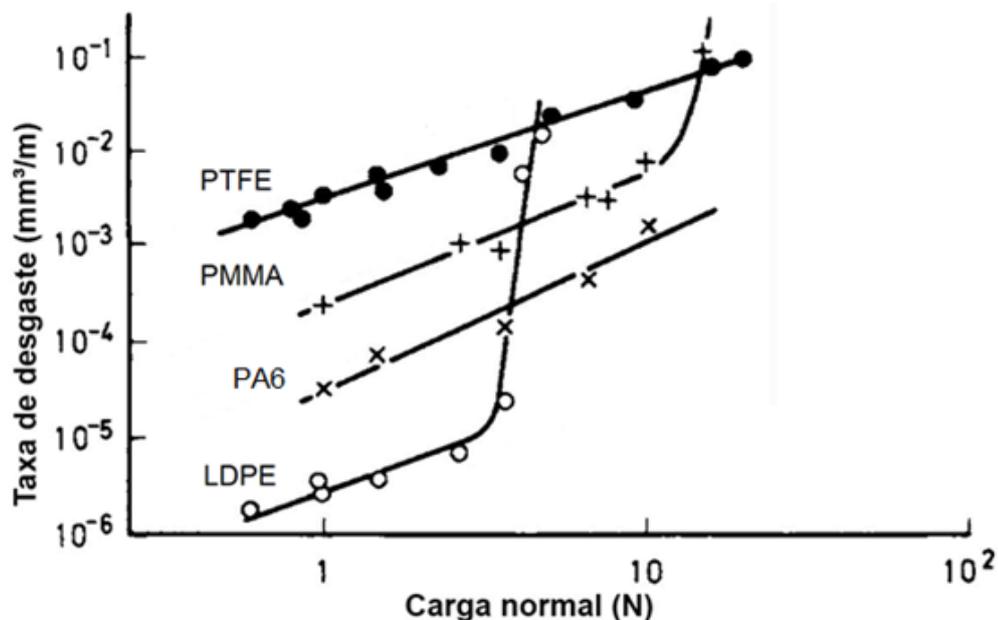


Figura 11 – Variação da taxa de desgaste com a carga, em regime permanente, para politetrafluoretileno (PTFE), polimetilmetacrilato (PMMA), poliamida 6 (PA6) e polietileno de baixa densidade (LDPE) deslizando contra uma contra face lisa de aço (0,15 μm Ra). Fonte: (EVANS; LANCASTER, 1979). Nota: Adaptado pelo Autor.

No polietileno de baixa densidade (LDPE) e polimetilmetacrilato (PMMA), após certos valores de carga normal houve a transição da taxa de desgaste, de moderada para severa. Com a transição, a taxa de desgaste se torna extremamente elevada a partir de pequenos aumentos de carga.

A causa do aumento na taxa de desgaste está no aumento na deformação e na sollicitação mecânica superficial e subsuperficial dos polímeros. Como consequência, se potencializa os danos superficiais e subsuperficiais. Quando o contato se dá por cargas elevadas, a área de contato real aumenta e há maior dissipação de energia na forma de calor, causando maior aquecimento superficial, outro fator causador do aumento do desgaste (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981).

Também influenciam no desgaste a geometria do contato, a carga de contato, a rugosidade superficial, a velocidade de deslizamento, a temperatura, o meio ambiente, a presença e eficácia de qualquer lubrificante e outros fatores.

Como se observa na Figura 12, o aumento da velocidade do ensaio fez com que houvesse um aumento repentino na taxa de desgaste dos polímeros estudados. Isto ocorreu devido ao alcance de temperaturas suficientes para o amolecimento e fusão na superfície dos polímeros, com exceção do PTFE, que possui um ponto de fusão mais elevado que os demais. O polipropileno, representado pela curva 7, teve sua

taxa de desgaste aumentada em duas ordens de grandeza. Isto ocorreu após o alcance da temperatura de contato de aproximadamente 150°C.

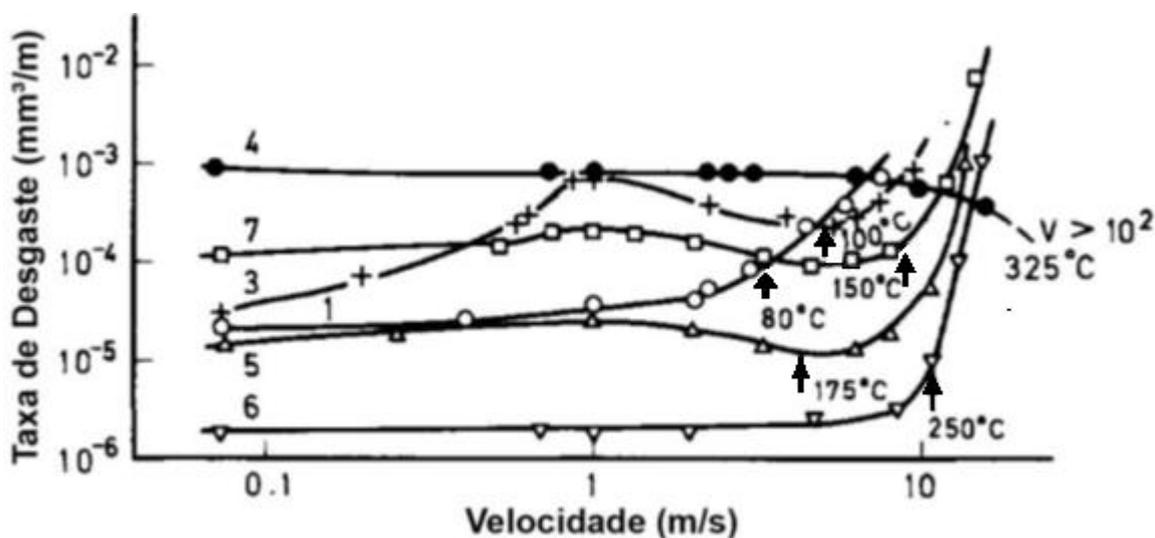


Figura 12 – Variação da taxa de desgaste com a velocidade em regime permanente para polímeros deslizando contra aço. 1, Polietileno de Baixa Densidade (LDPE); 3, Polimetilmetacrilato (PMMA); 4, Politetrafluoretileno (PTFE); 5, Poliacetal (POM); 6, Poliamida 6.6 (PA6.6); 7, Polipropileno (PP).

Fonte: (EVANS; LANCASTER, 1979). Nota: Adaptado pelo Autor.

Com o atingimento da temperatura de fusão, há uma alteração do regime de desgaste, de moderado para severo (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981).

Este fenômeno de transição de regime de desgaste foi observado por Bekhet (1999), que realizou ensaios com um polipropileno deslizando contra um contracorpo de metal, e sua taxa de desgaste foi aumentada consideravelmente com o aumento da carga e da velocidade de deslizamento. O autor inferiu que o aumento está associado ao aumento da temperatura durante os ensaios realizados. Ele também observou que o volume de desgaste aumentou linearmente com a distância deslizada, para todas as cargas aplicadas. Mas, após uma certa distância deslizada, o volume desgastado aumentou repentinamente. Neste limite, a temperatura gerada foi suficiente para fundir a superfície de contato do polipropileno, que aumentou drasticamente a transferência de polipropileno para a superfície do aço (LANCASTER, 1969).

O mesmo fenômeno foi notado por Hoskins *et al.*, (2014), que observou que a temperatura local transitória pode ser crítica nos contatos de asperezas, devido a “flashes” ou “pontos quentes”, que causam fusão localizada.

Devido ao aumento de temperatura, podem ocorrer transições térmicas na superfície do material (fusão, oxidação, pirólise) e ocorrer a mudança do mecanismo de desgaste (CHANG *et al.*, 2007; MYSHKIN *et al.*, 2005).

Tevruz (1999) e Benezdallah (2003) constataram, por meio de seus experimentos realizados entre polímeros e superfícies metálicas, que o aumento da velocidade dos ensaios foi o fator que mais influenciou na taxa de desgaste dos polímeros estudados. Os resultados dos ensaios revelaram que a taxa de desgaste respondeu suavemente ao aumento de cargas. Porém o aumento da velocidade de deslizamento indicou um acréscimo considerável na taxa de desgaste dos ensaios.

Durante os ensaios tribológicos de polímeros, a maior parte da energia gerada é transformada em calor, o que provoca um aumento da temperatura na interface deslizante. Para Unal; Mimaroglu (2003), o aquecimento superficial foi o fator mais influente na taxa de desgaste em ensaios tribológicos de polímeros.

As propriedades mecânicas de natureza viscoelástica dos polímeros são sensíveis à temperatura, e à medida que a temperatura aumenta as propriedades mecânicas reduzem e o elemento viscoso tende a aumentar. Estas mudanças são mais significativas acima da temperatura de transição vítrea do polímero (Li *et al.*, 2011).

Os fenômenos de transição que normalmente ocorrem em velocidades e temperaturas mais elevadas em metais e cerâmicos, podem ocorrer precocemente em polímeros. A baixa condutividade térmica e baixa temperatura de fusão dos polímeros faz com que o módulo de elasticidade e dureza sejam prejudicados pelo aumento da temperatura. Esse efeito será mais pronunciado e precoce em polímeros que possuem baixo ponto de fusão e má condutividade térmica (BUSHAN, 1980).

Camporez (2018), ao ensaiar o par polimérico polipropileno (PP) e poliamida 6 (PA6), em velocidades de 72 e 108 mm/s, observou que a baixa difusividade térmica dos materiais resultou em alta temperatura de contato, alcançando temperatura de contato próximas de 120°C. O suficiente para promover a remoção de material fundido ou amolecido do PP, típico de regime de desgaste severo.

O efeito térmico pode comprometer a utilização da peça em serviço, não apenas pelo desgaste, mas também pelas mudanças configuracionais do sistema, induzindo a falhas.

Li *et al.*, (2011), ao estudarem o comportamento tribológico de engrenagens de poliamida contra poliamida em baixas cargas, de apenas 10 N. Notaram que após um número elevado de revoluções, o volume de matéria removida aumentou rapidamente, com a formação de debris de aspecto diferentes daqueles observados até então durante o ensaio.

Os autores relataram a modificação do perfil dos dentes devido aos efeitos térmicos. Também foi observado uma ruptura na raiz de um dos dentes da engrenagem, causado pelo aumento elevado de temperatura, que se aproximou do ponto de fusão cristalina do material. O que fez com que suas propriedades mecânicas diminuíssem, causando deformação e rompimento precoce de um dos dentes das engrenagens. Mudanças de geometria fizeram com que o desgaste da engrenagem em relação ao tempo de utilização não fosse linear, não podendo ser estimado para fins de manutenção.

A elevação de temperatura no regime de trabalho pode ser o principal fator a ser considerado no que se refere ao desempenho dos componentes poliméricos empregados em engrenagens. Além do efeito da temperatura, da velocidade de deslizamento e da carga utilizada, a direção de deslizamento também afeta a interação entre as superfícies e reflete na taxa de desgaste dos polímeros.

A direção de deslizamento pode ocorrer no mesmo sentido, ou perpendicular às cadeias poliméricas. Bekhet (1999), ao deslizar polipropileno contra aço na direção paralela à trefilação do PP, obteve um desgaste de cerca de 2,3 mg a cada 40 km de distância deslizada, enquanto ao deslizar perpendicularmente à direção de trefilação, o desgaste foi de 6,2 mg com a mesma distância deslizada.

O desgaste ocorre de maneiras distintas de acordo com a cinemática do sistema, ou seja, depende do tipo das interações dinâmicas entre duas superfícies e do movimento das interfaces. O desgaste pode ocorrer por deslizamento, rolamento, oscilação, impacto, erosão, etc.

Conhecer os mecanismos de desgaste envolvidos no contato entre polímeros é de extrema importância. Eles estão intimamente relacionados com a magnitude do desgaste, e por consequência, com a taxa de desgaste do contato tribológico.

Kato (2001) apresenta quatro modos de desgaste distintos, os quais se aplicam ao contato polimérico. Conforme ilustrado esquematicamente na Figura 13. São eles: desgaste adesivo, desgaste abrasivo, desgaste por fadiga e desgaste triboquímico.

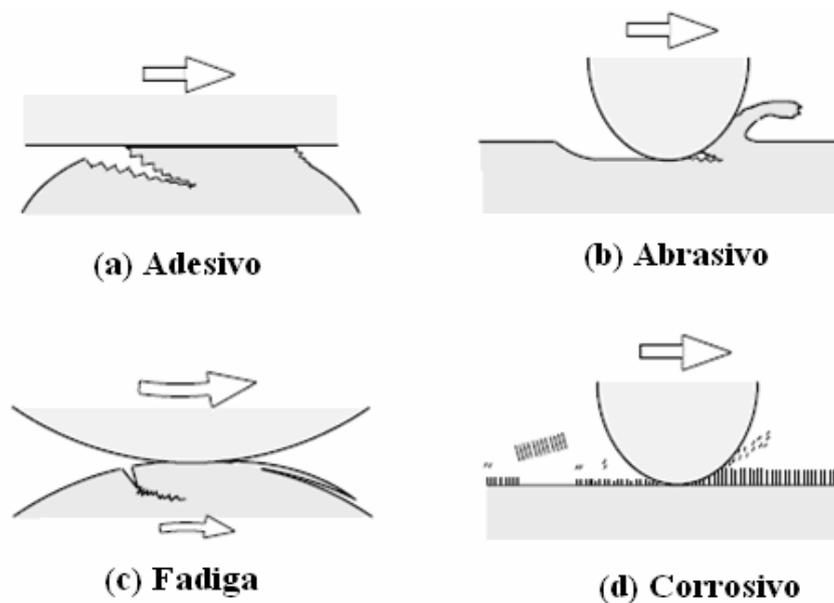


Figura 13 – Desenho esquemático dos quatro modos representativos de desgaste. Fonte: (KATO, 2001).

Sabe-se que a grande diversidade de mecanismos de desgaste e sua interrelação impossibilita a classificação rigorosa (BLAU, 1989; KRAGELSKI *et al.*, 1982).

Embora sejam apresentados separadamente, geralmente os danos por desgaste em polímeros dependem da contribuição de um ou vários mecanismos de desgaste; principalmente dos mecanismos adesivo, abrasivo e fadiga (LAUX *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2011; PREHN *et al.*, 2005).

O desgaste adesivo também é chamado de desgaste por deslizamento, e ocorre quando a ligação adesiva entre as superfícies em movimento relativo pode ser suficientemente forte para resistir ao deslizamento.

O rompimento das ligações subsuperficiais é causado pelo movimento relativo entre as superfícies. Se a ligação interfacial for mais forte que a coesão do material mais fraco, esse material mais fraco é o que terá o rompimento das ligações subsuperficiais. O cisalhamento dessas junções causa o subsequente desprendimento deste material e a transferência de polímero ocorre para a contraface (MYSHKIN *et al.*, 2005).

Os estudos realizados em pares polímero-polímero mostraram que a transferência de material ocorre a partir do polímero mais macio para o mais duro. Ou seja, do polímero menor densidade de energia coesiva para o outro de maior densidade de energia coesiva (JAIN, BAHADUR; 1978).

Dessa forma, são removidas finas camadas de partículas, na forma de filmes, da superfície de menor energia coesiva para a superfície de maior energia coesiva (BAHADUR, 2000).

Diversos autores estudaram a transferência de filmes poliméricos em aplicações deslizantes, e notaram a importância do filme na redução do atrito e da taxa de desgaste. A transferência de filme desempenha um papel significativo devido à auto capacidade de lubrificação de alguns polímeros (BAHADUR, 2000; GAO, 2000; ÖSTERLE *et al.*, 2015)

O sucesso da geração e conservação desse filme aderido normalmente resulta em baixa taxa de desgaste. Considerando que a ligação interfacial do material aderido com a contraface é frequentemente mais forte que dentro do próprio polímero, haverá a permanência e acúmulo dessa camada transferida.

Marcus; Allen (1994), ao investigarem as características da camada de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) transferida à uma superfície de metal durante o ensaio de desgaste, observaram que as moléculas se tornaram altamente orientadas e cristalinas devido ao efeito da carga e da temperatura.

De acordo com os autores, as moléculas mais orientadas da película de transferência possuem alta adesão à superfície do metal devido ao aumento da força de ligação de van der Waals.

Bahadur (2000) observou a formação de um filme de polipropileno aderido a um contracampo metálico de espessura da ordem de 0,1 – 1 μm . O autor também observou, nos ensaios realizados em diversos polímeros termoplásticos, que o crescimento da espessura da camada transferida deve-se ao aumento da velocidade de deslizamento, que favorece a elevação da temperatura, proporcionando uma melhor adesão. Porém, diminuiu a espessura da camada com o aumento da carga, por causa de uma maior compactação e perda de material destacado da superfície.

Uma vez formado um filme de transferência, a interação subsequente acontece entre o polímero e uma camada de material semelhante, não se levando em consideração a composição do substrato. Esta camada aderida diminui a taxa de desgaste do polímero, geralmente drasticamente. Por isso, a formação e a conservação dos filmes transferidos são fatores importantes no estudo do desgaste de polímeros.

A influência da rugosidade do contracampo e o desenvolvimento do filme de transferência também foram estudados por diversos autores (BLANCHET; KENNEDY, 1989; DOWSON *et al.*, 1978). Os estudos sugerem que é difícil obter formação de filme de transferência em contrafaces muito rugosas.

Uma contraface metálica menos rugosa causa menos partículas de desgaste e menos sulcos nos polímeros pesquisados (NUNEZ; POLYCARPOU, 2015).

É necessária uma contraface menos rugosa para transferência de filme formar uma camada aderida mais consistente, contínua e uniforme (MARCUS; ALLEN, 1994).

A rugosidade do contracorpo pode reduzir adversamente a força adesiva e proporcionar um desgaste com características abrasivas (HUANG *et al.*, 2019).

O desgaste abrasivo ocorre pela remoção de material da superfície polimérica, causada por partículas duras. Esse desgaste ocorre em função do formato e da dureza dos dois materiais em contato.

As partículas duras são fragmentos ou protuberâncias do material com maior dureza em relação à outra superfície de menor dureza. As partículas que se fixam no material mais duro e deslizam sobre o material mais macio causam o desgaste por riscamento, já as partículas que são livres para rolar e deslizar entre as superfícies causam o desgaste por rolamento.

Tais partículas podem estar entre as faces ou incrustadas em uma ou ambas as superfícies em movimento relativo. Quando as partículas duras estão soltas entre as superfícies para se mover em relação umas às outras, e também girar durante o deslizamento pela superfície de desgaste, ocorre um desgaste abrasivo a 3 corpos. E quando estão incrustadas em uma superfície causam o desgaste a 2 corpos (GATES, 1998). Na Figura 14 é ilustrada a distinção entre o desgaste abrasivo a dois e a três corpos:



Figura 14 – Exemplo de desgaste a dois e a três corpos. Fonte: (ZUM GAHR, 1987)

O desgaste abrasivo é determinado pelas tensões de contato atuantes, que dependem da dureza e acabamento superficial do contracorpo.

A taxa de desgaste obtida na condição de desgaste abrasivo a dois corpos é maior do que a taxa de desgaste a três corpos em materiais poliméricos (HARSHA, 2003).

Foi observado que a taxa média de desgaste abrasivo (no estado estacionário) aumenta em função da carga normal aplicada, ainda que esse aumento não seja linear em diversos materiais poliméricos estudados (HARSHA, 2011).

Muitos autores investigaram a relação entre desgaste abrasivo com propriedades mecânicas de plásticos e elastômeros.

Giltrow (1970) procurou estabelecer uma relação entre o desgaste abrasivo dos polímeros termoplásticos com suas energias ativas (coesão entre cadeias poliméricas). Em um termoplástico de alto grau de cristalinidade, e altas energias coesivas seria provável uma maior resistência à abrasão. Enquanto no polímero amorfo, que possui energia coesiva reduzida, deveria apresentar baixa resistência à abrasão. No entanto, a relação observada não foi linear. Este fenômeno foi experimentalmente atribuído à natureza viscoelástica dos materiais poliméricos e às altas taxas de deformação que ocorrem durante o processo de abrasão e a consequente redução na mobilidade da cadeia polimérica.

Tervoo *et al.*, (2002) comparou o desgaste abrasivo de vários termoplásticos tipicamente semicristalinos, poliéter-éter-cetona (PEEK), poliéter-cetona-cetona (PEKK), sulfeto de polifenileno (PPS), polibutileno tereftalato (PBT) e poliamida 6 (PA6), com o desgaste abrasivo de polímeros termoplásticos amorfos, polietersulfona (PES), polifenilsufona (PPSU) e polieterimida (PEI). Os resultados mostraram maiores taxas de desgaste nos polímeros semicristalinos do que em polímeros amorfos.

Diversos autores constataram que o comportamento do desgaste abrasivo depende de propriedades mecânicas e térmicas, por causa dos complexos processos de remoção de materiais envolvidos durante a abrasão (LANCASTER, 1969; BUDINSKI, 1997; SHIPWAY; NAGO, 2003).

Os principais mecanismos de desgaste observados no poliuretano elastomérico deslizando contra aço foi relatado como desgaste abrasivo e adesivo, principalmente abrasivo (HILL *et al.*, 1997)

Outros autores também estudaram o desgaste do poliuretano, e observaram fadiga (Martinez *et al.*, 2010) e principalmente abrasão e adesão (quando termoplástico) (KIM *et al.*, 2014; YAHIAOUI *et al.*, 2014).

O desgaste por fadiga é caracterizado por uma pequena carga aplicada repetidamente.

Tensões inferiores ao limite de escoamento do material são suficientes para causar fratura por fadiga, mas podem exigir entre 10^5 e 10^7 ciclos de tensão para fazê-lo.

Dentes de engrenagem, rolamentos, parafusos em articulações artificiais do quadril e muitos outros componentes mecânicos falham por fadiga elástica.

Os mecanismos de desgaste por fadiga e por abrasão podem ocorrer combinados. A contribuição do mecanismo de desgaste em polímeros varia à medida que se varia o módulo de elasticidade do polímero e a rugosidade superficial do contracorpo. O que poderá ser observado na Figura 15.

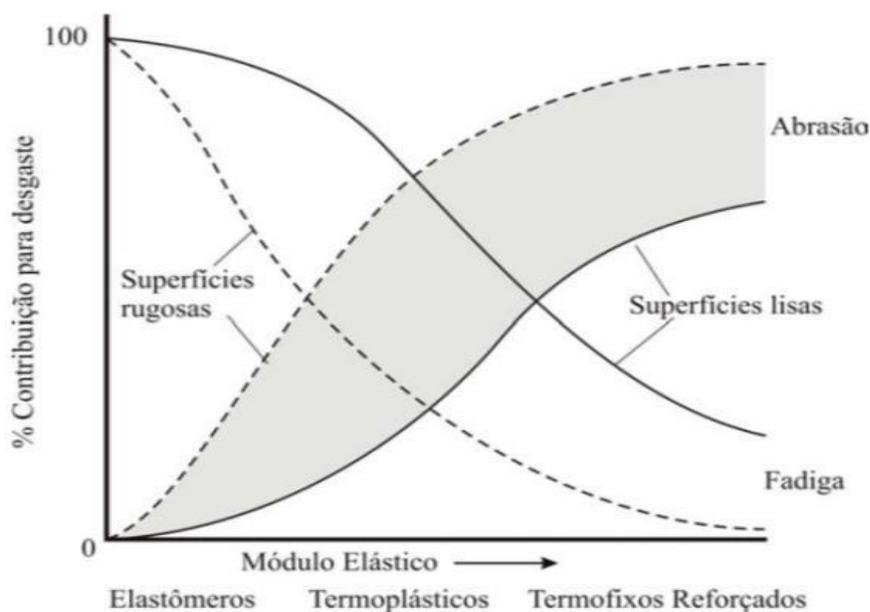


Figura 15 – Diagrama esquemático apresentando a variação em importância dos mecanismos de abrasão e fadiga nos polímeros e a rugosidade da contraface. Fonte: (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017 apud EVANS; LANCASTER, 1979).

O módulo elástico do polímero e a rugosidade superficial do contracorpo são fatores que influenciam na contribuição do mecanismo de desgaste de um polímero. Em um termofixo reforçado, em que há um alto módulo elástico, a contribuição para o desgaste é em sua maior parte abrasivo, causado por deformações plásticas, o que é ainda mais acentuado no contato com superfícies rugosas. Já em um elastômero que possui baixo módulo de elasticidade, o contato com uma aspereza do contracorpo irá resultar, na grande maioria das vezes, em deformação elástica, prevalecendo o mecanismo de desgaste por fadiga.

A abrasão está, portanto, relacionada a mecanismos essencialmente plásticos de remoção de material polimérico. O desgaste abrasivo ocorre quando a deformação da superfície do polímero excede o limite elástico. Ele é caracterizado pela penetração (corte), sulcamento, ou deformação permanente do polímero por asperezas mais duras do contracorpo.

Os polímeros termofixos, por exemplo, não formam filmes de transferência, mas se desgastam por processos de fadiga ou abrasão, ou em alta temperatura por degradação térmica (pirólise) - outra forma de desgaste interfacial.

Camporez *et al.*, (2019) relatou que os mecanismos de desgaste tribológico observados no par PP-PA6, no regime de desgaste moderado, foram microfissuras de fadiga superficial, transferência de filme e abrasão para ambos os materiais, e somente para o PA6 houve desgaste por formação de rolos, uma outra forma de desgaste encontrada em polímeros.

Schallamach (1971) demonstrou em suas pesquisas, que em superfícies de polímeros semicristalinos de baixo módulo de elasticidade (E) pode haver o escoamento do material. Para condições específicas de deslizamento entre esferas rígidas e superfícies de elastômero, a superfície elastomérica comprimida situada na parte frontal da região de contato sofre flambagem. A adesão na zona de contato foi considerada como a principal razão para a flambagem na superfície do elastômero (BEST *et al.*, 1981). Este padrão apresenta linhas perpendiculares à direção do deslizamento e ocorre devido a uma parcial reorganização microestrutural do polímero semicristalino. De acordo com Briscoe *et al.*, (1996), em condições de deformações plásticas intensas e com um aporte térmico suficiente se formam ondas ao longo da área de contato do polímero semicristalino.

De acordo com Schallamach (1971), a formação de ondas está associada a fenômenos interfaciais. Particularmente devido a esforços cíclicos de fadiga.

De maneira geral, o desgaste de polímeros pode ser dividido em duas classes: *desgaste interfacial* e *desgaste coesivo*. O desgaste interfacial ocorre quando a energia dissipada ocorre em zonas muito próximas da superfície, sendo o desgaste mais pronunciado nesta classe, o adesivo. Este tipo de desgaste ocorre preferencialmente quando a superfície do contracorpo é de baixa rugosidade.

Já o desgaste coesivo ocorre quando a superfície do contracorpo apresenta maior rugosidade, protuberâncias ou partículas duras presas a ela. O desgaste coesivo ocorre em uma região superficial e subsuperficial.

Portanto, a dissipação de energia no desgaste coesivo envolve uma sollicitação maior do volume do material quando comparado ao desgaste interfacial, pois a zona deformada engloba a superfície e subsuperfície. Promovendo, assim, mecanismos de desgaste abrasivo – deformação plástica – microtrincas por fadiga e deformação elástica (BRISCOE, 1981; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Em termos de dissipação de energia, os mecanismos de desgaste em polímeros ocorrem conforme o diagrama abaixo.

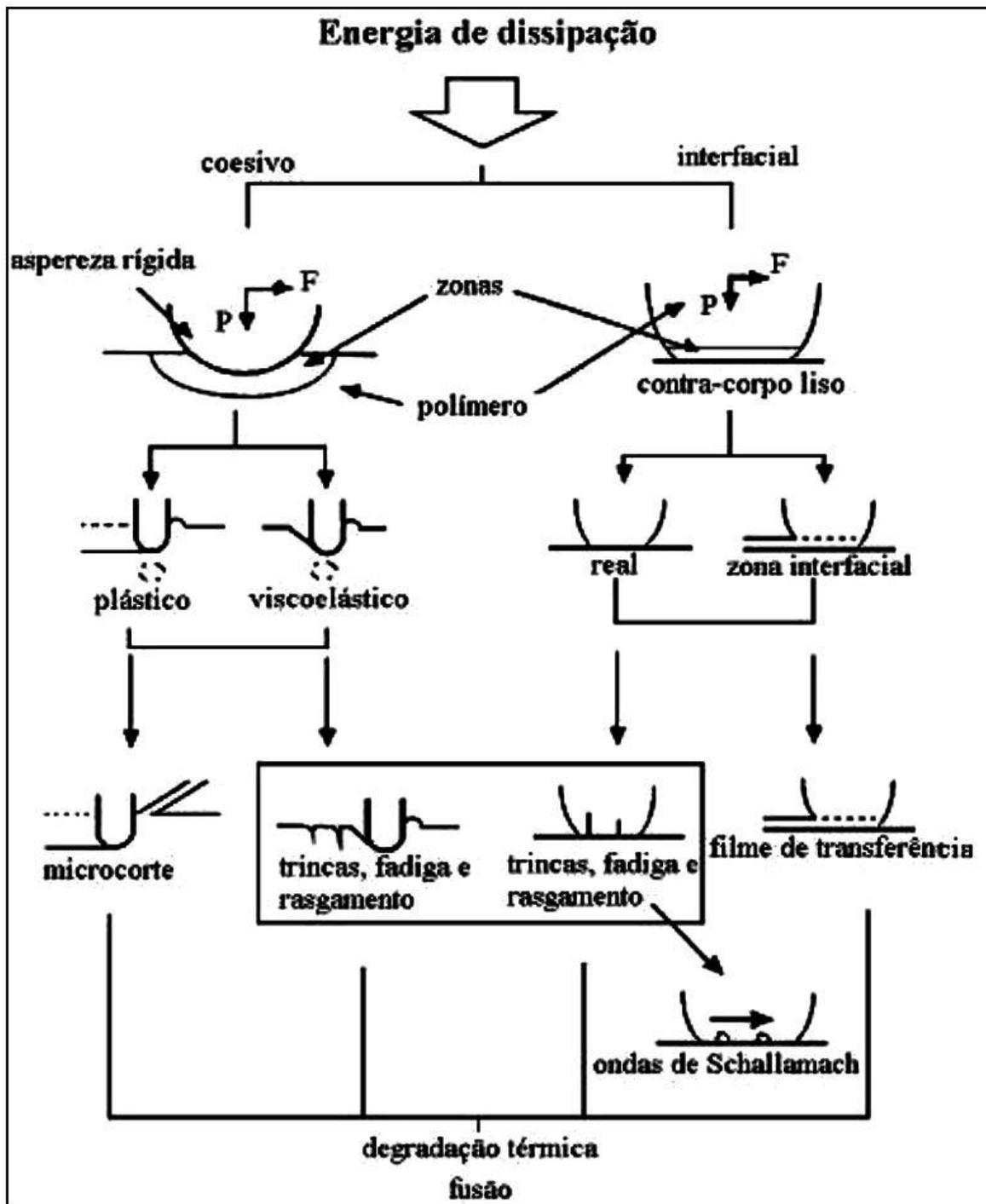


Figura 16 – Mecanismos de desgaste para polímeros deslizando contra aspereza e contracorpo rígidos. Fonte: (BRISCOE, 1990 apud DA SILVA, 2003).

Conforme Figura 16, as zonas de dissipação de energia variam conforme a rugosidade do contracorpo, e características viscoelásticas do corpo.

Além dos fatores mencionados, a energia de contato está intimamente relacionada com a velocidade de ensaio e a carga aplicada, que causarão um aporte mecânico e térmico suficiente para alterar o mecanismo de desgaste, podendo variar a severidade do ensaio com o aumento destes parâmetros, pois implicará em uma maior energia dissipada, que pode causar a degradação térmica em termofixos ou fusão em termoplásticos.

O desgaste triboquímico ocorre em meios corrosivos líquidos ou gasosos. Neste tipo de desgaste são formados produtos de reação devido às interações químicas e eletroquímicas. Essas reações são conhecidas como reações triboquímicas e produzem uma fina camada na superfície, que depois é removida.

Muitas das superfícies são quimicamente reativas, com exceção dos metais nobres. Sendo assim, filmes serão produzidos por reação de corrosão com a superfície, mas também pode haver formação de filmes por adsorção física a partir do ambiente contendo: oxigênio, vapor de água e hidrocarbonetos.

Polímeros deslizando contra metais produzem reações triboquímicas. Gao (2000) verificou que as reações triboquímicas complexas influenciaram o início e o avanço da transferência de filme para a superfície metálica, afetando as propriedades de atrito e desgaste dos polímeros.

2.2.2 Lubrificação

A lubrificação pode ser ocasionada por um sólido, um líquido ou um gás adicionado entre dois corpos em contato deslizante, para reduzir o atrito e o desgaste (BLAU, 1992). Porém, no contato polimérico, a presença de fluidos pode aumentar ou diminuir a taxa de desgaste (EVANS, 1978; TANAKA, 1980).

Polímeros cristalinos, que dependem da formação de filme transferido na contraface para obter baixo atrito e desgaste, são prejudicados em ambientes lubrificados porque a lubrificação interfere na adesão do filme de transferência.

Em ambientes marinhos a taxa de desgaste pode ser adversamente afetado pela vida marinha conectada, principalmente em materiais que possuem energia de superfície elevada (HUANG *et al.*, 2019).

