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

RUBSON MAÇÃO CAMPOREZ

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO PAR POLIMÉRICO POLIPROPILENO E POLIAMIDA EM DIVERSAS CONDIÇÕES DE LUBRIFICAÇÃO

VITÓRIA 2018 RUBSON MAÇÃO CAMPOREZ

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO PAR POLIMÉRICO POLIPROPILENO E POLIAMIDA EM DIVERSAS CONDIÇÕES DE 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. Cherlio Scandian.

VITÓRIA 2018 RUBSON MAÇÃO CAMPOREZ

COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DO PAR POLIMÉRICO POLIPROPILENO E POLIAMIDA EM DIVERSAS CONDIÇÕES DE 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. Subárea: Tribologia.

Aprovada em 31 de janeiro de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Cherlio Scandian Universidade Federal do Espírito Santo Orientador

Prof. Dr. Antônio César Bozzi Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva Universidade Tecnológica Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Aos meus pais, Antônio Rubens Camporez e Neuza Mação Camporez, e minha namorada, Tamara Lis Gama Campos, pelo apoio, incentivo e paciência para alcançar meus objetivos.

Ao Prof. Dr. Cherlio Scandian pela amizade, orientação e os ensinamentos.

A meu amigo Nathan Fantecelle Strey, pela ajuda e discussões quanto aos ensaios e resultados.

A meu amigo Carlos Alberto Rosa Neto, pelos bons papos no laboratório e grande ajuda para realização de diversas atividades.

Ao Prof. Dr. Roberto Martins de Souza, pela disponibilidade do MEV do Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) e ao meu amigo Raphael pela paciência e atenção em realizar a análise superficial das amostras.

Aos meus amigos do mestrado, pelas discussões antes das aulas.

À TechnipFMC pela iniciativa do projeto, pela oportunidade dada a mim e confiança no meu trabalho.

À FAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo o estudo tribológico do par polimérico polipropileno e poliamida 6 em ambientes lubrificados com água destilada, água do mar sintética e sem lubrificação, variando a carga normal e a velocidade média de deslizamento. O ensaio tribológico foi realizado em um tribômetro na configuração pino-plano alternado em contato conformal. Para as condições lubrificados com água destilada e água do mar sintética foram utilizadas três cargas normal e uma velocidade de deslizamento, ao passo que na condição sem lubrificação foi mantida uma carga e três velocidades diferentes, cada uma das condições conta com cinco repetições, totalizando 45 ensaios. A distância percorrida durante o ensaio variou entre 108 e 540 m. Durante os ensaios a temperatura dos lubrificantes, a temperatura da superfície da amostra de poliamida 6 (condição sem lubrificação), força de atrito e umidade relativa foram monitoradas para posteriores análises. Para o cálculo da taxa desgaste foi mensurado a perda de massa das amostras antes e depois dos ensaios. Em se tratando de materiais poliméricos que apresentam sensibilidade à temperatura e à presença de umidade, foi desenvolvido uma metodologia específica para esses materiais de forma a ser possível mensurar sua massa. O comportamento do atrito e do desgaste foi realizado através da análise dos dados obtidos no tribômetro, pelo microscópio ótico e pela microscopia eletrônica de varredura - este utilizado para identificação dos micromecanismos de desgaste que, de maneira geral, foram fadiga superficial (microtrincamento), abrasão, transferência de filme, formação de rolos (wear by roll formation) e desgaste por fusão (melting wear). Foi observado que, para a variação da carga, não se encontrou transição de severidade de desgaste, e as taxas de desgastes para as condições lubrificados com água destilada e água do mar sintética não apresentaram diferença significativa para o polipropileno. Porém, na condição sem lubrificação, foi encontrada a transição de desgaste moderado para severo para o polipropileno. A taxa de desgaste da poliamida 6 foi mensurada, apesar da alta higroscopicidade do material, porém apresentou elevada dispersão dos dados, não sendo possível identificar diferença entre as taxas de desgastes para as três condições.

Palavras chave: polipropileno, poliamida, desgaste, atrito, tribologia de polímeros.

ABSTRACT

The objective of this work is the tribological study of the polypropylene and polyamide 6 polymer pair in environments lubricated with distilled water, synthetic and non lubricated sea water, varying the normal load and the average slip speed. The tribological test was performed in a tribometer in the alternating pin-plane configuration in conformal contact. For the conditions lubricated with distilled water and synthetic sea water three normal loads and one slip speed were used, whereas in the nonlubricated condition a load and three different speeds were maintained, each condition counts on five repetitions, totaling 45 essay. The distance covered during the test ranged from 108 to 540 m. During the tests the temperature of the lubricants, the surface temperature of the polyamide sample 6 (non-lubricated condition), friction force and relative humidity were monitored for further analysis. For the calculation of the wear rate, the loss of mass of the samples before and after the tests was measured. In the case of polymeric materials that have sensitivity to temperature and the presence of moisture, a specific methodology was developed for these materials in order to be able to measure their mass. The behavior of the friction and the wear was performed through the analysis of the data obtained in the tribometer by the optical microscope and scanning electron microscopy - this was used to identify the wear micromechanisms, which were, in general, surface fatigue (micro-cracking), abrasion, film transfer, wear by roll formation and melting wear. It was observed that, for the load variation, no wear severity transition was found, and the wear rates for the conditions lubricated with distilled water and synthetic sea water did not present a significant difference for polypropylene. However, in the non-lubricated condition, the transition from mild to severe wear to polypropylene was found. The wear rate of polyamide 6 was measured, in spite of the high hygroscopicity of the material, but showed a high dispersion of the data, and it was not possible to identify the difference between the wear rates for the three conditions.

Key words: polypropylene, polyamide, wear, friction, polymer tribology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2 – Representação esquemática da unidade de repetição e da cadeia molecular do polietileno (PE). Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016)......23

Figura 9 – Estrutura molecular da caprolactama. Fonte: (MCKEEN, 2012)32

Figura 19 – Força de atrito e temperatura da amostra próxima ao contato em função da carga normal deslizando a uma velocidade de 10 cm/s (PA contra aço). Fonte: (WATANABE; KARASAWA; MATSUBARA, 1968). Nota: Adaptado pelo autor......43

Figura 23 – Interações físicas entre as partículas abrasivas e a superfície do material. Fonte (ZUM GAHR, 1987). Nota: Adaptado pelo autor......47

Figura 32 – Curvas de limite PV para a PA6 deslizando contra PA6 e contra aço. Fonte: (YAMAGUCHI, 1990). Nota: Adaptado pelo autor
Figura 33 – Amostras (a) Polipropileno (PP), (b) Poliamida (PA6). Fonte: Autor59
Figura 34 – Desenho técnico amostra de PA6. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetros e seta em preto indica a direção do deslizamento60
Figura 35 – Desenho técnico da amostra de PP. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetro e seta em preto indica a direção do deslizamento60
Figura 36 – Perda de massa do PP em função do tempo de secagem na estufa a temperatura de 80 °C. Fonte: Autor
Figura 37 – Perda de massa do PA6 em função do tempo de secagem na estufa a temperatura de 80 °C. Fonte: Autor63
Figura 38 – Tribômetro PLINT TE67 na configuração pino-plano. Fonte: Autor65
Figura 39 – Detalhe das amostras montadas, do sensor de temperatura do termo- higrômetro e do termopar do tribômetro. Fonte: Autor
Figura 40 – Posicionamento e alinhamento das amostras de PP e PA6. Fonte: Autor. Nota: A seta em preto indica a direção do deslizamento
Figura 41 – Sistema montado para encontrar o centro de curvatura da amostra de PA6 para posterior alinhamento com o pino. Fonte: Autor
Figura 42 – Porta amostra do PP em diferentes posições. Fonte: Autor69
Figura 43 – Desenho técnico do porta amostra de PP. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímitros70
Figura 44 – Nivelamento da amostra de PP através de um nível de bolha. Fonte: Autor. 71
Figura 45 – Posicionamento do termo-higrômetro para mensurar a umidade relativa da sala. Fonte: Autor

Figura 46 – Coeficiente de atrito em função do tempo para cinco repetições. Carga de 230 N, velocidade de 72 mm/s e lubrificado com água destilada. Fonte: Autor76

Figura 49 – Coeficiente de atrito em função do tempo para cinco repetições. Carga de 690 N, velocidade de 72 mm/s e lubrificado com água do mar sintética. Fonte: Autor

Figura 57 – Mecanismos de desgaste para o PP, (a) Visão geral da superfície (MO),
(b) Transferência de filme (MEV), (c) e (d) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte:
Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento. Seta em amarelo indica os micromecanismos.

Figura 61 – Taxa de desgaste para o PP na condição LAM para todas as cargas. Fonte: Autor......90

Figura 63 – Mecanismos de desgaste para o PP (a) Visão geral da superíficie (MO), (b) Transferência de filme (MEV). Continua......91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas, mecânicas e térmicas para o PP e PA37
Tabela 2 – Composição química da água do mar sintética. Fonte: ASTM D 1141-98
Tabela 3 – Parâmetros de ensaio. Fonte: Autor74
Tabela 4 – Coeficiente de atrito médio, tempo de running-in, temperatura média no
regime permanente, umidade relativa e condição PV. Fonte: Autor
Tabela 5 – Taxa de desgaste para todas as condições. Fonte: Autor83
Tabela 6 – Tabela dos mecanismos de desgaste encontrados. Fonte: Autor84

LISTA DE SÍMBOLOS

Coeficiente de atrito cinético μ Coeficiente de atrito cinético no regime permanente μss Densidade ρ Е Módulo de elasticidade F Força de atrito Força de adesão Fads Força de deformação $\mathsf{F}_{\mathsf{def}}$ Grau de polimerização n Taxa de desgaste Q Τg Temperatura de transição vítrea Temperatura de fusão Tm UR Umidade Relativa V Velocidade média de deslizamento Carga normal W

LISTA DE SIGLAS

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
HDPE	Polietileno de alta densidade
LAD	Lubrificado com água destilada
LAM	Lubrificado com água do mar sintética
LCSM	Laboratório de Caracterização de Superfície de Materiais
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
МО	Microscopia óptica
PA	Poliamida
PA6	Poliamida 6
PAN	Poliacrilonitrila
PE	Polietileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
SL	Sem lubrificação
TRICORRMAT	Laboratório de Tribologia, Corrosão e Materiais

UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 POLÍMEROS	23
2.1.1 Forças moleculares nos polímeros	23
2.1.1.1 Ligações primárias	24
2.1.1.2 Ligações secundárias	24
2.1.2 Estrutura molecular	25
2.1.2.1 Polímeros lineares	26
2.1.2.2 Polímeros ramificados	26
2.1.2.3 Polímeros com ligações cruzadas	27
2.1.2.4 Polímeros em rede	27
2.1.3 Polímeros amorfos e semicristalinos	28
2.1.3.1 Polímeros semicristalinos	28
2.1.3.2 Polímeros amorfos	28
2.1.4 Comportamento térmico dos polímeros	29
2.1.4.1 Temperatura de transição vítrea (Tg)	30
2.1.4.2 Temperatura de fusão (T _m)	30
2.1.5 Poliamida (PA)	31
2.1.5.1 Poliamida 6 (PA6)	32
2.1.5.1.1 Temperatura de transição vítrea da PA 6	33
2.1.6 Polipropileno (PP)	35
2.1.7 Tabela de propriedades PP e PA6	37
2.2 TRIBOLOGIA	37
2.2.1 Atrito	

	2.2.1.1 Atrito de polímeros	.40
	2.2.2 Desgaste	.45
	2.2.2.1 Desgaste abrasivo	.46
	2.2.2 Desgaste por deslizamento	.47
	2.2.3 Desgaste de polímeros	.48
	2.2.3.1 Desgaste interfacial	.49
	2.2.3.2 Desgaste coesivo	.50
	2.2.4 Desgaste lubrificado	.51
	2.2.5 Mecanismos de desgaste	.52
	2.2.5.1 Transferência de filme	.52
	2.2.5.2 Fadiga superficial	.53
	2.2.5.3 Desgaste por fusão (melting wear)	.53
	2.2.5.4 Desgaste por formação de rolos (wear by roll formation)	.54
	2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros	.55
	2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV	.55 .58
3 M/	2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS	.55 .58 .59
3 M / 3.1 I	2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS MATERIAIS	.55 .58 .59 .59
3 M / 3.1 I	2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS MATERIAIS 3.1.1 Pino e plano	. 55 . 58 . 59 .59 . 59
3 M/ 3.1 I	 2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS WATERIAIS 3.1.1 Pino e plano 3.1.2 Lubrificantes 	.55 .58 .59 .59 .59 .61
3 M/ 3.1 I 3.2 I	 2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS MATERIAIS 3.1.1 Pino e plano 3.1.2 Lubrificantes MÉTODOS 	.55 .58 .59 .59 .59 .61
3 M/ 3.1 ľ 3.2 ľ	 2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS WATERIAIS 3.1.1 Pino e plano 3.1.2 Lubrificantes MÉTODOS 3.2.1 Determinação do tempo de secagem na estufa 	.55 .58 .59 .59 .61 .61 .61
3 M/ 3.1 I 3.2 I	 2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS MATERIAIS 3.1.1 Pino e plano 3.1.2 Lubrificantes MÉTODOS 3.2.1 Determinação do tempo de secagem na estufa 3.2.2 Microscopia ótica (MO) 	.55 .58 .59 .59 .61 .61 .61 .63
3 M / 3.1 ľ 3.2 ľ	 2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS MATERIAIS 3.1.1 Pino e plano 3.1.2 Lubrificantes MÉTODOS 3.2.1 Determinação do tempo de secagem na estufa 3.2.2 Microscopia ótica (MO) 3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 	.55 .58 .59 .59 .61 .61 .61 .63 .63
3 M/ 3.1 ľ 3.2 ľ	 2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS MATERIAIS	.55 .58 .59 .59 .61 .61 .61 .63 .64 .64
3 M / 3.1 ľ 3.2 ľ	 2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros 2.2.7 Condição PV ATERIAIS E MÉTODOS	.55 .58 .59 .59 .61 .61 .61 .63 .64 .64

