

JONAS BERTHOLDI

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE
POLIURETANOS ELASTOMÉRICOS NO DESGASTE
POR DESLIZAMENTO CONTRA CAPA DE
POLIAMIDA 11 DE DUTOS FLEXÍVEIS**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2016

JONAS BERTHOLDI

**COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE POLIURETANOS
ELASTOMÉRICOS NO DESGASTE POR DESLIZAMENTO CONTRA
CAPA DE POLIAMIDA 11 DE DUTOS FLEXÍVEIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de **DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.**

Área de Concentração: Materiais e Processo de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco

UBERLÂNDIA – MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

B542c Bertholdi, Jonas, 1986-
2016 Comportamento tribológico de poliuretanos elastoméricos no
 desgaste por deslizamento contra capa de poliamida 11 de dutos flexíveis
 / Jonas Bertholdi. - 2016.
 252 f. : il.

 Orientador: Sinésio Domingues Franco.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
 Inclui bibliografia.

 1. Engenharia Mecânica - Teses. 2. Tribologia - Teses.
3. Materiais - Processos de fabricação - Teses. 4. Polímeros - Teses.
I. Franco, Sinésio Domingues, 1962-. II. Universidade Federal de
Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
III. Título.

CDU: 621

A todos aqueles que acreditam em um sonho e lutam por ele.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sinésio D. Franco pela orientação, discussões e pela infraestrutura de trabalho.

À Profa. Dra. Rosenda V. Arencibia por todo apoio e discussões ao longo do projeto.

Ao Prof. Júlio César G. Milan pela indicação do Prof. Dr. Sinésio e do curso de pós-graduação.

Aos Professores: Dr. Luiz Antônio Ferreira Coelho e Dr. Sérgio Henrique Pezzin pela minha primeira bolsa de IC e os ensinamentos desde o início da minha jornada até o mestrado.

À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Mecânica pela oportunidade de realizar este curso.

Ao CNPq pelo apoio financeiro com a concessão da bolsa.

À Petropasy pela doação das amostras de poliuretano.

À Petrobras pelo aporte financeiro na construção de equipamentos utilizados neste trabalho.

Ao pessoal laboratório de LNMIS do Instituto de Física da UFU, em especial aos professores Dr. Noelio O. Dantas e Dra. Anielle C. S. Almeida pela ajuda com a espectroscopia Raman.

Ao pessoal do CCDM/UFSCAR, em especial ao Prof. Dr. José D. Ambrósio, MSc. Rubens E. dos Santos e a Técnica Juliene S. Pereira pela ajuda na caracterização das amostras.

Aos colegas do LTAD cuja colaboração foi essencial para realização deste trabalho, em especial à Raphael R. Pires, Flávio A. dos Santos e José E. S. Leal.

À minha família pelo apoio recebido, mesmo a distância, que foi essencial para a realização deste trabalho.

À Kelly, meu amor, que me deu apoio, força e compreensão ao longo do caminho.

BERTHOLDI, J. **Comportamento Tribológico de Poliuretanos Elastoméricos no Desgaste por Deslizamento Contra Capa de Poliamida 11 de Dutos Flexíveis**. 2016. 251 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados ensaios tribológicos envolvendo o par poliuretano (PU) e poliamida (PA) em escala real e reduzida. Nos ensaios em escala real, os materiais foram submetidos a condições similares às observadas em plataformas de óleo e gás. O desgaste destas amostras foi avaliado utilizando uma máquina de medir por coordenadas. Nos ensaios em escala reduzida foram avaliados os efeitos da geometria do contato, da velocidade de deslizamento, da amplitude de deslizamento e da pressão de contato sobre o coeficiente de atrito (COF), bem como sobre os mecanismos de desgaste. Para as amostras de ambas as escalas, os mecanismos de desgaste da PA e do PU foram observados através de microscopia eletrônica de varredura. O comportamento térmico das amostras de PA foi investigado através da calorimetria exploratória diferencial. A análise físico-química foi realizada utilizando difração de raios-x e espectroscopia Raman para a PA e a espectroscopia no infravermelho para o PU. Nos ensaios em escala real foi observado que as capas dos dutos flexíveis têm uma taxa de desgaste máxima de 0,016 mm/km, enquanto no *liner* essa taxa foi de 0,264 mm/km. Observou-se também que variações na dureza do PU do *liner* levaram a uma importante alteração dos mecanismos atuantes e, conseqüentemente, da taxa de desgaste. Essa taxa de desgaste foi também fortemente influenciada pela temperatura no contato. Essas alterações foram verificadas mediante a introdução de afastamentos periódicos entre os corpos durante o teste. Neste caso, o desgaste do *liner* foi mínimo. Todavia, a PA da capa externa não apresentou variação significativa na taxa de desgaste. Nos ensaios em escala reduzida, sob mesmas condições de velocidade e pressão observadas em campo, não foi obtida a mesma resposta tribológica. Notou-se também que o aumento da pressão ou redução da amplitude de deslizamento reduz o COF, enquanto a velocidade somente alterou este parâmetro caso houvesse uma alteração significativa da temperatura no contato. Mediante a utilização de parâmetros de teste na escala reduzida que levavam ao aumento da temperatura no contato, foi possível reproduzir o comportamento tribológico observado em escala real.

Palavras-Chave: PU, PA, Desgaste por Deslizamento, Dutos Flexíveis, Enrijecedores.

BERTHOLDI, J. **Tribological Behavior of Elastomeric Polyurethane Sliding Against Polyamide 11 External Layer of Flexible Risers Pipes**. 2016. 251 f. Ph. D. Thesis, Federal University of Uberlândia, Uberlândia.

Abstract

In this work small and large-scale wear tests of polyurethane (PU) sliding against polyamide (PA) were carried out. In the large-scale tests, PU and PA samples were submitted to conditions similar to those found in oil and gas platform operations. The wear of these samples was measured using a coordinate measuring machine. Using the small-scale test configuration, the influence of contact geometry, sliding velocity, sliding stroke and contact pressure at the coefficient of friction (COF) and on the wear mechanisms was evaluated. In both test scales, the wear mechanisms of PA and PU samples were analyzed using a scanning electron microscope. The thermal behavior of PA samples was investigated using differential scanning calorimetry. The PA physic-chemical analysis was performed using X-ray diffraction and Raman spectroscopy and infrared spectroscopy for PU. In large-scale tests was observed that the outer cover of flexible riser pipes had a maximum wear rate of 0.016 mm/km, while in the liner this wear rate was 0.264 mm/km. It was also observed that variations in the hardness of PU liner lead to an important change on the wear mechanisms and, consequently, on the wear rate. The wear rate at large-scale was also strongly affected by the contact temperature. Due to the reduction of the contact temperature, a sharp reduction on the liner wear rate was observed. However, no significant variation in the rate of wear of PA riser cover was noticed. In small-scales tests, under the same sliding velocity and contact pressure observed in the field, the tribological wear behavior was changed. It was also observed that increasing the contact pressure or reducing the sliding stroke leads to a decrease the COF, while the sliding velocity only induced a change in this parameter if the contact temperature was significantly increased. Using test parameters in small scale which lead to a temperature rise in the tribocontact, it was possible to reproduce the tribological behavior observed in large-scale test.

Keywords: *PU, PA, wear by sliding, Flexible Risers Pipers, Bend stiffeners.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Registros da Petrobras ao longo dos anos em profundidade de extração de petróleo. Disponível em: < https://diariodopresal.wordpress.com/ > Acesso em out. 2015.	2
Figura 1.2 – Representação da estrutura de um duto flexível. Fonte: Costa (2003).	2
Figura 1.3 – Classificações dos dutos flexíveis com relação ao seu contato com o solo. Fonte: Ramos Neto (2003).	3
Figura 1.4 – Modelo esquemático da região do enrijecedor. Fonte: Hwang <i>et al.</i> (2006), adaptado.	4
Figura 1.5 – Região de contato entre o duto flexível e a parte metálica do enrijecedor. Lemos <i>et al.</i> (2004).	4
Figura 2.1 – Modelo de Maxwell para viscoelasticidade de um material. (a) modelo mecânico, (b) relaxação e (c) fluência.	9
Figura 2.2 – Modelo de Kelvin-Voight para viscoelasticidade de um material. (a) modelo mecânico, (b) relaxação e (c) fluência.	9
Figura 2.3 – Modelos de viscoelasticidade com três elementos. Modelo Kelvin-Voigt com mola (a) e seu comportamento em relaxação (b) e em fluência (c). Modelo Kelvin-Voigt com amortecedor (d) e também em relaxação (e) e em fluência (f).	10
Figura 2.4 – Variação logarítmica do módulo de elasticidade (E) com a temperatura para diferentes classes de polímeros. Fonte: Canevarolo (2006) adaptado.	12
Figura 2.5 – Reação de policondensação da PA 6.6. Fonte: Bispo (2008).	13
Figura 2.6 – Reação de policondensação da PA 11. Fonte: Bispo (2008).	13
Figura 2.7 – Reação de abertura de anel para obtenção da PA 6. Fonte: Bispo (2008).	14
Figura 2.8 – Absorção de água das poliamidas em relação à razão CH_2/CONH . Fonte: Bispo (2008).	15
Figura 2.9 – Transição de estruturas cristalinas na PA 11. Fonte: Zhang <i>et al.</i> (2001).	16
Figura 2.10 – Estrutura cristalina α da PA 11. Fonte: Jolly <i>et al.</i> (2002).	17

Figura 2.11 – Difratomogramas em função do tempo de envelhecimento da poliamida 11 na água a 80 °C. Fonte: Maciel (2005).	17
Figura 2.12 – Recristalização da PA 11 com estrutura δ' mantida a 165 °C ao longo do tempo. Fonte: Zhang <i>et al.</i> (2001) adaptado.	18
Figura 2.13 – Recristalização da PA 11 com estrutura α mantida a 165 °C ao longo do tempo. Fonte: Zhang <i>et al.</i> (2001) adaptado.	18
Figura 2.14 – Estrutura de um isocianato. Fonte: Sonnenchein (2015).	20
Figura 2.15 – Estrutura do politetrametileno éter glicol.	20
Figura 2.16 – Classificação dos ensaios tribológicos conforme norma DIN 50322 (2003) em ordem decrescente de complexidade. Fonte: Zum Gahr (1987) adaptado.	22
Figura 2.17 – Exemplos de configurações utilizadas em ensaios em escala reduzida. Fonte: Briscoe e Sinha (2009) adaptado.	23
Figura 2.18 – Relação entre o coeficiente de atrito e pressão de contato para o POM-H em (●) escala reduzida e (○) escala real. Fonte: Briscoe e Sinha (2009) adaptado.	25
Figura 2.19 – Relação entre o coeficiente de atrito e pressão de contato para o PET/PTFE em (●) escala reduzida e (○) escala real. Fonte: Briscoe e Sinha (2009) adaptado.	25
Figura 2.20 – Relação entre o coeficiente de atrito e a temperatura (x) com o produto μv nos ensaios em (●) escala reduzida e (○) escala real. Fonte: Samyn (2007), adaptada.	26
Figura 2.21 – Relação entre os fatores de escala utilizados e a temperatura no contato para os ensaios em escala reduzida (◆) e escala real (◇). Fonte: Samyn (2007) adaptado.	28
Figura 2.22 – Resultado do ensaio de desgaste do POM-H em escala reduzida (◆) e escala real (◇) em função do parâmetro geométrico para (a) coeficiente de atrito (b) coeficiente de atrito corrigido pela deformação no contato. Fonte: Samyn (2007) adaptado.	29
Figura 2.23 – Distribuição das zonas coesiva e interfacial de um polímero em contato com uma aspereza. Fonte: Briscoe (1981) adaptado.	30
Figura 2.24 – Processo de remoção de material pelo desgaste adesivo de acordo com a ruptura da junta formada: (a) na formação da junção, (b) se o material mais mole for A, (c) se os materiais tiverem dureza parecida e (d) em ambas as parte iguais. Fonte: Zum Gahr (1987).	31
Figura 2.25 – Micrografia de uma pista de desgaste predominantemente adesiva em um material polimérico. Fonte: Dasari <i>et al.</i> (2009).	31

Figura 2.26 – Desgaste por abrasão através: (a) do deslizamento da partícula e (b) do rolamento da partícula. Fonte: Zum Gahr (1987).	32
Figura 2.27 – Interação física entre a partícula abrasiva e a superfície do material. Fonte: Zum Gahr (1987) adaptado.....	33
Figura 2.28 – Primeiras observações do que ficou conhecido como bandas de Schallamach. Fonte: Schallamach (1971).....	34
Figura 3.1 – Organograma seguido na metodologia deste trabalho.	40
Figura 3.2 – Seções retiradas para análise das amostras de (a) <i>liner</i> de PU e (b) da capa de PA 11.	41
Figura 3.3 – Ciclo de aquecimento e resfriamento das amostras de PA no ensaio de DSC.....	43
Figura 3.4 – Representação esquemática do tribômetro construído. (1) cilindro hidráulico horizontal, (2) estrutura em aço, (3) célula de carga para medição da força normal, (4) porta amostra, (5), amostra de <i>liner</i> , (6) sensor de posição do tipo LVDT, (7) cilindro hidráulico vertical, (8) amostra do <i>riser</i> e (9) reservatório de água. Fonte: Paes <i>et al.</i> (2012).	46
Figura 3.5 – Modelo esquemático do tribômetro em escala real desenvolvido por Hwang <i>et al.</i> (2007).	47
Figura 3.6 – Distribuição de pressão no contato para força aplicada de 55 kN obtida através de simulação com elementos finitos.	48
Figura 3.7 – Desenho da amostra de <i>liner</i> empregada neste trabalho.	48
Figura 3.8 – Máquina de medir por coordenadas utilizadas para calcular o desgaste nas amostras oriundas dos ensaios de escala real.	49
Figura 3.9 – Região da amostra de PU que teve o desgaste avaliado por meio de MMC.....	51
Figura 3.10 – Linha de medição nas capas de dutos flexíveis, onde as regiões RI-0 e 3-RF não tiveram contato com o <i>liner</i> . As regiões 0-1 e 2-3 tiveram contato intermitente, enquanto que a região 2-3 esteve em contato com o PU.	52
Figura 3.11 – Fixação das capas dos dutos flexíveis na MMC.	52
Figura 3.12 – Direção da apalpação das linhas (a) externa e (b) interna.	53
Figura 3.13 – Corpos de prova para o ensaio de deslizamento da Matriz 01 (a) PU e (b) PA11.	57
Figura 3.14 – Tribômetro utilizado em escala reduzida nas Matrizes 01, 02 e 03.	58
Figura 3.15 – Tribômetro utilizado em ensaios aquecidos em escala reduzida, correspondentes à Matriz 04. Fonte: Suriane (2014).	60

Figura 4.1 – Dureza dos PU utilizados neste trabalho nomeados de acordo com o ensaio utilizado. As incertezas são apresentadas com o intervalo de confiança de 95%. Onde: E16-E, E16-D, E17-E, E17-D indicam as amostras utilizadas nos ensaios em escala real e ER indica as amostras usadas nos ensaios em escala reduzida.	62
Figura 4.2 – FTIR das amostras de PU utilizadas neste trabalho.....	63
Figura 4.3 – Transitório inicial (6 km) do ensaio sem afastamento (E16).	64
Figura 4.4 – COF ao longo ensaio sem afastamento (E16).....	64
Figura 4.5 – Desgaste nas amostras de <i>liners</i> no ensaio E16: Perda volumétrica total e de espessura média com probabilidade de abrangência de 95%.	65
Figura 4.6 – Mapa de desgaste das amostras de PU (a) E16-E e (b) E16-D.	68
Figura 4.7 – Exemplo da correção aplicada na espessura das capas para compensação da variação de espessura entre regiões não desgastadas.....	69
Figura 4.8 – Perda de espessura da capa do duto flexível no lado esquerdo (E16-E).	69
Figura 4.9 – Perda de espessura da capa do duto flexível no lado direito (E16-D).	70
Figura 4.10 – Contribuição de cada fonte de incerteza para a incerteza padrão combinada.....	71
Figura 4.11 – Topografia da superfície típica da região interna de uma capa externa em uma região não desgastada.....	72
Figura 4.12 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a primeira parada (52 377 ciclos).	74
Figura 4.13 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a terceira parada (150 525 ciclos).....	75
Figura 4.14 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) na última parada antes do término do ensaio (431 575 ciclos).	76
Figura 4.15 – Registro das amostras retiradas para MEV oriundas do ensaio sem afastamento em escala real.	77
Figura 4.16 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-1D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	78
Figura 4.17 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-2D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	78
Figura 4.18 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-3D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	78
Figura 4.19 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-4D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	79
Figura 4.20 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-5D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	79

Figura 4.21 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-6D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	80
Figura 4.22 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-1E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	81
Figura 4.23 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-2E; (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	81
Figura 4.24 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-3E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	82
Figura 4.25 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-4E (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	83
Figura 4.26 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-5E (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	83
Figura 4.27 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-6E (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	83
Figura 4.28 – Fragmentos de desgaste oriundo do ensaio E16 na parada de 52 mil ciclos onde (b) é a ampliação da região indicada em (a) no MEV.	84
Figura 4.29 – Referência para a retirada de amostras para os ensaios de caracterização das capas dos dutos flexíveis.	84
Figura 4.30 – Superfície do duto flexível na região onde não houve desgaste do lado: (a) esquerdo (E16-ER) e (b) direito (E16-DR).	85
Figura 4.31 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato com a água do lado: (a) esquerdo (E16-EA) e (b) direito (E16-DA).	85
Figura 4.32 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o <i>liner</i> : (a) esquerdo (E16-EB) e (b) direito (E16-DB).	86
Figura 4.33 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o <i>liner</i> : (a) esquerdo (E16-EC) e (b) direito (E16-DC) e suas respectivas ampliações (c) e (d).	87
Figura 4.34 – Avaliação da composição química dos fragmentos de desgaste aderidos na amostra E16-DC, onde <i>M</i> representa a média dos valores medidos (confiabilidade de 68%).	88
Figura 4.35 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o <i>liner</i> : (a) esquerdo (E16-ED) e (b) direito (E16-DD).	89
Figura 4.36 – Viscosidade das amostras de PA utilizadas no E16 em comparação com o núcleo do duto, juntamente com suas incertezas expandidas com intervalo de confiança de 95%.	90

Figura 4.37 – Curvas de DSC das amostras de PA oriundas do E16 (a) Esquerda e (b) Direita.	91
Figura 4.38 – Difrátogramas de raios-X das amostras oriundas da capa de PA 11 relativas E16 do lado (a) esquerdo e (b) direito.....	94
Figura 4.39 – Raman de referência da PA 11.	96
Figura 4.40 – Espectroscopia Raman da PA 11 para amostras oriundas do E16 do lado (a) esquerdo e (b) direito.	96
Figura 4.41 – COF ao longo ensaio com afastamento (E17).....	98
Figura 4.42 – Desgaste nas amostras de <i>liner</i> em ambos os ensaios.....	99
Figura 4.43 – Mapa de desgaste da amostra de PU (a) E17-E e (b) E17-D.....	100
Figura 4.44 – Perda de espessura da capa do duto flexível no lado esquerdo (E17-E).	101
Figura 4.45 – Perda de espessura da capa do duto flexível no lado direito (E17-D).	101
Figura 4.46 – Comparação entre os desgastes das capas utilizadas nos ensaios E16 e E17.	102
Figura 4.47 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento (E17) na primeira parada do ensaio (49 100 ciclos).....	103
Figura 4.48 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento (E17) após o término do ensaio.	104
Figura 4.49 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-1E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	105
Figura 4.50 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-2E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	105
Figura 4.51 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-3E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	106
Figura 4.52 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-4E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	106
Figura 4.53 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-5E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	106
Figura 4.54 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-6E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	107
Figura 4.55 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-1D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	107
Figura 4.56 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-2D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	108
Figura 4.57 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-3D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	108

Figura 4.58 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-4D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	108
Figura 4.59 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-5D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	109
Figura 4.60 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-6D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).	109
Figura 4.61 – Posições das amostras removidas para caracterização das capas oriundas do ensaio com afastamento.	110
Figura 4.62 – Superfície do duto flexível na região onde não houve desgaste do lado (a) esquerdo (E17-ER) e (b) direito (E17-DR).	110
Figura 4.63 - Superfície do duto flexível na região onde houve contato intermitente do lado (a) esquerdo (E17-EA) e (b) direito (E17-DA).	111
Figura 4.64 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o PU (a) esquerdo (E17-EB) e (b) direito (E17-DB).	111
Figura 4.65 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o PU (a) esquerdo (E17-EC) e (b) direito (E17-DC).	112
Figura 4.66 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o PU (a) esquerdo (E17-ED) e (b) direito (E17-DD).	112
Figura 4.67 – Viscosidade das amostras de PA utilizadas no E17 em comparação com a viscosidade do núcleo da capa do duto, juntamente com suas incertezas expandidas com intervalo de confiança de 95%.	113
Figura 4.68 – Curvas de DSC das amostras de PA oriundas do E17 (a) Esquerda e (b) Direita.	114
Figura 4.69 – Difratogramas de raios-X das amostras oriundas da capa de PA 11 relativas E17 do lado (a) esquerdo e (b) direito.	116
Figura 4.70 – Espectroscopia Raman da PA 11 para amostras oriundas do E17 do lado (a) esquerdo e (b) direito.	117
Figura 4.71 – Coeficiente de atrito dos ensaios da Matriz 01.	119
Figura 4.72 – Média dos coeficientes de atrito na Matriz 01, com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%).	120
Figura 4.73 – Aumento da área superficial em contato devido à deformação elástica do PU.	120
Figura 4.74 – Vista geral das amostras de PA da Matriz 01 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	123