Ao realizar ensaios com polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) em ambientes lubrificados com água destilada, Marcus; Allen (1994) observaram uma alta taxa de desgaste inicial, e em seguida, com o preenchimento da contraface devido à

adesão, a taxa de desgaste se reduziu. Nos ensaios a seco, ao invés disso, um período de incubação de baixo desgaste precedeu um regime de alto desgaste. Foi observada fusão superficial localizada do termoplástico, e esse polímero aderido foi arrancado da superfície devido às forças adesivas. Ao final do ensaio, a taxa de desgaste observada a seco demonstrou ser aproximadamente uma ordem de grandeza superior às taxas de desgaste encontradas nos ensaios realizados em água destilada.

Mesmo não sendo um bom lubrificante, a água pode ser útil como líquido refrigerante, tratando-se de contato polimérico em que há baixa condutividade térmica. É importante considerar o efeito do lubrificante na temperatura do contato durante o ensaio. Estudos recentes mostraram que há uma relação direta entre a temperatura da água e o comportamento tribológico de polímeros (LITWIN; DYMARSKI, 2016; HUANG *et al.*, 2019).

O comportamento e a interação da água no tribossistema pode ser um fator decisivo na seleção de materiais em projeto com polímeros de engenharia e de alto desempenho.

A adsorção física de água devido a presença de umidade atmosférica altera a nível molecular a separação entre as superfícies, possivelmente impedindo ou enfraquecendo a ligação de van der Waals, levando a reduções nas interações químicas e mecânicas entre as superfícies (MCNICOL *et al.*, 1995).

Czichos (1983) verificou que a capacidade higroscópica dos polímeros afeta substancialmente o seu comportamento quanto ao desgaste, uma vez que a absorção do lubrificante pode ter efeitos na plastificação da camada superficial e até mesmo na porção volumétrica do polímero (RYMUZA, 1986).

Além disso, é necessário analisar se a velocidade do deslizamento é suficiente para permitir a lubrificação. Pois, em baixíssimas velocidades, o estado de lubrificação é ineficaz (RABINOWICZ, 1995), já que não haverá fluidez significativa entre as superfícies.

2.2.3 Condição PV

A condição PV (produto da pressão nominal de contato pela velocidade de deslizamento) representa um fator mecânico de severidade de esforços na região de contato.

Relata-se na literatura que polímeros não reforçados são adequados para uso em situações de desgaste abrasivo até uma certa condição PV (RYMUZA, 2007), pois esta condição limita a utilização de materiais em um sistema específico.

Uma condição PV severa aumenta o calor gerado na interface dos materiais.

Na Figura 17 se observa o efeito da condição PV na temperatura do contato.

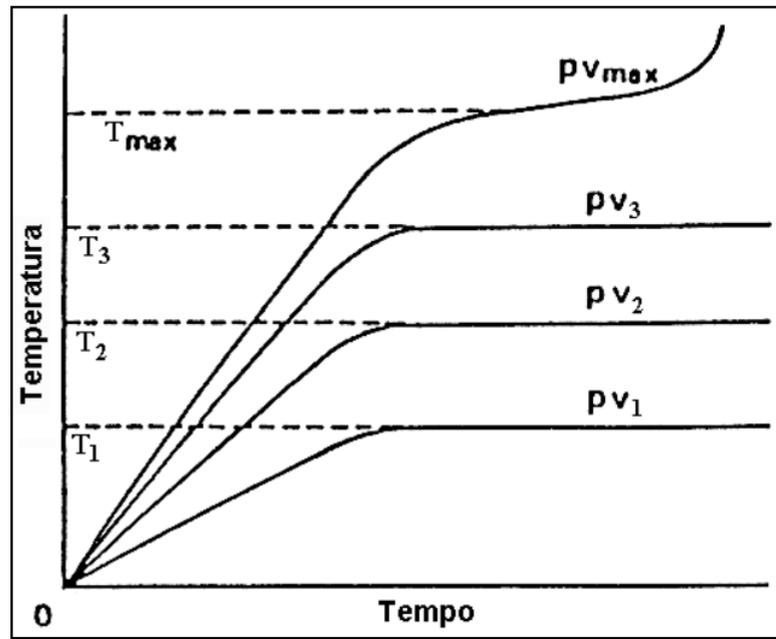


Figura 17 – Curva de temperatura no contato pelo tempo para condições PV cada vez mais elevadas. Fonte: (YAMAGUCHI, 1990).

Na Figura 17 é possível observar que a temperatura se estabiliza em patamares cada vez mais elevados quanto mais severas forem as condições PV. E a condição PV_{\max} representa a condição em que a temperatura no contato não se estabilizará e o material atingirá temperaturas elevadíssimas até a fusão ou degradação térmica. Este valor pode ser chamado de condição PV limite.

Para baixas velocidades de deslizamento, os materiais suportam maiores cargas aplicadas sem que haja desgaste severo. Por outro lado, em altas velocidades, a carga suportada será menor. De uma maneira geral, a taxa de desgaste será mais alta em uma condição PV mais alta (RYMUZA, 2007; YAMAGUCHI, 1990).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E EQUIPAMENTOS

3.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Foi utilizado um protocolo para a realização dos ensaios, com o objetivo de minimizar a influência de parâmetros do sistema tribológico como ambiente, máquina e operador. Este protocolo se divide em etapas, que são apresentadas no fluxograma na Figura 18.

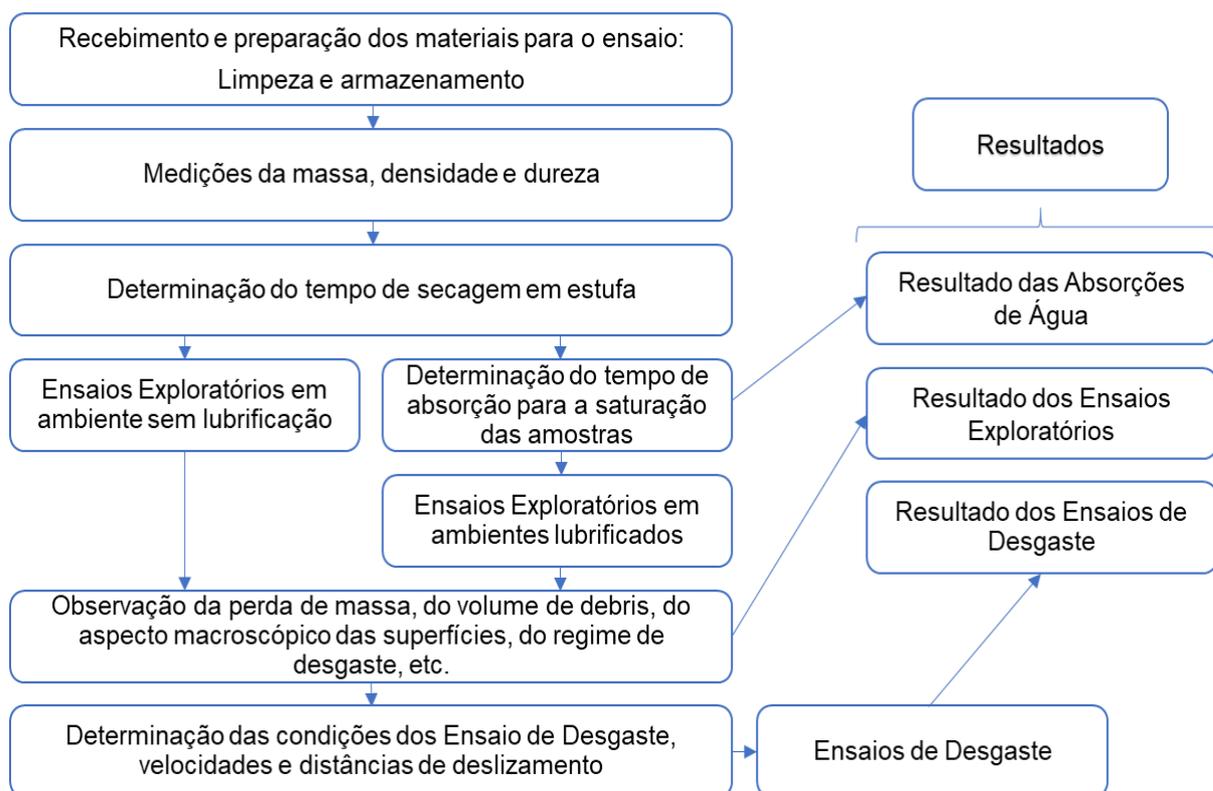


Figura 18 – Fluxograma das etapas do protocolo de ensaio. Fonte: Autor.

3.1.1 Preparação para o Ensaio de Desgaste

3.1.1.1 Limpeza das amostras

Após o recebimento e conferência da geometria das amostras foi feita a retirada de rebarbas laterais e planificação da face oposta à superfície a ser ensaiada, em uma politriz com lixas de granulometria #600 e #1000 sob lubrificação, que permitiu a padronização das amostras.

Foi feita a limpeza das amostras para a retirada de graxas, óleos e outros resíduos, e feita a preparação das amostras para os ensaios tomando como referência as recomendações de Stachowiak *et al.*, (2004), com as seguintes etapas:

- Limpeza das amostras com água, bucha não abrasiva e sabão neutro;
- Secagem com jato de ar frio por aproximadamente 30 segundos;
- Limpeza ultrassônica em álcool etílico absoluto durante 10 minutos;
- Secagem com jato de ar frio por aproximadamente 30 segundos;

Nas ferramentas e acessórios metálicos foram adotadas as seguintes etapas de limpeza:

- Limpeza com água, bucha não abrasiva e sabão neutro;
- Secagem com jato de ar quente;
- Limpeza ultrassônica em acetona durante 10 minutos;
- Secagem com jato de ar quente e spray de álcool etílico.

Todas as amostras seguiram rigorosamente estas etapas de limpeza e preparo para o ensaio.

3.1.1.2 Medição da massa e densidade das amostras

A medição da massa das amostras foi realizada antes e após os ensaios com uma balança analítica da marca Sartorius, modelo CP225D®, com precisão de 0,01 mg. Devido à variação de massa das amostras pela absorção da umidade ambiente, foram realizadas cinco medições com um intervalo de 10 s para cada leitura da balança; e a massa determinada pela média simples das 5 medições.

Para determinação da densidade das amostras foi calculada a razão entre a média de 5 massas mensuradas na balança, e o volume – calculado em função da geometria e dimensões das amostras – resultando em $0,951 \text{ g/cm}^3 \pm 0,02$ para o PP, e $1,15 \text{ g/cm}^3 \pm 0,01$ para o PU.

O resultado encontrado foi condizente e muito similar ao encontrado na literatura, tanto para o PP quanto para o PU elastomérico (BRANDRUP *et al.*, 1989; MATWEB, 2018).

3.1.1.3 Medição da Dureza das amostras

A dureza Shore é normalmente usada como uma medida de dureza em polímeros

elastoméricos e borrachosos, e é composta por diferentes escalas Shore A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S e R, que variam de acordo com as diferentes formas de indentação e tipos de materiais, conforme a norma ASTM D2240. Dessas escalas, a A e D são as mais comuns e usadas. O ensaio Shore D é especialmente utilizado para determinar a dureza de materiais poliméricos termoplásticos e borrachosos (borrachas duras e extra duras).

O durômetro empregado neste trabalho foi do tipo Shore D da marca Instrutherm DP-400.



Figura 19 – Durômetro portátil de dureza Shore D. Fonte: Autor.

Após a medição da dureza das amostras, algumas amostras foram selecionadas para que fosse determinado o tempo de secagem em estufa, com o intuito de garantir que não estariam com alguma umidade que pudesse interferir no resultado dos ensaios. Para isso foi feito um planejamento que permitisse determinar o tempo de secagem destes polímeros em estufa, utilizando uma temperatura bem abaixo da necessária para a fusão do PP e deterioração térmica do PU.

3.1.1.4 Amostra de controle

Para mensurar o desgaste do ensaio, o método utilizado foi a medição da variação de massa, antes e após o ensaio. Porém, esse método pode ser influenciado pela absorção de umidade dos polímeros durante o período de ensaio. Uma maneira de controlar este tipo de problema é utilizar amostras de controle expostas ao mesmo ambiente que as amostras ensaiadas (DOWSON *et al.*, 1974 apud EVANS; LANCASTER, 1979).

Amostras de controle foram usadas como referência de massa, e passaram simultaneamente pelos mesmos procedimentos que as amostras de ensaio. Durante o tempo de ensaio elas estiveram na sala do tribômetro, em um recipiente com o mesmo ambiente que as amostras ensaiadas. Este procedimento foi feito em todos os ensaios, a seco ou na presença de água.

3.1.1.5 Determinação do tempo de secagem das amostras em estufa

Devido a capacidade de absorção de água dos polímeros, foi necessário estabelecer uma maneira de secar as amostras, para evitar a possível interferência da água durante os ensaios e também nos resultados das pesagens das amostras após os ensaios.

Inicialmente, se observou que o dessecador com sílica gel não tinha um efeito satisfatório na secagem das amostras. Foi observado que as amostras não apresentavam uma redução de massa significativa em dessecador, mesmo após 5 dias em dessecador a vácuo.

Então, foi necessário estabelecer um tempo e temperatura de secagem em estufa por meio de uma metodologia de teste paulatino apropriado, tanto para o PP quanto para o PU.

A determinação do tempo de secagem em estufa foi feita separando 2 amostras de PP e 2 amostras de PU, as quais, após a limpeza, foram colocadas em estufa, sendo retiradas para pesagem em intervalos de 10, 24, 48 e 72 horas.

Foi utilizada a temperatura da estufa de 80 °C com o objetivo de não prejudicar a estrutura dos polímeros e permitir uma retirada de umidade apropriada que não exigisse um tempo em estufa excessivamente longo.

Uma vez retiradas da estufa, as amostras foram levadas ao dessecador, onde permaneciam por 30 minutos, para que entrassem em equilíbrio térmico com a sala que seria feita a pesagem. E após a pesagem as amostras foram levadas novamente a estufa para continuação da secagem. A perda percentual de massa das amostras de PP é indicada na Figura 20.

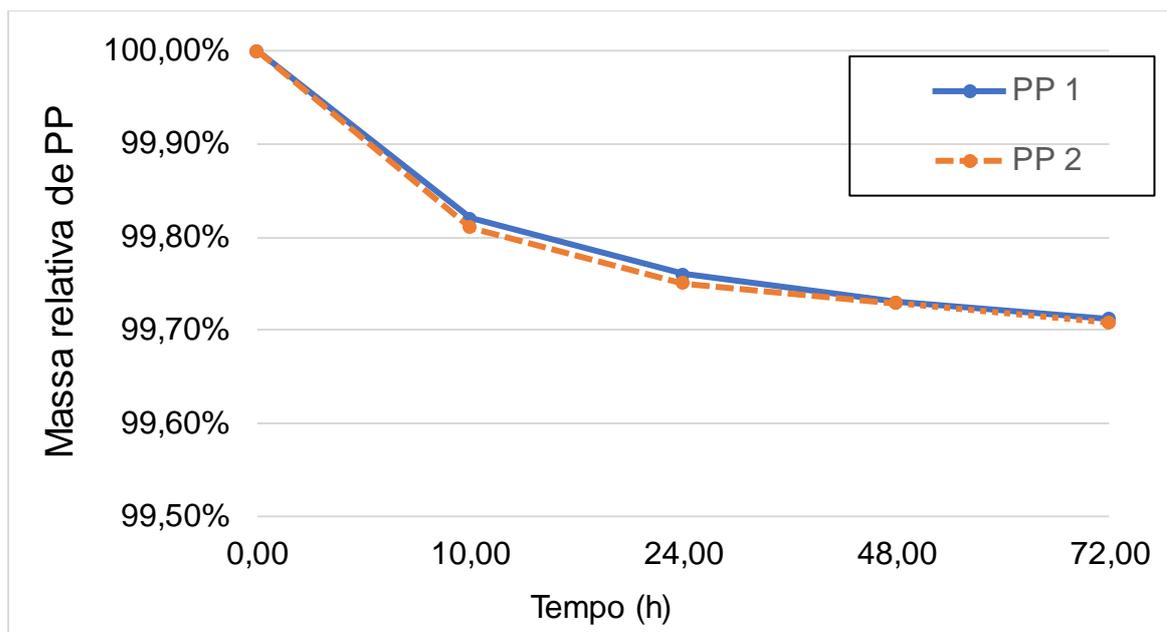


Figura 20 – Perda de massa percentual de PP em função do tempo de secagem em estufa a temperatura de 80 °C. Fonte: Autor.

A variação percentual de massa do PP, devido à perda de água, foi menor que 0,3% no intervalo total de 72 horas. O que indica uma baixa absorção de umidade atmosférica por parte do PP, e também se observa que a maior taxa de perda de água ocorre nas primeiras 24 horas em estufa.

A seguir é apresentado a perda percentual de massa das amostras de PU, conforme Figura 23.

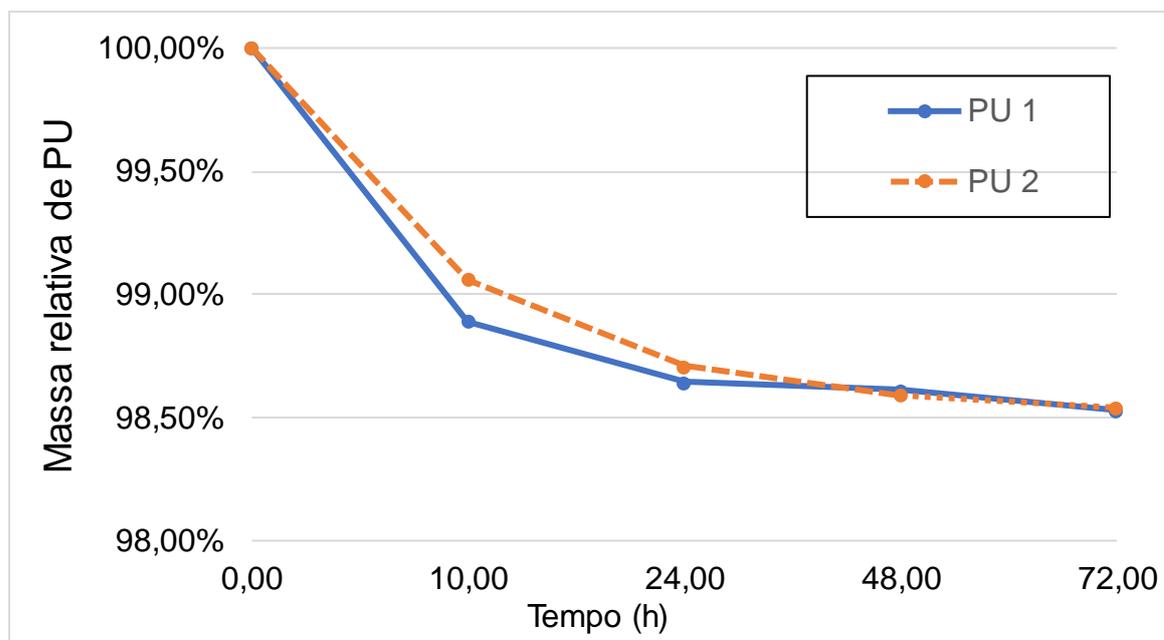


Figura 21 – Perda de massa percentual de PU em função do tempo de secagem em estufa a temperatura de 80 °C. Fonte: Autor.

O PU apresentou uma perda de massa de aproximadamente 1,4% no intervalo de 72 horas. Porém, semelhantemente ao PP, a maior taxa de perda de umidade foi nas primeiras 24 horas.

Dessa forma, foi estabelecido este tempo de 24 horas de secagem em estufa a 80°C, para que todas as amostras fossem consideradas secas e aptas para os ensaios a seco. Este mesmo tempo e temperatura foi utilizado na secagem das amostras após o ensaio, para que a pesagem fosse feita com as amostras consideradas secas.

Para evitar erros de medição de massa devido a absorção de umidade durante o ensaio, foi utilizado em todos os ensaios uma amostra de controle. A amostra de controle mediu a variação de massa das amostras não ensaiadas, e permitiu a comparação com as amostras que foram ensaiadas, excluindo-se assim a variação de massa pela absorção de umidade ambiente.

A sala do tribômetro foi mantida com temperatura e umidade controlada durante todos os ensaios.

As amostras que foram ensaiadas imersas em água do mar sintética e água destilada também passaram pelo mesmo processo de secagem prévia a 80 °C. Antes dos ensaios úmidos, as amostras foram secadas em estufa e levadas para o dessecador por 30 minutos para equilíbrio térmico. Evitando, assim, que fossem imersas nos ambientes de ensaio contaminadas com água da umidade atmosférica. Após a secagem, as amostras de controle e de ensaio foram deixadas imersas nos respectivos lubrificantes utilizado no ensaio: água do mar sintética ou água destilada, até o *tempo de saturação*. Após o período de saturação foram pesadas imediatamente antes dos ensaios.

Este tempo de saturação precisou ser estabelecido, para que as amostras fossem ensaiadas na condição mais próxima possível daquela em que estariam após um longo período imersas em água.

3.1.1.6 Determinação do tempo de saturação das amostras em lubrificantes

A quantidade de água absorvida pelas amostras durante um longo tempo causará aumento no volume das amostras e também afetará a microestrutura dos polímeros. Devido a higroscopicidade do PP e PU, é importante estabelecer o tempo necessário para a difusão de água destilada ou água do mar sintética até que elas estejam saturadas. Para isto, foi utilizada a norma ASTM D570-98, que estabelece os

parâmetros para se determinar o critério de saturação de materiais poliméricos.

Para se realizar os ensaios de desgaste com as amostras saturadas, que é a condição mais próxima possível da aplicação real, foram separadas 6 pares de amostras para serem submetidas a norma ASTM D570-98 de saturação de amostras poliméricas.

As 6 amostras de polipropileno e 6 de poliuretano, foram limpas e mantidas 24 horas em estufa a 50 °C. Foram secadas em dessecador por 30 minutos e imediatamente pesadas em balança analítica com precisão de 0,01 mg.

As massas foram registradas e em seguida a metade dos pares foi imersa em um recipiente com água destilada, e a outra metade em um recipiente com água do mar sintética. As pesagens foram realizadas no intervalo de medição de 1, 7, 21, 35, 49 e 63 dias, conforme estabelecido pelo critério de saturação da norma ASTM D570-98.

O tempo de saturação foi padronizado em 21 dias de imersão antes da realização dos ensaios. A análise dos resultados é apresentada nos **Resultados e Discussões, seção 4.1.**

3.1.1.7 Preparação dos lubrificantes

A lubrificação dos ensaios foi realizada com dois tipos de lubrificantes; um deles foi a água deionizada e destilada e, o outro, água do mar sintética, conforme a norma ASTM D1141-98. O uso da água destilada e deionizada permite a reprodutibilidade da experiência e o progresso do conhecimento científico, fornecendo resultados importantes para a análise comparativa com os ensaios em outros ambientes, como o ambiente a seco, e o ambiente com imersão em água do mar sintética.

A composição química da água do mar sintética e a concentração dos compostos químicos é apresentado na Tabela 2:

Tabela 2 – Composição química da água do mar sintética. Fonte: ASTM D1141-98.

Composto químico	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
MgCl ₂	11,11
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,690
NaHCO ₃	0,202
KBr	0,102
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,042
NaF	0,003

3.1.2 Ensaios exploratórios

Para determinar os parâmetro a serem utilizados nos ensaios foi necessário realizar alguns ensaios exploratórios iniciais, pois apesar das cargas normais já estarem definidas, as velocidades de ensaio e as distâncias deslizadas precisavam ainda ser estabelecidas.

Os ensaios exploratórios foram realizados com o objetivo de encontrar velocidades e distâncias que resultassem em uma perda de massa significativa das amostras. A variação de velocidade do ensaio poderia indicar a severidade de desgaste e a condição PV limite do tribossistema (YAMAGUCHI, 1990).

Embora o intuito dos ensaios exploratórios tenha sido de determinar a metodologia e estabelecer as condições de ensaio, eles foram de extrema relevância para indicarem as evidências macroscópicas de desgaste, dos debris gerados, e em alguns casos notar os mecanismos de desgaste. Na realização dos ensaios exploratórios foi tomado como base que a variação da velocidade afeta diretamente a severidade mecânica e a temperatura de contato, sendo um dos principais fatores influenciadores do desgaste (BEKHET, 1999; TEVRUX, 1999; BENEBDALLAH, 2003).

Foram feitos ensaios exploratórios em ambiente sem lubrificação, com variação da velocidade e em velocidades mantidas fixas durante todo o ensaio, com o objetivo de primeiramente investigar se haveria transição de regime de desgaste e posteriormente

de calcular a taxa de desgaste para uma determinada velocidade fixa.

Além dos ensaios exploratórios em ambiente sem lubrificação, foram realizados ensaios em ambiente aquosos para se determinar as condições de ensaio.

Na preparação das amostras foi feito o procedimento de limpeza, e após a secagem e pesagem foi feita a imersão no líquido de ensaio com 24 horas de antecedência ao ensaio, objetivando causar uma saturação nas amostras, ainda que não tenha sido ainda determinado este tempo de saturação com precisão. Tanto as amostras a serem ensaiadas quanto as amostras de controle passaram pelo mesmo procedimento.

Nestes ensaios exploratórios foi utilizada uma velocidade fixa 72 mm/s. Esta foi a maior velocidade possível de se realizar os ensaios em ambiente aquosos, devido a agitação e possível transbordamento da água para fora do conjunto do plano do PU. Com esta velocidade máxima e as cargas pré-estabelecidas de 230 N e 690 N, foram utilizadas distâncias de deslizamento distintas com o objetivo de se obter uma variação de massa que permitisse mensurar a taxa de desgaste dos ensaios.

3.1.3 Determinação das condições de ensaio

Com os resultados dos ensaios exploratórios foram estabelecidas as velocidades e distâncias de deslizamentos, apresentadas na Tabela 3. Os ensaios exploratórios tinham como principal objetivo verificar se a perda de massa dos ensaios fosse suficiente para a medição da taxa de desgaste.

Tabela 3 – Condições de ensaio para o par polipropileno-poliuretano. Fonte: Autor.

Ambiente	Carga normal (N)	Velocidade de deslizamento (mm/s)	Distância deslizada (m)	Condição PV (W/m²)
Lubrificado com água destilada (LAD)	230	18	540	46
		72	1080	184
	690	72	1080	552
Lubrificado com água do mar sintética (LAMS)	230	18	540	46
		72	1080	184
	690	72	1080	552
Sem lubrificação (SL)	230	36	810	92
		54	540	138
		90	108	230

Foram utilizadas duas velocidades nos ensaios aquosos – 18 e 72 mm/s – nas duas cargas de 230 e 690 N.

A velocidade de 18 mm/s foi escolhida por se tratar da mínima possível que o equipamento e as condições de realização do ensaio permitiriam.

Nesta velocidade de ensaio havia um especial interesse, pois, embora a velocidade fosse pequena, poderia haver um desgaste acentuado. Há relatos na literatura das consequências de baixíssimas velocidades de ensaio. Nesta condição, o fluxo insuficiente de lubrificante entre as superfícies pode alterar o estado de lubrificação, ainda que imersas em água. Levando ao aquecimento localizado, que após alguns minutos ou horas pode acentuar o desgaste (RABINOWICZ, 1995, LITWIN; DYMARSKI, 2016).

Foi determinado que os ensaios sem lubrificação ocorreriam em velocidades de 36, 54 e 90 mm/s. Duas velocidades eram inferiores àquelas em que houve a observação de desgaste severo nos ensaios exploratórios; e uma acima, em que era esperado um desgaste severo.

Em cada condição de ensaio foi realizado 3 repetições e calculada a taxa de desgaste média e o desvio padrão.

3.2 EQUIPAMENTOS

3.2.1 Tribômetro

3.2.1 Configuração pino-plano

Os ensaios foram realizados no Tribômetro PLINT TE67 na configuração pino-plano alternado. As amostras poliméricas foram obtidas comercialmente já usinadas, com a geometria especificada na Figura 22, em que é apresentado o aspecto macroscópico das amostras de polipropileno (PP) e poliuretano (PU), respectivamente.

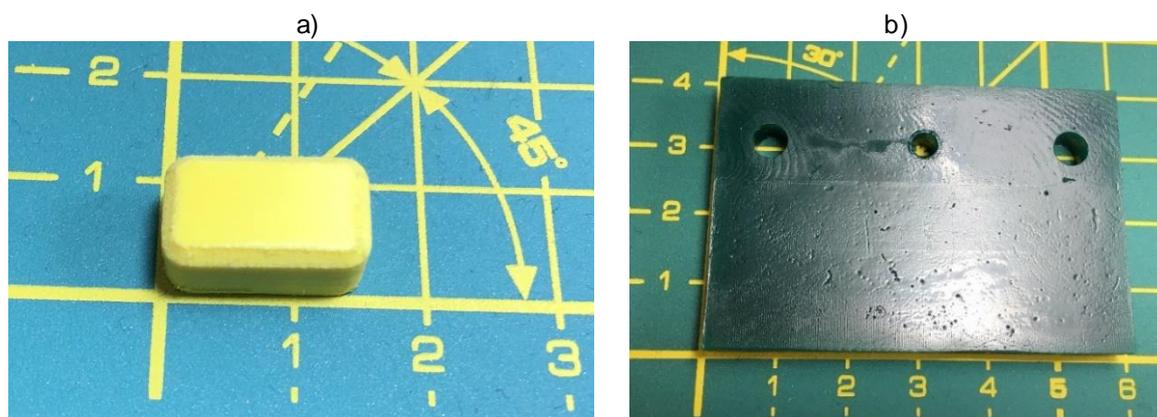


Figura 22 – Amostra de (a) polipropileno (PP) e (b) poliuretano (PU) antes do ensaio de desgaste.
Fonte: Autor.

A amostra de PP foi designada *corpo*, e a amostra de PU *contracorpo*.

Na configuração pino-plano, o pino é o conjunto formado pelo corpo de PP e o porta amostra de aço inoxidável no qual o pino é fixado, conforme Figura 23a e Figura 23b, respectivamente.

O contracorpo é o próprio poliuretano elastomérico (PU), que é o plano sobre o qual o polipropileno (PP) desliza em movimento alternado. Na Figura 23c se observa o desenho do plano.

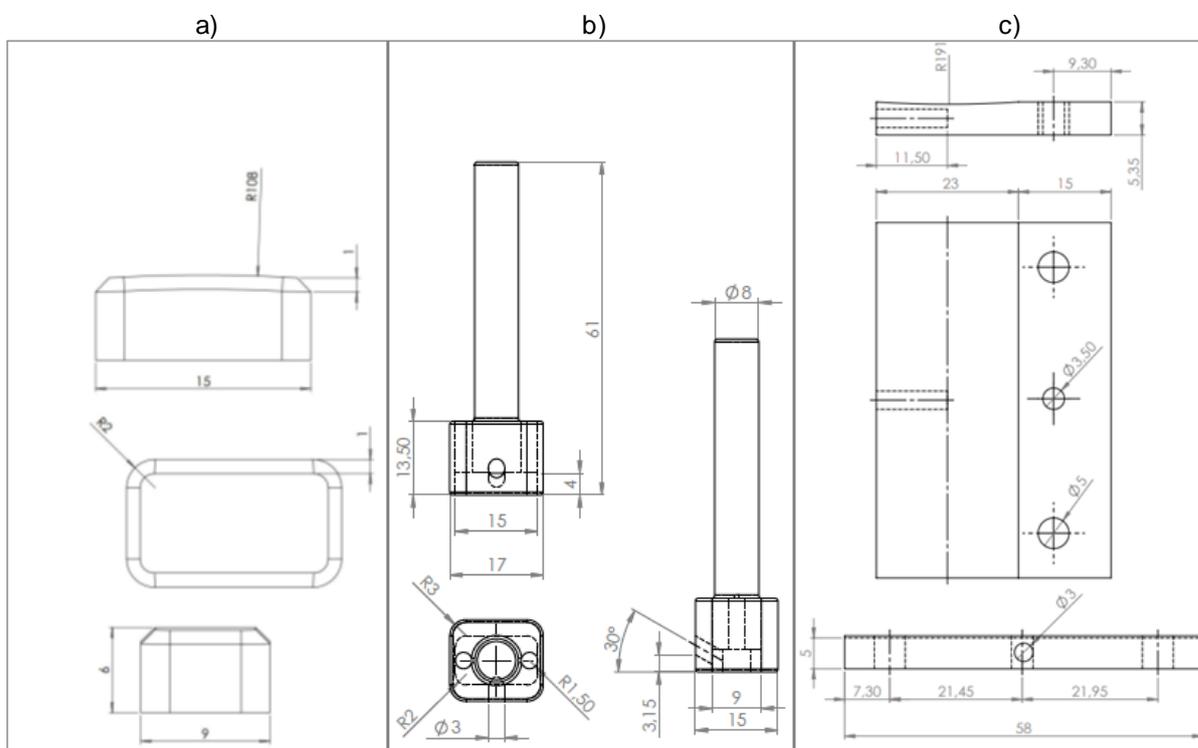


Figura 23 – Desenho a) da amostra de polipropileno (PP), b) do porta amostra de PP e c) do PU.
Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetros.