3.2.4.3 Montagem67	7
3.2.4.3.1 Montagem das amostras de PA667	7
3.2.4.3.2 Montagem das amostras de PP68	8
3.2.4.4 Execução dos ensaios71	1
3.2.4.4.1 Amostra de referência71	1
3.2.4.5 Massa e densidade das amostras72	2
3.2.4.6 Temperatura e umidade relativa durante o ensaio72	2
3.2.4.7 Planejamento experimental73	3
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES75	5
4.1 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA75	5
4.1.1 Atrito75	5
4.1.1.1 Lubrificado com água destilada (LAD)76	3
4.1.1.2 Lubrificado com água do mar sintética (LAM)78	3
4.1.1.3 Sem lubrificação (SL)80	C
4.1.2 Desgaste	3
4.1.2.1 Lubrificado com água destilada (LAD)85	5
4.1.2.2 Lubrificado com água do mar sintética (LAM)90	C
4.1.2.3 Sem lubrificação (SL)94	4
5 CONCLUSÃO102	2
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS104	4
7 REFERÊNCIAS105	5
APÊNDICE A – COEFICIENTES DE ATRITO108	B
APÊNDICE B – TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO109	9
APÊNDICE C – IMAGENS DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS NO MEV110	D

1 INTRODUÇÃO

O consumo de polímeros vem crescendo ao longo dos anos (Figura 1), sua gama de aplicações, baixo custo, possibilidade de fabricação de peças complexas, baixa densidade, dentre outras, tornou esses materiais cada vez mais atraentes a aplicações na engenharia.



Figura 1 – Produção mundial de plásticos (incluídos plásticos, poliuretanos, termofixos, elastômeros, adesivos, revestimentos e selantes, e fibras de polipropileno. Não incluídos: politetrafluoretileno, poliamidas e fibras acrílicas). Fonte (GILBERT, 2017). Nota: Adaptado pelo autor.

Durante a última década, o uso de materiais poliméricos em aplicações tribológicas como rolamentos, engrenagens, biomateriais, pneus, pastilhas de automóveis, aplicações espaciais, dentre outras, vem crescendo cada vez mais (ABDELBARY, 2014; FRIEDRICH; SCHLARB, 2008).

O polipropileno, por exemplo, é um material que vem sendo largamente utilizado na indústria devido à sua excelente resistência química e, também, satisfatória resistência ao desgaste dependendo da aplicação (CHAND; DWIVEDI, 2006). Já a poliamida tem larga aplicação na fabricação de engrenagens e mancais,

apresentando ótimas propriedades mecânicas e satisfatória resistência ao desgaste (BASAVARAJ et al., 2013; BERMÚDEZ et al., 2000).

As aplicações tribológicas para os materiais poliméricos residem, muitas vezes, em contatos deslizantes, em que se necessita de relativo baixo atrito e baixas taxas de desgaste, além de propriedades mecânicas satisfatórias e, também, alguma estabilidade química. Tais pré-requisitos podem, na indústria, serem satisfeitos com o emprego de termoplásticos como a poliamida e o polipropileno.

Em certas aplicações industriais, os pares poliméricos deslizantes se fazem na presença de água. As moléculas de água, por apresentarem um dipolo permanente, podem levar à perda de propriedades mecânicas, através de sua interação com as cadeias poliméricas. O polipropileno, por se tratar de um polímero apolar, tem maior resistência à ação deletéria da água. No entanto, para as poliamidas, que apresentam grupamentos polares, a interação reduz suas propriedades mecânicas, pois as moléculas de água afastam as cadeias de poliamida e diminuem a interação entre as mesmas, atuando como plastificante (MCKEEN, 2012; REIMSCHUESSEL, 1978).

Nessa perspectiva, o objetivo deste trabalho é estudar o comportamento tribológico do par poliamida e polipropileno, num contato deslizante alternado na configuração pino-plano do tribômetro, em ambientes lubrificados e sem lubrificação, afim de se conhecer o comportamento do atrito, do desgaste e dos micromecanismos de desgaste. Para tal, variaram-se a carga normal e a velocidade de deslizamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Originária do grego, a palavra **polímero** significa *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição), como se vê na Figura 2. Os polímeros também são conhecidos como macromoléculas, pois possuem extensas cadeias moleculares, formadas por dezenas de milhares de meros (CANEVAROLO JR, 2006). Uma forma de caracterizar o tamanho da cadeia polimérica é através do grau de polimerização, expressando o número de unidades repetidas da cadeia, sendo simbolizada por **n** (MANO; MENDES, 1999).



Unidade de Repetição

Figura 2 – Representação esquemática da unidade de repetição e da cadeia molecular do polietileno (PE). Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

Com efeito, a formação e posterior organização das cadeias poliméricas em diferentes estruturas moleculares ocorre por meio das ligações entre moléculas e entre as cadeias, respectivamente. Os tipos de ligações que se fazem presentes nos polímeros são apresentados a seguir.

2.1.1 Forças moleculares nos polímeros

A formação da cadeia polimérica ocorre pela união de seus meros através de ligações primárias fortes – normalmente ligações covalentes –, e pelo fato dessas interações ocorrerem entre as moléculas, recebem o nome de ligações **intramoleculares**. As cadeias poliméricas distintas ou até mesmo seguimentos de cadeias são atraídas

umas às outras através de ligações secundárias fracas, recebendo o nome de ligações intermoleculares (CANEVAROLO JR, 2006).

As ligações *intramoleculares* influenciam no tipo de ligação, estrutura química e arranjo dos meros, que, por sua vez, afetam a rigidez/flexibilidade da cadeia do polímero além da estabilidade química, térmica etc. (CANEVAROLO JR, 2006).

As ligações *intermoleculares* podem interferir diretamente nas propriedades físicas dos polímeros, tais como: cristalinidade, solubilidade, temperatura de fusão cristalina, permeabilidade a gases e vapores e, quanto maior for a força de ligação entre as cadeias poliméricas, menor será a perda de propriedades dos polímeros (CANEVAROLO JR, 2006).

2.1.1.1 Ligações primárias

A ligação primária mais comum nos polímeros é a covalente. Esta consiste em compartilhamento de elétrons a curtas distâncias e altas energias. Quanto maior a energia de ligação entre os átomos, maior a estabilidade das moléculas. Por outro lado, ao passo que ocorrem ligações instáveis na cadeia principal, grandes problemas podem ser surgir ao serem rompidas, pois reduz-se a massa molecular e por consequência reduz as propriedades mecânicas do polímero. Ligações instáveis ocorrendo nos grupos laterais causam degradação ao polímero se houver rompimento (CANEVAROLO JR, 2006).

2.1.1.2 Ligações secundárias

As ligações secundárias decorrem das interações entre as cadeias poliméricas, em que a força de ligação entre elas é fraca, mas que tende a aumentar com a presença de grupos polares. Dentro das ligações secundárias tem-se dois tipos de forças: Forças de van der Waals e pontes de hidrogênio. As forças de van der Waals envolvem as forças de dipolo-dipolo permanentes (Figura 3), dipolo-dipolo induzido e as forças de dispersão, não obstante as pontes de hidrogênio têm por característica de interação entre moléculas por meio de ligações específicas do Hidrogênio com Flúor, Oxigênio ou Nitrogênio (CANEVAROLO JR, 2006).



Figura 3 – Representação esquemática da interação entre dois dipolos permanentes da poliacrilonitrila (PAN). Fonte: (CANEVAROLO JR, 2006).

2.1.2 Estrutura molecular

O polímero pode apresentar as seguintes estruturas moleculares: *lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede* (Figura 4). Cada uma dessas configurações resulta na formação de polímeros amorfos ou semicristalinos (Seção 2.1.3 Polímeros amorfos e semicristalinos) – com diferentes propriedades mecânicas e térmicas, por exemplo.



Figura 4 – Representação esquemática das estruturas moleculares (círculos representando unidades repetidas) (a) polímero linear, (b) polímero ramificado, (c) polímero com ligações cruzadas e (d) polímero em rede. Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016)

2.1.2.1 Polímeros lineares

São polímeros que apresentam longas cadeias flexíveis formadas pela união dos meros através de suas extremidades. São estruturas que apresentam radicais curtos que são próprios da estrutura monomérica. O polietileno, polipropileno, poliestireno e a poliamida são alguns exemplos de polímeros com estrutura linear (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016; RUDIN; CHOI, 2012), representado esquematicamente na Figura 4a.

2.1.2.2 Polímeros ramificados

São polímeros que, a partir da cadeia principal, surgem ramificações laterais longas ou curtas, formadas por meros da cadeia principal ou de meros diferentes. A presença

das ramificações reduz a compactação da cadeia e a massa específica do polímero, como por exemplo o polietileno de baixa densidade (LDPE), formado por estrutura ramificada (Figura 4b). Em contrapartida, para o mesmo polímero, é possível encontrar o polietileno de alta densidade (HDPE), que tem sua estrutura linear (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016; CANEVAROLO JR, 2006).

2.1.2.3 Polímeros com ligações cruzadas

São polímeros com cadeias lineares unidas através de segmentos de cadeias por meio de ligações covalentes (Figura 4c). Esse grupo pode ser dividido em polímeros de baixa e alta densidade de ligações cruzadas, englobando, respectivamente, a título de exemplo, as borrachas vulcanizadas e os termorrígidos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016; CANEVAROLO JR, 2006).

2.1.2.4 Polímeros em rede

São polímeros que, por meio de monômeros com funcionalidade maior que duas ligações covalentes ativas formam redes tridimensionais de cadeias moleculares. Tal estrutura também pode ser obtida através de um material com alta densidade de ligações cruzadas, como poliuretanas e resinas epóxi (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016; RUDIN; CHOI, 2012). Esta estrutura está representada na Figura 4d.

2.1.3 Polímeros amorfos e semicristalinos

2.1.3.1 Polímeros semicristalinos

O estado cristalino pode existir em alguns polímeros, porém ocorrendo de maneira mais complexa que nos metais e cerâmicos, pois envolve o ordenamento e compactação das cadeias moleculares e não somente átomos ou íons. Os polímeros apresentam grau de cristalinidade de até 95%, aproximadamente, ou seja, os polímeros semicristalinos são formados de regiões cristalinas e regiões amorfas, como observado na Figura 5 (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).



Figura 5 – Representação esquemática da estrutura macromolecular de um polímero semicristalino. Fonte: (MCKEEN, 2012). Nota: Adaptado pelo autor.

2.1.3.2 Polímeros amorfos

O estado amorfo é caracterizado pela distribuição aleatória das cadeias moleculares na matriz polimérica. Polímeros amorfos, quando aquecidos, apresentam movimentos de suas cadeias em temperaturas inferiores àquelas encontradas para polímeros semicristalinos, movimento este que leva a alterações nas propriedades dos materiais, como a perda da resistência mecânica. A Figura 6 apresenta esquematicamente um polímero amorfo (COWIE; ARRIGHI, 2007).



Figura 6 – Representação esquemática da estrutura macromolecular de um polímero amorfo. Fonte: (MANO; MENDES, 1999).

O comportamento mecânico dos polímeros, em função da temperatura, apresenta diferenças entre materiais amorfos e semicristalinos. A depender da temperatura, o polímero sai de um comportamento rígido e frágil para o borrachoso (semelhante a uma borracha) e, posteriormente, a um fluido viscoso. Tal comportamento térmico dos polímeros é apresentado a seguir.

2.1.4 Comportamento térmico dos polímeros

Os polímeros são materiais que apresentam grande dependência da temperatura de trabalho e da energia térmica associada a ela. Essa energia influencia na agitação das moléculas, e por consequência a mobilidade das cadeias moleculares, comprometendo o comportamento mecânico do material. Os polímeros podem passar de um material duro e frágil a um fluido de alta viscosidade em função da temperatura, dessa forma, apresentam transições térmicas importantes como: Temperatura de Transição Vítrea (T_g) e a Temperatura de Fusão (T_m) (CANEVAROLO JR, 2006; MANO; MENDES, 1999).

2.1.4.1 Temperatura de transição vítrea (Tg)

A temperatura de transição vítrea (T_g) é caracterizada por um valor médio entre uma faixa de temperatura, abaixo dela os polímeros apresentam comportamento de sólidos rígidos e quebradiços como vidro, pois não há energia interna suficiente para promover o deslocamento das cadeias moleculares. Porém à medida que a temperatura aumenta, as cadeias moleculares vão ganhando energia, permitindo sua movimentação e apresentando uma transição do estado vítreo para borrachoso (CANEVAROLO JR, 2006).

