

INFLUÊNCIA DA ENERGIA DE MOAGEM NA MORFOLOGIA E DESEMPENHO TRIBOLÓGICO DE BLENDS POLIMÉRICAS AUTOLUBRIFICANTES PAEK + PTFE

Diego Salvaro, diego.salvaro@labmat.ufsc.br¹
Joao Marcos Warmling Dudy, joao.dudy@labmat.ufsc.br¹
Fabiana de Oliveira Palheta, fabiana.palheta@labmat.ufsc.br¹
Cristiano Binder, cristiano.binder@labmat.ufsc.br¹
Aloisio Nelmo Klein, a.n.klein@labmat.ufsc.br¹
Guilherme Mariz de Oliveira Barra, g.barra@ufsc.br¹
José Daniel Biasoli de Mello, ltm-demello@ufu.br¹⁻²

¹ Laboratório de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

² Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil.

Resumo: Os maiores desafios do século estão ligados a redução do consumo de energia e emissões de gases que promovem o aquecimento global, consequentemente, a mudança do clima. Portanto, esforços vêm sendo realizados para o desenvolvimento de produtos e processos mais eficientes. A literatura reporta claramente a relevância das perdas em processos tribológicos: em um automóvel de passageiros, cerca de 17% da energia gerada pela combustão do combustível é dissipada por atrito no motor e transmissão. Além disso, a tendência de se reduzir o uso de óleos lubrificantes e aditivos amplifica os desafios tribológicos atuais. A aplicação de materiais poliméricos com requisitos tribológicos é cada vez mais comum devido o fácil processamento dos materiais (moldagem por injeção) e sua menor densidade (redução de massa) em comparação com os principais materiais de engenharia. Dentre esses estão o poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e o poli(aril-éter-cetona) (PAEK) com boas propriedades mecânicas, e o poli(tetrafluoretileno) (PTFE), um lubrificante sólido. Neste trabalho foram produzidas, por compactação a quente, blends de PAEK+PTFE nas proporções de 2% a 30% de PTFE, utilizando o processo de moagem de baixa e alta energia. A morfologia e composição das partículas pós moagem foram analisadas por interferometria de luz branca (ILB), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS). A fractografia foi realizada via MEV-EDS. Para avaliação tribológica, testes do tipo recíproco (2Hz, 10mm) com contracorpo de aço AISI 52100 foram conduzidos primeiramente no modo escalonado, onde a força normal sofre incrementos de 7N a cada 10 min e o teste é interrompido quando o coeficiente de atrito (COF) ultrapassa o valor de 0,2 de forma a determinar a durabilidade do regime autolubrificante. Testes com força normal constante (91N, 1h) também foram realizados e os volumes desgastados (amostras e contracorpos) foram medidos por interferometria óptica a partir do perfil médio das marcas de desgaste. A moagem de alta energia leva a formação de partículas menores e mais deformadas plasticamente, além disso, a incorporação do PTFE no PAEK é mais homogênea. A partir da concentração de 5% de PTFE o efeito autolubrificante se manifesta, sendo alcançados os melhores resultados para 15% de lubrificante sólido, com taxa de desgaste média de $9,4 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ e COF médio de 0,08, enquanto que os resultados para o PAEK puro foram $5,3 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ e 0,32 para taxa de desgaste e COF respectivamente.

Palavras-chave: PAEK, PTFE, tribologia, moagem, atrito, desgaste.

1. INTRODUÇÃO

A tribologia, ciência que estuda fenômenos associados ao contato e movimento relativo de superfícies e práticas correlatas (Jost 1966), vem ganhando cada vez mais destaque no cenário científico e tecnológico, pois os fenômenos tribológicos se manifestam nas mais diversificadas áreas, como biologia, medicina, engenharia, alimentos entre outras. Na engenharia, uma infinidade de componentes estão sujeitos ao contato e movimento relativo, que por sua vez, podem dar origem a elevado atrito e desgaste severo (Joshi et al. 2017). De maneira geral, o coeficiente de atrito (COF) está diretamente ligado a eficiência de sistemas mecânicos, enquanto que o desgaste se associa mais com a durabilidade (Erdemir; Holmberg 2015). Materiais capazes de prover simultaneamente baixo COF e elevada resistência ao desgaste são menos comuns, o que leva a necessidade da incorporação de uma dessas propriedades a um material base (Burris; Sawyer 2006).

A utilização de polímeros em componentes com requisitos tribológicos como buchas, mancais, cames e engrenagens já é bastante comum, inclusive em condições à seco (sem fluido lubrificante) e os principais motivos para isso são

propriedades únicas de auto lubrificação, resistência ao desgaste, ao impacto e a corrosão aliadas a elevada processabilidade via moldagem por injeção. Eventuais limitações dos materiais poliméricos podem ser corrigidas através da incorporação de aditivos para formação de blendas ou compósitos. Contudo, além da natureza dos aditivos, fatores como quantidade, tamanho, forma, combinação de cargas e/ou lubrificantes sólidos com fibras de reforço são determinantes para o desempenho dos tribopolímeros (Panda *et al.* 2017).

Atualmente, demandas ambientais ligadas a problemas na reciclagem e processamento de polímeros termorrígidos impulsionaram os desenvolvimentos de compósitos ou blendas de polímeros termoplásticos de alta performance, dentre eles, o PAEK e PEEK com aditivos em escala nano e micro (Pickering 2006; Dyson *et al.* 2016). Algumas das práticas que vem sendo mais estudadas para aplicações tribológicas são o desenvolvimento de compósitos poliméricos e blendas contendo PAEK com fibras curtas de carbono e de vidro, assim como lubrificantes sólidos como grafite, PTFE, nitreto hexagonal de boro (hBN), entre outros (Dyson *et al.* 2016; Rzatki, *et al.* 2015a; Rzatki, *et al.* 2015; Schroeder *et al.* 2013).

O PAEK é um polímero de alta rigidez com módulo elástico trativo de 3,9 GPa, tensão de ruptura 91 MPa, deflexão térmica por volta de 161 °C e densidade 1,32 g/cm³. Além disso, apresenta excelente resistência a radiação UV e química contra ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico, e a solventes orgânicos como acetona, etanol e tolueno (Solvay 2017). De acordo com Panda *et al.* (2017) os avanços nos desenvolvimentos de blendas e compósitos com PAEK vem reduzindo sensivelmente os valores de COF e desgaste, principalmente em regimes severos.