No desenho esquemática da Figura 23a estão as medidas das amostras de PP. Nesta Figura é possível observar que a amostra de PP possui um raio convexo de curvatura, que permite o contato conformal com o raio da superfície do plano de PU, mostrado na Figura 23c, estes raios simulam o contato entre a superfície externa e interna de tubos com os respectivos raios de 108 mm e 191 mm. Na Figura 23b está representado o porta amostra de aço inoxidável, no qual a amostra de PP foi inserida durante os ensaios.

Foram feitos furos de 3 mm de diâmetro na lateral do pino e do plano, e o sensor do termopar foi colocado, sob pressão, no interior de cada amostra durante o ensaio. Estes furos ficaram posicionados a 1,5 mm da superfície do contato deslizante em ambos os materiais. Com esta adaptação foi possível a medição da temperatura subsuperficial das peças durante os ensaios de desgaste.

Na Figura 24b são apresentadas as dimensões do pino contendo a amostra de PP, bem como a localização e o ângulo do furo para a inserção do sensor de termopar. Na Figura 24c do plano de PU, o desenho inferior permite observar a localização do furo para inserção do termopar na subsuperfície do PU.

A posição das amostras e a direção do deslizamento em contato conformal é ilustrado na Figura 24.

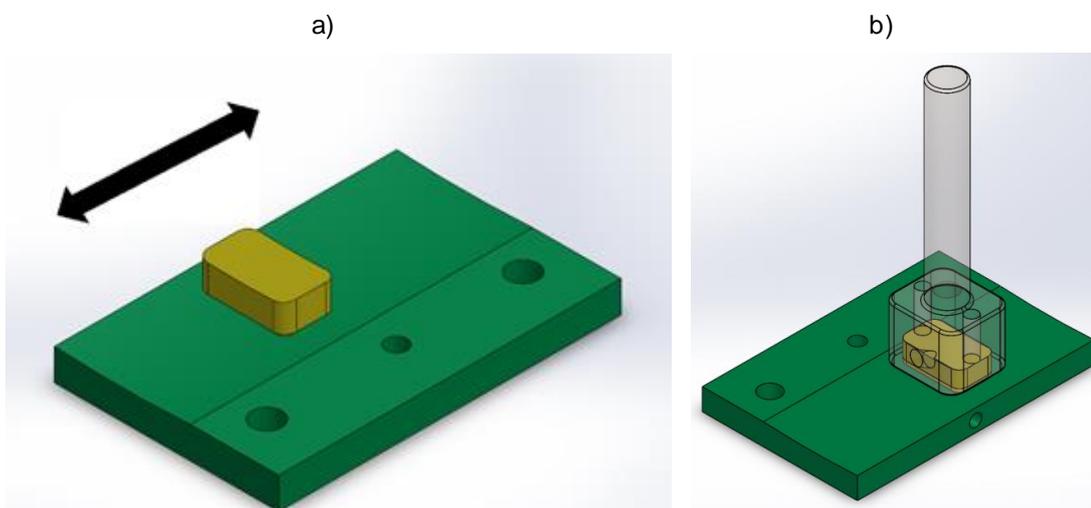


Figura 24 – a) Posicionamento das amostras de PP e PU no ensaio de deslizamento e b) conjunto pino de PP, sobre o plano de PU com os furos para inserção do sensor de termopar. Fonte: Autor.

Nota: seta em preto indicando a direção de deslizamento.

Outras figuras do conjunto pino e plano são mostradas no Anexo I.

3.2.1.2 Montagem do pino e plano no Tribômetro

Após as etapas de limpeza e secagem em estufa, as amostras de PP e PU foram acopladas aos acessórios, para a montagem do conjunto pino e plano no Tribômetro PLINT TE67.

Os ensaios foram realizados na configuração pino-plano alternado, com amplitude de movimento de 18 mm, perfazendo uma trilha de desgaste de 36 mm sobre o plano de PU, com uma taxa de aquisição de dados de 1 Hz.

A carga normal utilizada nos ensaios foi aplicada através de um sistema pneumático. A Figura 25 indica que o movimento alternado é realizado pelo conjunto plano. Enquanto o pino fica submetido a carga especificada no ensaio, e um sistema pneumático realiza o controle e estabilização da carga do ensaio.

Foi utilizado um termo-higrômetro (Minipa MT-240), para mensurar a temperatura e umidade relativa da sala.

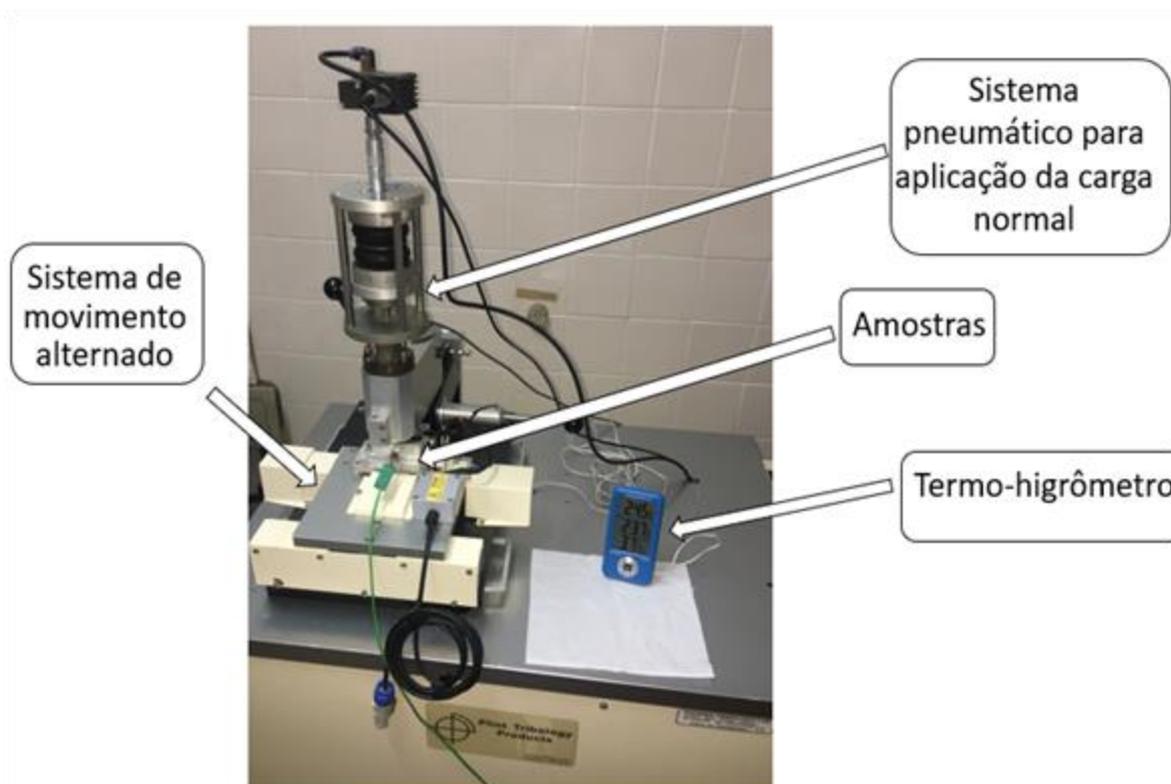


Figura 25 – Tribômetro PLINT TE67 na configuração pino-plano. Fonte: Autor.

Na Figura 25 não é possível ver em detalhe como as amostras estão montadas, dessa forma a Figura 26 é utilizada para mostrar a localização das amostras.



Figura 26 – Amostras montadas e posicionamento dos termopares do tribômetro. Fonte: Autor.

O plano fica em movimento alternado, o que fazia com que a água pudesse jorrar para fora do porta amostra devido ao movimento. Para evitar o transbordamento da água foi adicionado uma proteção de acrílico, criada para que isto fosse evitado.

3.2.1.3 Alinhamento das amostras

Foi necessário realizar o alinhamento da amostra de PP e PU após a montagem nos respectivos porta amostras.

O alinhamento da amostra de PP no tribômetro foi realizado com o auxílio de um nível de bolha sobre o porta amostra, como mostrado na Figura 26.



Figura 27 – Nivelamento da amostra de PP utilizando um nível de bolha. Fonte: Autor.

Já o alinhamento das amostras de PU foi feito utilizando o relógio comparador MITUTOYO IDS112M, o qual percorre a superfície da amostra, na direção da seta indicada na Figura 28, para encontrar o ponto de mínimo do raio de curvatura e, assim, saber a localização de seu centro.

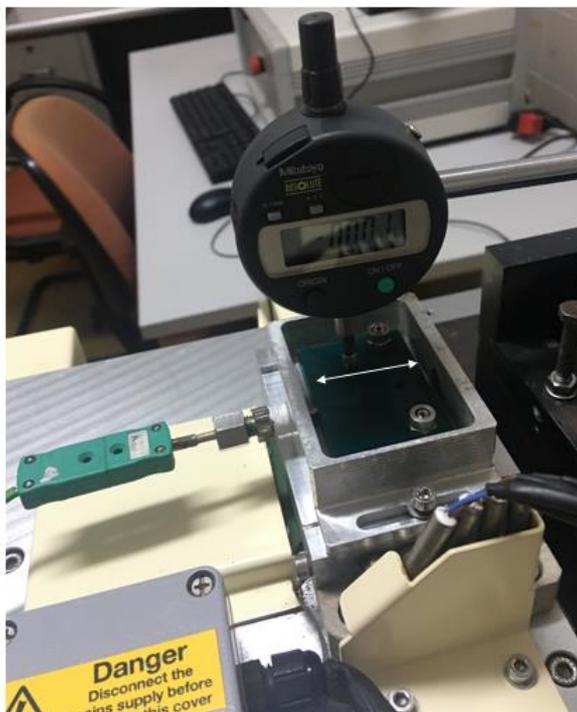


Figura 28 – Sistema montado para encontrar o centro de curvatura da amostra de PU para posterior alinhamento com o pino. Fonte: Autor.

Em todos os ensaios, após a montagem e alinhamento das amostras no tribômetro, foi aplicada a carga normal do ensaio, e, ao ser alcançada, esta carga permanecia aplicada pelo tempo de 10 s. O objetivo desse procedimento é encaixar totalmente a amostra de PP em seu porta amostra de aço inoxidável.

Passados os 10 s, a carga normal era removida e novamente a carga normal do ensaio era aplicada, com as amostras ainda em repouso. Após o atingimento da carga normal desejada, a carga era mantida por mais 30 para o ajuste final, para então se iniciar o movimento alternado.

3.2.2 Microscópio ótico

Para analisar os mecanismos de desgaste, as amostras ensaiadas foram levadas ao microscópio ótico (NIKON Eclipse MA200). Em cada condição de ensaio foram analisadas as morfologias das superfícies desgastadas, comparando se havia

repetição de morfologia e, também, se havia transferência de material de um polímero para o outro. As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais (TRICORRMAT), na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADO DAS ABSORÇÕES DE ÁGUA

A norma ASTM D570-98 determina que as medições de ganho de massa devem ser feitas após a imersão das amostras por 1 dia (24 horas), 7 dias, e em seguida a cada 14 dias. Sendo assim, foram medidos os ganhos de massa dos dias 1, 7, 21, 35, 49 e 63.

Na Figura 29 é apresentado o aumento percentual de massa das amostras de polipropileno (PP).

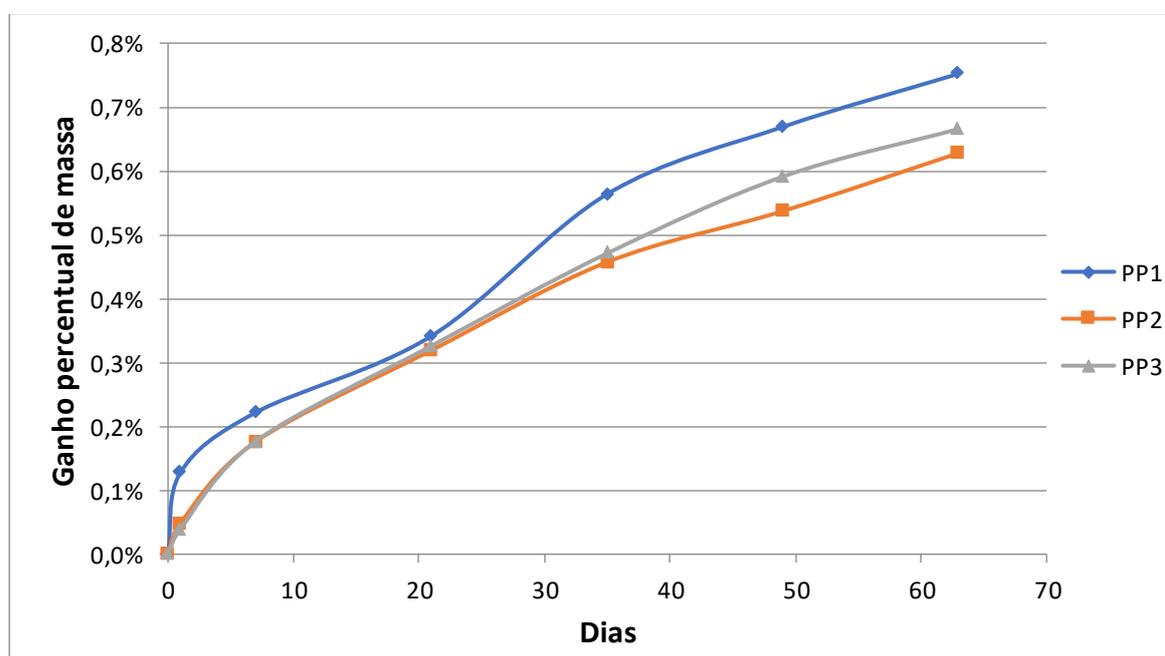


Figura 29 – Aumento percentual de massa das amostras de polipropileno (PP) imersas durante 63 dias em água destilada. Fonte: Autor.

O ganho médio de massa de polipropileno foi de aproximadamente 0,7% em 63 dias imerso em água destilada.

Apesar da absorção ser baixa, pois o polipropileno é apolar, foi notado que a taxa de absorção ainda apresentava valores elevados, mesmo após os 63 dias de intervalo. O aumento percentual de massa das amostras de poliuretano (PU) imersas em água destilada é apresentado abaixo na Figura 30.

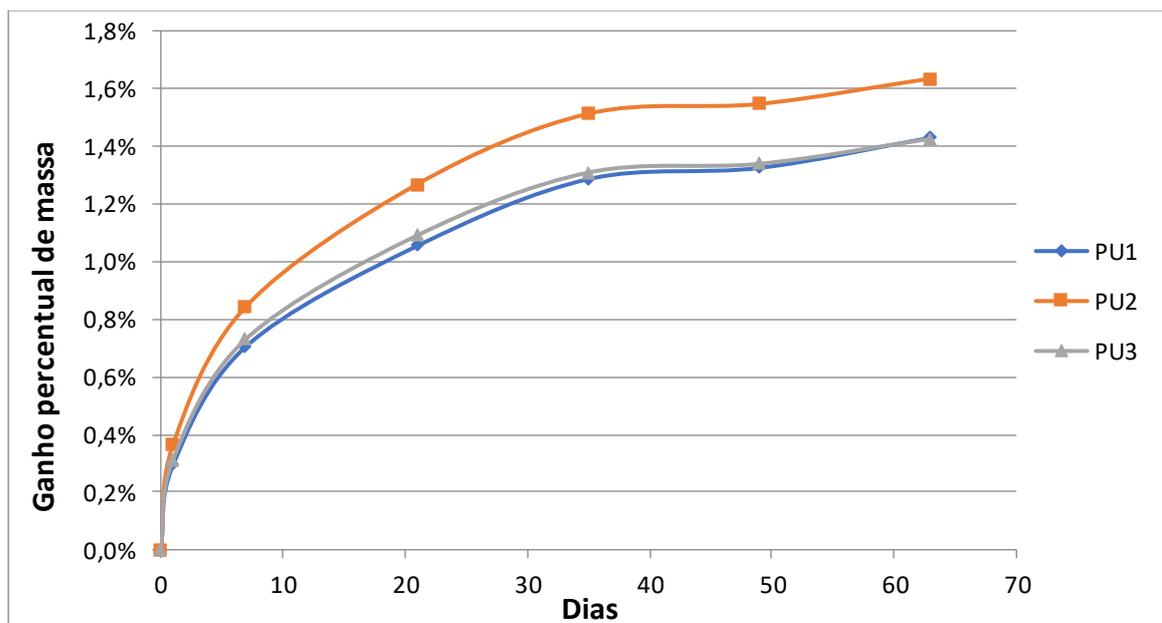


Figura 30 – Aumento percentual de massa das amostras de poliuretano (PU) imersas durante 63 dias em água destilada. Fonte: Autor.

O ganho percentual médio de massa de poliuretano, ao final dos 63 dias em água destilada, foi maior que 1,4% em todas as amostras. Aproximadamente o dobro da apresentada pelo polipropileno na mesma condição. Isso ocorre devido a polaridade das amostras de poliuretano. Porém, pode-se notar que o incremento de massa foi decrescente. A variação do incremento de massa é observado pela redução do coeficiente angular, ou seja, a redução da taxa de absorção das amostras de poliuretano, que apresenta uma tendência decrescente. Principalmente após 21 dias de imersão.

Na Figura 31 se pode observar que o ganho percentual médio de massa das amostras de PP em água do mar sintética foi próximo de 0,5%. Um valor menor do que os 0,7% apresentado pelas amostras do mesmo material em água destilada. Esta redução se deve ao fato da difusividade da água do mar sintética ser menor nas amostras de PP, provavelmente pela concentração dos compostos químicos que dificultam a difusão para o interior do PP. Apesar da baixa taxa de absorção no período total, nota-se que o incremento de massa se reduz apenas no último intervalo.

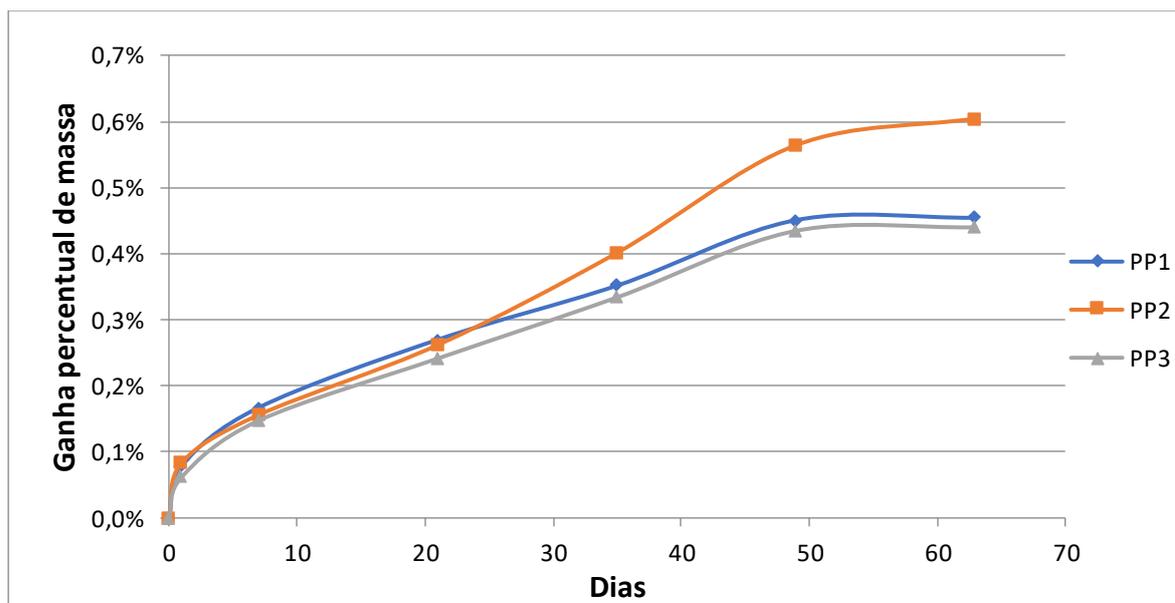


Figura 31 – Aumento percentual de massa das amostras de polipropileno (PP) imersas durante 63 dias em água do mar sintética. Fonte: Autor.

Por último, é apresentado o aumento percentual de massa das amostras de poliuretano imersas em água do mar sintética na Figura 32. A análise comparativa dos gráficos de absorção do poliuretano em água destilada e água do mar sintética, permite notar que em água do mar sintética as amostras de poliuretano absorvem menos água.

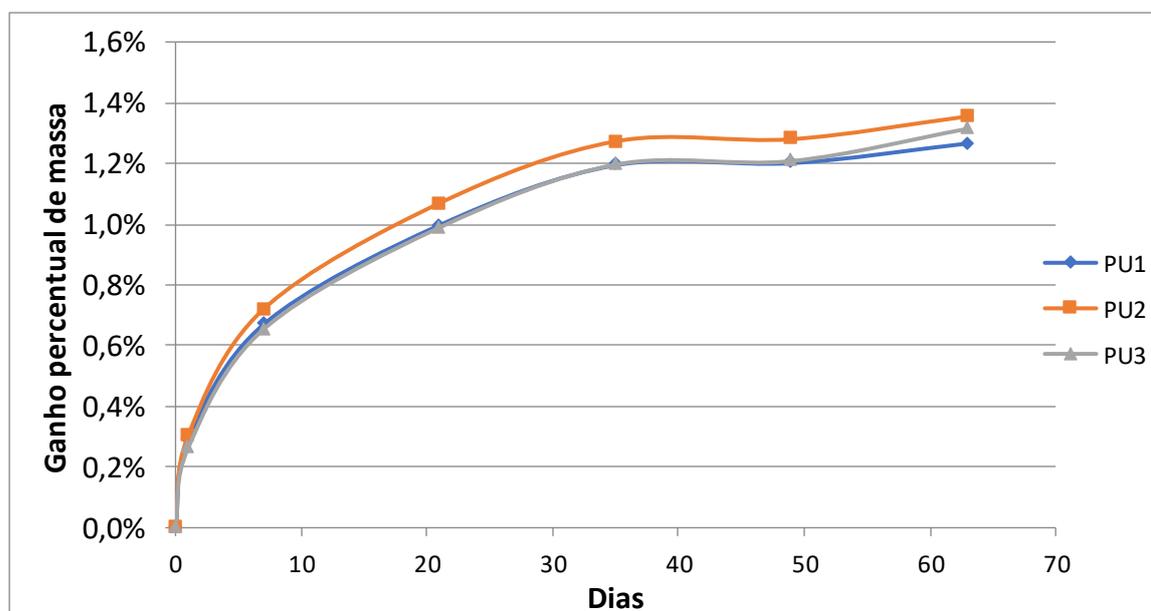


Figura 32 – Aumento percentual de massa das amostras de poliuretano (PU) imersas durante 63 dias em água do mar sintética. Fonte: Autor.

Em ambos os ambientes a taxa de absorção diminui a partir da pesagem do dia 21.

A norma ASTM D570-98 estabelece que as amostras poliméricas são consideradas saturadas quando a **variação percentual do incremento de massa (% Δ)**, calculado pela diferença entre a massa medida no dia (M_{dia}) e a massa medida na última pesagem (M_{anterior}), dividida pela variação total de massa desde a pesagem inicial ($M_{\text{dia}} - M_{\text{inicial}}$) seja menor que 1%, em 3 intervalos consecutivos de medições.

A expressão da variação do incremento de massa é apresentada abaixo.

$$\% \Delta = \frac{M_{\text{dia}} - M_{\text{anterior}}}{M_{\text{dia}} - M_{\text{inicial}}} \quad (4)$$

Realizados os cálculos dessas variações ao longo das pesagens, os valores foram calculados e foi possível determinar os gráficos com a tendência de saturação.

Na Figura 33 é apresentado o gráfico da variação do incremento de massa das amostras de polipropileno em água destilada. A tabela anexa ao gráfico apresenta os valores das massas medidas.

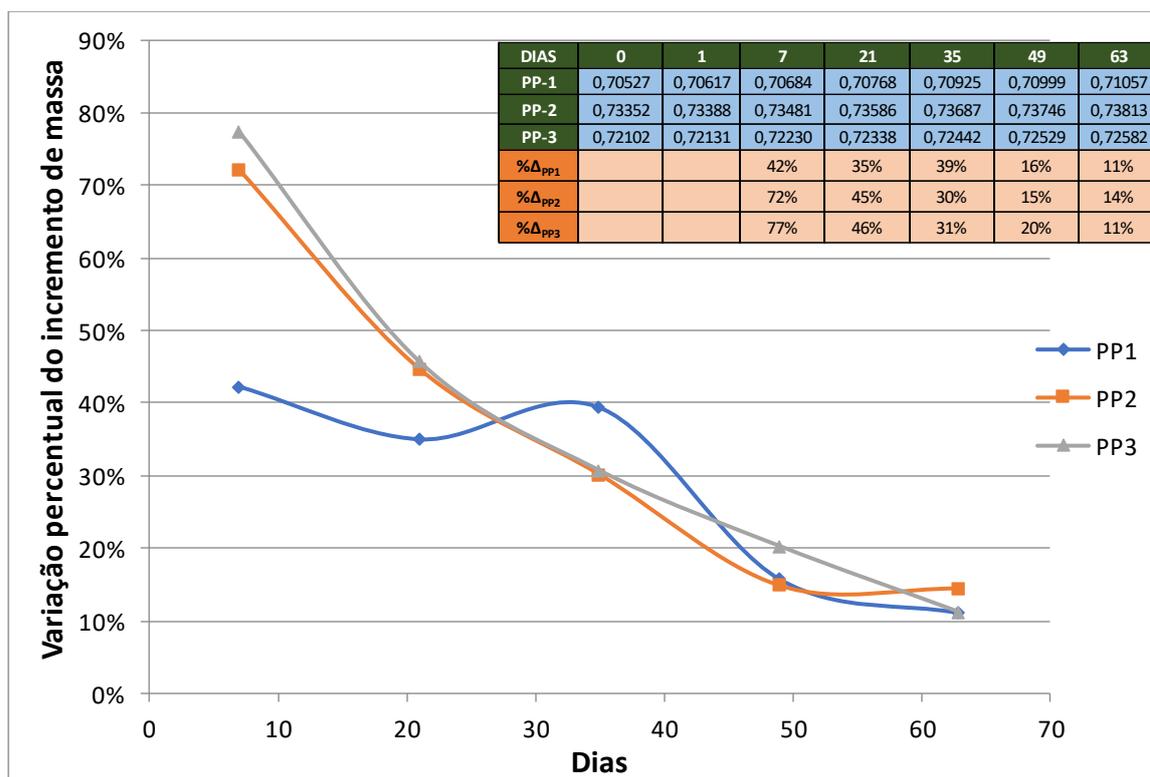


Figura 33 – Variação percentual do incremento de massa de polipropileno (PP) em cada intervalo medido. Foi feita a imersão das amostras em água destilada por um período de 63 dias. Fonte: Autor.

Nota: A geometria das amostras é diferente da geometria utilizada na norma ASTM D570-98.

Nota-se que a variação percentual do incremento de massa foi decrescente, e que a amostra PP1 apresentou uma curva com oscilações diferentes das apresentadas

pelas amostras PP2 e PP3. Este fenômeno ocorreu, possivelmente, devido a presença de pequenos poros nesta amostra, que alterou a difusividade e o incremento de massa com o tempo.

Porém, é possível observar que o incremento de massa de todas as 3 amostras de polipropileno em água destilada no último intervalo foi menor que 15%. No entanto, o critério de saturação estabelecido pela norma, de 3 valores consecutivos abaixo de 1%, não foi alcançado nesses 63 dias.

Na Figura 34 é apresentado o gráfico da variação do incremento de massa das amostras de poliuretano em água destilada. Nela se observa que todas as amostras de PU tiveram um comportamento similar. Porém no último intervalo, do dia 49 ao dia 63, houve um pequeno aumento do incremento de massa.

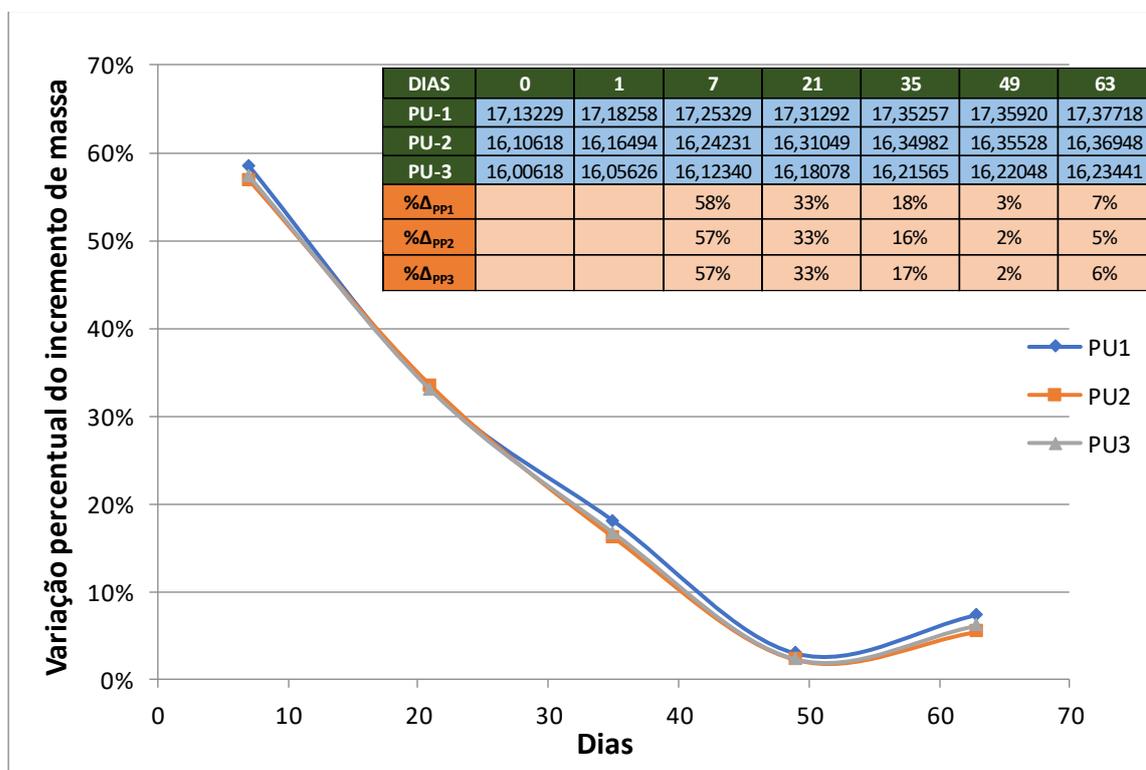


Figura 34 – Variação do incremento de massa de poliuretano (PU) em cada intervalo medido. Foi feita a imersão das amostras em água destilada por um período de 63 dias. Fonte: Autor. Nota: A geometria das amostras é diferente da geometria utilizada da norma ASTM D570-98.

Pequenas variações de temperatura e umidade atmosférica da sala de pesagem podem afetar os valores observados na pesagem, devido a alta higroscopicidade do PU, por esse motivo pode ter havido esse desvio da tendência neste intervalo, visto que todas as amostras tiveram o mesmo comportamento.

Contudo, os incrementos de massa apresentaram uma forte tendência a saturação.

Muito embora neste intervalo de 63 dias a saturação das amostras de PU ainda não tenha sido alcançada.

A Figura 35 apresenta o gráfico da variação do incremento de massa das amostras de PP em água do mar sintética. Nesta Figura se observa que no último intervalo duas das três amostras apresentaram incremento de massa menor que 1%, que são valores dentro do critério de saturação da norma ASTM D570-98 (seria alcançada a saturação se esses valores se mantivessem abaixo de 1% nas próximas três pesagens consecutivas). Também é possível notar na tabela anexa, que após 63 dias a variação de massa esteve na quarta casa decimal em algumas amostras, no limite de sensibilidade da balança.