Figura 4.75 – Superfícies das amostras de PU da Matriz 01 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	124
Figura 4.76 – Superfícies das amostras de PU da Matriz 01 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	125
Figura 4.77 – Curvas de DSC para o 1° aquecimento da PA na Matriz 01.....	126
Figura 4.78 – Curvas de DRX das amostras de PA da Matriz 01.....	128
Figura 4.79 – Espectroscopia Raman das amostras de PA, Matriz 01.....	128
Figura 4.80 – Coeficiente de atrito médios dos ensaios da Matriz 02.....	130
Figura 4.81 – Média dos coeficientes de atrito na Matriz 02, com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%).....	130
Figura 4.82 – Comparação entre os COF obtidos nas Matrizes 01 e 02, com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%).....	132
Figura 4.83 – Superfícies das amostras de PA da Matriz 02 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	133
Figura 4.84 – Vista geral das amostras de PU da Matriz 02 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	134
Figura 4.85 – Detalhe das amostras de PU da Matriz 02 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	136
Figura 4.86 – Curvas de DSC para o 1° aquecimento da PA na Matriz 02.....	137
Figura 4.87 – Espectroscopia Raman das amostras de PA para a Matriz 02.....	138
Figura 4.88 – Curvas de DRX das amostras de PA para a Matriz 02.....	138
Figura 4.89 – Coeficiente de atrito médios dos ensaios da Matriz 03.....	140
Figura 4.90 – Média dos coeficientes de atrito na Matriz 03 com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%).....	140
Figura 4.91 – Superfícies das amostras de PA da Matriz 03 com mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	143
Figura 4.92 – Detalhe das regiões circuladas na Fig. 4.91.....	144
Figura 4.93 – Vista geral das amostras de PU da Matriz 03 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	145

Figura 4.94 – Detalhes das amostras de PU da Matriz 03 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.	146
Figura 4.95 – Curvas de DSC para o 1° aquecimento da PA na Matriz 03.....	147
Figura 4.96 – Curvas de DRX das amostras de PA da Matriz 03.	148
Figura 4.97 – Raman das amostras de PA da Matriz 03.	149
Figura 4.98 – Perfil transversal da trilha de desgaste das amostras da Matriz 03 com velocidade de 20 mm/s e com pressão de (a) 2 MPa e (b) 3 MPa.	150
Figura 4.99 – Superfícies das amostras de PA da Matriz 04. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 10 mm/s; (c) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 10 mm/s e (f) 20 mm/s.	152
Figura 4.100 – Superfícies das amostras de PU da Matriz 04. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 10 mm/s; (c) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 10 mm/s e (f) 20 mm/s.	153
Figura 4.101 – Curvas de DSC para o 1° aquecimento da PA na Matriz 04.....	154
Figura 4.102 – Curvas de DRX das amostras de PA da Matriz 04.....	154
Figura 4.103 – Raman das amostras de PA da Matriz 04.	155
Figura A.1 – Curva Tensão x Deformação do PU E-95 e utilizado neste trabalho.....	172
Figura A.2 – Descrição dos parâmetros que foram variados na simulação.	172
Figura A.3 – Condições de contorno aplicadas na simulação do contato.....	173
Figura A.4 – Distribuição de pressão no contato para força aplicada de 55 kN obtida através de simulação com elementos finitos.	174
Figura B.1 – Pontos de contato do apalpador em uma superfície rugosa Anbari <i>et al.</i> (1990). Adaptado por May (2007).	176
Figura B.2 – Volume de uma amostra com a superfície desgastada medido com duas pontas de medição.	176
Figura B.3 – Referência de linha e coluna para o estudo dos métodos de medição.	177
Figura B.4 – Programação no programa Calypso® para avaliação do método de medição.	178
Figura B.5 – Volume médio de uma mesma região, com o mesmo número de ponto e apalpador empregando-se metodologias diferentes.	179
Figura B.6 – Compilação do volume obtido através da medição utilizando diferentes malhas.....	181
Figura B.7 – Pareto da influência das variáveis testadas sobre o resultado obtido para o volume.....	182
Figura B.8 – Região da amostra de PU que teve o desgaste avaliado através da MMC....	182

Figura C.1 – Lógica do executável utilizado para o cálculo do volume.....	184
Figura C.2 – Método de integração numérica utilizando trapézios de X1 à X4.....	185
Figura C.3 – Erro de integração numérica em função do número de intervalos utilizados na integração pelo método do trapézio.	186
Figura D.1 – Condições de contorno para a simulação da deformação elástica devido à força de apalpação no <i>liner</i>	188
Figura D.2 – Deformação elástica máxima no PU utilizado devido à uma força de apalpação de 200 mN.....	188
Figura D.3 – Penetração da malha de elementos finitos na simulação da deformação elástica da amostra de PU.....	189
Figura D.4 – Condições de contorno aplicadas na simulação da deformação elásticas das capas de PA. (a) região externa e (b) região interna.	189
Figura D.5 – Deformações elásticas provocadas pela força de apalpação nas capas de PA. (a) região externa e (b) região interna.	190
Figura D.6 – Penetração das malhas na simulação da deformação elásticas das capas de PA. (a) região externa e (b) região interna.	190
Figura E.1 – Registro fotográfico dos primeiros ciclos no ensaio sem afastamento (E16).....	191
Figura E.2 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a primeira parada (52 377 ciclos).	192
Figura E.3 – Fragmentos de desgaste que ficaram (a) na cinta que suporte do duto e (b) em cima das amostras de PU e dos porta amostras na parada de 52 377 ciclos no ensaio E16.....	193
Figura E.4 – Fragmentos de desgaste que ficaram (a) na cinta que suporte do duto e (b) em cima das amostras de PU e dos porta amostras na parada de 103 262 ciclos no ensaio E16.....	193
Figura E.5 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a segunda parada (103 377 ciclos).....	194
Figura E.6 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a terceira parada (150 525 ciclos).....	195
Figura E.7 – Fragmentos de desgaste observados na parada de 150 525 ciclos no E16.	195
Figura E.8 – Fragmentos de desgaste na parada de 200 924 ciclos do ensaio E16.	196
Figura E.9 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a quarta parada (200 924 ciclos).	196

Figura E.10 – Fragmentos de desgaste expulsos da E16-E na parada de 200 924 ciclos.	197
Figura E.11 – Fragmentos de desgaste acumulados na parada com 252 920 ciclos do E16.	198
Figura E.12 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a quinta parada (252 920 ciclos).	198
Figura E.13 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a sexta parada (299 935 ciclos).	199
Figura E.14 – Fragmentos acumulados na parada de 299 935 do ensaio E16.	199
Figura E.15 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a sétima parada (352 346 ciclos).	200
Figura E.16 – Fragmentos de desgaste do ensaio E16 com 352 346 ciclos.	201
Figura E.17 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a última parada (431 575 ciclos).	201
Figura E.18 – Condição das amostras de PU utilizadas no E16 antes do processo de medição do volume após o desgaste.	202
Figura E.19 – Amostras de dutos flexíveis após o E16. (a) lado esquerdo (b) lado direito. A marcação RI mostra o lado inferior ao desgaste.	203
Figura E.20 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) antes do início do ensaio.	204
Figura E.21 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na primeira parada do ensaio (49 100 ciclos).	205
Figura E.22 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na segunda parada do ensaio (99 700 ciclos).	206
Figura E.23 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na terceira parada do ensaio (149 700 ciclos).	207
Figura E.24 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na quarta parada do ensaio (200 000 ciclos).	208
Figura E.25 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na quinta parada do ensaio (250 770 ciclos).	209
Figura E.26 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na sexta parada do ensaio (299 046 ciclos).	210
Figura E.27 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na sétima parada do ensaio (350 132 ciclos).	211
Figura E.28 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na oitava parada do ensaio (400 048 ciclos).	212

Figura E.29 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na ultima parada do ensaio (450 148 ciclos).....	213
Figura E.30 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) após o término do ensaio.....	214

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades das PA mais utilizadas. Fonte: Page (2000).	14
Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados nos ensaios em escala real.	47
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na determinação da incerteza padrão combinada na quantificação do desgaste do <i>liners</i> (MORAES, 2013) adaptado.	55
Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados na determinação da incerteza padrão combinada na quantificação do desgaste nas capas dos dutos flexíveis (MORAES, 2013).	56
Tabela 3.4 – Parâmetros de pressão e velocidade utilizados nos ensaios em escala reduzida na Matriz 01.	58
Tabela 3.5 – Parâmetros de pressão e velocidade utilizados nos ensaios em escala reduzida na Matriz 02.	59
Tabela 3.6 – Parâmetros de pressão e velocidade utilizados nos ensaios em escala reduzida na Matriz 03.	59
Tabela 4.1 – Valores dos COF encontrados no ensaio E16 para ambas as amostras, sem afastamento. (*Após o transitório inicial de 6 km)	63
Tabela 4.2 – Tabela de incertezas associadas ao volume medido em mm ³ antes do ensaio de desgaste da amostra E16-D.	66
Tabela 4.3 – Perda de espessura média para a capa do duto flexível no ensaio E16.	71
Tabela 4.4 – Propriedades térmicas das amostras oriundas do E16 obtidas através do DSC.	92
Tabela 4.5 – Perda de espessura média para a capa do duto flexível no ensaio E17.	102
Tabela 4.6 – Propriedades térmicas das amostras oriundas do E17 obtidas através do DSC.	115
Tabela 4.7 – Comparação entre alguns resultados obtidos no ensaio sem afastamento (E16) e com afastamento (E17).	118
Tabela 4.8 – ANOVA dos resultados obtidos na Matriz 01 para o COF.	121

Tabela 4.9 – Deslocamento do pino no eixo normal à superfície de teste, Matriz 01, descontada a deformação estática, em mm (confiabilidade de 68%).	122
Tabela 4.10 – Propriedades térmicas das amostras oriundas da Matriz 01, obtidas através do DSC.	127
Tabela 4.11 – Comparação entre os resultados médios observados nos ensaios em escala real e em escala reduzida da Matriz 01.	129
Tabela 4.12 – ANOVA dos resultados obtidos na Matriz 02 para o COF.	131
Tabela 4.13 – ANOVA dos resultados obtidos na Matriz 01 e 02 para o COF.	131
Tabela 4.14 – Deslocamento do pino no eixo normal à superfície de teste, Matriz 02, descontada a deformação estática, em mm (confiabilidade de 68%).	132
Tabela 4.15 – Propriedades térmicas das amostras oriundas da Matriz 02 obtidas através do DSC.	137
Tabela 4.16 – ANOVA dos resultados obtidos na Matriz 03 para o COF.	141
Tabela 4.17 – ANOVA dos resultados obtidos nas Matrizes 02 e 03 para o COF.	141
Tabela 4.18 – Deslocamento do pino no eixo normal à superfície de teste, Matriz 03, descontada a deformação estática, em mm (confiabilidade de 68%).	142
Tabela 4.19 – Propriedades térmicas das amostras oriundas da Matriz 03 obtidas através do DSC.	148
Tabela 4.20 – Comparação entre os resultados médios observados nos ensaios em escala real e em escala reduzida do ensaio da Matriz 03, com velocidade de 20 mm/s e pressão de 3 MPa.	151
Tabela 4.21 – Médias e desvios padrões do COF, obtidos nos últimos 500 metros dos ensaios com aquecimento do meio (confiabilidade de 68%).	151
Tabela 4.22 – Propriedades térmicas das amostras oriundas da Matriz 04 obtidas através do DSC.	154
Tabela A.1 – Parâmetros geométricos avaliados na otimização da geometria.	173
Tabela B.1 – Resultados obtidos na avaliação dos métodos de aquisição ponto a ponto e varredura.	179
Tabela B.2 – Resultado da medição do volume para a mesma área utilizando malhas diferentes.	181

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Símbolos Latinos:

- a – Difusividade térmica
- A – Área de medição
- b – Largura
- c - Concentração
- C – Constante do material
- COF – Coeficiente de atrito
- Def – Deformação oriunda da força de apalpação obtida por elementos finitos
- dp – Deformação elástica medida com CETR
- F – Fator F da análise de variância
- G – Parâmetro adimensional
- GL – Graus de liberdade
- K – Fator de abrangência
- L – Comprimento
- N – Número de medições
- NP – Número de pontos da medição
- p – Pressão de contato
- p_{est} – Fator p da análise de variância
- Pe – Número de Peclet
- Pen – Penetração da malha de elementos finitos
- p_v – Produto entre a velocidade e a pressão de contato
- Ra – Rugosidade aritmética média
- s – Desvio padrão amostral
- st – Amplitude de deslizamento
- t – Tempo

T – Temperatura
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_m – Temperatura de fusão
 u_c – Incerteza padrão combinada
 u_{xx} – Incerteza associada ao fator “XX”
 U – Incerteza expandida
 v – Velocidade
 v_{eff} – Graus de liberdade efetivos
 V_0 – Volume na temperatura de 20 °C
 VN – Número de viscosidade

Símbolos Gregos:

α_{pe} – Coeficiente de expansão linear do material da peça
 α – Estrutura cristalina da PA
 δ – Estrutura cristalina da PA
 δ' – Estrutura cristalina da PA
 ε – Deformação
 ε_r – Deformação na ruptura
 μ – Coeficiente de atrito
 η – Viscosidade
 σ – Tensão
 σ_r – Tensão na ruptura
 θ – Ângulo de difração
 $\Delta\alpha_{pe}$ – Correção associada ao coeficiente de expansão térmica do material da peça
 ΔC_{MMC} – Correção devido incerteza da calibração da MMC
 ΔDel – Correção devida da deformação elástica da amostra
 ΔDP – Variabilidade entre os valores do mensurando – variação de volume nos enrijecedores e espessura nas capas poliméricas
 ΔH – Entalpia de fusão ou cristalização
 Δla – Correção correspondente ao erro do sistema de apalpação da MMC
 Δint – Correção devida à integração numérica – presente somente no cálculo do volume
 ΔRes – Correção associada à resolução da MMC
 ΔT – Correção devida à diferença entre a temperatura ambiente e 20 °C
 δT – Correção em virtude da variação da temperatura durante as medições
 ΔV – Dilatação volumétrica

Siglas e Abreviaturas:

ANOVA – Análise de variância

CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais

DRX – Difração por raios-X

DSC – Calorimetria diferencial exploratória.

E – Módulo de elasticidade

E16 – Ensaio em escala real realizado de maneira contínua

E17 – Ensaio em escala real realizado com ciclos de afastamento

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho

LTAD – Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste

MDP – Média dos desvios padrões

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MMC – Máquina de medir por coordenadas

MOCA – 4-4'-metileno-bis(orto-clorilanilina)

PA – Poliamida

PET – Politereftalato de etileno

POM-H – Poliacetal homopolímero

PPX – Medição ponto a ponto em X

PPY – Medição ponto a ponto em Y

PTFE – Politetrafluoroetileno

PTMEG – Politetrametileno éter glicol

PU – Poliuretano

RI – Ponto inicial da medição das capas de dutos

RF – Ponto final da medição das capas de dutos

TDI – Tolueno diisocianato

TDP – *Touch down point*

UHMWPE – Polietileno de ultra alto peso molecular

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

VRX – Medição por varredura em X

VRY – Medição por varredura em Y

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	5
1.1.1. <i>Objetivo Geral.....</i>	<i>5</i>
1.1.2. <i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>5</i>
1.2. Estrutura do Trabalho	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Propriedades Mecânicas de Materiais Poliméricos	8
2.2. Propriedades das Poliamidas.....	12
2.3. Propriedades dos Poliuretanos.....	19
2.4. Tribologia de Materiais Poliméricos	21
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	39
3.1. Caracterização das Amostras	41
3.1.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>42</i>
3.1.2. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	<i>42</i>
3.1.3. <i>Espectroscopia Raman</i>	<i>42</i>
3.1.4. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	<i>43</i>
3.1.5. <i>Ensaio de Dureza Shore A.....</i>	<i>43</i>
3.1.6. <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....</i>	<i>44</i>
3.1.7. <i>Ensaio de Viscosimetria.....</i>	<i>44</i>
3.1.8. <i>Interferometria.....</i>	<i>45</i>
3.2. Ensaios em Escala Real.....	46
3.2.1. <i>Avaliação do desgaste das amostras de liner.....</i>	<i>50</i>
3.2.2. <i>Avaliação do desgaste das amostras de capa externa.....</i>	<i>51</i>
3.3.3 <i>Avaliação das Incertezas associadas aos resultados de desgaste do liners e da capa externa.....</i>	<i>53</i>
3.3. Ensaios em Escala Reduzida	57

3.3.1. Geometria de contato côncavo-convexa – Matriz 01 (M01).....	57
3.3.2. Geometria de contato plano contra plano – Matriz 02 (M02).....	58
3.3.3. Redução da Amplitude – Matriz 03 (M03).	59
3.3.4. Efeito da temperatura ambiente – Matriz 04 (M04).	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1. Caracterização do PU.....	61
4.2. Ensaaios em Escala Real.....	63
4.2.1. Ensaaios sem afastamento (E16).....	63
4.2.2. Ensaaios com afastamento (E17).....	97
4.3. Ensaaios em Escala Reduzida	119
4.3.1. Geometria de contato côncavo-convexa – Matriz 01 (M01).....	119
4.3.2. Geometria de contato plano contra plano – Matriz 02 (M02).....	129
4.3.3. Redução da Amplitude – Matriz 03 (M03).	139
4.3.4. Efeito da temperatura ambiente – Matriz 04 (M04).	151
4.4. Utilização dos Resultados Obtidos.....	156
5. CONCLUSÃO	158
6. TRABALHOS FUTUROS.....	161
7. REFERÊNCIAS	162
A. APÊNDICE A	171
B. APÊNDICE B	175
C. APÊNDICE C	183
D. APÊNDICE D	187
E. APÊNDICE E	191
F. ANEXO I	215
G. ANEXO II	225

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A produção de petróleo no Brasil em maio de 2015 foi de 2,412 milhões de barris por dia, sendo que 93,3% desta quantia foram extraídas de campos marítimos operados pela Petrobras (PORTAL BRASIL, 2015). Estes valores somente se tornaram possíveis graças à exploração de petróleo em águas profundas (lâminas de água acima de 400 metros) e ultraprofundas (lâminas de água acima de 2000 metros), usando plataformas flutuantes (SANTOS, 2007). A Figura 1.1 mostra a evolução da profundidade de extração ao longo dos anos, sendo que a plataforma “IRACEMA SUL” começou a produzir na profundidade de 2200 metros no ano de 2014 não está representada na imagem (PETROBRAS, 2015).

Este avanço na profundidade de extração se deve, em parte, à utilização de dutos flexíveis conectando os poços de petróleo até as plataformas, uma vez que este tipo de duto tem uma rigidez axial aproximadamente 100 vezes menor que um duto rígido (VIGNOLES, 2002). A estrutura básica de um duto flexível é mostrada na Fig. 1.2.

Os dutos flexíveis podem ser classificados de acordo com a sua posição em relação ao solo marítimo durante a aplicação, como mostra a Fig. 1.3. Os segmentos de dutos apoiados no solo marinho são denominados de *Flow Line*, enquanto os segmentos nos trechos verticais são denominados de *Riser*. A interface entre essas duas regiões é conhecida por TDP (*Touch Down Point*) (RAMOS NETO, 2003).

A falha da linha flexível devido ao desgaste gera custos indesejáveis, lucros cessantes e, eventualmente, pode causar derramamento de petróleo no ecossistema. Por estas razões, alguns trabalhos buscaram caracterizar e propor melhorias para aumentar a vida útil e confiabilidade dos dutos flexíveis na região que fica em contato com o leito marinho. Atualmente, para minimizar o desgaste no TDP, são utilizadas, geralmente, calhas

confeccionadas em poliuretano (PU), que protegem a capa do duto flexível contra o desgaste abrasivo gerado pela movimentação do duto em relação ao leito marinho.