Na Figura 7 é mostrado a variação do volume específico em função da temperatura e tanto os polímeros amorfos quanto os semicristalinos apresentam a T_g. O aumento da mobilidade das cadeias aumenta a distância entre elas, as ligações intermoleculares se tornam mais fracas e, em consequência, suas propriedades mecânicas diminuem (CANEVAROLO JR, 2006).

Reduzindo a mobilidade das cadeias é possível aumentar a T_g, essa redução pode ocorrer na presença de grupos laterais volumosos, grupos polares (como é o caso da poliamida), ligações duplas e anéis aromáticos presentes na cadeia principal (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016).

2.1.4.2 Temperatura de fusão (T_m)

A temperatura de fusão (ou T_m) é caracterizada por um valor médio de uma faixa de temperatura (Figura 7), em que ocorre a fusão da região cristalina do polímero. Para tal, a energia térmica imposta a esse material é suficientemente alta para permitir o movimento das cadeias moleculares ordenadas e compactadas. De mesma forma que a T_g, a T_m é influenciada pela redução da mobilidade da cadeia (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016; CANEVAROLO JR, 2006).



Figura 7 – 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).

2.1.5 Poliamida (PA)

O Nylon®, que também é uma poliamida, foi um produto que teve sua pesquisa iniciada em 1928 por Wallace Corothers na empresa DuPont e, em 1938, a fibra sintética do Nylon® foi introduzida no mercado (DEOPURA *et al.*, 2008).

As poliamidas são termoplásticos semicristalinos de alta resistência mecânica e amplamente utilizado em fibras, componentes moldados como, por exemplo, engrenagens, polias e peças automotivas. Suas propriedades mecânicas são resultado das ligações intermoleculares (secundárias) do tipo ponte de hidrogênio entre o oxigênio do grupo carbonila (C=O) e hidrogênio do grupo (N–H), como se observa na Figura 8. As ligações secundárias restringem o movimento das cadeias e aumentam o empacotamento destas, resultando em polímeros de maior cristalinidade (CANEVAROLO JR, 2006; KUTZ, 2006; STRONG, 2006).





Dentre as diversas poliamidas encontradas no mercado, a poliamida 6 é o material de interesse neste trabalho, sendo apresentada a seguir.

2.1.5.1 Poliamida 6 (PA6)

A poliamida 6 geralmente é produzida a partir da caprolactama, uma molécula em estrutura de anel com fórmula molecular C₆H₁₁NO e estrutura molecular representada pela Figura 9. A estrutura da poliamida 6 é mostrada na Figura 10 juntamente com seus meros (DEOPURA *et al.*, 2008; MCKEEN, 2012).



Figura 9 – Estrutura molecular da caprolactama. Fonte: (MCKEEN, 2012)



Figura 10 – Representação da cadeia polimérica da poliamida 6 e da unidade repetida entre colchetes. Fonte: (MCKEEN, 2012)

2.1.5.1.1 Temperatura de transição vítrea da PA 6

Como já visto, a região amorfa do polímero tem comportamento vítreo (como vidro) em temperaturas abaixo T_g e acima, as cadeias moleculares têm energia suficiente para se movimentarem, impactando diretamente nas propriedades mecânicas dos polímeros.

As poliamidas são afetadas não somente pela temperatura, mas também pela presença de água, pois na cadeia molecular há grupos amida (polares) e estes interagem com soluções polares como a água. As moléculas de água ficam entre as cadeias e, dessa forma, diminui as interações intermoleculares (Figura 11), além de atuar como "lubrificante" e permitir maior mobilidade da cadeia (REIMSCHUESSEL, 1978).



Figura 11 – Interação dos grupos polares das cadeias moleculares da poliamida 6 com as moléculas de água absorvida. Fonte: (REIMSCHUESSEL, 1978)

Essa interação da água com os grupos amida é responsável pela diminuição na T_g e do módulo de elasticidade da PA 6, pois a maior mobilidade da cadeia compromete as propriedades mecânicas do material. A Figura 12 e a Figura 13 exibem a influência da água na T_g e no módulo de elasticidade, respectivamente. Ambas as figuras são construídas a partir da T_g ou módulo de elasticidade, em função do número de interações entre as moléculas de água com os grupamentos amida acessíveis. Os grupamentos amidas acessíveis estão presentes na região amorfa do polímero, pois a região cristalina não permite a interação entre a água e o grupo amida (REIMSCHUESSEL, 1978).



Figura 12 – Decaimento da T_g em função da quantidade de interação entre as moléculas de água com os grupos amida. Fonte: (REIMSCHUESSEL, 1978). Nota: Adaptado pelo autor.



Figura 13 – Efeito da água no módulo de elasticidade na PA6. Fonte: (REIMSCHUESSEL, 1978). Fonte: Adaptado pelo autor.

2.1.6 Polipropileno (PP)

Segundo Jacoby (2014), o polipropileno esteve entre os termoplásticos com maior volume de uso pelas indústrias, seja ele na forma de filmes, fibras, extrusão, molde por injeção entre outros, gerando, em 2010, um consumo mundial que excedeu 50 milhões de toneladas. Essa elevada demanda é devido à combinação de baixa densidade, facilidade de processamento, baixo custo e adequadas propriedades físicas.

O polipropileno é um hidrocarboneto que contém poucas insaturações e possui um grupo metil (CH₃) alternado em sua cadeia principal (Figura 14). O grupo metil exerce grande influência sobre as propriedades do PP, pois o posicionamento espacial desse grupo possibilita a formação de diferentes arranjos cristalinos, passando de um
polímero totalmente amorfo para polímeros semicristalinos com estrutura cristalina diferente. (BRYDSON, 1999).



Unidade Repetida Figura 14 – Representação da cadeia polimérica e da unidade repetida (mero) do polipropileno (PP). Fonte: (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2016)

A cristalinidade do polipropileno é fator importante no que tange ao desempenho desse material e, dentro da região cristalina, é possível encontrar arranjos moleculares em diversas escalas, como: a célula unitária que exibe uma geometria regular e repetida variando de 5 a 20 Å, essas células unitárias são subunidades das lamelas formadas pelos dobramentos das cadeias moleculares, formando placas e que têm espessura entre 50 a 100 Å e espaçamento entre os centros das lamelas de 100 a 300 Å. Nessa região estão localizadas as cadeias moleculares sem ordenamento, ou seja, a região amorfa do polímero. Tanto as células unitárias quanto as lamelas têm seu núcleo formado a partir de uma partícula heterogênea no material fundido e o crescimento lamelar ocorre radialmente em todas as direções e para fora do núcleo, formando, assim, estruturas esféricas conhecidas como esferulitos com dimensões de 1 a 50 µm (JACOBY, 2014).

Os polímeros hidrocarbonetos, como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), são polímeros apolares – uma característica muito importante – pois esses materiais são resistentes a soluções polares como a água e, dessa forma, a absorção de água é consideravelmente pequena (MCKEEN, 2012).

2.1.7 Tabela de propriedades PP e PA6

As propriedades físicas, mecânicas e térmicas do polipropileno e da poliamida 6 são apresentadas na Tabela 1.

	Tabela 1 – Pro	priedades físicas.	mecânicas e	térmicas	para o PP e PA6
--	----------------	--------------------	-------------	----------	-----------------

		Absorção	io Durozo	Condutividade			
Material	ρ (g/cm³)	de água (%)	(Shore D)	E (GPa)	Térmica (W/m.K)	T _g (°C)	T _m (°C)
PP	0,90 - 0,91 ¹	0,0 - 0,12	49 – 81 ²	0,68 - 3,6 ²	0,202 - 0,400 ²	-18 ³	175 ³
PA6	1,12 - 1,14 ¹	0,3 - 7,0 ²	75 – 85 ²	1,3 - 4,2 ²	0,2 - 0,342 ²	5 - 50 ²	190 - 238 ²

Nota: Os números sobrescrito são relacionados com as referências.

1 - BRANDRUP et al., (1989);

2 – MATWEB (2018);

3 - CALLISTER JR; RETHWISCH (2016).

2.2 TRIBOLOGIA

A *Tribologia* é definida como o ramo da ciência e tecnologia interessada na interação de superfícies em movimento relativo e seus assuntos associados, como o estudo do *atrito, desgaste e lubrificação* (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). A palavra *tribologia* é derivada do Grego "tribos", que significa "esfregação" (ZUM GAHR, 1987).

O atrito e o desgaste não são propriedades intrínsecas do material, mas dependem do sistema de engenharia, mais conhecido como *tribossistema* (Figura 15) (ZUM GAHR, 1987).

O Tribossistema caracteriza-se como um sistema qualquer formado por um ou mais corpos sólidos em contato deslizante, abrasivo ou rolante, ou um corpo sujeito a impacto ou cavitação, abrangendo todos os fatores ambientais, químicos e mecânicos essenciais para o comportamento tribológico (BLAU, 2016).



Figura 15 – Representação esquemática de um tribossistema. Fonte: (ZUM GAHR, 1987). Nota: Adaptado pelo autor.

No tribossistema os corpos em contato não são perfeitamente lisos e tampouco têm formas geométricas perfeitas, isto é, suas superfícies contêm diversas irregularidades, como os erros de formas (diferença do perfil em relação à forma geométrica ideal), ondulações e rugosidades (irregularidades superficiais de pequena escala). Devido à presença de irregularidades superficiais nos corpos, o contato estabelecido entre eles ocorre em pequenas áreas, formadas a partir de poucos pontos de contato individuais e que recebem o nome de *área real de contato*, deste modo o contato não ocorre ao longo de toda a *área de contato aparente*. A Figura 16 ilustra a diferença entre os dois casos (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).



Figura 16 – Diferença entre área aparente e área real de contato. Fonte: (ZUM GAHR, 1987). Nota: Adaptado pelo autor.

2.2.1 Atrito

Atrito pode ser definido como a resistência ao movimento de um corpo movendo-se sobre o outro através das interações da área real de contato. Esta resistência expressa em força é chamada de *força de atrito* (F) e atua no sentido contrário ao do movimento (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; ZUM GAHR, 1987).

A razão entre a força de atrito e a *carga normal* (W) é conhecida como coeficiente de atrito (μ) (Equação 1). Há dois tipos de coeficiente de atrito: o *estático*, resultante da resistência ao se iniciar um movimento, e o *dinâmico* ou *cinético*, representando a resistência de um movimento relativo ser mantido após tê-lo iniciado (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; ZUM GAHR, 1987).

No presente trabalho, o coeficiente de atrito de interesse é o cinético e será chamado apenas de coeficiente de atrito.

$$u = F/W \tag{1}$$

Observações sobre o atrito realizadas por alguns nomes como Leonardo da Vinci, Coulomb e Amontons levaram ao estabelecimento das chamadas Leis do Atrito, conforme se lê abaixo:

- 1) A força de atrito é proporcional à carga normal aplicada;
- 2) A força de atrito independe da área de contato aparente;
- 3) A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

Mesmo sendo obedecidas em alguns casos, as leis do atrito não são válidas a todos os tribossistemas, pois a dissipação de energia do atrito pode ocorrer de várias formas, algumas listadas a seguir (BLAU, 2009):

- Aquecimento por atrito;
- Deformação elástica de um ou dos dois corpos;
- Deformação plásticas de um ou dos dois corpos;
- Fratura de um ou dos dois corpos;
- Compressão ou recirculação dos debris na interface.

Para o tribossistema de estudo é necessário conhecer os principais fatores que afetam o comportamento do atrito, pois a maneira que a energia do atrito é dissipada pode ocorrer de várias formas. Desse modo, alguns fatores principais no atrito de polímero são discutidos a seguir.

2.2.1.1 Atrito de polímeros

A força de atrito depende de vários fatores, tais como: a velocidade de deslizamento; a rugosidade e a limpeza das superfícies em contato e; a temperatura da carga normal; apresentando relação direta com a dissipação de energia no contato (BRISCOE; TABOR, 1978).

Nos polímeros, a dissipação de energia do atrito que surge no contato e é dividida em duas componentes: i) a componente da *adesão* (zona interfacial, compreende aproximadamente 10 nm de espessura) e ii) da *deformação* (zona coesiva, ocorre em dimensões superiores ao comprimento do contato aparente em regime estático) Figura 17 (BRISCOE; TABOR, 1978; BRISCOE, 1990).



Figura 17 – Representação esquemática das componentes do atrito quando uma partícula dura desliza sobre a superfície de um polímero. Fonte: (BRISCOE, 1981). Nota: Adaptado pelo autor

A força de atrito é resultante da soma das forças de duas componentes, a força de adesão (F_{ads}) e a força de deformação (F_{def}) mostrado na Equação 2 (ERHARD, 1983).

$$F = F_{ads} + F_{def} \tag{2}$$

O componente de adesão surge do contato entre as superfícies que estão suficientemente próximas, a ponto de ocorrer interação atômica ou molecular, através de ligações secundárias. Polímeros que possuem grupos polares apresentam adesão mais forte à superfície do contra-corpo. Em situações em que a adesão é muito forte,

haverá transferência de material polimérico à outra superfície, formando um filme que pode influenciar no atrito (ERHARD, 1983; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

A componente da deformação está relacionada com o módulo de elasticidade dos materiais, pois, havendo demasiada diferença entre eles, o material mais duro deforma o mais macio. Tal deformação surge logo que o contato real começa a se formar, e a região afetada ocorre a uma profundidade maior que a componente da adesão. Dessa forma, a dissipação da energia do contato ocorre no interior do polímero através da conformação das cadeias poliméricas (ERHARD, 1983; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

A carga normal (W) e a velocidade de deslizamento são duas das principais variáveis no comportamento do atrito e do desgaste para corpos deslizando um sobre o outro.

