THIAGO FONTOURA DE ANDRADE

**PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DO PEEK EM AMBIENTE
LUBRIFICADO COM ÓLEO**

São Paulo
2017

THIAGO FONTOURA DE ANDRADE

**PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DO PEEK EM AMBIENTE
LUBRIFICADO COM ÓLEO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Hélio Wiebeck

São Paulo
2017

Nome: Andrade, T. F

Título: Propriedades tribológicas do PEEK em ambiente lubrificado com óleo.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia

Aprovado em:

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Andrade, Thiago Fontoura de
PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DO PEEK EM AMBIENTE
LUBRIFICADO COM ÓLEO / T. F. Andrade -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
174 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Tribologia 2.PEEK 3.Ambiente lubrificado 4.Atrito 5.Desgaste
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*À minha amada esposa
Greicy e aos meus filhos
Davi e Jônatas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Sr. Deus Criador pelo privilégio da vida e pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À minha amada esposa Greicy e aos meus filhos Davi e Jônatas, pela sua compreensão, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pela orientação no campo dos polímeros e suas técnicas de análise, mas principalmente pela liberdade de trabalho.

Ao Prof. Dr. Amilton Sinatora por me guiar pelo intrincado campo da tribologia e pelas ótimas discussões filosóficas.

À empresa EATON que deu todo o suporte para eu concluir este trabalho, em especial ao Sergio J. Kramer, José L. Camargo e João V. Pavan.

À empresa Victrex pela matéria prima, análises laboratoriais e discussões técnicas, em especial ao Ricardo Ehlke, Kazuhiro Kida e Frank Ferfecki.

Aos colegas Antonio C. Zambon, Josevaldo R. Fernandez, Guilherme G. Biagio e José I. Piva pela ajuda e por criar um ambiente tão agradável de trabalho e propício à ideias criativas.

Ao colega André Bida pelas discussões no campo da estatística.

Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

“A maior necessidade do mundo é a de homens — homens que se não comprem nem se vendam; homens que no íntimo da alma sejam verdadeiros e honestos; homens que não temam chamar o pecado pelo seu nome exato; homens, cuja consciência seja tão fiel ao dever como a bússola o é ao polo; homens que permaneçam firmes pelo que é reto, ainda que caiam os céus.”

Ellen G. White

RESUMO

As características tribológicas do poli-éter-éter-cetona (PEEK) contendo de 0% a 40% de fibra de carbono, sob deslizamento em ambiente lubrificado com óleo, foram estudadas para diferentes acabamentos superficiais da contrapeça. Os quatro acabamentos escolhidos, comumente usados na indústria automobilística, foram o torneamento, a retífica, o brunimento e o polimento. O sistema de teste usado foi o tri-pino-disco, com o pino em PEEK e a contrapeça em aço, sendo totalmente imersos no óleo ATF Dexron VI. Alguns parâmetros de teste foram mantidos constantes como a pressão aparente de 2 MPa, a velocidade linear de deslizamento de 2 m/s e a temperatura do óleo em 85°C. Analisou-se o efeito do tempo de deslizamento na taxa de desgaste e no atrito para o PEEK com 30% de fibra de carbono contra disco acabado por torneamento, estudou-se o efeito do acabamento do disco no atrito e desgaste do PEEK natural e do PEEK com 30% de fibra de carbono, avaliou-se o efeito da adição da fibra de carbono na taxa de desgaste e atrito em acabamento torneado e foi definido o regime de lubrificação para os acabamentos de polimento e torneamento para o PEEK natural e para os acabamentos de polimento, brunimento, retífica e torneamento para o PEEK com 30% de fibra de carbono nas condições de 2 MPa e 2 m/s. Constatou-se que o regime permanente de desgaste ocorreu a partir de 60 minutos após a estabilização da taxa de desgaste e coeficiente de atrito. O atrito e o desgaste do PEEK e seus compósitos se mostraram sensíveis ao acabamento da contrapeça, pois este foi o principal fator que definiu os regimes de lubrificação. Nas condições de teste supracitadas o polimento operou em regime hidrodinâmico, o torneamento e a retífica em regime limítrofe, e o brunimento em regime misto. Foi levantada a curva de Stribeck para o PEEK com 30% de fibra de carbono deslizando contra o disco com acabamento de brunimento para a faixa de pressão de 1 MPa a 14 MPa. Nestas condições foram observados os três principais regimes de lubrificação, tornando possível gerar um mapa que relaciona o regime de lubrificação com pressão, velocidade e coeficiente de atrito.

Palavras chave: Tribologia, PEEK, ambiente lubrificado, atrito, desgaste.

ABSTRACT

The sliding tribological properties of poly-ether-ether-ketone (PEEK) containing from 0 to 40% of carbon fiber were studied within oil lubricated environment for different surface finishing of the counterpart. Four different finishing processes commonly used in the automotive industry were chosen for this study: turning, grinding, honing and polishing. The test system used was three pin-on-disc with pins made of PEEK and counterpart made of steel, they were fully immersed in the Dexron VI ATF oil. Some test parameters were held constant as the apparent pressure of 2 MPa, the linear velocity of 2 m/s and the oil temperature at 85 °C. It was analyzed the effect of the sliding time on friction and wear of PEEK with 30% of carbon fiber on turning disk, studied the effect of disc finishing on friction and wear of natural PEEK and PEEK with 30% of carbon fiber, evaluated the effect of carbon fiber on wear rate and friction for turning counterbody finishing and the lubrication regime was for polishing and turning finishes for natural PEEK and polishing, honing, grinding and turning for PEEK with 30% of carbon fiber under 2 MPa and 2 m/s. It was found that steady state of wear occurred from 60 minutes of test after wear rate and friction coefficient stabilization. The friction and wear of PEEK and its composites were sensitive to the counterbody finishing; it was the main factor which defined the lubrication regimes. In the above test conditions polishing operated in hydrodynamic regime, turning and grinding on boundary condition and honing in mixed regime. The Stribeck curve was raised for PEEK with 30% carbon fiber by sliding against the honing finishing disk under 1 MPa to 14 MPa of apparent pressure range. Under these conditions the three main lubrication regimes were observed and it was possible to create a map that relates lubrication regime with pressure, speed and coefficient of friction.

Keywords: Tribology, PEEK, lubricated environment, friction, wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do trem de força de um carro de passageiro.	23
Figura 2. Classificação dos polímeros quanto à cristalinidade, preço e temperatura máxima de trabalho. Baseado em (1 e 4).	24
Figura 3. Retenção da resistência à tração do PEEK sem carga versus a condição de tempo e temperatura (3).	25
Figura 4. Exemplo genérico de sistema tribológico delimitado por uma fronteira. Através dessa ocorrem trocas, entradas e saídas, com o exterior.....	26
Figura 5. Síntese do PEEK via reação substitucional nucleofílica aromática (10).	29
Figura 6. Taxa de desgaste específica em função da viscosidade do fundido do PEEK em diferentes velocidades de deslizamento (12).....	32
Figura 7. Variação da taxa de desgaste específica com a temperatura de teste avaliada pela técnica de desgaste pino-no-disco a seco em compósitos de PEEK. FV – fibra de vidro, FC – fibra de carbono e PTFE – politetrafluoretileno (17).	33
Figura 8. Taxa de desgaste específica do compósito de PEEK em função da quantidade de fibra de carbono a seco e temperatura ambiente (12).	36
Figura 9. Abordagem simplificada para a classificação do desgaste nos polímeros.....	42
Figura 10. Relação entre a força de atrito e a velocidade, pressão e viscosidade do óleo. Este gráfico é conhecido como curva de Stribeck (56).	45
Figura 11. Resumo dos testes realizados para exploração das propriedades tribológicas do PEEK em ambiente lubrificado.	47
Figura 12. Esquema simplificado do tribômetro tri-pino no disco utilizado no presente estudo.....	48
Figura 13. Aspecto geral do tribômetro usado nos testes. 1) Sistema de carga, 2) Câmara de teste, 3) mangueiras de alimentação do óleo como meio interfacial e 4) termopares.....	49
Figura 14. Dispositivo de fixação dos pinos (neste caso em PEEK natural) usado nos testes de atrito pino tri-apoiado no disco.....	50
Figura 15. Disco de aço fabricado em SAE 8620 cementado, temperado e revenido e o dispositivo de fixação.	50

Figura 16. Sequência de montagem do disco e dos pinos (a) Detalhes da câmara de teste, (b) posicionamento do suporte do disco de atrito em aço e (c) posicionamento do suporte dos pinos poliméricos.....	51
Figura 17. Representação gráfica da mudança de velocidade em função do tempo do teste que definiu o regime de lubrificação do PEEK e PEEK30%FC para as pressões de 1 MPa, 7 MPa e 14 MPa.....	53
Figura 18. Representação gráfica da mudança de velocidade em função do tempo do teste que confirmou o coeficiente de atrito referente ao regime limítrofe de lubrificação.	53
Figura 19. Aspecto da superfície dos discos torneados usados durante os testes de atrito. ..	55
Figura 20. Aspecto da superfície dos discos retificados usados durante os testes de atrito...	55
Figura 21. Aspecto da superfície dos discos brunidos usados durante os testes de atrito.	56
Figura 22. Aspecto da superfície dos discos polidos usados durante os testes de atrito.	56
Figura 23. Viscosidades cinemática e dinâmica do óleo sintético ATF Dexron VI na faixa próxima às temperaturas atingidas no teste (70°C a 150°C).	59
Figura 24. Densidade do óleo ATF Dexron VI em função da temperatura medida conforme ASTM-D-4052 (62).	59
Figura 25. Determinação da temperatura de transição vítrea experimental na curva de DSC do PEEK natural.	63
Figura 26. Determinação da temperatura de transição vítrea experimental na curva de DSC do PEEK20%FC.	63
Figura 27. Determinação da temperatura de transição vítrea experimental na curva de DSC do PEEK30%FC.	64
Figura 28. Determinação da temperatura de transição vítrea experimental na curva de DSC do PEEK40%FC.	64
Figura 29. Análise dinâmico-mecânica do PEEK e seus compósitos em função da temperatura – módulo elástico.	66
Figura 30. Análise dinâmico-mecânica do PEEK e seus compósitos em função da temperatura – $\tan \delta$	67
Figura 31. Análise dinâmico-mecânica do PEEK e seus compósitos em função da temperatura – módulo de perda.	69
Figura 32. Curva de TGA do PEEK obtida a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.	70

Figura 33. Curva de TGA PEEK20%FC obtida a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.	70
Figura 34. Curva de TGA do PEEK30%FC obtida a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.	71
Figura 35. Curva de TGA do PEEK40%FC obtida a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.	71
Figura 36. Representação esquemática do comportamento do desgaste em função de tempo de deslizamento sob condições constante de operação (77).	73
Figura 37. Variação perda de massa em função do tempo para a pressão de contato aparente de 2 MPa, velocidade de 2 m/s, material PEEK30%FC, acabamento de torneamento, lubrificado em óleo ATF Dexron VI e temperatura de 85 °C. Amostra 1 e Amostra 2 identificam as duas repetições feitas.	74
Figura 38. Variação do coeficiente de atrito para os períodos de teste de 0-30 minutos (a), 30-60 minutos (b), 60-120 minutos (c) e 120-180 minutos (d). Amostra 1 e Amostra 2 identificam as duas repetições feitas.	75
Figura 39. Variação da taxa de desgaste específica em função do tempo para a pressão de contato de 2 MPa, velocidade de 2 m/s, material PEEK30%FC, acabamento de torneamento, lubrificado em óleo ATF Dexron VI e temperatura de 85 °C. Amostra 1 e Amostra 2 identificam as duas repetições feitas.	75
Figura 40. Progresso do desgaste em função do tempo para amostra 1.	77
Figura 41. Progresso do desgaste em função do tempo para amostra 2.	78
Figura 42. Relação contato real/contato aparente medido nos pinos das amostras 1 e 2 após 0, 30, 60, 120 e 180 minutos de teste.	79
Figura 43. Relação entre a perda de massa e o contato real durante desenvolvido no decorrer do teste. A curva em azul representa a análise de regressão que teve seu melhor ajuste em uma função quadrática.	79
Figura 44. Aspecto da superfície de atrito do pino de PEEK natural antes dos testes.	80
Figura 45. Aspecto da amostra de PEEK natural antes do teste. Existem marcas de desgaste por abrasão por toda a superfície de atrito do pino	81
Figura 46. Circulado em vermelho estão os contaminantes proveniente da preparação da superfície do pino para o teste de atrito.	81
Figura 47. Cloreto de potássio visto como contaminante na Figura 46 identificado por EDS.	82
Figura 48. Morfologia do desgaste do pino de PEEK natural testado com contrapeça polida, a) Superfície de atrito similar ao estado pré-teste; b) Aspecto dos sulcos gerados na	

preparação da amostra; c) As setas amarelas indicam as fraturas de que formaram os debris identificados pela seta verde em d); d) As setas vermelhas mostram a formação de furos...83

Figura 49. Morfologia do desgaste do pino de PEEK natural testado com contrapeça torneada, onde as setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Ranhuras geradas pelas asperezas mais dura da contrapeça; b) As setas amarelas indicam destacamento de material que formaram debris, c) Presença de padrões verticais tipo ripa no sentido do deslizamento; d) As setas vermelhas mostram a morfologia e o padrão repetitivo das dobras onduladas.85

Figura 50. Superfície do peno de PEEK natural testada contra disco torneado. As setas amarelas indicam os debris gerados pelo deslocamento de material causado pela força tangencial do deslizamento. A seta branca mostra o sentido do deslizamento.86

Figura 51. Aspecto da superfície de atrito do pino de PEEK30%FC antes dos testes.87

Figura 52. Aspecto da amostra de PEEK30%FC antes do teste. Existem marcas de desgaste por abrasão por toda a superfície de atrito do pino.88

Figura 53. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça polida, a) Superfície de atrito similar ao estado pré-teste, b) Aspecto geral do desgaste pino após teste, semelhante ao do PEEK natural, c) As setas amarelas indicam as fraturas de que formaram os debris identificados pelas setas vermelhas.89

Figura 54. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça brunida, onde as setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b) Fibras de carbono presas à matriz polimérica com evidência de afinamento; c) Presença de fibras quebradas e afinadas e de debris formados por adesão; d) Aumento referente ao quadriculado amarelo na figura c), onde a seta vermelha mostram marcas de micro-sulcamento e a seta amarela indica uma fibra de carbono quebrada e afinada.91

Figura 55. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça retificada, onde as setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b) Misto entre fibras de carbono presas à matriz polimérica com evidência de afinamento e regiões vazias deixadas pelo destacamento dessas fibras; c) As setas vermelhas mostram o espaço deixado pelo destacamento das fibras; d) A seta amarela mostra uma fibra que foi movida do sua posição original (indicado pela seta verde) e está em processo de desgaste ou afinamento.92

Figura 56. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça torneada, onde as setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Ranhuras geradas pelas asperezas mais dura da contrapeça; b) As setas amarelas indicam destacamento de material que formaram debris, c) Presença de padrões verticais tipo ripa no sentido do deslizamento; d) A seta vermelha mostra a morfologia e o padrão repetitivo das dobras onduladas.	94
Figura 57. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça torneada, onde a seta branca indica o sentido do deslizamento. A seta vermelha mostra a fratura de fibra causada durante o desgaste contra a topografia ondulada da contrapeça torneada. A seta amarela mostra que a fibra foi movida da sua posição original.	95
Figura 58. Formação de debris em forma de floco que crescem pela deformação plástica durante o cisalhamento do PEEK da matriz. A seta branca indica o sentido do deslizamento.	96
Figura 59. Teste de normalidade Anderson-Darling para o desgaste do pino de PEEK contra discos a) torneados e b) polidos.....	97
Figura 60. Teste de normalidade Anderson-Darling para o desgaste do pino de PEEK30%FC contra discos a) torneados, b) retificados, c) brunidos e d) polidos.	97
Figura 61. Influência da rugosidade e acabamento da contrapeça metálica na taxa de desgaste do pino em PEEK natural.	98
Figura 62. Influência da rugosidade da contrapeça metálica na taxa de desgaste do pino em PEEK30%FC.	100
Figura 63. Comparação da taxa de desgaste específica entre os materiais PEEK e PEEK30%FC para os processos de acabamento da contrapeça polimento e torneamento.	101
Figura 64. Taxa de desgaste específica em função da rugosidade da contrapeça de aço que deslizou contra o PEEK e o PEEK com 30% de fibra de carbono. * Os dados para o desgaste a seco foram obtidos por Friedrich et al. com $PV \approx 5 \text{ MPa m/s}$ (17). Os dados de desgaste em ambiente lubrificado foram obtidos neste trabalho com $PV \approx 4 \text{ MPa m/s}$	102
Figura 65. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK contra discos com acabamento de torneamento.	103
Figura 66. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK contra discos com acabamento de polimento.	104

Figura 67. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC contra discos com acabamento de torneamento.	104
Figura 68. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC contra discos com acabamento de retífica.....	105
Figura 69. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC contra discos com acabamento de brunimento.....	105
Figura 70. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC contra discos com acabamento de polimento.	106
Figura 71. Teste de normalidade Anderson-Darling do coeficiente de atrito do pino de PEEK comparando as medianas de cada teste para os acabamentos de torneamento e polimento.	106
Figura 72. Teste de normalidade Anderson-Darling do coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC comparando as medianas de cada teste para os acabamentos de torneamento, retífica, brunimento e polimento.	107
Figura 73 Resultados de todos os testes de atrito realizados para os dois diferentes acabamentos estudados contra o PEEK. a) torneamento e b) polimento.	108
Figura 74. Diagrama de caixa mostrando a influência do acabamento da contrapeça metálica no coeficiente de atrito do pino de PEEK natural em ambiente lubrificado.	108
Figura 75. Superfície da contrapeça de aço analisada pela técnica de elétron retroespalhado; a) aumento de 30x; b) aumento de 1000x.	110
Figura 76. Coeficiente de atrito em função da rugosidade média medida para os acabamentos de torneamento, retífica, brunimento e polimento.....	110
Figura 77. Resultados de todos os testes de atrito realizados para os quatro diferentes acabamentos estudados. (a) torneamento, (b) retífica, (c) brunimento e (d) polimento.....	112
Figura 78. Diagrama de caixa mostrando a influência do acabamento da contrapeça metálica no coeficiente de atrito do pino de PEEK natural em ambiente lubrificado. As caixas vermelhas representam o acabamento de polimento, as verdes o brunimento, as azuis a retífica e as amarelas o torneamento.	113
Figura 79. Taxa de desgaste específica contra o disco torneado em função da quantidade de fibra de carbono em ambiente lubrificado a 85 °C.	114

Figura 80 - Variação do coeficiente de atrito com a quantidade em massa de fibra de carbono na matriz polimérica em PEEK em ambiente lubrificado a 85 °C.	115
Figura 81. Teste de normalidade Anderson-Darling do coeficiente de atrito comparando as medianas de cada teste para os materiais PEEK20%FC e PEEK40%FC para o acabamento de torneamento.....	115
Figura 82. Coeficiente de atrito em função do tempo de uma amostra representativa de cada material testado.	117
Figura 83. Diagrama de caixa mostrando a influência do acabamento da contrapeça metálica no coeficiente de atrito do pino de PEEK natural em ambiente lubrificado	119
Figura 84. Coeficiente de atrito para cada velocidade de deslizamento para as três pressões aparentes de contato avaliadas no teste de escada ascendente. (●) 1 MPa, (●) 7 MPa e (●) 14 MPa.....	120
Figura 85. Coeficiente de atrito e temperatura em função do tempo e velocidade de deslizamento para a pressão aparente de 1 MPa.	121
Figura 86. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça brunida obtida após teste de escada ascendente com pressão aparente de 1 MPa. As setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b) Fibras de carbono presas à matriz polimérica com evidência de afinamento (setas amarelas); c) detalhes das fibras afinadas.	122
Figura 87. Coeficiente de atrito e temperatura em função do tempo e velocidade de deslizamento para a pressão aparente de 7 MPa.	123
Figura 88. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça brunida obtida após teste de escada ascendente com pressão aparente de 7 MPa. As setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b e c) A seta amarela indica o destacamento de fibras; d) interface entre a região de contato durante o atrito (1) e a área sem contato (2).....	124
Figura 89. Coeficiente de atrito e temperatura em função do tempo e velocidade de deslizamento para a pressão aparente de 14 MPa.	126
Figura 90. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça brunida obtida após teste de escada ascendente com pressão aparente de 14 MPa. As setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b) destacamento das	

<p>fibras de carbono; c) A seta amarela indica marcas de abrasão; d) interface entre a região de contato durante o deslizamento (1) e a área sem contato (2).</p> <p>Figura 91. Coeficiente de atrito e temperatura em função do tempo e velocidade de deslizamento para a pressão aparente de 14 MPa obtidas em teste de escada com velocidade descendente.....</p> <p>Figura 92. Curva de Stribeck, mostrando os efeitos do número de Hersey no coeficiente de atrito. (*) refere-se ao teste de escada feito com velocidade descendente.</p> <p>Figura 93. Tendência do coeficiente de atrito em função da velocidade em mancais mecânicos; influência da carga em viscosidade constante e viscosidade do lubrificante em carga constante (104).....</p> <p>Figura 94. Curva de Stribeck, removendo o efeito da pressão no número de Hersey. (*) refere-se ao teste de escada feito com velocidade descendente.....</p> <p>Figura 95. Mapa do regime de lubrificação para deslizamento em ambiente lubrificado com óleo.....</p>	<p>127</p> <p>128</p> <p>129</p> <p>130</p> <p>130</p> <p>131</p>
---	---

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características tribológicas de polímeros típicos (13).....	30
Tabela 2. Relação entre autor, parâmetros de rugosidade, material e dureza da contrapeça de estudos de atrito com o PEEK.....	41
Tabela 3. Identificação dos materiais usados nos testes de atrito pino-disco.....	47
Tabela 4. Valores encontrados de rugosidade superficial para cada acabamento da contrapeça em aço: rugosidade média (Ra), rugosidade quadrática média (RMS) e rugosidade total (Rz).	54
Tabela 5 - Valores das propriedades físico-químicas do óleo ATF Dexron VI obtidas conforme testes padronizados pela ASTM (American Society for Testing and Materials).	57
Tabela 6. A viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e densidade em função da temperatura mostrada medida a partir dos testes padrão conforme ASTM D-445 (63) e D-2983 (61) na faixa de temperatura de -40°C a 150°C.....	58
Tabela 7. Dados da análise térmica obtidas por DSC.	65
Tabela 8. Temperaturas de transição vítrea (Tg) definida pelas técnicas de DSC e DMA. (DMA-E') início da curva da mudança da curva do módulo elástico; (DMA – tan δ) O pico da curva tan δ ; e (DMA – E'') Pico da curva do módulo de perda.	68
Tabela 9. Comportamento da fibra de carbono no desgaste contra discos metálicos com diferentes acabamentos. A intensidade de cada característica foi descrita como: (-) nenhum ou desprezível, (+) pouco, (++) relevante, (+++) intenso.	100
Tabela 10. Análise de variância para os dados de coeficiente de atrito entre os diferentes materiais analisados em deslizamento contra disco torneado.....	114
Tabela 11. Relação entre mecanismo de desgaste e regime de lubrificação para a condição de pressão de 2 MPa e velocidade de 2 m/s em ambiente lubrificado com óleo.....	132

LISTA DE SIGLAS

Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
CuO	Óxido de cobre
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FC	Fibra de carbono
FV	Fibra de vidro
K ₂ CO ₃	Carbonato de potássio
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
MoS ₂	Sulfeto de molibdênio
NaOH	Hidróxido de sódio
PbSe	Seleneto de chumbo
PEAK	Poli-aril-éter-cetona
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PEEK20%FC	Material compósito de PEEK com 20% de fibra de carbono
PEEK30%FC	Material compósito de PEEK com 30% de fibra de carbono
PEEK40%FC	Material compósito de PEEK com 40% de fibra de carbono
PEK	Poli-éter-cetona
PEKK	Poli-éter-cetona-cetona
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso molecular
PTFE	Politetrafluoretileno
TGA	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo de elasticidade
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
F	Carga aplicada
H	Dureza superficial da contrapeça dura
HRC	Dureza Rockwell C
HV	Dureza Vickers
L	Distância de deslizamento
P	Pressão
PV	Produto entre pressão e velocidade
Q	Relação do calor gerado no atrito durante o deslizamento
r	Raio das asperezas
Ra	Rugosidade média
Rt	Rugosidade total
T	Temperatura
$\tan \delta$	Módulo de perda e no amortecimento
Tc	Temperatura de cristalização
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Termogravimetria
Tm	Temperatura de fusão
V	Velocidade
Ws	Taxa de desgaste específica
Xc	Porcentagem de cristalinidade
ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_m	Entalpia de fusão
ΔH_m°	Entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino

Δm	Perda de massa
μ	Coeficiente de atrito
η	Viscosidade dinâmica
ν	Viscosidade cinemática
ρ	Densidade
P	Densidade do material
σ^*	Desvio padrão da distribuição das alturas
φ	Fração em peso de PEEK
ψ	Índice de plasticidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1. Tribologia.....	26
2.2. PEEK.....	29
2.3. Tribologia dos polímeros.....	30
2.4. Desempenho ao desgaste e ao atrito do PEEK	30
2.4.1. Efeito da pressão e da velocidade.....	31
2.4.2. Efeito da temperatura.....	32
2.4.3. Efeito dos aditivos	34
2.4.4. Efeito do meio interfacial.....	37
2.4.5. Efeito das propriedades mecânicas	38
2.4.6. Efeito das características físicas	39
2.4.7. Efeito da contrapeça	39
2.5. Mecanismos de desgaste em polímeros.....	41
2.5.1. Desgaste coesivo	43
2.5.2. Desgaste interfacial.....	43
2.6. Lubrificação	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. Plano de testes	47
3.2. Teste de atrito	48
3.2.1. Aspectos gerais.....	48
3.2.2. Estudo do desgaste em função do tempo.....	51
3.2.3. Estudo do efeito da rugosidade	51
3.2.4. Estudo do regime de lubrificação.....	52
3.3. Cálculo da taxa de desgaste	54
3.4. Medida de rugosidade	54
3.5. Análise físico-química do óleo.....	57
3.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	59
3.7. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	60
3.8. Termogravimetria (TGA)	60
3.9. Microscopia	61

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1.	Caracterização dos materiais	62
4.1.1.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	62
4.1.2.	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	66
4.1.3.	Termogravimetria (TGA)	69
4.2.	Efeito do tempo de teste no desgaste e atrito	72
4.3.	Influência do acabamento superficial da contrapeça nas propriedades tribológicas do PEEK natural80	
4.3.1.	Caracterização superficial do pino antes do teste	80
4.3.2.	Mecanismo de desgaste do par PEEK Natural/contrapeça polida.....	82
4.3.3.	Mecanismo de desgaste do par PEEK Natural/contrapeça Torneada	83
4.4.	Influência do acabamento superficial da contrapeça nas propriedades tribológicas do PEEK30%FC.....	87
4.4.1.	Caracterização superficial do pino antes do teste	87
4.4.2.	Mecanismo de desgaste do par PEEK30%FC/contrapeça polida.....	88
4.4.3.	Mecanismo de desgaste do par PEEK30%FC/contrapeça brunida e retificada	90
4.4.4.	Mecanismo de desgaste do par PEEK30%FC/contrapeça torneada	92
4.5.	Influência da rugosidade no desgaste do PEEK e PEEK30%FC	96
4.6.	Influência da rugosidade no coeficiente de atrito do PEEK e PEEK30%FC.....	102
4.7.	Efeito da adição da fibra de carbono na taxa de desgaste e atrito.....	113
4.8.	Definição do regime de lubrificação	117
4.8.1.	Regime de lubrificação – contrapeça polida	117
4.8.2.	Regime de Lubrificação – contrapeça brunida.....	118
4.8.3.	Regime de Lubrificação – contrapeça retificada e torneada	131
5.	CONCLUSÕES.....	133
6.	BIBLIOGRAFIA.....	137
	ANEXO A – Artigo 1: Publicado na revista Polímeros.....	145
	ANEXO B – Artigo 2: Publicado na revista Polímeros,.....	158
	ANEXO C – Artigo 3: Publicado no 13º Congresso Brasileiro de Polímeros	163
	ANEXO D – Artigo 4: Publicado no 13º Congresso Brasileiro de Polímeros	168
	ANEXO E – Currículo profissional	173

1. INTRODUÇÃO

A indústria automotiva tem buscado materiais alternativos para reduzir peso, consumo de combustível e custo dos seus veículos. A versatilidade dos polímeros permitiu a substituição de materiais como couro, aço, ferro, ligas de cobre e outros de maneira satisfatória. A média de 30 kg de polímeros empregada por veículo, na década de 70, passou a representar cerca de 180 kg no final da década de 90 e estima-se que atualmente usa-se mais de 200 kg representando mais de 50% em volume (1). Para atingir a meta de consumo de combustível em veículos leves estabelecido pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América para 2025, que é cerca de 21 km/l, será ainda necessário reduzir aproximadamente 180 kg em peso de cada carro (2). Desta forma o uso de polímeros será cada vez mais comum pelas suas muitas vantagens como: baixa densidade, baixo custo de manufatura, possibilidade de obtenção de formatos complexos, possibilidade de conciliar propriedades mecânicas e atrito, variedade de cores, brilho, transparência, etc.

Um grande desafio para os plásticos na indústria da mobilidade é substituir materiais aplicados no trem de força, principalmente no motor e na transmissão, identificados na Figura 1. As condições de torque, temperatura e atrito dos componentes desses sistemas tornam inviável o uso da grande maioria dos polímeros, porém existem algumas alternativas e entre elas o poli-éter-éter-cetona (PEEK).

Figura 1. Esquema do trem de força de um carro de passageiro.

Os plásticos podem ser classificados como polímeros de alto desempenho, polímeros de engenharia e polímeros de uso geral. A Figura 2 mostra a classificação de alguns polímeros quanto à cristalinidade, preço e temperatura máxima de trabalho. É possível notar que o PEEK está entre os polímeros mais resistentes à alta temperatura. Este material é capaz de trabalhar a 260 °C continuamente sem perder resistência à tração, como descrito na Figura 3 (3). Esta característica o torna capaz de enfrentar o ambiente do interior de uma transmissão e de algumas regiões de um motor veicular. Porém somente a resistência à alta temperatura não é o suficiente, outras propriedades também são requeridas como: resistência química e ao envelhecimento, resistência ao impacto de temperaturas sub-zero (em alguns casos -40 °C) até altas temperaturas, resistência à fadiga de contato e por flexão, resistência à deformação plástica, rigidez em altas temperaturas, resistência ao desgaste e coeficiente de atrito estáveis e adequados a cada aplicação.

Figura 2. Classificação dos polímeros quanto à cristalinidade, preço e temperatura máxima de trabalho. Baseado em (1,4).

A combinação entre resistência mecânica e ao desgaste é uma característica do PEEK que permite a sua aplicação em componentes como engrenagens, rolamentos, elementos de sincronização, arruelas de encosto, buchas, vedadores, garfos e elementos de engate, entre outros (5). A maioria dos estudos de atrito por deslizamento feitos com esse material foi em

ambiente a seco, porém estes componentes geralmente estão em contato ou imersos em óleo lubrificantes. Desta forma, estudos em ambiente lubrificado com óleo são necessários. O conhecimento do comportamento tribológico do PEEK e seus compósitos em diferentes condições de pressão e velocidade de deslizamento em ambiente lubrificado em óleo é essencial para a seleção de materiais para tais aplicações.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento do PEEK ao desgaste e ao atrito em ambiente lubrificado com óleo de transmissão, com diferentes acabamentos da contrapeça de aço e com diferentes quantidades de fibra de carbono como carga.