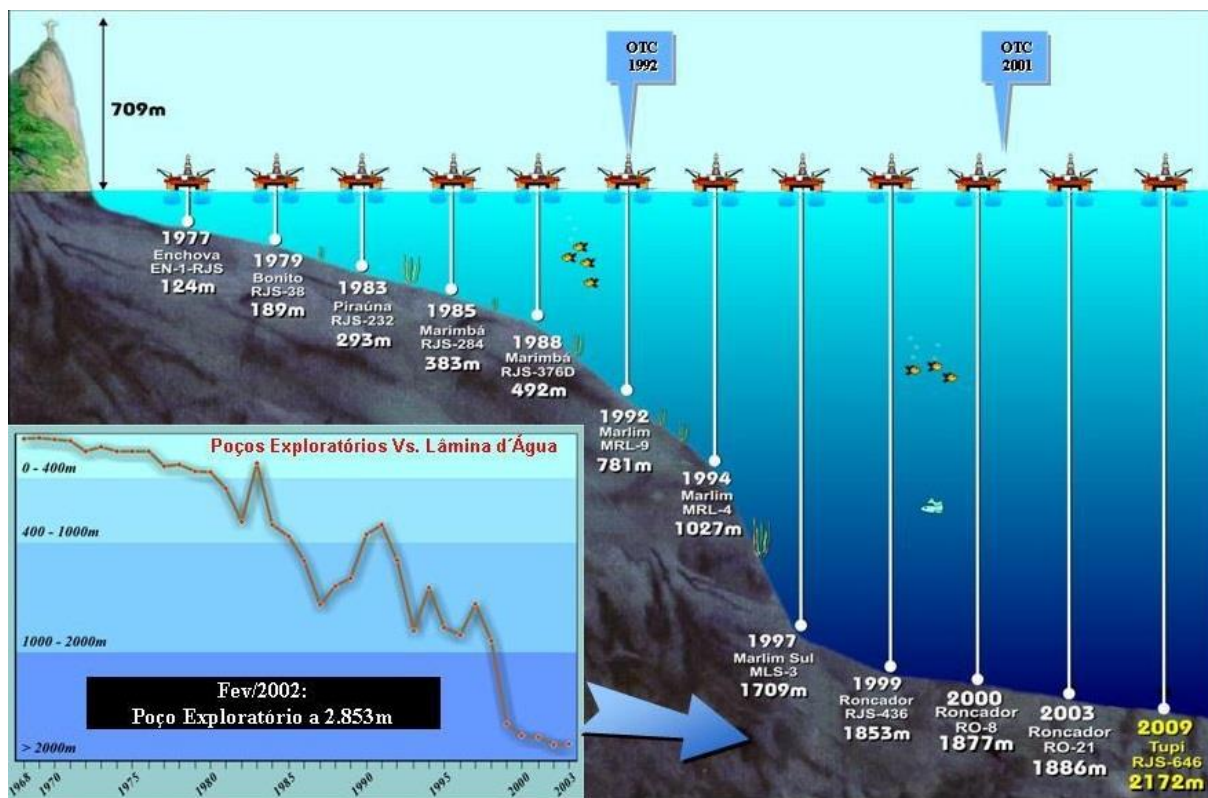


Figura 1.1 – Recordes da Petrobras ao longo dos anos em profundidade de extração de petróleo. Disponível em: <<https://diariodopresal.wordpress.com/>> Acesso em out. 2015.



Figura 1.2 – Representação da estrutura de um duto flexível. Fonte: Costa (2003).

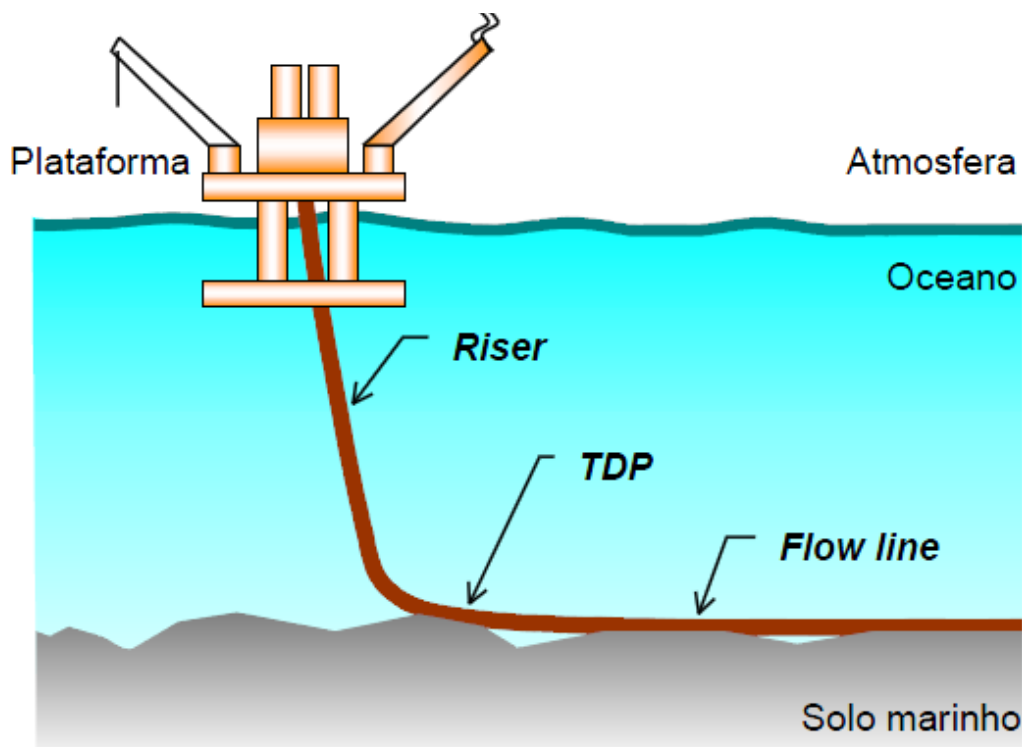


Figura 1.3 – Classificações dos dutos flexíveis com relação ao seu contato com o solo.
Fonte: Ramos Neto (2003).

Outra região em que os dutos flexíveis apresentam falha por desgaste é a região do enrijecedor. Esta parte tem o intuito de evitar flexões exageradas nos conectores dos dutos localizados na vertical (*risers*) em virtude do movimento relativo proveniente das correntes marítimas e das ondas. Em muitas plataformas, a interação entre o duto flexível e a estrutura do enrijecedor ocorre numa profundidade de cerca 30 metros abaixo da lâmina da água (MORAES, 2013). O modelo esquemático desta região é mostrado na Fig. 1.4. De modo a evitar o contato da capa externa dos dutos diretamente com superfícies metálicas na região do enrijecedor, como mostrado na Fig. 1.5, pode-se utilizar um material intermediário de sacrifício, denominado de *liner*, podendo esse ser confeccionado em poliuretano (LEMOS *et al.*, 2004). Com isso, o movimento relativo passa a ser entre o *liner* e o duto flexível, o que aumenta a vida útil do duto em operação.

Este modelo de enrijecedor está sendo aplicado em campo há pouco mais de uma década, sendo assim, ainda é necessária a criação de métodos para avaliar o desgaste qualitativamente e quantitativamente durante sua aplicação. Desta forma, será possível fazer uma previsão mais assertiva sobre sua vida útil e também para que sejam estudadas novas alternativas visando aumentar a vida do par em questão (LEMOS *et al.*, 2004; MORAES, 2013).

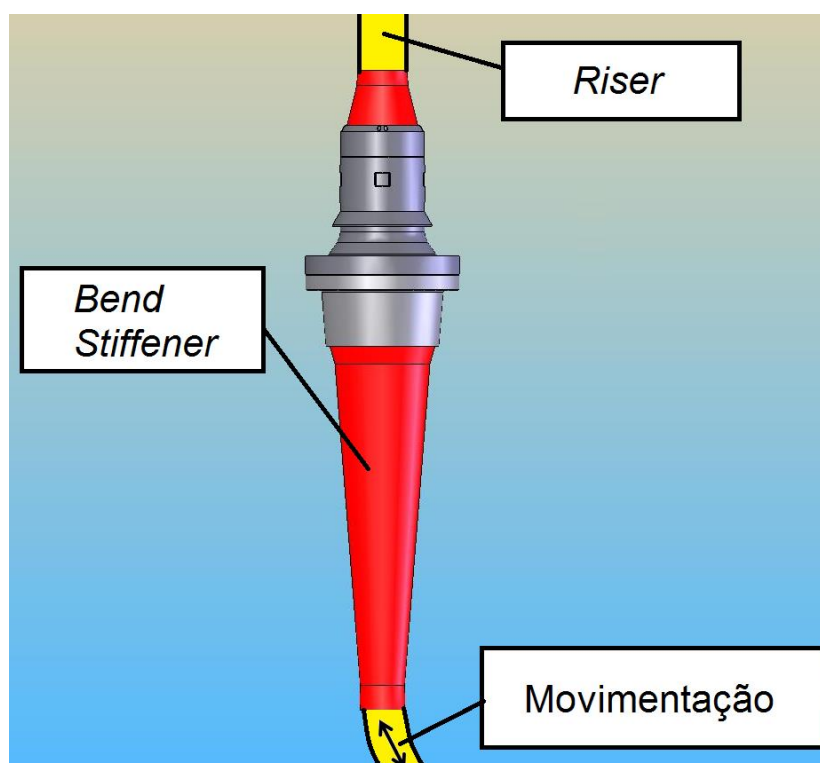


Figura 1.4 – Modelo esquemático da região do enrijecedor. Fonte: Hwang *et al.* (2006), adaptado.

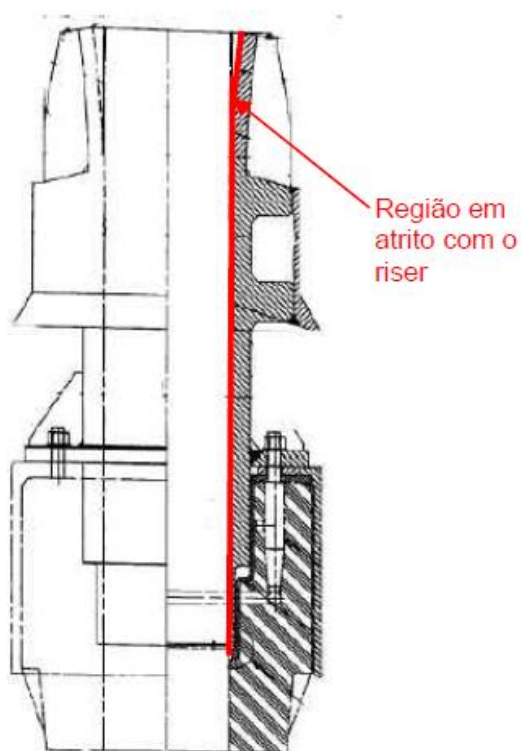


Figura 1.5 – Região de contato entre o duto flexível e a parte metálica do enrijecedor. Lemos *et al.* (2004).

Tendo isto em vista, o Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste (LTAD) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) projetou e construiu um tribômetro capaz de simular as condições de campo, como pressão de contato, velocidade de deslizamento e condições ambientes.

1.1. Objetivos

1.1.1. *Objetivo Geral*

O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento tribológico do par PA 11/PU em ensaios de deslizamento alternado, em escala real, buscando a identificação de métodos para que se possa reduzir o desgaste no referido par. Adicionalmente, pretende-se desenvolver procedimentos de teste em escala reduzida, que tem menor custo e são mais rápidos, tornando possível a reprodução dos mecanismos de degradação observados na escala real.

1.1.2 *Objetivos Específicos*

- a) Reproduzir as condições de campo em ensaios em escala real e determinar a taxa de desgaste da capa externa do duto flexível e dos materiais utilizados em *liners*, bem como as incertezas associadas a estas medições.
- b) Obter mapas de desgaste para as amostras de *liner* em escala real, permitindo uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no processo tribológico;
- c) Caracterizar os mecanismos de desgaste predominantes nas amostras após os ensaios;
- d) Analisar através de ensaios térmicos e físico-químicos alterações estruturais ocorridas na PA durante os ensaios de desgaste;
- e) Estudar nos ensaios em escala reduzida a influência dos fatores pressão de contato, velocidade de deslizamento e amplitude de deslizamento nos mecanismos de desgaste e no coeficiente de atrito;
- f) Verificar a influência da geometria de contato nos resultados em escala reduzida;
- g) Analisar a alteração de propriedades térmicas e físico-químicas nas amostras oriundas do ensaio em escala reduzida de maneira similar ao realizado nos ensaios em escala real;

1.2. Estrutura do Trabalho

Visando facilitar o entendimento dos assuntos abordados neste trabalho, o Capítulo II apresenta uma revisão da literatura sobre os temas pertinentes, apresentando as propriedades dos materiais utilizados, bem como uma seção sobre as propriedades tribológicas dos materiais poliméricos.

No Capítulo III, são apresentados os procedimentos experimentais adotados. Além disso, trata-se da caracterização das amostras através da microscopia eletrônica de varredura, calorimetria exploratória diferencial, difração de raios-X, da espectroscopia Raman e das demais técnicas empregadas para obtenção das propriedades dos materiais.

No Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados com base no que a literatura apresenta, bem como um tópico sobre a empregabilidade destes resultados em situações práticas e em testes acelerados.

Por sua vez, o Capítulo V sintetiza os principais resultados obtidos, seguido de sugestões para trabalhos futuros no Capítulo VI e das referências no Capítulo VII.

Por fim, os Apêndices deste trabalho fornecem detalhes sobre alguns métodos e resultados apresentados, mas não discutidos ao longo dos Capítulos anteriores, e são seguidos pelos relatórios de calibração da máquina de medir por coordenadas e também do termohigrômetro.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em meados do Século XX havia apenas alguns dos polímeros sintéticos que são utilizados hoje. O emprego deste tipo de material começou a crescer após 1913 com a invenção do policloreto de vinila. Na década de 30 surgiram outros polímeros amplamente usados hoje, como o polietileno e o policloreto de vinilideno (1933), poliamidas (1934), poliuretanos (1937) e o politetrafluoretileno (1938) (SONNENSCHNEIDER, 2015).

A expansão na utilização destes materiais é devida à facilidade de se obter peças com geometrias complexas, baixo custo relativo, resistência ao meio, baixa densidade, baixo coeficiente de atrito e excelente resistência mecânica específica e a rigidez (BRANDRUP *et al.*, 1998; KUMAR; PANNEERSELVAM, 2015). Atualmente os polímeros são aplicados em diversos segmentos da indústria, sendo que o consumo deste material é utilizado inclusive como indicador econômico (CANEVAROLO, 2006).

O termo polímero vem do grego *poli* (muitos) e *meros* (unidades de repetição). Sendo assim, um polímero é uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição, unidas entre si por ligações covalentes. Dependendo do tipo de estrutura química, número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, os polímeros são divididos em três classes: termofixos (ou termorrígidos), termoplásticos e elastômeros (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

2.1. Propriedades Mecânicas de Materiais Poliméricos

As propriedades mecânicas destes materiais são caracterizadas pelo modo que estes respondem às tensões e/ou deformações que lhes são impostas. A natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura e histórico do polímero. Isto porque a estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento viscoelástico, isto é, com uma componente viscosa (como um líquido) e uma elástica (como um sólido) simultaneamente (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

A componente elástica deste comportamento é oriunda da variação do ângulo e da distância de ligação entre os átomos tanto da cadeia principal quanto de grupamentos laterais. Por sua vez, o atrito entre as cadeias poliméricas ocasiona a componente plástica da deformação. Sendo assim, há uma defasagem entre a solicitação e a resposta do material, pois o mesmo demora um tempo finito para responder à solicitação (CANEVAROLO, 2006).

Para pequenas deformações, este comportamento é modelado como associações de molas elásticas e amortecedores de fluido newtoniano. Os modelos mais utilizados para descrever esta associação são o de Maxwell, Kelvin-Voight e os arranjos entre os dois (BRISCOE; SINHA, 2009).

O modelo de Maxwell é um dos modelos mais simples para viscoelasticidade de polímeros e associa uma mola com um amortecedor em série conforme a Fig. 2.1a. Ao lado dessa figura são mostradas as respostas da tensão (σ) para uma deformação (ϵ) constante aplicada ao longo do tempo (t), também conhecida como relaxação (Fig. 2.1b) e a deformação para uma tensão constante aplicada, denominada de fluência (Fig. 2.1c) (BRISCOE; SINHA, 2009). Neste modelo, a redução da tensão pode ser total e a deformação será linear com o tempo, o que não é observado na prática. Contudo ele prevê que haverá uma deformação residual dependendo do tempo em que a carga for aplicada, o que é observado na prática (RIANDE *et al.*, 2000).

Outro modelo com o mesmo grau de complexidade para a representação deste comportamento é o modelo Kelvin-Voigt. Neste caso, a mola e o amortecedor são colocados em paralelo. A Figura 2.2 mostra tanto o modelo mecânico quanto as repostas para a relaxação e para a fluência. Aqui, mantendo-se uma deformação constante há uma manutenção da tensão, o que não é observado na prática, enquanto isso a deformação cresce assintoticamente até dado limite na fluência, o que é mais factível do que o comportamento apresentado no modelo de Maxwell (RIANDE *et al.*, 2000). Em um eventual descarregamento, este modelo prevê uma recuperação total, apesar de retardada pelo componente viscoso (CANEVAROLO, 2006).

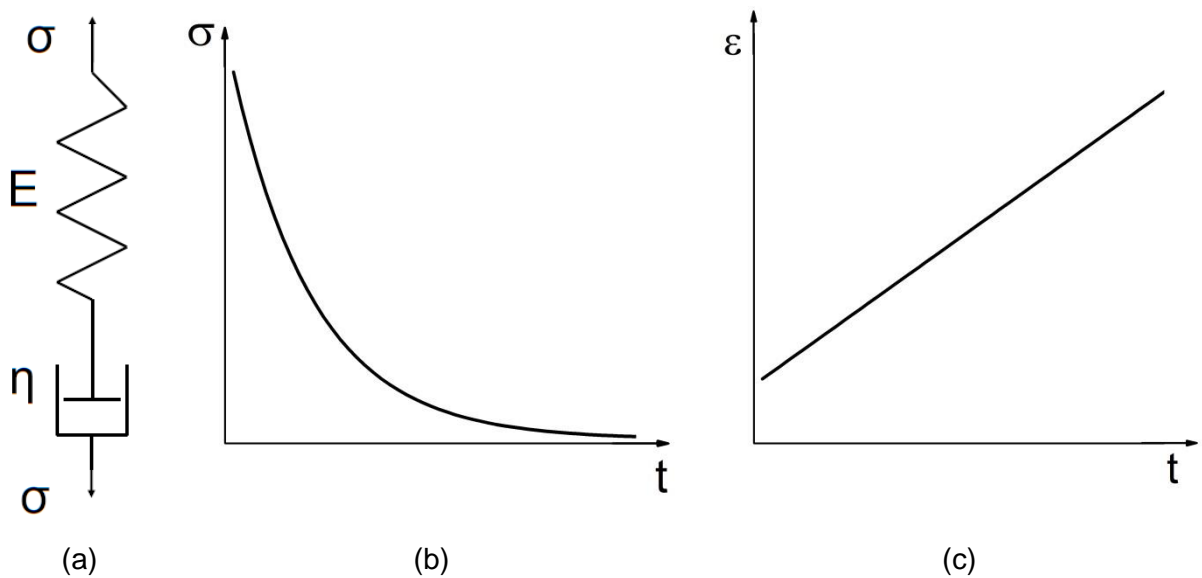


Figura 2.1 – Modelo de Maxwell para viscoelasticidade de um material. (a) modelo mecânico, (b) relaxação e (c) fluência.

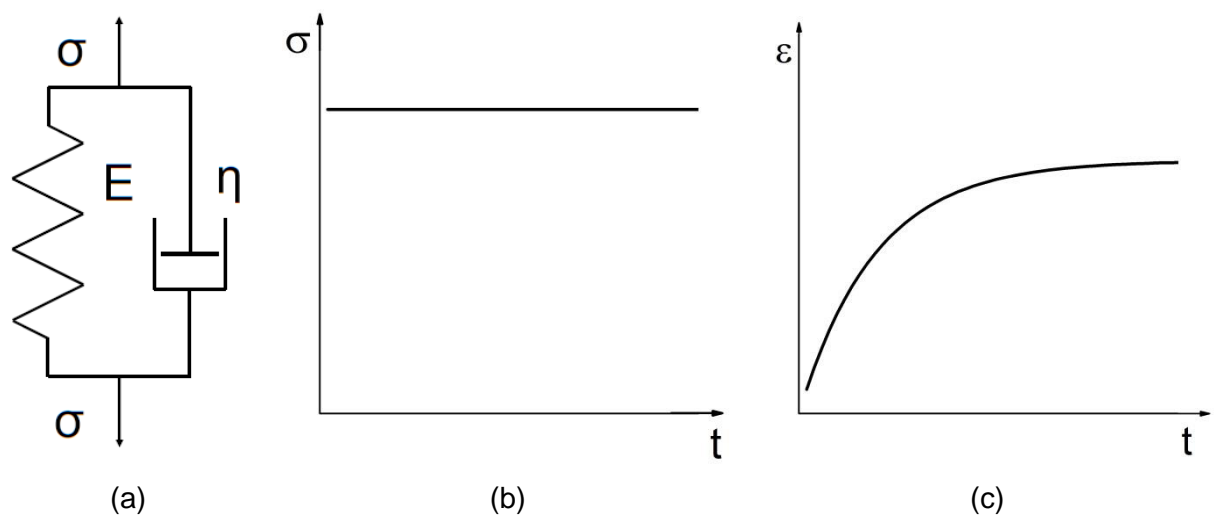


Figura 2.2 – Modelo de Kelvin-Voigt para viscoelasticidade de um material. (a) modelo mecânico, (b) relaxação e (c) fluência.