A carga normal, juntamente com a rugosidade superficial dos materiais, pode influenciar no comportamento do atrito. Quando uma pequena carga normal é aplicada em uma superfície com rugosidade moderada, promove-se o contato entre poucas asperezas e, dessa forma, a área de contato real é proporcional à carga aplicada, e o coeficiente de atrito é independente da carga. Porém quando o contato se dá por cargas elevadas, a área de contato real aumenta, aproximando-se de uma grande e única aspereza, que passa a sofrer deformação elástica, tornando a área de contato real proporcional a $W^{2/3}$. Sob tais condições, o coeficiente de atrito decresce com o aumento da carga normal aplicada ($\mu \propto W^{-1/3}$) (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

A variação do coeficiente de atrito para os polímeros pode ocorrer devido às deformações elásticas e plásticas do material (como visto anteriormente) e também pela variação de temperatura no contato. O aumento da carga normal implica em aquecimento no contato que é resultante de maior dissipação de energia na forma de calor. Como visto na Seção 2.1.4 Comportamento térmico dos polímeros, a temperatura exerce influência no comportamento mecânico dos polímeros e, consequentemente, no atrito (JENKINS, 1972).

A Figura 18 apresenta quatro curvas de atrito em função da carga normal. Para cada curva uma velocidade constante de deslizamento foi empregada. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da carga normal implica na variação do coeficiente de atrito decorrente do aquecimento local e mudança do comportamento mecânico da

poliamida, ao deslizar contra aço num ambiente sem lubrificação na configuração de dois anéis cilíndricos (WATANABE; KARASAWA; MATSUBARA, 1968).

Para melhor compreensão do comportamento do coeficiente de atrito em função da carga normal foram utilizados os resultados de força de atrito e temperatura da amostra (próxima ao contato) na velocidade de 10 cm/s (Figura 18). A partir desses resultados é construído um gráfico (Figura 19), que, para o aumento da carga, observa-se aumento da temperatura proveniente da maior dissipação de energia no contato. Não obstante, a força de atrito acresce pelo aumento da área real de contato, que se torna constante ao atingir as dimensões limites para a geometria do contato. Como a força de atrito se mantém constante a partir de certo ponto e a carga normal continua crescente, o coeficiente de atrito decresce (WATANABE; KARASAWA; MATSUBARA, 1968).



Figura 18 – Coeficiente de atrito em função da carga para várias velocidades de deslizamento (PA contra aço). Fonte: (WATANABE; KARASAWA; MATSUBARA, 1968). Nota: Adaptado pelo autor.



Figura 19 – Força de atrito e temperatura da amostra próxima ao contato em função da carga normal deslizando a uma velocidade de 10 cm/s (PA contra aço). Fonte: (WATANABE; KARASAWA; MATSUBARA, 1968). Nota: Adaptado pelo autor.

O comportamento do atrito em função da carga normal para o PP é semelhante ao da PA, ou seja, o coeficiente de atrito decresce com o aumento da carga normal. Um exemplo desse caso é apresentado na Figura 20, em que, respectivamente, as curvas com linhas tracejadas e preenchidas são referentes à força de atrito e o coeficiente de atrito em função da carga normal.

Para construção de ambas as curvas, foram realizados ensaios com a configuração disco-anel (disco de polímero e anel de metal) sem lubrificação e temperatura ambiente. Dois grupos diferentes de materiais metálicos, mas com condutividades térmicas similares foram utilizados. O *Grupo 1* é composto por cobre e alumínio e, o *Grupo 2*, por aço, ferro armco e ferro fundido. É verificado que o atrito aumenta junto com a carga normal para uma velocidade constante de deslizamento. O calor gerado pelo atrito atinge uma quantidade de energia suficiente para amolecer o polímero e causar mudança na área de contato, levando a um aumento da força de atrito. Porém, em cargas elevadas, o calor gerado é muito grande, o que leva à formação de uma fina camada de material fundido e torna a força de atrito independente da carga normal. Outro ponto importante refere-se à condutividade térmica dos materiais, pois

esta influencia na troca de calor e, consequentemente, no comportamento do atrito, como se observa nas curvas 1 e 2 da Figura 20 (VINOGRADOV; MUSTAFAEV; PODOLSKY, 1965)



Figura 20 – Coeficiente de atrito e força de atrito em função da carga normal. Configuração discoanel, sem lubrificação, temperatura ambiente e velocidade de deslizamento de 14,6 cm/s. Fonte: (VINOGRADOV; MUSTAFAEV; PODOLSKY, 1965). Nota: Adaptado pelo auto.

A condição de velocidade variável e carga constante promove aumento de temperatura no contato, assim como a condição de velocidade de deslizamento constante e carga variável. Ambas as condições afetam diretamente na geração e transferência de calor na superfície do polímero. Através de um ensaio pino-disco com carga normal de 0,1 kgf a uma temperatura de 22 °C no vácuo (Figura 21), vê-se o comportamento do atrito em função da velocidade para três polímeros diferentes. A distinção entre as curvas está relacionada com a T_g e T_m, cristalinidade, rigidez da cadeia polimérica, por exemplo, pois materiais que apresentam menor sensibilidade à variação de temperatura permitem o emprego de maiores velocidades (JENKINS, 1972; MCLAREN; TABOR, 1965).



Figura 21 – Variação do coeficiente de atrito com a velocidade no vácuo, para o PE, PP e PA6.6. Fonte: (JENKINS, 1972). Nota: Adaptado pelo autor

2.2.2 Desgaste

O desgaste ocorre devido à interação entre as superfícies e envolve dano e/ou perda progressiva de material através do movimento relativo entre os corpos em contato (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; ZUM GAHR, 1987).

De forma a avaliar o desgaste, é mensurado o volume de matéria removida pela distância percorrida durante o ensaio, obtendo-se, assim, a taxa de desgaste (em mm³/m) ou a taxa de desgaste específica (em mm³/N.m). Através da taxa de desgaste específica, a comparação entre diferentes tribossistemas é facilitada, pois se torna possível comparar o quanto de volume de matéria foi removida para uma mesma unidade de carga aplicada e distância percorrida (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

O processo de desgaste pode ser dividido em dois grandes grupos: i) desgaste por deslizamento e ii) desgaste por partículas duras. O desgaste por partículas duras pode ainda ser dividido em abrasão (a dois ou três corpos) e erosão (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

No desgaste abrasivo, o material é removido ou deslocado na superfície por protuberâncias no contra-corpo ou presas a ela (dois corpos) ou, então, por partículas duras, livres para rolar em meio às superfícies do corpo e contra-corpo (três corpos). Na Figura 22, temos ilustrada essa diferença entre os dois tipos de abrasão (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).



Figura 22 – Diferença entre abrasão a dois corpos e abrasão a três corpos. Fonte: (ZUM GAHR, 1987). Nota: Adaptado pelo autor.

Na abrasão a três corpos as partículas estão livres para rolar e causam menos remoção de material. Assim, o desgaste para a abrasão a três corpos é cerca de uma a duas ordens de grandeza menor que a abrasão a dois corpos (ZUM GAHR, 1987).

Dentro do desgaste abrasivo é possível observar quatro micromecanismos de desgaste – *microsulcamento, microcorte, microfadiga* e *microtrincamento* (Figura 23) –, que ora são discutidos (ZUM GAHR, 1987):

- Microsulcamento: com a passagem da partícula abrasiva o material é deslocado para as laterais formando sulcos, não havendo remoção de material da superfície desgastada;
- Microcorte: resulta em perda de material igual ao volume do sulco formado pela partícula abrasiva;

- Microfadiga: durante o microsulcamento, carregamentos cíclicos da partícula abrasiva sobre a superfície a deformam sucessivamente. Quando o limite de fadiga do material é atingido, há o destacamento do material e formação de *debris*.
- Microtrincamento: ocorre quando a partícula abrasiva impõe uma tensão altamente concentrada à superfície de materiais frágeis. Para este caso, grandes *debris* são destacados da superfície, devido à formação e propagação de trincas.



Figura 23 – Interações físicas entre as partículas abrasivas e a superfície do material. Fonte (ZUM GAHR, 1987). Nota: Adaptado pelo autor.

2.2.2.2 Desgaste por deslizamento

O desgaste por deslizamento surge do movimento relativo e de uma carga aplicada entre dois corpos de superfícies lisas, sem a presença de partículas duras (Figura 24), os ensaios podem ser lubrificados ou sem lubrificação – porém existe umidade presente no ambiente. Em diversas aplicações, essa umidade pode desempenhar grande influência nos resultados, visto que ensaios tribológicos têm caráter sistêmico.

As principais variáveis no que tange ao desgaste por deslizamento são: *velocidade de deslizamento* e *carga normal* (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; ZUM GAHR, 1987).

A velocidade de deslizamento afeta a taxa de dissipação de calor e, dessa maneira, a temperatura na interface. A carga normal pode aumentar a área real de contato, a quebra de óxidos (caso haja sua formação), maior solicitação do volume do material (a profundidade afetada pelo carregamento) (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; ZUM GAHR, 1987).



Figura 24 – Representação do desgaste por deslizamento. Fonte: (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

2.2.3 Desgaste de polímeros

O desgaste de polímeros pode ser dividido em duas classes: *desgaste interfacial e desgaste coesivo*.

Cada mecanismo está associado à maneira que o sistema dissipa a energia gerada e como o dano ocorre a partir dessa interação. Na Figura 25, é demonstrado os mecanismos de desgaste para os polímeros.



Figura 25 – Mecanismos de desgaste para polímeros deslizando contra aspereza e contra-corpo rígidos. Fonte: (BRISCOE, 1990 *apud* DA SILVA, 2003).

2.2.3.1 Desgaste interfacial

No desgaste interfacial, a energia dissipada durante o deslizamento sobre superfícies lisas ocorre em zonas muito próximas à interface dos materiais. O processo de desgaste mais pronunciado nessa classe é o adesivo. A adesão envolve a transferência de polímero para a outra superfície e pode ser removido posteriormente,

originando *debris*. A transferência ocorre devido ao fato de a força adesiva ser maior que a força coesiva do polímero (BRISCOE, 1981; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; ZUM GAHR, 1987).

A adesão entre polímeros ocorre do material que tem menor energia coesiva para o de maior energia coesiva. Durante o deslizamento ocorrem ciclos de carregamento sobre a superfície, levando a um processo de fadiga. Posteriormente, haverá o surgimento de tricas que vão ocasionar a fratura do substrato, facilitando a transferência de material. Para polímeros como a PA6.6 e o PP, os *debris* podem aderir à superfície do contra-corpo e formar um filme transferido de morfologia irregular com espessura da ordem de 0,1 – 1 μ m (BAHADUR, 2000; LANCASTER, 1990; FRIEDRICH, 1996).

2.2.3.2 Desgaste coesivo

O desgaste coesivo ocorre quando a superfície do contra-corpo apresenta maior rugosidade, protuberâncias ou partículas duras presas a ela. A dissipação da energia envolve uma solicitação maior do volume de material quando comparado ao desgaste interfacial, pois a zona deformada engloba a superfície e subsuperfície do material. Promovendo, assim, mecanismos de desgaste abrasivo – deformação plástica – e trincas por fadiga – deformação elástica (BRISCOE, 1981; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

Através do acabamento superficial e do módulo de elasticidade do material, pode-se ter uma ideia da contribuição dos mecanismos (abrasão e fadiga) no desgaste, o que é possível observar no diagrama esquemático da Figura 26. Por exemplo, em um material elastomérico, o mecanismo de fadiga vai predominar sobre o de abrasão, pois trata-se de um material altamente elástico (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).



Elastômeros Termoplásticos Termofixos Reforçados Figura 26 – Diagrama esquemático mostrando a variação entre os mecanismos de abrasão e fadiga em função da rugosidade e módulo de elasticidade. Fonte: (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). Nota: Adaptado pelo Autor.

2.2.4 Desgaste lubrificado

Com efeito, os materiais poliméricos interagem com a água em menor ou maior proporção, a depender de sua estrutura molecular, influenciando na absorção das moléculas de água da superfície ao interior do polímero, levando a vários efeitos, tais como: redução do módulo de elasticidade, aumento do alongamento até a ruptura, além de provocar alteração nas dimensões dos materiais (ABDELBARY, 2014).

Em geral, a diferença entre as taxas de desgaste lubrificadas e sem lubrificação para polímeros é muito pequena. Porém alguns polímeros sofrem grande influência, o que pode ser devido aos seguintes casos (ABDELBARY, 2014):

 Dentro da região amorfa do polímero há o chamado volume livre (regiões vazias por falta de moléculas devido à disposição aleatória das cadeias poliméricas)
e, nele, há difusão das moléculas de água, o que leva a um inchaço, amaciamento e plastificação do material, reduzindo sua dureza. Com a redução das forças atrativas entre as cadeias dos polímeros, facilita-se a remoção de material, de modo a potencializar a taxa de desgaste;

- A água limpa a superfície das amostras, dificultando a formação de filme transferido, o que pode aumentar o desgaste;
- Quando deslizando contra materiais metálicos, pode ocorrer oxidação e, consequentemente, mudança no perfil da superfície, resultando em maior desgaste.