Figura 3. Retenção da resistência à tração do PEEK sem carga versus a condição de tempo e temperatura (3).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tribologia

A tribologia é a ciência e tecnologia das superfícies interagindo em movimento relativo e inseridas em um determinado meio, envolvendo os estudos de desgaste, atrito e lubrificação (6). Pode-se afirmar que o atrito, bem como a resistência ao desgaste, não são propriedades intrínsecas do material, diferentemente do que ocorre com as propriedades mecânicas em geral, que não dependem do resultado da interação com outros corpos.

Para o estudo do desgaste e atrito é necessário especificar um sistema bem definido de modo a delimitar o campo de validade dessas propriedades tribológicas. A este sistema atribuímos o nome de “Tribossistema” ou “Sistema tribológico”. Segundo Horst Czichos (7), criador da proposta de tribossistema, a estrutura do mesmo consiste em quatro elementos constituindo o sistema: [1] ambiente, [2] corpo, [3] meio interfacial e [4] contrapeça como mostra a Figura 4.

Figura 4. Exemplo genérico de sistema tribológico delimitado por uma fronteira. Através dessa ocorrem trocas, entradas e saídas, com o exterior.

Como entradas para o sistema, podemos ter: movimentos impostos, força, velocidade, etc. resultando em saídas úteis como movimento, ou gerando perdas como produtos de desgaste, calor, vibrações, dentre outros. As saídas são diretamente afetadas pelos quatro elementos do tribossistema, no entanto, nem todos eles precisam necessariamente estar presentes simultaneamente. Em sistemas lubrificados, existe ainda a dependência dos regimes ou modos de lubrificação operantes durante a interação.

O desgaste se constitui em geral como um indicador de desempenho nos sistemas de engenharia, sendo responsável pela geração de folgas e redução de eficiência. Os custos de manutenção e reposição de componentes advindos da ocorrência de desgaste ocasionam perdas econômicas, o que estimula estudos no sentido de se retardar ao máximo sua ocorrência, e conseqüentemente os mais diversos efeitos deletérios que pode acarretar.

Espera-se que a ação do desgaste em componentes de engenharia tenha caráter gradativo e seus efeitos possam ser determinados por medidas ou comportamento durante o uso, contudo em algumas situações podem culminar em uma falha catastrófica (6).

O desenvolvimento e a aplicação de materiais resistentes ao desgaste, passa muitas vezes por ensaios em bancadas em equipamentos de desgaste padronizados, como o pino-sobre-disco de movimento rotativo ou alternado, entre outros. Os ensaios em bancada geralmente não reproduzem todas as condições operacionais e estruturais dos tribossistemas reais, devendo-se, portanto ter cuidado com a realização de raciocínios ou utilização de seus resultados em aplicações reais. É de extrema relevância se caracterizar de forma completa os componentes após funcionamento em termos de parâmetros como rugosidade, topografia real do desgaste em microscópio eletrônico de varredura, regime de lubrificação, distância de deslizamento percorrida pelo artefato após ensaio, além da determinação mais precisa possível do carregamento mecânico/tribológico imposto pela aplicação.

O ponto positivo do controle e monitoramento de variáveis tribológicas dos testes de bancada esta na possibilidade de se estudar a influência de determinadas configurações de materiais, rugosidade, lubrificação entre outros na operação de um determinado mecanismo de desgaste. Isso possibilita a elaboração de modelos empíricos relacionando a influência de cada parâmetro ou variável no desgaste.

Os aspectos topográficos das superfícies são de forma frequente decorrentes dos processos de fabricação que deixam determinadas texturas de picos e vales sobre a superfície, gerando rugosidade e ondulação. Estas ainda podem estar superpostas com outros desvios de forma geométrica, tais como planicidade, cilindridade, etc., e filtros dos sinais gerados devem ser usados para se obter um perfil representativo. Além dos filtros, um perfil representativo só pode ser visualizado utilizando-se escalas diferenciadas na direção transversal e longitudinal. A escala transversal é cerca de 50 vezes maior que a escala longitudinal ao perfil.

Ao se considerar o contato entre superfícies, deve-se levar em conta que em nível microscópico, a área real é menor do que a área aparente, principalmente antes da ocorrência do amaciamento (*running-in*), durante o qual a área real de contato cresce de forma rápida. À medida que a carga aumenta mais picos entram em contato e ocasionando deformação elástica e plástica (6).

Greenwood e Williamson (8) elaboraram uma teoria de contato de superfícies rugosas, na qual afirmam que a área de contato real é linearmente proporcional à carga normal. A teoria leva em consideração uma distribuição estatística das alturas das asperezas, modeladas com superfícies esféricas de mesmo raio, com tensão seguindo a equação 1 de Hertz. Para caracterizar o contato, se plástico ou elástico, estabelecendo-se um índice que considera características dos materiais como:

- Módulo de elasticidade resultante E e dureza da superfície menos dura H ,
- Superfícies: desvio padrão da distribuição das alturas σ^* e raio r das asperezas.

$$\Psi = \frac{E}{H} \left(\frac{\sigma^*}{r} \right) \quad \text{Equação (1)}$$

O equacionamento define um índice de plasticidade ψ . Em geral, para situações práticas de carregamento, valores para este índice abaixo de um indicam contatos mais elásticos, já valores em torno de três indicam contatos mais plásticos. Os valores são atingidos variando-se as propriedades elásticas dos materiais bem como o tipo de acabamento. Pode-se dizer que para superfícies deslizantes no início do amaciamento o contato é plástico, porém com o aumento da área real de contato, o último passa a se estabelecer de forma predominantemente elástica. Para os polímeros o contato elástico é muito mais provável que para os metais, pois para estes materiais a razão E/H é tipicamente um décimo que é para os metais levando a uma redução proporcional do índice de plasticidade. Outros efeitos como, por exemplo, a mudança nas propriedades de dureza devido ao aquecimento decorrente do funcionamento e por atrito superficial em materiais de baixo ponto de fusão, também deve ser considerada para a determinação do tipo de contato (6).

2.2. PEEK

As policetonas são polímeros semicristalinos de cetonas aromáticas. Os materiais dentro dessa família são o poli-éter-éter-cetona (PEEK), poli-éter-cetona (PEK), poli-éter-cetona-cetona (PEKK) e o poli-aril-éter-cetona (PAEK). O PEEK é um polímero semicristalino de alto desempenho relativamente novo que aparece pela primeira vez na literatura no início da década de 1980 (9).

O PEEK é uma resina produzida principalmente via reação substitucional onde uma base como o hidróxido de sódio (NaOH) ou carbonato de potássio (K_2CO_3) é usada para desprotonar o componente nucleofílico bisfenol A (Figura 5). O bisfenolato resultante reage com o difluorobenzofenona para formar a resina PEEK. É usada a versão com flúor da benzofenona porque ela é mais reativa que a versão clorada, porém mais cara (10).

Figura 5. Síntese do PEEK via reação substitucional nucleofílica aromática (10).

Uma amostra de PEEK com um peso molecular de $2,4 \times 10^5$ Dalton foi relatada a ter uma temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de 144 °C e uma temperatura de fusão (T_m) de cerca de 342 °C. Embora PEEK tenha uma T_m elevada, é facilmente processável por fusão ao redor de 375 °C, sendo assim utilizado como matriz termoplástica para compósitos reforçados com fibras. O PEEK se destaca pela alta tenacidade aliada a alta temperatura de trabalho contínuo com a vantagem do fácil processamento por moldagem por injeção e outras técnicas comuns para termoplásticos (11,12).

2.3. Tribologia dos polímeros

Poucos polímeros têm propriedades tribológicas que permitem a aplicação em motores ou transmissões e toda a pesquisa é feita em um número limitado opções. A Tabela 1 lista os polímeros mais comuns com funções tribológicas.

Tabela 1. Características tribológicas de polímeros típicos (13).

Polímero	Característica Tribológica
Politetrafluoretileno (PTFE)	Baixo atrito, mas alta taxa de desgaste; geralmente misturado com outros polímeros ou reforçado como um material compósito. Tolerância a altas temperaturas.
Nylons	Coeficiente de atrito moderado e baixa taxa de desgaste. Desgaste acelerado em água. Baixa temperatura limite.
Poliacetais	Desempenho parecido com o dos nylons. Durável em contato de rolamentos.
Poli-éter-éter-cetona (PEEK)	Alto limite de temperatura de operação ^(a) . Resistente à maioria dos reagentes químicos. Adequado para alta tensão de contato.
Polietileno de Ultra Alto Peso molecular (PEUAPM)	Alta resistência ao desgaste mesmo em presença de água. Coeficiente de atrito moderado. Boa resistência à abrasão. Baixa resistência à temperatura.
Poliuretanos	Boa resistência ao desgaste abrasivo e sob condições de rolamento. Relativamente alto coeficiente de atrito em deslizamento.
Poliimidas	Alta resistência a pressões de contato e alta temperatura de operação.

^(a) temperatura acima de 150 °C

A Tabela 1 lista somente os polímeros sem cargas, sabe-se que muitos dos polímeros aplicados na engenharia são misturados com diferentes aditivos, por exemplo, PEEK contendo fibra de carbono, dando assim um enorme número de combinações possíveis que podem ser usados em aplicações tribológicas.

2.4. Desempenho ao desgaste e ao atrito do PEEK

O PEEK apresenta uma combinação de bom desempenho tribológico e alta resistência mecânica e por isso tem sido muito usado nestas aplicações. Para muitas aplicações tribológicas o PEEK oferece vantagens tais como relativamente baixo atrito e baixa taxa de

desgaste (14). Muitas investigações das propriedades de atrito e desgaste foram feitas para o PEEK e seus compósitos. Cirino et al. (15) reportou o seu comportamento ao desgaste abrasivo, Voss et al. (16) investigou o comportamento de desgaste por deslizamento bem como abrasivo em temperatura ambiente, e Friedrich et al. (17) examinou o efeito da rugosidade da contrapeça e temperatura no atrito e desgaste do PEEK. A seguir será descrito o efeito de diversas características nas propriedades tribológicas do PEEK.

2.4.1. Efeito da pressão e da velocidade

O desempenho do PEEK ao desgaste é frequentemente discutido em termos da resposta do produto à pressão (P) e velocidade (V), ou PV. Pela ação sinérgica da pressão e velocidade materiais de atrito geralmente assumem um PV limite acima do qual cargas não podem ser sustentadas devido ao desgaste excessivo e calor de atrito gerado (18). Zhang e Schlarb mostraram que a uma pressão normal calculada acima de 4 MPa o mecanismo de corte cessa e há evidências de deformação plástica na interface de desgaste do PEEK (19).

O Greco et al (5) estudou o efeito da velocidade no coeficiente de atrito do PEEK reforçado com fibra de carbono a seco. Foi constatado que o comportamento do atrito é bastante influenciado pelo efeito térmico, isto é, o aumento da velocidade gera aquecimento da amostra por atrito, isso provoca um amolecimento do polímero diminuindo a resistência ao cisalhamento e então reduz a força de atrito que resiste ao deslizamento. Além disso, o aumento da temperatura induzida pelo atrito também pode acelerar o desgaste pela transferência de material para a contrapeça.

O efeito da velocidade de deslizamento foi estudado por Lu e Friedrich (12). A Figura 6 torna evidente que a velocidade de deslizamento tem um efeito mais significativo nas propriedades de desgaste a seco do PEEK que a pressão de contato aparente. Isso é especialmente verdadeiro para velocidades acima de 1 m/s, para a qual as taxas de desgaste claramente diminuem com o aumento do peso molecular.

Figura 6. Taxa de desgaste específica em função da viscosidade do fundido do PEEK em diferentes velocidades de deslizamento (12).

Para velocidades de deslizamento mais altas o gerenciamento da temperatura é importante, dada a relação do calor gerado no atrito durante o deslizamento (Q), com a velocidade de deslizamento (V), como $Q \propto kV$. Se a fração de calor gerada no contato não é suficientemente transferida da superfície do polímero durante a aplicação da velocidade, ocorrerá amolecimento térmico. Contudo se existir aliado à alta velocidade também a alta pressão haverá um PV limite onde o material será severamente fundido. Entretanto, abaixo do PV limite ainda pode ocorrer amolecimento ou fusão do polímero no nível da aspereza do contato (5).

2.4.2. Efeito da temperatura

Os termoplásticos naturalmente têm baixo ponto de fusão e baixa condutividade térmica comparada à maioria dos metais. Isso assegura que em condição de atrito não lubrificado a temperatura pode facilmente atingir o ponto de fusão alterando consideravelmente o coeficiente de atrito. Isso ocorre porque a tensão de cisalhamento do polímero fundido ou amolecido é muito reduzida nesta temperatura, formando assim um filme polimérico na contrapeça. No aquecimento por atrito o calor fica confinado em uma camada superficial muito fina, então a camada polimérica fundida também é fina.

Existem evidências experimentais de que há uma temperatura crítica em que um desgaste rápido se inicia nos polímeros. Embora possa ser conveniente concluir que esta temperatura crítica é igual à de fusão ou amolecimento do polímero, experimentos mais detalhados

mostraram que essa hipótese nem sempre é verdadeira. Em pressões relativamente elevadas e velocidades de contato de deslizamento baixas, a temperatura crítica pode ser inferior ao ponto de fusão ou de amolecimento de um polímero (20).

Com o aumento da temperatura de contato há uma alteração na cinética de desgaste de um processo linear de velocidade constante, para uma série de desgaste rápida e discreta, separada por períodos mais longos de desgaste insignificante. O mecanismo por trás desse tipo de desgaste resulta da libertação periódica de polímero fundido a partir do contato polímero/metal. Quando a temperatura é muito baixa para manter a fusão contínua, a fusão se dá por ciclos de formação gradual de polímero fundido. Isto é seguido pela libertação repentina do material fundido quando a superfície desgastada está coberta totalmente por polímero fundido. Fusão é iniciada a partir do ponto mais quente do contato e se espalha progressivamente ao longo de toda a superfície de desgaste (13).

Foi constatado que para testes de atrito a seco, compósitos de PEEK reforçados com fibras curtas, tanto de carbono quanto de vidro, a taxa de desgaste a temperaturas mais baixas (até -40 °C) em geral é menor do que para altas temperaturas (até 220 °C) como é visto na Figura 7 (17). Por outro lado, a temperatura não impacta de forma clara no coeficiente de atrito quando são comparadas diferentes condições de PV. Em alguns casos, entretanto, parece ter uma redução no coeficiente de atrito com a temperatura, como observado por outros autores (21).

Figura 7. Variação da taxa de desgaste específica com a temperatura de teste avaliada pela técnica de desgaste pino-no-disco a seco em compósitos de PEEK. FV – fibra de vidro, FC – fibra de carbono e PTFE – politetrafluoretileno (17).

Quando se eleva a temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), o resultado é uma queda nos valores de coeficiente de atrito do PEEK e seus compósitos. Isso é devido ao aquecimento superficial da área de contato que reduz a tensão de cisalhamento e assim também reduz o coeficiente de atrito. Acima da região de T_g a área de contato é aumentada devido ao amolecimento e grande plasticidade da matriz que é acompanhado pelo aumento do coeficiente de atrito (22).

2.4.3. Efeito dos aditivos

Os polímeros raramente são usados em aplicações tribológicas na sua forma natural, uma vez que o desgaste é fortemente influenciado pelos seus aditivos. Melhorias na tribologia do polímero podem ser feita pela adição de agentes lubrificantes e de reforço. Geralmente, a função dos aditivos pode ser resumida em três aspectos: efeito lubrificante, melhoria de propriedades mecânicas e promover a formação de filme transferido homogêneo (19).

Muitos tipos de materiais têm sido usados como aditivos em polímeros tais como pós metálicos, minerais, óxidos, mica, negro de fumo, lubrificantes sólidos e fibras orgânicas e inorgânicas. Pós metálicos são mais eficientes na melhoria das propriedades térmicas e elétricas do que as propriedades tribológicas. Aditivos minerais são comumente usados para modificar propriedades como rigidez, dureza, resistência a calor, expansão térmica, comportamento elétrica e densidade, mas alguns aditivos tem sido eficientes em mudar as propriedades tribológicas. Muitos compostos inorgânicos como CuO , PbSe , Al_2O_3 em tamanho micro e manométricos têm sido usados para melhorar propriedades tribológicas. Lubrificantes sólidos como o grafite, MoS_2 e PTFE têm sido usados efetivamente na redução do coeficiente de atrito e também no aumento da resistência ao desgaste em muitos casos (23).

Dentre os aditivos mais usados estão as fibras orgânicas e inorgânicas. Ao passo que os polímeros reforçados com fibras contínuas têm melhores propriedades mecânicas e tribológicas, eles têm uma grande desvantagem pela dificuldade de processamento. Os processos tradicionais de moldagem por injeção, extrusão, etc. dificilmente podem ser usados para tais compósitos. Isto faz desses compósitos caros para aplicações comuns. Porém, ao invés de fibras contínuas, fibras curtas podem ser usadas como reforços

permitindo o uso de processos de fabricação tradicionais e mesmo assim melhorando as propriedades mecânicas e tribológicas comparadas ao polímero sem carga.

Fibras curtas como reforço são eficazes em reduzir o desgaste, desde que haja uma forte aderência entre as fibras e a matriz. Verificou-se que os limites de velocidade de deslizamento e tensão de contato podem ser aumentados e a taxa de desgaste reduzida pela incorporação de fibras curtas. O principal problema com o reforço de fibras, em particular com fibras curtas, é que a resistência ao desgaste pode depender mais da fratura ocorrendo entre as fibras e a matriz do que sobre as propriedades mecânicas do material da matriz. Isto é provavelmente porque o desgaste ocorre numa microescala, onde não existe um mecanismo de reforço de material comparável à fratura do compósito que envolve passagem da trinca através de várias interfaces fibra-matriz (24).

Friedrich et. al. (17) estudou o efeito da adição de diferentes fibras no desgaste a seco do PEEK. Notou-se somente pouca melhoria na taxa de desgaste com a adição de fibra curta de vidro em compósitos de PEEK comparado com o PEEK natural. Considerando uma mesma fração volumétrica de fibra curta de carbono no PEEK, a taxa de desgaste específica foi cinco vezes menor do que aquele para o sistema reforçado com fibra de vidro. Isso mostra que a fibra de carbono não somente tem a função de reforço mecânico, mas também de aumento de resistência ao desgaste. Hanmin et. al. (25) e Lancaster (26) também observaram este comportamento e propuseram que as fibras suportam grande parte da carga aplicada reduzindo assim a interação entre o polímero e o metal.

A Figura 8 levantada do Lu e Friedrich (12) mostra claramente o quanto a incorporação de fibras na matriz de PEEK melhora a resistência ao desgaste a seco e em temperatura ambiente. A adição de 10% de fibra de carbono curta em volume reduz em mais de uma ordem de grandeza o desgaste. Acima dessa quantidade de fibra, somente uma pequena melhoria é notada na taxa de desgaste específica.

Figura 8. Taxa de desgaste específica do compósito de PEEK em função da quantidade de fibra de carbono a seco e temperatura ambiente (12).

A orientação das fibras na matriz polimérica também pode desempenhar um papel importante no desgaste. Estudos feitos por Cirino et al. (15,27,28) e Zhang et al. (29) mostraram que a resistência ao desgaste é bastante influenciada pela orientação das fibras em relação ao deslizamento. Em geral, polímeros reforçados por fibra exibem a melhor resistência ao desgaste quando o alinhamento da fibra tem orientação normal ao plano de contato, e a menor resistência ao desgaste ocorre quando a fibra está alinhada com o plano de contato e perpendicular à direção de deslizamento. Em uma condição intermediária de resistência ao desgaste está a orientação longitudinal, onde a fibra está em contato plano e paralelo à direção de deslizamento.

A fibra de carbono tem uma estrutura que consiste de camadas de carbono em que os átomos de carbono são arranjados em células hexagonais de carbono. As camadas são ligadas por forças de Van de Waals (30). Como resultado disso, as fibras de carbono exibem propriedades altamente anisotrópicas: o que dá propriedades mecânicas muito maiores ao longo do eixo da fibra do que perpendicular ao eixo. Embora não haja na literatura nenhuma prova direta referente a anisotropia tribológica de uma fibra individual, pode se assumir que as propriedades mecânicas como resistência a tração e a compressão muito maiores ao longo do eixo da fibra resultam em uma melhor resistência ao desgaste nesta direção. Neste caso justifica a maior resistência ao desgaste ao longo da fibra do que perpendicular ao eixo da fibra vista nos estudos supracitados.

A presença de fibras de carbono na superfície de atrito aparentemente reduz o coeficiente de atrito em deslizamento quando comparado com PEEK natural. Além disso, o aumento da rigidez provocado pela adição da fibra de carbono diminui a energia de dissipação através da redução do volume de material sendo deformado durante o deslizamento, reduzindo assim a força de atrito (5).

Os compósitos com fibras em forma de tecido têm uma resistência ao desgaste bem melhor do que quando as fibras estão organizadas unidirecionalmente, contudo o coeficiente de atrito se mostrou independente da orientação das fibras. Modi et al notou que quando as fibras estavam orientadas normal ao contato, o aço da contrapeça SAE 1018 sem tratamento térmico foi riscado ou cortado do disco e alojado na matriz de PEEK e isso causou um efeito colateral de riscamento severo da contrapeça (31).

Outro efeito da fibra de carbono é que ela pode melhorar a condutividade térmica da matriz polimérica, de modo que a condutividade térmica das fibras de carbono pode variar de 30 a 1420 W/m-K comparado com o PEEK que tem condutividade térmica ao redor de 0,24 – 0,29 W/m-K (32,33). As propriedades térmicas do material base do compósito são altamente dependentes da fração volumétrica e da morfologia do aditivo. Para compósitos com fibras, o tamanho e a orientação das fibras influenciam significativamente a condutividade térmica, mais que a fração volumétrica, na maioria das situações (33). O aumento que a fração volumétrica tem na condutividade térmica é limitado até ao redor de 20 vezes ao do polímero sem carga (34).

2.4.4. Efeito do meio interfacial

A maioria dos experimentos descritos nos artigos relacionados ao atrito e desgaste do PEEK foram feitos exclusivamente em ambiente a seco (12, 17,35-37), porém é sabido que o meio interfacial em geral muda consideravelmente o atrito nos polímeros.

Hanmin et. al. (25) apontou efeitos benéficos e prejudiciais da água no desempenho ao atrito e desgaste de polímeros reforçados. A água inibe a formação de filme transferido, e pode penetrar e corroer a interface fibra-matriz. Por outro lado, o efeito mais pronunciado da água é o de remover o calor de atrito e reduzir a temperatura de contato consideravelmente, mantendo assim as propriedades do polímero como rigidez, vida a fadiga e a resistência mecânica da superfície de contato. O segundo efeito benéfico é

remover os debris da região de atrito, reduzindo assim o desgaste abrasivo, e finalmente melhorando o efeito de polimento da fibra de carbono na contrapeça a fim de reduzir a rugosidade superficial e o desgaste.

Contudo, o comportamento tribológico do PEEK sob condição de lubrificação de combustíveis ou óleos de motor ou transmissão foi raramente reportado. Recentemente, Zhang et. al. (38) estudou as propriedades de atrito e desgaste do PEEK puro e um compósito de PEEK imersos em óleo diesel e óleo de motor sob deslizamento em uma contrapeça de aço. Foi demonstrado que nos regimes de lubrificação misto e limítrofe a estrutura dos materiais testados afetou significativamente o desempenho tribológico. A adição do diesel reduziu o atrito e a taxa de desgaste do PEEK puro. No caso do compósito de PEEK, que continha fibra de carbono, lubrificantes sólidos e partículas cerâmicas, a adição de 2 $\mu\text{L/h}$ de diesel aumentou significativamente o atrito e o desgaste porque o diesel inibiu a formação do filme transferido de alto desempenho. Contudo, um aumento no fluxo de diesel diminui gradualmente o atrito e o desgaste. No caso do teste com óleo de motor, foi levantada a curva de Stribeck que mostra que com o aumento da velocidade de deslizamento ocorre um aumento da ação hidrodinâmica, diminuindo assim o coeficiente de atrito. Outro efeito notado nesta condição foi a redução ou inibição da formação de filme transferido de polímero na contrapeça.

2.4.5. Efeito das propriedades mecânicas

Geralmente, para materiais de única fase, a combinação de baixa energia superficial, alta rigidez, e alta tenacidade resultam em bom desempenho tribológico.

Zhang e Schlarb (19) estudou a correlação do comportamento tribológico com as propriedades mecânicas do PEEK e notou que sob uma baixa pressão aparente, uma alta ductilidade do material parece reduzir a taxa de desgaste do PEEK puro pelo alívio do efeito de micro corte exercido pelas regiões salientes da contrapeça. Sob alta pressão, entretanto, uma alta rigidez parece melhorar a resistência ao desgaste do PEEK natural pela redução da deformação ou fluxo plástico que ocorre na camada superficial do PEEK.

2.4.6. Efeito das características físicas

Lu e Friedrich (12) estudaram o efeito do peso molecular do PEEK natural no coeficiente de atrito em taxa de desgaste em uma ampla faixa de pressão de contato (0,2 – 8 MPa) e velocidade (1 – 3 m/s) a seco, em temperatura ambiente. Sob estas condições houve um valor de peso molecular abaixo do qual a taxa de desgaste permanece quase constante para certa carga. Acima deste valor, entretanto, a taxa de desgaste diminui com o aumento do peso molecular. Este efeito foi maior para cargas mais elevadas.

A velocidade tem um efeito maior nas propriedades tribológicas que a pressão de contato em função do aumento do peso molecular. A taxa de desgaste diminui com o aumento do peso molecular, sendo que para velocidades mais altas este efeito é mais acentuado. Neste mesmo estudo foi medido o coeficiente de atrito para as diversas condições de pressão e velocidade e ao contrário da taxa de desgaste, o coeficiente de atrito não muda com o aumento do peso molecular (12).

A fase amorfa do PEEK tem um efeito mais importante no comportamento de desgaste que a fase cristalina porque esta porção da morfologia do PEEK equivale ao redor de 70%. Nesta região um alto peso molecular causa um alto grau emaranhamento, por isso o movimento das cadeias é dificultado. Isto pode explicar porque a taxa de desgaste do PEEK com alto peso molecular é geralmente menor. O tamanho dos esferulitos e a ligação entre eles também tem um papel importante no atrito em desgaste do PEEK. No PEEK com alto peso molecular tem mais ligações interesferulíticas, então a ruptura entre os esferulitos é mais rara, mas se ocorrer durante o processo de desgaste, vai absorver mais energia. Isto significa que sob uma alta pressão aparente o PEEK com maior peso molecular será mais resistente ao desgaste (39).

2.4.7. Efeito da contrapeça

2.4.7.1. Efeito da dureza

Dowson (40) afirmou que “quando metais de diferentes durezas deslizam juntos, o mais dúctil sempre desgasta mais que o mais duro”, isso também vale para o par tribológico polímero/metal. O PEEK tem a resistência muito mais baixa que a de um aço cementado, desta forma, considera-se que a contrapeça se comporta como um corpo rígido. Assim, toda a deformação devido ao contato ocorre no PEEK (6). A dureza de um aço cementado,

temperado em óleo e revenido normalmente está acima de 700 HV (Vickers), isto é o suficiente para suportar a abrasão de cargas como fibra de carbono adicionada à matriz polimérica (41).

2.4.7.2. Efeito da rugosidade

A maior parte dos estudos das propriedades tribológicas dos polímeros deslizados contra discos metálicos com diferentes rugosidades e acabamentos encontrados na literatura foi realizada em ambiente a seco. Inicialmente acreditava-se que quanto menor fosse a rugosidade, menor seria a o desgaste por abrasão em polímeros, porém pesquisas mais recentes têm demonstrado que para certos polímeros existe uma rugosidade ótima, mostrando assim um efeito complexo da rugosidade da contrapeça no desgaste dos polímeros (41).

Experimentos feitos com PEUAPM mostram que as taxas de desgaste quando atritadas com contrapeças com superfícies extremamente lisas são comparáveis com as taxas de desgaste quando atritadas com superfícies relativamente rugosas. Acredita-se que a razão para isso é que devido ao reduzido número e altura das asperezas da superfície mais lisa, há formação de um filme fino transferido irregularmente na contrapeça e pode funcionar como debris e acelerar o desgaste por abrasão. Já a partir de certo nível de rugosidade os debris poliméricos retirados ficam aderidos nos vales das asperezas, reduzindo assim a taxa de desgaste (13).

Friedrich et. al. (17) estudou a influência da direção e dos parâmetros de rugosidade no desgaste. Foi constatado também que quando a rugosidade está perpendicular ao deslizamento o PEEK natural não muda sua característica de desgaste com o aumento da rugosidade R_a , porém quando a rugosidade está paralela o PEEK sem aditivos tem um aumento considerável na taxa de desgaste. Para versões com fibra, o efeito da rugosidade da contrapeça e da direção relativa de deslizamento provou ser menos pronunciada que no PEEK natural.

Um modelo bem aceito para desgaste de polímeros contra superfícies muito rugosas é o de abrasão simples, onde a aspereza metálica penetra no polímero em certa profundidade. A taxa de desgaste seria determinada pela profundidade de penetração da aspereza, do ângulo de cisalhamento e a distancia de deslizamento. Contudo a taxa de desgaste muda com o tempo porque as asperezas são cobertas pelo polímero desgastado (42).

Diversos autores estudaram a influencia da rugosidade na taxa de desgaste de vários tipos de PEEK reforçados e não reforçados. A Tabela 2 relaciona os parâmetros de rugosidade, material e dureza da contrapeça dos estudos realizados com PEEK em diversas condições de lubrificação.

Tabela 2. Relação entre autor, parâmetros de rugosidade, material e dureza da contrapeça de estudos de atrito com o PEEK.

Autor	Parâmetro de rugosidade	Material da contra peça	Dureza
Friedrich et al (17)	Ra e Rt	DIN 100Cr6	62 HRC
Zhang et al (19)	Ra	DIN 100Cr6	-
Dickens et al (43)	Ra	EN31	700 HV
Sumer et al (44)	Ra	AISI D2	57 HRC
Dalvin et al (45)	Ra	DIN CK45K	-
Ramachandra et al (14)	Ra	DIN C1075	60-63 HRC

A magnitude da rugosidade não é o único fator superficial que afeta o desgaste e o atrito nos polímeros. Também foi notado um efeito significativo da altura das asperezas da contrapeça na taxa de desgaste. Foram vistas diferenças significativas na taxa de desgaste entre superfícies com distribuição Gaussiana e não-Gaussianas de alturas de asperezas (46)

2.4.7.3. Efeito da energia superficial

No par tribológico polímero/metal de superfícies com energia superficial relativamente baixa há tendência de formar filmes transferidos e debris mais finos do que os materiais mais quimicamente ativos e o PEEK naturalmente tem baixa tensão superficial. Além disso, o filme transferido na superfície metálica não cobre a superfície uniformemente (13).

2.5. Mecanismos de desgaste em polímeros

A correta classificação do mecanismo de desgaste dos polímeros é muito importante para entender os fenômenos que ocorrem durante o deslizamento de um par tribológico. Os polímeros geralmente são menos resistentes que a maior parte dos metais e é razoável considerar as asperezas da contrapeça metálica como corpos rígidos. Isso leva a entender que a rugosidade ou o acabamento da contrapeça tem um importante papel nos mecanismos que resultam no desgaste (47). Porém existem vários outros fatores que afetam

o desgaste dos polímeros e eles podem ser divididos em três grupos: mecânico, ambiental e térmico. Estes três grupos de fatores na maioria das vezes são quem decidem o mecanismo de desgaste de uma superfície polimérica quando em contato com outra superfície metálica. Diversos autores estudaram o desgaste em polímeros (47-52) e dentre eles Briscoe e Sinha (52) usa um diagrama simplificado para classificar os principais mecanismos de desgaste nos polímeros baseados em três abordagens, como se vê na Figura 9.