Tendo em vista a limitação dos modelos acima, foram propostos modelos com três elementos, conforme mostrado na Fig. 2.3. O modelo de Zener (modelo Kelvin-Voigt com uma mola em série) é o modelo mais simples e que melhor representa condições práticas. Isto porque esse modelo impõe um limite, tanto para a relaxação, quanto para a fluência do material, o que, de fato, ocorre na prática. Existe ainda o modelo de Burgers que associa o modelo de Maxwell com o de Kelvin-Voigt em série (também chamado de modelo Maxwell-

Voigt). Contudo, esse modelo tem uma resposta muito semelhante ao de Zener, sendo mais complexo matematicamente (RIANDE *et al.*, 2000; CANEVAROLO, 2006).

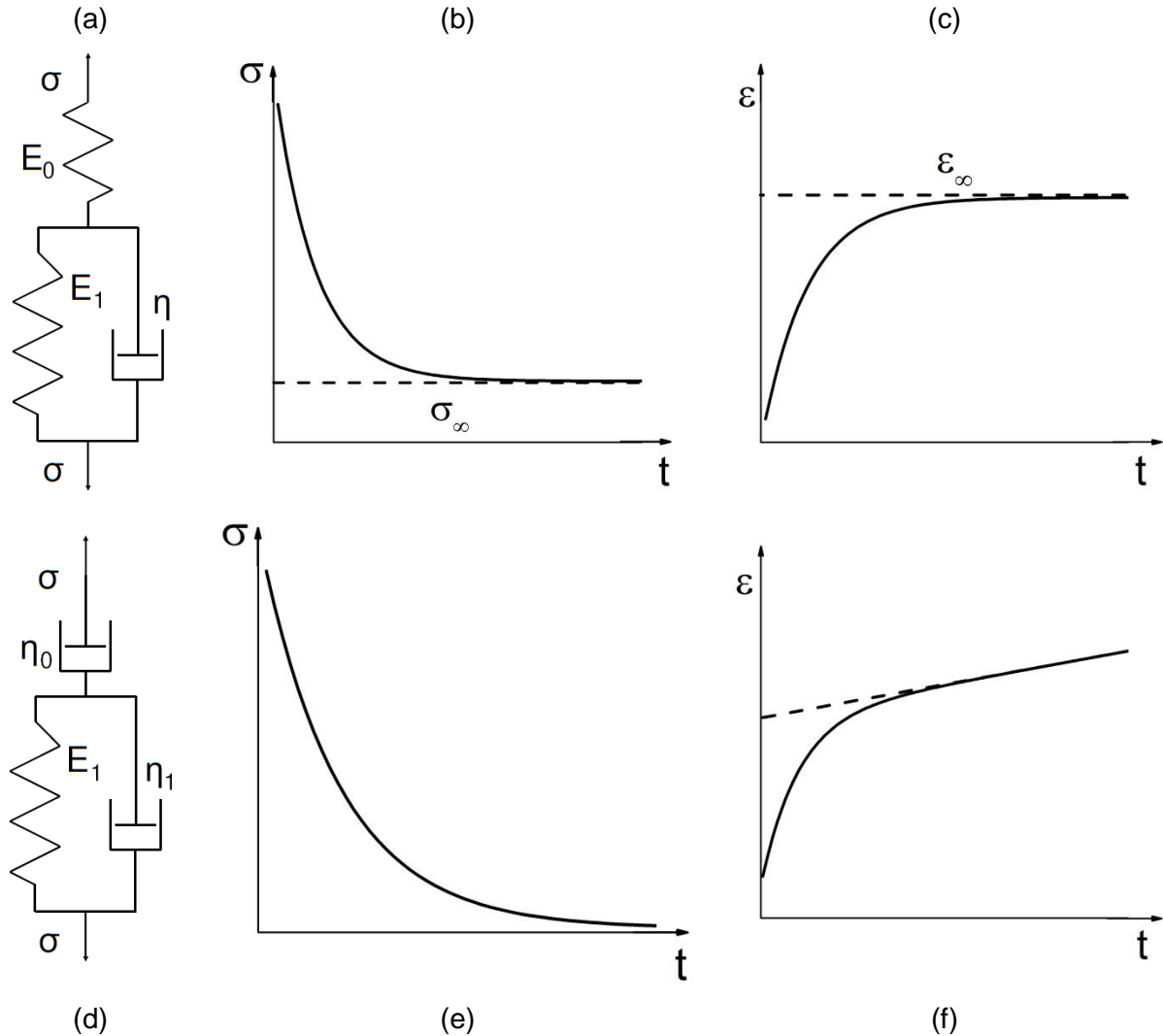


Figura 2.3 – Modelos de viscoelasticidade com três elementos. Modelo Kelvin-Voigt com mola (a) e seu comportamento em relaxação (b) e em fluência (c). Modelo Kelvin-Voigt com amortecedor (d) e também em relaxação (e) e em fluência (f).

Entretanto, os parâmetros elásticos e plásticos aplicados nestes modelos são altamente dependentes do estado físico em que o polímero se encontra. Canevarolo (2006) define os três estados que um polímero pode encontrar-se: vítreo, borrachoso e viscoso. O estado vítreo ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), isto porque as macromoléculas não têm energia suficiente para apresentar mobilidade. Assim, a resposta do polímero é majoritariamente elástica. Apesar disso, a componente viscosa existe, sendo sua contribuição minoritária.

O comportamento borrachoso ocorre em temperaturas acima da T_g e abaixo da temperatura de fusão do polímero (T_m). O nível energético deste estado é suficiente para dar mobilidade somente à fase amorfa do material, mantendo a fase cristalina rígida. Por esta razão, quanto maior a cristalinidade do material maior será o componente de contribuição elástica do mesmo (CANEVAROLO, 2006).

Acima da T_m , nos polímeros que a possui, a contribuição da resposta plástica à deformação é alta, uma vez que, todas as cadeias poliméricas estão altamente móveis devido à sua energia. Ainda que em menor parcela, a deformação elástica também existe neste regime. Por esta razão, a maioria dos polímeros termoplásticos é processada neste estado, pois apresentam máxima capacidade de conformação (CANEVAROLO, 2006). Vale salientar que o termo fundido é restrito aos termoplásticos semicristalinos, uma vez que somente eles apresentam cristais que podem ser fundidos. Em alguns casos, como o do policarbonato que é totalmente amorfo, utiliza-se a temperatura de amolecimento para designar a temperatura a partir da qual o material pode ser processado com maior facilidade.

O módulo de elasticidade dos polímeros é uma das propriedades mais afetadas pelo estado físico dos mesmos. A Figura 2.4 mostra o comportamento desta propriedade com a temperatura para diversos tipos de polímeros. Os polímeros termofixos apresentam menor perda do módulo de elasticidade com a temperatura devido à existência de ligações covalentes entre as cadeias, proporcionando estabilidade e mantendo-os no limiar entre o estado vítreo e borrachoso. Por apresentarem um menor número de ligações cruzadas, os elastômeros vulcanizados têm uma perda exponencial no módulo de elasticidade até atingir um novo patamar na região borrachosa. Enquanto isso, os polímeros termoplásticos que possuem estrutura cristalina além de apresentarem um comportamento semelhante aos elastômeros têm uma queda brusca nesta propriedade após a temperatura de fusão. Por sua vez, os polímeros termoplásticos amorfos, após sua T_g , experimentam uma grande queda no módulo de elasticidade, passando do estado vítreo diretamente para o borrachoso.

A variação no comportamento mecânico do polímero com a temperatura é de fundamental importância para as propriedades tribológicas deste tipo de material. O aumento de temperatura no contato dificulta, e até impossibilita, correlações entre ensaios em diferentes escalas, como será visto mais adiante (BRISCOE; SINHA, 2009).

Neste trabalho foram utilizados dois polímeros de classes diferentes: as poliamidas que são polímeros termoplásticos semicristalinos e os poliuretanos que são elastômeros. Por esta razão, na sequência será feita uma revisão sobre as características de cada um destes materiais.

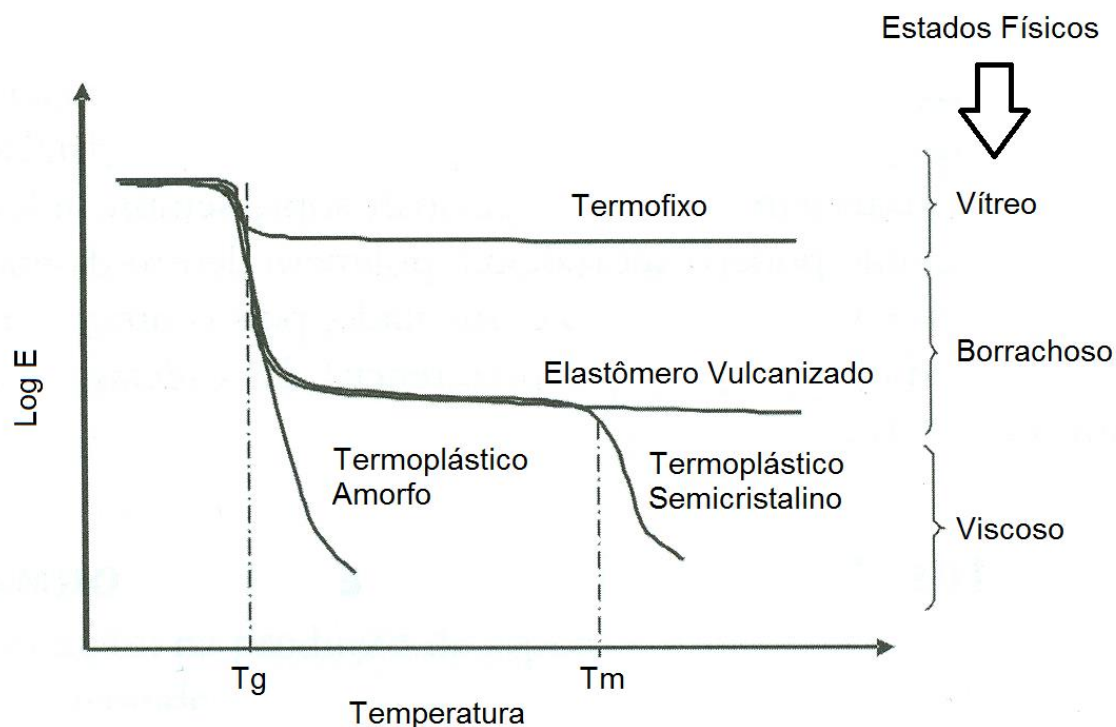


Figura 2.4 – Variação logarítmica do módulo de elasticidade (E) com a temperatura para diferentes classes de polímeros. Fonte: Canevarolo (2006) adaptado.

2.2. Propriedades das Poliamidas

As poliamidas são polímeros termoplásticos sintéticos lineares identificados pela presença do grupo amina ($-\text{CONH}$). Originalmente conhecido como Nylon, sua produção começou em meados de 1930 pela empresa DuPont sendo um dos primeiros polímeros de engenharia comercializados (HAGE, 1998; STRONG, 2006).

A grande aplicabilidade das poliamidas é devida às suas boas propriedades mecânicas, como alta resistência, tenacidade, resistência à abrasão, ao desgaste e ao impacto (STRONG, 2006; POGAČNIK; KALIN, 2012).

Além disso, as poliamidas possuem alta resistência térmica e química. A temperatura de trabalho pode chegar a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sem grandes perdas nas propriedades mecânicas. Na temperatura ambiente, somente solventes fenólicos, cresóis e ácidos fórmicos são capazes de dissolver este tipo de polímero, o que o torna resistente à maioria dos óleos (BILLMEYER, 1984).

As poliamidas podem ser sintetizadas através de dois métodos: policondensação e abertura de anel (CANEVAROLO, 2006). Os monômeros utilizados na polimerização são os

que definem a classificação da poliamida. Quando são obtidas a partir da policondensação de diaminas e ácidos carboxílicos, sua nomenclatura recebe dois dígitos separados por um ponto, onde o primeiro dígito é referência ao número de carbonos na diamina e o segundo do ácido carboxílico (BISPO, 2008). Na Figura 2.5 é exemplificado o processo de polimerização da PA 6.6, onde a diamina possui 6 carbonos em sua estrutura, bem como o ácido carboxílico.

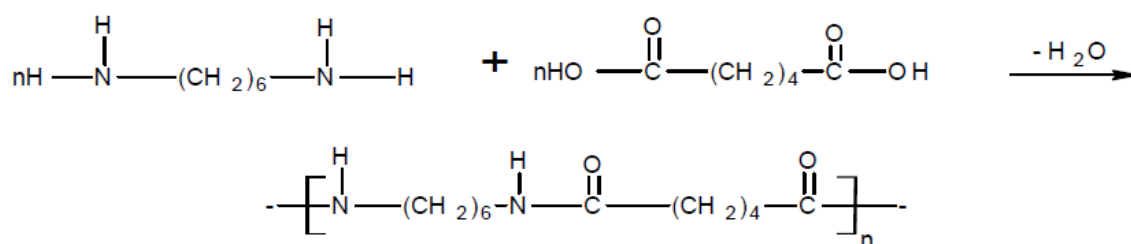


Figura 2.5 – Reação de policondensação da PA 6.6. Fonte: Bispo (2008).

A nomenclatura das poliamidas obtidas a partir da policondensação de ácidos carboxílicos ω -aminos ou abertura de anel é feita com apenas um dígito, que se refere ao número de carbonos presentes no monômero. A Figura 2.6 mostra a obtenção por policondensação da PA 11, enquanto a Fig. 2.7 apresenta a reação de polimerização por abertura de anel da PA 6.

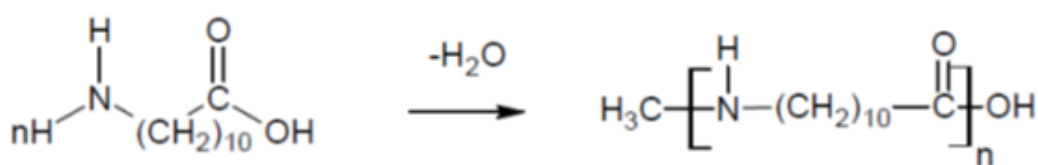


Figura 2.6 – Reação de policondensação da PA 11. Fonte: Bispo (2008)

A razão entre grupamentos CH_2 e CONH influencia diretamente nas propriedades das poliamidas, como registrado na Tab. 2.1. Quanto menor esta razão, maior a capacidade de compactação das macromoléculas, isto porque há uma atração polar entre o nitrogênio de uma cadeia com o oxigênio da outra, o que se reflete em um aumento da densidade, da resistência à degradação e das temperaturas de fusão e de transição vítrea (BISPO, 2008).

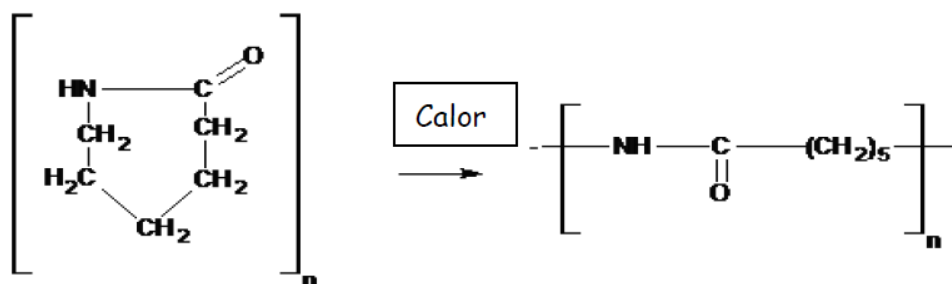


Figura 2.7 – Reação de abertura de anel para obtenção da PA 6. Fonte: Bispo (2008).

Tabela 2.1 – Propriedades das PA mais utilizadas. Fonte: Page (2000).

Poliamida (CH ₂ :CONH)	Densidade (g/cm ³)	Resistência à Tração (MPa)	Temperatura de Transição Vítre (°C)	Temperatura de Fusão (°C)
6 (5)	1,13	70	55	223
11 (10)	1,03	38	50	188
12 (11)	1,02	45	45	179
6.6 (5)	1,14	85	70	255
6.10 (7)	1,07	55	55	223

A absorção de água pelas poliamidas provoca a perda da estabilidade dimensional e a diminuição das propriedades mecânicas (POGAČNIK; KALIN, 2012). A razão CH₂/CONH afeta diretamente a absorção de água, como representado na Fig. 2.8. Deve-se lembrar de que a água é uma molécula polar. Assim, sua absorção é favorecida pela polaridade dos grupos CONH (MACIEL, 2005), e, por isso, há uma redução na absorção com o aumento desta razão.

Pelo exposto, as poliamidas preferidas para aplicações marinhas são as com maiores razões CH₂/CONH, isto é, a PA 11 e PA 12.

Na confecção das capas de dutos flexíveis, normalmente são empregadas as PA 11, PA 12 e o polietileno. Em 2001, quase dois terços dos dutos flexíveis em serviço eram fabricados contendo diversas camadas de PA 11, incluindo a capa externa (MACIEL, 2005). Por esta razão, escolheram-se dutos com capa externa confeccionada nesse material para os estudos realizados neste trabalho. Assim, as características da PA 11 são apresentadas na sequência.

A poliamida 11 é um termoplástico semicristalino obtido pela primeira vez em 1935 por Carothers através da policondensação do ácido aminoundecanóico e, atualmente, é

utilizado amplamente em setores importantes da economia que vão desde a indústria automotiva até aplicações marítimas (MACIEL, 2005; ZHANG *et al.*, 2006; BISPO, 2008).

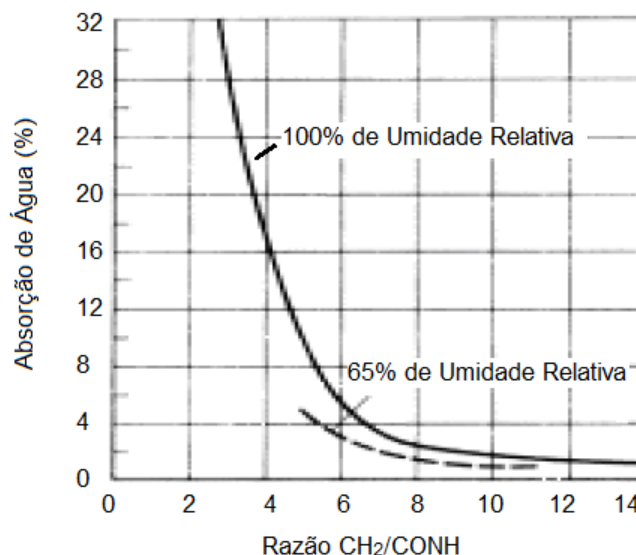


Figura 2.8 – Absorção de água das poliamidas em relação à razão CH₂/CONH. Fonte: Bispo (2008).

A cristalinidade deste material é afetada especialmente pelas condições de processamento podendo ter uma variação de até 40% no grau de cristalinidade, o que influencia nas demais propriedades do polímero (CANEVAROLO, 2006; BISPO, 2008). A literatura mostra que, somente a PA 11, pode apresentar seis estruturas cristalinas distintas, sendo que algumas estruturas são obtidas apenas através de métodos específicos, como a evaporação de um determinado solvente, como o m-cresol, ou através de deformação no regime viscoelástico (YU, 1998; JOLLY *et al.*, 2002).

Considerando que o foco deste trabalho não está na obtenção do material em si, mas na análise de suas propriedades, serão abordadas aqui apenas as formas cristalinas mais comuns, seus respectivos métodos de obtenção e os fatores que levam a transformações de uma estrutura para outra.

Zhang e colaboradores (2001) estudaram algumas estruturas cristalinas da PA 11 e descreveram o meio de obtenção de cada uma delas a partir do diagrama mostrado na Fig. 2.9 onde:

- O resfriamento rápido da estrutura δ ($T > 95^\circ\text{C}$) a transforma em δ' ;
- O aquecimento acima de 95°C leva a estrutura δ' reverter à transformação anterior;
- O aquecimento em uma isoterma acima de 95°C transforma a estrutura α em δ ;

- d) Mantendo uma isoterma acima de 95 °C a estrutura δ se transforma em α ;
- e) O aquecimento acima de 95 °C transforma a estrutura δ' em α ;
- f) A deformação em temperaturas menores que 95 °C transforma a estrutura α em δ' ;
- g) O resfriamento lento a partir da fusão gera a estrutura δ ;
- h) Com o resfriamento rápido a partir da fusão obtém-se δ' ;
- i) Com cristalização isotérmica acima de 95 °C tem-se α .