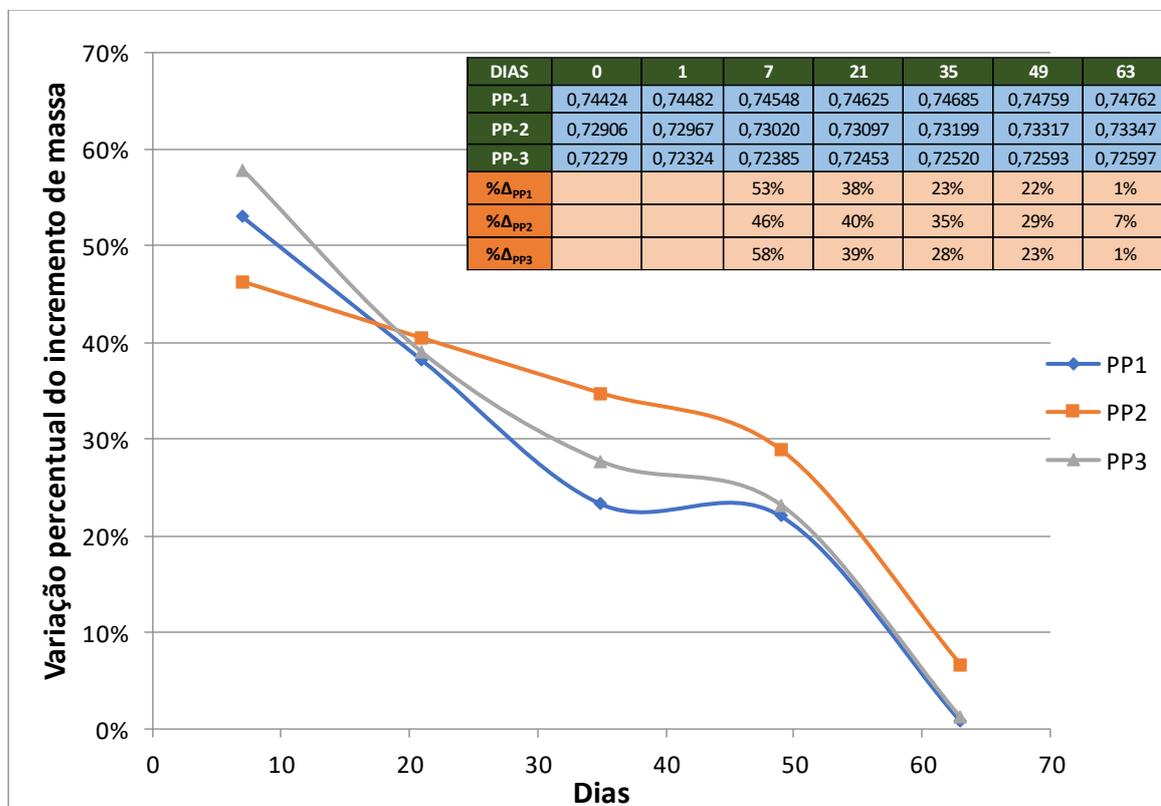


Figura 35 – Variação do incremento de massa de polipropileno (PP) em cada intervalo medido. Foi feita a imersão das amostras em água do mar sintética por um período de 63 dias. Fonte: Autor. Nota: A geometria das amostras é diferente da geometria utilizada da norma ASTM D570-98.

A Figura 36 é apresentado o gráfico da variação do incremento de massa das amostras de PU em água do mar sintética. Nela se observa o comportamento do incremento de massa do PU em água do mar sintética.

O comportamento foi similar ao observado nas amostras de PU em água destilada

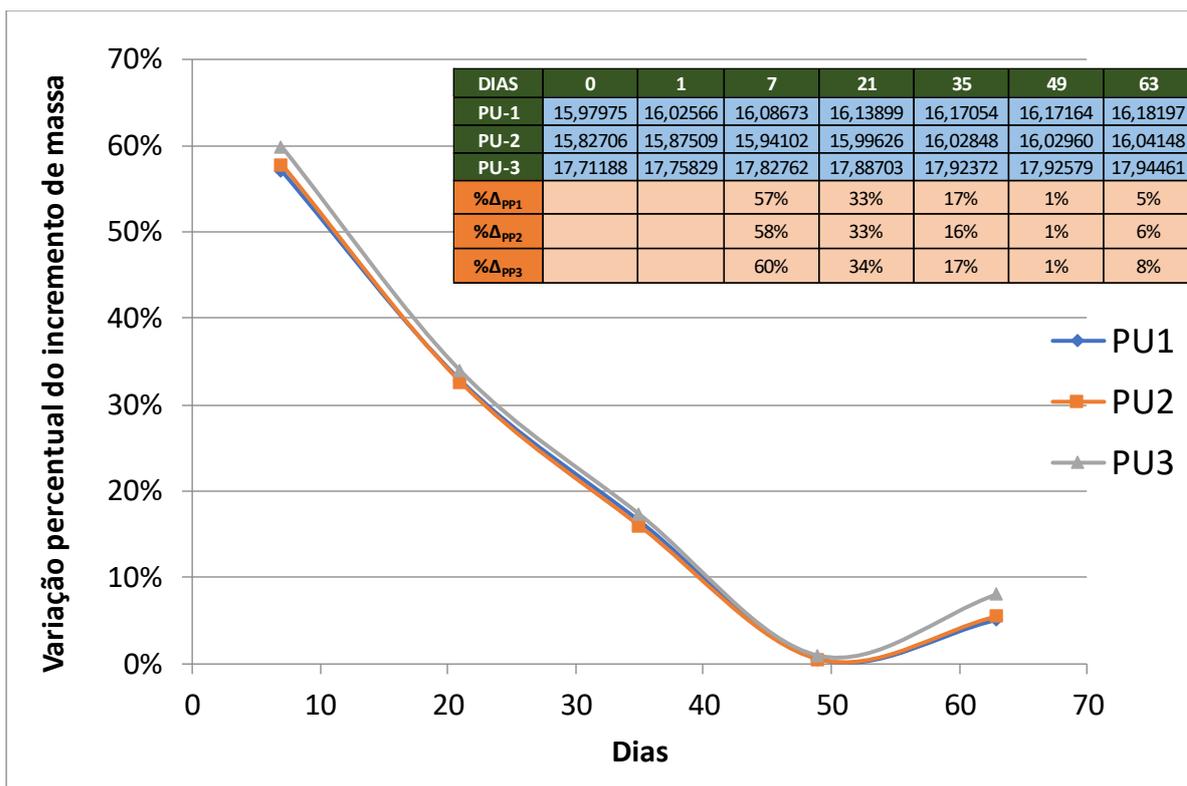


Figura 36 – Variação do incremento de massa de polipropileno (PP) em cada intervalo medido. Foi feita a imersão das amostras em água do mar sintética por um período de 63 dias. Fonte: Autor. Nota: A geometria das amostras é diferente da geometria utilizada da norma ASTM D570-98.

Embora a pesagem fosse feita em ambiente controlado, as pequenas variações de temperatura e umidade atmosférica da sala podem ter ocasionado alterações na tendência de saturação.

Não foi possível seguir com a análise por outros períodos porque o tempo de saturação passou a ser muito prolongado, o que torna o processo industrial pouco viável.

A análise de todos os gráficos permite inferir que, mesmo após os 63 dias de imersão, as amostras ainda não alcançaram a saturação.

Os possíveis fatores responsáveis pelo não atingimento da saturação são:

- Geometria das amostras diferentes da utilizada na norma de referência. Com as amostras de menor dimensão as taxas de absorção tendem a ser mais voláteis;
- Variação da umidade e temperatura do ambiente de pesagem. Pequenas variações de temperatura e umidade atmosférica foram capazes de causar interferências expressivas na absorção durante a pesagem;
- Alta precisão da balança, que possui uma casa decimal a mais que a precisão utilizada na norma;

- E, principalmente as características moleculares do PP e PU que impediram a saturação completa das amostras.

Diante disso, foi estabelecido no procedimento o tempo de 21 dias de imersão, sendo as amostras retiradas do ambiente de lubrificação apenas para pesagem, e logo em seguida imersas novamente em seu respectivo ambiente durante todo o ensaio de desgaste.

4.2 RESULTADO DOS ENSAIOS EXPLORATÓRIOS

4.2.1 Ensaio exploratório em ambiente sem lubrificação (SL)

Foi feito primeiramente um ensaio exploratório em ambiente sem lubrificação, com uma carga de 230 N. Neste ensaio a velocidade não foi fixa, e variou de 18 mm/s a 108 mm/s, com o aumento paulatino de velocidade de 7,2 mm/s a cada intervalo de aproximadamente 5 minutos, utilizando-se um única amostras.

Com o auxílio de um sensor de deslocamento vertical (LVDT) localizado acima do conjunto do pino, foi possível identificar as velocidades que causam grandes variações do deslocamento do LVDT, devido ao desgaste.

Na Figura 37 é apresentado o gráfico com o resultado do deslocamento do sensor pela variação da velocidade do ensaio.

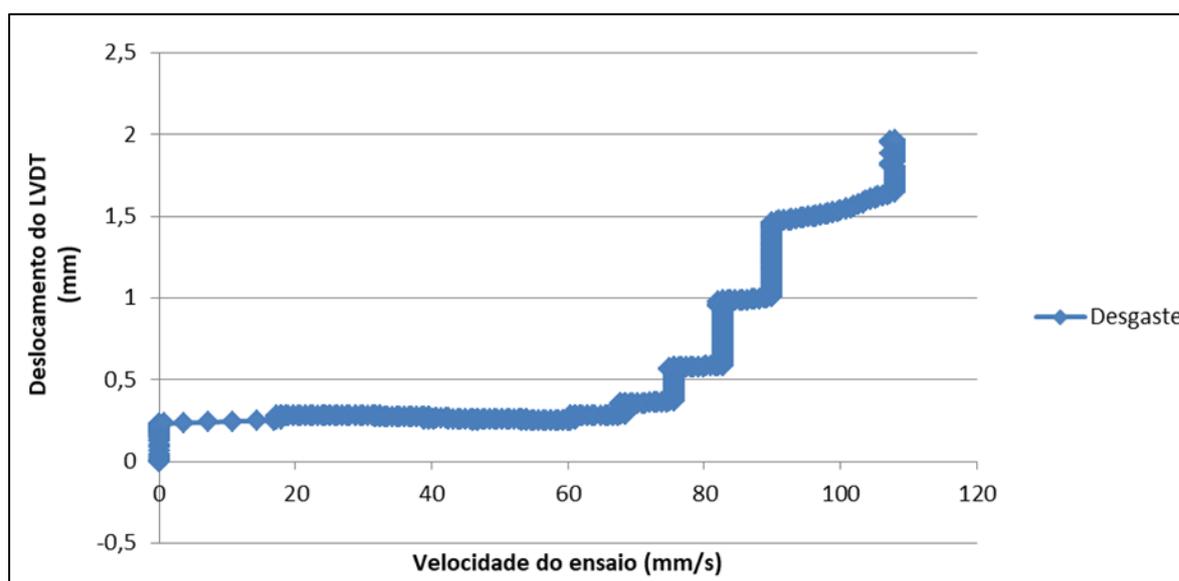


Figura 37 – Deslocamento do sensor do LVDT de acordo com a variação da velocidade do ensaio exploratório. Carga aplicada fixa de 230 N e aumento de velocidade de ensaio de 7,2 mm/s a cada 5 minutos, com início da fase dinâmica em 18mm/s e final em 108 mm/s. Fonte: Autor.

Na Figura 37 é possível observar que o primeiro deslocamento do LVDT ocorreu na velocidade 0. Essa variação ocorreu devido à aplicação da carga inicial de 230 N antes do início do movimento alternado do ensaio. O deslocamento no eixo positivo do gráfico indica que as amostras estavam sendo comprimidas.

A velocidade de ensaio foi aumentada para 18 mm/s, tendo início a fase dinâmica do ensaio. Essa velocidade foi mantida durante 5 minutos e não se observou a formação de debris.

A cada 5 minutos foi aumentada a velocidade em 7,2 mm/s. A transição de velocidade do tribômetro ocorreu rapidamente, em poucos segundos. Após alterada, a nova velocidade de ensaio foi mantida por 5 minutos novamente, em um processo repetido diversas vezes, de 18 mm/s até a velocidade final de 108 mm/s.

A única alteração de velocidade que não seguiu o padrão de aumento de 7,2 mm/s a cada 5 minutos, foi o último aumento de 90 para 108 mm/s, em que se objetivou atingir uma maior extensão de velocidade, com o objetivo de se investigar o comportamento em desgaste dos materiais nesta condição PV mais elevada.

O primeiro fenômeno indicativo de desgaste das amostras foi a observação da formação de finas partículas de debris, em uma velocidade de 32,4 mm/s. O aspecto macroscópico destes debris permaneceu semelhante até aproximadamente 61,2 mm/s. A partir dos próximos aumentos de velocidade, houve um aumento acentuado na formação de debris e o aspecto dos debris gerados se tornaram grosseiros.

Na Figura 38 são apresentadas as imagens do ensaio, em dois momentos distintos. O primeiro na velocidade de 54 mm/s e o segundo na velocidade de 75,6 mm/s.

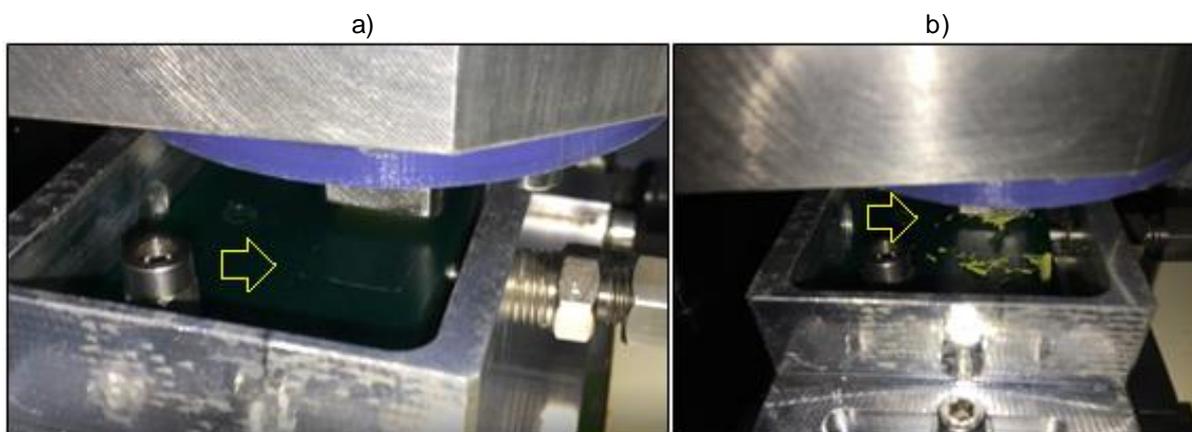


Figura 38 – Imagens do par tribológico PP-PU durante o ensaio exploratório de aumento de velocidade, com carga de 230 N em ambiente sem lubrificação, nas velocidades a) de 54 mm/s, e b) 75,6 mm/s. Fonte: Autor. Nota: Seta indicando o aspecto dos debris formados. Fonte: Autor.

Até a velocidade de 54 mm/s foi notada apenas a formação de finas partículas de debris, conforme Figura 27a.

Já na Figura 38b, na velocidade de 75,6 mm/s, foi observada a formação de uma grande quantidade de debris grosseiros, com um desgaste severo do PP.

A quantidade de debris de PP gerado e o deslocamento do sensor, indicaram que ocorreu uma transição de desgaste moderado para severo com o aumento de velocidade.

A Figura 39 apresenta o aspecto macroscópico das superfícies de PP e PU após a conclusão deste ensaio.

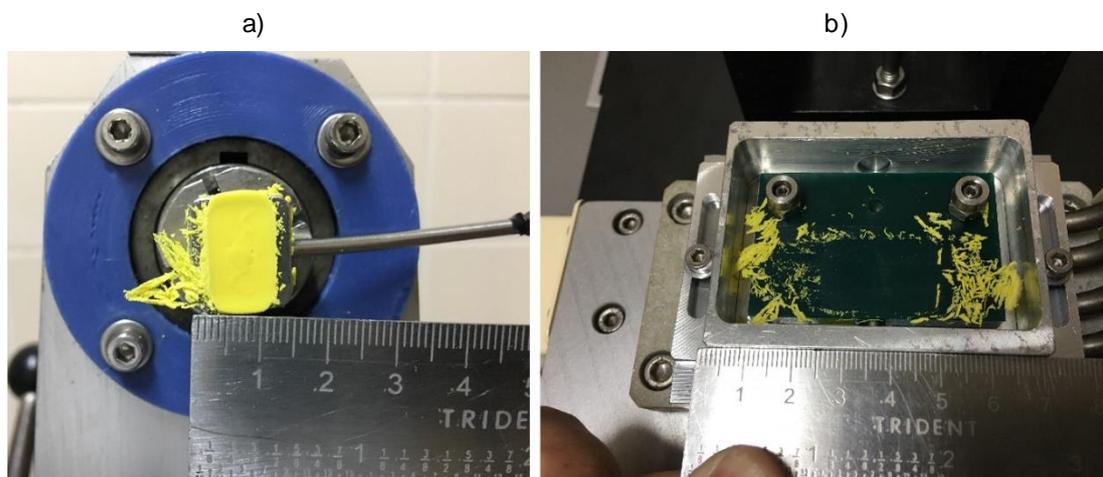


Figura 39 – Imagens da superfície do par tribológico a) PP e b) PU após o ensaio exploratório de aumento de velocidade, com carga de 230 N em ambiente sem lubrificação. Fonte: Autor.

A coloração dos debris da Figura 30a e b, indicou um desgaste severo apenas da amostra de PP. Não foi observado um desgaste macroscópico do PU até o término do ensaio. Na amostra de PP foi observado a fusão localizada da superfície.

A variação da temperatura das amostras de PP e PU é apresentada na Figura 40.

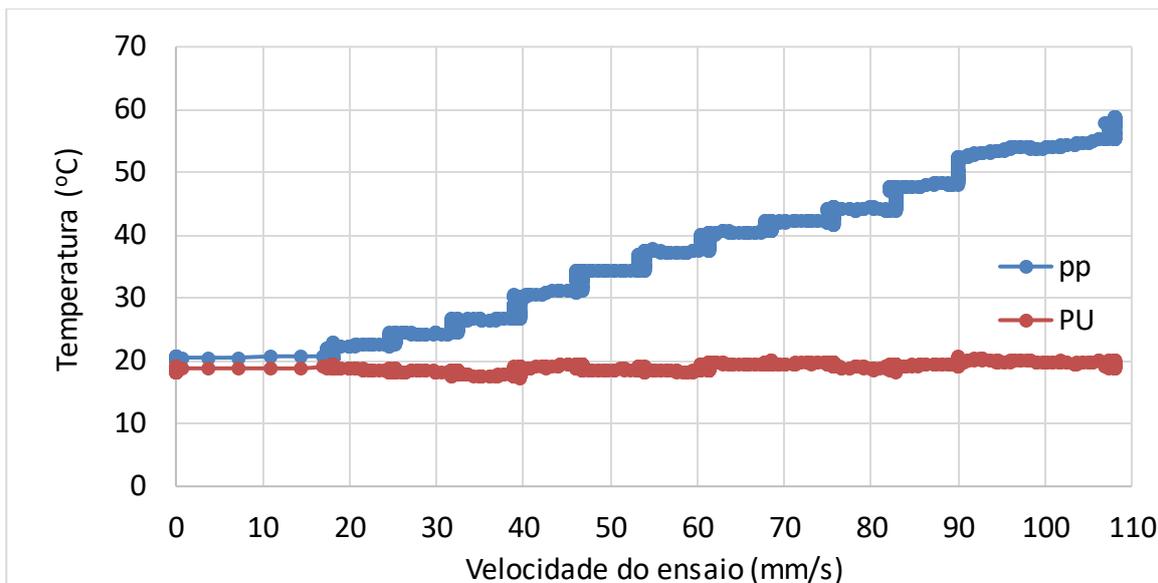


Figura 40 – Temperatura do PP (em azul) e PU (em vermelho) durante o ensaio exploratório de aumento de velocidade, com carga de 230 N em ambiente sem lubrificação. Fonte: Autor.

A Figura 40 apresenta a variação de temperatura medida pelos sensores inseridos antes do ensaio a 1,5 mm da superfície das amostras de PP e PU.

A temperatura ambiente da sala foi mantida a aproximadamente 18 °C neste ensaio exploratório, e nos demais ensaios. Nesta temperatura a umidade relativa do ar foi controlada, e estava sempre entre 41 % e 49 %.

O sensor do PP mediu, em cada velocidade de ensaio, um aumento moderado da temperatura durante os 5 minutos em que cada velocidade foi fixada.

Houve uma variação de temperatura subsuperficial considerável apenas na amostra de PP, em que a temperatura máxima medida pelo sensor foi de 58,7 °C na velocidade de 108 mm/s. Porém, com esta temperatura subsuperficial já foi possível notar o amolecimento e fusão da superfície de PP. Isto ocorreu porque a temperatura no contato atingiu um nível muito superior àquela na subsuperfície. Esta diferença de temperatura, superficial e subsuperficial, ocorre devido à baixa difusividade térmica dos polímeros (ZHANG *et al.*, 2008).

A temperatura medida pelo sensor do PU foi aproximadamente a mesma desde o início do ensaio. A principal razão do PP apresentar variações consideráveis de temperatura, e o PU não apresentar, é a diferença da geometria das amostras. Enquanto o PP possui um volume menor e a superfície deslizante em contato permanente, a superfície do PU possui o contato apenas na trilha de desgaste, porém a área superficial é muito maior. O que faz com que a distribuição de calor ocorra em uma área superficial maior, havendo perdas enquanto o calor se difunde lateralmente

por toda a superfície e pelo volume do PU até a profundidade onde se encontra o sensor do termopar, chegando pouco calor no termopar inserido abaixo do centro da trilha de desgaste devido à baixa difusividade térmica.

Sendo assim, mesmo a apenas 1,5 mm da superfície não é perceptível as variações de temperatura devido ao contato superficial do PU.

Outros fenômenos convectivos de troca de calor, referentes ao movimento do plano do PU e exposição ao ar condicionado da sala também diminuem o aquecimento subsuperficial do PU. O conjunto do PU está mais exposto a estes fenômenos devido à própria configuração do sistema.

Foram realizados mais 6 ensaios exploratórios em ambiente sem lubrificação, tendo como base os resultados do ensaio de aumento de velocidade. A Tabela 4 apresenta o resultado dos demais ensaios exploratórios em ambiente sem lubrificação (SL).

Tabela 4 – Resultado dos ensaios exploratórios em ambiente sem lubrificação (SL). Fonte: Autor.

Ambiente	Carga (N)	Material	Velocidade (mm/s)	Taxa de desgaste (mm ³ /m) x 10 ⁻³	Condição PV (W/m ²)	Distância deslizada (m)
Sem lubrificação (SL)	230	PP	36	0,3	92	540
			54	1,5	138	180
			72 ⁽¹⁾	1010,0	184	126
			72 ⁽²⁾	77,0	184	540
			108 ⁽¹⁾	3890,0	276	36
			108 ⁽²⁾	4050,0	276	36
		PU	36	9,9	92	540
			54	4,39	138	180
			72 ⁽¹⁾	2,38	184	126
			72 ⁽²⁾	-1,47	184	540
			108 ⁽¹⁾	-9,00	276	36
			108 ⁽²⁾	8,40	276	36

Conforme Tabela 4, foram calculadas a taxa de desgaste do PP e PU, e a condição PV dos ensaios nas velocidades de 36, 54, 72 e 108mm/s; sendo que nas velocidades de 72 e 108 mm/s foram feitos dois ensaios, para verificar se haveria concordância entre os resultados encontrados. Nos ensaios de menor velocidade, em que não se observou uma grande formação de debris não se repetiu os ensaios.

Na Figura 41 é apresentada a taxa de desgaste do PP em cada ensaio.

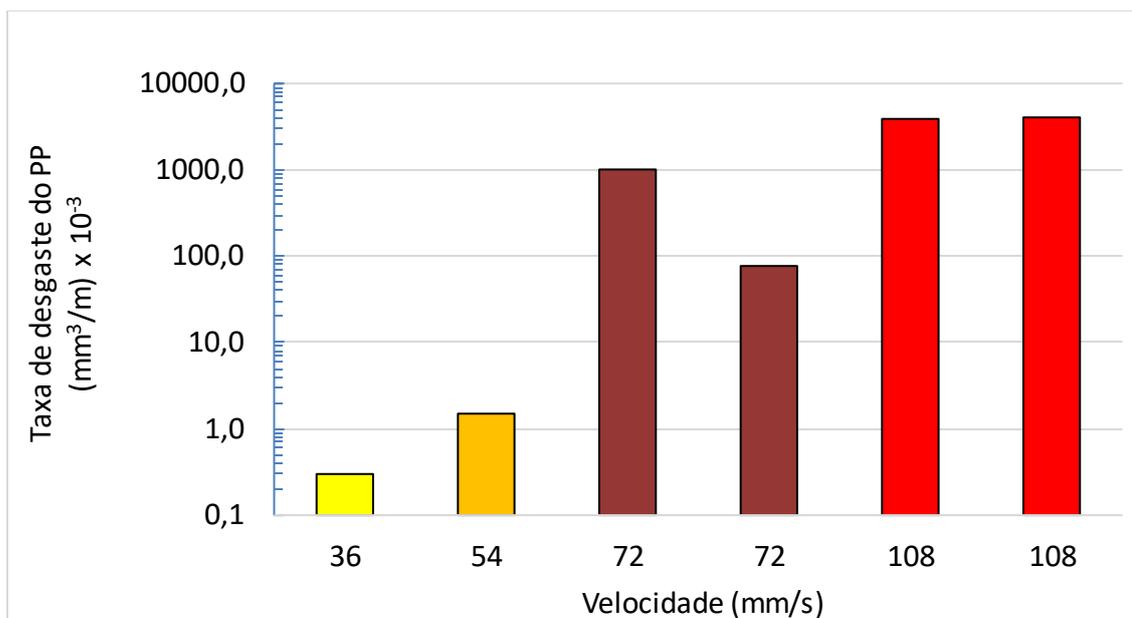


Figura 41 – Taxa de desgaste do PP nos ensaios exploratórios sem lubrificação (SL) em diferentes velocidades. Carga utilizada de 230 N. Fonte: Autor.

No ensaio com velocidade de 36 mm/s se obteve a menor taxa de desgaste de PP. Neste ensaio, a variação da massa da amostra, antes e após o ensaio, esteve na casa decimal de 10^{-4} , a mesma ordem de grandeza da variação de massa da amostra de controle devido à absorção de umidade ambiente. Se observou que variações de massa nesta ordem de grandeza estavam muito próximas do limite de precisão do método.

Por inferência, se a taxa de desgaste do PP apresentasse valores na ordem de grandeza de 10^{-3} se aumentaria a confiança na medição da taxa de desgaste (Q) da amostra de PP, por estar acima da ordem de grandeza da variação de massa da amostra de controle.

Com o objetivo de se obter uma medição de taxa de desgaste com maior precisão, foi aumentada a distância de deslizamento de 540 para 810 m, nesta velocidade de 36 mm/s.

As demais taxas de desgaste do PP, em outras velocidades, apresentaram ordens de grandezas iguais ou superiores a 10^{-3} .

Foi possível notar que na repetição do ensaio de velocidade de 72 mm/s, o segundo ensaio apresentou uma taxa de desgaste com ordem de grandeza distinta. Ambos os desgastes alcançaram um regime de desgaste severo, porém, desde o início do primeiro ensaio, desde o início havia debris grosseiros, enquanto no segundo ensaio houve um período de regime mediorado e posterior aumento da severidade. Este fato fez com que o primeiro ensaio precisasse ser interrompido em uma distância deslizada

de aproximadamente 126 m, devido ao altíssimo desgaste da amostra.

O resultado indicou que esta velocidade de ensaio de 72 mm/s está dentro de uma faixa de transição de regime de desgaste, conforme fenômeno observado na Figura 36, relativa ao ensaio exploratório com aumento de velocidade.

Já as taxas de desgaste do PU estiveram todas próximas, e na mesma ordem de grandeza de 10^{-3} em todas as velocidades de ensaio, conforme se observa na Figura 41, em que é possível observar que as taxas de desgaste medidas não apresentaram grandes diferenças entre os ensaios.

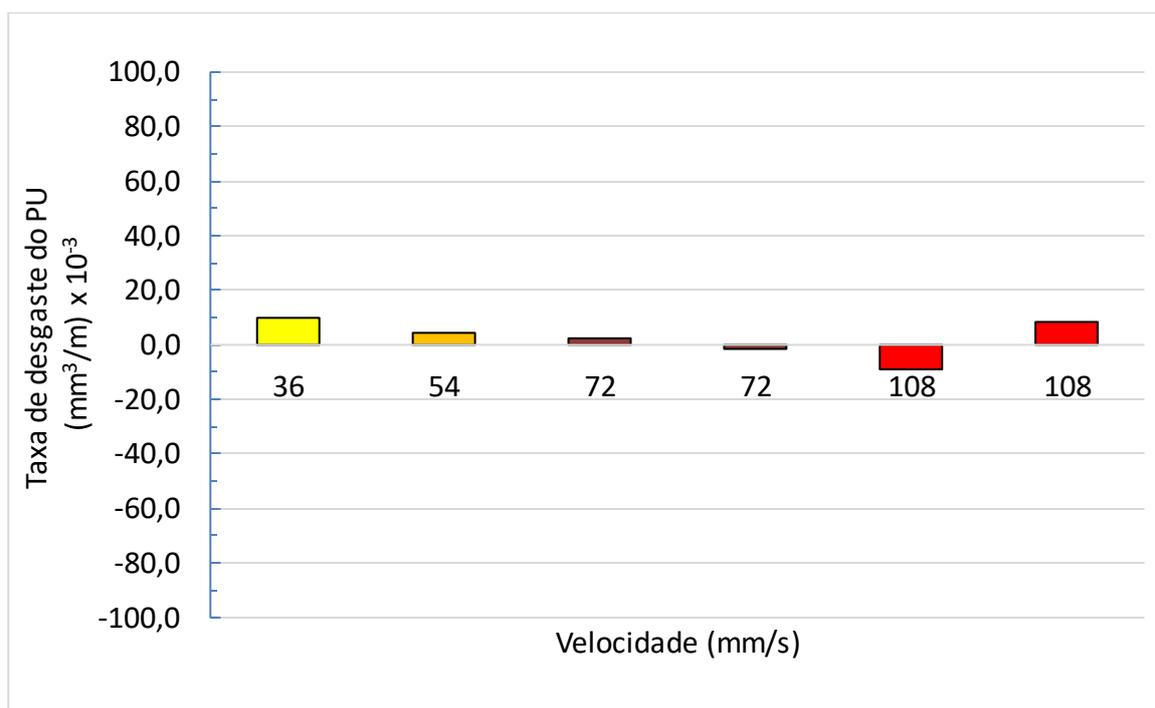


Figura 42 – Taxa de desgaste do PU nos ensaios exploratórios sem lubrificação (SL) em diferentes velocidades. Carga utilizada de 230 N. Fonte: Autor.

Houve a medição de uma taxa de desgaste negativa do PU em alguns ensaios, indicando um possível ganho de massa. A possível razão dessa medição está na maior dimensão das amostras de PU e sua higroscopicidade elevada, que fizeram com que a absorção de umidade atmosférica da amostra de controle apresentasse uma variação de massa de mesma ordem de grandeza que a amostra ensaiada. Ambas foram de 10^{-3} , fazendo com que a taxa de desgaste medida pela amostra ensaiada estivesse dentro do erro do método.

A Figura 43 apresenta a variação da temperatura subsuperficial das amostras de PP durante os ensaios. Nela é possível observar que a temperatura das amostras de PP nos ensaios realizados nas velocidades de 36 mm/s e 54 mm/s se estabilizaram antes

da distância de 30 m, e durante todo o ensaio permaneceram em valores próximos de 35°C e 41 °C, respectivamente. Com essas temperaturas subsuperficiais não houve desgaste severo do PP.

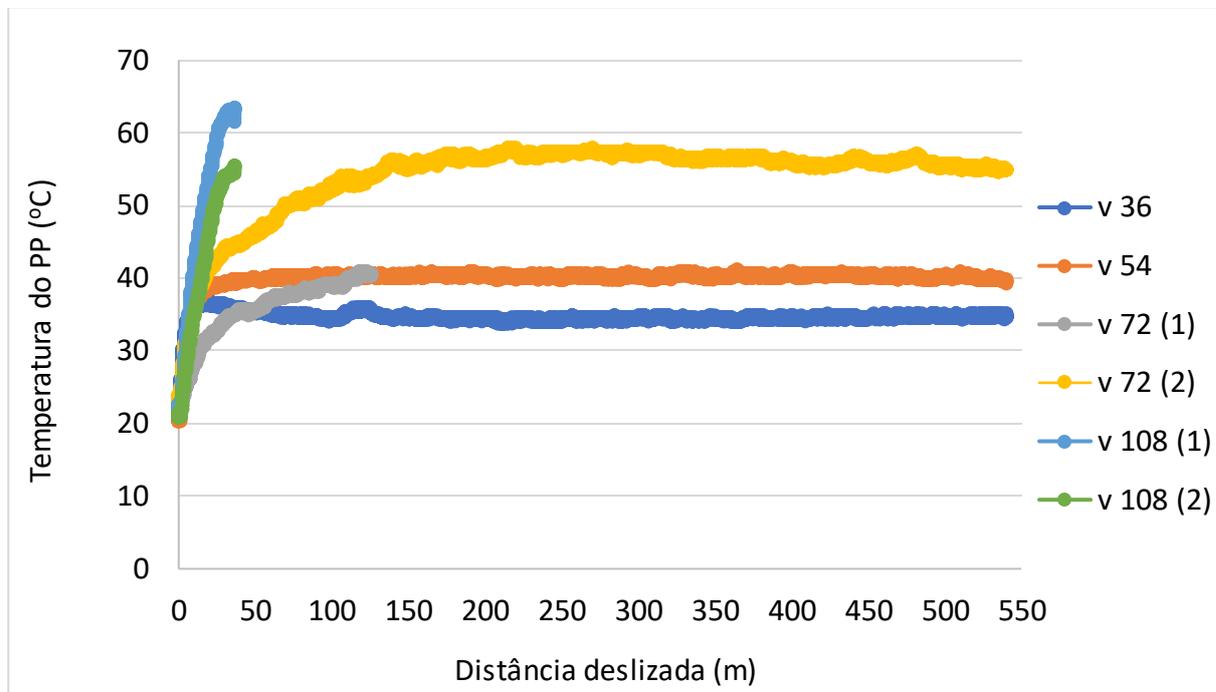


Figura 43 – Temperatura subsuperficial das amostras de PP nos ensaios exploratórios sem lubrificação (SL) em diferentes velocidades. Carga utilizada de 230 N. Fonte: Autor.