Figura 9. Abordagem simplificada para a classificação do desgaste nos polímeros (52).

A primeira classificação divide o desgaste dos polímeros em dois termos: coesivo e interfacial. A segunda classificação é relacionada ao fenômeno do desgaste e é baseado na percepção do mecanismo de desgaste. Esta classificação considera desgastes abrasivo, adesivo, por transferência, químico, fadiga, "*fretting*", erosão e delaminação. A terceira relaciona as propriedades mecânicas dos polímeros, onde o desgaste é estudado pelos tipos de polímeros como elastômeros, termofixos, termoplásticos amorfos e termoplásticos semicristalinos. Como este trabalho focou em um tipo somente de polímero, o PEEK, que é um termoplástico semicristalino as abordagens usadas foram com relação ao aspecto em escala do desgaste e ao aspecto fenomenológico.

2.5.1. Desgaste coesivo

O processo do desgaste coesivo envolve grande dissipação de trabalho de atrito e é relativo a grandes volumes adjacentes à interface, ele resulta da deformação do material superficial e subsuperficial causado pela passagem de uma protuberância da contrapeça no polímero. O resultado dessa deformação pode ser plástica ou elástica. No primeiro caso é chamado de abrasão ou sulcamento e no segundo caso é associado a fadiga (52).

O sulcamento é um dano subsuperficial no material que pode ser causado de duas formas. Primeiro, se o polímero está deslizando contra uma superfície mais dura e rugosa, as asperezas da superfície dura sulcam o corpo do polímero removendo debris. Esses debris podem ser transferidos para a contrapeça formando um filme transferido, ou simplesmente ser removido no caso de deslizamento em ambiente lubrificado. A remoção de material da superfície devido à abrasão de dois corpos pode ser dividida em três micromecanismos, segundo Zum Ghar (53):

- Microsulcamento: a passagem de uma partícula abrasiva não provoca a remoção do material da superfície do corpo desgastado; porém, a ação conjunta de várias partículas abrasivas que atuam de forma simultânea e sucessiva sobre a superfície pode deslocar o material das bordas do sulco de um lado para outro por repetidas vezes, e desta forma provocar o destacamento do material por fadiga de baixo ciclo.
- Microcorte: perda de material por desgaste é igual ao volume do sulco produzido pelo desgaste.
- Microlascamento ou microfratura: ocorre o desprendimento de partículas de desgaste da superfície devido à formação e propagação de trincas.

A segunda forma causa um dano subsuperficial através de trincas de fadiga subsuperficiais, que podem levar à remoção de material quando as trincas crescem na superfície do material. O desgaste por fadiga costuma remover pedaços do material.

2.5.2. Desgaste interfacial

O desgaste interfacial se origina da dissipação de energia dentro de uma faixa muito próxima da superfície do polímero e pode ser definida como a remoção de material devido à dissipação de atrito interfacial entre as asperezas resultando em amolecimento do material por aquecimento, desgaste adesivo ou desgaste químico. O desgaste interfacial pode ser

classificado com relação à sua dissipação de energia: isotérmica e quase-adiabática. A dissipação de calor adiabática pode mudar as propriedades mecânicas da região da interface enquanto a quase-adiabática afeta somente a camada transferida.

O desgaste químico é geralmente iniciado se o calor de atrito pode afetar quimicamente a superfície do polímero, resultando na produção de moléculas degradadas. Este desgaste não costuma ocorrer com o PEEK em ambiente lubrificado com óleo pois ele é muito estável quimicamente (3).

O desgaste adesivo ou por transferência pode ocorrer quando o polímero desliza a seco sobre contrapeças muito limpas e lisas. Então junções e rupturas ocorrem na interface entre contrapeça e polímero e é formado um filme fino transferido mais ou menos coerente, que pode ser removido quando o material passa novamente em deslizamento. Então uma nova camada é transferida e o processo se repete e a superfície do polímero vai se desgastando (6). Apesar de em ambiente a seco este mecanismo de desgaste ocorrer para superfícies mais lisas, em ambiente lubrificado a adesão pode acontecer em escala microscópica em atrito com superfícies mais rugosas pela deformação significativamente maior da camada mais superficial do polímero comparado à camada sub-superficial, desta forma a movimentação da camada superior é maior levando a um efeito de dobramento (37,54). O desgaste por “*fretting*”, delaminação e erosão não são relevantes para este estudo.

2.6. Lubrificação

A fim de desenvolver o melhor projeto para peças em ambiente lubrificado é fundamental entender qual o comportamento de atrito e desgaste em cada um dos regimes de lubrificação que pode operar o par tribológico PEEK e contrapeça metálica. As três variáveis importantes que influenciam o atrito de sistemas lubrificados são a velocidade de deslizamento (V), a viscosidade do lubrificante (η) e a pressão entre as superfícies (P). Um gráfico que mostra a dependência do coeficiente de atrito, μ , na proporção $\eta V/P$ (o número Hersey) é conhecida como a curva de Stribeck. Um número Hersey elevado geralmente significa uma película lubrificante mais grossa, enquanto que um número pequeno resulta em um filme mais fino. Em um âmbito geral, os regimes de lubrificação são representados na Figura 10 e pode ser inferida a partir do comportamento de atrito do sistema em deslizamento. Em um número de Hersey extremamente baixo, nenhum filme lubrificante

real se desenvolveu e houve contato significativo entre as asperezas, resultando em atrito mais alto (55).

A curva de Stribeck (Figura 10) abrange basicamente três regimes de lubrificação diferentes no caso de contato conforme. No regime limítrofe a inclinação da curva tende a zero, no regime misto a inclinação é negativa e no regime hidrodinâmico o declive é positivo.

Figura 10. Relação entre a força de atrito e a velocidade, pressão e viscosidade do óleo. Este gráfico é conhecido como curva de Stribeck (56).

A lubrificação hidrodinâmica ocorre quando a espessura do filme lubrificante é o suficiente para separar totalmente os sólidos opostos em deslizamento. O atrito é proveniente somente do cisalhamento viscoso do lubrificante. No regime limítrofe uma considerável porção das asperezas está em contato e o mecanismo de lubrificação é governado pelas propriedades físicas e químicas dos filmes finos formados pelos aditivos do óleo que estão adsorvidos nas superfícies dos sólidos. As propriedades de atrito são determinadas pelas propriedades dos sólidos e do filme lubrificante na interface de contato. A transição entre os regimes limítrofe e hidrodinâmico é conhecido como regime misto. Esta transição não ocorre instantaneamente conforme a carga ou velocidade mudam. Existem evidências que

sugerem a existência de áreas com lubrificação de um microfluido associada a um número de pequenas regiões de contato entre as irregularidades.

Inúmeros componentes mecânicos na indústria funcionam frequentemente em condições de lubrificação mista e até mesmo limítrofe, devido às condições de carga extremas, frequentes “*start-stop*”, etc. Existem várias características que identificam regime de lubrificação limítrofe, por exemplo, o efeito de separação hidrodinâmica não existe e a maior parte da carga é suportada pelo contato direto das asperezas (57). As propriedades tribológicas de materiais em regimes de lubrificação mistos e limítrofes governam a vida útil e confiabilidade de inúmeros componentes automotivos mostrando assim a importância do conhecimento do comportamento do PEEK nesses regimes de lubrificação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Plano de testes

A Figura 11 traz de forma esquemática um resumo dos testes realizados para explorar as propriedades tribológicas do PEEK sem aditivos e dos seus compósitos com 20%, 30% e 40% em volume de fibra de carbono como aditivo. O PEEK natural e os seus compósitos foram fornecidos pela empresa Victrex (Inglaterra) na forma granulada e identificados conforme Tabela 3 (3). Estes materiais foram usados para a confecção dos pinos de atrito conforme será descrito a seguir.

Tabela 3. Identificação dos materiais usados nos testes de atrito pino-disco.

Marca	Fabricante	Material base	Identificação	Aditivo ^a
150G	Victrex	PEEK	PEEK	0% de fibra de carbono
150CA20	Victrex	PEEK	PEEK20%FC	20% de fibra de carbono
150CA30	Victrex	PEEK	PEEK30%FC	30% de fibra de carbono
150CA40	Victrex	PEEK	PEEK40%FC	40% de fibra de carbono

^a A quantidade de aditivo é expressa em volume.

Figura 11. Resumo dos testes realizados para exploração das propriedades tribológicas do PEEK em ambiente lubrificado.

3.2. Teste de atrito

3.2.1. Aspectos gerais

Os testes tribológicos foram realizados no laboratório de ensaios tribológicos da empresa Victrex no Japão. O comportamento de atrito e desgaste dos polímeros foi medido usando um tribômetro adaptado para testes em ambiente lubrificado com configuração de pinos tri-apoiados contra um disco metálico em deslizamento unidirecional (Figuras 12 e 13). O contato de três pinos foi usado para dar maior estabilidade na velocidade de rotação e força usada no teste. Resultados tribológicos obtidos de bancadas de desgaste na configuração tri-pino no disco são geralmente diferentes daqueles que vêm das bancadas de pino simples. Os testes em pino simples têm uma tendência maior de ter o fenômeno “stick-slip” e desgaste preferencial das bordas do pino. O sistema tri-pino no disco é particularmente mais adequado para estudar o efeito da rugosidade no desgaste porque tende a manter a área de contato razoavelmente constante após o período inicial em “running-in” (58).

Figura 12. Esquema simplificado do tribômetro tri-pino no disco utilizado no presente estudo.

Figura 13. Aspecto geral do tribômetro usado nos testes. 1) Sistema de carga, 2) Câmara de teste, 3) mangueiras de alimentação do óleo como meio interfacial e 4) termopares.

Os pinos foram injetados com a temperatura no canhão de aproximadamente 380 °C e no molde de 200 °C, o tempo de injeção foi de 0,5 s e o de resfriamento 15 s. As medidas do pino foram 5 mm de diâmetro e 10 mm de altura conforme ASTM G99-04 (59). A superfície de atrito dos pinos teve um polimento para aparar as arestas deixadas na injeção e acertar a planicidade da superfície de atrito. Em cada teste, três pinos novos foram colocados em um dispositivo fixador cilíndrico. A disposição dos pinos foi feita de forma que os três pinos ficaram a 120° de distância um do outro e percorreram a mesma trilha conforme mostrado na Figura 14. A força normal foi aplicada via um piezo-atuador dentro de um mecanismo servo controlado. Desta forma, o sensor capacitivo permitiu que a força normal fosse monitorada continuamente e comparada com a força nominal, assim qualquer variação pôde ser imediatamente corrigida. Como a variabilidade nos resultados é inerente aos testes de atrito pino-disco, cada teste foi geralmente repetido por pelo menos três vezes,

resultando em no mínimo nove dados de perda de massa e três dados de coeficiente de atrito.

Figura 14. Dispositivo de fixação dos pinos (neste caso em PEEK natural) usado nos testes de atrito pino tri-apoiado no disco.

A Figura 15 mostra o dispositivo de fixação do disco. O disco foi fabricado em aço SAE 8620 cementado, temperado e revenido para uma faixa de dureza de 58-63 HRC. O acabamento superficial da contrapeça foi obtido após tratamento térmico a partir de quatro processos diferentes: torneamento, retífica, brunimento e polimento.

Figura 15. Disco de aço fabricado em SAE 8620 cementado, temperado e revenido e o dispositivo de fixação.

Os testes foram feitos em ambiente lubrificado com os pinos totalmente imersos em óleo ATF Dextron VI e mantidos a uma temperatura de 85 °C dentro da câmara de teste (Figura

16). Conforme o disco tinha a rotação aumentada, o óleo era forçado para fora da câmara. Mas o óleo era repostado através de uma mangueira no eixo central da máquina e isso garantia que os pinos estivessem sempre lubrificados. Antes de voltar para a câmara de teste o óleo passava por um sistema de filtragem integrado ao tribômetro para retenção das partículas de desgaste ou outros contaminantes sólidos.

Figura 16. Sequência de montagem do disco e dos pinos (a) Detalhes da câmara de teste, (b) posicionamento do suporte do disco de atrito em aço e (c) posicionamento do suporte dos pinos poliméricos.

3.2.2. Estudo do desgaste em função do tempo

Para entender o comportamento do desgaste sob deslizamento em função do tempo em ambiente lubrificado, dois testes foram conduzidos com pinos em PEEK30%FC e discos torneados. O teste consistiu em manter constante a força nominal em aproximadamente 118 N (equivalente a uma pressão de contato aparente de 2 MPa) e a velocidade de rotação unidirecional em 125 rad/s, correspondente a uma velocidade linear de 2 m/s. Cada teste foi interrompido para medição do desgaste e continuado com o mesmos pinos após 30, 60, 120 e 180 minutos de andamento.

3.2.3. Estudo do efeito da rugosidade

Para explorar o efeito da rugosidade da contrapeça no desgaste do PEEK e seus compósitos as amostras em PEEK, PEEK20%FC, PEEK30%FC e PEEK40%FC passaram por 120 minutos deslizando à velocidade de 2 m/s e sob uma pressão de 2 MPa na contrapeça com quatro acabamentos superficiais diferentes. O torneamento, retífica, brunimento e polimento

foram os processos de usinagem utilizados para dar acabamento superficial nos discos e são muito comuns na indústria automobilística. Abaixo segue uma definição básica de cada acabamento utilizado:

- **Torneamento** – Trata-se da operação de corte que combina dois movimentos: rotação da peça e movimento de avanço da ferramenta. O movimento de avanço da ferramenta foi em direção ao centro do disco, o que significa que a peça foi faceada.
- **Retífica** – Este é por definição um processo de corte por abrasão, na qual as partículas abrasivas atuam como uma ferramenta de corte e o ligante atua como o porta ferramentas. O disco foi posicionado no equipamento e um rebolo com um diâmetro maior que o do disco em rotação tocou a face de interesse para dar acabamento.
- **Brunimento** – É um processo feito com uma ferramenta especial de retificação, constituída de segmentos de material abrasivo, montados em grupo. Durante o processo, os grãos ativos do brunidor entraram em contato com a superfície do disco girando lentamente e deslocando o brunidor ao longo da geratriz da superfície de contato com movimentos alternativos de pouca amplitude e frequência relativamente alta. Ao girar, o brunidor faz um movimento horizontal oscilante de ir e voltar.
- **Polimento** – É um processo mecânico de acabamento que visa reduzir a rugosidade da peça de forma que a superfície tenha aparência espelhada. Os discos foram polidos por uma ferramenta na forma de disco revestidos com substâncias abrasivas finas.

3.2.4. Estudo do regime de lubrificação

Para o levantamento das curvas de coeficiente de atrito versus velocidade de deslizamento as amostras em PEEK30%FC passaram por 60 minutos deslizando à velocidade de 2 m/s e pressão de 2 MPa, para reduzir o efeito do “running-in” no ensaio de interesse. Então as amostras foram submetidas a uma pressão constante durante todo o teste. As pressões testadas foram 1 MPa, 7 MPa e 14 MPa. Para cada pressão os pinos foram submetidos a 10 patamares de velocidades por 10 minutos cada como mostra a Figura 17. A velocidade inicial foi de 1,2 m/s, aumentando em progressão aritmética na razão de 1,2 m/s e permanecendo 10 minutos em cada passo até 12 m/s. Com este experimento foi possível definir o coeficiente de atrito para cada um dos regimes de lubrificação.

Para explorar e definir o coeficiente de atrito referente ao regime limítrofe de lubrificação foi realizado um teste de escada onde as amostras em PEEK e PEEK30%FC passaram por 60 minutos deslizando à velocidade de 2 m/s e pressão de 2 MPa. Então as amostras foram submetidas a uma pressão constante de 14 MPa e submetidos a 10 patamares de velocidades por 10 minutos cada como mostra a Figura 18. A velocidade inicial foi de 1,8 m/s, diminuindo em progressão aritmética na razão de 0,2 m/s e permanecendo 10 minutos em cada passo até 0,1 m/s.

Figura 17. Representação gráfica da mudança de velocidade em função do tempo do teste que definiu o regime de lubrificação do PEEK e PEEK30%FC para as pressões de 1 MPa, 7 MPa e 14 MPa.

Figura 18. Representação gráfica da mudança de velocidade em função do tempo do teste que confirmou o coeficiente de atrito referente ao regime limítrofe de lubrificação.

3.3. Cálculo da taxa de desgaste

O desgaste foi medido através da massa perdida durante os testes em balança semi-analítica. As amostras foram medidas antes do início e após os testes. Para o estudo do desgaste em função do tempo, os pinos foram retirados do dispositivo de fixação no momento definido e tiveram o excesso de óleo removido antes de cada medição.

A taxa de desgaste específica (W_s) representada na Equação 2 foi calculada pela perda de massa de material (Δm) medida pela diferença de massa do pino antes e depois do teste, dividido pela carga aplicada (F), distância de deslizamento (L) e densidade do material (ρ).

$$W_s = \frac{\Delta m}{FL\rho} \quad \text{Equação (2)}$$

3.4. Medida de rugosidade

As medidas de rugosidade superficial foram feitas através de interferômetro de luz branca (Zygo Nexview). A topografia típica para cada um dos acabamentos estudados está mostrada nas Figuras 19 - 22 e os parâmetros de rugosidade linear médios estão descritos na Tabela 4. Foram feitas quatro medições perpendiculares ao deslizamento para cada amostra espaçadas em 90° umas das outras.

Tabela 4. Valores encontrados de rugosidade superficial para cada acabamento da contrapeça em aço: rugosidade média (R_a), rugosidade quadrática média (RMS) e rugosidade total (R_z).

Processo de acabamento	R_a (μm)	RMS (μm)	R_z (μm)
Torneamento	$1,264 \pm 0,010$	$1,477 \pm 0,013$	$6,340 \pm 0,149$
Retífica	$0,825 \pm 0,082$	$1,022 \pm 0,126$	$4,622 \pm 1,758$
Brunimento	$0,277 \pm 0,064$	$0,357 \pm 0,082$	$2,236 \pm 0,499$
Polimento	$0,048 \pm 0,003$	$0,063 \pm 0,004$	$0,575 \pm 0,096$

Figura 19. Aspecto da superfície dos discos torneados usados durante os testes de atrito.

Figura 20. Aspecto da superfície dos discos retificados usados durante os testes de atrito.

Figura 21. Aspecto da superfície dos discos brunidos usados durante os testes de atrito.

Figura 22. Aspecto da superfície dos discos polidos usados durante os testes de atrito.

3.5. Análise físico-química do óleo

As características físico-químicas do óleo sintético ATF Dexron VI foram analisados conforme ensaios e métodos descritos na Tabela 5. A identificação dos aditivos do óleo foi feita por espectrometria de emissão ótica (EEO) no equipamento Spectro Scientific modelo Spectroil D2R2.

Tabela 5 - Valores das propriedades físico-químicas do óleo ATF Dexron VI obtidas conforme testes padronizados pela ASTM (American Society for Testing and Materials).

Ensaio	Norma	Resultado
Índice de viscosidade	ASTM D-2270 (60)	139
Viscosidade dinâmica a -40 °C (cP)	ASTM D-2983 (61)	9049
Densidade a 20°C (g/cm ³)	ASTM D-4052 (62)	0,8484
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	ASTM D-445 (63)	28,99
Viscosidade cinemática a 100 °C (cSt)	ASTM D-445 (63)	5,78
Ponto de fulgor, COC (°C)	ASTM D-92 (64)	214
Ponto de fluidez (°C)	ASTM D-97 (65)	-54
Boro (ppm)	Espectrometria EEO	76
Calcio (ppm)	Espectrometria EEO	92
Fósforo (ppm)	Espectrometria EEO	222
Magnésio (ppm)	Espectrometria EEO	11
Silício (ppm)	Espectrometria EEO	32
Zinco (ppm)	Espectrometria EEO	27
Molibdênio (ppm)	Espectrometria EEO	3

A viscosidade cinemática em função da temperatura é mostrada na Tabela 5. A Figura 23 foi obtida a partir dos testes padrão conforme ASTM D-445 (63) e D-2983 (61) na faixa de temperatura de -40 °C a 150 °C. A viscosidade dinâmica foi calculada a partir da Equação 3. A Figura 24 mostra a variação da densidade em função da temperatura medida conforme

ASTM-D-4052 (62). Foi calculada por regressão linear a relação entre a densidade e a temperatura que está mostrada na Equação 5.

$$\eta = \nu \times \rho \quad \text{Equação (4)}$$

$$\rho = 0,8554 - 0,000657 \times T \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

η = viscosidade dinâmica, cP (mPa·s),

ρ = densidade, g/cm³, na mesma temperatura usada para a determinação da viscosidade dinâmica,

ν = viscosidade cinemática, cSt (mm²/s), e

T = temperatura, °C.

Tabela 6. A viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e densidade em função da temperatura mostrada medida a partir dos testes padrão conforme ASTM D-445 (63) e D-2983 (61) na faixa de temperatura de -40 °C a 150 °C.

Temperatura (°C)	Viscosidade Cinética (cSt)	Densidade (g/ml)	Viscosidade Dinâmica (cP)
-40	10318,00	0,8770	9048,89
-30	3017,41	0,8702	2625,75
-20	1081,41	0,8634	933,69
-10	456,30	0,8566	390,87
0	219,71	0,8498	186,71
10	117,79	0,8430	99,30
20	68,95	0,8430	58,12
30	43,39	0,8363	36,29
40	28,99	0,8296	24,05
50	20,36	0,8229	16,75
60	14,90	0,8162	12,16
70	11,30	0,8095	9,15
80	8,82	0,8029	7,08
90	7,06	0,7963	5,62
100	5,78	0,7897	4,56
110	4,81	0,7831	3,77
120	4,08	0,7765	3,17
130	3,51	0,7700	2,70
140	3,05	0,7635	2,33
150	2,68	0,7570	2,03

Figura 23. Viscosidades cinemática e dinâmica do óleo sintético ATF Dexron VI na faixa próxima às temperaturas atingidas no teste (70 °C a 150 °C).

Figura 24. Densidade do óleo ATF Dexron VI em função da temperatura medida conforme ASTM-D-4052 (62).

3.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC é amplamente usada para a caracterização térmica dos polímeros. Ela mede a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Mediante a medição da liberação (processo exotérmico) ou absorção de calor (processo endotérmico), o DSC permite a verificação das transições de fase dos polímeros, como por exemplo, a transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) (66).

Para determinação da T_g, T_m e do grau de cristalinidade dos polímeros testados foram realizadas análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial no equipamento TA Instruments Q100. V9.9 (build 303), nas seguintes condições: as amostras em pó foram colocadas (cerca de 3 a 5 mg) em um cadinho e aquecidas até 400 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte (nitrogênio). Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade foi considerado o calor de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino, que para o caso da resina PEEK é 130 J/g (67).

3.7. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise termo-dinâmico-mecânica é uma técnica que informa a respeito do módulo elástico ou módulo de armazenamento (E'), do módulo de dissipação viscoelástica relativo à componente plástica ou módulo de perda (E'') e da tangente do ângulo de defasagem também conhecido como amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material quando sujeito a uma solicitação dinâmica. Com as informações acima é possível correlacionar propriedades como módulo e amortecimento e determinar a T_g e a T_m do PEEK e seus compósitos. Essas temperaturas de transição podem ser definidas por intermédio de máximos nas curvas do amortecimento mecânico ($\tan \delta$) como uma função da temperatura (68).

Os ensaios dos corpos-de-prova (flexão em três pontos) foram realizados no equipamento TA instruments Q800, amplitude de 0,040 mm, até a temperatura de 250 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min e frequência de 1 Hz. As dimensões do corpo de prova corpos-de-prova foram 17,50 mm de comprimento, 4,00 mm de largura e 2,00 mm de espessura.

3.8. Termogravimetria (TGA)

“A termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura” (69). A termogravimetria derivativa é a velocidade de variação da massa em função da temperatura (dm/dT) ou do tempo (dm/dt).

As análises de perda de massa foram realizadas no equipamento TA Instruments Q5000 V3.17 (Build 265) com taxa de aquecimento de 20 °C/min e atmosfera de nitrogênio até 1000 °C. Para estas análises utilizaram-se cadinhos de alumina e de 25 a 30 mg, em média, de amostra em pó.

3.9. Microscopia

A avaliação das superfícies pela técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) foi realizada no equipamento FEI Inspect F50, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com as amostras de PEEK e seus compósitos, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Como o PEEK tem a característica não condutiva foi necessário torná-las condutoras através do processo de evaporação ou a deposição de íons (*"sputtering"*). O *"sputtering"* pela deposição de íons e a metalização com ouro foi feita em atmosfera de argônio no equipamento SCD050 Sputter Coater, da marca Balzers.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

“As características tribológicas como coeficiente de atrito e taxa de desgaste são mais bem descritas pelo comportamento superficial do material do que pelas suas propriedades mecânicas internas”, foi o que afirmou Zhang em estudos com compósitos à base de PEEK (70). Portanto, esta tese não dá ênfase às medições de propriedades mecânicas de um modo geral, mas sim na relação entre as propriedades tribológicas com as características superficiais topográficas do contra corpo metálico e quantidade de fibra de carbono como aditivo do PEEK.

Todos os testes de atrito foram executados conforme o plano indicado na Figura 11 o que proporcionou os seguintes estudos:

1. Efeito do tempo na taxa de desgaste e atrito para o material PEEK30%FC no disco com acabamento de torneado;
2. Efeito do acabamento do disco na taxa de desgaste e atrito do PEEK30%FC e do PEEK natural;
3. Efeito da adição da fibra de carbono na taxa de desgaste e atrito em acabamento torneado;
4. A definição do regime de lubrificação para os acabamentos de polimento e torneamento para o PEEK natural e polimento, brunimento, retífica e torneamento para o PEEK30FC nas condições de pressão de 2 MPa e velocidade de 2 m/s.

4.1. Caracterização dos materiais

A despeito da sua identificação pelo fabricante, os materiais foram caracterizados quanto as suas propriedades relacionadas à temperatura como DSC, DMA e TGA.

4.1.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC para o PEEK, PEEK20%FC, PEEK30%FC e PEEK40%FC são mostradas nas Figuras 25 - 28 respectivamente.

Figura 25. Determinação da temperatura de transição vítrea experimental na curva de DSC do PEEK natural.

Figura 26. Determinação da temperatura de transição vítrea experimental na curva de DSC do PEEK20%FC.

Figura 27. Determinação da temperatura de transição vítrea experimental na curva de DSC do PEEK30%FC.

Figura 28. Determinação da temperatura de transição vítrea experimental na curva de DSC do PEEK40%FC.

Os dados do DSC vistos nas Figuras 25 – 28 para o PEEK e os compósitos PEEK/Fibra de carbono estão resumidos na Tabela 7. A temperatura de transição vítrea foi identificada na curva de aquecimento por um raio de curvatura que leva a reação endotérmica e após a transição a curva segue menos inclinada. Esta região é identificada por três temperaturas, uma do início da transição, uma do ponto médio e outra do final da transição vítrea. Para as considerações relativas à temperatura na superfície de atrito a temperatura de transição vítrea é importante porque a rigidez do material cai consideravelmente com o aumento da temperatura e pode afetar o atrito e o desgaste (19). A temperatura de fusão foi identificada por um pico endotérmico durante o aquecimento, semelhante em forma para todos os materiais analisados. A temperatura de cristalização foi identificada por um pico exotérmico na curva de resfriamento sendo o de maior altura para o PEEK natural e reduzindo com o aumento da quantidade de fibra na matriz de PEEK. A entalpia de fusão (ΔH_m) foi definida pela integral da curva na região do pico endotérmico e a entalpia de cristalização (ΔH_c) pela integral da curva da faixa que compreende o pico exotérmico. A porcentagem de cristalinidade (X_c) pôde ser estimada pela equação 6, onde o calor ou entalpia de fusão (ΔH_m°) é o calor de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino que para o caso do PEEK natural é 130 J/g (67). Para os outros compósitos com fibra de carbono o ΔH_m° é calculado multiplicando a fração em peso de PEEK (φ). O grau de cristalinidade diminuiu com o aumento da quantidade de fibra até 30% quando permanece semelhante ao de 40% e T_g e T_m foram mais elevadas para o PEEK natural do que para os compósitos com fibra, mostrando que a fração de fibra pode afetar as reações de primeira ordem do PEEK, contudo este efeito deve estar ligado à imprecisão do método, pois não é esperado que a fibra de carbono altere a T_g do PEEK (71). O grau de cristalinidade não reflete o valor obtido no pino após injeção, pois foi obtido da matéria prima antes da injeção.

$$X_c (\%) = 100 \times \frac{\Delta H_m}{\varphi \times \Delta H_m^\circ} \quad \text{Equação (6)}$$

Tabela 7. Dados da análise térmica obtidas por DSC.

Material	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PEEK	147	343	58	44	304	55
PEEK20%FC	145	342	44	43	304	45
PEEK30%FC	143	342	38	41	304	39
PEEK40%FC	142	342	32	41	303	32

4.1.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As Figuras 29 - 31 mostram os resultados do teste de DMA. De um modo geral o aumento da temperatura leva a uma diminuição do módulo elástico, porém próximo à T_g a queda é maior, e, além disso, há um aumento no módulo de perda e no módulo de amortecimento ($\tan \delta$) para o sistema PEEK - fibra de carbono. Próximo à faixa de T_g o aumento da perda por histerese pode ser um importante componente responsável pelo aumento no coeficiente de atrito (37). A Figura 29 mostra um aumento da rigidez do material com o aumento da quantidade das fibras antes da T_g . Após T_g , o módulo cai mais bruscamente diminuindo a diferença dos módulos elásticos entre os materiais.

Figura 29. Análise dinâmico-mecânica do PEEK e seus compósitos em função da temperatura – módulo elástico.

Uma das práticas mais frequentes de utilização da técnica DMA é a determinação da temperatura de transição vítrea de um material viscoelástico. O valor da temperatura de transição vítrea de um material é uma propriedade que define sua aplicação. Essa propriedade foi influenciada pela adição das fibras de carbono.

Fisicamente, a temperatura de transição vítrea é considerada como uma transição secundária de pseudo segunda ordem que ocorre no PEEK antes de se tornar líquido. O PEEK nesta temperatura, antes do processo de mudança de estado, passa por uma mudança volumétrica, caracterizando uma transição onde os sítios amorfos se distanciam entre si,

aumentando o volume interno. Esse aumento do volume interno (fração volumétrica) aumenta o grau de liberdade e os movimentos rotacionais entre os grupos laterais das moléculas, deixando o material mais macio e flexível em uma determinada faixa de temperatura, até o ponto em que este entra em processo de fusão (72).

Existem três abordagens para levantar a T_g por DMA. As técnicas são diferentes e podem levar a diferentes resultados. Os vários resultados podem incluir: 1) O início da curva da mudança da curva do módulo elástico; 2) O pico da curva $\tan \delta$; e 3) Pico da curva do módulo de perda. O pico da curva DMA $\tan \delta$ obtida nas condições de frequência fixa de 1Hz, à amplitude constante, é o ponto mais utilizado pela literatura como o valor da temperatura de transição vítrea (73). A Tabela 8 mostra um comparativo entre as duas técnicas usadas neste trabalho, DSC e DMA.

Figura 30. Análise dinâmico-mecânica do PEEK e seus compósitos em função da temperatura – $\tan \delta$.

Tabela 8. Temperaturas de transição vítrea (T_g) definida pelas técnicas de DSC e DMA. (DMA- E') início da curva da mudança da curva do módulo elástico; (DMA – $\tan \delta$) O pico da curva $\tan \delta$; e (DMA – E'') Pico da curva do módulo de perda.