No deslizamento lubrificado com água, geralmente apresentam os seguintes mecanismos de desgaste: microsulcamento e abrasão (ABDELBARY, 2014).

2.2.5 Mecanismos de desgaste

A energia dissipada no desgaste por deslizamento de materiais poliméricos gera mecanismos de desgastes, como os que se seguem: transferência de filme, fadiga superficial (microtrincas), desgaste por fusão (*melting wear*), abrasão (Seção 2.2.2.1 Desgaste abrasivo) e desgaste por formação de rolos (*wear by roll formation*).

2.2.5.1 Transferência de filme

A transferência de filme exerce influência no atrito e no desgaste dos materiais poliméricos e há três fatores que contribuem para a transferência do material: deformação das asperezas da superfície do polímero sob uma carga; fratura do substrato do material e aderência desse material a outra superfície (RHEE; LUDEMA, 1978 *apud* ABDELBARY, 2014).

O acabamento superficial, velocidade e carga normal afetam diretamente na transferência de filme, pois em contra-corpo com superfície apresentando elevada rugosidade a formação de *debris* é maior, e durante o deslizamento os *debris* tendem

a ficar presos à superfície rugosa, formando assim um filme; por outro lado, quando a superfície é muito lisa, a adesão entre os materiais é muito grande e, dessa forma, ocorre a transferência de filme. A velocidade e a carga normal afetam a temperatura da superfície, tornando o polímero mais susceptível à remoção de material e posterior formação de filme (FRIEDRICH; SCHLARB, 2008).

2.2.5.2 Fadiga superficial

Durante o deslizamento, o mecanismo de fadiga ocorre através de carregamentos cíclicos sobre o polímero, causando micro-trincas em sua superfície devido ao intenso contato mecânico e efeitos térmicos, além de surgimento de possíveis trincas subsuperficiais. O desgaste por fadiga, em geral, está associado à deformação, pressão de contato e resistência à fadiga do material. O carregamento cíclico da superfície gera uma área altamente tensionada e, consequentemente, surgem micro-trincas na subsuperfície, dando origem aos *debris* que são formados como resultado de crescimento e intersecção de micro-trincas com orientação perpendicular à do deslizamento (ABDELBARY, 2014; FRIEDRICH; SCHLARB, 2008).

2.2.5.3 Desgaste por fusão (melting wear)

A maioria dos polímeros apresentam baixas T_m e, combinada com sua baixa condutividade térmica, a T_m é rapidamente atingida em casos de aumento de velocidade; dessa maneira, levando uma superfície fundida, o que leva a uma alta taxa de desgaste, esse mecanismo é conhecido como desgaste por fusão (*melting wear*). Seu conceito é ilustrado esquematicamente na Figura 27 (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000).



Figura 27 – Representação esquemática do desgaste por fusão (*melting wear*) provocada pelo aquecimento por atrito no contato. Fonte: (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000). Nota: Adaptado pelo autor.

2.2.5.4 Desgaste por formação de rolos (wear by roll formation)

Em materiais com superfícies lisas deslizando contra um polímero de alta elasticidade pode haver outro mecanismo de desgaste para além de abrasão e fadiga, sendo este conhecido como desgaste por formação de rolos (*wear by roll formation*) (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981; MOORE, 1975).

Uma superfície lisa desliza sobre uma pequena protuberância na superfície do polímero, promovendo deformação e alongamento no sentido do deslizamento. Devido às deformações subsequentes desse material, um rasgamento interno e gradual surge na direção transversal a do deslizamento, promovendo maior alongamento de material. Esse processo leva à formação de rolos, que se alongam até um valor crítico e, em seguida, desprendem-se, ocasionando a formação de *debris.* Tal mecanismo de desgaste é ilustrado esquematicamente na Figura 28 (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981; MOORE, 1975).



Figura 28 – Representação esquemática da sequência de formação dos rolos. Fonte: (MOORE, 1975). Nota: Adaptado pelo autor

2.2.6 Efeito da carga normal e da velocidade no desgaste de polímeros

A carga normal é uma variável de grande influência no desgaste, o aumento da carga promove crescimento da área real de contato e da zona deformada. Como consequência, o material tem maior solicitação mecânica, potencializando os danos superficiais e subsuperficiais. Outro fator é o aumento da dissipação de energia na região do contato, o que resulta no acréscimo da temperatura. O aumento na taxa de desgaste é decorrente do amolecimento do material, como observado na Figura 29 (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981; EVANS; LANCASTER, 1979).



Figura 29 – Variação da taxa de desgaste com a carga em regime permanente para polímeros deslizando contra aço (0,15 µm Ra). Fonte: (EVANS; LANCASTER, 1979). Nota: Adaptado pelo autor.

A variação na velocidade de deslizamento afeta a geração de calor no contato, o que pode acarretar em aumento de temperatura localizada. O desempenho mecânico do material é afetado; as cadeias moleculares têm mais energia para movimentação; o amolecimento e fusão do material podem ocorrer com o aumento da temperatura, pois os polímeros não possuem boa condutividade térmica. Na Figura 30 é possível observar o comportamento de vários polímeros em face da variação de velocidade. O polímero é aquecido com alta velocidade e este atinge seu ponto de fusão. Dessa forma, o desgaste é elevado, alterando o regime de desgaste de moderado para severo (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981; EVANS; LANCASTER, 1979).



Figura 30 – Variação da taxa de desgaste com a velocidade em regime permanente para polímeros deslizando contra aço (0,15 µm R_a). 1, Polietileno de Baixa Densidade (LDPE); 3, Polimetilmetacrilato (PMMA); 4, Politetrafluoretileno (PTFE); 5, Poliacetal; 6, Poliamida 6.6 (PA6.6); 7, Polipropileno (PP). Fonte: (EVANS; LANCASTER, 1979). Nota: Adaptado pelo autor.

Quando 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 maior velocidade, porém, quando o tribossistema é de pares poliméricos (Figura 31), o ponto de fusão do material é alcançado precocemente, e a velocidade máxima para esse novo sistema é muito inferior que para um par metal-polímero, pois dois materiais com baixa condutividade térmica estão em contato, aumentando a concentração de calor. Dessa forma, o polímero que tiver menor ponto de fusão vai sofrer taxa de desgaste elevada (EVANS; LANCASTER, 1979).



Figura 31 – Efeito da condutividade térmica na taxa de desgaste variando a velocidade de deslizamento para o poliacetal. Contra-corpos como indicados. Poliacetal, K = 0,2 W/m.°C; Vidro, K = 1,5 W/m.°C; Aço, K = 46 W/m.°C. Fonte: (EVANS; LANCASTER, 1979). Nota: Adaptado pelo autor.

2.2.7 Condição PV

A condição PV, produto da pressão de contato nominal e a velocidade de deslizamento, é um parâmetro importante que descreve a severidade da aplicação, pois a combinação dessas duas variáveis representa aumento de temperatura e aquecimento dos materiais. O *limite PV* é o valor máximo permitido para a aplicação, pois acima desse valor o desgaste se torna severo ou catastrófico (LANCASTER, 1971; ABDELBARY, 2014).

Na Figura 32, são apresentadas duas curvas de limite PV para a PA6, uma curva desliza contra PA6 e, outra, contra aço. Através do gráfico pode ser observado que, na medida em que um polímero é deslizado contra outro polímero, seu limite PV é muito baixo, no entanto, em se tratando de um polímero e de um material metálico seu limite PV se torna muito maior, ou seja, no caso polímero-metal é possível empregar uma condição mais severa que para polímero-polímero. Como visto, é necessário utilizar velocidade muito baixa para uma condição de pressão elevada ou uma pressão muito baixa para uma velocidade elevada, para que o desgate não esteja no regime severo (YAMAGUCHI, 1990).



Figura 32 – Curvas de limite PV para a PA6 deslizando contra PA6 e contra aço. Fonte: (YAMAGUCHI, 1990). Nota: Adaptado pelo autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Pino e plano

Para realização dos ensaios foi utilizada a configuração pino-plano, porém o pino utilizado é composto por porta amostra (ver Seção 3.2.4.3.2 Montagem das amostras de PP) com a amostra de polipropileno (PP) fixada a ele, enquanto o plano é de poliamida 6 (PA6). O aspecto macroscópico dos materiais é mostrado na Figura 33.



Figura 33 – Amostras (a) Polipropileno (PP), (b) Poliamida (PA6). Fonte: Autor.

Para melhor compreensão da geometria das amostras, o desenho técnico de cada uma é mostrado na Figura 34 e Figura 35 para a poliamida 6 e polipropileno, respectivamente.



Figura 34 – Desenho técnico amostra de PA6. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetros e seta em preto indica a direção do deslizamento



Figura 35 – Desenho técnico da amostra de PP. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímetro e seta em preto indica a direção do deslizamento

3.1.2 Lubrificantes

A lubrificação foi realizada com dois lubrificantes diferentes; um dos quais, água deionizada e destilada e, o outro, água do mar sintética, de acordo com a norma ASTM D 1141-98. A Tabela 2 apresenta a composição química da água do mar sintética e a concentração de cada composto químico.

Composto químico	Concentração g/L
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,20
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCI	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003

Tabela 2 - Composição química da água do mar sintética. Fonte: ASTM D 1141-98

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Determinação do tempo de secagem na estufa

Para realização dos ensaios foi elaborado procedimento a ser seguido rigorosamente, para que houvesse a menor variação na medida de massa possível, visto que um dos materiais (PA6) é altamente higroscópico, influenciando diretamente na medida da perda de massa.

Desse modo, foram realizados alguns procedimentos para definição do melhor método a ser utilizado. Para isso, foram variados tempos e temperatura de secagem das amostras. O procedimento utilizado para determinação do tempo e temperatura está descrito a seguir.

Foram escolhidas duas amostras de PP e de PA6, sua massa foi medida antes de serem levadas à estufa com a temperatura de 80 °C. Após o tempo de 15 h, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas em um dessecador por período de tempo de 20 min para que entrasse em equilíbrio térmico com a sala onde iria ser realizada a pesagem. Após a pesagem, as amostras voltaram para a estufa e ficaram por mais 5 h (tempo de 20 h total) e realizada mais uma medida de massa, voltando para a estufa e ficando mais 4 h (tempo de 24 h total) para ser realizada nova medida. De modo a observar o comportamento ao longo do tempo, as amostras foram deixadas por mais 63 h na estufa e realizada uma nova medida de massa. A Figura 36 e Figura 37, respectivamente, ilustra o comportamento de cada par de amostra com o tempo.



Figura 36 – Perda de massa do PP em função do tempo de secagem na estufa a temperatura de 80 °C. Fonte: Autor.



Figura 37 – Perda de massa do PA6 em função do tempo de secagem na estufa a temperatura de 80 °C. Fonte: Autor

Através desses dados foi possível determinar o tempo de secagem. As amostras de PP apresentaram uma pequena variação da perda de massa no período de tempo de 15 a 24 h, porém a PA6 não mostrou o mesmo comportamento. Diante desses resultados, foi estabelecido um período de tempo de 24 h na estufa, a uma temperatura de 80°C.

3.2.2 Microscopia ótica (MO)

Após a finalização dos ensaios, utilizou-se o microscópio ótico (NIKON Eclipse MA200) para analisar as superfícies desgastadas e verificar se as repetições de cada condição apresentaram a mesma morfologia e, também, se houve 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).

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para complementar a caracterização da superfície das amostras, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL 6010LA, com o objetivo de identificar os micromecanismos de desgaste decorrente dos ensaios tribológicos. A caracterização das superfícies e a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas no Laboratório de Fenômenos de Superfícies (LFS) da Universidade de São Paulo (USP).

Como as amostras poliméricas têm baixa condutividade elétrica, foi realizado recobrimento com platina através do equipamento EMITECH K550X, no Laboratório de Caracterização de Superfície dos Materiais (LCSM) da UFES.

3.2.4 Ensaio tribológico

3.2.4.1 Tribômetro

Os ensaios foram realizados no tribômetro PLINT TE67, na configuração pino-plano, com as frequências de 1, 2 e 3 Hz (velocidade média linear de 36, 72 e 108 mm/s, respectivamente), amplitude de 18 mm e taxa de aquisição de dados de 1 Hz. A carga normal é aplicada através de um sistema pneumático e é possível realizar ensaios lubrificados e não lubrificados (Figura 38).

Na visão geral do tribômetro não é possível ver em detalhe como as amostras estão montadas, dessa forma a Figura 39 é utilizada para mostrar o PP fixado ao porta amostra, a amostra de PA6 presa ao suporte, o termopar do tribômetro e o sensor de temperatura do termo-higrômetro (Minipa MT-240), que também é utilizado para mensurar a umidade relativa da sala.



Figura 38 – Tribômetro PLINT TE67 na configuração pino-plano. Fonte: Autor



Figura 39 – Detalhe das amostras montadas, do sensor de temperatura do termo-higrômetro e do termopar do tribômetro. Fonte: Autor

Para a limpeza das amostras e das peças metálicas do tribômetro tomou-se como referência as recomendações de (STACHOWIAK, BATCHELOR; STACHOWIAK, 2004) e o procedimento utilizado para limpeza das amostras tem as seguintes etapas:

- Limpeza das amostras com água, bucha e sabão;
- Secagem com jato de ar frio;
- Limpeza ultrassônica em álcool etílico por 10 min;
- Secagem com jato de ar frio.