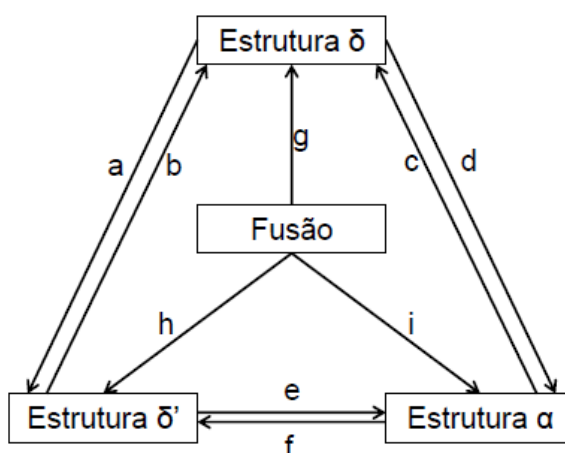


Figura 2.9 – Transição de estruturas cristalinas na PA 11. Fonte: Zhang *et al.* (2001).

A Figura 2.10 representa a estrutura α que é triclinica, diferentemente das outras que são pseudo-hexagonais. Os parâmetros de rede destas estruturas dependem de diversos fatores, variando assim de acordo com a referência utilizada (NEWMAN *et al.*, 1977; ZHANG *et al.*, 2001; JOLLY *et al.*, 2002).

O trabalho de Maciel (2005) visou monitorar por difração de raios X (DRX), o envelhecimento da PA 11 na água e em óleo a 80 °C. Nota-se na Fig. 2.11 que mesmo permanecendo na água a 80 °C por 14 dias, não houve variação significativa nos difratogramas, o que reforça a teoria que alterações na estrutura cristalina só ocorrem acima de 95 °C.

Além disso, Zhang *et al.* (2001) observaram que partindo da estrutura cristalina δ ou δ' , em 24 horas na temperatura de 165 °C há a transformação destas estruturas para a estrutura α , como mostrado na Fig. 2.12. Segundo esses autores, a forma α apresenta dois picos, (100) e (010,110), enquanto as estruturas δ e δ' são caracterizadas apenas pelo pico (100) e diferenciadas pela melhor definição do pico.

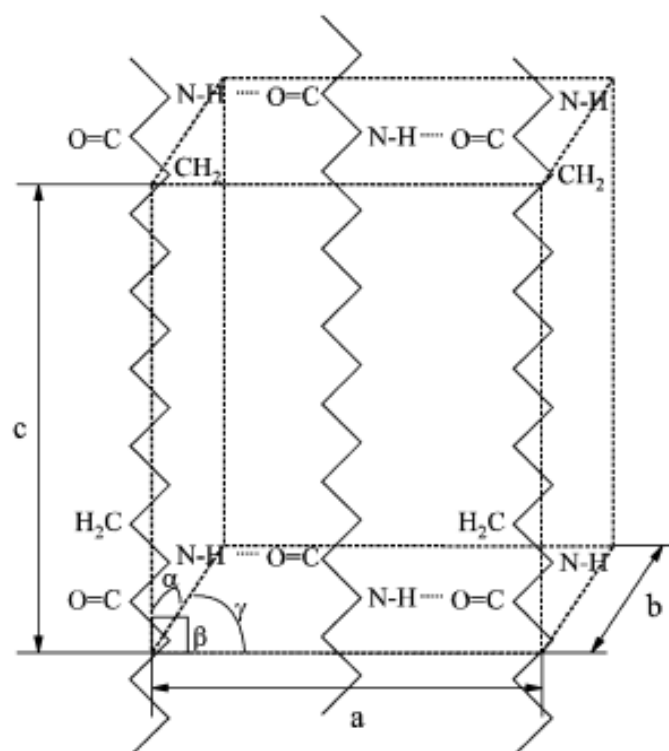


Figura 2.10 – Estrutura cristalina α da PA 11. Fonte: Jolly *et al.* (2002).

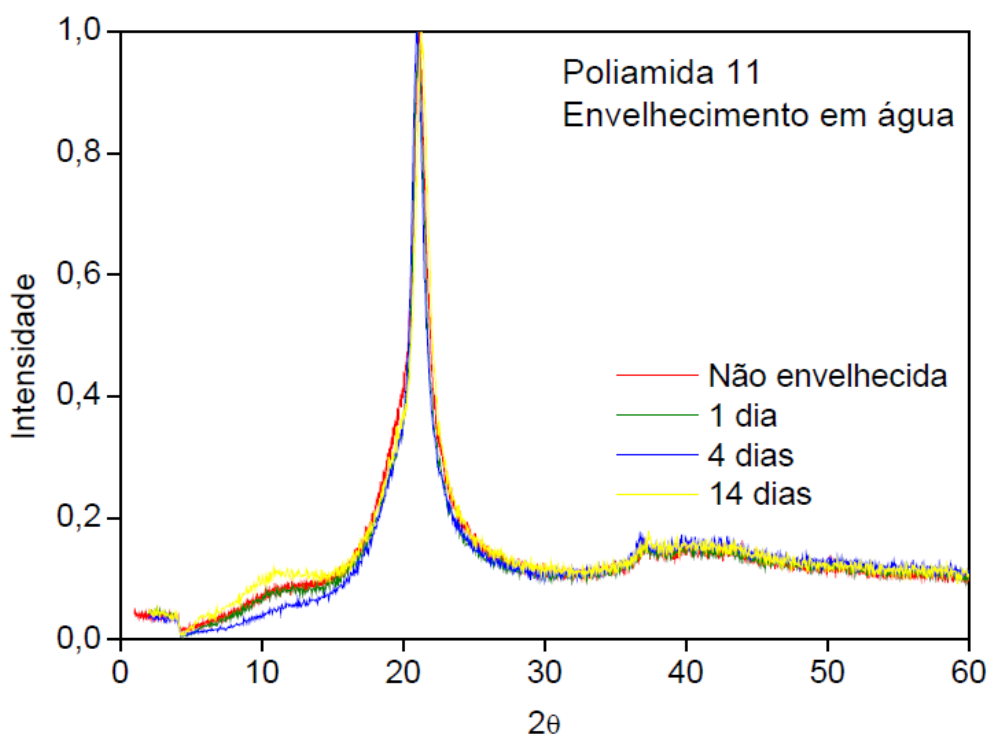


Figura 2.11 – Difratogramas em função do tempo de envelhecimento da poliamida 11 na água a 80 °C. Fonte: Maciel (2005).

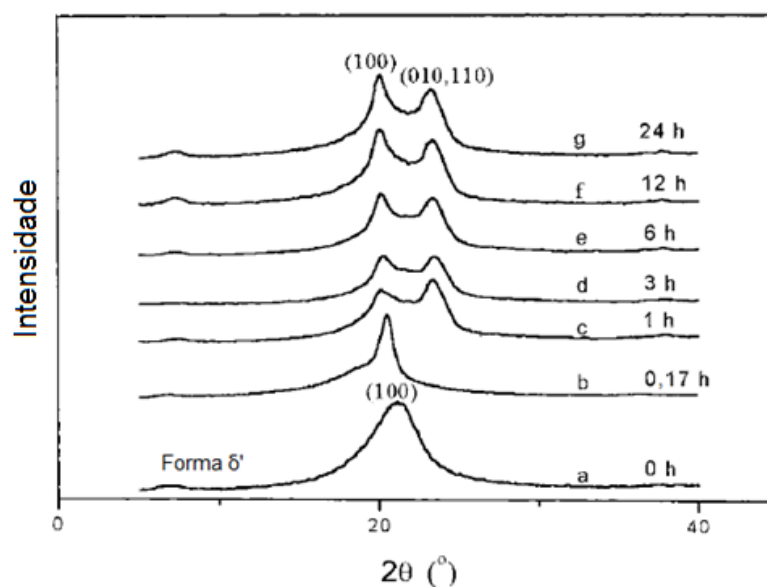


Figura 2.12 – Recristalização da PA 11 com estrutura δ' mantida a 165 °C ao longo do tempo. Fonte: Zhang *et al.* (2001) adaptado.

Outra observação de Zhang e colaboradores (2001) é que, ainda que se parta da estrutura α , ao aquecer o material até a temperatura de 165 °C, depois de uma hora ocorre a transição para a δ e depois de 12 horas para δ' . Contudo, depois de 24 horas de cristalização isotérmica volta a ser predominante a estrutura cristalina α , como mostra a Fig. 2.13.

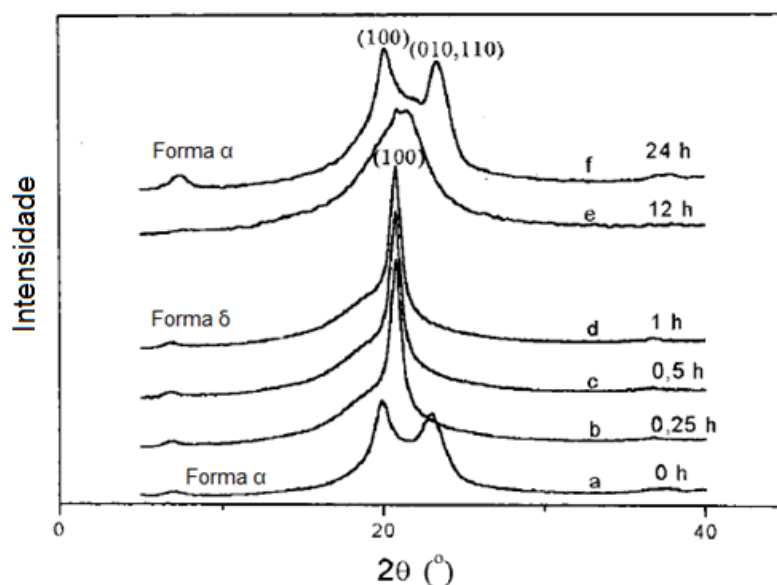


Figura 2.13 – Recristalização da PA 11 com estrutura α mantida a 165 °C ao longo do tempo. Fonte: Zhang *et al.* (2001) adaptado.

Além da estrutura cristalina, a temperatura de trabalho dos dutos flexíveis também pode modificar os mecanismos de degradação da PA 11. Para temperaturas acima de 100 °C, a poliamida pode apresentar trincas depois de longos períodos devido à hidrólise (SERPE; CHAUPART, 1997). A hidrólise atua na cadeia polimérica rompendo a ligação amina o que provoca uma diminuição da massa molar da PA, e consequentemente, um comportamento mais frágil da amostra. Contudo, essa redução da massa molar do polímero tende a aumentar sua mobilidade, o que associado à alta temperatura pode ocasionar uma recristalização da amostra. Além disso, há um tamanho mínimo de cadeia para que ocorra a hidrólise, sendo que, a partir desse patamar os processos de quebra e recombinação ficam em equilíbrio para temperaturas entre 90 e 140 °C (JACQUES *et al.*, 2002; MEYER *et al.*, 2002).

Bispo (2008) verificou que o envelhecimento das amostras de PA 11 provoca uma significativa variação em suas propriedades mecânicas, mudando em determinadas condições até mesmo o tipo de comportamento de dúctil para frágil.

2.3. Propriedades dos Poliuretanos

Os poliuretanos são caracterizados pela ligação —NH—CO—O— , sendo encontrado como termoplástico, termofixo ou elastômero, podendo ser expandido ou não, em função da estrutura química e dos meios de produção empregados (CANEVAROLO, 2006).

A versatilidade desta classe de polímeros é oriunda dos diversos arranjos que podem ser obtidos com seus blocos construtivos, sendo que é possível se obter polímeros com diferentes durezas, resistência à tração, à compressão, ao cisalhamento, à fadiga, ao rasgo e à abrasão. Além disso, os PU também possuem resistência à hidrólise, solventes aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, ácidos orgânicos e bases (SANTOS, 2007; SONNENSCHNEIN, 2015).

Os poliuretanos são copolímeros sintéticos formados pela poliadição de isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas, cujo principal grupo é o poliál dos tipos poliéter e poliéster (SANTOS, 2007).

Os isocianatos, especialmente os poliisocianatos, são responsáveis por fornecer rigidez e dureza aos poliuretanos, atuando como segmentos rígidos. A estrutura básica desses segmentos é mostrada na Fig. 2.14, onde as ligações duplas são abertas durante a polimerização. Entendem-se como poliisocianatos estruturas que possuem mais de um grupo —N=C=O (SONNENSCHNEIN, 2015). Os isocianatos aromáticos mais utilizados são o tolueno diisocianato (TDI), difenilmetano diisocianato, naftaleno diisocianato e o para-

fenileno diisocianato em suas diferentes isomerias (SANTOS, 2007). Estes isocianatos têm como grande desvantagem a decomposição pela luz, isto é, a fotólise. Como alternativa a estes compostos podem ser utilizados os isocianatos alifáticos como isoforona diisocianato, hexametileno diisocianato, dicitlohexametileno diisocianato e os isocianatos bloqueados (SANTOS, 2007).



Figura 2.14 – Estrutura de um isocianato. Fonte: Sonnenchein (2015).

Os polióis, por sua vez, representam o maior volume de materiais utilizados nos poliuretanos e são responsáveis pela flexibilidade do material. Além disso, as propriedades desejadas e o processo de produção definem o melhor poliálcool a ser utilizado devido às diversas estruturas e às funcionalidades dos grupos hidroxila que podem ser encontradas (SONNENSCHNEIN, 2015).

Os polióis mais utilizados são o poliéter, poliéster, politetrametileno éter glicol (PTMEG), polioxipropilenos glicóis e a policaprolactona. O PTMEG é utilizado em poliuretanos de alto desempenho mecânico e resistência ao desgaste e à hidrólise. Este composto químico é mostrado na Fig. 2.15 (SANTOS, 2007; OLIVEIRA, 2011).

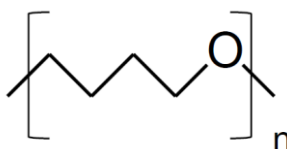


Figura 2.15 – Estrutura do politetrametileno éter glicol.

Outro componente importante na produção dos poliuretanos é o agente de cura. Os agentes de cura são compostos polifuncionais de baixa massa molar que reagem com os isocianatos. Normalmente são utilizados para finalizar o pré-polímero, reagindo com os isocianatos em excesso, sendo, assim, responsáveis pela dureza obtida no polímero (SANTOS, 2007). Os agentes de cura são divididos em água, álcoois e aminas (SONNENSCHNEIN, 2015). A água é utilizada como extensor de cadeia principalmente na indústria calçadista, enquanto os álcoois são polióis de baixa massa molar. As aminas mais comuns são alifáticas e aromáticas, sendo que a mais utilizada em elastômeros com base em TDI é a 4-4'-metileno-bis(orto-clorianoilina) (MOCA) (SANTOS, 2007).

Vale salientar que o foco deste trabalho não é a síntese de poliuretanos. Por esta razão, apenas foram apresentados aspectos fundamentais para entendimento da escolha do material das amostras neste trabalho. Para uma revisão mais completa sugere-se o trabalho de Santos (2007), Oliveira (2011) e Sonnenchein (2015). A seguir, é apresentada revisão sobre tribologia em materiais poliméricos.

2.4. Tribologia de Materiais Poliméricos

A tribologia é definida por Zum Gahr (1987) como sendo “a ciência e tecnologia das superfícies em movimento relativo”. O estudo da tribologia é multidisciplinar e envolve campos como o da engenharia mecânica, engenharia de materiais, química e física, dentre outros. A tribologia trata de assuntos como o atrito, o desgaste e a lubrificação do sistema estudado (ZUM GAHR, 1987).

Diferentemente das propriedades mecânicas e térmicas que dependem do material estudado, as propriedades tribológicas não são intrínsecas dos materiais e dependem do sistema tribológico (tribossistema) onde estão inseridas. O tribossistema é caracterizado pelo material e geometria dos corpos envolvidos, elementos interfaciais existentes e características operacionais do sistema (ZUM GAHR, 1987; CZICHOS, 2001).

Os ensaios tribológicos podem ser classificados pela norma DIN 50322 (DIN, 2003) de acordo com sua fidelidade ao que ocorre na prática. Pode-se ver esta classificação na Fig. 2.16. Alguns autores preferem classificar os ensaios de acordo com as dimensões da área de contato normalmente em escala reduzida (ou pequena escala) e escala real (ou grande escala). Além destes, há também os testes de campo, os ensaios em nano-escala e meso-escala (entre a nano e a pequena escala) (BRISCOE; SINHA, 2009). Para que uma análise seja feita de forma adequada e exista correlação entre as diferentes escalas, faz-se necessário que o ensaio reproduza os resultados obtidos em campo o mais fielmente possível. Com este intuito, utilizam-se os mesmos materiais, a mesma geometria do contato, o mesmo tipo de movimento relativo, as mesmas condições operacionais, etc. (ZUM GAHR, 1987; BRISCOE; SINHA, 2009).

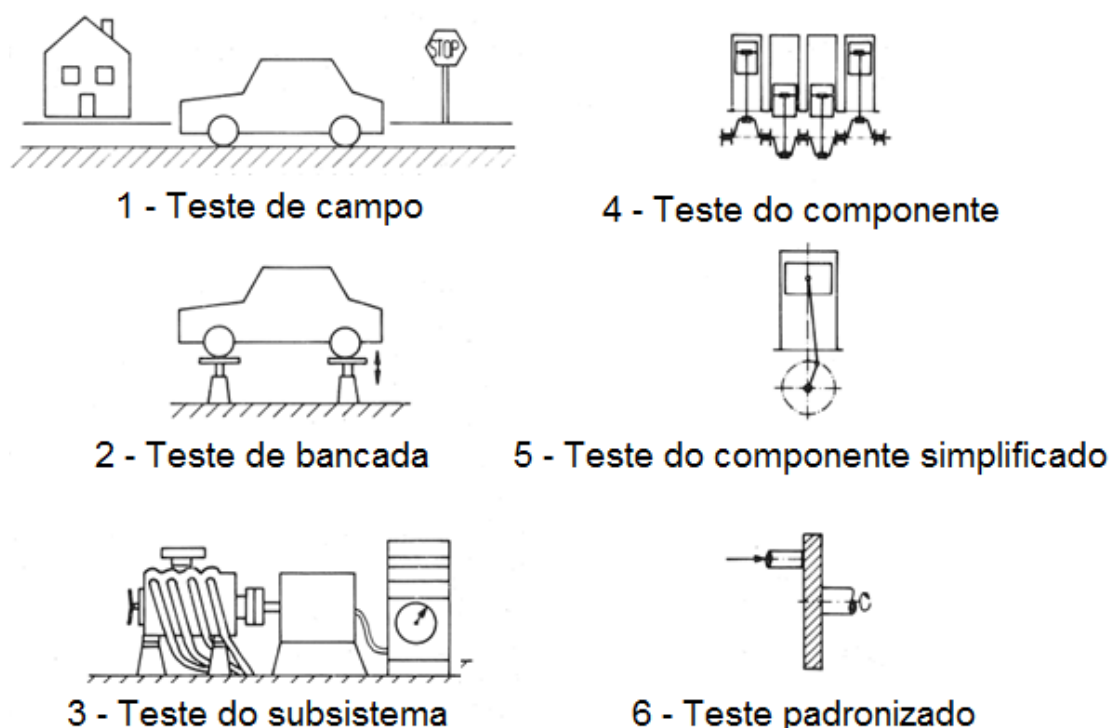


Figura 2.16 – Classificação dos ensaios tribológicos conforme norma DIN 50322 (2003) em ordem decrescente de complexidade. Fonte: Zum Gahr (1987) adaptado.

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura apresentam ensaios em escala reduzida com testes padronizados com contatos metálicos. Dentre os ensaios nesta escala envolvendo polímeros, a maioria trata de pares polímero/metal, sendo pouco frequente a utilização de contatos entre polímeros. Estes ensaios proveem importantes informações sobre o atrito e os mecanismos de desgaste, servindo assim para uma classificação geral dos materiais. Estes ensaios possuem área de contato de 1 a 10^2 mm² e são preferidos devido à facilidade de manusear as amostras e à relação custo benefício (BRISCOE; SINHA, 2009). O Laboratório Nacional de Física do Reino Unido identificou mais de 400 tipos de ensaios diferentes nesta escala ainda no início dos anos 2000 (NEALE; GEE, 2001). As configurações geométricas destes ensaios podem ser adaptadas de acordo com a geometria que se deseja reproduzir. A Figura 2.17 mostra alguns exemplos de ensaio muito utilizados em escala reduzida.

Na literatura, ensaios em escala real são menos frequentes do que os em escala reduzida, especialmente aqueles que envolvem materiais poliméricos. Assim, os primeiros relatos de ensaios nesta escala são da Universidade de Gent (Bélgica) em 1989 em que é descrito um tribômetro construído para simular o desgaste em mancais de deslizamento utilizados em barragens que controlam o nível da água na Holanda (VERMEULEN, 1989).