Material	DSC (°C)	DMA – E' (°C)	DMA – $\tan \delta$ (°C)	DMA – E'' (°C)
PEEK	147	140	158	149
PEEK20%FC	145	147	176	169
PEEK30%FC	143	146	174	165
PEEK40%FC	142	155	181	176

O conceito de obtenção da T_g para as duas técnicas é diferente, o DSC utiliza a técnica de fluxo de calor para determinar os pontos de transição comparando a quantidade de calor fornecida entre a amostra de interesse e a amostra referência aquecida de forma similar. O DMA mede a resposta do material aplicando uma deformação oscilatória e como essa resposta varia com a temperatura. A determinação do valor correto da temperatura de transição vítrea dos materiais viscoelásticos fica difícil de ser definida, devido ao fato desta transição não seguir totalmente as definições propostas pela termodinâmica. Nos processos termodinâmicos, as transições de primeira e segunda ordem não são afetadas pelo tempo e sim pela temperatura e pressão, enquanto que nas transições secundárias, que ocorrem nos materiais viscoelásticos, o tempo de aquecimento influi diretamente no valor da temperatura de transição vítrea. Isso demonstra que a transição vítrea geralmente ocorre em uma faixa de temperatura ao invés de uma temperatura bem definida. Assim, as T_g obtidas por DSC ou DMA raramente serão iguais, podendo variar bastante (73).

A Figura 31 mostra a relação do módulo de perda com a temperatura. O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado, e isso é atribuído ao movimento de longos seguimentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea.

Figura 31. Análise dinâmico-mecânica do PEEK e seus compósitos em função da temperatura – módulo de perda.

4.1.3. Termogravimetria (TGA)

Os resultados da termogravimetria para o PEEK, PEEK20%FC, PEEK30%FC e PEEK40%FC são mostradas nas Figuras 32 - 35 respectivamente. Observa-se nas curvas TGA do PEEK que a degradação ocorre em uma única etapa. Esta resina, nas condições de ensaio apresentada, é termicamente estável até a temperatura de aproximadamente 548 °C, quando se inicia a decomposição térmica (74). A amostra de PEEK20%FC apresentou uma pré-decomposição a partir de 521 °C e a decomposição principal a 544 °C e 15,61% em massa de fibra de carbono. A amostra PEEK30%FC começou a degradação aos 543 °C, com a maior quantidade da massa perdida aos 549 °C. A quantidade em massa de fibra de carbono para este material foi 29,24%. Para a amostra de PEEK40%FC a decomposição começou em 517 °C e finalizou em 546 °C, apresentando 36,43% de fibra de carbono como aditivo.

Figura 32. Curva de TGA do PEEK obtida a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Figura 33. Curva de TGA PEEK20%FC obtida a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Figura 34. Curva de TGA do PEEK30%FC obtida a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Figura 35. Curva de TGA do PEEK40%FC obtida a 20°C/min em atmosfera de nitrogênio.

4.2. Efeito do tempo de teste no desgaste e atrito

O primeiro fator considerado nos ensaios tribológicos foi o estudo do efeito do tempo de teste em deslizamento do PEEK30%FC na duração do “*running-in*”, determinando assim quando o sistema atinge o regime permanente de desgaste. A GOST Standard 16429-70 (75) define “*running-in*” como: “a mudança na geometria da superfície de desgaste e nas propriedades físico-mecânicas da camada superficial do material durante o período inicial do deslizamento, que geralmente manifesta por si só, assumindo condições externas constantes, uma redução no trabalho friccional, na temperatura e na taxa de desgaste”. Em outras palavras “*running-in*” em tribologia é o processo que ocorre quando, antes do regime permanente de desgaste, duas superfícies sólidas que estão sob carga e em deslizamento uma sobre a outra tem alterações na força de atrito e velocidade de desgaste. Este fato é frequentemente relacionado à remoção dos picos das asperezas ou deformação plástica sob condições controladas, gerando uma melhor acomodação entre as superfícies de desgaste. A duração do “*running-in*” ocorre quando as duas superfícies em contato atingem o regime permanente de desgaste, onde é minimizado o fluxo de energia mecânica ou química entre as superfícies em movimento (76). O regime permanente ou estacionário de desgaste é a condição no tribossistema em que o coeficiente de atrito cinético médio, a taxa de desgaste, e outros parâmetros específicos como temperatura se mantêm em um nível relativamente estável no decorrer do teste.

A Figura 36 ilustra a ocorrência do “*running-in*” no primeiro período da vida do contato em deslizamento de um sistema lubrificado, onde a taxa de desgaste diminui até atingir o regime permanente de desgaste que pode permanecer constante por toda a vida ou voltar a aumentar por uma mudança no processo de desgaste que pode ser por adesão, abrasão ou fadiga no caso do PEEK.

Figura 36. Representação esquemática do comportamento do desgaste em função de tempo de deslizamento sob condições constante de operação (77).

Mantidas as condições de carga, velocidade, acabamento superficial, lubrificação e temperatura, os resultados do teste e da sua repetição indicaram que a partir de 60 minutos a perda de massa tendeu a permanecer estável, conforme mostrado na Figura 37 para as duas amostras testadas. Um dos motivos para a dispersão entre os resultados entre os pinos de cada amostra foi que se trata de um ensaio interrompido, os pinos eram removidos do tribômetro para medição da perda de massa e reposicionados para a continuação do teste. A cada recomeço do teste há um novo running in dependendo da posição em que o pino colocado no porta amostra.

Figura 37. Variação perda de massa em função do tempo para a pressão de contato aparente de 2 MPa, velocidade de 2 m/s, material PEEK30%FC, acabamento de torneamento, lubrificado em óleo ATF Dexron VI e temperatura de 85 °C. Amostra 1 e Amostra 2 identificam as duas repetições feitas.

A análise do atrito durante o “running-in” requer atenção a três atributos em comparação ao seu comportamento em função do tempo: (a) a forma geral da curva, (b) a duração de certas características da curva, e (c) a amplitude das oscilações da força de atrito em momentos diferentes (78). Os coeficientes de atrito das amostras 1 e 2 apresentaram-se estáveis no decorrer do teste como mostra a Figura 38. A Figura 39 mostra a evolução da taxa de desgaste específica em função do tempo, que indica a entrada desse sistema tribológico no regime permanente de desgaste a partir de 180 minutos, conforme tendência ilustrada na Figura 36.

O comportamento da perda de massa foi importante para indicar o tempo mínimo de teste para estudar o atrito e o desgaste para diferentes rugosidades. O tempo de 60 minutos e as mesmas condições de pressão, velocidade, lubrificação e temperatura também foram usados como condição inicial de teste para o estudo dos regimes de lubrificação.

Figura 38. Variação do coeficiente de atrito para os períodos de teste de 0-30 minutos (a), 30-60 minutos (b), 60-120 minutos (c) e 120-180 minutos (d). Amostra 1 e Amostra 2 identificam as duas repetições feitas.

Figura 39. Variação da taxa de desgaste específica em função do tempo para a pressão de contato de 2 MPa, velocidade de 2 m/s, material PEEK30%FC, acabamento de torneamento, lubrificado em óleo ATF Dexron VI e temperatura de 85 °C. Amostra 1 e Amostra 2 identificam as duas repetições feitas.

As Figuras 40 e 41 mostram a superfície de atrito dos pinos de PEEK30%FC para após 0, 30, 60, 120 e 180 minutos de teste. Apesar do teste com três pinos dar mais estabilidade na velocidade de rotação e força usadas no teste e prometer manter a área de contato razoavelmente constante após o período inicial em “running-in” (58), foi possível notar que a progressão do desgaste não foi homogênea e também não ocupou a área total do pino mesmo até 180 minutos de teste.

O desgaste em deslizamento depende da distância percorrida e também de alguma forma da velocidade e tempo de duração do teste, independentemente. A velocidade afeta a taxa de dissipação da energia de atrito e consequentemente a temperatura na interface. O desgaste também depende da pressão de contato nominal entre as superfícies de deslizamento (6).

Contudo, a menor área de contato real da Amostra 2 coincidiu com a menor perda de massa registrada neste teste, como indicam as Figuras 37 e 42. A Figura 42 mostra a mudança na relação contato real/contato aparente, que foi estimada pela medição da área de contato em que houve desgaste do pino para os diversos tempos de teste. Isso indica que o aumento da pressão real, induzida pela menor área e força constante, não gerou um aumento proporcional no desgaste, por outro lado, o aumento na área de contato foi o que mostrou melhor correlação com o aumento na perda de massa. A Figura 43 mostra que a relação entre perda de massa e a área de contato pôde ser descrita por uma função linear nas condições aplicadas neste teste, onde o coeficiente de determinação múltipla R^2 ficou acima de 80%. Estes resultados apontam que o contato entre a superfície polimérica e as asperezas ou topografia da contrapeça metálica é quem rege a perda de massa, com a pressão real tendo um papel secundário. Isto sugere que o processo de desgaste predominante é o coesivo, onde as asperezas ou topografia metálicas, consideradas como corpos rígidos, penetram em uma profundidade significativa e por abrasão desgastam o pino polimérico (evidenciado no estudo das micrografias de desgaste da seção 4.4.4). Isso comprova que a afirmação feita por Hutchings onde superfícies torneadas promovem o processo de desgaste coesivo para o polietileno de ultra-alto peso molecular também vale para o PEEK com 30% de fibra de carbono (6).

Figura 40. Progresso do desgaste em função do tempo para amostra 1.

Figura 41. Progresso do desgaste em função do tempo para amostra 2.

Figura 42. Relação contato real/contato aparente medido nos pinos das amostras 1 e 2 após 0, 30, 60, 120 e 180 minutos de teste.

Figura 43. Relação entre a perda de massa e o contato real desenvolvido no decorrer do teste. A curva em azul representa a análise de regressão que teve seu melhor ajuste em uma função quadrática.

4.3. Influência do acabamento superficial da contrapeça nas propriedades tribológicas do PEEK natural

4.3.1. Caracterização superficial do pino antes do teste

Os pinos de PEEK natural preparados por desbaste mecânico tiveram suas superfícies caracterizadas conforme mostrado nas Figuras 44 - 46. A Figura 44 mostra o aspecto visual da superfície de atrito do pino após preparação para o teste. As Figuras 45 e 46 mostram o aspecto da superfície do pino feito em microscópio eletrônico de varredura. O processo de desbaste das arestas do pino injetado gerou algumas marcas de abrasão geradas pelo disco de desbaste e por contaminantes provenientes do sistema de polimento. Os contaminantes que funcionaram como terceiro elemento na abrasão do pino foram identificado pela técnica de EDS como cloreto de potássio como mostra a Figura 47.

Figura 44. Aspecto da superfície de atrito do pino de PEEK natural antes dos testes.

Figura 45. Aspecto da amostra de PEEK natural antes do teste. Existem marcas de desgaste por abrasão por toda a superfície de atrito do pino

Figura 46. Circulado em vermelho estão os contaminantes proveniente da preparação da superfície do pino para o teste de atrito.

Figura 47. Cloreto de potássio visto como contaminante na Figura 46 identificado por EDS.

4.3.2. Mecanismo de desgaste do par PEEK Natural/contrapeça polida

As superfícies desgastadas foram analisadas usando MEV para determinar o mecanismo de desgaste predominante. Não houve marcas óbvias de contato da contrapeça polida no pino de PEEK. A Figura 48 representa a morfologia do desgaste após 120 minutos de teste. As Figura 48 b e c mostram o arredondamento das arestas dos sulcos formados durante a preparação da amostra e também a formação de debris arredondados. O aspecto geral da superfície de atrito está muito similar ao da condição anterior ao teste, não sendo possível identificar o sentido do deslizamento. Isso é evidência de que o teste ocorreu sob regime de lubrificação hidrodinâmico na maior parte do tempo. Os debris gerados são aparentemente provenientes das arestas dos sulcos preexistentes. A principal hipótese é que estes debris foram formados por um processo de fadiga provocado provavelmente pela ação do fluxo do filme de óleo presente entre o par tribológico durante o deslizamento. Outra hipótese é que durante o processo de deslizamento, estas arestas na superfície do pino colidiram com a contrapeça, apesar do filme de óleo que separa ambas as superfícies. Com eventos de impacto sendo repetidos, fadiga pôde ocorrer e, finalmente, as arestas correspondentes foram eliminadas a partir da matriz. Por conseguinte, debris e regiões fraturadas ou furos foram desenvolvidos na superfície desgastada e alguns debris foram incorporados novamente ao material do pino (Figura 48 c e d) (54).

Figura 48. Morfologia do desgaste do pino de PEEK natural testado com contrapeça polida, a) Superfície de atrito similar ao estado pré-teste; b) Aspecto dos sulcos gerados na preparação da amostra; c) As setas amarelas indicam as fraturas de que formaram os debrís identificados pela seta verde em d); d) As setas vermelhas mostram a formação de furos.

4.3.3. Mecanismo de desgaste do par PEEK Natural/contrapeça Torneada

A rugosidade superficial da contrapeça gerada pelo acabamento de torneamento mudou o comportamento tribológico do PEEK natural sob as mesmas condições de pressão e velocidade daquela testada contra o disco polido. A Figura 49 traz a morfologia do desgaste do pino analisada por MEV em diferentes aumentos após 120 minutos de teste em ambiente lubrificado com óleo. A Figura 49a mostra que a contrapeça metálica imprimiu de forma macroscópica a sua topografia ondulada no pino por abrasão, indicando que houve contato direto entre pino e disco em um processo contínuo de desgaste.

A Figura 49b identifica o aspecto dos picos e dos vales na topografia da contrapeça que atritou contra o pino, as setas amarelas mostram crateras rasas formadas pelo destacamento de material da superfície, geradas por um processo de fadiga de contato. A característica superficial observada nas Figuras 49c e d indicam a presença de microssulcos aliados a uma morfologia de desgaste semelhante a ripas ou dobras onduladas que se formaram repetidamente, alinhadas entre si e perpendicular ao deslizamento, o que denota um comportamento viscoelástico para o PEEK natural (13). Quando o pino toca as asperezas rígidas da contrapeça de aço em deslizamento sob condições de pressão e velocidade, o polímero é deformado e as moléculas tendem a alinhar-se na direção da deformação. O resultado da viscoelasticidade é dado pelo alinhamento e movimento relativo entre as moléculas da parte amorfa do polímero e o mecanismo de acomodação da deformação, isso resulta em um baixo módulo de elasticidade, 3,7 GPa típico no caso do PEEK natural (3,79). O baixo módulo de elasticidade tem dois efeitos em um contato sólido com uma superfície mais dura. O primeiro efeito é que a área de contato real é muito próxima à área de contato aparente. O segundo efeito é um movimento tangencial considerável, paralelo à direção do deslizamento, sem liberação excessiva de debris de desgaste (80). Este mecanismo de deslizamento funciona a partir do princípio de que uma grande proporção da superfície polimérica tem uma forte ligação com a superfície oposta. Esta ligação ocorre através das forças de Van de Waals e pontes de Hidrogênio (81). A formação e a ruptura dessas junções controlam a componente adesão do atrito. Este processo é conhecido como *“stick-slip”*, e devido às forças de adesão na zona mais superficial, não há movimento relativo entre as superfícies aderidas, até que o movimento tangencial é suficiente para romper a junção metal polímero, formando então o padrão de desgaste tipo ripa ou dobras onduladas (19,37). Tal característica superficial ocorre em regime de lubrificação limítrofe ou misto. Os fatos sugerem que este mecanismo de desgaste foi atribuído ao compromisso entre adesão e abrasão (38,82). Outro fator que reforça o componente adesivo/abrasivo deste desgaste é a presença de uma quantidade massiva de debris do tipo lascas sendo formado na extremidade de saída ao deslizamento do pino, como mostram as setas amarelas da Figura 50.

Figura 49. Morfologia do desgaste do pino de PEEK natural testado com contrapeça torneada, onde as setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Ranhuras geradas pelas asperezas mais dura da contrapeça; b) As setas amarelas indicam destacamento de material que formaram debris, c) Presença de padrões verticais tipo ripa no sentido do deslizamento; d) As setas vermelhas mostram a morfologia e o padrão repetitivo das dobras onduladas.

Zhang et al. (83) verificou o efeito da lubrificação com óleo diesel no PEEK natural e constatou que sob deslizamento a seco existe a tendência da formação de sulcos paralelos à direção do deslizamento no PEEK, portanto o mecanismo de abrasão pelas asperezas do metal é o mais importante. Contudo, quando o tribossistema é lubrificado com óleo diesel a morfologia do desgaste muda. Menos sulcos são formados no PEEK durante a lubrificação limítrofe. Isto indica que quando o diesel está presente na pista de desgaste o efeito da abrasão é aliviado comparado à condição de deslizamento a seco. Por outro lado, a adição

do diesel, assim como o uso do óleo ATF neste trabalho, marcou o aparecimento dos padrões de desgaste tipo ripa. O aumento da quantidade de diesel também aumentou a quantidade de padrões tipo ripa (84,85). Acredita-se que a razão do surgimento destes tipos de padrão de desgaste ocorre quando a componente adesão é maior que a abrasão sob um regime de lubrificação limítrofe.

Figura 50. Superfície do peno de PEEK natural testada contra disco torneado. As setas amarelas indicam os debris gerados pelo deslocamento de material causado pela força tangencial do deslizamento. A seta branca mostra o sentido do deslizamento.

4.4. Influência do acabamento superficial da contrapeça nas propriedades tribológicas do PEEK30%FC

4.4.1. Caracterização superficial do pino antes do teste

As amostras em PEEK30%FC foram preparadas por desbaste mecânico e tiveram suas superfícies caracterizadas conforme mostrado nas Figuras 51 e 52. A Figura 51 mostra o aspecto visual da superfície de atrito do pino após preparação para o teste. A Figura 52 mostra o aspecto da superfície do pino feito em microscópio eletrônico de varredura. Assim como no PEEK natural, o processo de desbaste das arestas do pino injetado implicou em algumas marcas de abrasão na matriz de PEEK geradas por contaminantes proveniente do sistema de polimento.

Figura 51. Aspecto da superfície de atrito do pino de PEEK30%FC antes dos testes.

Figura 52. Aspecto da amostra de PEEK30%FC antes do teste. Existem marcas de desgaste por abrasão por toda a superfície de atrito do pino.

4.4.2. Mecanismo de desgaste do par PEEK30%FC/contrapeça polida.

Foi visto que a superfície do pino proveniente do teste feito com contrapeça polida tem característica semelhante ao do pino antes do teste assim como visto com o PEEK natural, o que reforça a hipótese que ambos deslizaram sob regime hidrodinâmico de lubrificação. Também foi observada a presença de debris e regiões fraturadas na superfície do pino, resultado do mesmo mecanismo de desgaste do PEEK natural.

Figura 53. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça polida, a) Superfície de atrito similar ao estado pré-teste, b) Aspecto geral do desgaste pino após teste,

semelhante ao do PEEK natural, c) As setas amarelas indicam as fraturas de que formaram os debris identificados pelas setas vermelhas.

4.4.3. Mecanismo de desgaste do par PEEK30%FC/contrapeça brunida e retificada

O aspecto do desgaste dos pinos testados contra acabamento brunido e retificado mostra que preponderou o mecanismo de desgaste por abrasão por micro-sulcamento na matriz polimérica associado ao afinamento das fibras de carbono e destacamento destas da matriz. Deformação plástica por cisalhamento também ocorreu especialmente próxima às regiões em que houve o destacamento da fibra de carbono e regiões de interface matriz/fibra. De acordo com Briscoe et al. (52), o caráter do desgaste abrasivo é essencialmente coesivo. De um modo geral, o processo de desgaste coesivo é governado pela resistência coesiva do polímero. O exame microscópico das Figuras 54 e 55 mostra um grande número de fibras expostas em um plano ligeiramente superior ao do plano da matriz, isso sugere que as fibras de carbono usadas como aditivo suportaram a maior parte da carga (30). Quando a tensão é transferida para as fibras de carbono, o seu alto módulo de elasticidade pode reduzir o efeito de cisalhamento da matriz. Neste caso, o desgaste ou o afinamento das fibras pode ser o fator dominante que determina a taxa de desgaste do compósito polimérico (19). O efeito da orientação das fibras de carbono na superfície de atrito não foi estudado, pois as fibras estão aleatoriamente distribuídas na superfície do pino, sendo isto resultado do processo de injeção.

A quantidade de fibras arrancadas foi maior para os pinos atritados contra o disco retificado, enquanto o disco brunido gerou um maior grau de afinamento das fibras de carbono. Isso demonstra que para o aumento na rugosidade ocorre o aumento na profundidade da deformação e a espessura da zona coesiva.

Figura 54. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça brunida, onde as setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b) Fibras de carbono presas à matriz polimérica com evidência de afinamento; c) Presença de fibras quebradas e afinadas e de debris formados por adesão; d) Aumento referente ao quadriculado amarelo em c), onde a seta vermelha mostram marcas de micro-sulcamento e a seta amarela indica uma fibra de carbono quebrada e afinada.

Figura 55. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça retificada, onde as setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b) Regiões com fibras de carbono presas à matriz polimérica com evidência de afinamento e regiões vazias deixadas pelo destacamento dessas fibras; c) As setas vermelhas mostram o espaço deixado pelo destacamento das fibras; d) A seta amarela mostra uma fibra que foi movida do sua posição original (indicado pela seta verde) e está em processo de desgaste ou afinamento.

4.4.4. Mecanismo de desgaste do par PEEK30%FC/contrapeça torneada

A superfície desgastada do PEEK30%FC pela contrapeça torneada está representada na Figura 56. É notório o padrão topográfico da contrapeça torneada no pino polimérico visto na Figura 56a assim como aconteceu nas amostras com PEEK natural, porém em uma profundidade menor. Isto se deu principalmente pelo aumento da resistência a abrasão conferido pela adição da fibra de carbono quando comparado ao PEEK natural (86). As Figura

56c e d mostram a região circulada da Figura 56 b. Foi visto dobras onduladas também na superfície de desgaste do PEEK30%FC, mas diferentemente do PEEK natural elas estavam distribuídas aleatoriamente na matriz polimérica. A diferença na distribuição das dobras onduladas se deu basicamente pela presença da fibra de carbono na matriz do PEEK30%FC que muda o contato entre as asperezas da contrapeça e a matriz polimérica. O mecanismo que leva a formação destas dobras é a adesão, que ocorre pela deformação significativamente maior da camada mais superficial do polímero comparado à camada sub-superficial, desta forma a movimentação da camada superior é maior levando a um efeito de dobramento (37,54).

Diferentemente das amostras testadas contra superfícies retificadas e brunidas o afinamento das fibras de carbono foi insignificante, porém foram observadas fibras fraturadas por toda a área de contato. A Figura 57 mostra a fratura de fibras causada durante o desgaste contra a topografia ondulada da contrapeça torneada. A Figura 58 mostra a formação de debris em forma de floco que ocorrem pelo mecanismo descrito na seção 4.3.3, contudo a presença das fibras tendeu a reduzir a probabilidade de formação de debris tipo floco maiores como os formados no caso do PEEK natural.

Figura 56. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça torneada, onde as setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Ranhuras geradas pelas asperezas mais dura da contrapeça; b) As setas amarelas indicam destacamento de material que formaram debris, c) Presença de padrões verticais tipo ripa no sentido do deslizamento; d) A seta vermelha mostra a morfologia e o padrão repetitivo das dobras onduladas.

Figura 57. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça torneada, onde a seta branca indica o sentido do deslizamento. A seta vermelha mostra a fratura de fibra causada durante o desgaste contra a topografia ondulada da contrapeça torneada. A seta amarela mostra que a fibra foi movida da sua posição original.

Figura 58. Formação de debris em forma de floco que crescem pela deformação plástica durante o cisalhamento do PEEK da matriz. A seta branca indica o sentido do deslizamento.

4.5. Influência da rugosidade no desgaste do PEEK e PEEK30%FC

Para descrever e comparar o desgaste dos pinos poliméricos em PEEK e PEEK30%FC foi medido a perda de massa e calculada a taxa de desgaste específica para cada pino ao final do teste. Estes dados passaram pelo teste de normalidade Anderson-Darling conforme Figuras 59 e 60. A estatística de Anderson-Darling mede o quão bem os dados seguem uma distribuição em particular. Para um conjunto de dados e distribuição especificados, quanto melhor a distribuição se ajusta aos dados, menor será essa estatística e mais normal será a distribuição (87,88).

As hipóteses para o teste Anderson-Darling são:

- H0: Os dados seguem uma distribuição normal
- H1: Os dados não seguem uma distribuição normal

Para testar se os dados vêm da distribuição normal foi usado o valor de p correspondente. No caso do torneamento e polimento os valores de p foram maiores que o alfa 0,05, sendo assim a hipótese nula é aceita, significando que os dados são normais.

Figura 59. Teste de normalidade Anderson-Darling para o desgaste do pino de PEEK contra discos a) torneados e b) polidos.

Figura 60. Teste de normalidade Anderson-Darling para o desgaste do pino de PEEK30%FC contra discos a) torneados, b) retificados, c) brunidos e d) polidos.

Pra ilustrar o contraste entre os diferentes acabamentos da contrapeça, as Figuras 61 e 62 mostram os valores da taxa de desgaste específica em função da rugosidade do disco metálico para o PEEK e PEEK30%FC respectivamente. Os dados foram gerados em ambiente lubrificado conforme descrito anteriormente. Considerando as medidas feitas para o PEEK natural, as taxas de desgaste foram cerca de 7 vezes maiores para o acabamento de torneamento ($2,664 \pm 0,708 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) do que para o acabamento de polimento ($0,411 \pm 0,242 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Este resultado é reflexo do mecanismo de desgaste observado em microscopia eletrônica mostrado na seção 4.3.2 e 4.3.3. O PEEK natural quando atritado contra o disco polido apresentou uma quantidade inferior de debris, além de manter, de um modo geral, a topografia impressa durante a preparação dos corpos de prova antes dos testes. Estes debris foram formados por um processo de fadiga provocado provavelmente pela ação do fluxo do filme de óleo presente entre o par tribológico durante o deslizamento. Já o disco torneado gerou uma quantidade de debris muito superior pela um ação conjunta de abrasão e adesão, o que conferiu a taxa de desgaste específica maior do que a do disco polido.

Figura 61. Influência da rugosidade e acabamento da contrapeça metálica na taxa de desgaste do pino em PEEK natural.

A Figura 62 mostra o efeito das quatro opções de acabamento da contrapeça na taxa de desgaste para o PEEK30%FC. A taxa de desgaste específica média variou em torno de 4 vezes, comparando o acabamento de menor com o de maior rugosidade Ra. A taxa média de desgaste gerada a partir das contrapeças torneadas, retificadas e brunidas foram semelhantes, enquanto as amostras polidas tiveram um desgaste marcadamente menor.

O desgaste por deslizamento a seco em compósitos poliméricos com fibras de carbono tem como característica o afinamento, quebra e remoção das fibras da matriz polimérica (12, 19, 29, 89, 90). Contudo no desgaste lubrificado houve diferentes comportamentos para cada acabamento. O maior desgaste para o acabamento de retifica comparado ao brunimento e ao torneamento pode estar ligada à maior quantidade de quebra e destacamento das fibras afinadas da matriz polimérica, como representado na Figura 55. A literatura relata que as fibras que são removidas na direção do deslizamento causam um aumento na taxa de desgaste (90). No desgaste contra disco torneado o efeito de afinamento foi insignificante, porém a quebra e destacamento das fibras foram notados. Quando as fibras quebradas se destacam e colidem com outras fibras presas à matriz, elas podem causar fraturas (19). Uma das causas para o desgaste contra o disco torneado ter sido inferior ao do retificado foi que as fibras do PEEK30%FC em deslizamento não foram afinadas, mas somente quebradas e destacadas. Quando elas são removidas da matriz elas tendem a rolar entre as superfícies de contato reduzindo o efeito de desgaste do terceiro corpo na abrasão. Por outro lado, as fibras afinadas, quebradas e destacadas durante o deslizamento contra discos retificados levaram a um processo de microcorte ou microsulcamento devido sua geometria com arestas angulares, aumentando assim a taxa de desgaste do pino polimérico. O desgaste do pino contra o disco brunido apresentou afinamento das fibras, porém pouca quebra e remoção da matriz. Além disso, houve uma maior dispersão nos resultados de desgaste comparado aos outros acabamentos. O acabamento de polimento teve um comportamento ao desgaste semelhante ao do PEEK natural, reforçando a tese da presença de um filme de óleo separando o par tribológico. A Tabela 9 relaciona o comportamento da fibra de carbono ao desgaste para cada acabamento e a taxa de desgaste gerado no teste de deslizamento.

Tabela 9. Comportamento da fibra de carbono no desgaste contra discos metálicos com diferentes acabamentos. A intensidade de cada característica foi descrita como: (-) nenhum ou desprezível, (+) pouco, (++) relevante, (+++) intenso.

Processo	Afinamento	Quebra	Remoção	Taxa de desgaste $10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$
Polimento	-	-	-	0,134±0,088
Brunimento	+++	+	+	0,653±0,458
Retífica	++	+++	+++	0,871±0,314
Torneamento	-	++	++	0,468±0,154

Figura 62. Influência da rugosidade da contrapeça metálica na taxa de desgaste do pino em PEEK30%FC.

Quando o PEEK natural é confrontado com o PEEK30%FC fica claro o efeito da fibra de carbono no aumento da resistência ao desgaste (Figura 63), assim como registrado em outros trabalhos a seco (12, 15-17, 27, 31, 91, 92). A comparação foi feita para os processos de polimento e torneamento. Para a versão com fibra, o efeito da rugosidade da contrapeça provou ser menos pronunciada que no PEEK natural. O PEEK30%FC mostrou ser pelo menos 3 vezes mais resistente ao desgaste que o PEEK sob deslizamento contra disco polido, e pelo

menos 5 vezes mais resistente ao desgaste sob deslizamento contra disco torneado. Portanto a fibra de carbono não só dá mais resistência à abrasão e adesão, como aumenta a resistência ao desgaste por fadiga quando há um filme de óleo entre as peças no deslizamento. Isso se dá porque a fibra de carbono suporta a maior parte da tensão e da deformação durante o atrito que se dá na direção normal e tangencial. A transferência dessa tensão se dá na interface do material, devido aos diferentes módulo de elasticidade da fibra de carbono e da matriz. Quando a tensão é transferida para a fibra de carbono o seu alto módulo de elasticidade pode reduzir o efeito de cisalhamento da matriz reduzindo assim a taxa de desgaste (19) (54).

Figura 63. Comparação da taxa de desgaste específica entre os materiais PEEK e PEEK30%FC para os processos de acabamento da contrapeça polimento e torneamento.

Friedrich et al. (17) estudou o efeito da rugosidade da contrapeça no atrito e desgaste do PEEK natural e PEEK com 30% de fibra de carbono em ambiente a seco. Neste estudo foi escolhida a faixa de rugosidade R_a entre 0,06-1,45 μm e usado o teste do tipo bloco no disco com uma pressão aparente de 3 MPa e velocidade de 1,68 m/s. Dadas as diferenças dos testes, é válido comparar o efeito da lubrificação na taxa de desgaste específica do presente trabalho. A comparação está representada na Figura 64 e foi feita considerando os dados obtidos por Friedrich et al. com deslizamento no sentido paralelo ao padrão topográfico imposto pelo processo de usinagem, como feito no presente trabalho. No referido estudo, a taxa de desgaste média permaneceu constante independente da rugosidade para o PEEK com

30% de fibra de carbono, enquanto que para o PEEK natural ela cresceu com o aumento da rugosidade. A presença do óleo no tribossistema reduziu consideravelmente a taxa de desgaste. Para a rugosidade típica do acabamento de polimento ($R_a \sim 0,06 \mu\text{m}$) o PEEK natural desgastou mais de 200 vezes menos em ambiente lubrificado, enquanto que o PEEK30%FC desgastou em torno de 70 vezes menos. Para a rugosidade típica do acabamento de torneamento ($R_a \sim 1,25 \mu\text{m}$) o PEEK natural teve um desgaste 700 vezes inferior em ambiente lubrificado, enquanto que o PEEK30%FC desgastou 22 vezes menos. O mecanismo de desgaste e o regime de lubrificação foram os maiores contribuidores para tal diferença.