O PTFE é um lubrificante sólido amplamente estudado e aplicado como material de engenharia, porém, possui altas taxas de desgaste quando aplicado de forma pura ($\sim 7,4 \times 10^{-4}$ mm³/Nm) (Jones *et al.* 2019). Em um estudo conduzido por Burris e Sawyer (2006), os autores propuseram efeitos sinérgicos positivos entre os materiais PEEK (propriedades similares ao PAEK) e o PTFE na forma de blendas, tais efeitos tornam os mecanismos de desgaste mais brandos. Para se extrair o máximo de desempenho mecânico e tribológico de blendas poliméricas contendo PTFE, é necessária uma dispersão homogênea dos aditivos/componentes com os demais polímeros. Espera-se que o PTFE presente em blendas, se estabeleça nas superfícies de contato cobrindo-as com o lubrificante sólido, formando filmes e melhorando as características de atrito e desgaste (Bijwe *et al.*, 2013). Estudos recentes mostraram que fragmentos finos e orientados de PTFE são transferidos durante o deslizamento para os contracorpos que aderem de maneira eficaz a partir dos primeiros ciclos de deslizamento. Os tribofilmes formados são atribuídos a quebra de cadeia do PTFE, o que acaba por favorecer sua adesão em superfícies e reações triboquímicas. Sendo assim, a formação dos tribofilmes contendo PTFE são um mecanismos importante para melhora do comportamento tribológico das blendas poliméricas (Padhan; Marathe; Bijwe, 2020; Sawyer *et al.*, 2014; Padhan; Marathe; Bijwe, 2020).

O fato de o PAEK apresentar elevada resistência a maioria dos solventes químicos empregados em processos industriais e ter elevado ponto de fusão quando comparado aos polímeros mais convencionais, torna a fabricação de compósitos e blendas a partir do PAEK um desafio tecnológico. Uma possível solução é o processamento no estado sólido através de misturas mecânicas, como por exemplo, utilizando moinho planetário, amplamente empregado para mistura mecânica de metais e cerâmicas (Hedayati *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2008).

Neste trabalho serão avaliados tribologicamente blendas de PAEK+PTFE com diferentes proporções de lubrificante sólido (2% a 30%) produzidas por dois processos de mistura mecânica diferentes: i) misturador comum com vaso na forma de Y (baixa energia), ii) moinho planetário de esferas (alta energia). Além disso, serão analisados os efeitos do modo de mistura na estrutura do material pós moagem e pós consolidação por compactação a quente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na produção das blendas são o PAEK (AV-722 BG20) e o PTFE (Polymist F284) da marca Solvay, ambos na forma de pó. O tamanho médio de partícula do PAEK é de 100 µm, com densidade 1,32 g/cm³ e temperatura de fusão de 340 °C, enquanto que para o PTFE o tamanho médio de partícula é de 9 µm, densidade 0,4 g/cm³ e temperatura de fusão de 330 °C. Foram produzidas blendas com 0%, 2%, 5%, 15% e 30% em massa de PTFE através de dois processos de mistura distintos: i) processo de baixa energia, realizado em misturados de baixa velocidade com vaso de aço inoxidável em forma de Y durante 5 h (Y). ii) processo de alta energia, realizado em moinho planetário de esferas da marca Retsch, modelo PM100, durante 5 h a 350 rpm (AE). Nesse caso foram feitas pausas de 5 min a cada 15 min de moagem para evitar superaquecimento da massa. Além disso, a razão de massa entre esferas e material foi de 15:1, com 1/3 de massa para cada diâmetro de esferas (5, 7 e 10 mm). Para evitar contaminações, vaso e esferas de ágata foram utilizados no processo de mistura de alta energia.

A medição de distribuição de tamanho de partícula do material pós mistura foi feita em analisador de partículas a laser (CILAS 1190), os pós puros de PAEK e PTFE também foram analisados para servir como referência. As misturas e os pós puros foram adicionadas em álcool isopropílico contendo detergente neutro para evitar aglomeração durante os processos de agitação e medição óptica. A análise da morfologia e composição química das misturas (em forma de pó) foi realizada via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS) (Tescan Vega3 LM) com tensão de aceleração do feixe de 10 kV. Para isso, os pós de misturas (blendas) foram depositados sobre uma fita de carbono para microscopia e recobertos com ouro em processo de vaporização catódica.

Para obtenção de amostras a serem testadas tribologicamente e análises de fractografia, cilindros com 20 mm de diâmetro de 4 mm de altura foram produzidos por compactação a quente, que consistiu em uma primeira etapa de compactação a frio e posterior fusão, conforme dados da Tabela 1. Para avaliar a efetividade do processo de fabricação

de amostras, uma delas de cada condição extrema (0% e 30%) de quantidade de PTFE e método de mistura foi fraturada após imersão em nitrogênio líquido por 5 min. Assim, as fraturas foram analisadas via MEV e EDS.

Tabela 1 - Parâmetros de processamento por compactação a quente.

Parâmetro	Valor
Massa da mistura	2g
Pressão compactação a frio	150 MPa
Taxa de aquecimento	5°C/min
Temperatura da matriz	330 °C
Tempo de fusão	1 hora
Pressão de compactação a quente	3MPa
Taxa de resfriamento	5°C/min

Duas configurações de testes de movimento recíproco (2 Hz, 10 mm) foram utilizadas em tribômetro (CETR, UMT3) para avaliação tribológica. A primeira com força normal que sofre incrementos de 7 N a cada de 10 min até 98 N (limite da célula de carga) e o COF é monitorado até ultrapassar o valor de 0,2, instante em que o teste é interrompido conforme metodologia proposta por De Mello; Binder (2006). Assim, a durabilidade do sistema é determinada multiplicando a distância de deslizamento pela força normal no instante que o COF atinge o patamar de 0,2. Esta metodologia foi aplicada nas condições 0% de PTFE e 30% de PTFE, misturadas em regime de baixa e alta energia. Na segunda configuração, o teste é similar, entretanto, a força normal é constante (91 N - 130,3 MPa de pressão de Hertz) e o tempo de teste foi uma hora (144 m de distância de deslizamento). Para todos os testes tribológicos, a geometria dos pares foi cilindro sobre plano, onde um contracorpo cilíndrico (AISI 52100, Ø= 4 mm, h=3,5 mm, Sa=0,18 µm) desliza sem rolar sobre o plano (amostra polimérica). Os testes foram realizados em condições ambientes (22±3 °C, 50% de umidade relativa) e para cada condição foram realizados 7 testes. A Tabela 2 mostra a nomenclatura das amostras dos testes de carga constante.