O primeiro ensaio a 72 mm/s, chamado de v 72 (1), precisou ser interrompido em uma distância deslizada de 126 m, devido ao desgaste severo. Este fenômeno foi notado devido a aparência grosseira dos debrís desde o início do ensaio.

Neste ensaio houve um problema de encaixe do sensor do termopar, e por este motivo a temperatura registrada foi inferior ao segundo ensaio, que registrou um valor máximo próximo a 58 °C, na mesma velocidade. Porém, ambos ensaios alcançaram o regime de desgaste severo, sendo que o primeiro ensaio alcançou mais rapidamente, e por isso foi interrompido precocemente, devido à grande remoção de material.

Nos ensaios a 108 mm/s, desde o início do ensaio se observou um desgaste severo, e a temperatura do ensaio não se estabilizou, indicando uma condição PV limite em que o material atinge temperaturas elevadíssimas até a fusão ou degradação térmica (YAMAGUCHI, 1990).

Nos ensaios a 108 mm/s a maior das temperaturas registradas foi de 63 °C, entretanto, sabe-se que a temperatura superficial foi mais elevada, devido a baixa difusividade térmica do PP.

A aparência superficial das amostras de PP nos ensaios a 72 e 108 mm/s indicaram ter havido fusão superficial.

As figuras 44 a 50 mostram o aspecto macroscópico da superfície das amostras de PP e PU ao final dos ensaios exploratórios em cada velocidade.

No ensaio exploratório a 36 mm/s, a aparência da amostra de PP foi praticamente a mesma de antes do ensaio. Na superfície do PU foi notada apenas uma marca de desgaste contra a luz, sem nenhuma profundidade, conforme Figura 44b.

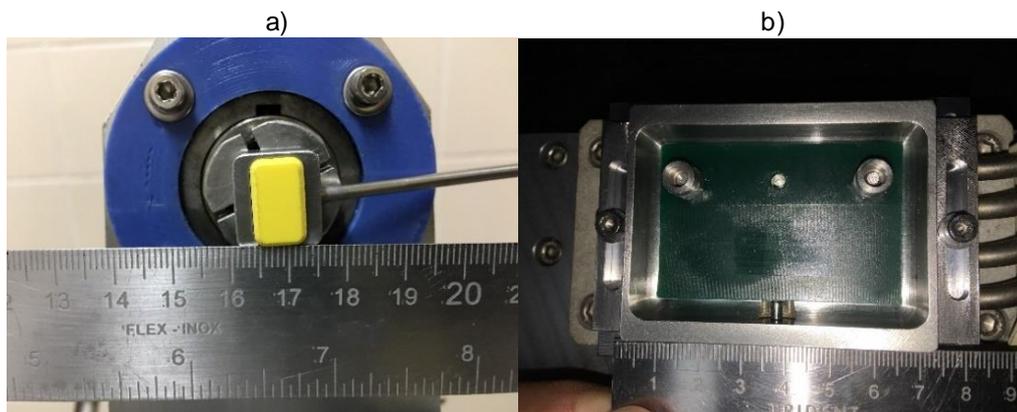


Figura 44 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório a 36 mm/s, em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N. Fonte: Autor.

Na Figura 45 nota-se um aspecto de polimento na superfície do PP. Já na superfície do PU o desgaste foi praticamente imperceptível. A superfície conservou praticamente o mesmo aspecto de antes do ensaio com velocidade de 54 mm/s.

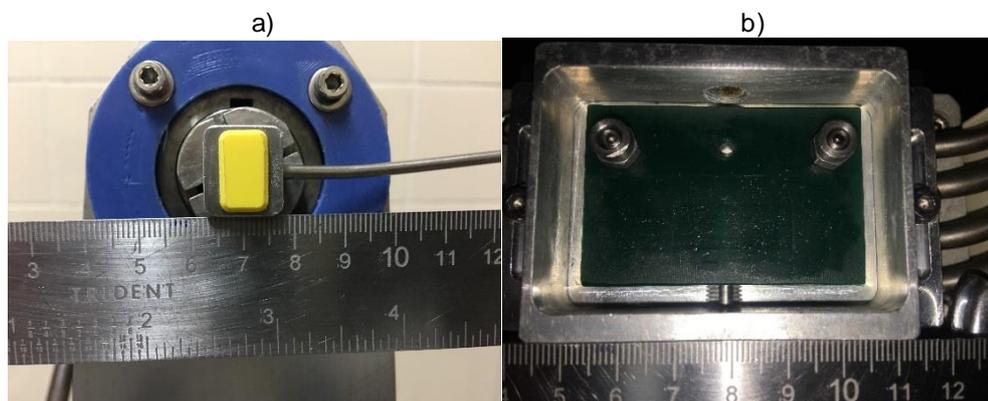


Figura 45 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório a 54 mm/s, em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N. Fonte: Autor.

A partir da Figura 46, com uma velocidade de ensaio de 72 mm/s, o aspecto superficial da amostra de PP passa a indicar um elevado desgaste da amostra de PP.

Neste ensaio v72 (1) houve a necessidade de interrupção aos 126 m de distância deslizada, ao invés dos 540 m pré-estabelecidos, devido a grande perda de massa de PP.

Desde o início deste ensaio houve a formação destes debris grosseiros, conforme observados na Figura 46a. Também foi perceptível, ao término do ensaio, um grande veio de PP aderido à própria superfície de PP. Indicando a fusão superficial devido ao alcance de uma temperatura de contato suficiente para causar fusão do PP.

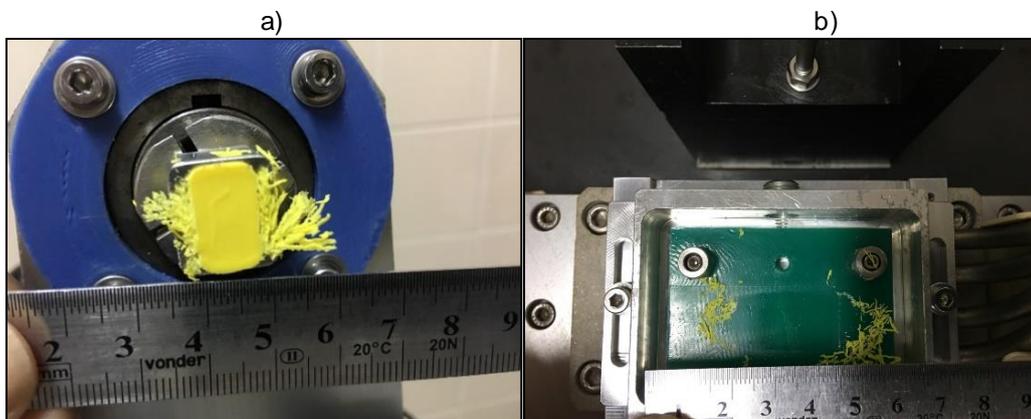


Figura 46 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório com velocidade de 72 mm/s (1), em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N. Fonte: Autor.

Foi perceptível o forte efeito do aumento da velocidade no desgaste, principalmente na superfície do material de menor temperatura de fusão (BUSHAN, 1980; TEVRUZ 1999; BENEBDALLAH, 2003), que é o PP, estimada em 160 °C (WYPYCH,2016).

Quanto à superfície do PU, o aspecto macroscópico não aparentou qualquer desgaste; exceto pelo reflexo da trilha de desgaste contra a luz, e debris de PU posicionados nos contornos da trilha de desgaste.

No segundo ensaio a 72 mm/s, houve o mesmo aspecto final de desgaste causado no primeiro ensaio com velocidade de 72 mm/s. Conforme pode ser observado na Figura 46. Porém, no início deste ensaio houve um período maior de desgaste moderado antes do início do desgaste severo. Esta transição de regime de desgaste durante o ensaio permitiu que o ensaio fosse realizado até o final da distância prevista para este ensaio, de 540 m .

O aspecto da amostra de PU não demonstrou haver uma profundidade de desgaste perceptível. Apenas foi notória a região de desgaste devido aos debris de PU posicionados nos contornos da trilha de desgaste, e pequena adesão de PP.

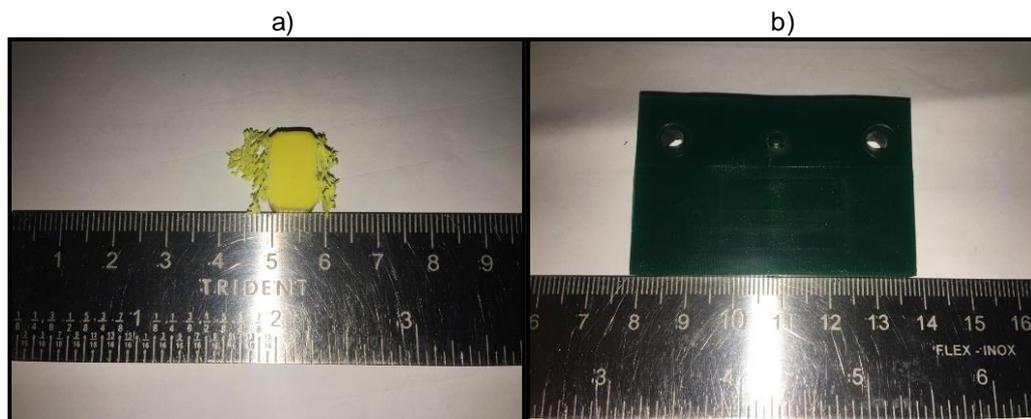


Figura 47 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório com velocidade de 72 mm/s (2), em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N. Fonte: Autor.

Na Figura 48a se observa que houve fusão superficial do PP e a formação de um relevo em zig-zag na região central da superfície do PP.

Um pequeno desgaste do PU foi percebido, pela observação de debris de coloração mais clara, porém em pouquíssima quantidade em relação ao gerado pelo PP.

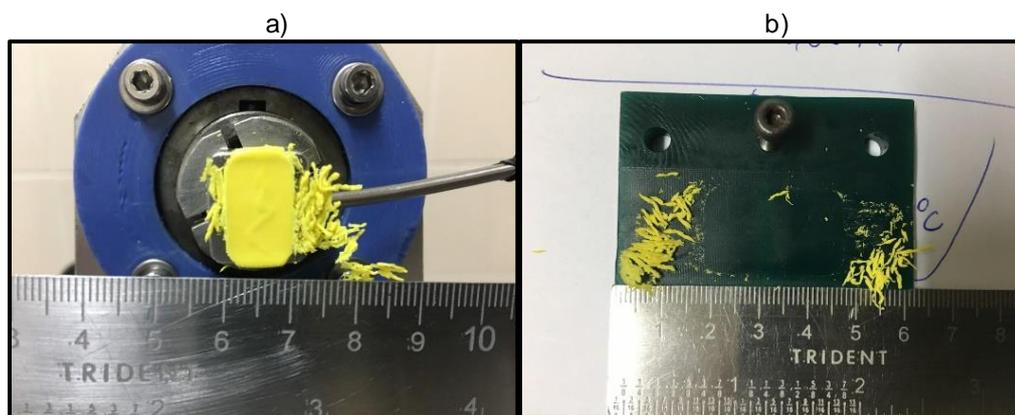


Figura 48 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU após o ensaio exploratório com velocidade de 108 mm/s (1), em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N. Fonte: Autor.

Na Figura 49b se nota a formação de debris de cor esbranquiçada, causados pelo desgaste do PU. Porém muito discretos em relação ao desgaste do PP.

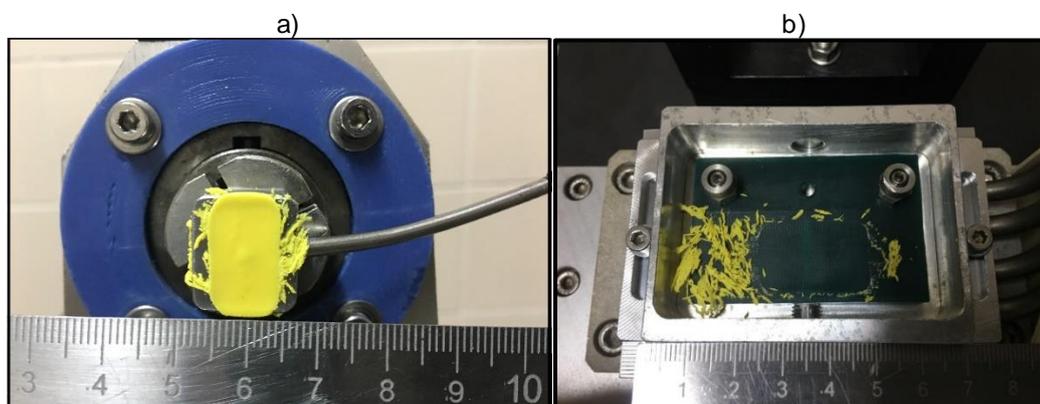


Figura 49 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU no ensaio exploratório com velocidade de 108 mm/s (2), em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N. Fonte: Autor.

A superfície do PP apresentou fusão superficial na repetição do ensaio a 108 mm/s. E devido ao altíssimo desgaste foi possível observar a marca do sensor de PU no centro da amostra, além das ondulações de debris fundidos na superfície.

O amolecimento da superfície de PP ocasionou um forte achatamento da amostra, fazendo com que as laterais superiores e inferiores da amostra amolecem e fossem aos poucos acomodadas ao redor do porta amostra do PP, em ambos os ensaios a 108 mm/s. A Figura 50 apresenta o aspecto lateral e das bordas das amostras de PP após os ensaios.



Figura 50 – Aspecto superficial das amostras de PP após os ensaios exploratórios com velocidade de 108 mm/s, em ambiente sem lubrificação (SL) com carga de 230 N. Fonte: Autor.

Na Figura 50 é possível observar que o amolecimento e conseqüente aumento da viscosidade devido ao aumento da temperatura do ensaio causou o escoamento das bordas da amostra de PP ao redor do seu porta amostra.

4.2.2 Ensaio exploratório em ambientes lubrificadas

Os ensaios exploratório em ambientes lubrificadas não apresentaram variação de regime de desgaste com a variação da carga e da distância deslizada, sendo todos moderados

As condições de ensaio e as taxas de desgaste medidas estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultado dos ensaios exploratórios em ambiente aquoso. Fonte: Autor.

Ambiente	Carga (N)	Material	Velocidade (mm/s)	Taxa de desgaste (Q x 10 ⁻³ mm ³ /m)	Condição PV (W/m ²)	Distância deslizada (m)
Lubrificado com água destilada (LAD)	230	PP	72	7,1	184	540
			72	9,8	184	810
	690		72	0,3	552	540
	230	PU	72	-8,1	184	540
			72	2,3	184	810
			72	-9,5	552	540
Lubrificado com água do mar sintética (LAMS)	230	PP	72	-4,9	184	540
			72	1,0	184	810
	690		72	-0,1	552	540
	230	PU	72	0,1	184	540
			72	-0,8	184	810
			72	-3,8	552	540

Os gráficos com a medição da taxa de desgaste de acordo com a distância deslizada e a carga aplicada estão representadas nas Figuras 51 e 52.

As taxas de desgaste medidas para o PP e PU foram todas de ordem de grandeza de 10⁻³ ou inferior. E em ambos os materiais foram obtidos valores positivos e negativos, indicando, possivelmente, que a taxa de desgaste estava na mesma ordem de grandeza da variação de massa das amostras de controle.

Devido à baixíssima perda de massa medida, não foi possível estabelecer comparações entre as taxas de desgaste em ambiente lubrificado com água destilada (LAD) a esquerda do gráfico, e ambiente lubrificado com água do mar sintética (LAMS), a direita do gráfico, com a variação da distância deslizada e a carga aplicada. A Figura 51 apresenta a taxa de desgaste das amostras de PP em cada condição de ensaio.

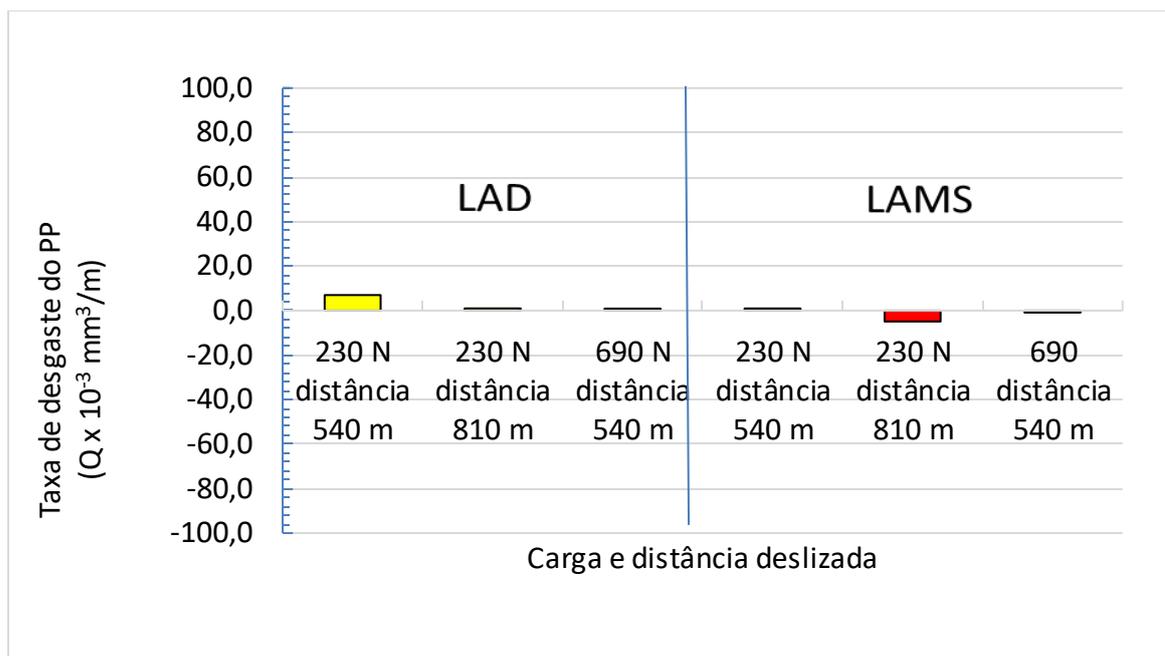


Figura 51 – Taxa de desgaste do PP nos ensaios exploratórios em ambiente lubrificado com água destilada (LAD) e lubrificado com água do mar sintética (LAMS) na velocidade de 72 mm/s, cargas de 230 e 690 N e distâncias deslizadas de 540 e 810 m. Fonte: Autor.

Comparativamente, a ordem de grandeza da variação de massa do PP nos ensaios lubrificados foi maior do que nos ensaios sem lubrificação, pois nos ensaios em ambiente sem lubrificação a variação de massa da amostra de controle foi da ordem de 10^{-4} .

De posse das taxas de desgaste medidas, foi aumentada a distância deslizada, com o intuito de mensurar algum desgaste do PP; visto que as cargas eram fixas, e a velocidade de ensaio não poderia ser superior à 72 mm/s, porém a perda de massa foi ínfima.

Também foi necessário adotar critérios mais rígidos de controle da absorção e perda de água das amostras, para evitar a interferência da água absorvida na medição das taxas de desgaste.

Na Figura 51 se observa que as taxas de desgaste do PU foram muito próximas nos dois ambientes, LAD e LAMS. E novamente estiveram dentro do limite de precisão do método, que foi da ordem de 10^{-3} para o PU.

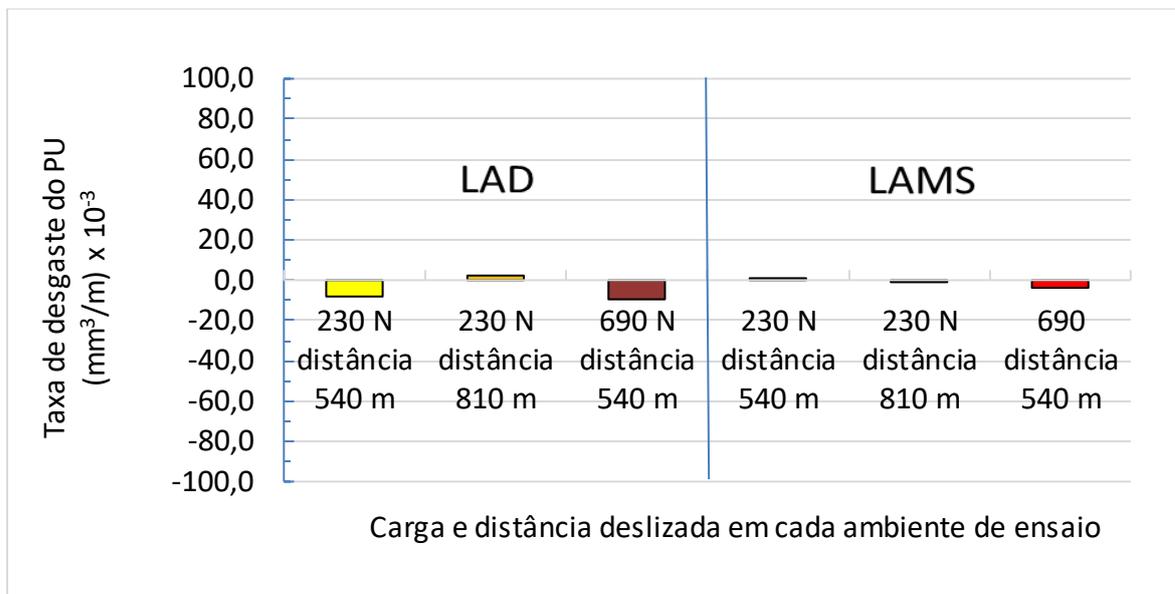


Figura 52 – Taxa de desgaste do PU nos ensaios exploratórios em ambiente lubrificado com água destilada (LAD) e lubrificado com água do mar sintética (LAMS) na velocidade de 72 mm/s, cargas de 230 e 690 N e distâncias deslizadas de 540 e 810 m. Fonte: Autor.

O desgaste do PU foi praticamente imperceptível a nível macroscópico em todos os ensaios.

Nos ensaios com uma carga de 230 N foram notados pequenos e poucos debris de PP, que teve um desgaste tão pequeno, que em sua superfície notou-se apenas a aparência de um leve polimento.

Serão, portanto, apresentadas as imagens do desgaste nos ensaios a 690 N.

Na Figura 53a pode ser observada a formação de debris grosseiros ao lado direito da amostra de PP. Porém, esses debris não se desprenderam do PP, e sua massa não foi contabilizada como perda por desgaste.

Foi notado um leve achatamento da amostra de PP. Essa deformação plástica auxiliou no desgaste e favoreceu a adesão do PP ao PU (RYMUZA, 1986), conforme pode ser observado na coloração amarelada da trilha de desgaste do PU na Figura 52b, que indicou uma acentuada adesão de PP ao PU neste ensaio realizado em ambiente lubrificado com água destilada.

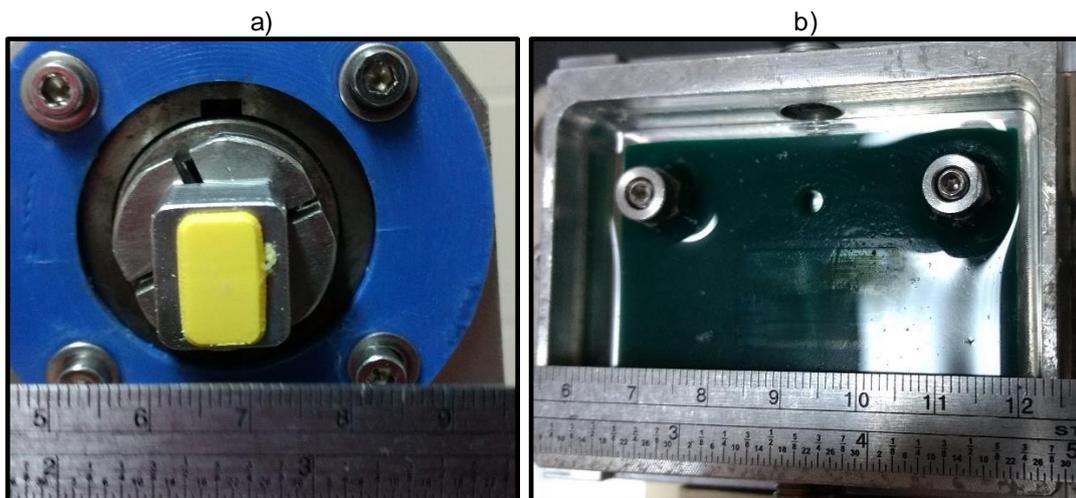


Figura 53 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU no ensaio exploratório com velocidade de 72 mm/s, lubrificado com água destilada (LAD) e carga de 690 N. Fonte: Autor.

Na Figura 54 é apresentado o aspecto superficial das amostras após o ensaio lubrificado com água do mar sintética, com uma carga de 690 N.

Na Figura 54a se nota que o aspecto de desgaste do PP não foi tão acentuado quanto o observado em ambiente LAD. Porém foi possível notar um leve achatamento da amostra e extensão das bordas superiores e inferiores do PP, com um princípio de desgaste favorecido pelo escoamento plástico da amostra de PP.

Na figura 54b foi observado apenas uma leve marca do desgaste do PU, com uma adesão muito menor de PP ao PU que no ensaio em água destilada. Esta adesão foi quase imperceptível a nível macroscópico.

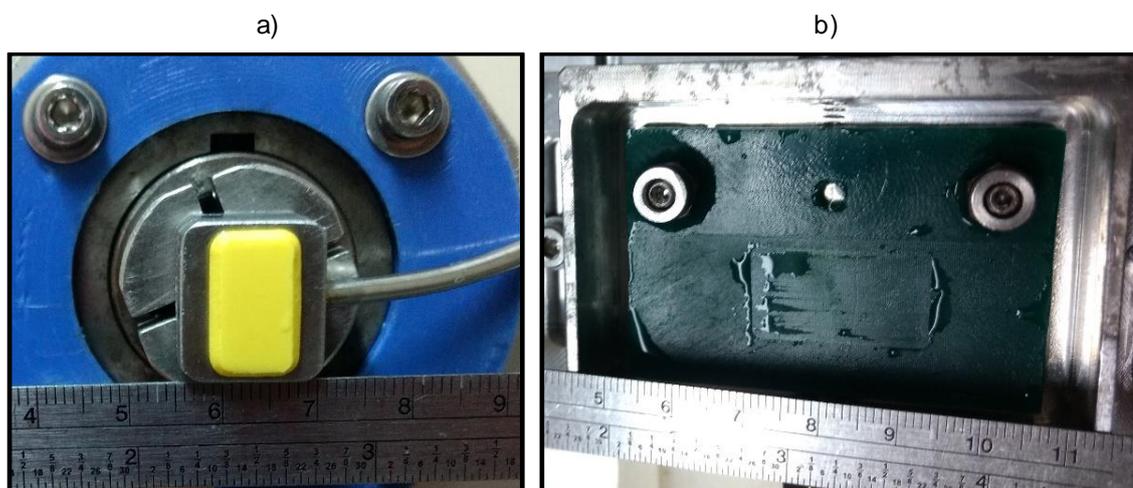


Figura 54 – Aspecto superficial das amostras de a) PP e b) PU no ensaio exploratório com velocidade de 72 mm/s, lubrificado com água do mar sintética (LAMS) e carga de 690 N. Fonte: Autor.

A taxa de desgaste apresentada pelo PP nos ensaios aquosos foi menor porque houve a presença de um líquido de refrigeração no contato deslizante, reduzindo a

temperatura do contato (YAMAMOTO; TAKASHINA, 2002).

Os ensaios exploratórios do par PP-PU permitiram constatar que nos ambientes aquosos há um desgaste muito menor que nos ensaios a seco. O mesmo fenômeno foi observado por Camporez (2018), ao estudar o contato deslizante do tribopar polipropileno-poliâmida 6, que constatou que o polipropileno apresentou desgaste moderado em condições lubrificadas com água do mar e também com água destilada, enquanto em ambiente sem lubrificação o desgaste alcançou ordens de grandezas superiores.

Nos ambientes sem lubrificação, a formação de debris de mesma cor das amostras de PP e o aspecto macroscópico das amostras ensaiadas confirmaram a perda de massa de PP em todos os ensaios. Porém, a distância deslizada não foi suficiente para permitir uma perda de massa satisfatória nos ensaios de menor velocidade.

Nos ambientes lubrificadas com água do mar sintética e água destilada não foi observado um regime de desgaste severo com a máxima velocidade de 72 mm/s. E, independente da carga aplicada, a perda de massa foi muito pequena.

De posse dos resultados dos ensaios exploratórios foi possível determinar todas as condições de realização dos ensaios desta pesquisa. Os quais estão representados na seção 3.3.5 Determinação das condições de ensaio.

4.3 ENSAIOS DE DESGASTE

São apresentados a seguir os resultados dos ensaios, com o cálculo da taxa de desgaste do polipropileno e poliuretano, e as condições PV de cada ensaio.

Tabela 6 - Taxa de desgaste de todas as condições de ensaio. Fonte: Autor.

Ambiente	Material	Carga (N)	Velocidade (mm/s)	Taxa de desgaste (mm ³ /m) x 10 ⁻³	Condição PV (W/m ²)
Lubrificado com água destilada (LAD)	PP	230	18	0,9 ± 0,4	46
			72	0,4 ± 0,1	184
			690	2,8 ± 0,6	552
	PU	230	18	-11,5 ± 14,1	46
			72	-3,4 ± 2,3	184
			690	-18,0 ± 5,8	552
Lubrificado com água do mar sintética (LAMS)	PP	230	18	1,7 ± 0,8	46
			72	0,3 ± 0,1	184
			690	0,7 ± 0,1	552
	PU	230	18	-3,3 ± 3,2	46
			72	1,5 ± 5,4	184
			690	6,3 ± 4,2	552
Sem lubrificação (SL)	PP	230	36	0,5 ± 0,1	92
			54	1,7 ± 0,2	138
			90	1051,4 ± 175,1	230
	PU	230	36	4 ± 5,5	92
			54	18,7 ± 10,8	138
			90	15 ± 34,8	230

Nota: A média e o desvio padrão das taxas de desgaste foi calculado através dos valores obtidos nas três repetições de cada condição.

O resultado dos ensaios permitiu observar que a taxa de desgaste do polipropileno se manteve no regime moderado quando a ordem de grandeza da taxa de desgaste foi igual ou inferior a 10⁻³. Esta taxa de desgaste foi observada em todas as condições de ensaio, exceto na condição sem lubrificação (SL) na velocidade de 90 mm/s, em que se atinge o regime de desgaste severo, aumentando exponencialmente a taxa de desgaste em até 4 ordens de grandeza devido à transição de regime de desgaste causado pela fusão superficial do polipropileno (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981; BEKHET 1999; MYSHKIN *et al.*, 2005; CHANG *et al.*, 2007).

As amostras de poliuretano não apresentaram um desgaste acentuado em nenhuma condição, sendo que na maioria dos ensaios as taxas de desgaste medidas apresentaram uma elevada dispersão de dados, que não permite fazer inferências com confiança, pois a taxa de desgaste esteve dentro da ordem de grandeza da sensibilidade do método.

A Tabela 7 apresenta a temperatura média das amostras de polipropileno e

poliuretano, mensuradas através de sensores inseridos a 1,5 mm da superfície das amostras em cada condição de ensaio.

Tabela 7 – Temperatura média da subsuperfície do polipropileno e poliuretano durante os ensaios, e condição PV em cada ensaio. Fonte: Autor.

Ambiente	Material	Carga (N)	Velocidade (mm/s)	Temperatura medida °C	Condição PV (W/m ²)
Lubrificado com água destilada (LAD)	PP	230	18	24,3 ± 1,4	46
			72	30,2 ± 0,5	184
		690	72	36,0 ± 3,0	552
	PU	230	18	18,2 ± 0,1	46
			72	18,0 ± 0,2	184
		690	72	18,1 ± 0,2	552
Lubrificado com água do mar sintética (LAMS)	PP	230	18	23,1 ± 0,9	46
			72	28,1 ± 0,7	184
		690	72	31,1 ± 2,8	552
	PU	230	18	17,8 ± 0,2	46
			72	18,1 ± 0,2	184
		690	72	18,8 ± 0,7	552
Sem lubrificação (SL)	PP	230	36	35,3 ± 1,0	92
			54	39,5 ± 1,9	138
			90	53,8 ± 1,2	230
	PU	230	36	17,9 ± 0,2	92
			54	18,3 ± 0,1	138
			90	19,1 ± 0,3	230

No início de todos os ensaios a temperatura da sala, e das amostras encontrava-se próxima de 18 °C e a umidade relativa da sala foi padronizada durante os ensaios, com valores de 45 ± 4 %.

A temperatura medida na subsuperfície das amostras de polipropileno apresentou um crescimento de acordo com a severidade da condição PV em cada uma das condições de ensaios (YAMAGUCHI, 1990).

Ensaio de mesma velocidade, quando comparados àqueles que tiveram as cargas aumentadas, tiveram um aumento da temperatura de contato indicado pelo sensor.

Nos ensaios sem lubrificação foram registradas as maiores temperaturas, devido ao calor gerado no contato. Porém, as temperaturas alcançadas nos ensaios aquosos foram menores, devido a refrigeração causada pelo lubrificante (YAMAMOTO; TAKASHINA, 2002).