Figura 64. Taxa de desgaste específica em função da rugosidade da contrapeça de aço que deslizou contra o PEEK e o PEEK com 30% de fibra de carbono. * Os dados para o desgaste a seco foram obtidos por Friedrich et al. com $PV \approx 5 \text{ MPa m/s}$ (17). Os dados de desgaste em ambiente lubrificado foram obtidos neste trabalho com $PV \approx 4 \text{ MPa m/s}$.

4.6. Influência da rugosidade no coeficiente de atrito do PEEK e PEEK30%FC

Para entender a influência da rugosidade no coeficiente de atrito para os materiais PEEK e PEEK30%FC os dados foram analisados estatisticamente. Os dados foram obtidos nos mesmos testes analisados na sessão anterior, ou seja, para o PEEK natural foram considerados os mesmos dois acabamentos nos extremos da faixa de rugosidade dos processos escolhidos, o torneamento e o polimento. Enquanto que para o PEEK30%FC foram

testados os acabamentos de torneamento, retífica, brunimento e polimento. O primeiro passo foi investigar se os dados eram estatisticamente normais. Como no caso da análise estatística da taxa de desgaste, foi usado o teste estatístico de Anderson-Darling dentro de cada experimento de desgaste conforme Figuras 65 - 70. Os dados de todos os testes tiveram a hipótese nula rejeitada, ou seja, o valor de p foi menor que 0,05, o que significa que os dados são não-normais. Para dados não-normais, não é matematicamente correto usar média para obter o valor representativo de cada amostra, mas sim a mediana (93). Contudo o valor representante do conjunto de testes para cada acabamento pôde ser feita através da média das medianas, pois estes apresentam distribuição normal, como mostram as Figuras 71 e 72.

Figura 65. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK contra discos com acabamento de torneamento.

Figura 66. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK contra discos com acabamento de polimento.

Figura 67. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC contra discos com acabamento de torneamento.

Figura 68. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC contra discos com acabamento de retífica

Figura 69. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC contra discos com acabamento de brunimento.

Figura 70. Teste de normalidade Anderson-Darling para o coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC contra discos com acabamento de polimento.

Figura 71. Teste de normalidade Anderson-Darling do coeficiente de atrito do pino de PEEK comparando as medianas de cada teste para os acabamentos de torneamento e polimento.

Figura 72. Teste de normalidade Anderson-Darling do coeficiente de atrito do pino de PEEK30%FC comparando as medianas de cada teste para os acabamentos de torneamento, retífica, brunimento e polimento.

A Figura 73 mostra o comportamento coeficiente de atrito do PEEK em função do tempo de teste para os acabamentos de torneamento e polimento. A Figura 74 mostra os mesmos dados da Figura 73 em forma de diagrama de caixa, que torna possível localizar e analisar a variação do coeficiente de atrito dentro dos diferentes acabamentos escolhidos. O diagrama de caixa é formado pelo primeiro e terceiro quartil e pela mediana. As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior ao limite inferior e do quartil superior até o maior valor não superior ao limite superior. Os pontos fora destes limites são considerados valores discrepantes e são denotados por asterisco (*) (94).

Para o acabamento de torneamento, o coeficiente de atrito médio foi de $0,121 \pm 0,009$ enquanto que para o acabamento de polimento, foi em torno de $0,0347 \pm 0,003$. De um modo geral, foi possível afirmar que há um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da rugosidade. Greenwood e Williamson (8) propuseram inicialmente que quando duas superfícies deslizam uma sobre a outra o atrito vem da tração do cisalhamento gerado

durante o sulcamento provocado pelas asperezas da contrapeça. No caso do disco torneado, houve nitidamente o contato entre peça e contrapeça, por outro lado, para o acabamento de polimento, há evidências de que um filme de óleo separou o par tribológico. Desta forma o coeficiente de atrito medido vem principalmente do cisalhamento viscoso do lubrificante, por isso o resultado inferior.

Figura 73 Resultados de todos os testes de atrito realizados para os dois diferentes acabamentos estudados contra o PEEK. a) torneamento e b) polimento.

Figura 74. Diagrama de caixa mostrando a influência do acabamento da contrapeça metálica no coeficiente de atrito do pino de PEEK natural em ambiente lubrificado.

Para o contato metal polímero, o atrito pode ser atribuído a duas fontes distintas: deformação, que envolve a dissipação de energia em um volume relativamente grande ao

redor da área de contato do polímero; e adesão, relativo à interface de contato entre o metal e o polímero. [66]. O coeficiente de atrito do par PEEK/disco torneado acima de 0,14 obtido no início do teste pode ter sido induzido por uma forte participação do mecanismo de adesão no PEEK altamente deformado pelas cristas da topografia do disco torneado. A alta perda por histerese e a dissipação interna de energia podem explicar o alto coeficiente de atrito nesta condição, esta afirmação se dá pelas evidências de desgaste adesivo (dobras onduladas) visto pela morfologia do desgaste na Figura 49 (54). No decorrer do teste quando o pino foi se desgastando, o coeficiente de atrito diminuiu devido ao aumento da área de contato real e redução do componente adesivo pela diminuição da pressão real aplicada e consequente melhor lubrificação até a sua estabilização após 90 minutos onde o coeficiente de atrito foi 0,12. Outro fator que pode ter levado à queda no coeficiente de atrito foi a formação de um tribofilme na pista de atrito do disco metálico. Isso ocorre quando o plano de cisalhamento é mudado da superfície do aço para a camada de polímero formada na superfície metálica (95). O tribofilme é produzido como resultado da transferência do PEEK para a contrapeça e por reações tribo-químicas, como a formação de compostos organometálicos (96). Contudo não foi possível identificar a formação do tribofilme por microscopia eletrônica de varredura, o que dá a entender que o óleo inibiu a formação de filme fino transferido macroscópico, assim como visto em outros trabalhos com o PEEK deslizando em ambiente lubrificado com a água (25) e com óleo de motor (38). A Figura 75 mostra o aspecto superficial da contrapeça torneada analisada pela técnica de elétrons retroespalhados sem evidências de tribofilme formado durante o deslizamento.

A caracterização da estrutura do tribofilme é complexa porque a espessura deste filme pode ser extremamente fina e nano-cristalina. Scherge et al. (97) mediu a camada de PA 46 formada na contrapeça metálica em ambiente lubrificado com óleo através das técnicas de autorradiografia e de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. O principal indicador para a definição da espessura do filme polimérico foi a concentração de Nitrogênio que ajudou a determinar uma camada de 160 nm. O PEEK não tem Nitrogênio na sua estrutura molecular básica, porém as concentrações de oxigênio e carbono podem ser usadas em um estudo futuro.

Figura 75. Superfície da contrapeça de aço analisada pela técnica de elétron retroespalhado; a) aumento de 30x; b) aumento de 1000x.

A Figura 76 indica que, de um modo geral, houve uma tendência de aumento do coeficiente de atrito com o aumento da rugosidade em ambiente lubrificado. Para os acabamentos de torneamento e retífica, o coeficiente de atrito médio foi de $0,119 \pm 0,005$ e $0,109 \pm 0,009$, respectivamente; para o acabamento de polimento, foi em torno de $0,038 \pm 0,005$, porém o brunimento apresentou uma dispersão maior nos resultados em torno de $0,088 \pm 0,026$.

Figura 76. Coeficiente de atrito em função da rugosidade média medida para os acabamentos de torneamento, retífica, brunimento e polimento.

A Figura 77 mostra o comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo de teste para cada acabamento dos contracorpos durante o desgaste versus os pinos de PEEK30%FC.

O coeficiente de atrito mostrou uma tendência de aumentar em função do tempo de teste para o acabamento de torneamento, enquanto que para os acabamentos de retífica e brunimento o coeficiente de atrito diminuiu no decorrer do teste. No caso das contrapeças polidas, o coeficiente de atrito se mostrou estável durante todo o teste.

Para as amostras do par PEEK30%FC/discos torneados, é plausível dizer que o coeficiente de atrito aumenta em função do tempo como explicado por Greenwood e Williamson (8). Ao contrário do PEEK natural, as fibras de carbono ajudam a suportar a pressão imposta pelo sistema suprimindo assim o componente adesivo do desgaste. No decorrer do teste, com o desgaste por abrasão a área real de contato foi aumentada e a componente de desgaste adesivo se tornou mais presente. Isso resultou em uma tração de cisalhamento mais alta e provocou um aumento no coeficiente de atrito.

Para o contato dos pares PEEK30%FC/disco retificado e PEEK30%FC/disco brunido, o atrito pôde ser atribuído à abrasão e adesão, que envolve a dissipação de energia em um volume relativamente grande ao redor da área de contato do polímero. Com a rugosidade mais baixa, aliada à textura superficial característica de cada acabamento o termo adesão foi bastante reduzido para os dois acabamentos. Esta afirmação é válida, pois houve poucas evidências de desgaste adesivo na superfície de deslizamento dos pinos. Assim a resistência ao deslizamento ou atrito veio basicamente da dissipação de energia na região de contato entre as asperezas do corpo metálico e o corpo polimérico, e isso é um resultado direto da resposta viscoelástica do polímero. Para o acabamento de polimento o coeficiente de atrito permaneceu estável durante todo o teste, por estar no regime hidrodinâmico as características de atrito vieram puramente do cisalhamento do lubrificante.

Figura 77. Resultados de todos os testes de atrito realizados para os quatro diferentes acabamentos estudados. (a) torneamento, (b) retífica, (c) brunimento e (d) polimento.

A Figura 77 mostra que o coeficiente de atrito no acabamento de brunimento teve um comportamento distinto dos outros acabamentos. A dispersão dos resultados entre os testes poderia indicar que este par tribológico poderia estar deslizando sob um regime misto de lubrificação. Para comprovar este fato foram feitas outras nove repetições realizadas para o par tribológico PEEK30%FC/disco brunido (Figura 78). Estes resultados comprovam a instabilidade do atrito em deslizamento nas condições de 2 MPa e 2 m/s.

Nestes testes, não foi observado debri ou filme fino em nenhuma das contrapeças. Testes feitos a seco com o PEEK com 30% de fibra de carbono, ao contrário, registram formação de debris ou filmes aderidos à superfície da contrapeça, dependendo da rugosidade (98).

Figura 78. Diagrama de caixa mostrando a influência do acabamento da contrapeça metálica no coeficiente de atrito do pino de PEEK natural em ambiente lubrificado. As caixas vermelhas representam o acabamento de polimento, as verdes o brunimento, as azuis a retífica e as amarelas o torneamento.

4.7. Efeito da adição da fibra de carbono na taxa de desgaste e atrito

A Figura 79 mostra o quanto a adição de fibra de carbono incorporada ao PEEK pode melhorar a resistência ao desgaste contra o disco torneado em ambiente lubrificado com óleo a 85 °C. A taxa de desgaste reduziu mais que 4 vezes com a adição de 20% de fibra de carbono. Para um estudo similar com pressão de 1 MPa e velocidade de 1 m/s feito a seco, a redução da taxa de desgaste de 0% para 20% de fibra de carbono foi de mais de 100 vezes (12). Para quantidades maiores que 20% de fibra de carbono não se notou melhoria na resistência ao desgaste. Comprovando-se desta forma que, assim como constatado em ambiente a seco por Lu et. al. (12), a opção de 20% em peso de fibra de carbono é a melhor relação custo benefício quando somente se analisa as características tribológicas do PEEK.

Figura 79. Taxa de desgaste específica contra o disco torneado em função da quantidade de fibra de carbono em ambiente lubrificado a 85 °C.

A Figura 80 mostra a distribuição do coeficiente de atrito em função da quantidade de fibra de carbono na condição estudada. A média das medianas para os quatro materiais analisados foi $0,1168 \pm 0,0112$; $0,1162 \pm 0,0020$; $0,1193 \pm 0,0056$ e $0,1162 \pm 0,055$ para o PEEK, PEEK20%FC, PEEK30%FC e PEEK40%FC respectivamente. Para a comparação das médias foi usado a ferramenta estatística de análise de variância (ANOVA), pois os dados atendem as seguintes exigências (99):

- As amostras são aleatórias e independentes.
- As populações têm distribuição normal conforme Figuras 71a, 72a e 81a e b.

As hipóteses nula e alternativa da análise a serem testadas na análise de variância são:

- Hipótese nula H_0 : as médias do coeficiente de atrito são iguais.
- Hipótese alternativa H_1 : as médias do coeficiente de atrito são diferentes ou pelo menos uma das médias é diferente das demais.

Conforme descrito na Tabela 10, o valor de p é maior que 0,05, portanto a hipótese nula é aceita confirmando que o coeficiente de atrito entre os materiais analisados são iguais.

Tabela 10. Análise de variância para os dados de coeficiente de atrito entre os diferentes materiais analisados em deslizamento contra disco torneado.

Causas das variações	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	F calculado	Valor de p
Material	3	0,0000192	0,0000064	0,13	0,937
Erro	8	0,0003806	0,0000476		
Total	11	0,0003998

Figura 80 - Variação do coeficiente de atrito com a quantidade em massa de fibra de carbono na matriz polimérica em PEEK em ambiente lubrificado a 85 °C.

Figura 81. Teste de normalidade Anderson-Darling do coeficiente de atrito comparando as medianas de cada teste para os materiais PEEK20%FC e PEEK40%FC para o acabamento de torneamento.

Nenhuma tendência de mudança no atrito foi vista com a adição da fibra de carbono. Os valores medianos de cada repetição para as diversas quantidades de fibra de carbono usadas no presente experimento ficaram dentro da faixa de coeficiente de 0,13 a 0,11. Um fator determinante para o coeficiente de atrito em ambiente lubrificado ser menor que o atrito a seco, foi que o óleo ATF Dexron VI possui aditivos para lubrificação limítrofe, que tiveram a eficiência inicialmente estudada por Bowden and Tabor (100). Eles observaram que, com a adição de ácido esteárico em uma superfície de atrito de aço inoxidável em deslizamento não lubrificado, se reduziu o coeficiente de atrito para em torno de 0,10. Desde então, diversos outros aditivos, tanto de origem orgânica quanto inorgânica, foram estudados (55). O ATF Dexron VI utiliza o sulfeto de boro, o sulfeto de fosforo-boro e difosfato de zinco como aditivos, conforme informado pelo fornecedor do óleo e medições mostradas na Tabela 5. Estes aditivos formam um filme de dimensão molecular que pode ser adsorvido química ou fisicamente na superfície metálica, evitando assim o contato direto entre as peças.

Apesar da mediana do coeficiente de atrito ser equivalente para os polímeros com e sem fibras de carbono, o comportamento inicial ao teste é diferente. O coeficiente de atrito do par PEEK/disco torneado foi mais alto no início do teste e caiu com tendência a se estabilizar até o final dos 120 minutos. A hipótese para este comportamento pode ter sido induzido por uma forte participação do mecanismo de adesão no PEEK altamente deformado pelas cristas da topografia do disco torneado. Enquanto que para o coeficiente de atrito dos outros polímeros, as fibras de carbono ajudam a suportar a pressão imposta pelo sistema suprimindo assim o componente adesivo do desgaste, reduzindo a força de atrito no início do teste. Com o desgaste por abrasão no decorrer do teste a área real de contato foi aumentada e a componente de desgaste adesivo se tornou mais presente. Isso resultou em uma tração de cisalhamento mais alta e provocou um aumento no coeficiente de atrito. A estabilização do coeficiente de atrito neste caso ocorreu após 60 minutos, quando o PEEK natural e os PEEK20%FC, PEEK30%FC e PEEK40%FC passaram a ter coeficiente de atrito similares.

Figura 82. Coeficiente de atrito em função do tempo de uma amostra representativa de cada material testado.

4.8. Definição do regime de lubrificação

A definição do regime de lubrificação levou em conta o comportamento tribológico, como a variação do coeficiente de atrito, taxa de desgaste e morfologia do desgaste. Estes três fatores dependem principalmente da velocidade (V), pressão nominal (P) e viscosidade do lubrificante (η) durante o deslizamento. A primeira análise foi referente aos quatro tipos de acabamento da contrapeça testados contra pinos deslizando com pressão aparente de 2 MPa e velocidade de 2 m/s imersos em óleo a 85 °C. Para um maior detalhamento do regime de lubrificação para o acabamento de brunimento da contrapeça, foi levantada a curva de Stribeck para três diferentes pressões.

4.8.1. Regime de lubrificação – contrapeça polida

Ambos os materiais PEEK e PEEK30%FC testados contra o disco polido deslizaram em regime dominante de lubrificação hidrodinâmica. Corroboram tal afirmação a morfologia do desgaste, que indicou contato mínimo entre o pino e a contrapeça, visto que o pino manteve

o aspecto e topografia semelhante ao estado inicial ao teste. Isso reforça a suposição que houve um filme de óleo separando as superfícies do par tribológico durante o deslizamento. Outro indicativo foi que o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste para os diferentes materiais foram semelhantes e mais baixos comparados aos outros acabamentos nas mesmas condições de teste. A taxa de desgaste neste regime é inferior aos dos outros regimes porque não há o contato direto entre as asperezas evitando assim os mecanismos de desgaste mais agressivos como a abrasão e a adesão, sendo somente a fadiga pelo fluxo viscoso do óleo o principal mecanismo de desgaste. O coeficiente de atrito neste caso vem do atrito do fluido que é proveniente do cisalhamento das moléculas do filme de óleo e é característica das suas propriedades, como a viscosidade.

4.8.2. Regime de Lubrificação – contrapeça brunida

O deslizamento contra os discos brunidos do PEEK30%FC mostrou grande dispersão para o coeficiente de atrito conforme visto na Figura 83, que pode ter vindo de duas fontes: por variação dentro do regime de lubrificação propriamente dito ou variação da pressão real de contato, o que foi considerado uniforme por não ter uma forma eficaz de medição online disponível neste experimento. De igual forma, a taxa de desgaste nesta configuração de teste teve a maior dispersão entre os acabamentos testados. A morfologia do desgaste mostra que houve contato entre as superfícies do par tribológico em deslizamento, pois houve marcas de abrasão por micro-sulcamento e afinamento das fibras de carbono superficiais com pouco arrancamento da matriz. Desta forma, nas condições de pressão de 2 MPa e velocidade de 2 m/s o regime de lubrificação provavelmente foi o misto. Para entender o regime de lubrificação para o acabamento de brunimento foi levantada a curva de Stribeck através do teste de escada para as pressões de 1 MPa, 7 MPa e 14 MPa com velocidade ascendente de deslizamento de 1,2 m/s a 12 m/s em uma razão de 1,2 m/s e com patamar de 10 minutos para cada velocidade. Para estudo do regime de lubrificação limítrofe um teste de escada reduzindo a velocidade de 1,8 m/s até 0,1 m/s numa razão de 0,2 m/s para a pressão de 14 MPa também foi executado.

Figura 83. Diagrama de caixa mostrando a influência do acabamento da contrapeça metálica no coeficiente de atrito do pino de PEEK natural em ambiente lubrificado

A Figura 84 mostra o efeito da velocidade no coeficiente de atrito no teste tipo escada com velocidade ascendente para as pressões de 1 MPa, 7 MPa e 14 MPa. Para a pressão aparente de 1 MPa, o coeficiente de atrito começa em torno 0,09 e cai para 0,025 com 4,8 m/s quando se estabiliza até o fim do teste. Com 7 MPa de pressão aparente o coeficiente de atrito começa por volta de 0,105 e cai com o aumento da velocidade até 9,6 m/s quando o sistema atinge o coeficiente de atrito em torno de 0,025. Para a pressão mais elevada o coeficiente de atrito também começa mais alto em torno de 0,115 e cai até a velocidade de 6,0 m/s quando se estabiliza em torno de 0,065, porém com uma dispersão maior do coeficiente de atrito para as velocidades mais altas.

Figura 84. Coeficiente de atrito para cada velocidade de deslizamento para as três pressões aparentes de contato avaliadas no teste de escada ascendente. (●) 1 MPa, (●) 7 MPa e (●) 14 MPa.

Para entender melhor os fenômenos que estão ocorrendo durante o teste foi necessário olhar para o comportamento do coeficiente de atrito e da temperatura em função do tempo e da velocidade na interface do deslizamento. A Figura 85 mostra que o coeficiente de atrito permanece estável dentro do período que permanece em cada velocidade. O atrito cai acentuadamente e se estabiliza após a velocidade de 4,8 m/s até 10,8 m/s quando cai um pouco mais aos 12 m/s. A temperatura da interface apresentou ligeira mudança com o aumento da velocidade, permanecendo abaixo da temperatura de transição vítrea. A queda no coeficiente de atrito com o aumento da velocidade é típica do regime misto de lubrificação, enquanto que a sua estabilização no patamar inferior é sinal que o sistema entrou em regime hidrodinâmico.

Figura 85. Coeficiente de atrito e temperatura em função do tempo e velocidade de deslizamento para a pressão aparente de 1 MPa.

A morfologia do desgaste após teste com a pressão aparente de 1 MPa vista na Figura 86 mostrou um aspecto semelhante ao visto com o teste com 2 MPa e 2 m/s por 120 minutos, afinamento de fibras como fator preponderante, formação de debris tipo floco e pouco microsulcamento. Esse aspecto se deve principalmente ao fato que todos os testes tiveram um período de running-in de 60 minutos nessa pressão e velocidade. Contudo, é possível afirmar que não houve mudança na morfologia do desgaste para a pressão de 1 MPa.

Figura 86. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça brunida obtida após teste de escada ascendente com pressão aparente de 1 MPa. As setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b) Fibras de carbono

presas à matriz polimérica com evidência de afinamento (setas amarelas); c) detalhes das fibras afinadas.

A Figura 87 mostra que o coeficiente de atrito também ficou estável dentro do tempo em que o pino desliza para cada patamar de velocidade. O coeficiente de atrito mediano de cada velocidade cai até atingir 9,6 m/s quando atinge o regime hidrodinâmico propriamente dito. Contudo foi possível inferir que o óleo passa a agir mais efetivamente também como um agente refrigerante entre o par tribológico a partir de 4,8 m/s quando a temperatura registra uma ligeira queda e a partir daí começa a subir novamente em uma taxa mais baixa.

Figura 87. Coeficiente de atrito e temperatura em função do tempo e velocidade de deslizamento para a pressão aparente de 7 MPa.

A Figura 88 mostrou um comportamento diferente ao do teste com 1 MPa. Com a pressão maior, houve ainda indícios de afinamento de fibra, porém não houve indícios de formação de debris vindos da matriz polimérica. A matriz de PEEK apresentou um aspecto de fluência no sentido do deslizamento. Isto se deu principalmente pela redução do módulo de elasticidade em consequência do aumento da temperatura com o aumento da velocidade. A queda na rigidez da matriz não foi suficiente para gerar uma movimentação lateral relevante das fibras de carbono, mas há indícios de destacamento destas fibras. De acordo com o modelo proposto por Briscoe (101) durante o processo de deslizamento o polímero somente apresenta alta temperatura na zona de interface, que é muito fina (ao redor de 100 nm). Na

zona coesiva, ou região subsuperficial, a temperatura permanece menor. O que se observa neste caso é um efeito tipo de alisamento, identificado na literatura como “*ironing*”, onde há um alisamento superficial, porém sem movimento significativo entre o material da superfície e subsuperfície, como no caso de uma fusão. Deste modo a temperatura interfacial tem um papel importante no desempenho tribológico.

Figura 88. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça brunida obtida após teste de escada ascendente com pressão aparente de 7 MPa. As setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b e c) A seta amarela indica o destacamento de fibras; d) interface entre a região de contato durante o atrito (1) e a área sem contato (2).

A Figura 89 traz o comportamento PEEK30%FC sob a pressão nominal de 14 MPa. O coeficiente de atrito começa estável em torno de 0,112. O segundo patamar de velocidade provocou um aumento de quase 20 °C na temperatura da superfície de atrito, dando a

entender que o filme de óleo não foi efetivo o suficiente para resfriar e o sistema estava em regime limítrofe. A redução do coeficiente de atrito neste ponto pode estar ligada ao aumento da temperatura da interface, que diminui a resistência ao cisalhamento e a rigidez da matriz. Isto resulta em um menor coeficiente de atrito e uma maior taxa de desgaste (102). Na velocidade de 3,6 m/s a temperatura reduz em 5 °C com a entrada no regime misto e passa a aumentar novamente com o aumento da velocidade, mas em uma taxa menor. Ao atingir 7,2 m/s, o coeficiente de atrito passa a ficar instável, juntamente com a temperatura que aumenta para em torno de 140 °C. Este comportamento ocorreu porque o material atingiu a temperatura de transição vítrea quando o módulo de elasticidade cai abruptamente, juntamente com a sua resistência ao cisalhamento. Quando o sistema chega aos 12 m/s o material parece atingir a temperatura de atrito limite, que ocorre quando a qualquer calor de atrito adicional liberado no contato metal/polímero tende a amolecer ainda mais o material do corpo do pino. A variação acentuada da temperatura nestas condições de pressão e velocidade se dá, pois com o aumento da temperatura de contato há uma alteração na cinética de desgaste de um processo linear de velocidade constante, para uma série de desgaste rápida e discreta, separada por períodos de desgaste insignificante. O mecanismo por trás desse tipo de desgaste resulta da libertação periódica de polímero amolecido a partir do contato polímero/metal. Quando a temperatura é muito baixa para manter o amolecimento contínuo, o amolecimento se dá por ciclos de formação gradual de polímero transferido (13). Acima da pressão e velocidade críticas o comportamento viscoelástico do polímero também passa a ter papel importante nas propriedades tribológicas (54). A variação do coeficiente de atrito ao atingir esta temperatura também foi registrada por Ettles com outros polímeros (103).

Figura 89. Coeficiente de atrito e temperatura em função do tempo e velocidade de deslizamento para a pressão aparente de 14 MPa.

A Figura 90 mostra a morfologia do desgaste para a pressão aparente de 14 MPa. Com esta pressão houve um aumento da quantidade do destacamento das fibras de carbono, como visto na Figura 90b. Não houve indícios de afinamento de fibras, isso provavelmente porque as fibras afinadas no decorrer do running-in foram removidas durante o teste. Algumas fibras destacadas da matriz funcionaram como elementos de abrasão (Figura 90c), isso ocorreu quando elas ficaram orientadas longitudinalmente ao desgaste. A matriz de PEEK também apresentou um aspecto de fluência no sentido do deslizamento e sem indícios de movimentação lateral relevante das fibras de carbono. Este fato é indício de que não houve fusão do PEEK da matriz, mas amolecimento, e isso leva a uma completa perda das asperezas da superfície do pino e a área de contato começa a se aproximar da área aparente de contato. Isso é confirmado na Figura 90d, que mostra a progressão da área termicamente afetada no deslizamento. Como o PEEK tem baixa condutividade térmica (0,24-0,29 W/mK) e baixa temperatura de amolecimento ele é mais suscetível aos efeitos do calor que o metal da contrapeça. Nestas condições de pressão e velocidade o contato de deslizamento gerou calor por atrito aumentou a temperatura no contato até a temperatura de transição vítrea, em que as condições das propriedades mecânicas mudam significativamente,

principalmente a rigidez do material como visto na sessão 4.1.2. Como consequências gerais disso há um aumento significativo na taxa de desgaste e dano da superfície do pino (5) (104).

Figura 90. Morfologia do desgaste do pino de PEEK30%FC testado com contrapeça brunida obtida após teste de escada ascendente com pressão aparente de 14 MPa. As setas brancas indicam o sentido do deslizamento; a) Aspecto geral do pino testado; b) destacamento das fibras de carbono; c) A seta amarela indica marcas de abrasão; d) interface entre a região de contato durante o deslizamento (1) e a área sem contato (2).

A Figura 91 traz o comportamento PEEK30%FC sob a pressão nominal de 14 MPa obtidas em teste de escada com velocidade descendente. O coeficiente de atrito começa estável em torno de 0,099 e temperatura de 105,8 °C. O atrito aumentou e a temperatura diminuiu com a redução da velocidade. A menor velocidade, 0,1 m/s, registrou a menor temperatura registrada no teste (86,1 °C) e o maior coeficiente de atrito (0,122). Mesmo no regime

limítrofe a diminuição da velocidade provocou uma redução da temperatura. Isso demonstra que a velocidade é o fator mais influencia na mudança da temperatura nesse sistema, assim como estudado por Zhang, G et al. (54).

Figura 91. Coeficiente de atrito e temperatura em função do tempo e velocidade de deslizamento para a pressão aparente de 14 MPa obtidas em teste de escada com velocidade descendente.

A Figura 92 mostra quatro curvas plotadas na forma de curva de Stribeck do coeficiente de atrito contra o parâmetro conhecido como número de Hersey $\eta V/P$, onde η é a viscosidade dinâmica do óleo, N é a velocidade angular da rotação e P é a pressão nominal aplicada. Neste gráfico assim como na Figura 84 foi possível verificar a tendência registrada por Bhusham (105) (Figura 93) da inclinação da curva de Stribeck do regime misto diminuir como o aumento da pressão. Isto se dá porque no regime misto e hidrodinâmico a espessura mínima do filme de óleo é bem sensível à carga, sendo inversamente proporcional ao quadrado da carga normal aplicada (55). Desta forma, outra curva foi traçada removendo o termo pressão do número de Hersey para melhor visualizar dos regimes de lubrificação para as diferentes pressões, conforme visto na Figura 94. Associada a discussão realizada nas seções anteriores e as quatro curvas de Stribeck, foi possível definir os regimes de lubrificação para as três pressões testadas. Com a pressão aparente de 1 MPa foi possível afirmar que o sistema operou em dois regimes de lubrificação, misto até 4,8 m/s e

hidrodinâmico para velocidades mais altas. Na pressão de 7 MPa ocorreram os três regimes, limítrofe a 1,2 m/s, misto de 2,4 m/s até 8,4 m/s e hidrodinâmico a partir de 9,6 m/s. E nas duas curvas para a pressão de 14 MPa foi identificado três regimes, o limítrofe até 2,4 m/s, o misto de 3,6 m/s a 6,0 m/s e o misto com efeito de amolecimento térmico a partir de 7,2 m/s. Com isso foi possível traçar um mapa (Figura 95) que descreve os regimes de lubrificação associados aos coeficientes de atrito típicos para cada velocidade e pressão estudados neste sistema tribológico. A partir deste mapa foi possível concluir que os testes feitos a 2 m/s e 2 MPa estavam no regime misto de lubrificação.

Figura 92. Curva de Stribeck, mostrando os efeitos do número de Hersey no coeficiente de atrito. (*) refere-se ao teste de escada feito com velocidade descendente.

Figura 93. Tendência do coeficiente de atrito em função da velocidade em mancais mecânicos; influência da carga em viscosidade constante e viscosidade do lubrificante em carga constante (105).

Figura 94. Curva de Stribeck, removendo o efeito da pressão no número de Hersey. (*) refere-se ao teste de escada feito com velocidade descendente.

Figura 95. Mapa do regime de lubrificação para deslizamento em ambiente lubrificado com óleo.