Tabela 2 - Amostras utilizadas nos ensaios tribológicos em regime de carga constante

Amostra	Composição da mistura	Modo de mistura
PAEK	100% PAEK + 0% PTFE	-
Y2	98% PAEK + 2% PTFE	Baixa energia
AE2	98% PAEK + 2% PTFE	Alta energia
Y5	95% PAEK + 5% PTFE	Baixa energia
AE5	95% PAEK + 5% PTFE	Alta energia
Y15	85% PAEK + 15% PTFE	Baixa energia
AE15	85% PAEK + 15% PTFE	Alta energia
Y30	70% PAEK + 30% PTFE	Baixa energia
AE30	70% PAEK + 30% PTFE	Alta energia

A aquisição dos dados de topografia das amostras e marcas de desgaste (amostra polimérica e contracorpo) foram realizadas por interferometria óptica de luz branca (ILB) (Zygo, modelo New View 7300). Os dados foram tratados no software MountainsMap 7.4.9391 de acordo com a norma ISO 25178 International Standard (2012). Nas amostras, os valores de volume desgastado foram medidos a partir do perfil médio da marca de desgaste, entretanto, nos contracorpos esse processo foi realizado após remoção da forma (cilindro) com um polinômio de grau 4. As marcas de desgaste também foram analisadas via MEV-EDS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra a distribuição de tamanho de partícula das matérias primas (PAEK e PTFE) e das misturas em baixa e alta energia. Se observa claramente que as matérias primas apresentam uma distribuição bimodal, sendo o PTFE com a maior parte das partículas de maior tamanho em torno de 19 µm e o PAEK 75 µm (Figura 1a e b respectivamente). Já as misturas apresentam uma distribuição trimodal, com algumas características que denotam a evolução do processo de mistura: i) As condições de mistura de alta energia apresentaram um aumento do primeiro pico (tamanho menor de partícula) em relação as condições de baixa energia. ii) O terceiro pico (tamanho maior de partícula) apresentou intensidade similar ao segundo pico (tamanho médio de partícula) nas condições AE, exceto para AE30 onde o segundo pico é mais intenso. iii) Nas condições Y o terceiro pico tem maior intensidade, indicando um aumento das quantidades de partículas maiores, novamente, exceto para a condição com 30% de PTFE (Y30).

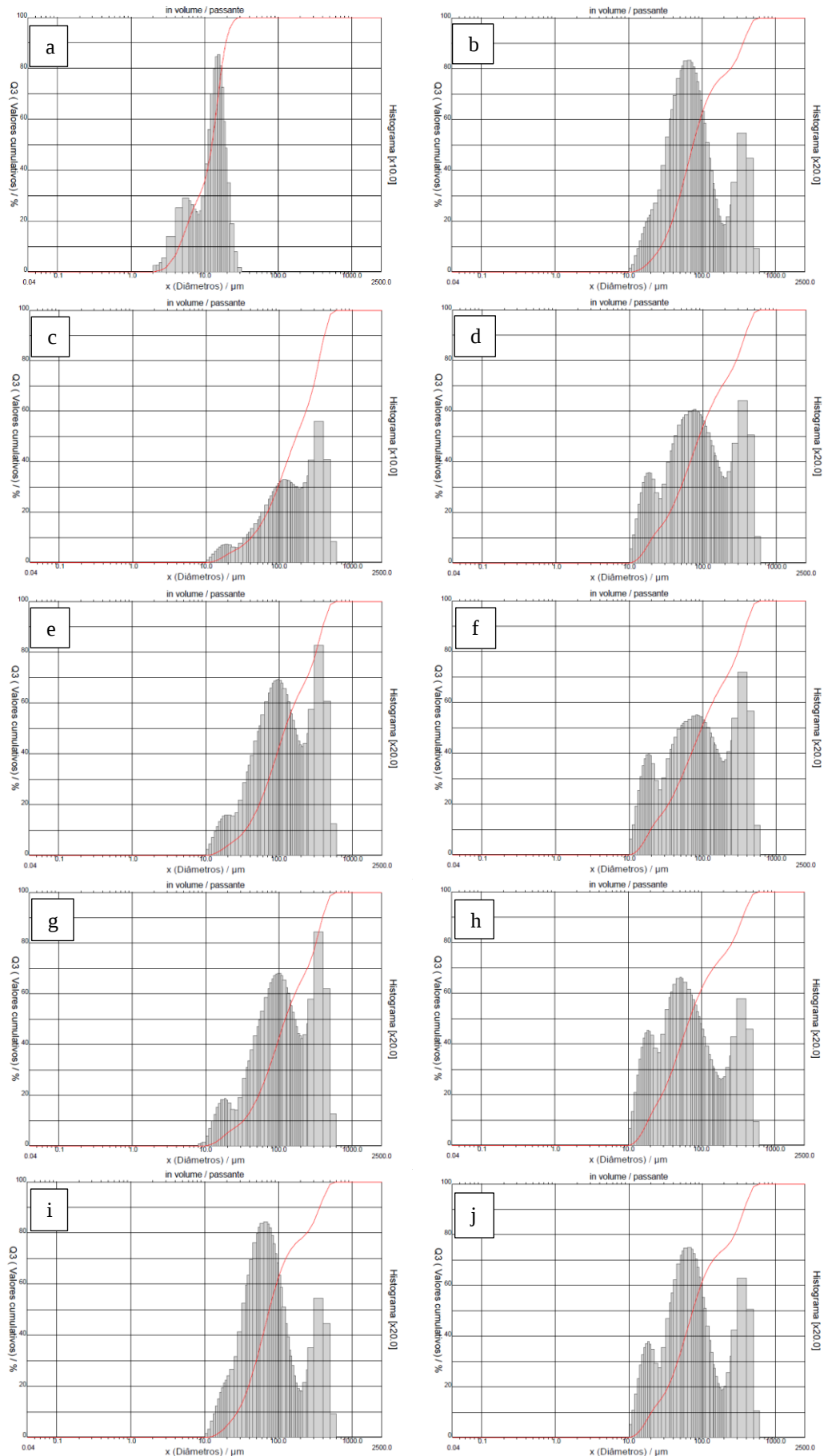


Figura 1 – Distribuição de tamanho de partícula: (a) PTFE, (b) PAEK, (c) Y02, (d) AE02, (e) Y05, (f) AE05, (g) Y15, (h) AE15, (i) Y30, (j) AE30

Os resultados descritos no parágrafo anterior podem ser visualizados de forma quantitativa na Tabela 3. O PTFE tem diâmetro médio de partícula em torno de uma ordem de grandeza menor que o PAEK. Nas faixas d_{10} e d_{50} , o PTFE é seis vezes menor, enquanto que em d_{90} é 18 vezes menor. Para todas as misturas observou-se um aumento no tamanho médio das partículas, além disso, para a condição de baixa energia as partículas são maiores que para alta energia, menos na condição com 30% de PTFE. Apesar de não haver um padrão de aumento ou diminuição dos tamanhos em relação as composições, esses fenômenos devem estar associados a três fatores principais: i) a elevada deformação plástica induzida pelo processo de alta energia e incorporação de partículas grandes de PAEK e PTFE, assim como diminuição do tamanho delas achatando-as. ii) as partículas pouco deformadas provenientes do processo de baixa energia possuem forma alongada (Figura 2a) e o modo de medição óptica realizado pelo equipamento pode ter considerado a maior dimensão para determinação do diâmetro das partículas. iii) A má dispersão do pó de PTFE que pode ter ocorrido quando a mistura foi adicionada ao álcool isopropílico na medição, uma vez que o pó aglomera e flutua facilmente na solução, podendo não ter sido considerado completamente na medição.