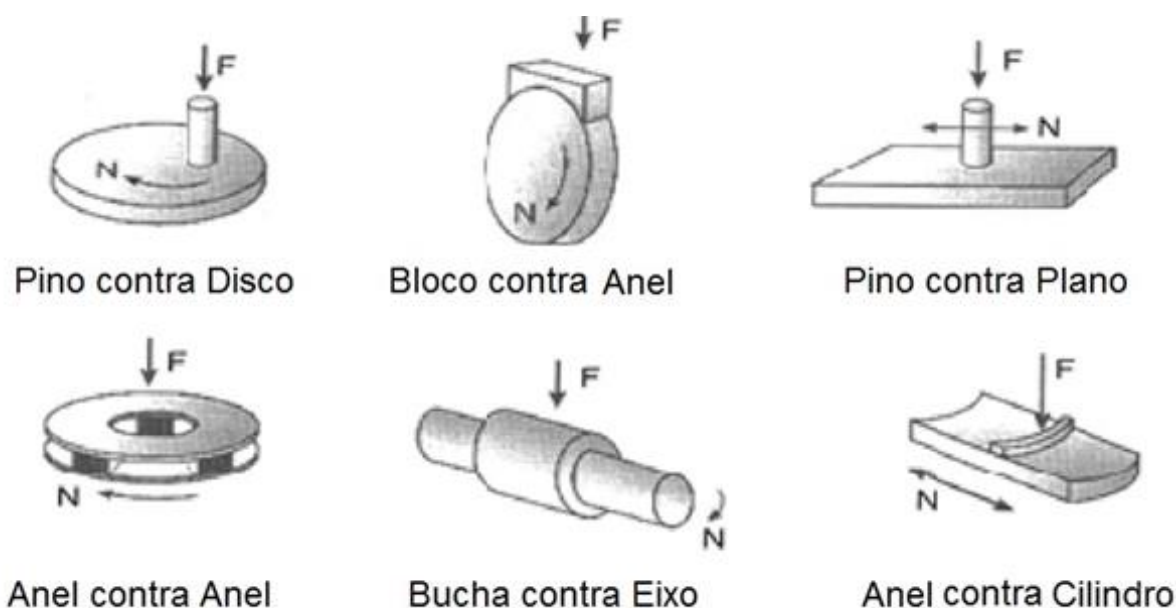


Figura 2.17 – Exemplos de configurações utilizadas em ensaios em escala reduzida. Fonte: Briscoe e Sinha (2009) adaptado.

A utilização de amostras com área de contato aparente entre 10^4 e 10^5 mm² reduz o efeito da concentração de tensão nas bordas e torna o ensaio mais sensível à movimentação dos fragmentos de desgaste (BRISCOE; SINHA, 2009). Esta escala de ensaio já foi utilizada para avaliar o comportamento tribológico de telescópios, trilhos de trens, esquis e rolamentos, uma vez que, fornece resultados mais próximos aos observados nas aplicações práticas (BAETS, 1995; JENDEL, 2002; BÄURLE *et al.*, 2006; SAMYN; SCHOUKENS, 2008; BRISCOE; SINHA, 2009).

Os ensaios em escala real têm como principal desvantagem o custo operacional para sua realização, pois necessitam de máquinas com maior rigidez e mais caras, além de amostras com maiores dimensões, o que implica em maior dificuldade de manuseio (BRISCOE; SINHA, 2009). Soma-se a isso, também, a necessidade de maiores tempos de ensaio.

Tendo em conta as vantagens de cada escala, o ideal seria a realização de testes em escala reduzida que tivessem seus resultados confirmados na escala real. No entanto, devido aos diversos parâmetros que podem influenciar o comportamento tribológico dos materiais, a extrapolação de resultados obtidos em escala reduzida geralmente não condiz com aqueles observados em escala real. A análise dos resultados utilizando polímeros torna-se ainda mais complexa em decorrência das propriedades viscoelásticas dos mesmos. Isto ocorre pela variação no comportamento mecânico destes materiais como consequência

do aumento da temperatura e/ou da carga aplicada juntamente ao tempo de aplicação da mesma (BRISCOE; SINHA, 2009; DASARI *et al.*, 2009).

Samyn (2007) apresenta três formas de correlação entre a escala reduzida e a real: com um único parâmetro mecânico (a pressão de contato), com dois parâmetros (pressão de contato e velocidade de deslizamento) e o modelo de geometria macroscópica. Contudo, apenas os últimos dois levam em consideração os efeitos térmicos no tribossistema. Para comparar esses três modelos, o autor realizou ensaios em ambas as escalas utilizando poliacetal homopolímero (POM-H) e PET/PTFE (politereftalato de etileno com lubrificantes de politetrafluoroetileno (PTFE)) e tentou a correlação utilizando os três métodos.

Os ensaios em escala reduzida foram realizados por Samyn (2007) com a geometria cilindro contra plano com forças normais de 50, 100, 150 e 200 N e velocidades de 0,3; 0,6; 0,9 e 1,2 m/s. Os ensaios em escala real utilizaram a geometria plano contra plano, com forças de 190 kN (8 MPa), 380 kN (16 MPa), 560 kN (25 MPa), 1260 kN (55 MPa) e 3380 kN (150 MPa) e velocidade de 5 mm/s. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 2.18 e Fig. 2.19 para o POM-H e PET/PTFE, respectivamente. Um contracorpo de aço alta liga foi utilizado em todos os testes. O autor observou que os polímeros não apresentam uma relação contínua entre o coeficiente de atrito e a pressão de contato por causa de sua viscoelasticidade. Em condições térmicas controladas, os ensaios com o POM-H mostraram uma concordância com uma equação potencial $\mu = Cp^{-0,26}$ onde μ é o coeficiente de atrito, C uma constante do material e p a pressão de contato. O expoente da pressão sendo próximo a 1/3 é um indicativo de que a amostra sofre deformação elástica. Os ensaios com velocidade de 0,3 m/s não tiveram sua temperatura controlada e, por esta razão, seguem outra relação. Para os ensaios em escala real, a partir da pressão de 16 até 150 MPa, o coeficiente de atrito manteve a mesma relação e seu parâmetro exponencial foi alterado para 0,63. Este valor, próximo a 2/3, é indício de deformações viscoelásticas. A extrapolação dos resultados neste caso não pôde ser feita por causa da transição dos regimes elástico, viscoelástico e plástico. Estes limites foram obtidos utilizando carregamentos estáticos e verificando-se a deformação residual (SAMYN *et al.*, 2007).

Os coeficientes de atrito para o PET/PTFE mostram uma melhor extrapolação para os valores no intervalo estudado. Isto porque devido a sua resistência mecânica maior que a do POM-H, apenas na pressão de 150 MPa o material se encontrava no regime viscoelástico (SAMYN *et al.*, 2007).

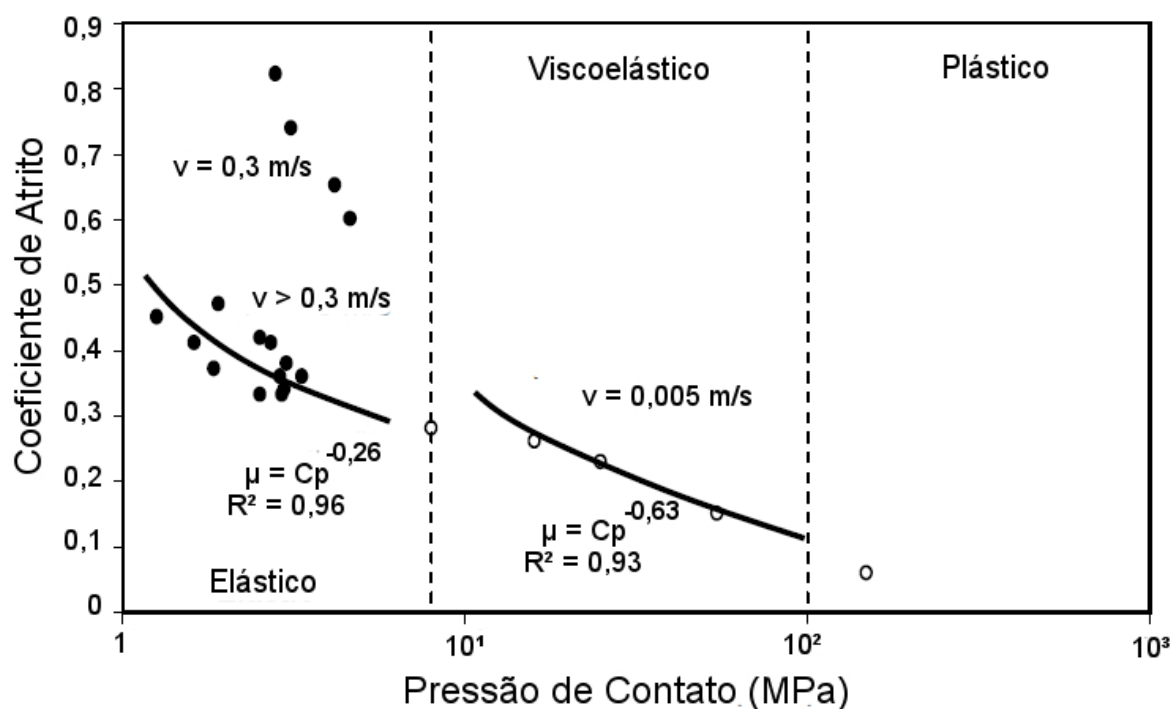


Figura 2.18 – Relação entre o coeficiente de atrito e pressão de contato para o POM-H em (●) escala reduzida e (○) escala real. Fonte: Briscoe e Sinha (2009) ¹ adaptado.

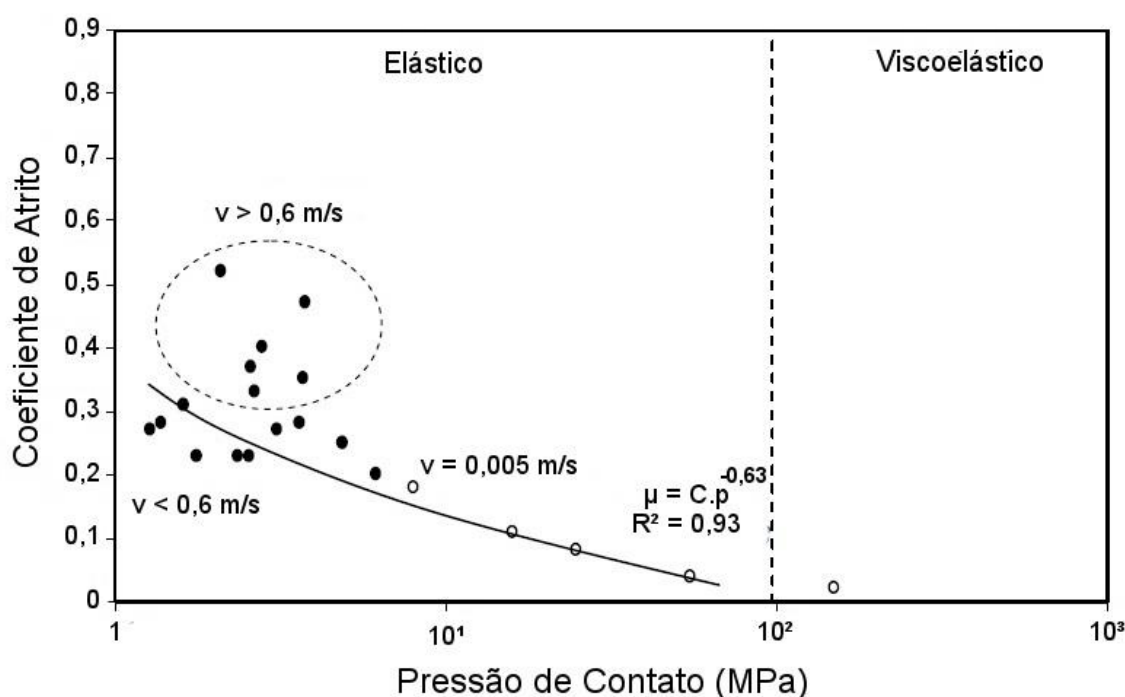


Figura 2.19 – Relação entre o coeficiente de atrito e pressão de contato para o PET/PTFE em (●) escala reduzida e (○) escala real. Fonte: Briscoe e Sinha (2009) adaptado.

¹ Os resultados de Samyn (2007) foram plotados de outra maneira no trabalho de Briscoe e Sinha (2009).

O modelo mais utilizado na literatura para caracterizar pares envolvendo polímeros é o modelo $p v$ (produto da pressão e velocidade). Com o auxílio da análise térmica dos fragmentos de desgaste oriundos dos ensaios já apresentados na análise passada, Samyn (2007) verificou que a temperatura durante o ensaio aumenta linearmente com este fator em ambas as escalas, como se observa na Fig. 2.20. Esta informação possibilita observar o momento em que ocorre a transição entre o comportamento elástico e viscoelástico no tribossistema. Contudo, o fator que correlaciona a temperatura com o produto $p v$ é diferente para cada escala, o que impossibilita a extrapolação dos resultados. A utilização do produto $\mu p v$ mostrou a mesma tendência. O autor argumenta que este modelo leva em consideração a geração de calor no contato, mas negligencia a dissipação de calor no deslizamento durante o ensaio (SAMYN, 2007).

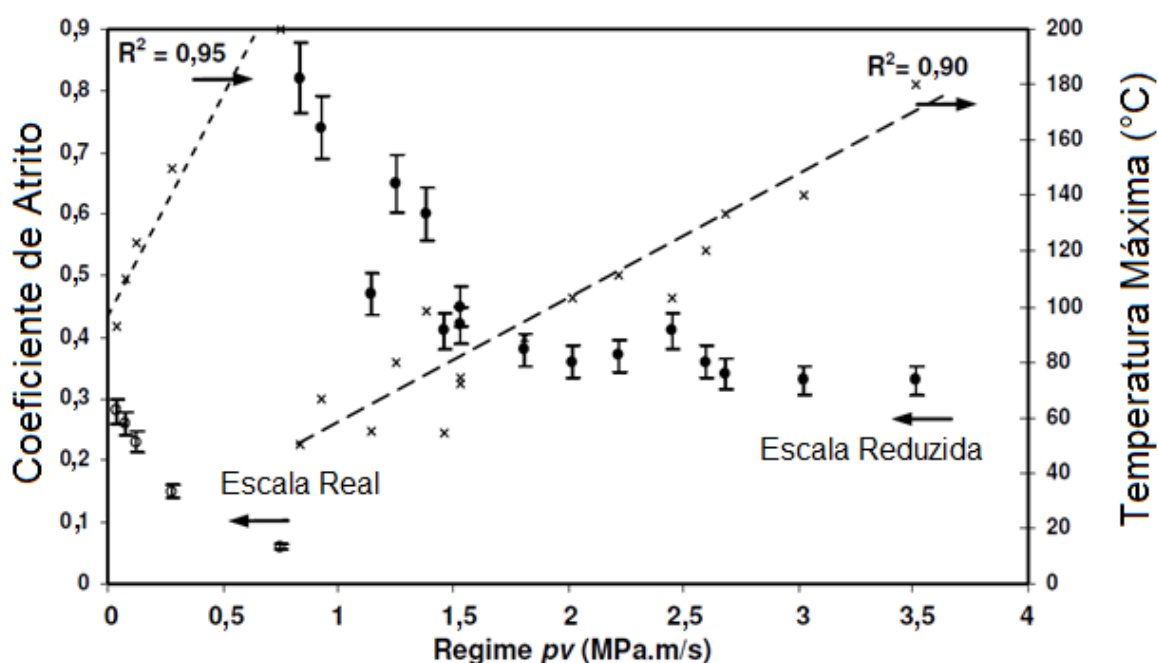


Figura 2.20 – Relação entre o coeficiente de atrito e a temperatura (x) com o produto $p v$ nos ensaios em (●) escala reduzida e (○) escala real. Fonte: Samyn (2007), adaptada.

O terceiro modelo apresentado por Samyn (2007) considera fatores geométricos e térmicos da amostra. Para isto, o autor definiu um parâmetro adimensional que leva em consideração a razão área/borda denominado de “modelo de geometria macroscópica” (G) sendo definido na Eq. (2.1), onde “ $2L \times 2b$ ” é a área de contato, “ $2L + 2b$ ” é o contorno do contato e st é a amplitude de deslizamento. A justificativa encontrada para esta relação é que quanto maior a área de contato, maior o acúmulo de energia no mesmo. Por sua vez,

quanto maior a amplitude e/ou a área sem contato, a dissipação de calor é facilitada (SAMYN, 2007).

$$G = \frac{2.b.L}{st.(b+L)} \quad (2.1)$$

Outro adimensional neste modelo é o número de *Peclet* (Pe) que é utilizado para simulações da temperatura no contato (FRIEDRICH *et al.*, 1999). A definição deste número é mostrada na Eq. (2.2), onde “ v ” é a velocidade, “ L ” é comprimento de contato e “ a ” difusividade térmica. Vale salientar que está sendo considerada uma seção retangular e o contato polímero/metal (FRIEDRICH *et al.*, 1999; SAMYN, 2007).

$$Pe = \frac{v.L}{2a} \quad (2.2)$$

A temperatura máxima no contato é mostrada na Fig. 2.21 em relação a dois fatores de escala: $p\sqrt{vPe}G$ (Fig. 2.21a) e $p\sqrt{vPe}G$ (Fig. 2.21b). A melhor correlação encontrada por Samyn (2007) é notoriamente a da Fig. 2.21b. Segundo o mesmo, estas são as únicas combinações de parâmetros que forneceram resultados correlacionados. Evidentemente, os resultados não podem ser extrapolados para temperaturas abaixo da T_g (60 °C) nem acima da T_m (175 °C) devido à variação nas propriedades dos polímeros.

Após definir o fator de escala mais adequado na correlação com a temperatura, o autor utilizou este fator visando à correlação entre as escalas para o coeficiente de atrito. Observa-se na Figura 2.22a que esta correlação não foi alcançada, tendo os ensaios em escala real sempre coeficientes menores do que o em escala reduzida. Deve-se atentar que a maioria dos ensaios em escala reduzida produz deformações elásticas e que os em escala real produzem deformações viscoelásticas. Foi aplicado na Fig. 2.22b um fator empírico $\sqrt{1+p/p_0}$ para considerar a transição de regimes, que ocorre em $p_0 = 16$ MPa, que aproximou os resultados obtidos em ambas as escalas (SAMYN, 2007).

Diante dos três modelos apresentados, ainda levando em consideração os fatores geométricos, nota-se que o comportamento viscoelástico dos polímeros é uma limitação à extrapolação dos resultados para o coeficiente de atrito de uma escala para outra. Vale salientar que todos estes modelos apresentados são para o par polímero/metal, sendo que, para um par polímero/polímero ambos os polímeros podem vir a ter o comportamento viscoelástico diante da temperatura do contato. Contudo, estes são os modelos mais proeminentes em se tratando de extrapolação de escala envolvendo materiais poliméricos.

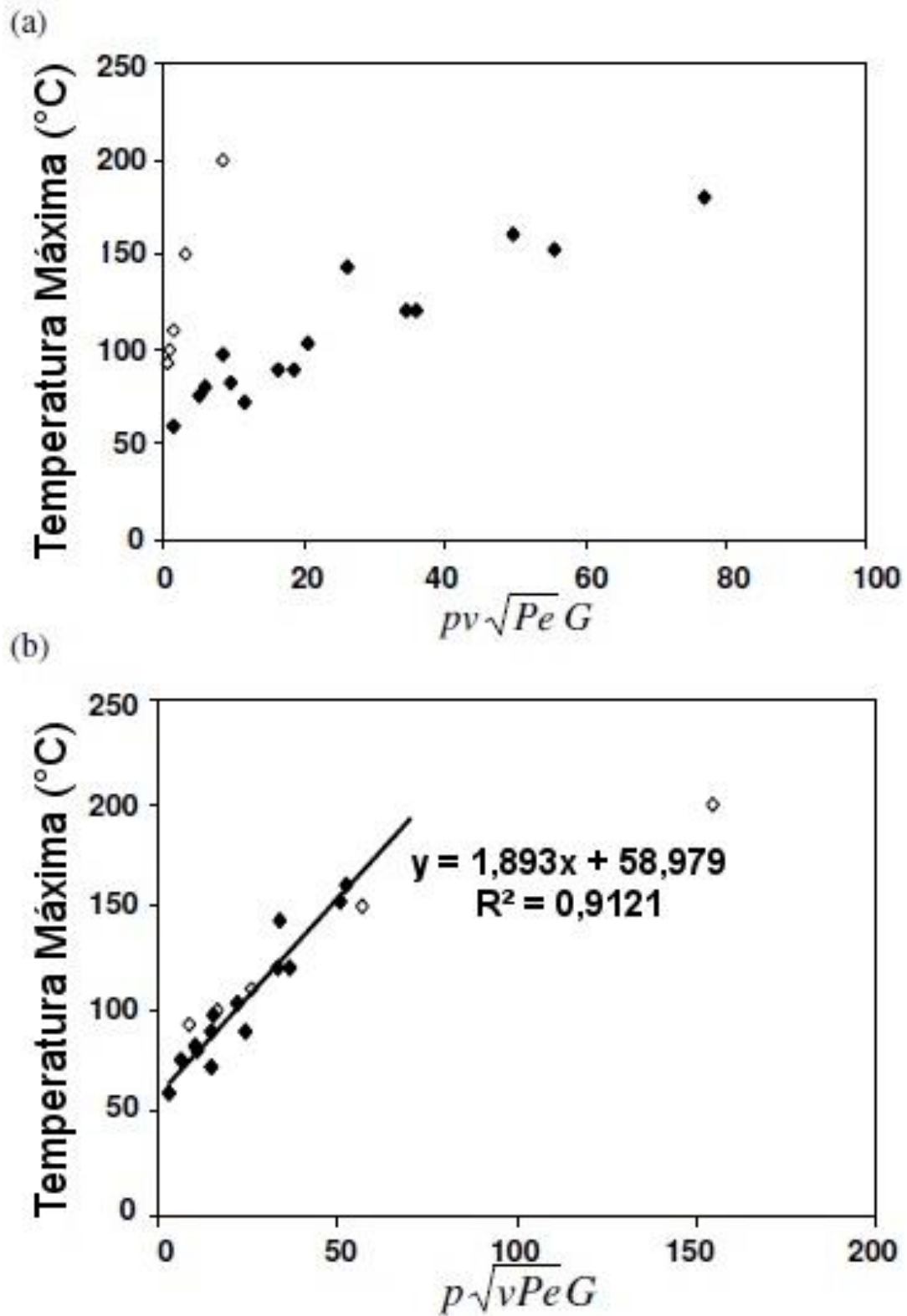


Figura 2.21 – Relação entre os fatores de escala utilizados e a temperatura no contato para os ensaios em escala reduzida (♦) e escala real (◇). Fonte: Samyn (2007) adaptado.