4.8.3. Regime de Lubrificação – contrapeça retificada e torneada

Ambos os materiais PEEK e PEEK30%FC testados contra os discos retificado e torneado deslizaram em regime dominante de lubrificação limítrofe. Para definir o regime de lubrificação desses tribossistemas não somente a análise do coeficiente de atrito e taxa de desgaste, mas também foi necessária a análise morfológica do desgaste. O coeficiente de atrito no regime limítrofe de lubrificação pode variar dependendo de vários fatores, como o material, rugosidade e aditivos no óleo. Diversos autores (14, 19, 29, 58) investigaram o PEEK e seus compósitos com fibra de carbono em deslizamento a seco, onde o coeficiente de atrito variou entre 0,3 a 0,5. Zhang et al (38) estudou o regime de lubrificação em óleo de motor e também verificou o regime limítrofe dentro da faixa de coeficiente de 0,13 a 0,10 para o PEEK. A situação de filmes muito finos é bem complexa devido a interações das superfícies sólidas com as suas rugosidades, propriedades mecânicas (elásticas e plásticas) e com as variáveis reológicas do óleo (105). O coeficiente de atrito mediano ficou acima de 0,11 para o acabamento torneado com o PEEK e PEEK30%FC e para o acabamento de retífica

com o PEEK30%FC, o que se mostrou típico para o regime limítrofe pela curva de Stribeck feita para o acabamento de brunimento e referência supracitada. A morfologia do desgaste provou ter contato direto entre peça e contrapeça durante todo o teste, a taxa de desgaste para os dois acabamentos se mostraram superiores ao polido e brunido que operaram no regime hidrodinâmico e misto respectivamente.

A Tabela 11 traz um resumo relacionando o par tribológico material/acabamento da contrapeça com o mecanismo de desgaste e regime de lubrificação para todos os testes feitos com pressão de 2 MPa e velocidade de 2 m/s.

Tabela 11. Relação entre mecanismo de desgaste e regime de lubrificação para a condição de pressão de 2 MPa e velocidade de 2 m/s em ambiente lubrificado com óleo.

Material	Acabamento	Mecanismo de desgaste	Regime de lubrificação
PEEK	Polimento	Fadiga	Hidrodinâmico
PEEK	Torneamento	Abrasão + Adesão	Limítrofe
PEEK20%FC	Torneamento	Abrasão + Adesão + quebra e destacamento de fibras	Limítrofe
PEEK30%FC	Polimento	Fadiga	Hidrodinâmico
PEEK30%FC	Brunido	Abrasão + Adesão + afinamento das fibras de carbono com baixo grau de destacamento	Misto
PEEK30%FC	Retificado	Abrasão + Adesão + afinamento das fibras de carbono com alto grau de destacamento	Limítrofe
PEEK30%FC	Torneado	Abrasão + Adesão + quebra e destacamento de fibras	Limítrofe
PEEK40%FC	Torneamento	Abrasão + Adesão + quebra e destacamento de fibras	Limítrofe

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho as propriedades tribológicas em ambiente lubrificado com óleo do PEEK carregado com 0% a 40% de fibra de carbono foram estudadas para quatro diferentes acabamentos da contrapeça em aço. O PEEK e seus compósitos mostraram grande potencial de aplicação em peças do trem de força veicular em ambiente lubrificado com óleo. A taxa de desgaste para todos os acabamentos testados estão abaixo de 10^{-6} mm³/Nm, o que viabiliza o seu uso para aplicações de engenharia. Do ponto de vista de desgaste, a menor taxa ocorreu para o PEEK com mais de 20% de fibra de carbono. Para aplicações que requerem baixo coeficiente de atrito ou regime de lubrificação hidrodinâmica nas condições estudadas, recomenda-se a superfície da contrapeça metálica polida. Quando se requer regime limítrofe, para 2 MPa e 2 m/s, é sugerido a retífica pois ao contrário do torneamento, não apresenta arrancamento de fibras durante o desgaste. Abaixo segue o efeito dos parâmetros analisados no atrito e desgaste dos materiais testados.

Efeito do tempo na taxa de desgaste e atrito para o material PEEK30%FC no acabamento do disco torneado;

- O regime permanente de desgaste para o material PEEK30%FC contra disco torneado ocorreu a partir de 180 minutos após a estabilização da taxa de desgaste e coeficiente de atrito.
- O aumento na área de contato foi o que mostrou melhor correlação com o aumento na perda de massa.

Efeito do acabamento do disco na taxa de desgaste e atrito do PEEK30%FC e do PEEK natural;

- Os pares tribológicos pino de PEEK natural/contrapeça polida e pino PEEK30%FC/contrapeça polida tiveram o mecanismo de desgaste por fadiga das arestas geradas por abrasão provocada durante a preparação do pino para teste.
- Os pares tribológicos pino de PEEK natural/contrapeça torneada e pino de PEEK30%FC/contrapeça torneada tiveram o mecanismo de desgaste atribuído ao compromisso entre adesão e abrasão.

- O par de pino PEEK30%FC/contrapeça brunida sofreu o mecanismo de desgaste por abrasão por micro-sulcamento na matriz polimérica associado ao afinamento das fibras de carbono e um baixo grau de destacamento destas da matriz.
- No par pino de PEEK30%FC/contrapeça retificada preponderou o mecanismo de desgaste por abrasão por micro-sulcamento na matriz polimérica associado ao afinamento das fibras de carbono e um alto grau de destacamento destas da matriz.
- As taxas de desgaste para o PEEK natural foram cerca de 7 vezes maiores para o acabamento de torneamento do que para o acabamento de polimento.
- A taxa de desgaste específica média para o PEEK30%FC variou em torno de 4 vezes, comparando o acabamento de menor com o de maior rugosidade Ra. A taxa média de desgaste gerada a partir das contrapeças torneadas, retificadas e brunidas foram semelhantes, enquanto as amostras polidas tiveram um desgaste marcadamente menor.
- O PEEK30%FC mostrou ser pelo menos 3 vezes mais resistente ao desgaste que o PEEK sob deslizamento contra disco polido, e pelo menos 5 vezes mais resistente ao desgaste sob deslizamento contra disco torneado.
- As características tribológicas do PEEK se mostraram muito mais sensível ao regime de lubrificação do que às características de rugosidade superficial, porém foi a rugosidade o principal fator quem definiu o regime de lubrificação;
- O desvio padrão dos resultados do desgaste no brunimento foi até 5 vezes maior que o dos outros acabamentos;
- Para o acabamento de torneamento, o coeficiente de atrito médio foi de $0,121 \pm 0,009$ enquanto que para o acabamento de polimento, foi em torno de $0,0347 \pm 0,003$. De um modo geral, foi possível afirmar que há um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da rugosidade.
- Houve uma tendência de aumento do coeficiente de atrito com o aumento da rugosidade em ambiente lubrificado. Para os acabamentos de torneamento e retífica, o coeficiente de atrito médio foi de $0,119 \pm 0,005$ e $0,109 \pm 0,009$, respectivamente; para o acabamento de polimento, foi em torno de $0,038 \pm 0,005$, porém o brunimento apresentou uma dispersão maior nos resultados em torno de $0,088 \pm 0,026$.
- O óleo inibiu a formação de filme fino transferido macroscópico.

Efeito da adição da fibra de carbono na taxa de desgaste e atrito em acabamento torneado;

- A taxa de desgaste reduziu mais que 4 vezes com a adição de 20% de fibra de carbono.
- Para quantidades maiores que 20% de fibra de carbono não se notou melhoria na resistência ao desgaste.
- O coeficiente de atrito médio para os quatro grades de PEEK variando a quantidade de fibras de carbono são iguais quando testados nas mesmas condições.

Efeito do acabamento do disco no regime de lubrificação para o PEEK e o PEEK30FC.

- Os pares tribológicos pino de PEEK natural/contrapeça polida e pino de PEEK30%FC/contrapeça polida deslizaram em regime de lubrificação hidrodinâmico.
- Os pares tribológicos pino de PEEK natural/contrapeça torneada e pino de PEEK30%FC/contrapeça torneada deslizaram em regime de lubrificação limítrofe.
- O par pino de PEEK natural/contrapeça retificada deslizou sob regime de lubrificação limítrofe

Regime de lubrificação e curva de Stribeck do PEEK30%FC para o acabamento de brunimento.

- O teste tipo escada se mostrou adequado para o levantamento da curva de Stribeck.
- Para a pressão aparente de 1 MPa, o coeficiente de atrito começa em torno 0,09 e cai para 0,025 com 4,8 m/s quando se estabiliza até o fim do teste.
- A morfologia do desgaste após teste com a pressão aparente de 1 MPa mostrou um, afinamento de fibras como fator preponderante, formação de debris tipo floco e pouco microsulcamento. Esta morfologia foi gerada principalmente durante o tempo em running-in de 60 minutos que precede o início do teste.
- Com 7 MPa de pressão aparente o coeficiente de atrito começa por volta de 0,105 e cai com o aumento da velocidade até 9,6 m/s quando o sistema atinge o coeficiente de atrito em torno de 0,025.
- A morfologia do desgaste para a pressão de 7 MPa mostra afinamento de fibra, porém não houve indícios de formação de debris vindos da matriz polimérica. A matriz de PEEK apresentou um aspecto de fluência no sentido do deslizamento.

- Para a pressão de 14 MPa o coeficiente de atrito também começa mais alto em torno de 0,115 e cai até a velocidade de 6,0 m/s quando se estabiliza em torno de 0,065, porém com uma dispersão maior do coeficiente de atrito para as velocidades mais altas.
- A morfologia do desgaste para a pressão de 14 MPa mostra que houve um aumento da quantidade do destacamento das fibras de carbono, porém sem indícios de afinamento de fibras. A matriz de PEEK também apresentou um aspecto de fluência no sentido do deslizamento e sem indícios de movimentação lateral relevante das fibras de carbono.
- Com a pressão aparente de 1 MPa foi possível afirmar que o sistema operou em dois regimes de lubrificação, misto até 4,8 m/s e hidrodinâmico para velocidades mais altas.
- Na pressão de 7 MPa ocorreram os três regimes, limítrofe a 1,2 m/s, misto de 2,4 m/s até 8,4 m/s e hidrodinâmico a partir de 9,6 m/s.
- E nas duas curvas para a pressão de 14 MPa foram identificados três regimes, o limítrofe até 2,4 m/s, o misto de 3,6 m/s a 6,0 m/s e o misto com efeito de amolecimento térmico a partir de 7,2 m/s.
- O par pino de PEEK natural/contrapeça brunida deslizou sob regime de lubrificação misto na pressão de 2 MPa e velocidade de 2 m/s.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.
- 2 AMERICA CHEMISTRY COUNCIL. **Plastics and Polymer Composites Technology Roadmap for Automotive Markets**. [S.l.]. 2014.
- 3 VICTREX. Materials Properties Guide, 2014. Disponível em: <www.victrex.com>. Acesso em: 20 November 2014.
- 4 SELECT CONNECT TECHNOLOGIES, 2014. Disponível em: <<http://www.selectconnecttech.com/plastics-pyramid-melt-index/>>.
- 5 GRECO, A. C. et al. Effect of reinforcement morphology on high-speed sliding friction and wear of PEEK polymers. **Wear**, p. 2222-2229, 2011.
- 6 HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. London: Butterworth Heinemann, 1992.
- 7 CZICHOS, H. **Tribology: A systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear**. [S.l.]: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- 8 GREENWOOD, J. A.; WILLIAMSON, J. B. P. Contact of nominally flat surfaces. **Proc. R. Soc. Lond. A**, p. 300-319, 1966.
- 9 ATTWOOD, T. E. et al. Synthesis and properties of polyaryletherketones. **Polymer**, p. 1096-1103, 1981.
- 10 IBEH, C. C. **Thermoplastic Materials - Properties, Manufacturing Methods, and Applications**. [S.l.]: Taylor & Francis, 2011.
- 11 JONES, D. P.; LEACH, D. C.; MOORE, D. R. Mechanical properties of polyetheretherketone for engineering applications. **Polymer**, p. 1385, 1985.
- 12 LU, Z. P.; FRIEDRICH, K. On sliding friction and wear of PEEK and its composites. **Wear**, v. 181-183, p. 624-631, 1995.
- 13 STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 2005.
- 14 RAMACHANDRA, S.; OVAERT, T. C. The effect of controlled surface topographical features on the unlubricated transfer and wear of PEEK. **Wear**, v. 206, p. 94-99, 1997.

- 15 CIRINO, M.; FRIEDRICH, K.; PIPES, R. Evaluation of polymer composites for sliding abrasive wear applications. **Composites**, p. 383-392, 1988.
- 16 VOSS, H.; FRIEDRICH, K. On the wear behaviour of short fibre-reinforced PEEK composite. **Wear**, v. 116, p. 1-18, 1987.
- 17 FRIEDRICH, K.; KARGER-KOCSIS, J.; LU, Z. Effects of steel counterface roughness and temperature on the friction and wear of PEEK composites under dry sliding conditions. **Wear**, v. 148, p. 235-247, 1991.
- 18 LAUX, K. A.; SCHWARTZ, C. J. Effects of contact pressure, molecular weight, and supplier on the wear behavior and transfer film of polyetheretherketone (PEEK). **Wear**, v. 297, p. 919-925, 2013.
- 19 ZHANG, G.; SCHLARB, A. K. Correlation of the tribological behaviors with the mechanical properties of poly-ether-ether-ketones (PEEKs) with different molecular weights and their fiber filled composites. **Wear**, v. 266, p. 337-344, 2009.
- 20 WATANABE, M.; YAMAGUCHI, H. The Friction and Wear Properties of Nylon. **Proc. JSLE International Tribology Conference**, p. 483-488, 1985.
- 21 MODY, B. P.; CHOU, W. T.; FRIEDRICH, K. Effects of testing conditions and microstructure on the sliding wear of graphite fiber/ PEEK matrix composites. **Journal of Materials Science**, p. 4319, 1988.
- 22 BRISCOE, B. J. Interfacial frictional of polymer composites. In: FRIEDRICH, K. **Friction and wear of polymer composites**. Amsterdam: Elsevier, 1986. Cap. 2, p. 25.
- 23 BAHADUR, S.; GONG, D. The action of fillers in the modification of the tribological behavior of polymers. **Wear**, v. 158, p. 41-59, 1992.
- 24 FRIEDRICH, F. Wear of reinforced polymers by different abrasive counterparts. In: FRIEDRICH, F. **Friction and wear of polymer composites**. Amsterdam: Elsevier, 1986. p. 233-287.
- 25 HANMIN, Z.; GUOREN, H.; GUICHENG, Y. Friction and wear of poly(phenylene sulphide) and its carbon fibre composites. **Wear**, v. 257, p. 181-189, 2004.
- 26 LANCASTE, J. K. **Polymer Science: A Material Science Handbook**. Amsterdam: A. D. Jenkins, 1972.
- 27 CIRINO, M.; PIPES, R. B.; FRIEDRICH, K. The abrasive wear behavior of continuous fibre polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 2481-2492, 1987.

- 28 CIRINO, M.; FRIEDRICH, K.; PIPES, R. The effect of fiber orientation on the abrasive wear behaviour of polymer composite materials. **Wear**, v. 121, p. 127-141, 1988.
- 29 ZHANG, G.; RASHEVA, Z.; SCHLARB, A. K. Friction and wear variation of short carbon fiber (SCF)/PTFE/graphite (10 vol.%) filled PEEK: Effects of fiber orientation and nominal contact pressure. **Wear**, v. 268, p. 893-899, 2010.
- 30 CHAND, S. Review: carbon fibers for composites. **Journal of Material Science**, v. 35, p. 1303-13013, 2000.
- 31 MODY, P. B.; CHOU, T. W.; FRIEDRICH, K. Effects of testing conditions and microstructure on the sliding wear of graphite fibre/PEEK matrix composites. **Wear**, p. 4319-4330, 1988.
- 32 VELISARIS, C. N.; SEFERIS, J. C. Heat transfer effects on the processing-structure relationship of polyetheretherketone (PEEK) based composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 28, n. 9, p. 538-591, 1988.
- 33 BIGG, D. M. Thermally conductive polymer compositions. **Polymer Composites**, v. 7, n. 3, p. 125-140, 1986.
- 34 AGARI, Y.; UEDA, A.; NAGAI, S. Thermal conductivity of a polymer composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, n. 9, p. 1625-1634, 1993.
- 35 MA, N. et al. Tribological behavior of polyetheretherketone composites containing short carbon fibers and potassium titanate whiskers in dry sliding against steel. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 2, p. 740-748, 2012.
- 36 WANG, Q. et al. The effect of nanometer SiC filler on the tribological behavior of PEEK. **Wear**, v. 209, n. 1-2, p. 316-321, 1997.
- 37 ZHANG, G. et al. Temperature dependence of the tribological mechanisms of amorphous PEEK (polyetheretherketone) under dry sliding conditions. **Acta Materialia**, v. 56, n. 10, p. 2182-2190, 2008.
- 38 ZHANG, G.; WETZEL, B.; WANG, Q. Tribological behavior of PEEK-based materials under mixed and boundary lubrication conditions. **Tribology International**, v. 88, p. 153-161, 2015.
- 39 CHU, J. N.; SCHULZ, J. M. The influence of microstructure on the failure behaviour of PEEK. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 3746-3752, 1990.
- 40 DOWSON, D. Wear oh where? **Wear**, p. 189-203, 1985.
- 41 BIRKETT, A.; LANCASTER, J. K. **Couterface effects on the wear of a composite dry-bearing liner**. JSLE International Tribology. Tokyo: Elsevier. 1985. p. 465-470.

- 42 EISS, N. S. et al. Model for the transfer of polymer to rough, hard surfaces. **Journal of Lubrication Technology**, v. 101, p. 212-219, 1979.
- 43 DICKENS, P. M.; SULLIVAN, J. L.; LANCASTER, J. K. Speed effects on the dry and lubricated wear of polymers. **Wear**, v. 112, p. 273-289, 1986.
- 44 SUMER, M.; UNAL, H.; MIMAROGLU, A. Evaluation of tribological behaviour of PEEK and glass fibre reinforced PEEK composite under dry sliding and water lubricated conditions. **Wear**, v. 265, p. 1061-1065, 2008.
- 45 DAVIN, P. J.; CARDOSO, R. Tribological behaviour of the composite PEEK-CF30 at dry sliding against steel using statistical techniques. **Materials & Design**, v. 27, p. 338-342, 2006.
- 46 PLAY, D. F. Counterface roughness effect on dry state wear of self-lubricating polyimide composites. **Journal of Lubrication Technology**, p. 177-184, 1984.
- 47 HOLLANDER, A. E.; LANCASTER, J. K. An application of topographical analysis to the wear of polymers. **Wear**, v. 25, p. 155-170, 1973.
- 48 VAZIRI, M.; SPURR, R. T.; STOTT, F. H. An investigation of the wear of polymeric materials. **Wear**, v. 122, p. 329-342, 1988.
- 49 EVANS, D. G.; LANCASTER, J. K. Wear of polymers in materials science and technology. **Wear**, v. 13, p. 36-140, 1979.
- 50 LANCASTER, J. K. Abrasive wear of polymers. **Wear**, v. 14, p. 223-239, 1969.
- 51 BRISCOE, B. Wear of polymers: an essay on fundamental aspects. **Tribology international**, p. 231-243, 1981.
- 52 BRISCOE, B. J.; SINHA, S. K. Wear of polymers. **Journal of Engineering Tribology**, v. 213, n. 6, p. 401-413, 2002.
- 53 GAHR, Z.; HEINZ, K. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo: Elsevier, 1987.
- 54 ZHANG, G. et al. Effects of sliding velocity and applied load on the tribological mechanism of amorphous poly-ether-ether-ketone (PEEK). **Tribology international**, v. 41, p. 79-86, 2008.
- 55 HAMROCK, B. J.; SCHMID, S. R.; JACOBSON, B. O. **Fundamentals of fluid film lubrication**. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, 2004.
- 56 PERSSON, B. N. J. Sliding friction. **Surface science reports**, v. 33, p. 83-119, 1999.
- 57 HSU, S. M.; GATES, R. S. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. **Tribology International**, v. 38, p. 305-312, 2005.

- 58 ELLIOTT, D. M.; FISHER, J.; CLARK, D. T. Effect of counterface surface roughness and its evolution on the wear and friction of PEEK and PEEK-bonded carbon fibre composites on stainless steel. **Wear**, p. 288-296, 1998.
- 59 ASTM G-99: Standard test method for wear testing with pin-on-disk apparatus metals test methods and analytical procedure, v. 03.02 Section 3, 2004.
- 60 ASTM D 2270: Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C, West Conshohocken, p. 7, 1998.
- 61 ASTM D 2983: Low-Temperature Viscosity of Lubricants Measured by Brookfield Viscometer, West Conshohocken, p. 11, 2004.
- 62 ASTM D 4052: Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, West Conshohocken, p. 5, 2002.
- 63 ASTM D-445: Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity), West Conshohocken, p. 10, 2004.
- 64 ASTM D-92: Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester, West Conshohocken, v. 10, 2002.
- 65 ASTM D-97: Pour Point of Petroleum Products, West Conshohocken, p. 9, 2004.
- 66 COWIE, J. M. **Polymers: Chemistry & physics of modern materials**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1991.
- 67 JONAS A, L. R.; ISSI, J. P. Differential scanning calorimetry and infrared crystallinity determinations of poly(aryl ether ether ketone). **Polymer**, v. 32, p. 3364-3370, 1991.
- 68 CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
- 69 MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica: termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 210-228.
- 70 ZHANG, Z. et al. Wear of PEEK composites related to their mechanical performances. **Tribology International**, n. 37, p. 271-277, 2004.
- 71 DAVIES, P. et al. Cooling Rate Effects in Carbon Fiber/PEEK Composites. In: O'BRIEN, T. K. **Composite Materials: Fatigue and Fracture**. Philadelphia: America Society for Testing and Materials, v. III, 1991. p. 70-88.
- 72 FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. New York: John Willey & Sons, 1980.

- 73 MENARD, P. K. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. New York: CRC Press LLC, 1999.
- 74 NANDAN, B.; KANDPAL, L. D.; MATHUR, G. N. Poly (ether ether ketone) / poly (aryl ether sulphone) blends: thermal degradation behaviour. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 39, p. 193-198, 2003.
- 75 KRAGHEL'SKY, V.; DOBYCHUN, M. N.; KOMBALOV, V. S. **Friction and Wear Calculation Methods**. Oxford: Pergamon Press, 1982.
- 76 WHITEHOUSE, D. J. **Handbook of Surface Metrology**. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1994.
- 77 JAMARI, J. Running-in as an engineering optimization. **Jurnal Teknik Industri**, v. 2, 2007. ISSN DOI: 10.12777/jati.2.1.1-10.
- 78 BLAU, P. J. **Friction Science and Technology: From Concepts to Applications**, Second Edition. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- 79 FRIEDRICH, K. Mild Wear of Rubber-Based Compounds. In: _____ **Friction and Wear of Polymer Composites**. Amsterdam: Elsevier, 1986. p. 289-327.
- 80 SCHALLAMACH, A. How does Rubber Slide? **Wear**, v. 17, p. 301-312, 1971.
- 81 BUCKLEY, D. H. **Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication**. Amsterdam: Elsevier, 1981.
- 82 AHARONI, S. M. The wear of polymers by roll formation. **Wear**, v. 25, p. 309-327, 1973.
- 83 ZHANG, G.; WETZEL, B.; WANG, Q. Tribological behavior of PEEK-based materials under mixed and boundary lubrication conditions. **Tribology International**, v. 88, p. 153-161, 2015.
- 84 TAMURA, J. et al. Micro-wear patterns if UHMWPE tibial inserts in total knee joint simulation. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 6, p. 218-225, 2002.
- 85 WANG, J.; YAN, F.; XUE, Q. Friction and wear behavior of ultra-highmolecular weight polyethylene sliding against GCr15 steel and electroless Ni-P alloy coating under the lubrication of seawater. **Tribology Letter**, v. 35, p. 85-95, 2009.
- 86 GEBHARD, A. et al. Increased wear of aqueous lubricated short carbon fiber reinforced Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK/SCF) composites due to galvanic fiber corrosion. **Wear**, v. 268, n. 7-8, p. 871-876, 2010.
- 87 D'AGOSTINHO, R. B.; STEPHENS, M. A. **Goodness-of-Fit Techniques**. [S.l.]: Marcel Dekker, 1986.

- 88 SHAPIRO, S. S.; FRANCA, R. S. An Approximate Analysis of Variance Test for Normality. **Journal of the American Statistical Association**, v. 67, p. 215-216, 1972.
- 89 FRIEDRICH, K.; ZHANG, Z.; SCHLARB, A. K. Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. **Composites science technology**, v. 65, p. 2329-2343, 2005.
- 90 RASHEVA, Z.; ZHANG, G.; BURKHART, T. A correlation between the tribological and mechanical properties of short carbon fibers reinforced PEEK materials with different fiber orientations. **Tribology International**, v. 43, p. 1430-1437, 2010.
- 91 FRIEDRICH, K.; LU, Z.; HAGER, A. M. Recent advances in polymer composites tribology. **Wear**, v. 190, p. 139-144, 1996.
- 92 OVAERT, T. C.; CHENG, H. S. Counterface topographical effect on the wear of polyetheretherketone and a polyetheretherketone–carbon fiber composite. **Wear**, v. 150, p. 275-287, 1991.
- 93 SHESKIN, D. J. **Handbook of Parametric and Nonparametric Statistical Procedures**. 2^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- 94 BRAGA, L. P. V. **Compreendendo Probabilidade e Estatística**. São Paulo: E-papers, 2010.
- 95 KREER, T.; MUSER, M. H.; BINDER, K. Frictional drag between polymer bearing surfaces. **Computer physics communications**, v. 147, p. 358-361, 2002.
- 96 ZHANG, G. et al. Impact of counterface topography on the formation mechanisms of nanostructured tribofilm of PEEK hybrid nanocomposites. **Tribology International**, v. 83, p. 156-165, 2015.
- 97 SCHERGE, M. et al. Running-in due to material transfer of lubricated steel/PA46 (aliphatic polyamide) contacts. **Wear**, v. 301, p. 758-762, 2013.
- 98 NUNEZ, E.; POLYCARPOU, A. The effect of surface roughness on transfer of polymer films under unlubricated testing conditions. **Wear**, v. 326-327, p. 74-83, 2015.
- 99 ROBERTS, M. J.; RUSSO, R. **A student's guide to analysis of variance**. London: Routledge, 1999.
- 100 BOWDEN, F. P.; TABOR, D. **Friction and lubrication of solids**. Oxford: Clearendon Press, 1950.
- 101 BRISCOE, B. J. Interfacial Friction of Polymer Composites: General Fundamental Principles. In: _____ **Friction and wear of polymer composites**. Amsterdam: Elsevier, 1986. p. 26.

- 102 ZHANG, G. et al. On dry sliding friction and wear behaviour of PEEK and PEEK/SiC-composite coatings. **Wear**, v. 260, p. 594-600, 2006.
- 103 ETTLES, C. M. M. Polymer and elastomer friction in the thermal control regime. **ASLE Transactions**, v. 30, p. 149-159, 1987.
- 104 BRISCOE, B. J. et al. The failure of poly(ether ether ketone) in high speed contacts. **Wear (Special Issue)**, v. 162-164, p. 407-417, 1993.
- 105 BRUSHAN, B. **Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap Between the Macro- and Micro/Nanoscales**. Netherlands: Springer, 2010.

ANEXO A – Artigo 1: Publicado na revista Polímeros

Polímeros - ISSN 1678-5169

Type of article: **Scientific-Technical** / Industrial Practices / Standards and Methods /
Marketing / Review Articles / Communications / Dissemination Articles**Effect of Surface Finishing on Friction and Wear of Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) Under Oil Lubrication**Thiago Fontoura de Andrade,^{1*} Helio Wiebeck² and Amilton Sinatora³*1 Eaton Vehicle Group(Center of Excellence, 13275-656, Valinhos, São Paulo, Brazil)**2 Universidade de São Paulo (Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 05508-900, São Paulo, São Paulo, Brasil)**3 Universidade de São Paulo (Laboratório de Fenômenos de Superfície—LFS, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Mecânica, 05508-900, São Paulo, São Paulo, Brasil ,*

* thiagofandrade@eaton.com

Abstract

The tribological properties of poly-ether-ether-ketone (PEEK) containing 30% of carbon fiber were studied in an oil-lubricated environment and different surface finishing of the metallic counterbody. Four different finishing processes, commonly used in the automotive industry, were chosen for this study: turning, grinding, honing and polishing. The test system used was tri-pin on disc with pins made of PEEK and counterbody made of steel; they were fully immersed in ATF Dexron VI oil. Some test parameters were held constant, such as the apparent pressure of 2 MPa, linear velocity of 2 m/s, oil temperature at 85 °C, and the time - 120 minutes. The lubrication regime for the apparent pressure of 1 MPa to 7 MPa range was also studied at different sliding speeds. A direct correlation was found between the wear rate, friction coefficient and the lubrication regime, wherein wear under hydrodynamic lubrication was, on average, approximately 5 times lower, and the friction coefficient 3 times lower than under boundary lubrication.

Keywords: tribology, PEEK, roughness, wear, friction.

Efeito do Acabamento Superficial no Atrito e Desgaste do Poli-Eter-Eter-Cetona (PEEK) em Ambiente Lubrificado com Óleo**Resumo**

As características tribológicas em ambiente lubrificado com óleo do poli-éter-éter-cetona (PEEK) contendo 30% de fibra de carbono foram estudadas para diferentes acabamentos da contrapeça metálica. Os quatro acabamentos escolhidos, comumente usados na indústria automobilística, foram o torneamento, a retífica, o brunimento e o polimento. O sistema de teste usado foi o tri-pino-disco, com o pino em PEEK e a contrapeça em aço, sendo totalmente imersos no óleo ATF Dexron VI. Alguns parâmetros de teste foram mantidos constantes como a pressão aparente de 2 MPa, a velocidade linear de deslizamento de 2 m/s, a temperatura do óleo em 85 °C e o tempo em 120 minutos. Foi estudado também o regime de lubrificação para a faixa de pressão aparente de 1 MPa a 7 MPa em diferentes velocidades de deslizamento. Constatou-se que a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito tiveram uma correlação direta com o regime de lubrificação, sendo que o desgaste no regime hidrodinâmico foi em média cerca de 5 vezes menor e o coeficiente de atrito 3 vezes menor que no regime limítrofe.

Palavras-chave : tribologia, PEEK, rugosidade, desgaste e atrito.

1. Introduction

A major challenge for the use of polymeric materials in the mobility industry is the replacement of metallic materials used in the power train, especially the engine and transmission [1-3]. The conditions of torque, temperature and friction in the components of those systems render impractical the use of most polymers, nonetheless, there are some alternatives that can be studied, among those which poly-ether-ether-ketone (PEEK).

The combination of mechanical and wear resistance is one of the characteristics of PEEK which may allow its application in mechanical components such as gears, bearings, thrust washers, bushings, seals, forks, coupling elements, among others [4-6]. In order to enhance such properties even further, it is common to add carbon fiber to this polymer [7]. Thus, it is important to understand the tribological behavior of this material when in contact with metal parts with different roughness and in lubrication environments.

Originally, it was thought that less roughness meant less wear, due to abrasion, in polymers [8]. However, recent research has shown that for certain polymers there is an optimal roughness, pointing to a complex effect of the roughness of the counterbody in polymer wear.

Experiments conducted in dry condition with ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) rubbing against metallic parts with extremely smooth surfaces, have shown wear rates comparable to wear rates of parts rubbing against relatively rough surfaces. It is believed that, due to the reduced number and height of the asperities of the smoother surface, a thin film irregularly transferred from the work piece is formed, which functions as debris and accelerates abrasive wear. However, at a certain level of roughness, detached polymeric debris adhere to the valleys of the roughness, thereby reducing wear rate [9].