A seguir o procedimento para limpeza das peças metálicas do tribômetro que fazem parte da montagem e fixação das amostras para o ensaio;

- Limpeza das partes metálicas com água, bucha e sabão;
- Secagem com jato de ar quente;
- Limpeza ultrassônica em acetona por 10 min;
- Limpeza com álcool etílico durante a secagem em ar quente.

Tanto as amostras quanto as peças metálicas foram manuseadas com luva nitrílica sem talco após a limpeza para a posterior montagem.

3.2.4.3 Montagem

3.2.4.3.1 Montagem das amostras de PA6

Como visto anteriormente na Figura 34, as amostras de PA6 apresentam um raio de curvatura na região do desgaste. Pela complexidade de fabricação das peças o centro do raio de curvatura não ficou na posição correta como indicado no desenho técnico.

O centro do raio de curvatura da amostra de PA6 deve estar alinhado com o centro do pino para garantir o posicionamento correto das amostras. A amostra de PA6 (que é o plano) permite ajuste de sua posição, enquanto que a amostra de PP (que é o pino) tem sua posição fixa. A Figura 40 mostra, através das vistas frontal e superior, como deve ser o alinhamento entre as amostras, no estabelecimento de contato conformal entre elas.



Figura 40 – Posicionamento e alinhamento das amostras de PP e PA6. Fonte: Autor. Nota: A seta em preto indica a direção do deslizamento

Para encontrar o ponto de mínimo do raio de curvatura e, assim, saber a localização de seu centro, foi utilizado o relógio comparador MITUTOYO IDS112M para percorrer a superfície da amostra na direção da seta indicada na Figura 41.



Figura 41 – Sistema montado para encontrar o centro de curvatura da amostra de PA6 para posterior alinhamento com o pino. Fonte: Autor.

A verificação do centro do raio de curvatura foi realizada antes do início do ensaio e fora da trilha de desgaste, pois a ponta do relógio comparador deixava marcas na superfície da amostra. Para não danificá-las, a verificação de diferenças de altura na direção longitudinal das amostras não pode ser realizada, implicando em possíveis desníveis na região do desgaste.

3.2.4.3.2 Montagem das amostras de PP

Para fixação da amostra de PP ao tribômetro foi necessária a fabricação de um porta amostra. O porta amostra possui um alojamento para fixação e também dois furos passantes para remoção da amostra ao fim do ensaio. Tal peça foi fabricada em aço inoxidável, para que não contaminasse o ensaio com óxidos gerados em contato com o lubrificante. O porta amostra é mostrado na Figura 42.



Figura 42 – Porta amostra do PP em diferentes posições. Fonte: Autor.

O desenho técnico do porta amostra, apresentado na Figura 43, complementa as imagens reais mostradas anteriormente, pois definem as dimensões do alojamento da amostra de PP e do tamanho da peça para que tenha o ajuste correto no tribômetro, não apresentando nenhuma interferência durante os ensaios.



Figura 43 – Desenho técnico do porta amostra de PP. Fonte: Autor. Nota: Dimensões em milímitros.

Na Seção 3.2.4.3.1 Montagem das amostras de PA6 foi descrito o alinhamento da amostra de PA6. No entanto, na Figura 40 foi apresentado como deveria estar posicionada ambas as amostras. Da mesma forma, na PA6, é necessário realizar o alinhamento da amostra do PP após sua montagem no porta amostra. 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 44.



Figura 44 – Nivelamento da amostra de PP através de um nível de bolha. Fonte: Autor.

3.2.4.4 Execução dos ensaios

Após a montagem e alinhamento das amostras no tribômetro, o posicionamento inicial do PP constava na metade da amplitude do movimento. Em seguida, é aplicada a carga normal para o respectivo ensaio e, ao ser alcançada, permanecia aplicada pelo tempo de 10 s. O objetivo desse procedimento é de encaixar totalmente a amostra de PP no porta amostra. Passados os 10 s, a carga normal era removida para que se iniciasse o ensaio. Com o seu início, novamente era aplicada a carga normal desejada e, ao ser alcançada, era mantida por 30 s antes do início do movimento.

3.2.4.4.1 Amostra de referência

Após os ensaios, o desgaste pode ser mensurado pela variação em suas dimensões ou perda de massa, porém esses métodos podem ser influenciados pela variação de
temperatura ou absorção de umidade. Uma forma de contornar problemas como esses é utilizar amostras de referência exposta ao mesmo ambiente que as amostras a serem ensaiadas (DOWSON *et al.*, 1974 apud EVANS; LANCASTER, 1979). O objetivo da amostra de referência é realizar correções quanto à massa ou dimensões.

Para realização dos ensaios foram utilizadas amostras de referências que passaram pelo procedimento de limpeza e secagem antes do ensaio; durante o ensaio elas estiveram no mesmo ambiente que as amostras ensaiadas no intervalo do tempo do ensaio.

3.2.4.5 Massa e densidade das amostras

Para mensurar a massa perdida das amostras foi utilizada a balança Sartorius CP 225D com precisão de 0,01 mg. A massa das amostras era mensurada antes e depois dos ensaios e eram realizadas cinco medidas para cada amostra. Devido à variação da massa em função da absorção de água da PA6, foi estabelecido um tempo de 10 s de leitura da balança para que se fosse tomado o valor da medida.

A densidade das amostras foi obtida através da razão entre a média das massas mensuradas na balança e o volume – calculado em função da geometria e dimensões das amostras –, resultando em 0,951 e 1,15 g/cm³ para o PP e a PA6, respectivamente.

3.2.4.6 Temperatura e umidade relativa durante o ensaio

A temperatura ambiente próxima às amostras (sensor mostrado anteriormente na Figura 44) e a umidade relativa (Figura 45) foram medidas através do termohigrômetro Minipa MT-240. Todavia, para mensurar a temperatura do lubrificante foi utilizado o próprio termopar do tribômetro (Figura 45). Quando realizados os ensaios sem lubrificação, foi possível medir a temperatura na superfície da amostra de PA6 através do Termômetro Infravermelho Fluke 574, de modo a obter uma temperatura próxima à temperatura do contato.



Figura 45 – Posicionamento do termo-higrômetro para mensurar a umidade relativa da sala. Fonte: Autor.

3.2.4.7 Planejamento experimental

Para a determinação dos parâmetros como velocidade de deslizamento e distância deslizada foi necessário realizar alguns ensaios experimentais, pois as cargas normais já estavam definidas – através de dados de uma aplicação real. O objetivo dos ensaios experimentais era encontrar parâmetros que resultassem na perda de massa significativa das amostras – a Tabela 3 apresenta os parâmetros de ensaio. A ordem para realização dos ensaios foi aleatória.

Ambiente	Velocidade de deslizamento (mm/s)	Distância deslizada (m)	Carga normal (N)	Condição PV (W/m²)
Lubrificado com			230	184
Água Destilada	72	540	460	368
(LAD)			690	552
Lubrificado com			230	184
Água do Mar	72	540	460	368
Sintética (LAM)			690	552
Sem Lubrificação	36	540		92
(SL)	72	0.0	230	184
(3-)	108	108	-	276

Tabela 3 –	Parâmetros	de ensaio.	Fonte: Autor	

Nota: Para cada condição foi utilizado 5 réplicas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

4.1.1 Atrito

Para cada condição foram obtidos os dados do coeficiente de atrito médio (μ_{ss}), a temperatura média (T_{ss}) do lubrificante para as condições lubrificadas, a temperatura da superfície da amostra na condição sem lubrificação no regime permanente e a umidade relativa (UR) da sala – esses dados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Coeficiente de atrito médio, tempo de *running-in*, temperatura média no regime permanente, umidade relativa e condição PV. Fonte: Autor

Condições	Carga (N)	Velocidade (mm/s)	Tempo de running-in (s)	μ_{ss}	<i>Т_{ss}</i> (°С)	UR (%)	Condição PV (W/m²)
	230		250	0,231 ± 0,013	23,5 ± 1,3	$44,3 \pm 5,0$	184
LAD	460	72	1000	$0,182 \pm 0,009$	26,7 ± 1,2	41,2 ± 4,3	368
	690	• •	1000	$0,150 \pm 0,005$	$28,2 \pm 0,7$	44,1 ± 4,0	552
	230		1000	$0,247 \pm 0,007$	$24,0 \pm 0,8$	39,7 ± 3,2	184
LAM	460	72	1000	0,185 ± 0,014	$26,7 \pm 0,6$	$40,9 \pm 4,4$	368
	690		2000	$0,140 \pm 0,005$	$28,1 \pm 0,7$	41,0 ± 3,5	552
		36	250	$0,237 \pm 0,009$	71,1 ± 4,3	47,5 ± 5,3	92
SL	230	72	250	0,198 ± 0,002	110,3 ± 1,4	41,2 ± 2,9	184
		108	150	0,171 ± 0,002	120,5 ± 6,6	41,0 ± 4,1	276

Nota: A média e o desvio padrão dos resultados é obtido através das médias das cinco repetições de cada condição

4.1.1.1 Lubrificado com água destilada (LAD)

Para cada carga da condição LAD, foi obtido a média no regime permanente das cinco réplicas. Tais resultados demonstraram que houve pequena variação entre as repetições. O comportamento característico do atrito ao longo do ensaio para a condição LAD é observado na Figura 46. Outras curvas para essa condição estão disponíveis no Apêndice A.

Na curva de coeficiente de atrito, seu início tem um valor mais elevado que vai decaindo com o tempo, esse período é chamado de *running-in*, e é caracterizado pela mudança geométrica, físico-mecânicas da superfície dos materiais durante o período de deslizamento inicial que geralmente se manifesta em diminuição do trabalho de atrito, temperatura e taxa de desgaste (KRAGHELSKY *et al.*, 1982 apud BLAU, 2008).





Segundo Hutchings; Shipway (2017), em estudos já realizados, ocorre o decaimento do coeficiente de atrito com o aumento da carga normal. Foi observado que para materiais como o PMMA (acrílico, polímero amorfo) μ é proporcional $W^{-1/3}$, isso pelo comportamento elástico do material.

Esse decaimento do µ em função da carga normal é verificado na condição estudada, porém com um expoente diferente para a carga normal, visto que é utilizado dois materiais semicristalinos em um ambiente lubrificado. Como o atrito e o desgaste são sistêmicos, essa relação de coeficiente de atrito com a carga normal pode apresentar-se diferente para esse tribossistema.

O aumento da carga promove uma elevação na temperatura devido à dissipação da energia do atrito. Watanabe; Karasawa; Matsubara (1968) realizaram um estudo, em que também verificaram essa relação de temperatura em função da carga normal. Na Figura 47 é apresentado tanto o coeficiente de atrito quanto à temperatura da água em função da carga normal. A temperatura apresentada é medida através de um termopar em contato com a água, dessa forma o calor da amostra é transferido para o fluido e assim é mensurado.



Figura 47 – Coeficiente de atrito médio em função da carga normal para velocidade de 72 mm/s e lubrificado com água destilada. Fonte: Autor.

No início dos ensaios, a temperatura da água encontrava-se próxima à temperatura ambiente, porém no decorrer do ensaio a temperatura aumenta até atingir um regime estacionário. Tal movimento ocorre porque energia dissipada pelo atrito se estabiliza. A Figura 48 mostra a temperatura da água em função do tempo de ensaio para as cinco repetições de uma mesma condição. As demais curvas encontram-se no Apêndice B.



Figura 48 – Temperatura da água em função do tempo de ensaio para cinco repetições. Carga normal de 690 N, velocidade 72 mm/s e lubrificado com água destilada. Fonte: Autor.

4.1.1.2 Lubrificado com água do mar sintética (LAM)

O comportamento das curvas de atrito para as três cargas da condição LAM é semelhante àquelas obtidas para a condição LAD, exibindo o período de *running-in,* redução do coeficiente de atrito e posteriormente estabilização. O comportamento característico do atrito para a condição LAM é mostrada na Figura 49, outras curvas encontram-se no Apêndice A.



Figura 49 – Coeficiente de atrito em função do tempo para cinco repetições. Carga de 690 N, velocidade de 72 mm/s e lubrificado com água do mar sintética. Fonte: Autor

Foi observado que, na condição LAM, a temperatura aumentou e o atrito diminuiu em função da carga normal (Figura 50), de maneira semelhante à condição LAD, porém com um expoente diferente na curva de ajuste do atrito. Essa diferença pode estar relacionada à presença de compostos polares na água do mar sintética, assim, havendo maior interação com a PA6, e, dessa forma, influenciando no comportamento do atrito.



Figura 50 – Coeficiente de atrito médio e temperatura da água em função da carga normal para velocidade de 72 mm/s e lubrificado com água do mar sintética. Fonte: Autor.

O comportamento da temperatura assemelha-se à condição LAD, apresentando um acréscimo com o tempo até atingir um estado estacionário que se mantém constante durante todo o ensaio. A Figura 51 refere-se à variação da temperatura ao longo do tempo. Outras curvas são encontradas no Apêndice B.



Figura 51 – Temperatura do ensaio em função do tempo para as cinco repetições. Carga de 230 N, velocidade de 72 mm/s e lubrificado com água do mar sintética. Fonte: Autor.

4.1.1.3 Sem lubrificação (SL)

A condição sem lubrificação foi realizada com uma única carga e três velocidades diferentes (36, 72 e 108 mm/s), de forma a avaliar o comportamento dos materiais em função da velocidade.