Tabela 3: Distribuição de diâmetros das partículas de matéria prima e misturas.

Diâmetro (μm)	PTFE	PAEK	Y02	AE02	Y05	AE05	Y15	AE15	Y30	AE30
d_{10}	4,48	27,9	41,47	20,44	34,56	19,66	32,87	18,78	28,01	20,38
d_{50}	12,52	75,45	171,04	89,25	121,01	96,6	122,25	68,85	75,38	74,46
d_{90}	19,41	361,53	414,78	376,09	392,59	385,38	394,36	364,26	361,18	374,00
médio	12,2	133,33	206,65	148,75	175,42	156,78	176,51	132,94	133,08	138,44

Ao analisar via MEV-EDS as partículas das matérias primas e misturas, fica mais evidente o efeito do processo de mistura na morfologia dos pós resultantes. A Figura 2 mostra as imagens típicas do PAEK puro, e das condições Y30 e AE30, onde se observa os variados tamanhos do PAEK (Figura 2a) e sua forma de “*flakes*”. Na condição Y30 (Figura 2c e d) a morfologia é similar, mas com a presença de partículas menores (PTFE) sobre as partículas maiores (PAEK) sem evidências de deformação plástica. Por outro lado, na condição de alta energia (Figura 2e e f) uma nova morfologia se revela, ou seja, as partículas estão mais achatadas e não há partículas pequenas soltas. Além disso, um aspecto liso e homogêneo indica a incorporação do PTFE na estrutura do PAEK devido a elevado grau de deformação plástica imposto pelo processo de alta energia (Figura 2f).

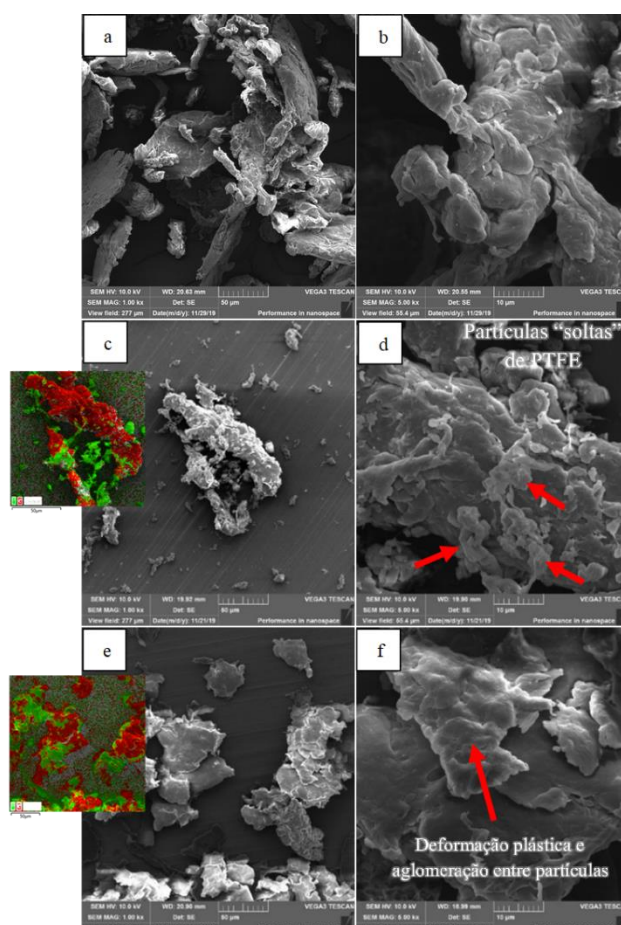


Figura 2 - Imagens obtidas por MEV-EDS com duas ampliações diferentes: (a-b) PAEK, (c-d) Y30 (e-f) AE30.

Do ponto de vista da composição química, a cores verde e vermelho nos mapas em destaques nas Figura 2c e **Figura 2e** representam os elementos flúor (F), típico do PTFE, e o carbono (C) respectivamente. Claramente as partículas menores de PTFE estão sobre as partículas maiores de PAEK, contudo, na mistura de alta energia o lubrificante sólido está totalmente incorporado ao material base (PAEK). Portanto, o processo de mistura com moinho planetário induz deformações e fornece energia suficiente ao sistema para haja um ancoramento efetivo das partículas do PTFE no PAEK.

Analisando os resultados após o processamento de compactação a quente, primeiramente se observou na fratura do PAEK puro um comportamento com planos de fratura, pouca deformação plástica e ausência de trincas preferenciais. Outra característica importante foi a ausência de porosidade nas amostras, indicando que os parâmetros de processamento foram satisfatórios para consolidação do material. A fractografia da Figura 3 apresenta as características morfológicas típicas dos materiais Y30 e AE30, bem como os mapas de composição química das superfícies fraturadas. Na imagem do material Y30, regiões com comportamento frágil se intercalam com regiões de comportamento dúctil (Figura 3a), onde o primeiro mecanismo está associado ao PAEK e o segundo ao PTFE, de aspecto fibroso. Além disso, o material não apresenta planos de fratura como visto no PAEK puro, indicando uma redução das propriedades mecânicas do material. Para o material AE30 observa-se maior homogeneidade, sem padrões de áreas maiores e o aparecimento de mais pontos de comportamento dúctil e frágil intercalados. Isso indica homogeneidade da composição (melhor mistura dos materiais). Sendo assim, a mistura de alta energia, seguida de processamento de compactação a quente resultou na melhor dispersão do lubrificante sólido no outro componente da blenda, fato também reportado por JOSHI *et al.* (2017).