Friedrich et al. [10] studied the influence of roughness direction and parameters on dry wear. The study found that, when surface roughness is perpendicular to slip, natural PEEK does not change its wear characteristics with the increase of roughness R_a , whereas, when surface roughness is parallel, there is a notable increase in the wear rate of PEEK without additives. For versions combined with fibers, the effects of counterbody roughness and relative slip direction were found to be less significant than that of regular PEEK.

The effect of controlled surface topography of metallic counterbodies in non-lubricated transfer and wear of PEEK was also studied by Ramachandra et al. [11]. For that investigation, specimens were manufactured with longitudinal, transverse, and angled grooves, but no correlation among the angle of the channel, wear and friction coefficient was observed.

A well accepted model for polymer wear against very rough surfaces is simple abrasion, in which the metallic roughness penetrates the polymer up to a certain depth. The wear rate is determined by the depth

of roughness penetration, shear angle and sliding distance. However, the wear rate changes with time because the asperities are covered by frayed polymer. [12]

Although a large number of the sliding friction studies conducted with this material were done in non-lubricated environments; sliding friction studies in lubricated environments are necessary. The objective of the present work was to evaluate friction and wear behavior of PEEK combined with 30% carbon fiber, in a lubricated environment, and with different roughness of metallic parts.

2. Materials and Methods

The present study was conducted using Victrex 150CA30-type which is PEEK matrix combined with 30% carbon fiber [13]. The pins were injected with a diameter of 5 mm, as per ASTM G99-04 [14], and at a temperature of approximately 380 °C. The friction surface was smoothly polished using a 0.5 μ m sandpaper for 3 minutes in order to reduce remnant rough edges from injection molding, and correct friction surface planeness. The counterbody was manufactured with SAE 8620 steel, submitted to carburizing, quenching and tempering to a hardness range of 58-63 HRC. After heat treatment, the counterbody surface finish was achieved from four different processes: turning, grinding, honing and polishing.

2.1. Friction Test

Polymer friction and wear behavior were analyzed using a three-pin on metallic disc tribometer sliding unidirectionally. The three-point contact was used to give greater stability for the rotation speed and strength used in the test. Tribological results obtained on tri-pin on disk test machines are generally different from those obtained from single-pin test machines. Single-pin tests tend to display stick-slip and preferential wear of pin edges. Three-pin on disc systems are particularly more suitable for the study of roughness on wear as they maintain the contact surface fairly constant after the initial running-in [7].

The test was conducted in a lubricated environment with all the pins completely immersed in ATF Dextron VI oil and at a temperature of 85 ± 5 °C inside the test chamber. For each test, three new pins were placed onto the cylindrical device. The pins were positioned 120° apart from each other and moved on the same track. Normal force was applied via a piezo-actuator on a servo-controlled mechanism. Thus, the capacitive sensor enabled normal force to be continuously monitored and compared with the nominal force of approximately 118 N (equivalent to an apparent contact pressure of 2 MPa), so that any variation could be immediately corrected. Rotational speed was 125 rad/s, which corresponds to a linear speed of 2 m/s, also kept constant throughout the test. Test duration was defined after evaluation of wear over different sliding periods, until wear rate remained constant; this resulted in the adoption of a 120-minute period.

It is known that result variability is inherent to pin-on-disc friction tests; therefore, each test was repeated at least three times.

In order to obtain the friction coefficient curves *versus* sliding speeds, the samples slid for 60 minutes at a speed of 2 m/s and pressure of 2 MPa, and were then subjected to constant pressure of 1 MPa and 7 MPa. For each pressure, the pins were subjected to 10 different speeds for 10 minutes each. Initial speed was set at 1.2 m/s, and augmented, in arithmetic progression, at the rate of 1.2 m/s, for each step, up to 12 m/s. Through this experiment it was possible to ascertain the friction coefficient for each of the lubricating regime.

2.2. Assessment of Wear

Specific wear rate (W_s) expressed by Equation 1, was calculated through material mass loss (Δm) obtained from the difference in pin mass before and after the test, divided by the load (F), sliding distance (L) and material density (ρ).

$$W_s = \frac{\Delta m}{FL\rho} \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right) \quad (1)$$

2.3. Roughness Measurements

Roughness measurements were conducted through white-light interferometry (Zygo Nexview). Typical topography for each of the finishing studied is shown on Figure 1 and the average linear roughness parameters are shown on Table 1, these parameters were obtained perpendicular to the sliding direction. Four measurements were obtained for each sample, 90° apart.

Table 1. Values for superficial roughness for each steel counterbody finishing: roughness average (Ra), root mean square (RMS), and total roughness (Rz).

Finishing Process	Ra (μm)	RMS (μm)	Rz (μm)
Turning	1.264 ± 0.010	1.477 ± 0.013	6.340 ± 0.149
Grinding	0.825 ± 0.082	1.022 ± 0.126	4.622 ± 1.758
Honing	0.277 ± 0.064	0.357 ± 0.082	2.236 ± 0.499
Polishing	0.048 ± 0.003	0.063 ± 0.004	0.575 ± 0.096

Figure 1. Typical measurements for superficial roughness of discs on the three test repetitions; (a) turning; (b) grinding; (c) honing and (d) polishing.

2.4. Microscopic assessment

The friction surfaces of the polymeric pins and metallic counterbodies were analyzed with a stereomicroscope in order to investigate the mechanisms responsible for wear in each test.

3. Results and Discussion

3.1. Definition of test duration

The first factor to be considered was the definition of the duration of the test, in order to guarantee that the system was in permanent wear regime. The test showed that, after 60 minutes, the mass loss remained stable for the two samples, when load, speed, surface finishing, lubrication and temperature conditions were maintained, as shown in Figure 2. Moreover, the mean friction coefficient for $N=1$ and $N=2$ did not vary significantly during the test (Figure 3), thus characterizing the permanent wear regime.

Figure 2. Specific wear rate (a) and mass loss (b) variation as a function of time for contact pressure of 2 MPa, speed of 2 m/s, turning, lubricated with ATF Dexron VI oil and temperature of 85 °C. N=1 and N=2 correspond to the two repetitions conducted.

Figure 3. Friction coefficient (CoF) variation for test periods of 0-30 minutes (a), 30-60 minutes (b), 60-120 minutes (c) and 120-180 minutes (d). N=1 and N=2 identify the two samples tested.

3.2. Definition of the lubrication regime

Figure 4 shows friction coefficient variation as a function of the sliding speed, with honing finishing. In Figure 4 it can be observed that, when submitted to constant contact pressure, the friction coefficient decreases as sliding speed increases, for both higher and lower pressures, with a sharper decrease for the latter. Thus, the lubrication regimes were defined for pressures between 1 MPa and 7 MPa. For 1 MPa the mixed regime occurs in a range of 1.2 m/s to approximately 5 m/s, whereas for 7 MPa, the mixed regime only changes into hydrodynamic at 9 m/s. This occurs because in the sliding hydrodynamic regime the minimum lubrication film thickness is very sensitive to load. Based on the Stribeck curve, the friction coefficient range was defined for each lubrication regime, as follows: boundary regime 0.09 to 0.13, mixed regime 0.04 to 0.09 and hydrodynamic regime lower than 0.04 [15].

Figure 4. Change in the friction coefficient as a function of sliding speed for two different apparent contact pressures for a sample with honing finishing: (●) 1 MPa, (■) 7 MPa.

3.3. Influence of roughness on the friction coefficient

Figure 5 illustrates the relationship between the friction coefficient and roughness of the metallic disc. For the same lubrication regime, surface finishing did not influence the friction coefficient. For turning and grinding finishings, the friction coefficient observed was an average of 0.121 ± 0.007 and 0.109 ± 0.009 , respectively; for polishing, it was approximately 0.038 ± 0.005 , however for honing it displayed a greater dispersion of the results around 0.088 ± 0.026 .

Several authors [6,7,11,16,17] have investigated PEEK, as well as its composites, for dry sliding, with friction coefficient variations between 0.3 and 0.5. In the present experiment, the samples submitted to turning and grinding remained within a friction coefficient rate between 0.13 and 0.10, which was defined as boundary regime on Figure 4. A determining factor for the friction coefficient in a lubricated environment, to remain lower than the dry friction coefficient, under boundary regime, is that the lubricant ATF Dexron VI contains lubrication additives, whose efficiency was initially studied by Bowden and Tabor [18]. They observed that, by adding stearic acid to a stainless steel friction surface submitted to dry sliding, the friction coefficient was reduced to approximately 0.10 under experiment conditions. Since then, several different additives, both organic and inorganic have been studied [15]. Such additives form a film of molecular dimensions which can be absorbed either chemically or physically by the metallic surface, thus avoiding direct contact between the parts. The results of friction for honing, on the other hand, displayed greater dispersion of the data. By analyzing such results together, in Figure 4 and Figure 5, it was possible to state that for a pressure of 2 MPa and speed of 2 m/s, the lubrication regime for this type of finishing is on the threshold between boundary and mixed regimes.

Polished samples displayed a typical friction coefficient of the hydrodynamic regime. In such regime, lubricating films are usually thick enough so as to not allow the contact between surfaces. This condition is often called optimal lubrication, as it warrants a low friction coefficient, and high wear resistance.

Figure 5. Influence of the metallic counterbody roughness on the friction coefficient.

Experimental results for friction as a function of time, for all four types of finishing, are shown in Figure 7. The friction coefficient tended to increase as test duration increased for turning, whereas for grinding and honing the friction coefficient decreased during the test. In the case of counterbodies submitted to grinding, the friction coefficient remained stable throughout the test.

For samples submitted to turning, it is reasonable to state that the friction coefficient increases as a function of time, as explained by Greenwood and Williamson^[19]. When the two surfaces come in contact during the sliding test, due to the deformation and/or cut of the polymeric material of the pins, the contact points will increase, thus increasing contact surface in comparison to the rougher surface. This results in greater shear force that will deform the material of the pin, whose hardness is lower, thus increasing the friction coefficient. Abrasion marks are detectable only on the surfaces of samples tested against discs submitted to turning, as shown on Figure 6.

Figure 6. Contact surface of the (a) polymeric sample and (b) metallic counterbody observed through stereomicroscope.

One hypothesis for the friction coefficient reduction, as seen for honing and grinding, is that in a lubricated environment, a continuous film of lubricant may not be fully formed on the friction surface during the “running-in” stage, so the friction coefficient was higher during that stage. After running-in, a more continuous layer of lubricant gradually formed on the friction surface, and the direct contact between the rugosities gradually diminished by the lubricating film^[20]. For the polished surfaces, the friction coefficient remained stable throughout the test, as they were submitted to hydrodynamic regime, in which the friction characteristics are derived purely from the shearing of the lubricating (film).

Figure 7. Results of all friction tests conducted for the four different finishings examined, as follows: (a) turning, (b) grinding, (c) honing and (d) polishing.

3.4. Influence of roughness on the wear rate

Figure 8 shows the effect of the four finishing options for the counterbody in relation to wear rate for the material studied. Specific wear rate varied approximately 4-fold, when finishings with lower R_a and higher R_a were compared. A different behavior was observed in dry wear conditions of the same material, as described by Friedrich et al. [10]. In that case, the average wear rate remained constant regardless of the roughness, which, to some extent, was also observed in lubricated environment, however, for each lubricating regime. The specific wear rate for dry conditions ($p v \approx 5 \text{ MPa.m/s}$) was 8 to 20 times greater than the wear in a lubricated environment ($p v \approx 4 \text{ MPa.m/s}$) under boundary regime. The mean wear rate generated by the counterbodies submitted to turning, grinding, and honing were very similar, while the polished samples displayed a markedly lower wear. This happens because under hydrodynamic lubrication regime, the lubricant film is thick enough to prevent the contact between the solid parts, thus significantly reducing wear rate between components.

Figure 8. Influence of the metallic counterbody roughness on the wear rate of the PEEK pin.

Figure 9 shows the wear rate as a function of the friction coefficient observed for different counterbody finishings. In this graph, the relationship between the friction coefficient and the specific wear rate for each finishing is clear. Although the wear increased with the increase of the friction coefficient, there does not seem to be a direct correlation with the roughness of the counterbody, but with the lubrication regime in which the system is operating.

Figure 9. Polymer wear rate *versus* friction coefficient for the different counterbody surface finishing. (a) hydrodynamic, (b) mixed and (c) boundary lubrication regimes.

In these tests, neither debris nor thin film were observed by optical stereomicroscope in any of the counterbodies, not even on the samples submitted to turning or grinding, which operated under boundary regime. However, both debris and films adhered to the surface of the counterbody were observed in tests conducted under dry conditions, depending on the roughness [2]. Lubricant flow, besides significantly reducing the heat caused by friction and contact temperature, also removed the debris from the contact region, thus reducing wear caused by abrasion.

4. Conclusions

The present work studied the tribological properties of PEEK combined 30% carbon fiber in an oil-lubricated environment for four different counterbody finishings. As a result we reached the following conclusions:

- i. The steady-state wear regime happened 120 minutes after the stabilization of the wear rate and the friction coefficient.
- ii. For the pressure range between 1 and 7 MPa, the friction coefficient for the boundary regime was 0.09 to 0.13, the mixed regime was between 0.04 and 0.09, and for the hydrodynamic regime it was below 0.04.
- iii. Tribological characteristics of PEEK were shown to be much more sensitive to the lubrication regime than to superficial roughness; however the lubrication regime was also defined by roughness.
- iv. The average wear rates generated with counterbodies submitted to turning, grinding, honing were very similar, whereas polished samples displayed a much lower wear, due to the fact that they were under hydrodynamic regime.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank Mr. Ricardo Elhke and Mr. Kida Kazuhiro from Victrex for kindly supplying the polymeric material, as well as the test benches, and for the invaluable technical discussions.

6. References

- [1] America Chemistry Council (2014). *Plastics and Polymer Composites Technology Roadmap for Automotive Markets*. Washington: America Chemistry Council.
- [2] Nunez, E. E. and Polycarpou, A. A. (2015). The effect of surface roughness on transfer of polymer films under unlubricated testing conditions. *Wear*, 326-327(15), 74-83. doi:10.1016/j.wear.2014.12.049
- [3] Gutiérrez, J. C., Rubio J. C. C., & Faria, E. (2014) Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas. *Polímeros*, 24(6), 711-719. doi:10.1590/0104-1428.1582
- [4] Greco, A. C., Erick, R., Ajayi, O., & Fenske, G. (2011) Effect of reinforcement morphology on high-speed sliding friction and wear of PEEK polymers. *Wear*, 271(9-10), 2222-2229. doi:10.1016/j.wear.2011.01.065
- [5] Altstaedt, V., Werner, P. & Sandler, J. (2003). Rheological, mechanical and tribological properties of carbon-nanofibre reinforced poly (ether ether ketone) composites. *Polímeros*, 13(4) 218-222. doi: 10.1590/S0104-14282003000400005

- [6] Zhang, G., & Schlarb, A. K. (2009). Correlation of the tribological behaviors with the mechanical properties of poly-ether-ether-ketone (PEEKs) with different molecular weights and their fiber filled composites," *Wear*, 266(1-2), 337-344. doi:10.1016/j.wear.2008.07.004
- [7] Elliott, D. M., Fisher J., & Clark, D. T. (1998). Effect of counterface surface roughness and its evolution on the wear and friction of PEEK and PEEK-bonded carbon fibre composites on stainless steel. *Wear*, 217(2), 288-296. doi:10.1016/S0043-1648(98)00148-3
- [8] Birkett, A., & Lancaster, J. K. (1985). Counterface effects on the wear of a composite dry-bearing liner. In *JSLE International Tribology Conference* (pp. 8-10). Tokyo: Elsevier
- [9] Stachowiak G. W., & Batchelor, A. W. (2005) *Engineering Tribology*. Oxford: Butterworth Heinemann.
- [10] Friedrich, K., Karger-Kocsis J., & Lu, Z. (1991). Effects of steel counterface roughness and temperature on the friction and wear of PEEK composites under dry sliding conditions. *Wear*, 148(2), 235-247. doi:10.1016/0043-1648(91)90287-5
- [11] Ramachandra S., & Ovaert, T. C. (1997). The effect of controlled surface topographical features on the unlubricated transfer and wear PEEK. *Wear*, 206(1-2), 94-99. doi:10.1016/S0043-1648(96)07354-1
- [12] Eiss, N. S., Wood, K. C., Herold, J. A., & Smyth, K. A. (1979). Model for the transfer of polymer to rough, hard surfaces. *Journal of Lubrication Technology*, 101(2), 212-218. doi:10.1115/1.3453326
- [13] Victrex Materials Properties Guide. (2014, November 20), Retrieved from <http://www.victrex.com>
- [14] ASTM G-99 04. Standard test method for wear testing with pin-on-disk apparatus metals test methods and analytical procedure, vol. 03.02 Section 3.
- [15] Hamrock, B. J., Schmid S. R., & Jacobson, B. O. (2004) *Fundamentals of fluid film lubrication*, 2nd ed., New York: Marcel Dekker.
- [16] Lu Z. P., & Friedrich, K. On sliding friction and wear of PEEK and its composites. *Wear*, 181-183(2), 624-631, 1995. doi: 10.1016/0043-1648(95)90178-7
- [17] Zhang, G., Rasheva Z., & Schlarb, A. K. (2010). Friction and wear variations of short carbon fiber (SCF)/PTFE/graphite (10 vol.%) filled PEEK: Effect of fiber orientation and nominal contact pressure. *Wear*, 268(7-8), 893-899. doi:10.1016/j.wear.2009.12.001
- [18] Bowden, F. P., & Tabor, D. (1950) *Friction and lubrication of solids*, Oxford: Clearendon Press.
- [19] Greenwood, J. A., & Williamson, J. B. P. (1966). Contact of nominally flat surfaces. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 295(1442), 300-319. doi: 10.1098/rspa.0242

[20] Zhang, Z. Z., Xue Q. J., & Shen W. C., (1997). Tribological properties of metal-plastic multilayer composites under oil lubricated conditions. *Wear*, 210(1-2), 195-203. doi:10.1016/S0043-1648(97)00040-9

[21] Hemais, C. A. (2003). Polímeros e a indústria automobilística. *Polímeros*, 13(2), 107-114. doi:10.1590/S0104-14282003000200008

ANEXO B – Artigo 2: Publicado na revista Polímeros,

Page 1 of 13

Polímeros

Polímeros - ISSN 1678-5169

Type of article: **Scientific-Technical** / Industrial Practices / Standards and Methods /
Marketing / Review Articles / Communications / Dissemination Articles

Tribology of natural Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) Under Transmission Oil Lubrication

Thiago Fontoura de Andrade, ^{1*}, Helio Wiebeck ² and Amilton Sinatora ³

1 Eaton Vehicle Group (Center of Excellence, 13275-656, Valinhos, São Paulo, Brazil)

2 Universidade de São Paulo (Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 05508-900, São Paulo, São Paulo, Brasil)

3 Universidade de São Paulo (Laboratório de Fenômenos de Superfície—LFS, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Mecânica, 05508-900, São Paulo, São Paulo, Brasil,

* thiagofandrade@eaton.com

Abstract

The tribology of natural PEEK under oil lubricated condition were studied for different finishes of the metallic counterbody. Two different finishing processes were chosen for this study: turning and polishing. The test system used was tri-pin on disc with pins made of PEEK and counterbody made of steel; they were immersed in ATF Dexron VI oil. Some test parameters were held constant, such as pressure of 2 MPa, velocity of 2 m/s, oil temperature at 85 °C, and time of 120 minutes. It was found that the wear rate generated by the turning was about seven times higher than the polishing. The coefficient of friction had a direct correlation with the lubrication regime and counterbody roughness level. The coefficient of friction on the hydrodynamic regime for polishing finish was on average more than 3 times lower and the coefficient of friction in the boundary regime for the finish turning.

Keywords: tribology, PEEK, roughness, wear, friction.

Tribologia do Poli-Eter-Eter-Cetona (PEEK) em Ambiente Lubrificado com Óleo de Transmissão

Resumo

O atrito e o desgaste do PEEK natural em ambiente lubrificado com óleo foram estudados para diferentes acabamentos da contrapeça metálica. Os dois acabamentos, comumente usados na indústria foram escolhidos: o torneamento e o polimento. O sistema de teste usado foi o tri-pino-disco, com o pino em PEEK e a contrapeça em aço, sendo totalmente imersos no óleo ATF Dexron VI. Alguns parâmetros de teste foram mantidos constantes como a pressão aparente de 2 MPa, a velocidade linear de deslizamento de 2 m/s, a temperatura do óleo em 85 °C e o tempo em 120 minutos. Constatou-se que a taxa de desgaste gerado pelo acabamento de torneamento foi cerca de sete vezes maior que o do polimento. O coeficiente de atrito tiveram uma correlação direta com o regime de lubrificação e com o nível de rugosidade da contrapeça, sendo que o coeficiente de atrito no regime hidrodinâmico para o acabamento de polimento foi em média mais de 3 vezes menor que o coeficiente de atrito no regime limítrofe para o acabamento de torneamento.

Palavras-chave: tribologia, PEEK, rugosidade, desgaste e atrito.

1. Introduction

Poly(ether-ether-ketone) (PEEK) is a semicrystalline polymer first appearing in the literature in the early 1980s [1]. It has a high melt and glass transition temperatures ($T_m = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_g = 143\text{ }^{\circ}\text{C}$), high mechanical properties, high chemical resistance and melt and machining processability [2]. Furthermore PEEK has been distinguished by its great tribological properties [3].

For many tribological applications PEEK offers advantages such as relatively low friction and low wear rate [4]. Many investigations of the friction and wear properties were made for the PEEK and their composites. Cirino et al. [5] reported their behavior to abrasive wear, Voss et al. [6] investigated the behavior of wear by sliding and abrasive at room temperature, and Friedrich et al. [7] examined the effect of roughness on friction and wear of PEEK.

Most of the tribological studies registered in the literature is related to friction and wear of PEEK was made solely on dry environment [7, 8, 9, 10, 11], but it is known that the interfacial environment in general considerably changes in the friction polymers.

Hanmin et. al. [8] pointed out the beneficial and harmful effects of water on the friction and wear performance of reinforced polymers. The water inhibits the formation of transfer film, and may penetrate and corrode the fiber-matrix interface. On the other hand, the effect of water to remove frictional heat and reduce the contact temperature was considerably pronounced, thus keeping the properties of the polymer as stiffness, fatigue life and strength of the contact surface. The second beneficial effect is to remove the debris of the frictional region, thereby reducing abrasive wear, and ultimately improving the carbon fiber polishing effect counterbody in order to reduce the surface roughness and wear.

However, the tribological behavior of PEEK under fuel lubrication condition or motor oil or transmission have been rarely reported. Recently, Zhang et. al. [9] studied the frictional and wear properties of pure PEEK and PEEK composites immersed in diesel fuel and motor oil under sliding against a steel counterbody. It has been shown that in mixed and boundary lubrication regimes the structure of the materials tested significantly affected the tribological performance. Addition of diesel reduced friction and wear of pure PEEK rate. In the case of PEEK composite containing carbon fiber, ceramic particles and solid lubricants, addition of 2 $\mu\text{L} / \text{h}$ diesel significantly increased friction and wear because the diesel inhibited the formation of high performance transfer film. However, an increase in diesel fuel flow gradually decreases friction and wear. In the case of engine oil test the Stribeck curve has been raised showing that with increasing sliding speed hydrodynamic action is increased, thereby lowering the coefficient of friction. Another effect noted in this condition was reducing or inhibiting the transferred film forming polymer on the counterbody.

Since there is a lack of studies to understand wear morphology and friction behavior of PEEK under oil lubrication, the objective of the present work was to evaluate friction and wear behavior of natural PEEK in a lubricated environment, and with different roughness of metallic parts.

2. Materials and Methods

The present study was conducted using Victrex 151G-type [10]. The pins were injected with a diameter of 5 mm, as per ASTM G99-04 [11], and at a temperature of approximately 380 °C. The friction surface was smoothly polished using a 0.5 µm sandpaper for 3 minutes in order to reduce remnant rough edges from injection molding, and correct friction surface planeness. The counterbody was manufactured with SAE 8620 steel, submitted to carburizing, quenching and tempering to a hardness range of 58-63 HRC. After heat treatment, the counterbody surface finish was achieved from two different processes: turning and polishing.

2.1. Friction Test

Polymer friction and wear behavior were analyzed using a three-pin on metallic disc tribometer sliding unidirectionally. The three-point contact was used to give greater stability for the rotation speed and strength used in the test. Tribological results obtained on tri-pin on disk test machines are generally different from those obtained from single-pin test machines. Single-pin tests tend to display stick-slip and preferential wear of pin edges. Three-pin on disc systems are particularly more suitable for the study of roughness on wear as they maintain the contact surface fairly constant after the initial running-in [12].

The test was conducted in a lubricated environment with all the pins completely immersed in ATF Dextron VI oil and at a temperature of 85±5 °C inside the test chamber. For each test, three new pins were placed onto the cylindrical device. The pins were positioned 120° apart from each other and moved on the same track. Normal force was applied via a piezo-actuator on a servo-controlled mechanism. Thus, the capacitive sensor enabled normal force to be continuously monitored and compared with the nominal force of approximately 118 N (equivalent to an apparent contact pressure of 2 MPa), so that any variation could be immediately corrected. Rotational speed was 125 rad/s, which corresponds to a linear speed of 2 m/s, also kept constant throughout the test. Test duration was defined after evaluation of wear over different sliding periods, until wear rate remained constant; this resulted in the adoption of a 120-minute period. Each test was repeated at least three times.

2.2. Assessment of Wear

Specific wear rate (W_s) expressed by Equation 1, was calculated through material mass loss (Δm) obtained from the difference in pin mass before and after the test, divided by the load (F), sliding distance (L) and material density (ρ).

$$W_s = \frac{\Delta m}{FL\rho} \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right) \quad (1)$$

2.3. Roughness Measurements

Roughness measurements were conducted through white-light interferometry (Zygo Nexview). Typical topography for each of the finishing studied is shown on Figure 1 and the average linear roughness

parameters are shown on Table 1, these parameters were obtained perpendicular to the sliding direction. Four measurements were obtained for each sample, 90° apart.

Table 1. Values for superficial roughness for each steel counterbody finishing: roughness average (Ra), root mean square (RMS), and total roughness (Rz).

Finishing Process	Ra (μm)	RMS (μm)	Rz (μm)
Turning	1.264 ± 0.010	1.477 ± 0.013	6.340 ± 0.149
Polishing	0.048 ± 0.003	0.063 ± 0.004	0.575 ± 0.096

Figure 1. Typical measurements for superficial roughness of discs on the three test repetitions; (a) turning and (b) polishing.

2.4. Microscopic characterization of the wear properties

Scanning electron microscopy (SEM) examination of the friction surfaces was carried out after gold sputtering in a FEI Inspect F50 microscope. Energy dispersive X-ray analysis (EDX) was also applied during the SEM investigations in order to reveal whether particles were embedded in the friction surfaces.

3. Results and Discussion

3.1. Friction surface characterization before test

The natural PEEK pins were prepared by mechanical polishing and had their surfaces characterized as shown in Figure 2-Figure 4. Figure 2 shows the visual appearance of the pin friction surface with 50x increase after test preparation. Figure 3 and Figure 4 show the friction surface by scanning electron microscope analysis. The injection molded was polished in order to remove edges, but this process generated some abrasion marks due to contaminants from the polishing system. Contaminants were identified by EDX as potassium chloride as shown in Figure 5.

Figure 2. Friction surface of the natural PEEK pin before testing.

Figure 3. Appearance of natural PEEK sample before the test. Abrasion wear marks across the friction surface of the pin.

Figure 4. Contaminants from polishing system circled in red.

ANEXO C – Artigo 3: Publicado no 13º Congresso Brasileiro de Polímeros

EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRA DE CARBONO NO ATRITO E DESGASTE DO PEEK EM AMBIENTE LUBRIFICADO COM ÓLEO

Thiago F. Andrade^{1*}(D), Hélio Wiebeck² e Amilton Sinatora²

1 - Eaton Corp., Valinhos – SP, thiagofandrade@eaton.com

2 - Universidade de São Paulo – USP, Escola Politécnica, São Paulo – SP

Resumo: Neste trabalho foi estudado o efeito da quantidade de fibra de carbono nas propriedades de atrito e desgaste do compósito de matriz de poli-éter-éter-cetona (PEEK). O sistema de teste usado foi o tri-pino-disco, com o pino em PEEK e a contrapeça em aço com acabamento de torneamento, sendo totalmente imersos em óleo ATF. Alguns parâmetros de teste foram mantidos constantes como a pressão aparente de 2 MPa, a velocidade linear de deslizamento de 2 m/s, a temperatura do óleo em 85°C e o tempo em 120 minutos. A taxa de desgaste específica foi reduzida pela adição de fibra de carbono até 20% em massa, para quantidades acima disso não houve mudança significativa. O coeficiente de atrito para todos os materiais testados foi semelhante e constatou-se que este foi ditado principalmente pelas características do óleo.

Palavras-chave: Tribologia, PEEK, Fibra de Carbono, Desgaste e Atrito

Effect of Carbon Fiber Content on Friction and Wear of PEEK Under Oil Lubrication

Abstract: In this work the effect of carbon fiber content on wear and friction properties was studied for Poly-ether-ether-ketone composite. The test system used was three-pin-disc with pins made of PEEK and counterpart made of steel with turning finishing, they were fully immersed in ATF oil. Some test parameters were held constant as the apparent pressure of 2 MPa, the linear velocity of 2 m/s, the oil temperature at 85 °C and the time 120 minutes. The specific wear rate was reduced by adding carbon fiber to 20% in weight, for quantities above that there was no significant change. The coefficient of friction for all tested materials was similar and it was dictated primarily by the characteristics of oil.

Keywords: Tribology, PEEK, Carbon Fiber, Wear and Friction.

Introdução

Os polímeros raramente são usados em aplicações tribológicas na sua forma natural, uma vez que o desgaste é fortemente influenciado pelos seus aditivos. Melhorias na tribologia do polímero podem ser feita pela adição de agentes lubrificantes e de reforço.

Para obter um compósito de alto desempenho, são necessários reforços de fibras como as fibras de carbono, que são mecanicamente resistentes e tem boa condutividade térmica no sentido da fibra [1]. As fibras de carbono também vêm sendo muito usadas como reforço em aplicações tribológicas, porque elas suportam a maior parte das cargas no compósito polimérico, aumentando a resistência da matriz e atingindo um baixo coeficiente de atrito com excelente resistência ao desgaste [2].

Friedrich et. al. [3] estudou o efeito da adição de diferentes fibras no desgaste a seco do PEEK. Notou-se pouca melhoria na taxa de desgaste com a adição de fibra curta de vidro em compósitos de PEEK comparado com o PEEK natural. Considerando uma mesma fração volumétrica de fibra curta de carbono no PEEK, a taxa de desgaste específica foi cinco vezes menor do que aquele para o sistema reforçado com fibra de vidro. Isso mostra que a fibra de carbono não somente tem a função de reforço mecânico, mas também de aumento de resistência ao desgaste.

A presença de fibras de carbono na superfície de atrito aparentemente reduz o coeficiente de atrito em deslizamento a seco quando comparado com PEEK natural. Além disso, o aumento da rigidez

provocado pela adição da fibra de carbono diminui a energia de dissipação por meio da redução do volume de material sendo deformado durante o deslizamento, reduzindo assim a força de atrito [4]. Muitos dos estudos de atrito por deslizamento feitos com esses materiais ocorreram em ambiente a seco, estudos em ambiente lubrificado com óleo são necessários, pois muitas aplicações industriais têm influência destes lubrificantes [5-9]. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de atrito e desgaste do PEEK contendo de 0% a 40% de fibras de carbono em ambiente lubrificado com o óleo ATF Dextron VI, comumente usado em transmissões mecânicas de automóveis.