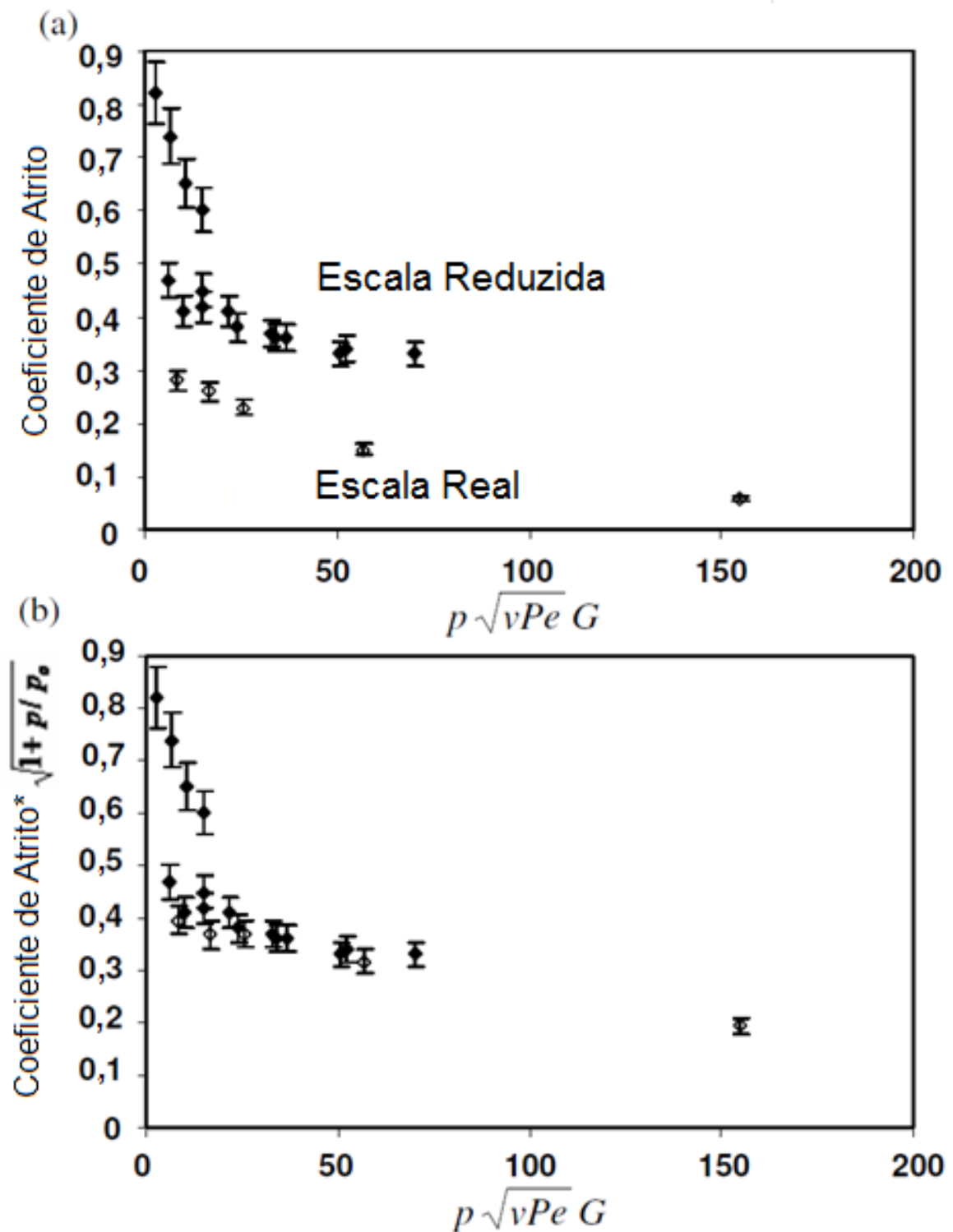


Figura 2.22 – Resultado do ensaio de desgaste do POM-H em escala reduzida (♦) e escala real (◊) em função do parâmetro geométrico para (a) coeficiente de atrito (b) coeficiente de atrito corrigido pela deformação no contato. Fonte: Samyn (2007) adaptado.

Outro fator a ser considerado na transposição de escalas é o mecanismo de desgaste atuante. Os mecanismos de desgaste são divididos em dois grandes grupos: o coesivo e o interfacial. O desgaste coesivo é proveniente de interações físicas, enquanto o interfacial é oriundo de interações químicas (BRISCOE, 1981).

No desgaste coesivo a energia é dissipada pelo atrito em um volume adjacente relativamente grande do material. Isto ocorre devido à distribuição de tensões gerada pela carga aplicada ou pelo bloqueio geométrico no contato provocado pelos fragmentos de desgaste. Sendo assim, os mecanismos de desgaste deste tipo são dependentes das propriedades mecânicas dos corpos envolvidos. Os principais mecanismos de desgastes deste tipo são o abrasivo e a fadiga de contato (DASARI *et al.*, 2009).

Por sua vez, o desgaste interfacial envolve a dissipação da energia em uma região menor (Fig. 2.23) o que ocasiona uma maior densidade de energia e consequentemente maiores temperaturas no contato. Neste caso, as propriedades físico-químicas dos materiais devem ser levadas em consideração. Os desgastes triboquímico e adesivo são classificados como desgaste interfacial (DASARI *et al.*, 2009).

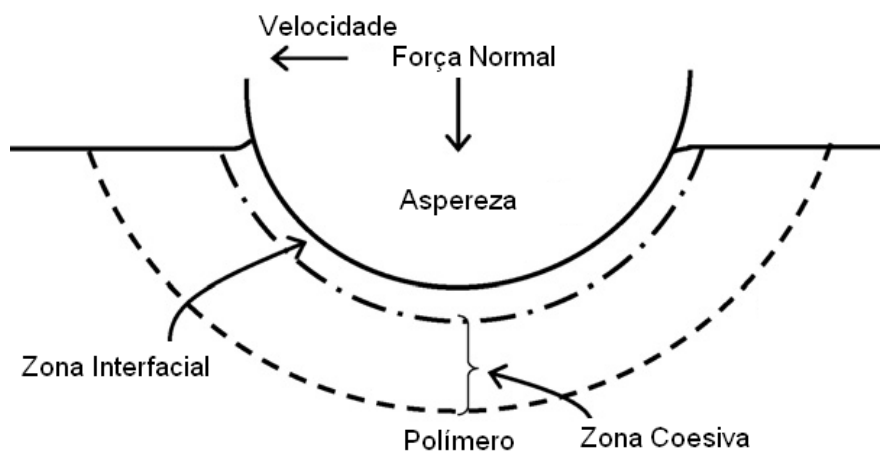


Figura 2.23 – Distribuição das zonas coesiva e interfacial de um polímero em contato com uma aspereza. Fonte: Briscoe (1981) adaptado.

Segundo Hutchings (1992), a adesão é o mecanismo de desgaste interfacial mais relevante. Neste tipo de desgaste é necessária uma superfície lisa para que haja a transferência do polímero para o contra corpo e uma subsequente extração.

Por sua vez, Zum Gahr (1987) afirma que a adesão é formação e ruptura das ligações interfaciais. Segundo Dasari *et al.* (2009), no caso de polímeros, esse fenômeno é gerado pelas forças de van der Waals e/ou pontes de hidrogênios. O processo de remoção de material por adesão se dá de acordo com o local onde a junta formada é rompida, conforme é mostrado na Fig. 2.24.

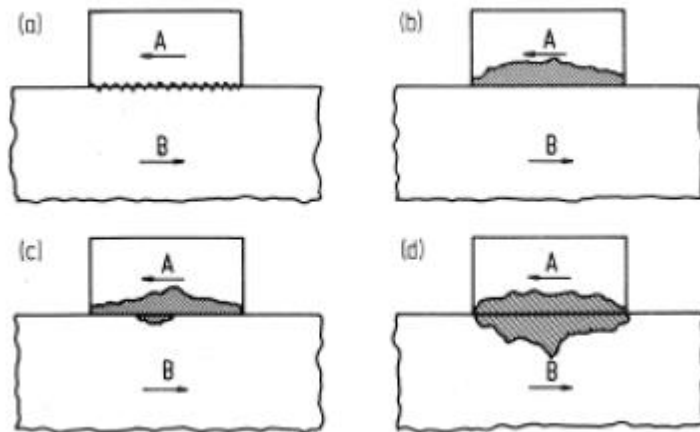


Figura 2.24 – Processo de remoção de material pelo desgaste adesivo de acordo com a ruptura da junta formada: (a) na formação da junção, (b) se o material mais mole for A, (c) se os materiais tiverem dureza parecida e (d) em ambas as partes iguais. Fonte: Zum Gahr (1987).

Ainda segundo Zum Gahr (1987), neste tipo de desgaste fatores como velocidade, carga excessiva e temperatura favorecem o aumento do coeficiente de atrito e o desgaste proveniente deste mecanismo. A taxa de desgaste por adesão é regida pelo desprendimento dos fragmentos de desgaste aderidos no corpo de maior dureza. A micrografia da Fig. 2.25 mostra uma superfície com sinais de desgaste por adesão em um polímero.

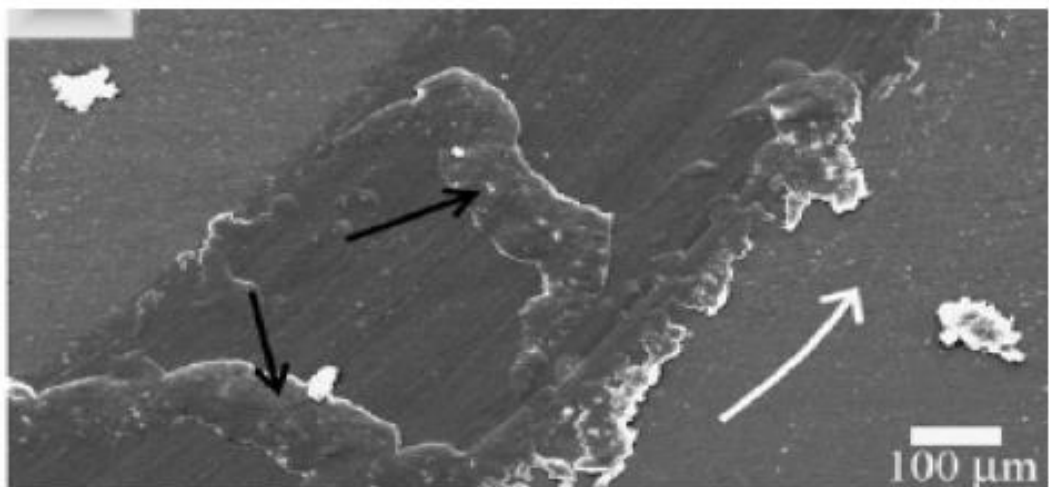


Figura 2.25 – Micrografia de uma pista de desgaste predominantemente adesiva em um material polimérico. Fonte: Dasari *et al.* (2009).

O desgaste triboquímico é outro exemplo de desgaste interfacial. A existência deste tipo de desgaste depende necessariamente da reatividade química dos corpos em contato (ZUM GAHR, 1987). O eventual rompimento da cadeia principal e/ou existência de radicais livres pode gerar combinações entre os dois materiais ligados covalentemente entre si. Sendo assim, caso os fragmentos de desgaste produzidos por este mecanismo não sejam eliminados, eles aumentarão a pressão de contato. Quando estes forem eliminados, ocorrerá uma queda na pressão de contato e esses ciclos poderão ocasionar vibração mecânica no conjunto (JINTANG, 2000; DASARI *et al.*, 2009). No caso de poliamidas e poliuretanos esta hipótese existe, uma vez que, os dois apresentam afinidade química (LI *et al.*, 2010).

Em se tratando de desgastes coesivos, o mais importante é a abrasão, especialmente em se tratando de polímeros. Este processo é dividido em desgaste por deslizamento e rolamento de partículas, como ilustrado na Fig. 2.26. A abrasão por deslizamento ocorre quando a partícula abrasiva é parte constituinte de um dos corpos, ou está ancorado ao mesmo, enquanto na abrasão por rolamento o abrasivo pode ser um fragmento de desgaste ou um contaminante externo (HUTCHINGS, 1992; DASARI *et al.*, 2009).

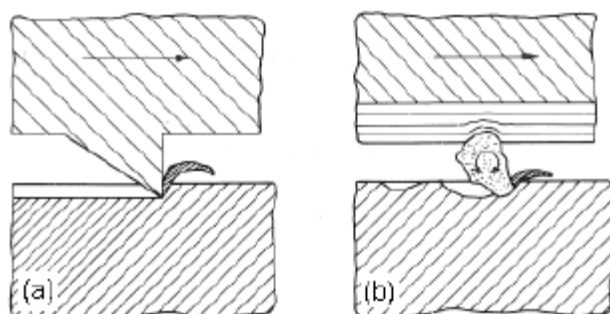


Figura 2.26 – Desgaste por abrasão através: (a) do deslizamento da partícula e (b) do rolamento da partícula. Fonte: Zum Gahr (1987).

No desgaste abrasivo, fatores como a dureza dos materiais, geometria das partículas abrasivas, distância percorrida e força normal são aspectos fundamentais. O desgaste abrasivo se manifesta através do microsulcamento, microcorte e microtrincamento (Fig. 2.27). No microsulcamento puro o material é acomodado fora da trilha do abrasivo, enquanto no microcorte puro há a remoção do material gerando fragmentos de desgaste ou *debris*. No caso de materiais frágeis pode ocorrer a concentração de tensão e propagação de trincas, fazendo com que os fragmentos de desgaste tenham maiores dimensões do que

a largura do risco. No entanto, na grande maioria dos casos, tem-se uma combinação destas interações físicas (ZUM GAHR, 1987; DASARI *et al.* 2009).

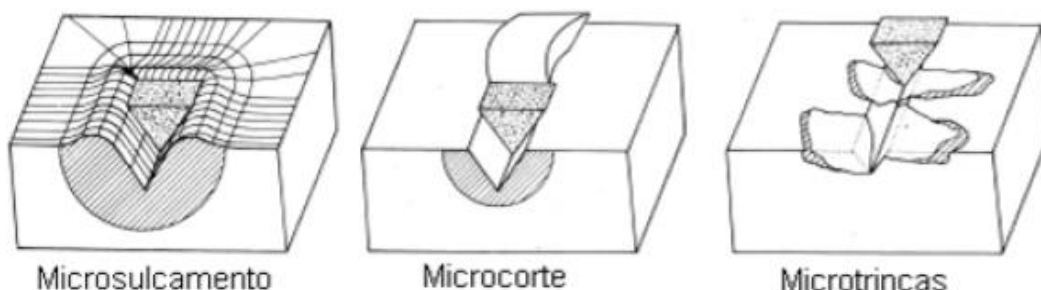


Figura 2.27 – Interação física entre a partícula abrasiva e a superfície do material. Fonte: Zum Gahr (1987) adaptado.

Diversos modelos são apresentados para modelar o desgaste abrasivo, sendo que a grande maioria dependente da dureza do material. Contudo, a dissipação de calor no contato pode alterar as propriedades dos polímeros, como visto anteriormente, em especial dos elastômeros, e isso não é levado em consideração nos modelos existentes (GLAESER; BHUSHA, 2001).

Ainda tratando do desgaste abrasivo, a correlação *Ratner-Lancaster* é amplamente reconhecida por apresentar uma boa correlação entre a taxa de desgaste e os valores de $1/\sigma_R \varepsilon_R$, onde σ_R e ε_R são a tensão e alongamento na ruptura, respectivamente, do polímero medido em um ensaio de tração convencional (HUTCHINGS, 1992). Esta correlação é aplicável principalmente em materiais termoplásticos sofrendo desgaste predominantemente abrasivo.

Outro desgaste coesivo é o desgaste por fadiga de contato ou superficial. Segundo Zum Gahr (1987), o desgaste por fadiga superficial é o processo de geração e propagação de trincas na superfície, ou abaixo dela, causadas pelo carregamento cíclico imposto a uma superfície. A fadiga superficial pode ter origem em deformações elásticas e plásticas, dependendo do número de ciclos e da magnitude da força normal (GLAESER; BHUSHA, 2001).

Schallamach (1971) observou o comportamento dos elastômeros no processo de desgaste. O autor notou que quando uma esfera rígida é deslocada em cima de um elastômero não ocorre apenas o deslizamento puro. Em vez disso são geradas ondas perpendiculares ao sentido do deslocamento, que vieram a ser conhecidas como “Bandas de Schallamach” (*Schallamach Waves*) (SCHALLAMACH, 1971; FUKAHORI *et al.*, 2010).

Fukahori e colaboradores (2010) mostram que, em geral, as bandas de Schallamach aparecem periodicamente com frequências de 1 a 20 Hz, o que demonstra sua dependência da velocidade e da amplitude de deslizamento. Estas ondas se originam na parte da frente do contato e se movem para a região posterior com uma velocidade ligeiramente maior que a de deslizamento. Ainda segundo os autores, em baixas velocidades as ondas são mais finas e, após o centro da amostra, tendem a serem divididas, como se observa na Fig. 2.28. Sendo assim existe um valor crítico de velocidade, onde abaixo desta velocidade não se podem observar estas ondas, e esta velocidade aumenta com a força normal aplicada e com a temperatura.

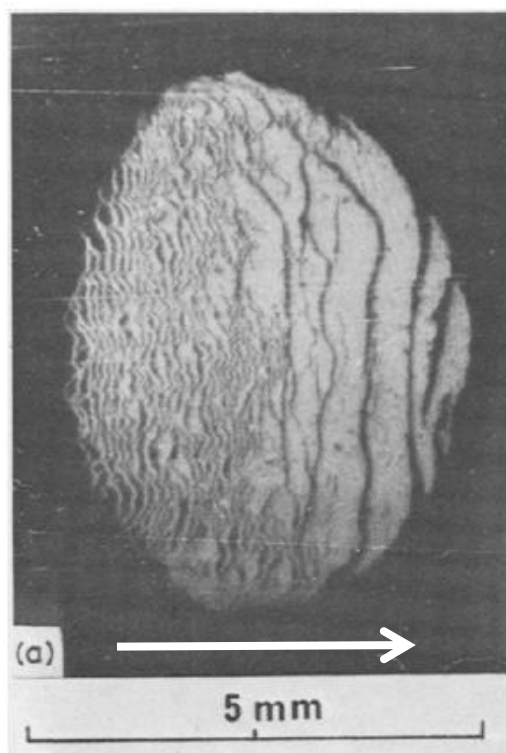


Figura 2.28 – Primeiras observações do que ficou conhecido como bandas de Schallamach. Fonte: Schallamach (1971).

Outra dificuldade inerente aos ensaios em escala real é a quantificação do material removido. A literatura mostra diversos métodos de se avaliar o desgaste tanto com contato como sem contato, contudo alguns ensaios são viáveis dependendo da amostra a ser avaliada e/ou quantidade de material removido.

As medições sem contato podem ser feitas por força atômica ou métodos óticos. Gahlin e Jacobson (1998) mediram as amostras antes e depois dos ensaios de desgaste em amostras metálicas com o auxílio de um microscópio de força atômica, gerando assim

mapas de desgaste 3D dos resultados. Schöfer e Santner (1998) também utilizam esta técnica para medir a nanodureza e o desgaste de revestimentos.