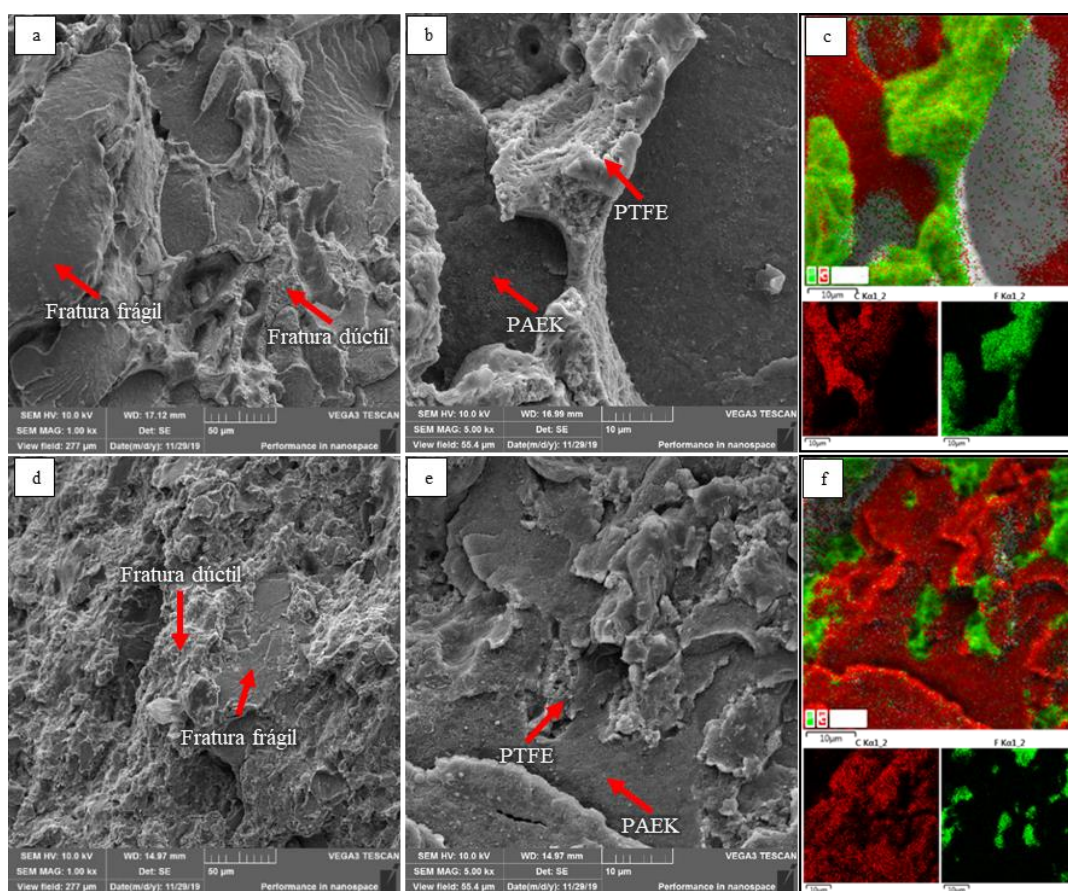


Figura 3 – Imagem típica (MEV) de fratura e respectivos mapas de composição química (EDS): (a-b-c) Y30, (c-d-e) AE30.

Os resultados típicos de COF versus a distância de deslizamento dos testes com força normal variável estão na Figura 4. Durante a aplicação da primeira carga (7 N, 25 m de deslizamento) os materiais apresentam um transiente inicial, sendo que para o PAEK puro o COF se eleva rapidamente até um valor máximo de 0,43 e reduz gradativamente até atingir um patamar mais estável em 200 m. Para a condição Y30 o COF inicia em 0,10, é estável e sofre pequenas quedas a cada incremento de força normal até atingir um patamar de 0,06 no final do teste. Na condição AE30 o COF parte de 0,14, tem uma redução significativa a partir da metade do tempo de aplicação da primeira carga e depois apresenta um comportamento similar ao da condição Y30. Além disso, como os testes tiveram o mesmo tempo de duração, foram medidos os volumes desgastados do PAEK, Y30 e AE30, com valores de 1,53 mm³, 0,05 mm³ e 0,06 mm³ respectivamente. Portanto, a presença do PTFE reduz significativamente o coeficiente de atrito e desgaste das blendas, independente da condição de mistura.

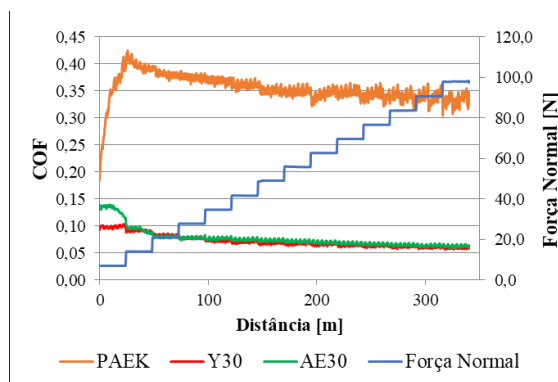


Figura 4 - Coeficiente de atrito versus distância de deslizamento e força normal típicos dos ensaios de força normal variável (7-98N) para o PAEK, Y30 e AE30

Os testes tribológicos com força normal constante foram realizados para todas as concentrações de PTFE da Tabela 2 e os resultados foram distintos para o PAEK e condições de mistura de alta energia, como mostram os gráficos da Figura 5. A linha preta dos gráficos representa a força normal e as demais curvas são os COF das sete réplicas testadas. Analisando o regime estável, o PAEK puro apresentou COF entre 0,30 e 0,35 (Figura 5a). Com a adição de 2% de PTFE (Figura 5b), 4 ensaios apresentaram um COF que parte de 0,13 e aumenta durante praticamente todo ensaio até 0,25, enquanto que em 3 testes o COF é estável por toda a distância de deslizamento em torno de 0,10. Com 5% de lubrificante sólido (Figura 5c) também ocorre uma certa dispersão entre os resultados de cada teste, entretanto, o intervalo em que isso ocorre está entre 0,07 e 0,14. Para as condições de mistura alta energia com 15% e 30 % de PTFE os resultados são semelhantes para todos os ensaios, de modo que o COF médio ficou em torno de 0,08 com pouca dispersão (Figura 5d e e respectivamente). Os valores de COF das blendas obtidas em misturas de baixa energia tiveram comportamento similar para as diferentes concentrações, inclusive o nível de dispersão dos resultados é similar, conforme pode ser observado na Figura 5f. Isso mostra que o aumento da concentração de PTFE até 15%, independente do modo de mistura, diminui o COF (0,08) e o mantém estável durante os testes, o que é bastante interessante, pois a forma como o PTFE está incorporado ao PAEK não altera necessariamente a capacidade do lubrificante sólido prover lubrificidade.