Procedimento Experimental

A investigação neste estudo foi feita usando o material matriz PEEK do fabricante Victrex e variando a quantidade de fibra curta de carbono de 0% a 40% em massa. Os pinos foram injetados com 8,6 mm de diâmetro conforme ASTM G99-04 [10] e a uma temperatura de aproximadamente 380°C. A superfície de atrito teve um polimento para aparar as arestas deixadas na injeção e acertar a planicidade da superfície de atrito. A contrapeça foi fabricada com aço SAE 8620 cementado, temperado e revenido para uma faixa de dureza de 58-63 HRC com acabamento superficial de torneamento feito após tratamento térmico.

O comportamento de atrito e desgaste do polímero foi analisado usando um tribômetro com configuração de pinos tri-apoiados contra um disco metálico em deslizamento unidirecional. O teste foi feito em ambiente lubrificado com os pinos totalmente imersos em óleo ATF e mantidos a uma temperatura de 85 °C dentro da câmara de teste. Em cada teste, três pinos novos foram colocados em um dispositivo fixador cilíndrico. A disposição dos pinos foi feita de forma que os três pinos ficaram a 120° de distância um do outro e percorreram a mesma trilha. A força normal foi aplicada via um piezo-atuador dentro de um mecanismo servo controlado. Desta forma, o sensor capacitivo permitiu que a força normal fosse monitorada continuamente e comparada com a força nominal de aproximadamente 118 N (equivalente a uma pressão de contato aparente de 2 MPa), assim qualquer variação pôde ser imediatamente corrigida. A velocidade rotacional foi de 125 rad/s, correspondente a uma velocidade linear de 2 m/s, também mantida constante durante o teste. O tempo de teste foi definido após avaliar o desgaste em diferentes períodos de deslizamento até que a taxa de desgaste permaneceu constante, sendo adotado 120 minutos. É conhecido que a variabilidade nos resultados é inerente aos testes de atrito pino-disco, desta forma cada teste foi repetido pelo menos três vezes.

A taxa de desgaste específica (W_s), representada na Eq. 1, foi calculada pela perda de massa de material (Δm) medida pela diferença de massa do pino antes e depois do teste, dividido pela carga aplicada (F), distância de deslizamento (L) e densidade do material (ρ).

$$W_s = \frac{\Delta m}{FL\rho} \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right) \quad (1)$$

As medidas de rugosidade superficial foram feitas através de interferômetro de luz branca (Zygo Nexview). A topografia típica do acabamento de torneamento está mostrada na Figura 1 e os parâmetros de rugosidade linear médios estão descritos na Tabela 1. Foram feitas quatro medições por amostra espaçadas em 90° umas das outras.

Tabela 1. Valores encontrados de rugosidade superficial para o acabamento de torneamento da contrapeça em aço: rugosidade média (R_a), rugosidade quadrática média (RMS) e rugosidade total (R_z).

Processo de acabamento	R_a (μm)	RMS (μm)	R_z (μm)
Torneamento	$1,264 \pm 0,010$	$1,477 \pm 0,013$	$6,340 \pm 0,149$

Figura 1. Medições da rugosidade superficial típica do acabamento de torneamento dos discos testados nas três repetições dos testes.

Resultados e Discussão

O primeiro fator considerado foi a definição do tempo de teste, de modo a garantir que o sistema estivesse em regime permanente de desgaste. Mantidas as condições de carga, velocidade, acabamento superficial, lubrificação e temperatura, o teste mostrou que a partir de 120 minutos a taxa de desgaste específica permaneceu estável para as duas amostras testadas, conforme mostrado na Figura 2a. Somado a isso, os coeficientes de atrito médio de $N=1$ e $N=2$ não apresentaram variações relevantes no decorrer do teste (Figura 2b), caracterizando assim o regime permanente de desgaste.

Figura 2. (a) Variação da taxa de desgaste em função do tempo para a pressão de contato de 2 MPa, velocidade de 2 m/s, acabamento de torneamento, lubrificado em óleo ATF e temperatura de 85 °C. $N=1$ e $N=2$ identificam as duas repetições feitas. (b) Variação do coeficiente de atrito para os períodos de teste de 0-30 minutos (a), 30-60 minutos (b), 60-120 minutos (c) e 120-180 minutos (d).

A Figura 3a mostra claramente o quanto a adição de fibra de carbono incorporada ao PEEK pode melhorar a resistência ao desgaste em ambiente lubrificado a 85 °C. A taxa de desgaste foi reduzida mais que 4 vezes com a adição de 20% de fibra de carbono. Contudo para quantidades maiores que 20% não se notou melhoria na resistência ao desgaste. Comprovando-se desta forma que, assim como constatado em ambiente a seco por Lu et. al. [8], 20% é a melhor relação custo benefício quando somente analisada as características tribológicas do PEEK com fibra de carbono.

A Figura 3b mostra os valores do coeficiente de atrito em função da quantidade de fibra de carbono na condição estudada. Nenhuma tendência de mudança no atrito foi vista com a adição da fibra de carbono. Diversos autores [5-9] investigaram o PEEK e seus compósitos em deslizamento a seco, onde o coeficiente de atrito variou entre 0,3 a 0,5. As amostras para as diversas quantidades de fibra de carbono usadas no presente experimento ficaram dentro da faixa de coeficiente de 0,13 a 0,11. Um dos fatores determinantes para o coeficiente de atrito em ambiente lubrificado no regime

limitrofe ser menor que o atrito a seco, foi que o óleo ATF possui aditivos para lubrificação limitrofe, não identificados pelo fornecedor. Os pioneiros no estudo desse tipo de aditivo foram Bowden and Tabor [11]. Eles observaram por exemplo que, com a adição de ácido esteárico em uma superfície de atrito de aço inoxidável em deslizamento não lubrificado, se reduziu o coeficiente de atrito de em torno de 0,30 para 0,10 na condição estudada. Desde então, diversos outros aditivos, tanto de origem orgânica quanto inorgânica, foram estudados. Estes aditivos formam um filme de dimensão molecular que pode ser adsorvido quimicamente ou fisicamente na superfície metálica, evitando assim o contato direto entre as peças [12].

Figura 3. (a) Taxa de desgaste específica em função da quantidade de fibra de carbono em ambiente lubrificado a 85 °C. (b) Variação do coeficiente de atrito com a quantidade em massa de fibra de carbono na matriz polimérica em PEEK em ambiente lubrificado a 85 °C.

Foram vistas marcas de abrasão na superfície de atrito das amostras testadas contra discos torneados, como mostrado na Figura 4.

Figura 4. Superfícies de atrito da amostra polimérica (a) e contrapeça metálica (b) observadas através de um estereomicroscópio. Foi possível identificar o mecanismo de abrasão da contrapeça metálica no pino em PEEK.

Conclusões

Neste trabalho foi estudado o efeito da quantidade de 0% a 40% em massa de fibra de carbono nas propriedades de atrito e desgaste do compósito de matriz em PEEK. As conclusões sob a perspectiva tribológica segue abaixo:

- O regime permanente de desgaste ocorreu a partir de 120 minutos onde a taxa de desgaste específica não se alterou significativamente para tempos maiores de teste
- O desempenho ao desgaste se mostrou significativamente dependente da quantidade de fibra de carbono. A adição de 20% reduz expressivamente a taxa de desgaste em relação ao material sem fibras. Para maiores frações a perda de massa não varia.
- O coeficiente de atrito foi similar na faixa de 0,11 a 0,13 para todos os materiais testados o que demonstra prevalência do efeito do lubrificante sobre a adição de fibras nos valores dessa resposta do sistema tribológico.

Agradecimentos

Thiago F. de Andrade agradece aos Srs Ricardo Elhke e Kida Kazuhiro da empresa Victrex pelo material polimérico fornecido e bancadas de teste de atrito disponibilizadas, além das valiosas discussões técnicas.

Referências Bibliográficas

- [1] K. Tanaka e S. Kawakami, "Effect of various fillers on the friction and wear on the PTFE-based composites," *Wear*, vol. 79, pp. 21-34, 1982.
- [2] L. A. Gyurova e A. K. Schlarb, "State-of-art: on the action of various reinforcing fillers and additives for improving the sliding friction and wear performance of polymers composites. Part 1: short fibers, internal lubricants, particulate fillers," *Journal of Plastics Technology*, vol. 4, n. 6, pp. 1-31, 2008.
- [3] K. Friedrich, J. Karger-Kocsis e Z. Lou, "Effects of steel counterface roughness and temperature on the friction and wear of PEEK composites under dry sliding conditions," *Wear*, pp. 235-247, 1991.
- [4] A. C. Greco, R. Erick, O. Ajayi e G. Fenske, "Effect of reinforcement morphology on high-speed sliding friction and wear of PEEK polymers," *Wear*, pp. 2222-2229, 2011.
- [5] A. G. 9. 04, *Standard test method for wear testing with pin-on-disk apparatus metals test methods and analytical procedure*, vol. 03.02 Section 3.
- [6] Z. P. Lu e K. Friedrich, "On sliding friction and wear of PEEK and its composites," *Wear*, Vols. 1 de 2181-183, pp. 624-631, 1995.
- [7] G. Zhang e A. K. Schlarb, "Correlation of the tribological behaviors with the mechanical properties of poly-ether-ether-ketone (PEEKs) with different molecular weights and their fiber filled composites," *Wear*, vol. 266, pp. 337-344, 2009.
- [8] D. M. Elliott, J. Fisher e D. T. Clark, "Effect of counterface surface roughness and its evolution on the wear and friction of PEEK and PEEK-bonded carbon fibre composites on stainless steel," *Wear*, pp. 288-296, 1998.
- [9] S. Ramachandra e T. C. Ovaert, "The effect of controlled surface topographical features on the unlubricated transfer and wear PEEK," *Wear*, pp. 94-99, 1997.
- [10] G. Zhang, Z. Rasheva e A. K. Schlarb, "Friction and wear variations of short carbon fiber (SCF)/PTFE/graphite (10 vol.%) filled PEEK: Effect of fiber orientation and nominal contact pressure," *Wear*, vol. 268, pp. 893-899, 2010.
- [11] F. P. Bowden e D. Tabor, *Friction and lubrication of solids*, Oxford: Clearendon Press, 1950.
- [12] B. J. Hamrock, S. R. Schmid e B. O. Jacobson, *Fundamentals of fluid film lubrication*, 2nd ed., New York: Marcel Dekker, 2004.

ANEXO D – Artigo 4: Publicado no 13º Congresso Brasileiro de Polímeros

TRIBOLOGIA DO PEEK NATURAL EM AMBIENTE LUBRIFICADO COM ÓLEO

Thiago F. Andrade^{1,2}(D), Hélio Wiebeck² e Amilton Sinatorá²

1 - Eaton Corp., Valinhos – SP, thiagofandrade@eaton.com

2 - Universidade de São Paulo – USP, Escola Politécnica, São Paulo – SP

Resumo:

As características tribológicas em ambiente lubrificado com óleo do poli-éter-éter-cetona (PEEK) natural foram estudadas para diferentes acabamentos da contrapeça. Os quatro acabamentos escolhidos, comumente usados na indústria automobilística, foram o torneamento, a retificação, o brunimento e o polimento. O sistema de teste usado foi o tri-pino-disco, com o pino em PEEK e a contrapeça em aço, sendo totalmente imersos no óleo ATF. Alguns parâmetros de teste foram mantidos constantes como a pressão aparente de 2 MPa, a velocidade linear de deslizamento de 2 m/s, a temperatura do óleo em 85°C e o tempo em 120 minutos. Constatou-se que a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito tiveram influência dos tipos de acabamento testados. O coeficiente de atrito aumentou mais que três vezes com o aumento da rugosidade, e a taxa de desgaste específica ficou em média sete vezes maior para o acabamento de torneamento comparado ao polimento.

Palavras-chave: Tribologia, PEEK, rugosidade, desgaste e atrito

Effect of Lubricant Regime on Friction and Wear of PEEK Under Oil Lubrication

Abstract:

The tribological properties of the natural poly-ether-ether-ketone (PEEK) were studied in with oil lubricated environment for different surface finishing. Four different finishing processes commonly used in the automotive industry were chosen for this study: turning, grinding, honing and polishing. The test system used was three-pin-disc with pins made of PEEK and counterpart made of steel, they were fully immersed in ATF oil. Some test parameters were held constant as the apparent pressure of 2 MPa, the linear velocity of 2 m/s, the oil temperature at 85 °C and the time 120 minutes. It was found that wear rate and friction coefficient had influence of types of finishing. The friction coefficient has increased more than three times by increasing the roughness and the specific wear rate was seven times higher on average for the turning compared to polishing finishing.

Keywords: Tribology, PEEK, roughness, wear and friction.

Introdução

A indústria da mobilidade tem se esforçado no estudo para substituir materiais metálicos por materiais poliméricos em aplicações no trem de força, principalmente no motor e na transmissão [1-3]. As condições de torque, temperatura e atrito dos componentes desses sistemas tornam inviável o uso da grande maioria dos polímeros, porém existem algumas alternativas que podem ser estudadas e entre elas está o poli-éter-éter-cetona (PEEK).

A combinação entre resistência mecânica e ao desgaste é uma característica do PEEK que pode permitir a sua aplicação em componentes mecânicos como engrenagens, rolamentos, arruelas de encosto, buchas, vedadores, garfos, elementos de engate, entre outros [4-6]. Deste modo, é importante saber qual é o comportamento tribológico deste material quando em contato com peças metálicas em ambiente lubrificado.

Inicialmente acreditava-se que quanto menor fosse a rugosidade menor seria o desgaste por abrasão em polímeros [7], porém, pesquisas mais recentes têm demonstrado que para certos polímeros existe

uma rugosidade ótima, mostrando assim um efeito complexo da rugosidade da contra peça no desgaste dos polímeros.

Experimentos feitos com Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) à seco mostram que as taxas de desgaste quando atritadas contra peças metálicas com superfícies extremamente lisas são comparáveis com as taxas de desgaste quando atritadas com superfícies relativamente rugosas. Acredita-se que a razão para isso é que, devido aos reduzidos número e altura das asperezas da superfície mais lisa, há formação de um filme fino transferido irregularmente na contra peça e pode funcionar como debris e acelerar o desgaste por abrasão. Já a partir de um certo nível de rugosidade, os debris poliméricos retirados ficam aderidos nos vales das asperezas, reduzindo assim a taxa de desgaste [8].

Friedrich et. al. [9] estudou a influência da direção e dos parâmetros de rugosidade no desgaste a seco. Foi constatado também que, quando a rugosidade está perpendicular ao deslizamento, o PEEK natural não muda sua característica de desgaste com o aumento da rugosidade R_a , porém, quando a rugosidade está paralela o PEEK sem aditivos há um aumento considerável na taxa de desgaste.

O efeito da topografia superficial controlada da contra peça metálica na transferência e desgaste não lubrificado do PEEK também foi estudado por Ramachandra et. al. [10]. Nessa investigação, foram fabricados corpos de prova com canais longitudinais, transversais e angulados e nenhuma correlação entre o ângulo do canal, o desgaste e o coeficiente de atrito foi vista.

Um modelo bem aceito para desgaste de polímeros contra superfícies muito rugosas é o de abrasão simples, onde a aspereza metálica penetra no polímero em uma certa profundidade. A taxa de desgaste seria determinada pela profundidade de penetração da aspereza, pelo ângulo de cisalhamento e pela distância de deslizamento. Contudo, a taxa de desgaste muda com o tempo porque as asperezas são cobertas pelo polímero desgastado [11].

A grande parte dos estudos de atrito por deslizamento feitos com esse material ocorreram em ambiente sem lubrificante, estudos em ambiente lubrificado com óleo são necessários. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de atrito e desgaste do PEEK natural em ambiente lubrificado para diferentes tipos de acabamento superficial da contra peça metálica.

Procedimento Experimental

Neste estudo foi investigado o atrito e o desgaste do material PEEK natural tipo Victrex 151G [12]. Os pinos foram injetados com 8,6 mm de diâmetro conforme ASTM G99-04 [13] e a uma temperatura de aproximadamente 380°C. A superfície de atrito teve um polimento para aparar as arestas deixadas na injeção e acertar a planicidade da superfície de atrito. A contra peça foi fabricada com aço SAE 8620 cementado, temperado e revenido para uma faixa de dureza de 58-63 HRC. O acabamento superficial da contra peça foi obtido após tratamento térmico a partir de quatro processos diferentes: torneamento, retífica, brunimento e polimento.

Teste de atrito

O comportamento de atrito e desgaste do polímero foi analisado usando um tribômetro com configuração de pinos tri-apoiados contra um disco metálico em deslizamento unidirecional. O contato de três pontos foi usado para dar maior estabilidade na velocidade de rotação e força usada no teste. Resultados tribológicos obtidos de bancadas de desgaste na configuração tri-pino no disco são geralmente diferentes daqueles que vem das bancadas de pino simples. Os testes em pino simples têm uma tendência de ter o fenômeno “stick-slip” e desgaste preferencial das bordas do pino. O sistema tri-pino no disco é particularmente mais adequado para estudar o efeito da rugosidade no desgaste porque mantém a área de contato razoavelmente constante após o período inicial em “running-in” [14].

O teste foi feito em ambiente lubrificado com os pinos totalmente imersos em óleo ATF (*Automatic Transmission Fluid*) e mantidos a uma temperatura de 85 °C dentro da câmara de teste. Em cada teste, três pinos novos foram colocados em um dispositivo fixador cilíndrico. A disposição dos pinos foi feita de forma que os três pinos ficaram a 120° de distância um do outro e percorreram a

mesma trilha. A força normal foi aplicada via um piezo-atuador dentro de um mecanismo servo controlado. Desta forma, o sensor capacitivo permitiu que a força normal fosse monitorada continuamente e comparada com a força nominal de aproximadamente 118 N (equivalente a uma pressão de contato aparente de 2 MPa), assim qualquer variação pode ser imediatamente corrigida. A velocidade rotacional foi de 125 rad/s, correspondente a uma velocidade linear de 2 m/s, também mantida constante durante o teste. O tempo de teste foi definido após avaliar o desgaste em diferentes períodos de deslizamento até que a taxa de desgaste permaneceu constante, sendo adotado 120 minutos. É conhecido que a variabilidade nos resultados é inerente aos testes de atrito pino-disco, desta forma cada teste foi repetido pelo menos três vezes.

Calculo de desgaste

A taxa de desgaste específica (W_s) representada na Equação 1, foi calculada pela perda de massa de material (Δm) medida pela diferença de massa do pino antes e depois do teste, dividido pela carga aplicada (F), distância de deslizamento (L) e densidade do material (ρ).

$$W_s = \frac{\Delta m}{FL\rho} \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \right) \quad (1)$$

Medida de rugosidade

As medidas de rugosidade superficial foram feitas através de interferômetro de luz branca (Zygo Nexview). A topografia típica para cada um dos acabamentos estudados está mostrada na Figura 1 e os parâmetros de rugosidade linear médios estão descritos na Tabela 1. Foram feitas quatro medições por amostra espaçadas em 90° umas das outras.

Tabela 1. Valores encontrados de rugosidade superficial para cada acabamento da contrapeça em aço: rugosidade média (R_a), rugosidade quadrática média (RMS) e rugosidade total (R_z).

Processo de acabamento	R_a (μm)	RMS (μm)	R_z (μm)
Torneamento	$1,264 \pm 0,010$	$1,477 \pm 0,013$	$6,340 \pm 0,149$
Retífica	$0,825 \pm 0,082$	$1,022 \pm 0,126$	$4,622 \pm 1,758$
Brunimento	$0,277 \pm 0,064$	$0,357 \pm 0,082$	$2,236 \pm 0,499$
Polimento	$0,048 \pm 0,003$	$0,063 \pm 0,004$	$0,575 \pm 0,096$

Resultados e Discussão

A Figura 2a ilustra a relação entre o coeficiente de atrito e a rugosidade do disco metálico. O acabamento superficial mostrou influenciar os coeficiente de atrito nas condições testadas. Sendo que para os acabamentos de torneamento, retífica, brunimento e polimento o coeficiente de atrito ficou na média de 0,121, 0,051, 0,042 e 0,034 respectivamente. De um modo geral, é possível afirmar que há um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da rugosidade, porém a força de atrito medida para o acabamento de torneamento foi mais que o dobro da dos demais acabamentos.

Diversos autores [6, 10, 14-16] investigaram o PEEK e seus compósitos em deslizamento a seco, onde o coeficiente de atrito variou entre 0,3 a 0,5. As amostras torneadas no presente experimento tiveram o coeficiente de atrito entre 0,11 e 0,13. Um fator determinante para o coeficiente de atrito em ambiente lubrificado ser menor que o atrito a seco, foi que o óleo ATF possui aditivos para lubrificação limitrofe, que tiveram a eficiência inicialmente estudada por Bowden and Tabor [17]. Desde então, diversos outros tipos aditivos, tanto de origem orgânica quanto inorgânica, foram estudados. Estes aditivos formam um filme de dimensão molecular que pode ser adsorvido química ou fisicamente na superfície metálica, evitando assim o contato direto entre as peças [18].

A Figura 2b mostra o efeito das quatro opções de acabamento da contrapeça na taxa de desgaste para o material estudado. A taxa de desgaste específica variou em torno de 7 vezes, comparando o acabamento de menor com o de maior R_a . A taxa média de desgaste gerada a partir das contrapeças torneadas, retificadas foram muito parecidas, enquanto as amostras brunidas e polidas tiveram um desgaste marcadamente menor. Isto é uma evidência que os sistemas operaram em regimes de lubrificação diferentes para as mesmas condições de teste, porém seria necessária a comprovação através da curva de Stribeck, que não foi abordada neste trabalho.

Figura 1. Medições da rugosidade superficial típica dos discos testados nas três repetições dos testes; (a) torneamento; (b) retífica; (c) brunimento e (d) polimento.

Figura 2. (a) Variação do coeficiente de atrito e (b) taxa de desgaste específica em função do acabamento da contrapeça em ambiente lubrificado em óleo ATF a 85 °C.

Conclusões

Neste trabalho foi estudado o efeito do acabamento da contrapeça metálica nas propriedades de atrito e desgaste do PEEK natural. As conclusões sob a perspectiva tribológica segue abaixo:

- O coeficiente de atrito aumentou com o aumento da rugosidade, contudo o acabamento de torneamento teve um coeficiente de atrito marcadamente maior, mais que duas vezes comparado aos outros acabamentos.
- O desempenho ao desgaste também se mostrou diferente para os tipos acabamento testados. Dois comportamentos distintos foram vistos, sendo que os acabamentos de torneamento e retífica apresentaram uma taxa de desgaste específica em média de sete vezes maior que o brunimento e o polimento.

Agradecimentos

Thiago F. de Andrade agradece aos Srs Ricardo Elhke e Kida Kazuhiro da empresa Victrex pelo material polimérico fornecido e bancadas de teste de atrito disponibilizadas, além das valiosas discussões técnicas.

Referências Bibliográficas

- [1] America Chemistry Council, "Plastics and Polymer Composites Technology Roadmap for Automotive Markets," 2014.
- [2] E. E. Nunez e A. A. Polycarpou, "The effect of surface roughness on transfer of polymer films under unlubricated testing conditions," *Wear*, pp. 74-83, 2015.
- [3] J. C. Gutiérrez, J. C. C. Rubio e E. Faria, "Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas," *Polímeros*, pp. 711-719, 2014.
- [4] A. C. Greco, R. Erick, O. Ajayi e G. Fenske, "Effect of reinforcement morphology on high-speed sliding friction and wear of PEEK polymers," *Wear*, pp. 2222-2229, 2011.
- [5] V. Altstaedt, P. Werner e J. Sandler, "Rheological, mechanical and tribological properties of carbon-nanofibre reinforced poly (ether ether ketone) composites," *Polímeros*, pp. 218-222, 2003.
- [6] G. Zhang e A. K. Schlarb, "Correlation of the tribological behaviors with the mechanical properties of poly-ether-ether-ketone (PEEKs) with different molecular weights and their fiber filled composites," *Wear*, vol. 266, pp. 337-344, 2009.
- [7] A. Birkett e J. K. Lancaster, "Counterface effects on the wear of a composite dry-bearing liner," em *JSLE International Tribology*, Tokyo, 1985.
- [8] G. W. Stachowiak e A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*, Butterworth Heinemann, 2005.
- [9] K. Friedrich, J. Karger-Kocsis e Z. Lu, "Effects of steel counterface roughness and temperature on the friction and wear of PEEK composites under dry sliding conditions," *Wear*, pp. 235-247, 1991.
- [10] S. Ramachandra e T. C. Ovaert, "The effect of controlled surface topographical features on the unlubricated transfer and wear PEEK," *Wear*, pp. 94-99, 1997.
- [11] N. S. Eiss, K. C. Wood, J. A. Herold e K. A. Smyth, "Model for the transfer of polymer to rough, hard surfaces," *Journal of Lubrication Technology*, vol. 101, pp. 212-219, 1979.
- [12] Victrex, "Materials Properties Guide," 2014. [Online]. Available: www.victrex.com. [Acesso em 20 November 2014].
- [13] A. G.-9. 04, *Standard test method for wear testing with pin-on-disk apparatus metals test methods and analytical procedure*, vol. 03.02 Section 3.
- [14] D. M. Elliott, J. Fisher e D. T. Clark, "Effect of counterface surface roughness and its evolution on the wear and friction of PEEK and PEEK-bonded carbon fibre composites on stainless steel," *Wear*, pp. 288-296, 1998.
- [15] Z. P. Lu e K. Friedrich, "On sliding friction and wear of PEEK and its composites," *Wear*, Vols. %1 de %2181-183, pp. 624-631, 1995.
- [16] G. Zhang, Z. Rasheva e A. K. Schlarb, "Friction and wear variations of short carbon fiber (SCF)/PTFE/graphite (10 vol.%) filled PEEK: Effect of fiber orientation and nominal contact pressure," *Wear*, vol. 268, pp. 893-899, 2010.
- [17] F. P. Bowden e D. Tabor, *Friction and lubrication of solids*, Oxford: Clearendon Press, 1950.
- [18] B. J. Hamrock, S. R. Schmid e B. O. Jacobson, *Fundamentals of fluid film lubrication*, 2nd ed., New York: Marcel Dekker, 2004.

ANEXO E – Currículo profissional

THIAGO FONTOURA DE ANDRADE

Brazilian

Phone +55 19 3929-7907 / Mobile: +55 19 8119-0002

e-mail: thiagofandrade@yahoo.com.br

EDUCATIONAL BACKGROUND

- São Paulo University São Paulo, SP, Brazil
Doctor of Science in Materials Engineering (due to 2016)
Theme related tribology of high performance polymers for Automotive Industry
- São Paulo University São Paulo, SP, Brazil
Master of Science in Materials Engineering (2006)
Theme related to stainless steel for Chemical Industry
- Ponta Grossa State University Ponta Grossa, PR, Brazil
Bachelor degree in Materials Engineering (2004)

MAIN QUALIFICATIONS

- Engineer with 10+ years of solid professional experience in product development, quality and manufacturing;
- Strong knowledge on materials science;
- Experience on quality assessments of transmission components suppliers;
- Strong knowledge on failure analysis with more than 800 reports issued;
- Experience with customer relationship on technical discussions (Volvo, Mercedes, Ford, GM, VW/MAN);
- Experience with Project Management Methodology;
- Solid knowledge of Six Sigma tools (black belt) and PROLaunch;

PROFFESIONAL BACKGROUND

- **EATON – Vehicle Group** **Valinhos, SP** **2006 – present**
Lead Engineer at Center of Excellence in Materials Engineering (2009 – present)
Responsibilities: Recommend, develop, and/or implement new materials and/or processing technology; Create and update engineering standards and specifications; Failure analysis (warranty analysis); Technical support to Supply Chain Management, Sales, Manufacturing & Advanced Mfg. Engineering and Quality & Operational Excellence.

Position Key Marks: Inventor of plastic synchronizer and responsible for its launching; Coordinator of Maturity Model for global Materials CoE; Materials and Heat Treatment definition of the FSO 21/2505 & 2506 (GMI 700 program) and FSO 4505; International experience at Eaton (3 months in USA), Black Belt project (around US\$1,000K of cost avoidance), Special Assignment (6 months) as Supply Chain Project Manager;

Materials Knowledge: Development of Laser Beam Welding and Ultrasonic test for gears; Application of low alloy steel, aluminum alloys, copper alloys, carbon fiber composites and engineering & high performance polymers; Fatigue Test on gears; use of scanning electron microscopy techniques for failure analysis;

Chief Metallurgist at Heat Treatment (2006 – 2008)
Responsibilities: Metallurgical laboratory coordinator and technical responsible of Heat Treatment; Technical support to SCM; Field failure analysis; Quality engineer.

Position Key Marks: Green Belt project (R\$1,150K of savings), Development of ETN steels family, first certification on QSB-GM.

Materials Knowledge: Carburizing, Carbonitriding, Induction Hardening, Quenching & Temper; shot peening; cold and hot forging process; metallography analysis

- MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES (CBC)** **Jundiaí, SP** **2005 – 2006**
Materials Engineer Trainee (2005 – 2006)
Responsibilities: Heat Treatment and Welding process sheet, failure analysis and mechanical testing coordinator.
Position Key Marks: Materials and processes selection for boilers and others equipments for heavy industries.
Materials Knowledge: Gas metal arc welding with stainless steel and low carbon electrodes; heat treatment of stainless steel; welding metallography analysis

LANGUAGES

Portuguese – Native language

English – Fluent

SPECIAL TRAINING & OTHER ACHIEVEMENTS

Future Leader Zone

Project Management Methodology;

Six Sigma – Green Belt Certificated;

Six Sigma – Black Belt Trained;

APQP: AIAG - FORD – GM;

Global Phased PPAP;

PROLaunch (Eaton University).

CQI-9, CQI-11, CQI-15 audit

Published articles

Effect of Carbon Fiber Content on Friction and Wear of PEEK Under Oil Lubrication. 13th Brazilian Congress of Polymers (2015)

Effect of Lubricant Regime on Friction and Wear of PEEK Under Oil Lubrication. 13th Brazilian Congress of Polymers (2015)

Utilization of Color Metallography in Characterization of a Modified SAE 4118H Steel Submitted to Isothermal Treatments. Materials Science Forum Vol. 805 (2015) pp 242-247

The Effect of Temperature on the Case Depth and Austenitic Grain Growth of SAE 4118 Modified Steel Carburized in a Low Pressure Process. TTT Brazilian Heat Treatment Congress (2014)

Application of Sintered Steel for Synchronizer Rings Used in Mechanical Transmissions. Materials Science Forum Vols. 727-728 (2012) pp 349-355

Precipitation of Laves phase in a 28%Cr–4%Ni–2%Mo–Nb superferritic stainless steel. Materials Characterization Volume 59, Issue 5, (2008), Pages 503–507

Automotive Materials: current status, technology trends and challenges. SAE Technical Paper 2007-01-2671 (2007)

Technical Speech

Ponta Grossa State University (2010)

Santa Catarina Federal University (2011)

Ponta Grossa State University (2012)

Failure Analysis Training – SAE (2015)

Failure Analysis Training to 4 plants of GM (2015)

Congresses

SAE 2007 / TTT-2008 / 65° ABM - 18° IFHTSE-2010 / TTT-2010 / SAE 2010 / P-TECH 2011 /

66° ABM / SAE 2011 / TTT-2012 / CECEMM 2012 / 68th ABM – 2013 / TTT-2014 / 13° CBPOL-2015