Para cada velocidade foram realizadas cinco repetições e entre elas não houve grandes variações em seu comportamento, o que pode ser observado na Figura 52. As demais curvas encontram-se no Apêndice A.



Figura 52 – Coeficiente de atrito em função do tempo para cinco repetições. Velocidade de 72 mm/s, carga de 230 N e sem lubrificação. Fonte: Autor

Com o aumento da velocidade de deslizamento o coeficiente de atrito decresce, como se pode ver na Figura 53. 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. Assim, como os materiais poliméricos não são bons condutores de calor, sua dissipação fica comprometida e, dessa forma, finalmente, há aumento de temperatura, fator influenciador no que se refere às propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais.

O aumento da temperatura promove o amolecimento do material, tornando-o mais borrachoso, levando ao crescimento da área de contato real, podendo aumentar o μ , ao mesmo tempo a resistência ao cisalhamento do material é afetada pela concentração de calor na amostra. Há uma competição entre aumento da área de contato real e a redução da resistência ao cisalhamento. Quando a velocidade atinge um valor crítico, ocorre o decréscimo do μ , pois a resistência ao cisalhamento reduziu significativamente (YAMAGUCHI, 1990). Esse comportamento foi observado para a condição sem lubrificação.

Para a condição sem lubrificação, foi possível mensurar a temperatura na superfície da amostra e conhecer a temperatura mais próxima ao contato (Figura 53).



Figura 53 – Coeficiente de atrito médio e temperatura da superfície da amostra em função da velocidade de deslizamento para a carga de 230 N e sem lubrificação. Fonte: Autor.

Com o mesmo sensor que mediu a temperatura da água nos ensaios lubrificados, foi medida a temperatura ambiente próxima à amostra (termopar do tribômetro) para a condição sem lubrificação. Dessa forma, foi possível observar que o calor gerado no contato era conduzido à sua vizinhança e, através do sensor de temperatura, observou-se que a temperatura ambiente aumentava até atingir um regime estacionário, como é visível na Figura 54.



Figura 54 – Temperatura ambiente em função do tempo de ensaio para carga de 230 N, velocidade de 72 mm/s e sem lubrificação. Nota: Autor.

4.1.2 Desgaste

Após seguir aos procedimentos de limpeza e de ensaio, foi possível calcular rigorosamente a taxa de desgaste (Q) para o PP e a PA6. Os resultados obtidos foram organizados e apresentados na Tabela 5.

Condições	Materiais	W (N)	V (mm/s)	Q x 10 ⁻³ (mm³/m)	Condição PV (W/m²)
		230	72	$0,7 \pm 0,4$	184
	PP	460		$1,0 \pm 0,5$	368
		690		$2,2 \pm 0,5$	552
LAD		230		$5,3 \pm 7,5$	184
	PA6	460	72	11,6 ± 13,2	368
		690		5,4 ± 22,2	552
		230		$1,0 \pm 0,2$	184
	PP	460	72	$1,4 \pm 0,7$	368
		690		$2,8 \pm 0,5$	552
LAIVI -		230	72	$17,3 \pm 6,3$	184
	PA6	460		$13,7 \pm 4,6$	368
		690		9,6 ± 15,3	552
SL -			36	$0,8 \pm 0,3$	92
	PP	230	72	$0,9 \pm 0,3$	184
		-	108	154,0 ± 35,9	276
	PA6	230	36	$15,3 \pm 20,4$	92
			72	8,8 ± 16,4	184
			108	18,3 ± 104,8	276

Tabela 5 – Taxa de desgaste para todas as condições. Fonte: Autor

Para o PP, foi observado que a taxa de desgaste cresceu em função da condição PV, mostrando que, ao aumentar a severidade da condição, tem-se como resultado maior desgaste do material. Porém a comparação de condições PV entre ambientes lubrificados e sem lubrificação não é satisfatória, pois os ambientes em que as amostras estão inseridas apresentam troca de calor diferentes. Nessa perspectiva, uma condição PV relativamente baixa como a sem lubrificação e velocidade de 108 mm/s apresentou taxa de desgaste elevada, enquanto que, para as condições lubrificadas e com carga de 690 N, não.

Para complementar a análise tribológica dos materiais, imagens obtidas através do MO e o MEV foram utilizadas para conhecimento dos micromecanismos de desgaste presente nas amostras para cada condição ensaiada. Após as análises das imagens, foram encontrados os seguintes micromecanismos de desgaste: fadiga superficial, abrasão e transferência de filme. Para melhor compreensão, os resultados foram organizados na Tabela 6.

				Micromecanismos					
Condição	Material	W (N)	V (mm/s)	Abrasão	Desgaste por formação de rolos	Desgaste por fusão	Fadiga superficial (microtrincas)	Transferência de filme	
		230		-	-	-	Х	Х	
	PP	460	72	-	-	-	Х	Х	
		690		-	-	-	Х	Х	
LAD		230		Х	Х	-	-	Х	
	PA6	460	72	Х	Х	-	-	Х	
		690		Х	Х	-	-	Х	
		230		-	-	-	Х	Х	
	PP	460	72	-	-	-	Х	-	
LAM _		690		-	-	-	Х	-	
		230		Х	Х	-	Х	Х	
	PA6	460	72	Х	Х	-	Х	Х	
		690		Х	Х	-	Х	Х	
SL _			36	Х	-	-	Х	-	
	PP	230	72	Х	-	-	Х	-	
			108	-	-	Х	-	Х	
			36	Х	Х	-	-	Х	
	PA6	230	72	Х	Х	-	-	Х	
			108	Х	Х	-	-	Х	

Tabela 6 - Tabela dos mecanismos de desgaste encontrados. Fonte: Autor

4.1.2.1 Lubrificado com água destilada (LAD)

A taxa de desgaste para o PP apresentou crescimento não linear com o aumento da carga. Porém, para as cargas de 230 e 460 N, suas taxas de desgaste não apresentaram diferenças entre si. Na Figura 55 é mostrado o comportamento da taxa de desgaste em função da carga normal.



Figura 55 – Taxa de desgaste para o PP na condição LAD para todas as cargas. Fonte: Autor.

Apesar da alta higroscopicidade da PA6 foi possível mensurar a perda de massa, porém a dispersão dos dados é elevada, levando à interpretação de que a taxa de desgaste foi a mesma para todas as cargas ensaiadas. Os resultados das taxas de desgaste são mostrados na Figura 56. Essa perda de massa corrobora as imagens do MO e do MEV, pois nelas são observados remoção de material.



Figura 56 – Taxa de desgaste em função da carga normal para a PA6 na condição LAD. Fonte: Autor. Na condição de lubrificação com água destilada, foram encontrados micromecanismos predominantes para o PP e a PA6 nas três cargas.

O PP apresentou dois micromecanismos em comum para as cargas de 230, 460 e 690 N, que foram: fadiga superficial (microtrincas) e transferência de filme. A PA6 apresentou três micromecanismos em comum para as três cargas: abrasão, transferência de filme e formação de rolos (*wear by roll formation*).

Os mecanismos encontrados para o PP também são reportados por Liu; Xiang; Li (2004), em que são estudados materiais compostos por polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) e polipropileno (PP) em uma configuração bloco anel deslizando contra aço. O resultado por eles encontrado foi de fadiga e trincas posteriores e filme de transferência a partir do material removido da superfície.

O micromecanismos de desgaste presentes nas amostras são mostrados nas figuras a seguir. A Figura 57a se trata de uma imagem de MO em que não é possível identificar quais mecanismos de desgaste estão ocorrendo. Porém, através das imagens do MEV, isso se torna mais claro e, na Figura 57b, é observado um filme transferido para a superfície da amostra, formando uma grande placa sobre a superfície, proveniente da união de vários *debris* que, durante o ensaio, sofreram trabalho mecânico e no final apresentaram tal morfologia. No entanto, a Figura 57c e

Figura 57d são microtrincas que surgiram pelo processo de fadiga superficial através de carregamentos cíclicos ao longo do ensaio.



Figura 57 – Mecanismos de desgaste para o PP, (a) Visão geral da superfície (MO), (b) Transferência de filme (MEV), (c) e (d) Fadiga superficial (microtrincas). Fonte: Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento. Seta em amarelo indica os micromecanismos.

A PA6 apresentou o mecanismo de abrasão que pode ser observado nas imagens obtidas pelo MO e pelo MEV através da Figura 58a e Figura 58b, respectivamente. Os riscos de abrasão podem ser devido à formação de aglomerados de PP que, durante o deslizamento, sofrem aquecimento, compressão e mudança na sua estrutura molecular, levando a um aumento de sua dureza, conforme apresentado por Hosseini; Stolarski (1992). Essas partículas podem ficar aderidas à superfície do PP e passar riscando a PA6, visto que, na presença de água, as propriedades mecânicas da PA6 caem drasticamente. A Figura 58c apresenta o mecanismo de formação de rolos.



Figura 58 – Mecanismos de desgaste para o PA6, (a) Visão geral da superfície (MO), (b) Abrasão (MEV) e (c) Formação de rolos (MEV). Fonte: Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento. Seta em amarelo indica os micromecanismos. Sulcos na vertical são do processo de usinagem.

A transferência de material do PP para a PA6 é observada na Figura 59a através da imagem do MO, na qual o aglomerado de material mais ao centro da figura tratar-seá do PP; ademais, no MEV também foi encontrada essa mesma morfologia (Figura 59b).



Figura 59 – Mecanismos de desgaste para a PA6 (a) Visão geral da superfície e o filme transferido (MO), (b) Transfrência de filme de PP (MEV). Fonte: Autor.

Uma análise de EDS foi realizada nessa região e foram encontrados os seguintes elementos: carbono, nitrogênio e oxigênio, de forma a caracterizar a poliamida que apresenta grupos amidas (–NH–CO–).

Na Figura 60a, observa-se o mapa do elemento Carbono, e o material aderido tem maior destaque, pois trata-se do PP que apresenta uma maior concentração de carbono comparado com a PA6. O PP é um polímero formado basicamente por carbono e hidrogênio, enquanto que a PA6 apresenta elementos como nitrogênio e oxigênio.

Não obstante, na Figura 60b e Figura 60c são mostrados, respectivamente, os mapas dos elementos Nitrogênio e Oxigênio. Nessas imagens, é possível observar que, no local onde se encontra o material transferido, há uma região mais escura indicando que a contagem para os elementos N e O foi menor, comprovando a presença do material da outra amostra e de que o material onde o PP está aderido é uma PA.



Figura 60 – Análise de EDS da PA6 na região com material transferido de PP. Mapa de elementos (a) Carbono, (b) Nitrogênio e (c) Oxigênio. Fonte: Autor.

4.1.2.2 Lubrificado com água do mar sintética (LAM)

A taxa de desgaste para o PP na condição LAM apresentou o mesmo comportamento que a condição LAD. A Figura 61 mostra a taxa de desgaste em função da carga normal.



Figura 61 – Taxa de desgaste para o PP na condição LAM para todas as cargas. Fonte: Autor.

A taxa de desgaste da PA6 para a condição LAM apresentou um comportamento que decresce com o aumento da carga normal, apresentando uma dispersão de dados menor que a condição LAD. A Figura 62 mostra a taxa de desgaste em função da carga normal.



Figura 62 – Taxa de desgaste para a PA6 na condição LAM para todas as cargas. Fonte: Autor.

Os mecanismos de desgaste para o PP na condição LAM foram similares ao do LAD, sendo eles: fadiga superficial (microtrincas) e transferência de filme. Apenas na carga de 230 N foi observado a transferência de filme.

Na Figura 63a é mostrado a superfície através do MO e que não tem como concluir os mecanismos. Na Figura 63b é observado o filme formado e, na Figura 63c, ocorre microtrincamento por fadiga superficial.



Figura 63 – Mecanismos de desgaste para o PP (a) Visão geral da superíficie (MO), (b) Transferência de filme (MEV). Continua.



Figura 63 – Continuação. (c) Fadiga superficial (microtrincas) (MEV). Fonte: Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento.

Os mecanismos de desgaste para PA6 na condição LAM são: fadiga superficial (microtrincas), abrasão e formação de rolos.

Na Figura 64a, a imagem do MO mostra os riscos de abrasão formados durante o processo de desgaste, e, a Figura 64b, a imagem do MEV com maior atenção à presença dos riscos de abrasão. O microtrincamento por fadiga superficial foi observado nessa condição de ensaio e é mostrado na Figura 64c. Na Figura 64d é mostrada a superfície de desgaste, em que predomina o mecanismo de formação de rolos, discutidos anteriormente.



 SEI 5kV
 WD10mmSS40
 x1,000
 10µm

 Figura 64 – Mecanismos de desgaste para o PA6, (a) Visão geral da superfície e abrasão (MO), (b)
 Abrasão (MEV), (c) Fadiga superficial (microtrincas) (MEV). Continua.



Figura 64 – Continuação. (d) Formação de rolos (MEV). Fonte: Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento.

4.1.2.3 Sem lubrificação (SL)

As taxas de desgaste para o PP (Figura 65) na condição SL apresentaram crescimento não linear com o aumento da velocidade. Para as velocidades de 36 e 72 mm/s as taxas de desgaste não mostraram diferenças significativas, porém para a velocidade de 108 mm/s o desgaste cresce de maneira acentuada, indicando transição entre o desgaste moderado e o desgaste severo.