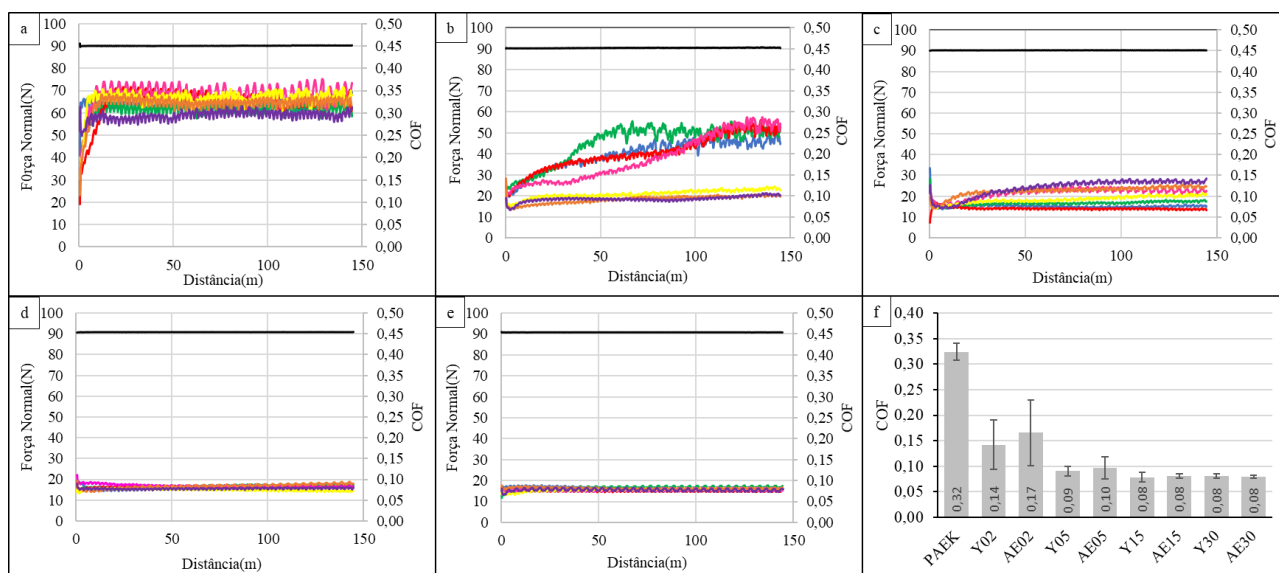


Figura 5 - Coeficiente de atrito versus distância de deslizamento e força normal dos ensaios de força normal constante (91N): (a) PAEK, (b) AE02, (c) AE05, (d) AE15 e (e) AE30.

As morfologias características das marcas de desgaste nas blendas obtidas por ILB estão na Figura 6. Elas não apresentaram mecanismos de desgaste distinto para os modos de mistura e nem para as concentrações de PTFE estudadas. O que ocorre, é a ação de mecanismos concorrentes, como abrasão, adesão e trincas subsuperficiais em diferentes níveis de intensidade durante o teste tribológico. É importante ressaltar que as análises foram realizadas após o final do teste (144 m de deslizamento), portanto, as características analisadas são deste momento do teste. O mecanismo de abrasão se caracteriza pelos riscos na direção de deslizamento, mais evidentes nas Figura 6b, d e f (AE02, AE05 e AE15 respectivamente) indicado pelas setas. Contudo, o mecanismo predominante em todas as condições é resultado da formação e propagação de trincas subsuperficiais que evoluem até a superfície facilitando a

remoção de material polimérico, principalmente por processo adesivo, conforme proposto por Li et al. (2014). Esse processo é caracterizado pelas marcas na forma de cavidades na superfície polimérica.

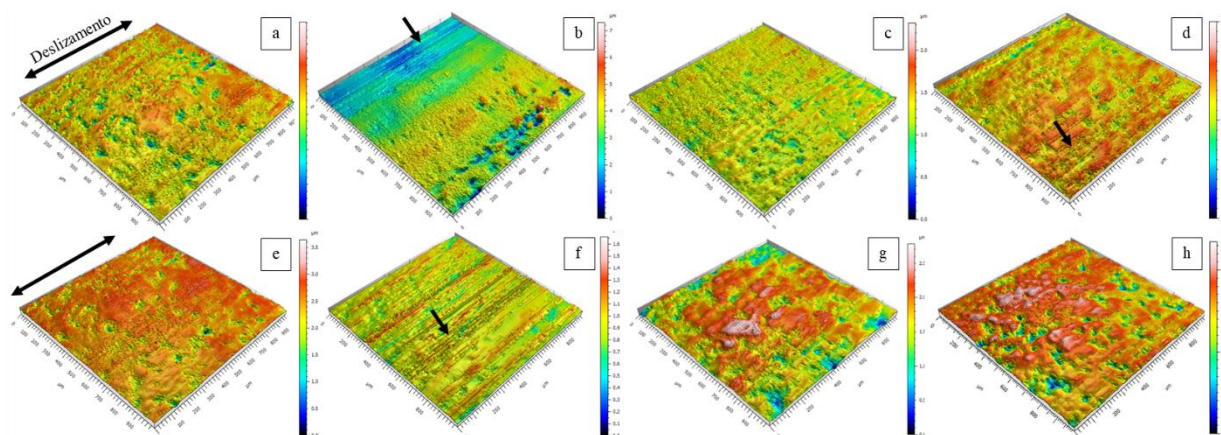


Figura 6 – Projeção axonométrica típica das marcas de desgaste dos testes de força normal constante: (a) Y02, (b) AE02, (c) Y05, (d) AE05, (e) Y15, (f) AE15, (g) Y30 e (h) AE30.

A partir dos volumes desgastados foram calculados os valores das taxas de desgaste apresentados na Figura 7. Uma grande dispersão dos resultados é observada para o PAEK e blendas com 2% de PTFE, além de maiores taxas de desgaste. A partir de 5% de PTFE há uma redução significativa no desgaste, sendo que as condições de mistura AE apresentam valores próximos da metade em relação as condições Y para o mesmo percentual de lubrificante sólido, destacando a condição AE15 com $9 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$. Esse resultado se aproxima dos observados durante os estudos de Bijwe et al. (2013) e Panda et al. (2020) ($7 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ e COF entre 0,04 e 0,16). Além disso, ele é 59 vezes menor que o PAEK puro. Nas condições com 30% de PTFE já se observa uma tendência de aumento da taxa de desgaste, especialmente para condição Y30. Isso deve estar associado a menor consolidação do polímero base (PAEK) pela redução de interface PAEK-PAEK durante o processo de compactação a quente, ou seja, do ponto de vista de resistência ao desgaste, o limite para adição de PTFE está entre 15 e 30%.