Nos ensaios com água destilada foram medidas temperaturas mais elevadas em comparação com os ensaios lubrificados com água do mar sintética em cada uma das

condições.

Já a temperatura medida na subsuperfície das amostras de poliuretano não apresentou uma variação significativa em nenhuma das condições, conforme pode ser observado na Tabela 7. Este fenômeno possivelmente ocorreu não só devido a baixa difusividade térmica do PU (MATWEB, 2018), mas também devido à grande extensão da trilha de desgaste do PU, que desfavoreceu a condução de calor para a subsuperfície. Somado a estes fatores, o termopar metálico inserido na amostra de PU esteve imerso no lubrificante, que agiu como refrigerante não só do PU (HUANG *et al.*, 2019) como também da haste metálica do sensor.

Para melhor compreensão, serão feitas as análises das taxas de desgaste, temperatura de ensaio e mecanismos de desgaste separadamente para cada ambiente de ensaio.

4.3.1 Lubrificado com água destilada (LAD)

4.3.1.1 Taxa de desgaste do PP e PU

A variação da taxa de desgaste de PP em ambiente LAD pode ser observada na Figura 55.

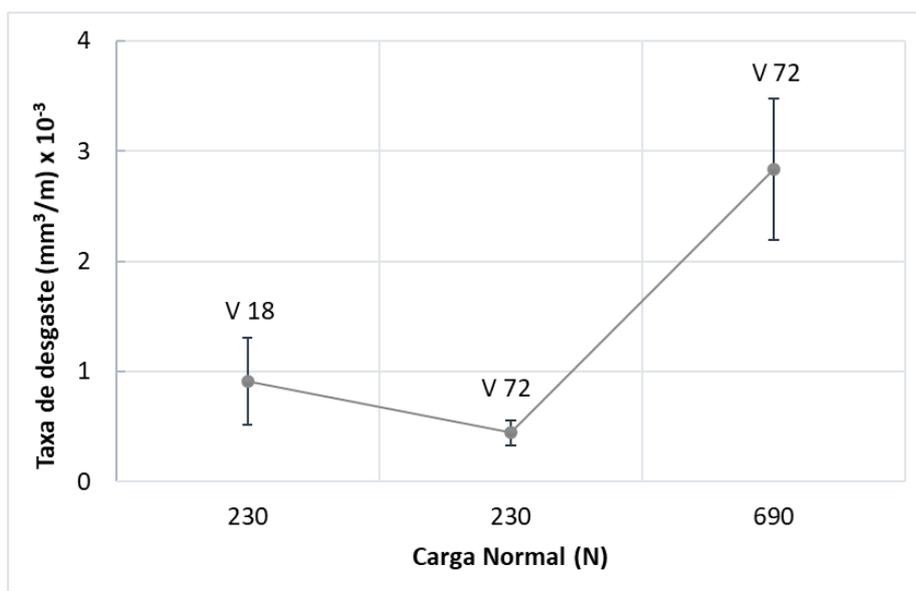


Figura 55 – Taxa de desgaste de PP na condição LAD, alterando a velocidade e a carga de ensaio.
Fonte: Autor.

A Figura 55 apresenta a taxa de desgaste de PP nas 3 condições de ensaio.

É possível observar que na mesma carga de 230 N, houve um decréscimo da taxa de desgaste com o aumento da velocidade de 18 para 72 mm/s. Este resultado contraria o esperado, pois a condição PV aumentou. O motivo deste aumento está possivelmente associado a uma má lubrificação interfacial, causado pela baixíssima velocidade (RABINOWICZ, 1995). Na ausência do filme hidrodinâmico entre as superfícies, as asperezas superficiais estarão mais susceptíveis ao contato entre si. Nos ensaios com velocidade de 72 mm/s, a mudança de carga de 230 para 690 N aumenta a taxa de desgaste de PP. Este aumento é previsto pela equação de Archard, pois o material estará submetido a uma maior solicitação mecânica, potencializando os danos superficiais e subsuperficiais (LANCASTER, 1979). No entanto, este aumento da carga em 3 vezes não alterou a ordem de grandeza do desgaste de PP. Na Figura 56 é mostrado o comportamento da taxa de desgaste do PU em ambiente LAD.

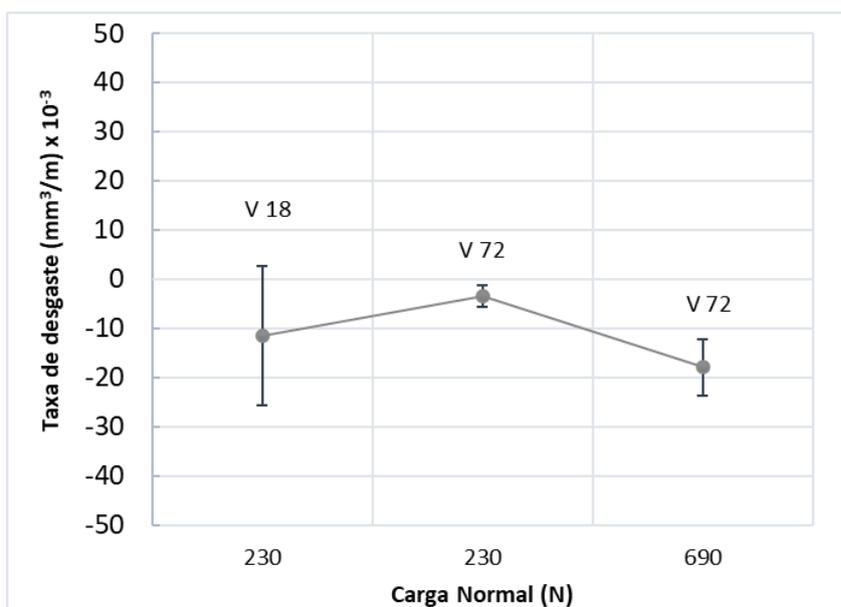


Figura 56 – Taxa de desgaste de PU na condição LAD, alterando a velocidade e a carga de ensaio.
Fonte: Autor.

Foi medida a perda de massa do PU, porém, houve uma elevada dispersão de dados. Foi observado que os valores encontrados estavam, em sua maioria, menores do que os medidos pela amostra de controle. Levando à interpretação de que a perda de massa se encontrava dentro da ordem de grandeza da variação de massa da amostra de controle, de 10^{-3} .

O aspecto microscópico do PU observado através do microscópio ótico, indica, porém, o desgaste do material por microabrasão, como poderá ser observado nas Figuras 63a e 63b.

4.3.1.2 Temperatura na subsuperfície do PP

São apresentadas a seguir as temperaturas medidas pelos sensores localizados na subsuperfície de cada amostra de PP, pois a variação de temperatura do sensor posicionado na subsuperfície do PU não permitiu fazer análises, devido à baixa variação medida, conforme indicado na Tabela 7.

Todos os ensaios tiveram um comportamento caracterizado pelo acréscimo de temperatura até um certo patamar de temperatura média em que as amostras se mantiveram até o término do ensaio.

Após o alcance da temperatura média do ensaio, as variações de temperatura mais acentuadas podem ter sido causadas quando a água na superfície já estava próxima de se secar e a temperatura do contato aumentou, devido ao fluxo insuficiente de lubrificante entre as superfícies, levando ao aquecimento localizado (LITWIN; DYMARSKI, 2016).

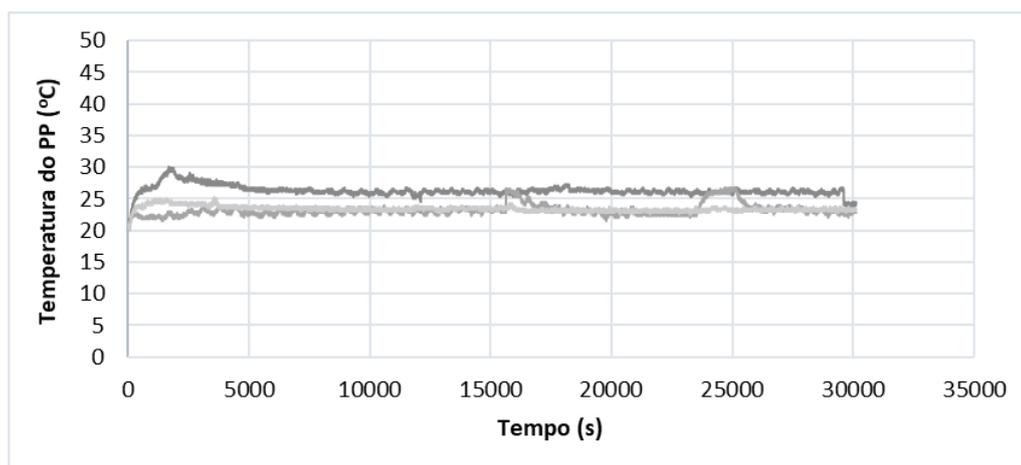


Figura 57 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 18 mm/s em ambiente LAD. Fonte: Autor.

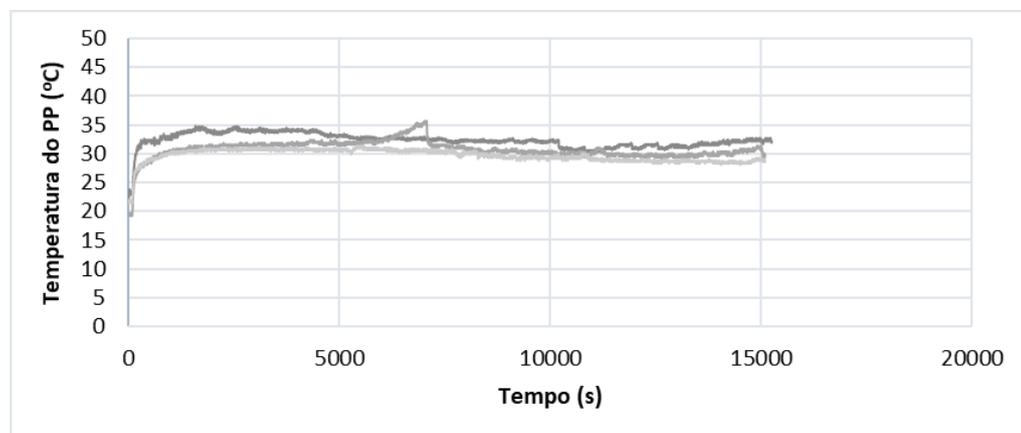


Figura 58 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s em ambiente LAD. Fonte: Autor.

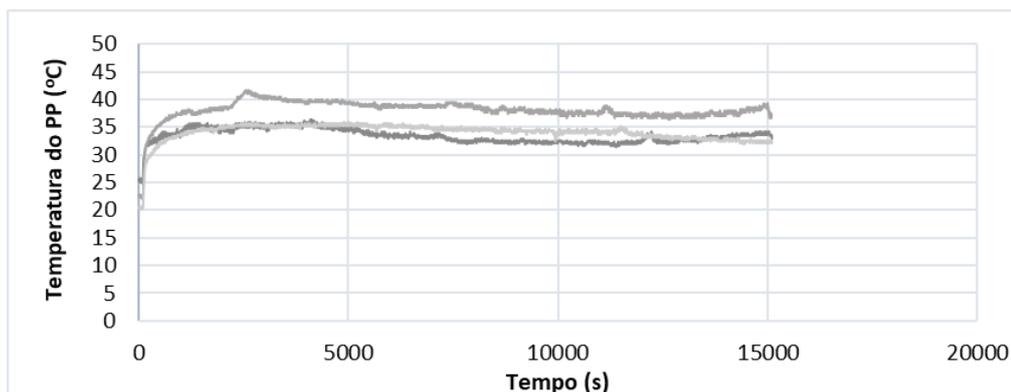


Figura 59 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 690 N e velocidade de 72 mm/s em ambiente LAD. Fonte: Autor.

Realizando a análise comparativa das Figuras 57 e 58 é possível observar que na mesma carga de 230 N houve aumento da temperatura média dos ensaios: A uma velocidade de 18 mm/s a temperatura média dos ensaios foi de 24,3 °C, enquanto a 72 mm/s a temperatura média foi de 30,2 °C.

Também foi possível observar, comparando a Figura 58 com a 59, que o aumento da carga de ensaio elevou a temperatura média de 30,2 para 36 °C. Uma variação de temperatura que corrobora o efeito da condição PV, notada em todos os ensaios, em conformidade com os estudos de Rymuza (2007) .

4.3.1.3 Mecanismos de desgaste do PP e PU

Os micromecanismos de desgaste predominantes encontrados nas amostras de polipropileno foram: abrasão, fadiga superficial (microtrincas) e transferência de filme de PP nos ensaios LAD.

O PU apresentou dois micromecanismos em comum para todas as condições em ambiente LAD: abrasão e fadiga superficial (microtrincas).

Na Figura 60a se observa os riscos de abrasão na mesma direção do deslizamento. Estes riscos são causados por debris de maior dureza que o PP, gerados pelo desgaste do próprio PP.

Durante o deslizamento, a massa perdida de PP sofre compressão, aquecimento e forma aglomerados de estrutura molecular altamente cristalina (MARCUS; ALLEN, 1994). Essas partículas adquirem maior dureza (HOSSEINI; STOLARSKI, 1992) e podem ficar aderidas à superfície do PU e passar riscando o PP. Também o inverso pode ocorrer, das partículas ficarem aderidas ao PP e passar riscando o PU, pois o

PU, na presença de água sofre uma perda de propriedades mecânicas devido a sua polaridade.

Na Figura 60b, apesar da imagem do microscópio ótico não indicar com muita clareza, nota-se um material de coloração mais clara, indicado pela seta a direita da imagem. É possível se tratar de um filme de PP formando uma grande placa sobre a superfície do PP.

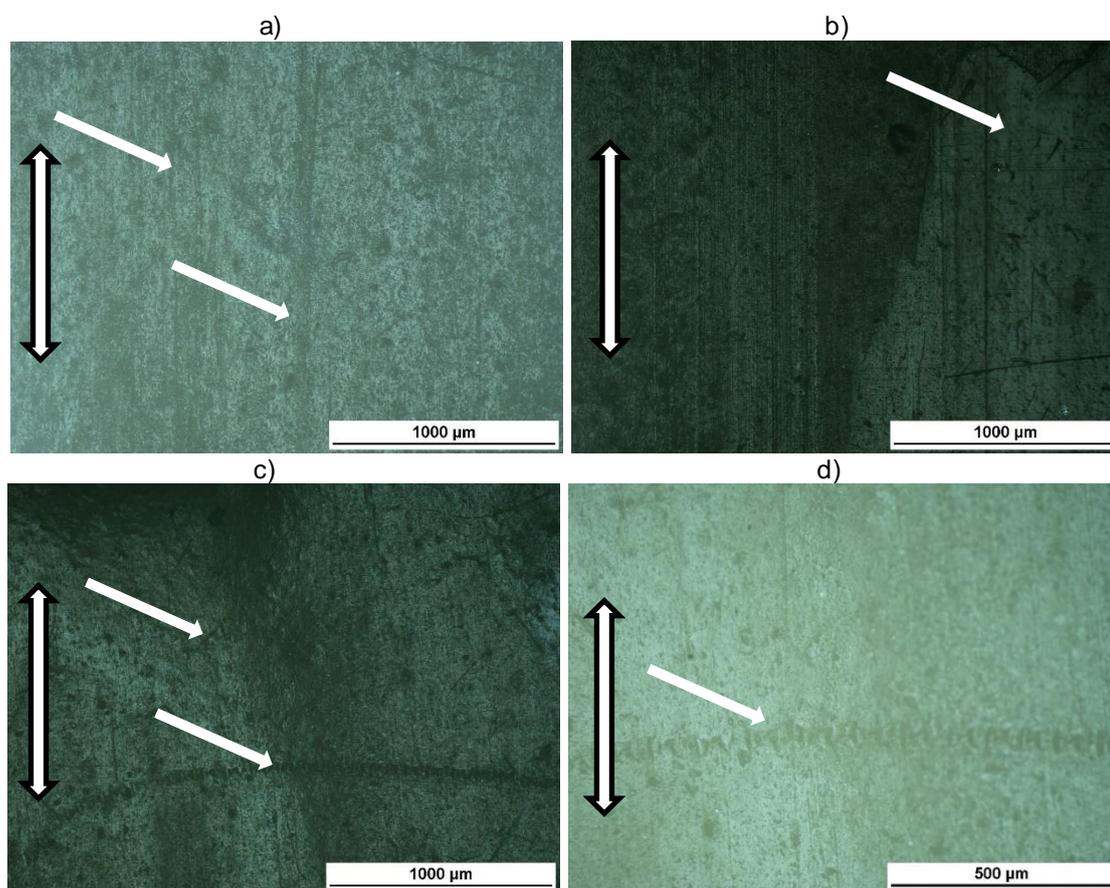


Figura 60 – Mecanismos de desgaste de PP em ambiente LAD, (a) Riscos de abrasão, (b) Transferência de filme, (c) e (d) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta vertical indica a direção do deslizamento. Setas em branco sem bordas indica os micromecanismos.

As deformações produzidas em processos abrasivos causam o mecanismo de desgaste por fadiga e posteriormente surgem as trincas de fadiga. O cisalhamento dessas junções causa o subsequente desprendimento deste material e a transferência de polímero ocorre para a contraface (MYSHKIN *et al.*, 2005).

Camporez (2018) observou que amostras de polipropileno (PP) deslizando contra poliamida 6 (PA6) em ambientes com água destilada e água do mar sintética apresentaram fadiga superficial (microtrinca) e transferência de filme. Os micromecanismos de fadiga e transferência de filme também foram reportados por Liu *et al.*, (2004), ao estudarem os termoplásticos polipropileno (PP) e polietileno de peso

molecular ultra alto (UHMWPE) deslizando contra aço em ambiente sem lubrificação. É possível observar o mecanismo de fadiga indicado pelas setas nas Figuras 60c e 60d.

Além dos mecanismos citados, no ensaio em água destilada na velocidade de 72 mm/s e carga de 690 N foi observado amolecimento superficial de PP.

Na Figura 61a, apesar da imagem do microscópio ótico não indicar com clareza a textura superficial, se observam linhas que se repetem no sentido transversal ao deslizamento. Com a repetição contínua de esforços, filmes de PP se desprendem e podem se aderir ao contracorpo e na superfície do PU. No contracorpo de PU, as linhas transversais ao sentido do deslizamento também podem ser vistas na camada de PP aderido, indicado pela seta ao centro da Figura 61b

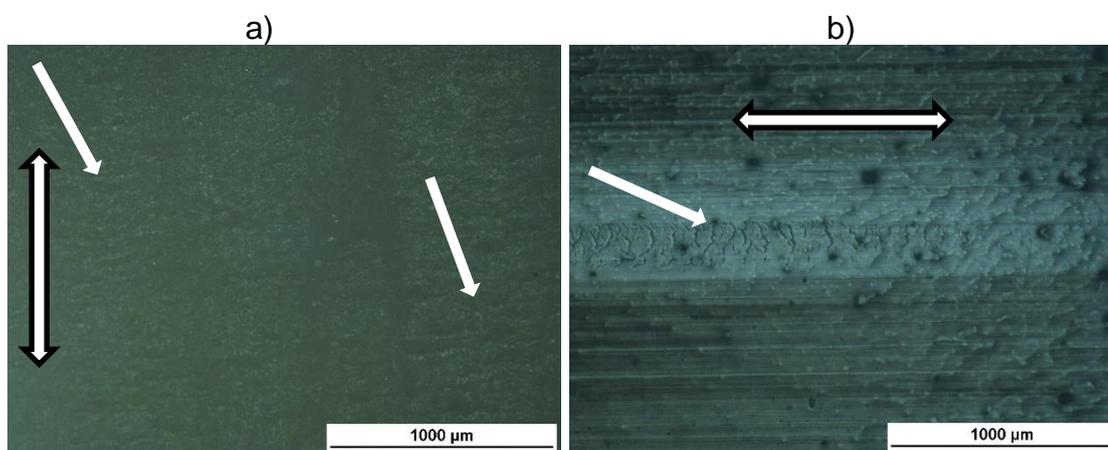


Figura 61 – Mecanismo de desgaste de PP em ambiente LAD, com uma carga de 690 N e velocidade de 72 mm/s, (a) Formação de ondas de Schallamach e (b) Aspecto de onda no filme transferido ao contracorpo de PU. Fonte: Autor. Nota: As setas verticais e horizontais indicam a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.

Este aspecto de ondas, observados na Figura 61a e 61b, chamadas de ondas de SCHALLAMACH, ocorrem devido a reorganização parcial da microestrutura do polímero semicristalino (BRISCOE *et al.*, 1996, SCHALLAMACH, 1971).

As Figuras 62a e 62b apresentam a formação de ondas de Schallamach no filme de PP transferido por adesão ao contracorpo de PU.

Na Figura 62b é apresentada uma ampliação desta região, em que se nota a formação de ondas. Esta formação foi observada apenas nesta condição de ensaio, e somente em água destilada.

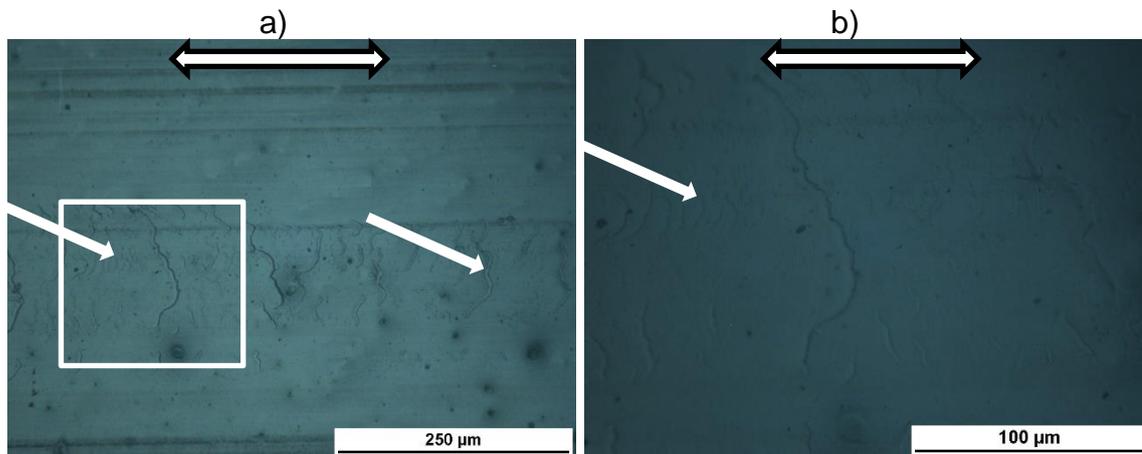


Figura 62 – Mecanismo de desgaste de PU em ambiente LAD, com uma carga de 690 N e velocidade de 72 mm/s, (a) Aspecto de onda no filme transferido ao contracorpo de PU e b) imagem ampliada. .

Fonte: Autor. Nota: A seta horizontal indica a direção do deslizamento. Setas em branco sem bordas indica os micromecanismos.

Há um consenso entre diversos autores que este fenômeno está relacionado ao mecanismo de fadiga (BRISCOE, 1981; BARTENEV; LAVRENTEV, 1981).

A superfície do poliuretano indicou os mecanismos de desgaste de PU por abrasão e fadiga superficial (microtrinca).

Devido à presença da água destilada, as moléculas de água afastam as cadeias do PU e diminuem a interação entre as mesmas, atuando como plastificante (MCKEEN, 2012; REIMSCHUESSEL, 1978). Possivelmente por este motivo também se observa o mecanismo de abrasão na superfície do PU, apesar de possuir uma maior dureza que o PP.

Na Figura 63 são representados os mecanismos de desgaste presentes na superfície do PU.

Nas Figuras 63a e 63b estão representadas as regiões de fronteira entre a região não desgastada do PU e a região da trilha de desgaste.

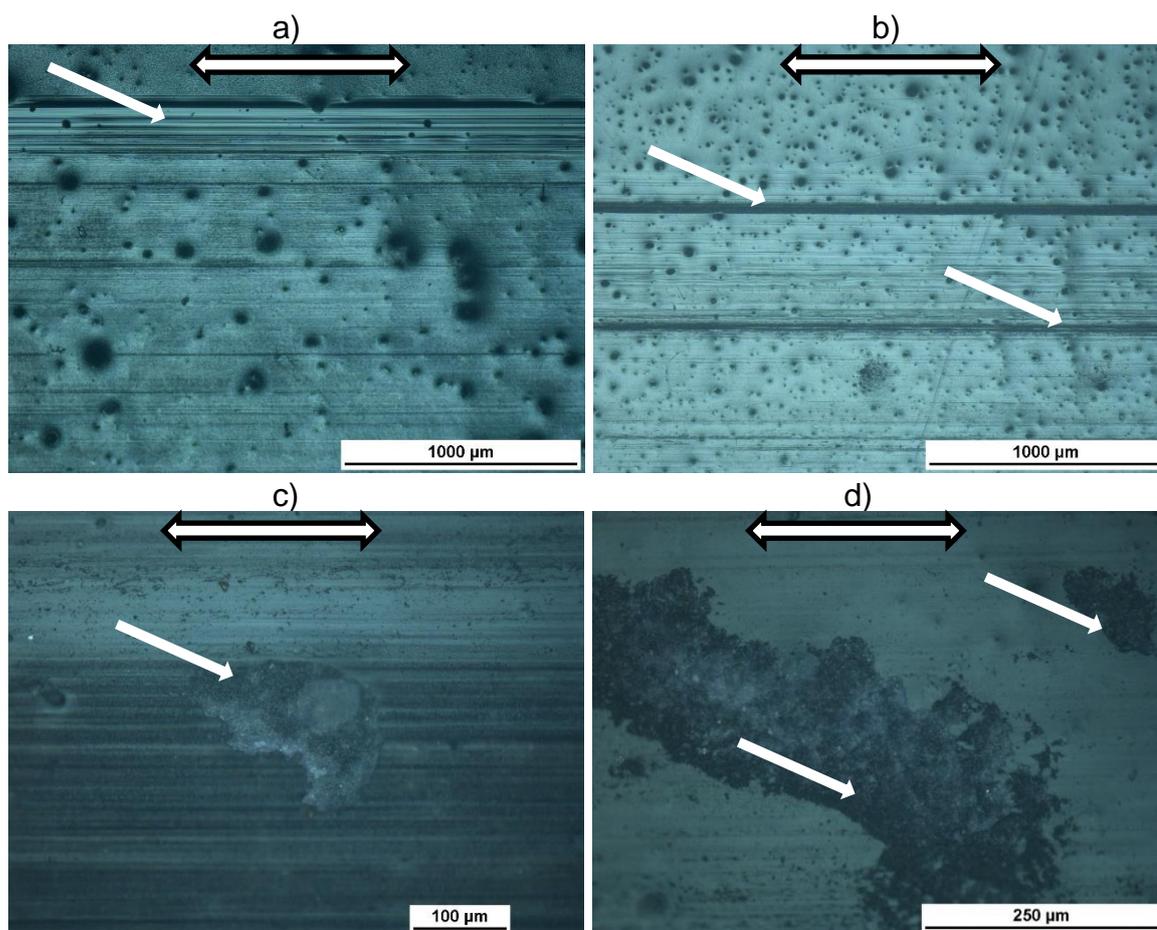


Figura 63 – Mecanismos de desgaste de PU em ambiente LAD, (a) e b) Riscos de abrasão, (c) e (d) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta horizontal indica a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.

Em toda a trilha de desgaste foram observados os riscos de abrasão no PU e deposição de filme de PP.

O filme depositado tem suas moléculas orientadas na direção de deslizamento, e a formação do filme possivelmente reduz do atrito do contato (BAHADUR, 2000). Provavelmente este foi o fator causador da redução da taxa de desgaste subsequente. Porém, somente as informações obtidas das superfícies de desgaste não permite inferir com profundidade o comportamento do atrito durante os ensaios.

Na Figura 63c e 63d as setas indicam as regiões em que se observou fadiga superficial e o subsequente desprendimento de material, possivelmente associado a corrosão triboquímica do PU. Porém as partículas de desgaste não foram visíveis a nível macroscópico, não apenas pela pequena quantidade de debris, mas também pelo tamanho reduzido, devido às características moleculares do PU, que é um copolímero em bloco com estrutura reticulada, cujos blocos se desprendem gradualmente

(BROSTOW *et al.*, 2010; XIAO; SUE, 2019).

É importante ressaltar que o tamanho das partículas de desgaste do polipropileno é maior em comparação com as formadas pelo poliuretano. O desprendimento de partículas maiores é explicado pela estrutura molecular linear do polipropileno, que é formada somente por ligações carbono-hidrogênio. Ligações que são mais fáceis de serem quebradas do que quando se tem algum radical OH, CN ou NH.

Os poliuretanos elastoméricos apresentam satisfatória resistência ao desgaste devido a presença dos grupos isocianatos (-N=C=O) e hidroxila (-OH) (BASAVARAJ *et al.*, 2013; BERMÚDEZ *et al.*, 2000; VILAR, 2005) e dos blocos rígidos formados pelas ligações uretânicas, de caráter polar, cujas fases estão distribuídas em uma matriz flexível de caráter apolar, do polioli. Quanto mais alto o nível de reticulações desses polímeros, maior a resistência ao desgaste observada (BECK; TRUSS, 1998).

4.3.2 Lubrificado com água do mar sintética (LAMS)

4.3.2.1 Taxa de desgaste do PP e PU

A variação da taxa de desgaste de PP pode ser observada na Figura 64.

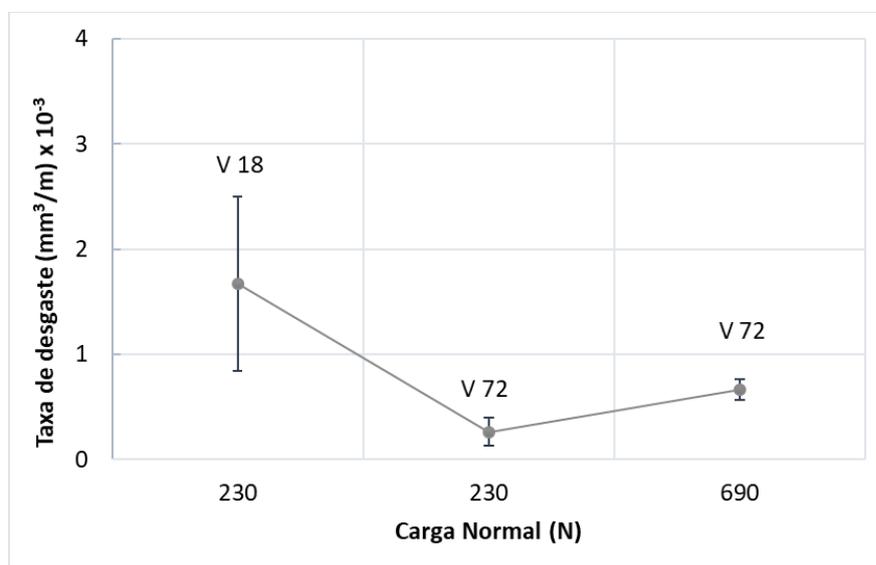


Figura 64 – Taxa de desgaste de PP na condição LAMS, alterando a velocidade e a carga de ensaio. Fonte: Autor.

Na Figura 64 é possível observar que, na mesma carga de 230 N, houve um decréscimo da taxa de desgaste com a mudança de velocidade de ensaio de 18 para 72 mm/s. A taxa de desgaste na velocidade de 18 mm/s foi maior do que a taxa em

36 mm/s. Este fenômeno está associado à baixíssima velocidade de ensaio que causa má lubrificação interfacial (RYMUZA, 2007).

Nos ensaios com velocidade de 72 mm/s, a mudança de carga de 230 para 690 N aumentou sensivelmente a taxa de desgaste de PP.

Este pequeno acréscimo de desgaste em comparação ao observado no ensaio LAD ocorreu possivelmente porque o polipropileno é mais resistente neste ambiente de maior polaridade, do que no anterior, de caráter polar menos acentuado.

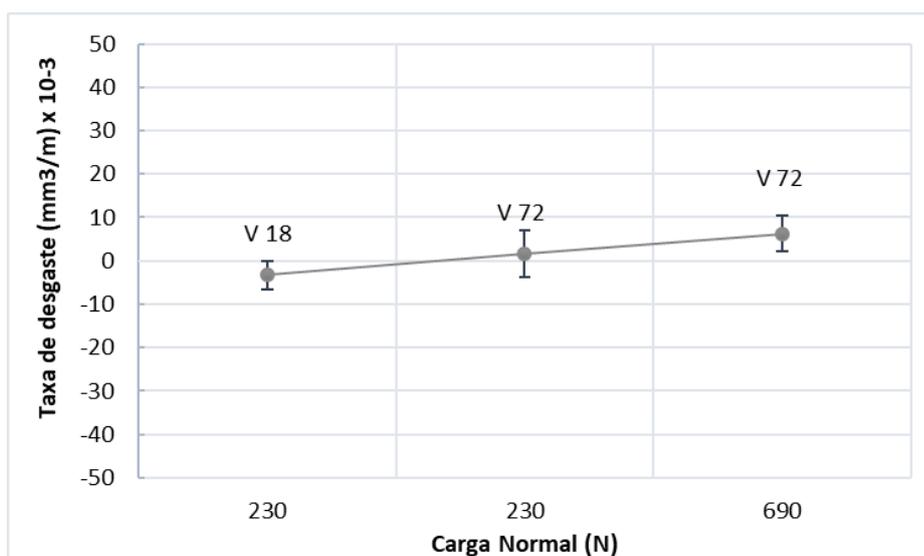


Figura 65 – Taxa de desgaste de PU na condição LAMS, alterando a velocidade e a carga de ensaio. Fonte: Autor.