Através das temperaturas mensuradas na superfície da amostra de PA6 durante os ensaios e da morfologia superficial da amostra na velocidade de 108 mm/s, indicam que o material atingiu seu ponto de fusão, levando a um elevado desgaste.



Figura 65 – Taxa de desgaste para o PP na condição SL. Fonte: Autor.

Dentre as três condições, a SL foi a que apresentou a maior dispersão nos dados, principalmente na velocidade de 108 mm/s (Figura 66). Observando as imagens do MO e MEV para essa velocidade, verificou-se que a superfície da PA6 estava menos desgastada que nos casos lubrificados. Vale ressaltar que a PA6 é um material altamente higroscópico e, possivelmente, a perda de massa durante o ensaio foi mascarada pela absorção de água do ambiente.



Figura 66 – Taxa de desgaste para PA6 na condição SL. Fonte: Autor.

Os mecanismos de desgaste para o PP apresentaram diferenças em função das velocidades de deslizamento. Para as velocidades de 36 e 72 mm/s, os mecanismos predominantes foram: fadiga superficial (microtrincas) e abrasão; já para a velocidade de 108 mm/s houve predominância de transferência de filme, desgaste por fusão e presença de trincas.

Em condições em que o desgaste foi moderado (36 e 72 mm/s) exibiram fadiga superficial (microtrincas), devido ao carregamento cíclico e os riscos de abrasão que podem ser provenientes das asperezas na face do contra-corpo, visto que a pouca presença de água (proveniente da umidade) não prejudica as propriedades mecânicas da PA6. A Figura 67a e Figura 67b apresentam os mecanismos de abrasão, enquanto que o mecanismo microtrincamento por fadiga superficial é mostrado na Figura 67c.



Figura 67 – Mecanismos de desgaste para o PP na condição SL. (a) Visão geral da superfície (MO). Continua.



Figura 67 – Continua. (b) Abrasão (MEV) e (c) fadiga superficial (microtrincas) (MEV). Fonte: Autor. A seta em branco indica a direção do deslizamento.

Considerando a temperatura da superfície da amostra de PA6 na velocidade de 108 mm/s e observando as Figura 68a e Figura 68b, pode-se concluir que a superfície do material fundiu. Outra configuração que nos inclina a tal constatação consiste no fato de que a superfície do PP apresenta marcações na horizontal, como se houvesse tirado uma cópia da superfície da PA6.

As trincas observadas, parecem sê-lo em razão do processo de solidificação do material, e não proveniente do processo de fadiga (Figura 68c). O material transferido encontrado é mostrado na Figura 68d.



 SEI 5kV
 WD15mmSS40
 x50
 500µm

 Figura 68 – Superfície desgastada do PP. (a) Visão geral da superfície, aparência semelhante à superfície da PA6. Indicando fusão da superfície e posterior solidificação (desgaste por fusão) (MO). Continua.



Figura 68 – Continuação. (b) Visão geral da superfície com marca horizontais proveninente da superfície da PA6 (desgate por fusão) (MEV), (c) Trincas pós solidificação (MEV) e (d) Transferência de filme (MEV). Fonte: Autor.

Os mecanismos de desgaste para a PA6 na condição SL foram semelhantes aos já observados nas condições de LAD e LAM. Porém os riscos de abrasão são de menor intensidade e menos profundos, além do que, a formação dos rolos se dão em menor quantidade. A causa da menor intensidade no desgaste da PA6 é devido a menor concentração de água no tribossistema e, desse modo, as propriedades mecânicas desse material não sofrem perda significativa.

Os riscos de abrasão com menor intensidade são mostrados na Figura 69a através do MO. Na imagem do MEV (Figura 69b) não apresentam tanto destaque quanto nas outras condições lubrificadas. A transferência de material foi observada na Figura 69c, enquanto que a formação de rolos é apresentada na Figura 69d.



Figura 69 – Mecanismos de desgaste na PA6. (a) Visão geral da superfície com riscos de abrasão de pouca intensidade (MO), (b) Riscos de abrasão com pouca intensidade (MEV). Continua



Figura 69 – Continuação. (c) Material transferido (MEV) e (d) Formação de rolos. Fonte: Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento.

5 CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida e utilizada apresentou resultado satisfatório para a medida da perda de massa para o polipropileno. Para a poliamida 6, houve elevada dispersão de dados, não permitindo verificar diferenças entre as taxas de desgastes de uma mesma condição.

O atrito variou entre 0,140 \pm 0,005 e 0,247 \pm 0,007 para a condição lubrificado com água do mar sintética (carga 690 N e velocidade de 72 mm/s) e condição lubrificado com água do mar sintética (carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s), respectivamente.

A proporcionalidade entre coeficiente de atrito e carga normal ($\mu \propto W^{1/3}$), conforme observado na literatura, não foi encontrada nos ensaios realizados, pois tratam-se de tribossistemas diferentes.

A taxa de desgaste variou entre $(0,7 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m} \text{ e} (154,0 \pm 35,9) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ para a condição lubrificado com água destilada (carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s) e a condição sem lubrificação (carga de 230 N e velocidade de 108 mm/s).

As taxas de desgaste para o polipropileno na condição lubrificada com água destilada ficaram entre 30 e 40% menores que a condição lubrificada com água do mar sintética.

Na condição sem lubrificação, a taxa de desgaste apresentou um acréscimo de três ordens de grandeza entre as velocidades de 72 e 108 mm/s para o polipropileno.

Para o polipropileno nas condições lubrificadas não foi observado transição de desgaste moderado para o severo, porém a condição sem lubrificação foi encontrada uma transição entre as velocidades de 72 mm/s e 108 mm/s.

Para a condição lubrificada com água destilada e sem lubrificação, as poliamidas 6 apresentaram os seguintes mecanismos de desgaste: abrasão, transferência de filme e formação de rolos.

Para a condição lubrificada com água do mar, os mecanismos para a poliamida 6 foram: fadiga superficial (microtrinca), abrasão, transferência de filme e formação de rolos.

As amostras de polipropileno para ambas condições lubrificadas apresentaram mecanismos de fadiga superficial (microtrinca) e transferência de filme.

Para a condição sem lubrificação as amostras de polipropileno apresentaram os seguintes mecanismos de desgaste: fadiga superficial (microtrincas), abrasão, transferência de filme e desgaste por fusão.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, é preciso desenvolver uma metodologia que permita maior confiança na obtenção perda de massa e consequentemente a taxa de desgaste para a poliamida 6.

Nessa mesma linha, importa realizar ensaios deslizantes alternados em velocidades menores que 36 mm/s, como algumas aplicações industriais requerem.

Finalmente, deve haver busca por transições de moderado para severo escolhendo criteriosamente a carga normal e a velocidade, nos diferentes ambientes lubrificados.

7 REFERÊNCIAS

ABDELBARY, A. Wear of polymers and composites. 1 ed. Oxford: Elsevier, 2014, p. 223.

ASTM D1141-98. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. ASTM International. West Conshohocken, 1998.

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.

BASAVARAJ, E. et al. Polyamide 6/carbon black/molybdenum disulphide composites: Friction, wear and morphological characteristics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, n. 2, p. 658-665, 2013.

BERMÚDEZ, M. D. et al. Comparative study of the tribological properties of polyamide 6 filled with molybdenum disulfide and liquid crystalline additives. **Journal of applied polymer science**, v. 81, n. 10, p. 2426-2432, 2001.

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.

BRANDRUP et al. **Polymer handbook**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1989, p. 2366.

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

BRISCOE, B. J. 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.

BRYDSON, J. A. **Plastics material**. 7 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999, p. 920.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais**: Uma introdução. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016, p. 882.

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

CHAND, N.; DWIVEDI, U. K. Effect of coupling agent on abrasive wear behaviour of chopped jute fibre-reinforced polypropylene composites. **Wear**, v. 261, n. 10, p. 1057-1063, 2006.

COWIE, J.M.G.; ARRIGHI, V. **Polymers**: Chemistry and physics of modern materials. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2007, p. 449.

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.

DEOPURA, B. L. et al. **Polyesters and polyamides**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2008, p. 592.

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

EVANS, D. C.; LANCASTER, J. K. The wear of polymers. **Treatise on Materials Science & Technology,** v. 13, p. 85-139, 1979.

FRIEDRICH, K. Friction and wear of polymer composites. 2 ed. Hamburg: Elsevier, 1996, p. 465.

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

GILBERT, M. Brydson's Plastics Materials. 8 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017, p. 859.

HOSSEINI, S. M.; STOLARSKI, A. Morphology of Polymer Wear Debris Resulting from Different Contact Conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, p. 2021-2030, 1992.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology**: friction and wear of engineering materials. 2 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017, p.412.

JACOBY, P. Beta Nucleation of Polypropylene: Properties, Technology, and Applications. 1 ed. Massachusetts: William Andrew, 2014, p. 143.

JENKINS, A. D. **Polymer Science - A materials science handbook**. 1 ed. North-Holland: Elsevier, 1972, p. 1822.

KUTZ, M. **Mechanical Engineers' Handbook, Volume 1**: Materials and Engineering Mechanics. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006, p. 1341.

LANCASTER, J. K. Estimation of the limiting PV relationships for thermoplastic bearing materials. **Tribology**, v. 4, n. 2, p. 82-86, 1971.

_____. Material-specific wear mechanisms: relevance to wear modelling. **Wear**, v. 141, n. 1, p. 159-183, 1990.

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.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. 2 ed. São Paulo: Blucher, 1999, p. 191.

MATWEB. **MatWeb Material Property Data**, 1996. Disponível em: <www.matweb.com>. Acesso em: 10 Março 2018.

MCKEEN, L. W. **Permeability properties of plastics and elastomers**. 3 ed. Massachusetts: William Andrew, 2012, p. 344.

MCLAREN, K. G.; TABOR, D. Friction of polymers at engineering speeds: influence of speed, temperature and lubricants. **Wear**, v. 8, n. 1, p. 79-83, 1965.

MOORE, D. F. **Principles and Applications of Tribology**. 1 ed. [S.I]: Pergamon Press, 1975, p. 338.

REIMSCHUESSEL, H. K. Relationships on the effect of water on glass transition temperature and young's modulus of nylon 6. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,** v. 16, n. 6, p. 1229-1236, 1978.

RUDIN, A; CHOI, P. **The elements of polymer science and engineering**. 3 ed. Massachusetts: Academic Press, 2012, p. 584.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W.; STACHOWIAK, G. B. **Experimental methods in tribology.** 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, p. 354.

STACHOWIAK, G; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. 2 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000, p. 744.

STRONG, A. B. **Plastics materials and processing.** 3 ed. New Jersey: Pearson, 2006, p. 917.

VINOGRADOV, G. V.; MUSTAFAEV, V. A.; PODOLSKY, Y. Y. A study of heavy metalto-plastic friction duties and of the wear of hardened steel in the presence of polymers. **Wear**, v. 8, n. 5, p. 358-373, 1965.

WATANABE, M.; KARASAWA, M.; MATSUBARA, K. The frictional properties of nylon. **Wear,** v. 12, n. 3, p. 185-191, 1968.

YAMAGUCHI, Y. Tribology of plastic materials: their characteristics and applications to sliding components. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 1990, p. 362.

ZUM GAHR, K-H. **Microstructure and wear of materials**. 1 ed. New York: Elsevier, 1987, p. 559.
APÊNDICE A – COEFICIENTES DE ATRITO

Nas figuras do Apêndice A são mostrados os coeficientes de atrito em função do tempo.



Figura 70 – Coeficientes de atrito em função do tempo para condição LAD com velocidade de deslizamento de 72 mm/s para as cargas aplicadas de (a) 460 N e (b) 690 N. Fonte: Autor







Figura 72 – Coeficientes de atrito em função do tempo para condição SL com carga aplica de 230 N para as velocidads de delizamento de (a) 36 mm/s e (b) 108 mm/s. Fonte: Autor

APÊNDICE B – TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO

Nas figuras do Apêndice B são mostradas as temperaturas em função do tempo e, na Figura 73 e Figura 74, é indicado a falha no ar condicionado que desligava e dessa forma a temperatura da água aumenta.



Figura 73 - Temperatura em função do tempo para as cargas de (a) 230 N; (b) 460 N. Fonte: Autor



Figura 74 - Temperatura em função do tempo para as cargas de (a) 460 N; (b) 690 N. Fonte: Autor



Figura 75 – Temperatura em função do tempo para as velocidades de (a) 36 mm/s; (b) 108 mm/s Fonte: Autor

APÊNDICE C – IMAGENS DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS NO MEV

A Figura 76 é referente à condição de lubrificação com água destilada, carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s.



Figura 76 – Condição lubrificado com água destilada, (a) e (b) Fadiga superficial (microtrincas), (c) Abrasão (d) Formação de rolos. Fonte: Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento.

A Figura 77 mostra as imagens para a condição lubrificado com água do mar artificial carga de 230 N e velocidade de 72 mm/s.



Figura 77 – Condição lubrificado com água do mar sintética, (a) e (b) Fadiga superficial (microtrincas), (c) Abrasão e (d) Formação de rolos. Fonte: Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento.

A Figura 78 mostra a condição sem lubrificação com velocidade de 72 mm/s e carga de 230 N.



Figura 78 – Condição sem lubrificação, (a) e (b) Fadiga superficial (microtrincas), (c) Abrasão e (d) Formação de rolos. Fonte: Autor. Nota: A seta em branco indica a direção do deslizamento.