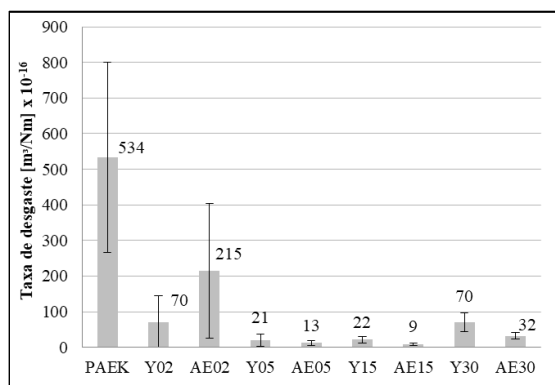


Figura 7 – Taxa de desgaste de PAEK puro e das blendas dos testes de força normal constante.

Os perfis médios das marcas de desgaste nos contracorpos não permitiram a quantificação do volume desgastado, isso se deveu ao fato de que o desgaste foi suave a ponto de não gerar um desgaste mensurável por IBL. Na verdade, o que ocorreu foi a remoção dos picos mais proeminentes e uma leve mudança da rugosidade do cilindro de aço AISI 52100 (Figura 8). Portanto, o desgaste da superfície polimérica é que governa a resistência ao desgaste de par tribológico.

Nas análises via MEV-EDS das marcas de desgaste no contracorpo são observadas tribocamadas formadas principalmente por material transferido da superfície da blenda polimérica que adere ao cilindro. Essas tribocamadas se distribuem pelo contato de forma descontínua e heterogênea. A Figura 9a mostra a marca de desgaste no contracorpo logo após o teste tribológico com a blenda AE5. A marca de desgaste é quase imperceptível, mas as partículas de desgaste em torno da marca são bem visíveis.

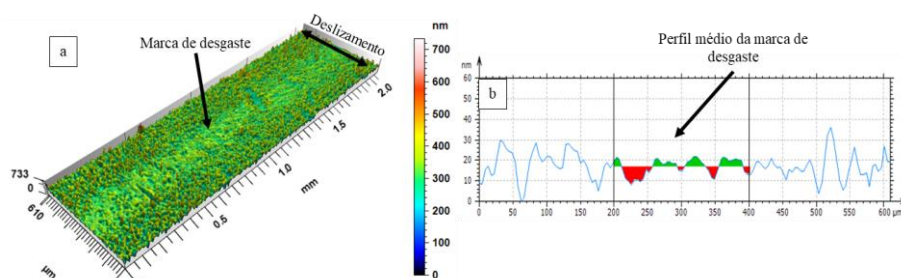


Figura 8 – (a) Projeção axonométrica típica das marcas de desgaste nos contra-corpos (b) Perfil médio da marca de desgaste.

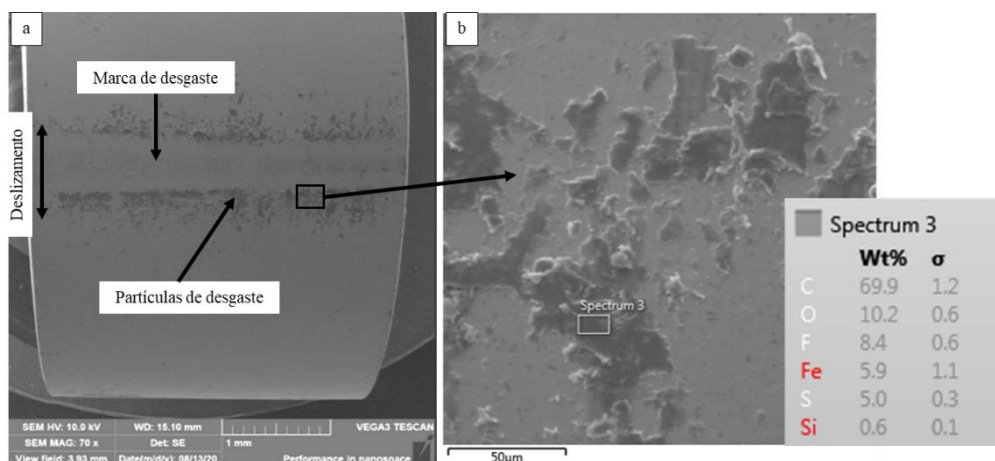


Figura 9 – (a) Imagem típica das marcas de desgaste nos contracorpos (b) Análise por EDS da tribocamada (AE5)

Em maiores ampliações é possível ver as partículas com maior detalhe (Figura 9b), além disso, as análises por EDS identificam elementos típicos do aço AISI 52100 como Fe e Si, juntamente com o C, O, F e S. O oxigênio deve estar ligado a processos oxidativos da superfície do aço, inclusive oxidando o próprio Fe e o Si. O enxofre é um contaminante comum em materiais poliméricos, normalmente resíduo de lubrificantes utilizados no processo de produção do material. O carbono é típico do PAEK e PTFE, mas o flúor é oriundo somente do lubrificante sólido. Assim, as partículas de desgaste poliméricas contendo o PTFE se acumulam próximo ao contato tribológico até que, devido ao movimento relativo das superfícies, entram na interface tribológica e são esmagadas, trituradas e cominuídas, aderem à superfície do contracorpo para formar tribocamadas com baixa resistência ao cisalhamento.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível chegar nas seguintes conclusões:

- De modo geral, os processos de moagem de baixa e alta energia levam a partículas de blendas (PAEK+PTFE) de tamanho médio maior que o das partículas dos materiais puros (PAEK e PTFE). Além disso, a moagem de alta energia leva a maior deformação plástica das partículas e consequentemente melhor incorporação de PTFE no polímero base (PAEK).
- A adição de PTFE ao PAEK promove lubricidade ($\text{COF} < 0,1$) a blenda com 30% de lubrificante sólido independente de processo de moagem. Para o PAEK puro o COF médio é 0,32, e a partir de 15% de PTFE o COF médio é 0,08 com pouquíssima dispersão de resultados.
- A partir de 5% de PTFE as blendas poliméricas elevam a resistência ao desgaste da ordem de 25 vezes em relação ao PAEK puro, com destaque para a condição AE15 que apresentou uma taxa de desgaste 59 vezes menor ($9 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$).
- Os principais mecanismos de desgaste nos polímeros são abrasão, a propagação de trincas subsuperficiais e processos de adesão que removem maiores porções de material.
- O contracorpo sofre desgaste suave a ponto de somente remover os picos mais altos da topografia do aço AISI 52100. Partículas de desgaste poliméricas contendo PTFE entram da interface tribológica para formar tribocamadas com baixa resistência ao cisalhamento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Solvay pelo fornecimento da matéria prima bem como ao CNPq, Capes, BNDES e Embraco-Nidec pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Bijwe, J. et al., 2013. "Exploration of potential of solid lubricants and short fibers in polyetherketone (PEKK) composites". *Wear*, V. 301, N. 1-2, pp. 810-819.
- Burris, D. L. and Sawyer, W. G., 2006. "A low friction and ultra low wear rate PEEK/PTFE composite". *Wear*, V. 261, N. 3-4, pp. 410-418.
- Dyson, C. J. et al., 2016, "The Tribological Behaviour Of Carbon Fibre Reinforced Polyaryletherketones (Paeks) Through Their Glass Transitions". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, part J: Journal of Engineering Tribology*, V. 230, N. 10, pp. 1183-1196.
- Erdemir, A. and Holmberg, K., 2015. "Energy consumption due to friction in motored vehicles and low-friction coatings to reduce it". In: S. C. Cha and A. Erdemir (Orgs.); *Coating technology for vehicle applications*, pp.1-23.
- Hedayati, M. et al., 2011. "Ball milling preparation and characterization of poly (ether ether ketone)/surface modified silica nanocomposite". *Powder Technology*, V. 207, N. 1-3, pp. 296-303.
- International Standard. 2012. *Iso 25178-2: Geometrical product specifications) - Surface texture: A Real - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters*.
- Jones, M. R. et al., 2019. "The role of microstructure in ultralow wear fluoropolymer composites". *Tribology Transactions*, V. 62, N. 1, pp. 135-143.
- Joshi, M. D. et al., 2017. "Tribological and thermal properties of hexagonal boron nitride filled high-performance polymer nanocomposites", *Journal Of Applied Polymer Science*, V. 134, N. 4, pp. 1-9,
- Jost, H. P., 1966. "Lubrication (Tribology) - A report on the present position and industry's needs". Department of Education and Science, H. M. Stationery Office, London, UK.
- Li, N. et al. 2014. "Investigations on the tribological properties of poly(arylene ether ketone) copolymer with 3-(trifluoromethyl) phenyl pendants and biphenyl units". *High Performance Polymers*, V. 26, N. 3, pp. 247-254.
- De Mello, J. D. B. and Binder, R. 2006. "A methodology to determine surface durability in multifunctional coatings applied to soft substrates". *Tribology International*, V. 39, N. 8, pp. 769-773.
- Padhan, M.; Marathe, U. and Bijwe, J., 2020. "Tribology of poly(etherketone) composites based on nano-particles of solid lubricants". *Composites Part B: Engineering*, V. 201, 108323.
- Panda, J. N.; Bijwe, J. and Pandey, R. K., 2017. "Comparative potential assessment of solid lubricants on the performance of poly aryl ether ketone (paek) composites". *Wear*, V. 384-385, pp. 192-202.
- Panda, J. N.; Bijwe, J. and Pandey, R. K., 2020. "Variation in size of graphite particles and its cascading effect on the performance properties of PAEK composites". *Composites Part B: Engineering*, V. 182, 107641.
- Pickering, S. J., 2006. "Recycling technologies for thermoset composite materials-current status". *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, V. 37, N. 8, pp. 1206-1215.
- Rzatki, F.D.; et al., 2015. "Effect of surface finishing, temperature and chemical ageing on the tribological behaviour of a polyether ether ketone composite/52100 pair". *Wear*, V. 332-333, pp. 844-854.
- Rzatki, F.D.; et al., 2015. "Effect of temperature and atmosphere on the tribological behavior of a polyether ether ketone composite". *Friction*, V. 3, N. 4, pp. 259-265.
- Sawyer, W. G. et al. 2014. "Mechanistic studies in friction and wear of bulk materials. *Annual Review Of Materials Research*, V. 44, N. 1, pp. 395-427.
- Schroeder, R. et al. 2013. "Failure mode in sliding wear of peek based composites". *Wear*, V. 301, N. 1-2, pp. 717-726.
- Solvay. <https://www.solvay.com/en/brands/avaspire-paek/documents>.
- Zhang, G. et al. 2008. "Tensile and tribological behaviors of peek/nano-sio₂ composites compounded using a ball milling technique". *Composites Science And Technology*, V. 68, N. 15-16, pp. 3073-3080.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

INFLUENCE OF GRINDING ENERGY IN MORPHOLOGY AND TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF SELF-LUBRICATING POLYMERIC BLENDS PAEK + PTFE

Diego Salvaro, diego.salvaro@labmat.ufsc.br¹

Joao Marcos Warmling Dudy, joao.dudy@labmat.ufsc.br¹

Fabiana de Oliveira Palheta, fabiana.palheta@labmat.ufsc.br¹

Cristiano Binder, cristiano.binder@labmat.ufsc.br¹
Aloisio Nelmo Klein, a.n.klein@labmat.ufsc.br¹
Guilherme Mariz de Oliveira Barra, g.barra@ufsc.br¹
José Daniel Biasoli de Mello, ltm-demello@ufu.br¹⁻²

¹ Laboratório de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

² Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil

Abstract: *The biggest challenges of the century are linked to reducing energy consumption and gas emissions that promote global warming, consequently, climate change. Therefore, efforts have been carried out to develop more efficient products and processes. The literature reports the relevance of losses in tribological processes. For example, about 17% of the energy generated by fuel combustion is dissipated by friction in the engine and transmission in a passenger automobile. In addition, the tendency to reduce the use of lubricating oils and additives amplify current tribological challenges. The application of polymeric materials with tribological requirements is increasing due to the easy processing of materials (injection moulding) and its lower density (mass reduction) compared to the main engineering materials. Among these are the poly(etheretherketone) (PEEK) and the poly(aryletherketone) (PAEK) with good mechanical properties, and poly(tetrafluorethylene) (PTFE), a solid lubricant. In this work, PAEK + PTFE blends obtained using the low and high energy grinding process (2% to 30% PTFE) were produced by hot pressing. The morphology and composition of the post milling particles were analyzed by white light interferometry (WLI), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS). The fractography was performed via SEM-EDS. For tribological evaluation, reciprocal tests (2Hz, 10mm) with AISI 52100 steel counterbody were conducted primarily in staggered mode, where normal load increases 7N every 10 min, and the test is interrupted when the coefficient of friction (COF) exceeds the value of 0.2 to determine the scuffing resistance of the lubricious regimen. Tests with constant normal load (91N, 1h) were also performed, and the volumes worn (samples and counterbody) were measured by optical interferometry from mean wear marks profile. High energy grinding leads to smaller and more plastically deformed particles. In addition, the incorporation of PTFE into PAEK is more homogeneous. From the concentration of 5% PTFE, the self-lubricating effect is manifested and the best results are reached for 15% of solid lubricant, with an average wear rate of $9.4 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ and COF of 0.08, while the results for pure PAEK were $5.3 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{nm}$ and 0.32 for wear rate and COF respectively.*

Keywords: PAEK, PTFE, tribology, grinding, friction, wear.