A observação da variação da taxa de desgaste de PU da Figura 64 indica que apesar da dispersão dos dados e da baixíssima taxa observada, houve valores médios maiores que os apresentados pelo PU na condição LAD, em que a maioria dos valores apresentados foram de taxa de desgaste negativas.

Estes valores podem indicar que houve um desgaste mais expressivo do PU, devido a maior polaridade do ambiente LAMS, que interagiu de forma mais intensa com o PU. Isso se deve à polaridade molecular do PU, que na presença de água do mar sintética tem as suas propriedades mecânicas reduzidas.

4.3.2.2 Temperatura na subsuperfície do PP

As temperaturas medidas pelos sensores do PP em cada ensaio são apresentadas a seguir, nas Figuras 66 a 68.

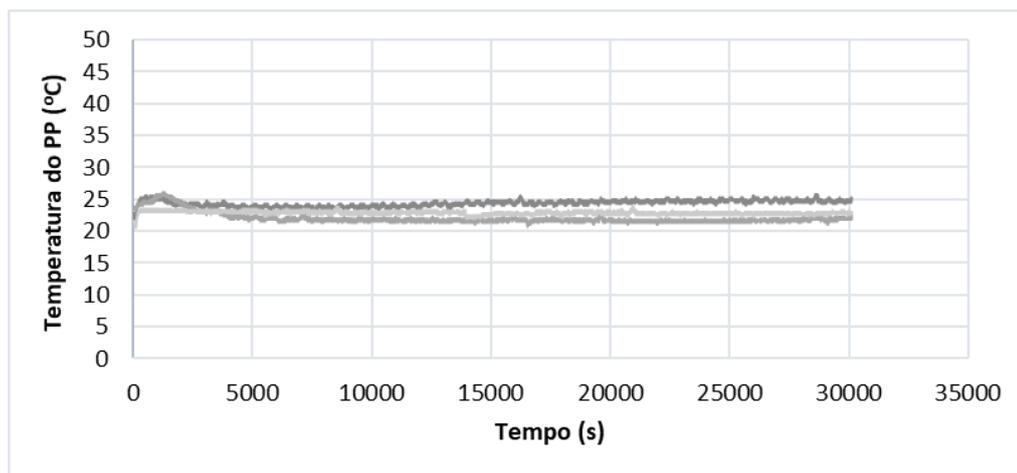


Figura 66 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 18 mm/s em ambiente LAMS. Fonte: Autor.

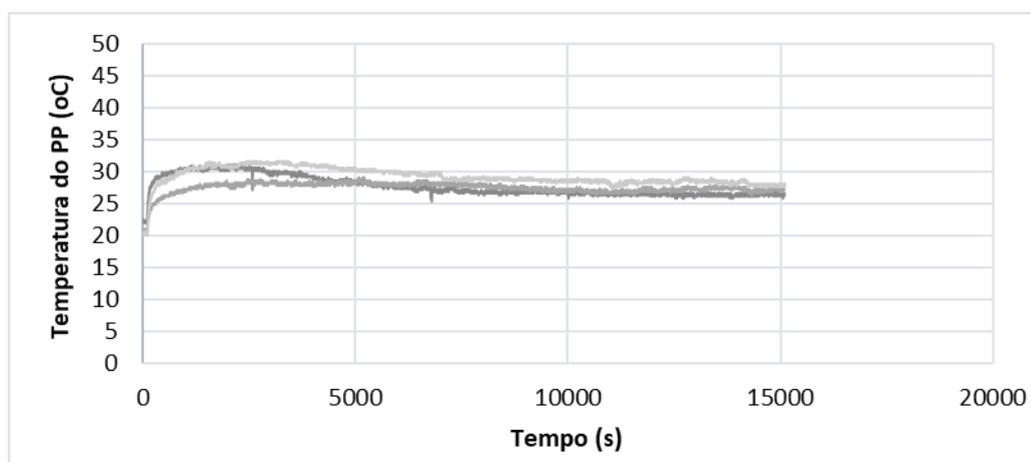


Figura 67 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s em ambiente LAMS. Fonte: Autor.

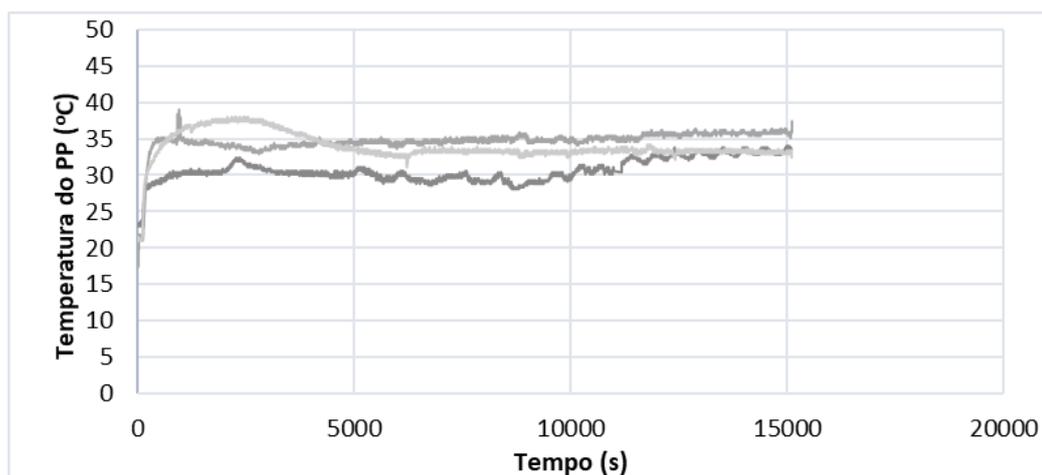


Figura 68 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 690 N e velocidade de 72 mm/s em ambiente LAMS. Fonte: Autor.

Nas Figuras 66 e 67 pode-se observar que na mesma carga de 230 N houve aumento da temperatura média dos ensaios com o aumento da velocidade. A uma velocidade

de 18 mm/s a temperatura média dos ensaios foi de 23,1 °C, enquanto a 72 mm/s a temperatura média foi de 28,1 °C.

Também foi possível observar, comparando a Figura 67 a 68, que o aumento da carga de ensaio elevou a temperatura média, de 28,1 para 31,1 °C.

O aumento de temperatura novamente seguiu a condição PV em ambos os ambientes aquosos. Porém, todas as temperaturas médias dos ensaios em ambiente LAMS foram menores que aquelas observadas em ambiente LAD. Possivelmente devido à melhor condutividade térmica da água destilada.

4.3.2.3 Mecanismos de desgaste do PP e PU

Os micromecanismos de desgaste predominantes encontrados nas amostras de polipropileno foram: abrasão, fadiga superficial (microtrincas) e transferência de filme de PP. Porém, devido a se atingir menores temperaturas durante o ensaio, não foi observado a formação de ondas na superfície de PP, como encontradas na mesma condição de ensaio realizado em ambiente LAD.

O PU apresentou dois micromecanismos para as condições LAMS: abrasão e fadiga superficial (microtrincas).

Na Figura 69 se observa os micromecanismos de desgaste do PP em ambiente LAMS. Na Figura 69a é possível notar os mecanismos de desgaste por abrasão na mesma direção do deslizamento. Na Figura 69b os pequenos pontos mais escuros são relativos ao desgaste por fadiga, indicados pelas setas.

Já na Figura 69c é possível observar a adesão do PP, que se despreendeu devido ao processo de fadiga, e aderiu à superfície de PU.

O fenômeno de transferência de filme, observado na Figura 69c ocorreu a partir do polímero de menor energia coesiva para o de maior energia coesiva, conforme previsto na literatura, mesmo em ambientes lubrificadas (JAIN; BAHADUR 1978, MYSHKIN *et al.*, 2005).

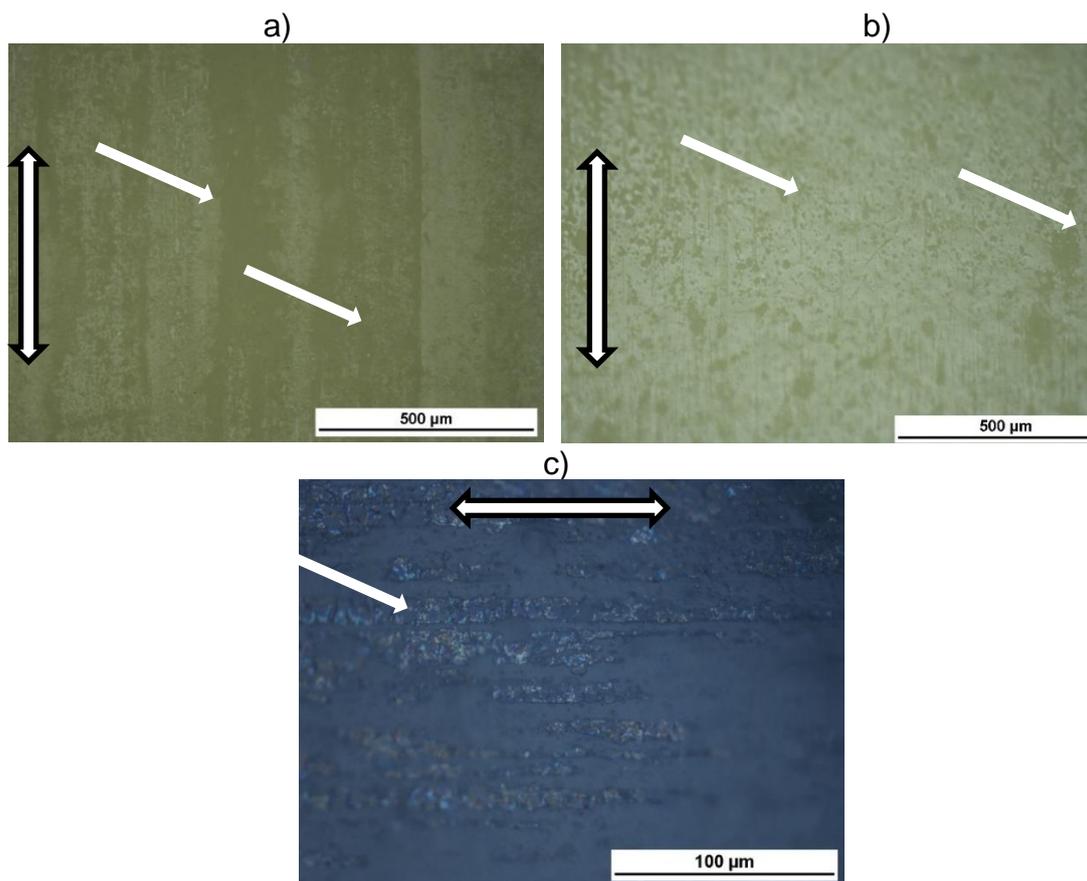


Figura 69 – Mecanismos de desgaste de PP em ambiente LAMS. (a) Riscos de abrasão, (b) Fadiga superficial (microtrincas) e c) Adesão de PP no contracorpo de PU. Fonte: Autor. Nota: As setas horizontais e verticais indicam a direção do deslizamento. Setas em branco sem bordas indica os micromecanismos.

A taxa de desgaste de PP nos ensaios LAMS na condição PV mais elevada (velocidade de 72 mm/s e carga de 690 N) foi inferior à observada no ensaio LAD de mesma condição PV. É possível que o desgaste no ensaio LAMS tenha sido menor por não haver atingido uma temperatura suficiente para causar o amolecimento superficial (BROSTOW *et al.*, 2010).

Na Figura 70a se observa os riscos de abrasão superficial do PU e na Figura 70b se observa o desgaste por fadiga superficial, indicados pelas setas, também pode ter havido desgaste triboquímico no PU após o desprendimento e exposição das camadas subsuperficiais ao ambiente. Foi possível observar diversos pontos de desgaste por fadiga na superfície do PU, possivelmente mais pontos do que os observados na superfície do PU em ambiente LAD.

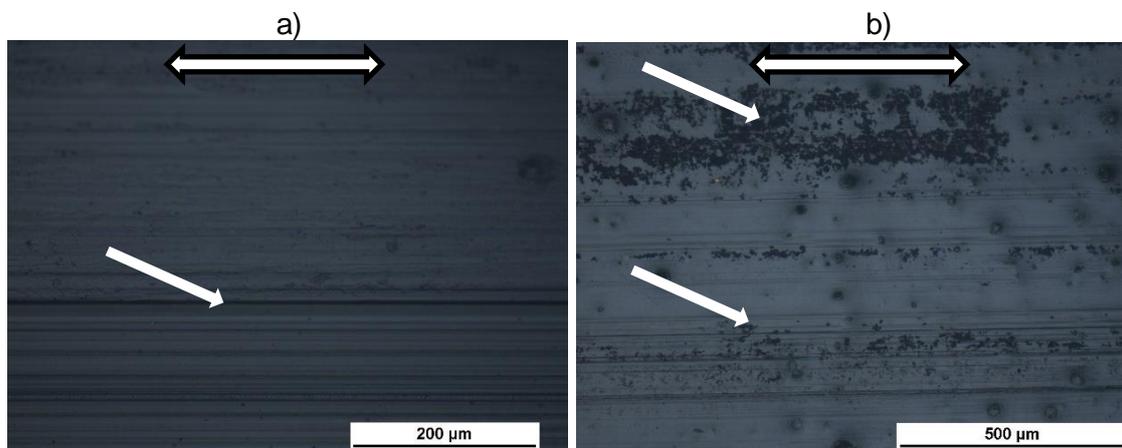


Figura 70 – Mecanismos de desgaste de PU em ambiente LAMS. (a) Riscos de abrasão e (b) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta horizontal indica a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.

Os mecanismos de abrasão e fadiga foram mais expressivos nas maiores cargas e velocidades, ou seja, a maior condição PV dos ensaios conduz a uma temperatura mais elevada, que leva a uma diminuição gradual no módulo de elasticidade e resistência ao cisalhamento na superfície do contato de ambos os polímeros (WARD, 1971), acentuando a taxa de desgaste. Esta afirmação se aplica aos ensaios aquosos, exceto o ensaio de menor velocidade – 18 mm/s, em que a lubrificação ineficaz foi a possível causadora do desgaste mais acentuado, em contraponto aos demais.

4.3.3 Sem lubrificação (SL)

4.3.3.1 Taxa de desgaste do PP e PU

A taxa de desgaste do PP nos ensaios sem lubrificação é apresentada abaixo, nas Figuras 71 e 72.

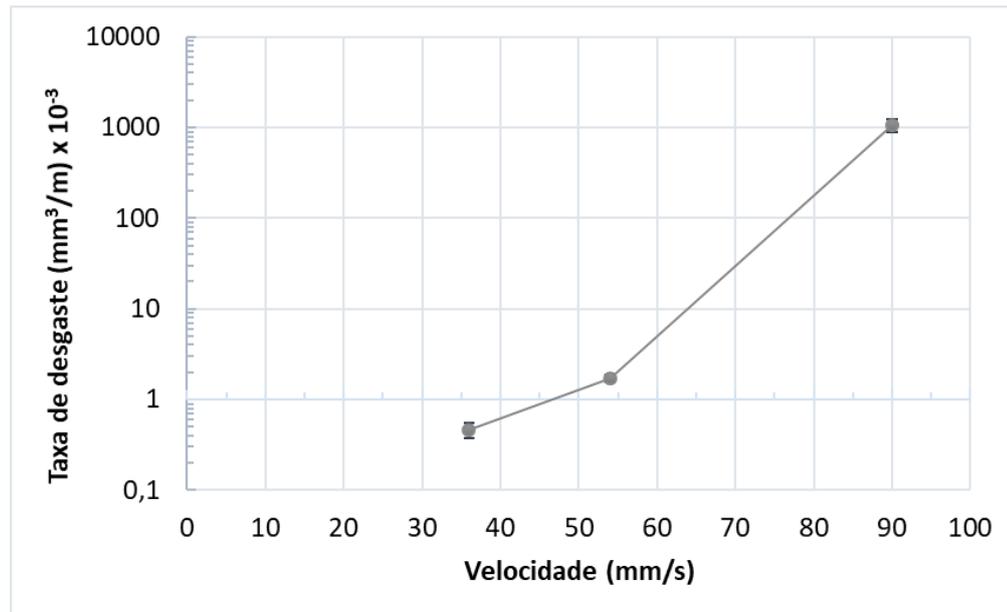


Figura 71 – Taxa de desgaste de PP na condição SL em função da velocidade de ensaio, em uma carga de ensaio constante de 230 N. Fonte: Autor.

A taxa de desgaste média de PP na velocidade de 36 mm/s foi a menor entre todos os ensaios SL. Nesta condição PV, na temperatura alcançada não foi observado o amolecimento superficial, tampouco houve efeito deletério de plastificação causada pelo ambiente aquoso (CZICHOS, 1983; RYMUZA, 1986).

Na velocidade de 54 mm/s, as temperaturas alcançadas são possivelmente o fator mais deletério para o aumento na taxa de desgaste (ZHANG *et al.*, 2008, UNAL; MIMAROGLU, 2003).

Apesar de ainda não se atingir o regime de desgaste severo, houve o amolecimento e um princípio de desgaste por fusão superficial de PP nesta velocidade, mesmo em regime moderado. Esta taxa de desgaste pode permanecer no regime moderado ou, caso haja um aporte térmico suficiente, ela pode se tornar severa. Visto que o comportamento viscoelástico dos polímeros varia com o tempo de contato (GOLDMAN, 1994; BROSTOW *et al.*, 2010).

Na realização dos ensaios com velocidade de 90 mm/s foi observada uma acentuada geração de debris, e rapidamente ocorreu o desgaste severo do PP.

A velocidade é uma variável importante no desgaste por deslizamento, pois influencia diretamente no calor gerado no contato e, quanto maior a velocidade, maior a concentração de calor na trilha de desgaste. Uma vez atingido uma temperatura de fusão do polímero de menor temperatura de fusão o desgaste é elevado, alcançando o regime de desgaste severo (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981).

Na Figura 72 se observa os valores da taxa de desgaste medidas, e o desvio padrão dos ensaios.

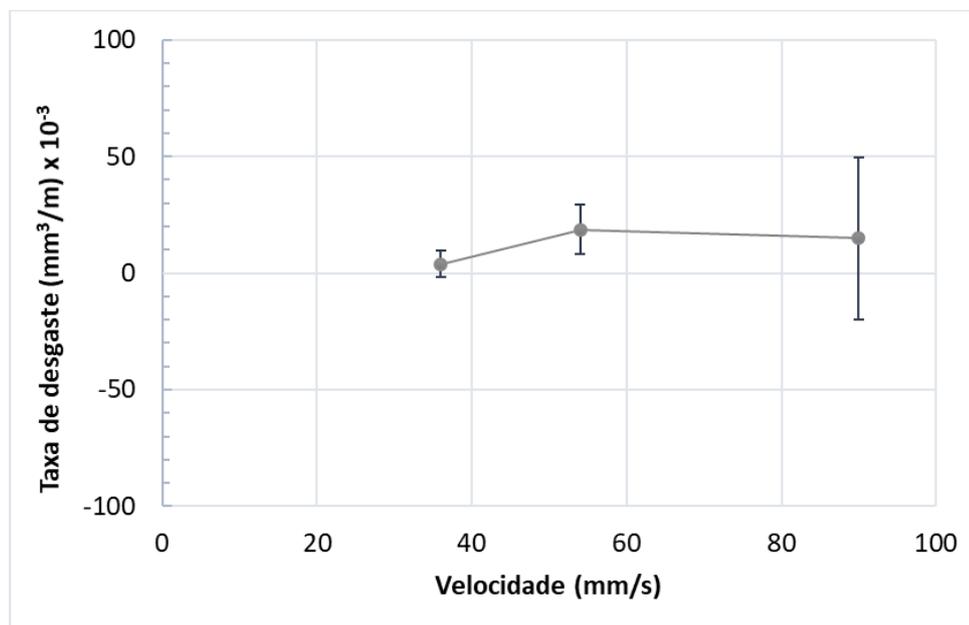


Figura 72 – Taxa de desgaste de PU na condição SL em função da velocidade de ensaio, em uma carga de ensaio constante de 230 N. Fonte: Autor.

A elevada dispersão de dados impossibilita uma análise mais aprofundada da taxa de desgaste dos ensaios. Porém a temperatura medida, e o aspecto microscópico das amostras permite fazer inferências do desgaste do PU na condição SL.

4.3.3.2 Temperatura na subsuperfície do PP

Na Figura 73 a 75 se observa a temperatura alcançada no ensaio SL em diferentes velocidades.

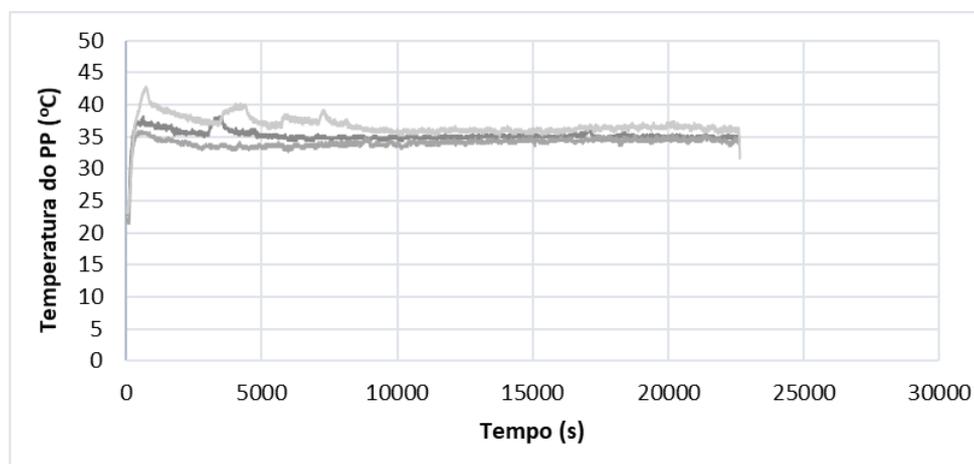


Figura 73 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 36 mm/s em ambiente SL. Fonte: Autor.

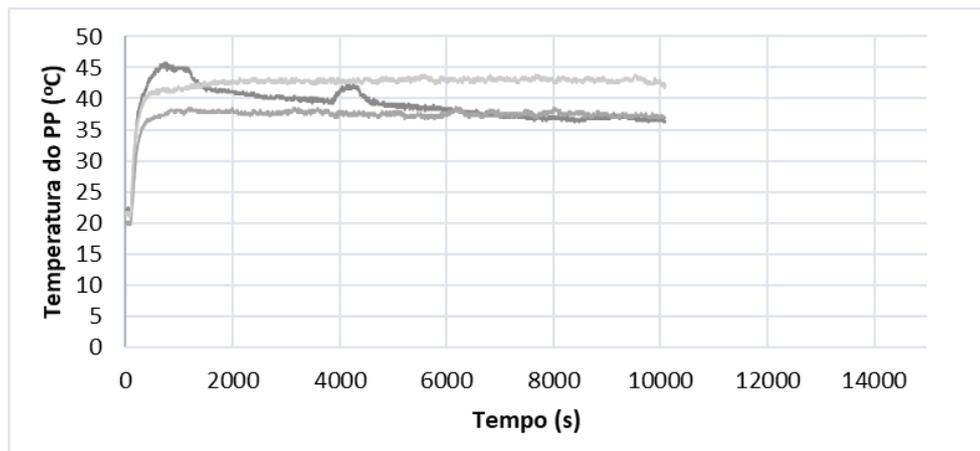


Figura 74 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 54 mm/s em ambiente SL. Fonte: Autor.

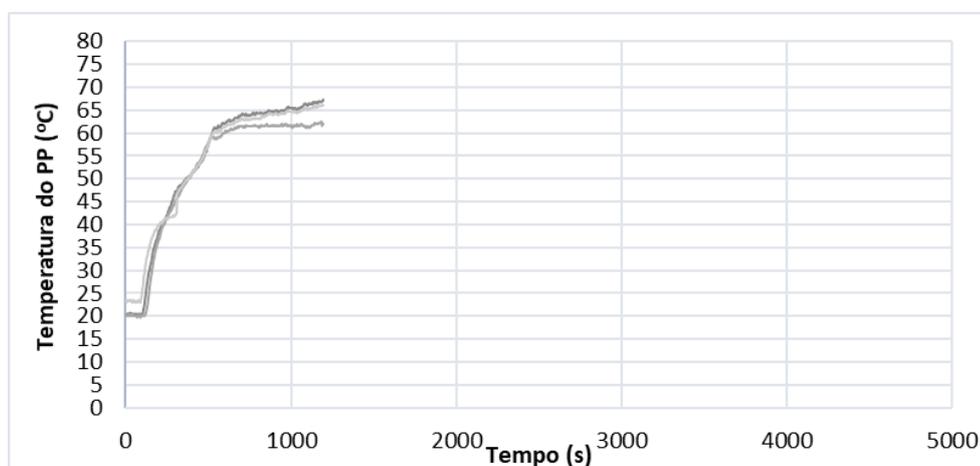


Figura 75 – Temperatura das amostras de PP em função do tempo de ensaio para carga de 230 N e velocidade de 90 mm/s em ambiente SL. Fonte: Autor.

As temperaturas medidas nos ensaios em ambiente sem lubrificação (SL) possivelmente foram mais próximas das temperaturas do contato, pois nestes ensaios não houve a interferência da troca de calor da água na haste metálica do termopar, e na própria porção volumétrica do próprio PP.

Foi observado que nos ensaios sem lubrificação, a temperatura do ensaio e a taxa de desgaste apresentou uma correlação com o aumento da condição PV. A velocidade de ensaio teve uma interferência direta na temperatura e na severidade do ensaio (TEVRUX, 1999; BENEBDALLAH, 2003).

As temperaturas alcançadas pelos ensaios, mostradas nas Figuras 72 e 73 alcançaram um determinado patamar e se estabilizaram após um certo período. Porém, nos ensaios realizados a 90 mm/s, se observa que em algumas repetições, a temperatura continuou a aumentar até o final do ensaio.

Um possível razão desse fenômeno é a elevada perda volumétrica de material devido

ao desgaste, que causou aproximação do sensor da superfície de contato, permitindo o aumento da medição da temperatura.

De acordo com Yamaguchi (1990), o alcance da condição PV limite faz com que a temperatura continue a aumentar, pois representa a condição em que a temperatura no contato não se estabilizará e o material atingirá temperaturas elevadíssimas até a fusão ou degradação térmica.

4.3.3.3 Mecanismos de desgaste do PP e PU

Os micromecanismos de desgaste observados nas amostras de PP a 36 mm/s foram: abrasão, fadiga superficial (microtrincas) e transferência de filme. Da Silva (2003), ao ensaiar os termoplásticos polioximetileno (POM) e polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) deslizando contra aço inoxidável e alumina em ambiente sem lubrificação, também observou estes três mecanismos de desgaste.

Na velocidade de 54 mm/s foi observado o desgaste por fusão e transferência de filme, e apenas desgaste por fusão na velocidade de 90 mm/s.

O PU apresentou microtrincas de fadiga apenas na velocidade de 36 e 54 mm/s, e abrasão nas velocidades de 54 e 90 mm/s.

Na Figura 76a se observa um pequeno desgaste devido a abrasão e à fadiga superficial. Porém, não foi observado amolecimento superficial do PP.

As Figura 76b é referente ao ensaio na velocidade de 54 mm/s. O aspecto superficial do PP, semelhante a lava vulcânica endurecida, é devido ao amolecimento e possivelmente o início da fusão superficial do polímero (MARCUS; ALLEN 1994).

Finas camadas do polímero podem se desprender da superfície do PP, e devido às forças adesivas do contracorpo prendem à contraface (BROSTOW *et al.*, 2010), conforme observado na Figura 76c com a imagem da superfície do PU.

Na Figura 76d se observa a superfície do PP com o aspecto de fusão superficial.

A baixa condutividade térmica dos materiais provocou o aumento da concentração de calor e rapidamente se atingiu a temperatura de fusão do PP. A velocidade máxima para um sistema composto apenas por polímeros é muito inferior que para um par metal-polímero.

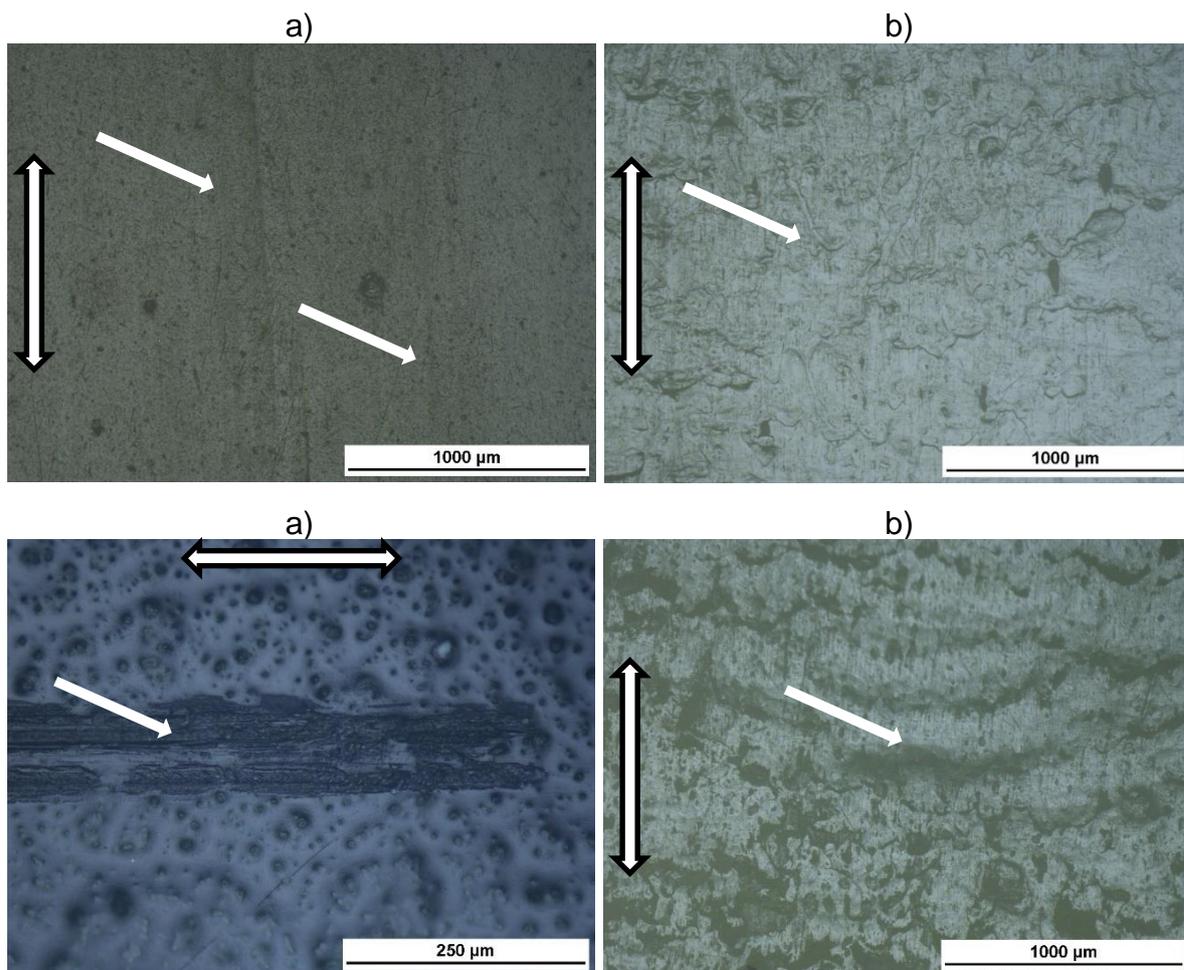


Figura 76 – Mecanismos de desgaste de PP em ambiente SL. (a) Riscos de abrasão e fadiga superficial (microtrincas), b) desgaste por fusão na velocidade de 54mm/s, c) transferência de filme para o PU e d) desgaste por fusão na velocidade de 90mm/s. Fonte: Autor. Nota: As setas verticais e horizontais indicam a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.

Quando um polímero é deslizado contra um material metálico a concentração de calor é menor, pois os metais são bons condutores de calor, o que pode permitir uma maior velocidade de ensaio. Porém, quando o tribossistema é de pares poliméricos, o ponto de fusão do material é alcançado precocemente (EVANS; LANCASTER, 1979).

Após a fusão superficial, o deslizamento causará o movimento global de um grande volume de material e seu posterior desprendimento. Por este motivo a taxa de desgaste de PP nesta condição foi quatro ordens de grandeza maior que todas as demais.

Na Figura 77a se observa pequenas marcas de abrasão, a qual foi observada apenas nas velocidades de 36 e 54 mm/s, pois com a fusão superficial do PP, rapidamente houve a perda de propriedades mecânicas, e o material amolecido não foi capaz de causar riscos de abrasão na superfície do PU.

Na Figura 77b apesar da imagem não mostrar com clareza, pode-se observar que o PU apresentou microtrincas de fadiga. Este fenômeno foi observado apenas na velocidade de 36 e 54 mm/s. Quando polímeros são aquecidos ocorre o amolecimento do material, tornando-o mais borrachoso (ZHANG *et al.*, 2008), como este processo ocorreu precocemente no PP, não foi observado desgaste por fadiga ou fusão na superfície do PU.

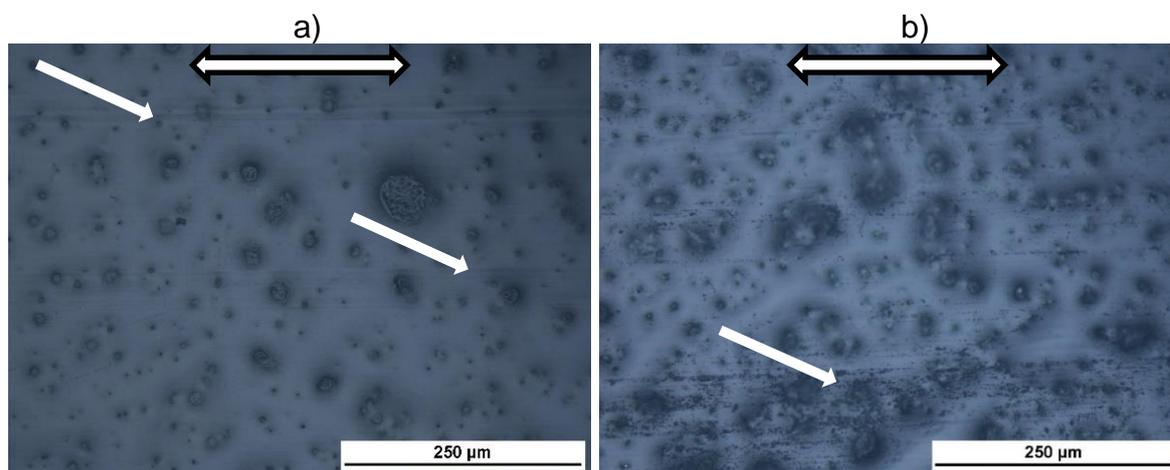


Figura 77 – Mecanismos de desgaste de PU em ambiente SL. (a) Riscos de abrasão e b) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta horizontal indica a direção do deslizamento. Seta em branco sem bordas indica os micromecanismos.

Após a análise das imagens, foram encontrados os seguintes mecanismos de desgaste das amostras ensaiadas: abrasão, desgaste por fusão, fadiga superficial e transferência de filme.

Os resultados foram organizados na Tabela 8.

Tabela 8 – Tabela dos mecanismos de desgaste encontrados. Fonte: Autor.

Ambiente	Material	Carga (N)	Velocidade (mm/s)	Micromecanismos de desgaste			
				Abrasão	Desgaste por fusão	Fadiga superficial (microtrincas)	Transferência de filme
Lubrificado com água destilada (LAD)	PP	230	18	X		X	X
			72	X		X	X
		690	72*	X		X	X
	PU	230	18	X		X	
			72	X		X	
		690	72	X		X	
Lubrificado com água do mar sintética (LAMS)	PP	230	18	X		X	X
			72	X		X	X
		690	72	X		X	X
	PU	230	18	X		X	
			72	X		X	
		690	72	X		X	
Sem lubrificação (SL)	PP	230	36	X		X	X
			54		X	X	X
			90		X		
	PU	230	36	X		X	
			54	X		X	
			90	X			

Nota: No ambiente LAD, em uma carga de 690 N e uma velocidade de 72 mm/s houve a formação de ondas de desgaste, também chamadas de ondas de Schallamach.

O desgaste das amostras de PP foi mensurável em todas as condições de ensaio. Porém, o desgaste observado nas amostras de PU foi extremamente pequeno. A ponto de ser imperceptível a nível macroscópico na maioria dos ensaios.

5 CONCLUSÕES

A configuração pino-plano desenvolvida e a metodologia utilizada apresentou um resultado satisfatório para a medida da perda de massa para o polipropileno. Para o poliuretano houve elevada dispersão de dados, o que não permitiu verificar diferenças entre as taxas de desgaste comparando-se o mesmo ambiente.

A taxa de desgaste do PP variou entre $(0,3 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ e $(1051,4 \pm 175,1) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ para a condição lubrificada com água do mar sintética (carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s) e a condição sem lubrificação (carga de 230 N e velocidade de 90 mm/s), respectivamente.

A taxa de desgaste do PP foi mais alta em uma condição PV mais elevada nos ambientes SL.

As taxas de desgaste nos ensaios em ambientes aquosos não apresentaram uma correlação satisfatória com a condição PV, sendo que a maior taxa de desgaste do PP foi na condição de menor velocidade devido a lubrificação ineficaz causada pela baixíssima velocidade e perdas de propriedades mecânicas do PP devido ao efeito da plastificação em saturação.

Na condição LAD e LAMS a média de desgaste do polipropileno a uma velocidade de 18 mm/s foi maior que na velocidade de 72 mm/s.

Nas condições LAD e LAMS a média de desgaste do polipropileno a uma velocidade de 18 mm/s foi maior que na velocidade de 36 mm/s na condição SL, com a mesma carga normal aplicada, ou seja, uma condição PV menor causou mais desgaste quando as amostras estavam em ambiente aquoso. Este fenômeno ocorreu possivelmente devido a ação deletéria do ambiente aquoso no PP, somada a uma lubrificação ineficaz em baixíssima velocidade.

Para a condição de ensaio LAD, em uma das condições houve um mecanismo de desgaste diferente dos demais. Este mecanismo de formação de ondas de Schallamach ocorreu na velocidade de 72 mm/s e carga de 690 N. Esta condição causou o amolecimento superficial do PP, e um elevado desgaste da amostra de PP. Neste ensaio ocorreu a maior formação de PP aderido à superfície de PU.

Para a condição SL houve um regime de desgaste severo desde o início do ensaio, indicando o alcance da condição PV limite. Em uma velocidade de 90 mm/s e carga de 230 N. Este desgaste severo está associado a temperatura alcançada durante o contato deslizante.

O PP apresentou os micomecanismos de fadiga superficial e transferência de filme em todas as condições dos ambientes aquosos. A transferência de filme só não ocorreu no ensaio em ambiente SL a uma velocidade de 90 mm/s. Foi observado fusão superficial do polipropileno na condição SL, nas velocidades de 54 e 90 mm/s. Na condição LAD e SL, o poliuretano apresentou os seguintes mecanismos de desgaste: abrasão e fadiga superficial.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de uma metodologia que permita analisar com confiança o desgaste do contracorpo de poliuretano.

Obter uma medição de temperatura de forma mais precisa, que se aproxime ao máximo da temperatura instantânea do ensaio.

7 REFERÊNCIAS

- ALTSTÄDT, V.; JACOBS, O.; JASKULKA, R.; SANDLER, J.K.W; SHAFFER, M.S.P, WERNER P. and WINDLE A.H. **Tribological behaviour of carbone-nanofibre-reinforced poly(ether ketone)**. *Wear* 257, v. 9-10, p. 1006-1014, 2004.
- ASTM D1141-98. **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**. ASTM International. West Conshohocken, 1998.
- ASTM D570-98. **Standard Test Method for Water Absorption of Plastics**. ASTM International. West Conshohocken, 2010.
- BAHADUR, S. **The development of transfer layers and their role in polymer tribology**. *Wear*, v. 245, n.1, p. 92-99, 2000.
- BARTENEV, G. M.; LAVRENTEV, V. V. **Friction and wear of polymer**, 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 1981, p. 319.
- BENEBDALLAH, H. **Friction and wear of blended polyoxymethylene sliding against coated steel plates**. *Wear*, v.254, p. 1239–1246, 2003.
- BLANCHET, T.A.; KENNEDY, F.E. **The development of transfer films in ultra-high molecular weight polyethylene/stainless steel oscillatory sliding**. *Tribol. Trans.*, v. 32, n. 3. p. 371-379, 1989.
- BEKHET, N.E., **Tribological behaviour of drawn polypropylene**. *Wear*, v. 236, p. 55-61, 1999.
- BEST, B. et al. The formation of Schallamach Waves. *Wear*, v. 65, p. 385-396, 1981.
- BHUSHAN. B., Stick-slip induced noise generation in -water-lubricated compliant rubber bearings, *J. Lubr. Technol.* v.102, p. 201–210, 1980.
- BLAU, P. J. Embedding wear models into friction models. **Tribology Letters**, v. 34, n. 1, p. 75-79, 2009.
- _____. **Tribosystem Analysis: A Practical Approach to the Diagnosis of Wear Problems**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2016, p. 176.
- BLOW, C.M. "Rubber Tecnology and Manufacture" 2ª Ed., Butterworth Scientific, London, 1996.
- BOWER, D. I. **An Introduction to Polymer Physics**; Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
- BRASKEM. Tecnologia do PVC. São Paulo, 2006. 450p. Disponível em:<
<http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Tecnologia>> .

Acesso em: 12 ago. 2019.

BRISCOE, B. J. Materials aspects of polymer wear. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 24, n. 14, p. 839-844, 1990.

_____. Wear of polymers: an essay on fundamental aspects. **Tribology International**, v. 14, n. 4, p. 231-243, 1981.

_____. Materials aspects of polymer wear. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 24, n. 14, p. 839-844, 1990.

BRISCOE, B. J.; TABOR, D. **Friction and wear of polymers: the role of mechanical properties**. *Polymer International*, v. 10, n. 1, p. 74-78, 1978.

BRISCOE, B. J.; EVANS, P.D.; PELLILLO, E.; SINHA, S. K. Scratching maps for polymers. *Wear*, v. 200, p. 137-147, 1996.

BROSTOW, W.; SIMÕES R. J. *Mater.* v. 27, p. 19, 2005.

BROSTOW, W.; PIETKIEWICZ D. e WISNER S.R. **Polymer tribology in safety medical devices: Retractable syringes**. *Adv. Polym. Technol.* v. 26, n. 1, p. 56-64, 2007.

BROSTOW, W.; KOVAČEVIĆ V.; VRSALJKO D. e WHITWORTH J. **Tribology of polymers and polymer-based composites**. *Journal of Materials Education*, v.32, n. 5-6, p. 273-290, 2010.

BUDINSKI, K.G. **Resistance of particle abrasion of selected plastics**. *Wear*, v. 203 – 204, p. 302-309, 1997.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2006, p. 280.

CHANG, L.; ZHANG, Z.; YE, L.; FRIEDRICH, K. Tribological properties of high temperature resistant polymer composites with fine particles. **Tribology International**, v. 40, p. 1170–1178, 2007.

CZUPRYNSKI B., **Topics on Chemistry and Technology of Polyurethanes**. Casimir The Great. Academy of Bydgoszcz, Bydgoszcz, 2004.

DA SILVA, C. H. **Degradação de UHMWPE e de POM devido à ação tribológica contra aço inoxidável e alumina**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

DINCER, I. **Thermal diffusivities of geometrical objects subject to cooling**. *Applied Energy*, London, v.51, p.111-118, 1995.

DOWSON, D.; CHALLEN J.M.; HOLMES K. and ATKINSON J.R., **The influence of**

counterface roughness on the wear rate of polyethylene. In D. Dowson, M. Godet and C.M. Taylor (eds.), **The wear of non-metallic materials**, Proc. 3rd Leeds-Lyon Symp. on Tribology, MEP, London, p. 99 – 102. 1978.

ERHARD, G. **Sliding friction behaviour of polymer-polymer material combinations.** Wear, v. 84, n. 2, p. 167-181, 1983.

EVANS D.C. **Polymer-fluid interactions in relation to wear**, Paper III, Wear of non-metallic materials. In D. Dowson, M. Godet and C.M. Taylor (eds.), Proc. 3rd Leeds-Lyon Symp. On Tribology, Sept. 1976, MEP, London, p. 47-55, 1978.

FRIEDRICH, K.; SCHLARB, A K. **Tribology of polymeric nanocomposites: friction and wear of bulk materials and coatings.** 2 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, p.808, 2008.

FRIEDRICH, K.; LU, Z e SCHERER R. **Wear and friction of composite materials**, in: A.T. Di Benedetto, L. Nicolais, R. Watanabe (Eds.), Composite Materials, Elsevier, Amsterdam, p. 67–85, 1992.

FRIEDRICH K.; SUE H.J, LIU P e ALMAJID A.A. **Scratch resistance of high performance polymers.** Tribol. Int. v. 44, p. 1032-1046, 2011.

GAO J.T. **Tribochemical effects in formation of polymer transfer film.** Wear, v. 245, p. 100-106. 2000.

GATES, J. D. **Two-body and three-body abrasion: a critical discussion.** Wear, v.139, p.139-146, 1998.

GILTROW J.P. **A relationship between abrasive wear and cohesive energy of materials**, Wear, v.15, p. 71-78, 1970.

GOLDMAN, A.Y. **Prediction of deformation properties of polymeric and composite materials**, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.

GOLDMAN, A. Y. e VENKATASHAN, K.: **Long-Term Creep and Recovery of Polypropylene Impact Copolymer.** Proc. Ann. Tech. Conf. Soc. Plast. Engrs. v. 60, p. 1363, 2002.

HANDBOOK, Ed. CRC Press LLC Vol.2 Cap 22.

HARSHA, A.P. IND. Banaras, **An investigation on low stress abrasive wear characteristics of high performance engineering thermoplastic polymers.** Wear, v.271. p. 942- 951, 2011.

HARSHA, A.P. TEWARI U.S. **Two-body and three-body abrasive wear behaviour of polyaryletherketone composites.** Polym. Test. v.22, p. 403-418. 2003.

- HERRERA M.; MATUSCHEK G e KETTRUP. A.; **Polymer Degradation and stability**; Wear, v. 78, p. 323, 2002.
- HILL, D.J.T.; KILLEEN, M.I.; O'Donnell J.H.; POMERY P.J; ST JOHN D. e WHITTAKER A.K. **Laboratory wear testing of polyurethane elastomers**. Wear v. 208, n. 1–2, p.155-160. 1997.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; Quim. Nova, 18, p. 171, 1995.
- HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**, Hanser Publisher, New York, 1989.
- HOSKINS, T.J.; DEARN K.D; CHEN, Y.K. e KUKUREKA S.N. **The wear of PEEK in rollingsliding contact - simulation of polymer gear applications**. Wear, v. 309, n. 1-2, p. 35-42, 1–2, 2014.
- HU, X. **Tribological behaviour of modified polyacetal against MC nylon without lubrication**. Tribol Lett, vol. 5, p. 313–317,1998.
- HUANG, J.; XINCONG Z.; WANG, J, T. XINWANG, KUANG, F., **Influence of temperature on friction of polymeric materials in water**. Wear, v. 426-427. P 868-876, 2019.
- HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. 2 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, p.412, 2017.
- JIA, B.B., LI, T.S. e LIU, X.J., CONG P.H., **Tribological behaviors of several polymer–polymer sliding combinations under dry friction and oil-lubricated conditions**. Wear, v. 262. n. 11–12, p. 1353-1359, 2007.
- JAIN V.K.; BAHADUR, S. **Material transfer in polymer-polymer sliding**. Wear, v. 46. p. 177, 1978.
- JOST, H.P., **Lubrication (Tribology) – A Reporter of the Present Position and Industry's Needs**, Jost Rep., department of Education and Science, HMSO, London. 1966.
- KALPAKJIAN, S.; SCHMID, S. R. **Manufacturing Engineering and Technology**. Prentice Hall, 4^a Ed., 2001.
- KATO, K. Adachi, K., **Wear Mechanisms**, Modern Tribology. 2001.
- KAWAKAME, M. S; BRESSAN, J. D. **Atrito e desgaste em polímeros**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, 2000. São Pedro-SP, Anais. Ipen, 2000. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC407-017.pdf>>. Acesso em: 9 dez. 2019.

- KIM, H. R.; CHUNG K.; AN J.; JEON, H. e KIM B. **Effect of test parameters on degradation of polyurethane elastomer for accelerated life testing**. *Polym. Test.*, v. 40, p.13-23, 2014.
- KRAGELSKI, I. V et al. **Friction and wear**. Elmsford: Pergamon Press; p. 458, 1982.
- KUMAR, C. R.; Karger–Kocsis, J.; *Eur. Polym.* 2002, p. 38.
- LAGE, L. G. **Poliuretanas: Caracterização, avaliação estrutural e efeito induzido pela radiação gama**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- LANCASTER, J.K. **Abrasive wear of polymers**. *Wear*, v. 14, p. 223-239, 1969.
- _____. **Relationships between the wear of polymers and their mechanical properties**. *Proc Inst Mech Eng*, v. 183, p. 98-106, 1969.
- LAUX, K., H. SUE, A.; MONTOYA e BREMNER, T. **Wear behavior of polyaryletherketones under multi-directional sliding and fretting conditions**. *Tribol. Lett.* v.58, p. 41, 2015.
- LI, W.; WOODB A.; WEIDIGB, R. e MAO K. **An investigation on the wear behaviour of dissimilar polymer gear engagements**, *Wear*, v. 271, p. 2176–2183, 2011.
- LITWIN, W; DYMARSKI, C., **Experimental research on water-lubricated marine stern tube bearings in conditions of improper lubrication and cooling causing rapid bush wear**, *Tribol. Int.*, v. 95, p. 449-455, 2016.
- LIU, G; XIANG, M; LI, H. **A study on sliding wear of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blends**. *Polymer Engineering & Science*, v. 44, n. 1, p. 197-208, 2004.
- LUDEMA, K. C., **Friction Wear Lubrication - A Textbook in Tribology**. CRC Press, Boca Raton FL, 1996, 257 pg.
- MANO, E. B e MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 1999, p. 191.
- MARCUS K., ALLEN C., **The sliding wear of ultrahigh molecular weight polyethylene in an aqueous environment**. *Wear*, v. 178, p. 17-28, 1994
- MARTÍNEZ, F.; CANALES, M.; BIELSA J. e JIMÉNEZ, M. **Relationship between wear rate and mechanical fatigue in sliding TPU–metal contacts**. *Wear*, v. 268, p. 388–398, 2010.
- MCNICOL, A.; DOWSON, D.; DAVIES, M. **The effect of humidity and electrical fields upon the wear of high density polyethylene and polytetrafluoroethylene**. *Wear*. Vol. 181-183, p. 603-612, 1995.

- MILLS, N.J. **Plastics: Microstructure and Engineering Applications**. 2 ed. London, 1993, p. 668.
- MORAES, M.A.F.; BERTHOLDI, J.; ARENCIBIA R.V.; RAMOS F.F.N. e FRANCO S.D. **Development of methodologies for sliding wear measurement on liners and flexible riser pipes**. *Wear*. v. 1-9, p. 368-369, 2016.
- MOORE, D.F., **Principles and Applications of Tribology**, Pergamon Press, 1975.
- MORTIMER, E. F.; MACHADO, A. H. *Química* 3. 1. Ed. São Paulo: Scipione, 2010, p. 249.
- MOGHBELLI, E.; BROWNING, R.; BOO, W.J.; HAHN S.; FEICK, L. e SUE S.H.J. **Effects of molecular weight and thermal history on scratch behavior of polypropylene thin sheets**. *Tribol. Int.* v. 41. p. 425-433. 2008.
- MYSHKIN, N. K.; PETROKOVETS, M. I.; KOVALEV, A. V. **Tribology of polymers: adhesion, friction, wear and mass-transfer**. *Tribology International*, London, v. 38, n. 11–12, p. 910–921, Nov. 2005.
- NEALE, M.J. *Drives and Seals, The Tribology Handbook*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K. 1995, p. 549
- OERTEL, G.; **Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties**; Hanser: New York, 1994.
- PASQUINI, N. **Polypropylene Handbook**. 2 ed. Munich. Editora Carl Hanser Verlag, p. 584. 2005.
- ÖSTERLE W.; DMITRIEV A.I.; GRADT T.; HÄUSLER I.; HAMMOURI B.; MORALES G.P.I.; WETZEL B.; YIGIT D. e ZHANG G., **Exploring the beneficial role of tribofilms formed from an epoxy-based hybrid nanocomposite**. *Tribol. Int.*, v. 88. p.126–134, 2015.
- PETERSON, M.B., **Classification of wear processes**, *Wear Control Handbook*. ASME, New York, p; 9-15, 1980.
- PLATT, D, K.; **Engineering and High Performance Plastics Market Report**, A PREHN, R.; HAUPERT, F e FRIEDRICH, K., **Sliding wear performance of polymer composites under abrasive and water lubricated conditions for pump applications**. *Wea*, v. 259, p. 693–696, 2005.
- PRISACARIU, C., **Polyurethane Elastomers**. New York: Springer. 2011.
- RABINOWICZ. E., **Friction and wear of materials**. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc. 1995.

- RYMUZA, Z. **Tribology of Anti-Friction Polymers**, WNT, Warszawa, in Polish, 1986.
- _____. **Tribology of polymers**. Archives of civil and mechanical engineering, n. 4, v. VII, 2007.
- SCHALLAMACH, A., How does the rubber slide?. *Wear*, vol. 17, p. 301-312. 1971.
- SASADA, T.; **Wear research in Japan: trends and future directions**, *Wear*, 100. 1958. 561-577 p.
- SINATORA, A., 2005, **Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte**, Prova de Erudição, São Paulo.
- SCHOLLENBERGER, C.S.; SCOTT, H.; MOORE G.R; **Rubber World**. v.137, p. 549 1958.
- STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W.; STACHOWIAK, G. B. **Experimental methods in tribology**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, p. 354.
- TANAKA, K., **Friction and wear of semicrystalline polymers sliding against steel under water lubrication**, *Trans ASME J. Lubr. Technol.*, v. 102 p. 526-533. 1980.
- TERVOORT, T.A.; VISJAGER J. e SMITH P. **On abrasive wear of polyethylene**. *Macromolecules*. v. 35, 8467–847, 2002.
- TEVRUZ T. **Tribological behaviours of bronz-filled PTFE dry journal bearings**. *Wear*, v. 230, p. 61-69, 1999.
- UNAL H.; MIMAROGLU A. **Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics**. *Mater Design*. v. 24, p. 183-187, 2003.
- VILAR, W.D.; **Química e tecnologia dos poliuretanos**; Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 2005.
- WARD, I.M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, London, 1971.
- WIEBECK, Hélio; HARADA, Júlio. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005.
- WOOLLEY, W.D. *Br Polym. Journ* 4: 27–43, 1972.
- WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**, Elsevier, 2016.
- XIAO, S., SUE, H-J, **Effect of molecular weight on scratch and abrasive wear behaviors of thermoplastic polyurethane elastomers**. *Polymers*. v. 169 p.124-130, 2019.
- YAHIAOUI, M.; DENAPE, J.; PARIS J.Y.; Ural, A.G.; Alcalà, N.; Martinez, F.J., **Wear dynamics of a TPU/steel contact under reciprocal sliding**. *Wear*, v. 315, p. 103-114, 2014.
- YAMAGUCHI, Y. **Tribology of plastic materials: their characteristics and**

applications to sliding components. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 1990, p. 362.

YAMAMOTO Y.J.; TAKASHINA T.: **Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts.** *Wear*, Vol. 253, p. 820, 2002.

ZHAO, G.; WANG, T., WANG Q. **Friction and wear behavior of the polyurethane composites reinforced with potassium titanate whiskers under dry sliding and water lubrication,** *J. Mater. Sci.* v. 46, p. 6673–6681, 2011.

ZHANG, G.; ZHANG, C.; NARDIN, P.; LI, W. Y.; LIAO, H.; CODDET, C. **Effects of sliding velocity and applied load on the tribological mechanism of amorphous poly-ether-ether-ketone (PEEK).** *Tribol. Int.* v. 41, p. 79-86, 2008.

ZUM GAHR, K-H. **Microstructure and wear of materials.** 1 ed. New York: Elsevier, 1987, p. 559.

ANEXO 1

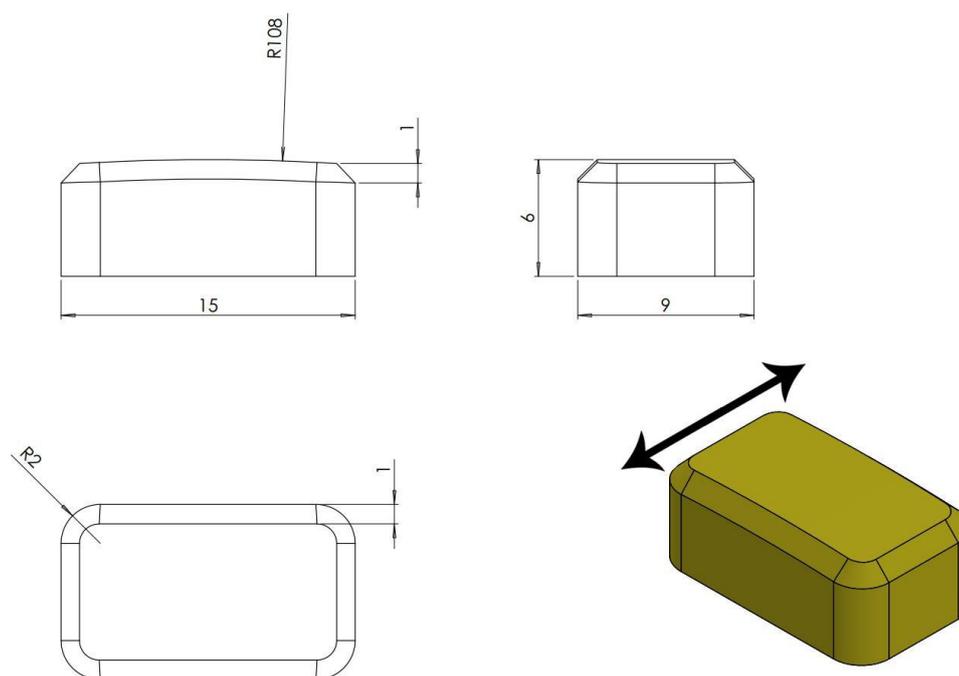


Figura 1 – Desenho técnico da amostra de PP. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetro e seta em preto indica a direção do deslizamento.

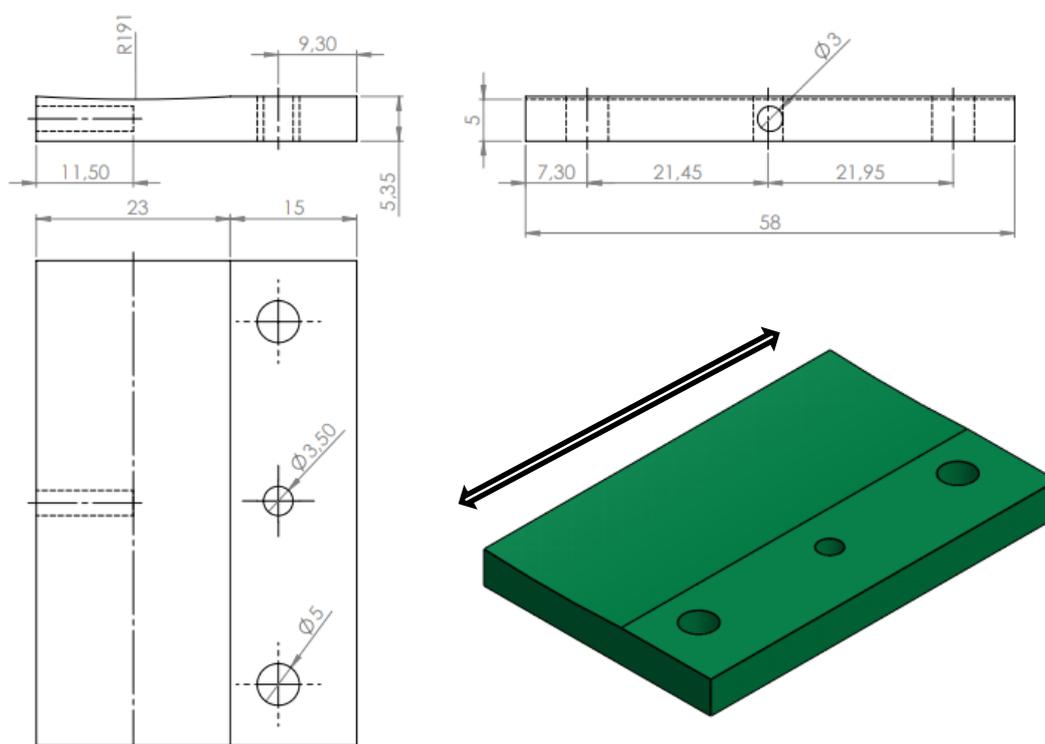


Figura 2 – Desenho técnico da amostra de PU. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetros e seta em preto indica a direção do deslizamento.

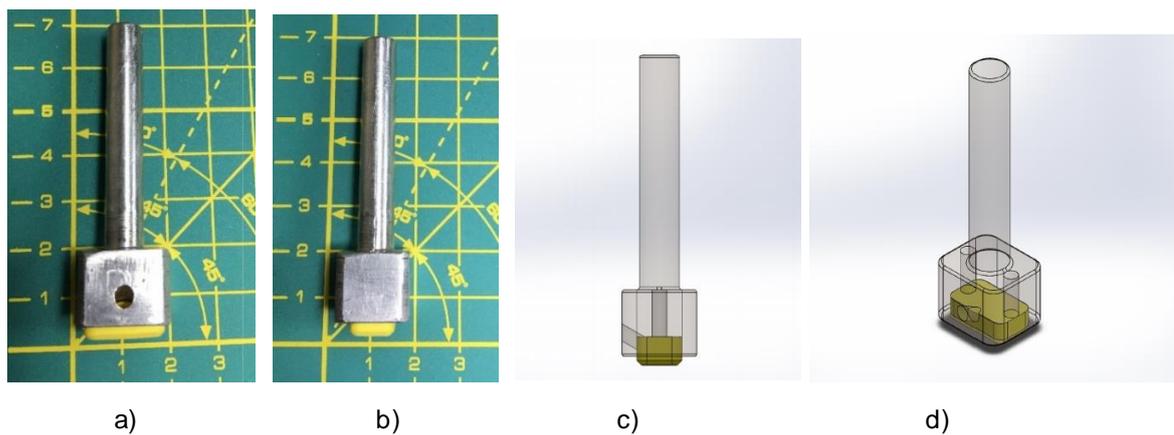


Figura 3 – a) e b) Conjunto pino, formado pelo polipropileno (PP) e porta amostra do PP, e c) e d) ilustração com representações tridimensionais do pino. Fonte: Autor.

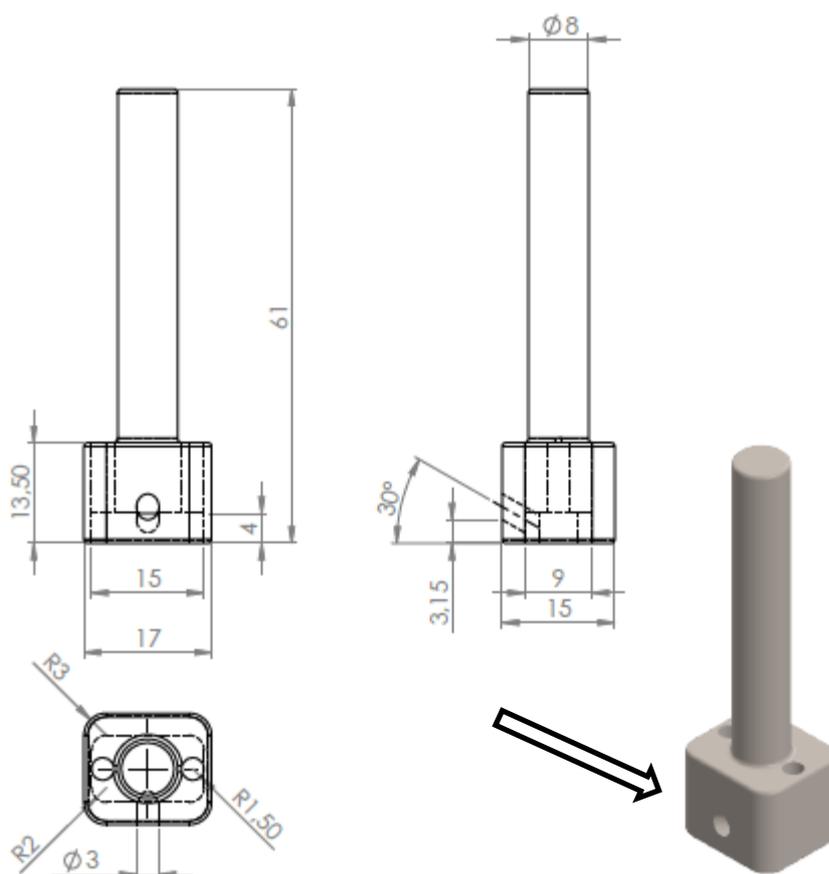


Figura 4 – Ilustração com o desenho do porta amostra do PP e indicação do furo de inserção do sensor do termopar do PP. Fonte: Autor.



a)



b)

Figura 5 – a) Conjunto do contracorpo, formado pela amostra de poliuretano (PU) e porta amostra de PU e b) Conjunto pino-plano e acessórios do ensaio. Fonte: Autor. Nota: Anexos ao pino e plano estão os termopares, que foram inseridos a 1,5mm da superfície do PU e PP para a realização dos ensaios. Fonte: Autor.