Mapas de desgaste 3D também foram obtidos através de microscopia utilizando o método de mudança de fase através dos padrões de franjas para ferramentas de usinagem (WANG *et al.*, 2006), levantamento da topografia e análise 3D utilizando um programa compatível através de um perfilômetro (PÁCZELT *et al.*, 2012) ou de um interferômetro (COSTA *et al.*, 2015) para o desgaste entre cerâmicas e metais. O método confocal cromaticamente codificado permitiu a visualização e o cálculo do desgaste em uma prótese de quadril (TUKÉ *et al.*, 2010) e também foi feito um mapeamento da superfície em tempo real com um microscópio de interferência utilizando luz branca (TAŞAN *et al.*, 2005).

A norma ASTM G99 (ASTM, 2010), que normatiza o ensaio pino sobre disco, apresenta formas aproximadas de se calcular o desgaste volumétrico de acordo com as dimensões finais da amostra, considerando o desgaste somente no pino ou no disco. Esta mesma norma indica a possibilidade da utilização de uma balança para medição da massa e posterior cálculo do volume removido.

Em tribossistemas em que somente um dos corpos apresenta o desgaste, a utilização de um sensor de deslocamento acoplado pode ser um método prático de medir o desgaste em tempo real, já que esta técnica permitiria associar o desgaste com o coeficiente de atrito (GARCIA-PRIETO *et al.*, 2004; BURRIS; SAWYER, 2007). Neste aspecto, os LVDT (*Linear Variable Differential Transform*) têm grande aplicabilidade devido a sua flexibilidade quanto à faixa de medição e resolução. Contudo, este método apresenta algumas desvantagens, especialmente em se tratando de materiais poliméricos, a saber: não é possível identificar qual a parcela de desgaste de cada amostra em um par polímero/polímero; pois o comportamento viscoelástico dos polímeros pode dificultar a medição do desgaste. Adicionalmente, a absorção de água em ambientes submersos pode alterar as dimensões dos componentes. Além disso, a necessidade de maiores faixas nominais reduz a resolução do LVDT, como ocorre em um equipamento em escala real, tornando este método inadequado para esta aplicação (MORAES, 2013).

Devido a sua simplicidade, a avaliação do desgaste através da perda (ou ganho) de massa das amostras é amplamente utilizada. Conhecido como método gravimétrico interrompido, este método consiste em medir a massa das amostras antes e após os ensaios de desgaste. O volume desgastado, neste caso, é calculado utilizando a densidade do material (MORAES, 2013).

Contudo, ao lançar mão deste método deve-se atentar para a necessidade de se utilizar uma balança cuja resolução seja, pelo menos, de uma ordem de grandeza maior do que o mensurando a ser medido, pois, em alguns trabalhos, esse desgaste fica próximo à

resolução da balança o que pode vir a prejudicar a avaliação do desgaste (UNAL *et al.*, 2004; SANTANA, 2009).

O trabalho de Tedesco (2010) comparou o método gravimétrico descrito em norma (ASTM, 2010) com o método de alteração dimensional através de microscópio ótico e, em alguns casos, o microscópio eletrônico de varredura para o ensaio pino contra disco envolvendo materiais cerâmicos. O autor observou que, utilizando uma balança com resolução 0,1 mg, o método gravimétrico forneceu maior volume desgastado do que o método geométrico.

O autor apresenta duas justificativas para esse comportamento: a primeira é que a fração volumétrica de material removida é muito pequena, o que torna a variação da massa da mesma ordem de grandeza da resolução do equipamento. A segunda justificativa é que, no momento da medição da massa das amostras, as perdas de material por lascamento, oriundas de trincas no ponto de apoio do pino, são erroneamente computadas como desgaste. Além disso, devido à condição única de alta temperatura e pressão, o corpo de alumina pode reagir com a pinça de fixação gerando óxidos na superfície da amostra o que também afetaria o resultado de medição pelo método gravimétrico (TEDESCO, 2010).

Neste trabalho a utilização do método gravimétrico apresenta como maior limitação a absorção de água do poliuretano. Na escala reduzida, o desgaste das amostras, além de estar próximo do valor da resolução da balança, é menor que a absorção de água. Nos ensaios em escala real, além da absorção de água, a massa das amostras é um grande impeditivo para esse método. Uma amostra de poliuretano utilizada tem aproximadamente 8 kg de massa, enquanto um segmento de duto flexível utilizado tem uma massa de aproximadamente 50 kg. As balanças comercialmente existentes com essas faixas nominais não apresentam resolução necessária para medir o desgaste e as balanças que têm a resolução apresentam a repetibilidade da ordem do desgaste a ser medido.

Além disso, a perda mássica não provê informações sobre a distribuição do desgaste nas amostras e também não registra o deslocamento de material provocado pelo ensaio (CARMIGNATO *et al.*, 2011). Do ponto de vista de durabilidade, a região que apresenta o maior desgaste é até mais importante para o projeto do que a perda média, pois a falha nesta região comprometeria a aplicação da peça como um todo.

Outra opção que vem ganhando adeptos para a medição e geração do mapa de desgaste das amostras é a utilização da máquina de medir por coordenas (MMC). Este tipo de máquina tem sido aplicado em setores das indústrias para inspeção da produção com agilidade e precisão, no controle dimensional e geométrico das peças fabricadas (MORAES, 2013). Isto porque este equipamento é capaz de avaliar diversas características geométricas

e dimensionais de uma peça com apenas uma montagem, substituindo diversos instrumentos convencionais de medição (MORAIS, 2012).

Visto que as MMC têm grande capacidade na aquisição de pontos, elas exigiram o desenvolvimento de programas capazes de fazer a engenharia reversa (criação do modelo da peça a partir dos pontos apalpados na sua superfície). Estes programas são capazes de efetuar o cálculo do volume desgastado (pela diferença entre o volume calculado e o teórico) e também produzir mapas entre suas variações (BILLS *et al.*, 2007).

Bills e colaboradores (2007) apresentaram um método baseado na ISO 14242-2 (ISO, 2000) para medir o desgaste de próteses de quadril submetidas a teste de desgaste em escala real de um par metal/metálico. Para isso os autores compararam o modelo CAD da prótese com os valores médios obtidos, de seis medições, após o ensaio de desgaste com uma MMC utilizando uma malha de medição 0,5 mm x 0,5 mm. Este método foi desenvolvido justamente pela ineficiência do método gravimétrico em avaliar o desgaste destas amostras (BILLS *et al.*, 2005).

Em outro trabalho, Bills e colaboradores (2012) avaliaram o desgaste de próteses utilizando diversas malhas de medição em uma MMC juntamente com a incerteza associada a cada uma das malhas. Os autores verificaram que a malha de medição influencia o resultado de medição, bem como sua incerteza, contudo, nem sempre a melhor malha de medição apresenta viabilidade operacional devido ao tempo de medição necessário para sua execução.

A incerteza de medição do volume desgastado em próteses de quadril, com par cerâmica/metálico, também foi objeto de estudo de Carmignato e colaboradores (2011). Estes autores conseguiram avaliar o desgaste através dos métodos gravimétrico e dimensional, encontrando consonância entre os resultados fornecidos por ambos. Além disso, obtiveram mapas de desgaste para as peças, comparando-as com o modelo CAD.

Moraes (2013) utilizou uma MMC para avaliar o desgaste de capas de dutos flexíveis e amostras de enrijecedores ensaiados em escala real. A autora avaliou o desgaste da capa de poliamida através da variação da espessura e o volume através de dois programas: o *Dimension Volume*® e um desenvolvido em Matlab®. Segundo a autora, o programa *Dimension Volume*® somente pode ser aplicado em peças de geometria regular, não sendo apropriado para avaliar o desgaste por utilizar o método dos mínimos quadrados. Outra limitação identificada foi que o número de pontos suportados pelo programa *Dimension Volume*®, na versão utilizada, não era capaz de efetuar o cálculo do volume, pois o programa era interrompido.

Contudo, Moraes (2013) mostrou que o cálculo do volume pelo método do trapézio é viável, e apresenta resultados próximos aos obtidos através do programa comercial. Além

disso, para essa aplicação, a autora, apresenta um estudo mostrando a estabilização da malha, para uma região central, com uma matriz de medição de 1 mm x 1 mm. Outro avanço obtido neste trabalho foi a avaliação das incertezas associadas ao processo de medição, tanto para a capa do duto, quanto para a amostra de *liner* utilizado.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste Capítulo são apresentados os ensaios de desgaste e a caracterização dos materiais utilizados neste trabalho.

A caracterização das amostras foi conduzida utilizando os mesmos parâmetros e equipamentos para as amostras provenientes dos ensaios em escala real e reduzida. Este procedimento foi adotado visando à comparação entre os resultados obtidos.

Já os ensaios tribológicos foram divididos conforme sua escala e suas características, onde se buscou replicar os resultados obtidos em ensaios de escala real nos ensaios em escala reduzida. Os materiais utilizados neste trabalho foram a poliamida 11 (PA 11), oriunda de dutos flexíveis já utilizados em campo, e elastômeros de poliuretano termofixo (PU) com base TDI-PTMEG-MOCA, que podem ser utilizados em *liners* como material de sacrifício.

A sequência utilizada durante este trabalho pode ser observada na Fig. 3.1. Os resultados dos ensaios em escala reduzida tiveram seus resultados comparados com os de escala real. Assim, foram propostas adequações progressivas, até a obtenção de um resultado considerado satisfatório em termos de equivalência entre os ensaios em escala reduzida e escala real.

As seções caracterizadas das amostras utilizadas nos ensaios em escala real são vistas na Fig. 3.2, sendo que o mesmo padrão de corte foi executado em todos os casos. A escolha destas regiões foi baseada nas diferentes morfologias apresentadas pelo PU (Fig. 3.2a) e nas diferentes zonas de contato da capa (Fig. 3.2b).

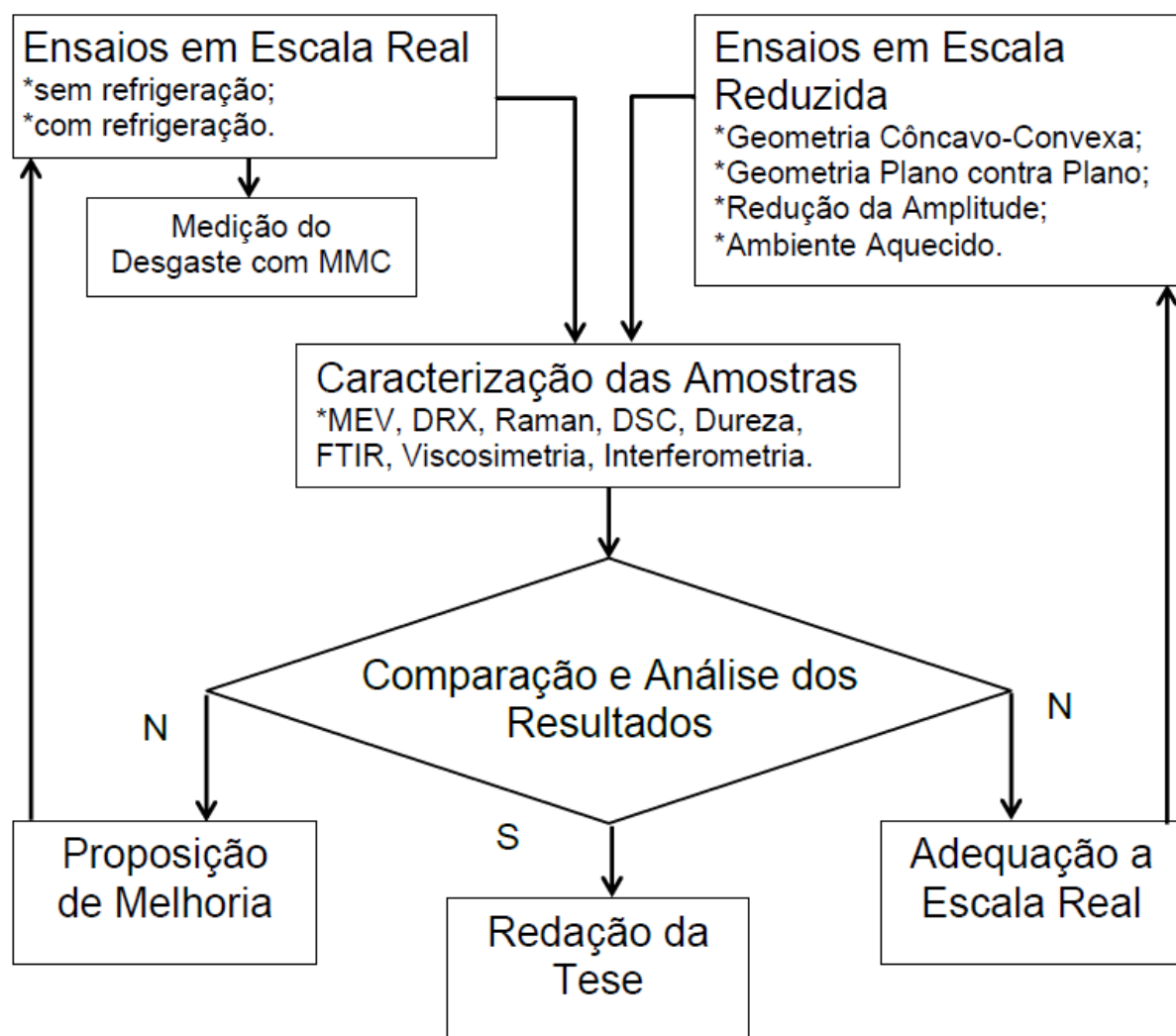


Figura 3.1 – Organograma seguido na metodologia deste trabalho.

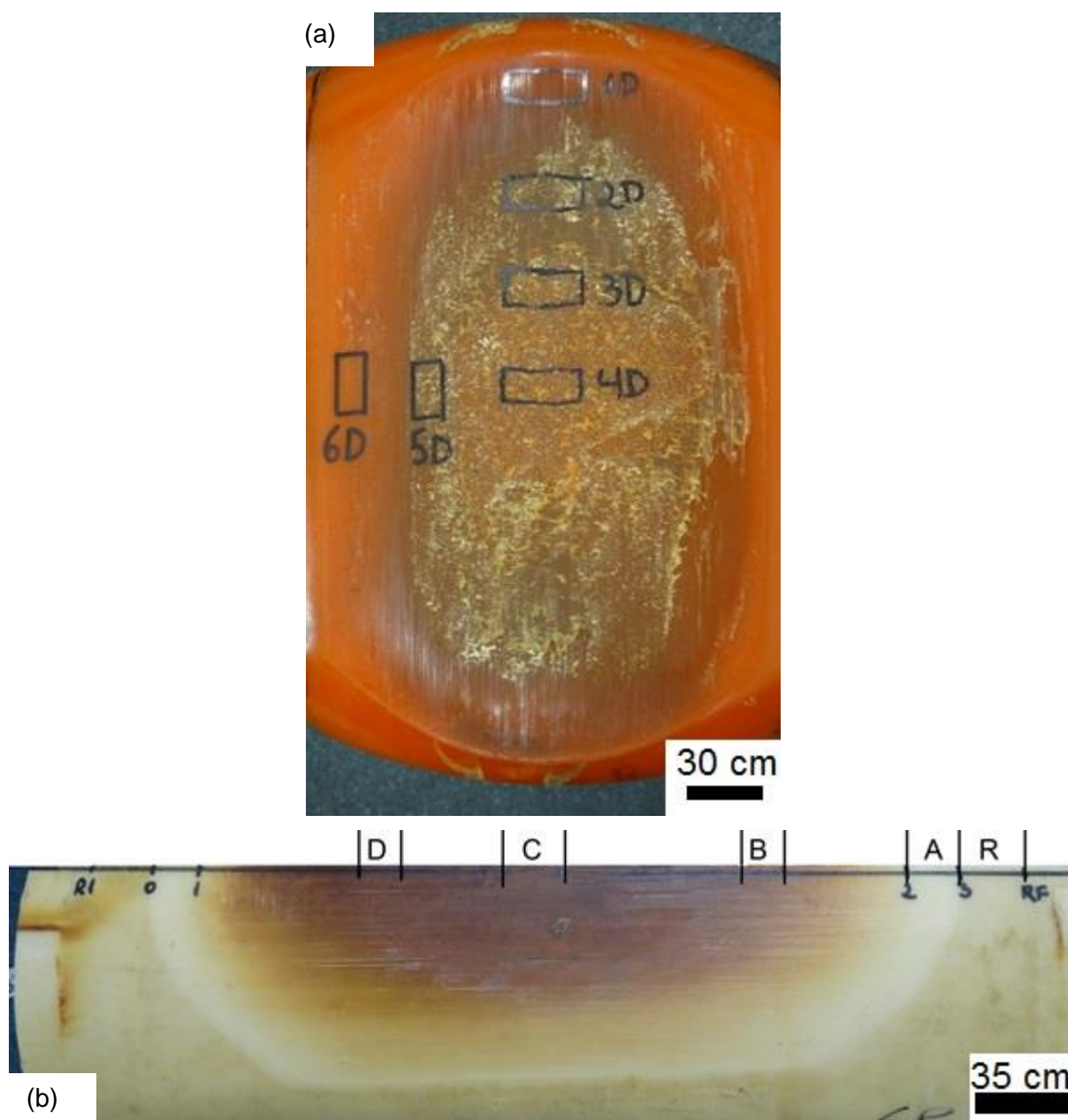


Figura 3.2 – Seções retiradas para análise das amostras de (a) *liner* de PU e (b) da capa de PA 11.

3.1. Caracterização das Amostras

A caracterização das amostras foi baseada na análise morfológica, térmica, físico-química e de dureza. Através da análise morfológica foram identificados os mecanismos de desgaste atuantes. A análise térmica, por sua vez, foi escolhida por fornecer indicativos de transformações térmicas que a PA 11 por ventura tenha sofrido, sendo seus resultados

complementados por ensaios físico-químicos. A dureza do PU foi medida, pois se trata de um parâmetro de fácil controle no recebimento dos *liners* e foi analisada em conjunto com os espectros no infravermelho.

3.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia das superfícies das amostras após os ensaios de desgaste, em escala real e reduzida, foi realizada com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do fabricante Zeiss, modelo Supra 40, utilizando os elétrons secundários. As micrografias foram registradas com uma inclinação de 25° em relação ao plano de deslizamento das amostras. Também foi utilizado um detector de EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) da marca IXRF, modelo *Silicon Drift*, para a análise de fragmentos aderidos na superfície da PA.

3.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização das amostras de PA, de ambas as escalas, pela difração de raios-X empregou um difratômetro Shimadzu® modelo XDR 6000. A fonte de $\text{CuK}\alpha_1$ foi utilizada com a voltagem de 40,0 kV e corrente de 20,0 mA. A medição foi realizada entre os ângulos (2θ) de 10,0°² e 35,0° com a velocidade de varredura 0,5 °/min e resolução de 0,02°. Todos os difratogramas foram normalizados em relação aos seus respectivos picos de máximo.

Vale salientar que, foram utilizados fragmentos inteiros das amostras e sua superfície apresentava irregularidades do processo de desgaste, o que pode influenciar esses resultados.

3.1.3. Espectroscopia Raman

Para a obtenção do espectro de micro-Raman foi utilizado como fonte de excitação a linha 780 nm do espectrômetro da Ocean Optics. Para cada amostra, com a espessura da capa, foram realizadas três medições consecutivas, de tal forma que a curva apresentada corresponde às médias das mesmas. A resolução das leituras era de 2,89 cm^{-1} . Após as medições nas superfícies da PA, os resultados foram normalizados e as linhas bases foram removidas, visando uma comparação mais adequada entre os espectros. Este tipo de Raman foi escolhido por sua capacidade de analisar regiões menores das amostras, o que era mais adequado neste trabalho.

² As unidades de ângulo plano e velocidade angular estão apresentadas de maneira usual para este ensaio, embora esteja diferente do recomendado pelo Sistema Internacional de unidades (INMETRO, 2012).

3.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em parceria com a UFSCar/CCDM, em um equipamento da marca Mettler Toledo, modelo DSC822. As amostras de PA foram retiradas da superfície que esteve em contato durante o ensaio tribológico e também das regiões de referência. O ciclo utilizado no ensaio é mostrado na Fig. 3.3. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi medida no primeiro aquecimento, seguindo a norma ASTM 7426 (ASTM, 2013) no ponto central da T_g . Além disso, no primeiro aquecimento foram avaliados o grau de cristalinidade e a temperatura de pico de fusão (T_m). No resfriamento e no segundo aquecimento foram avaliados o grau de cristalinidade e a temperatura de cristalização e fusão, respectivamente.

Devido à indisponibilidade, os ensaios de DSC da Matriz 04 foram realizados no Calorímetro DSC 214 Polyma Netzsch. Destaca-se aqui que esses dois equipamentos têm resoluções equivalentes.

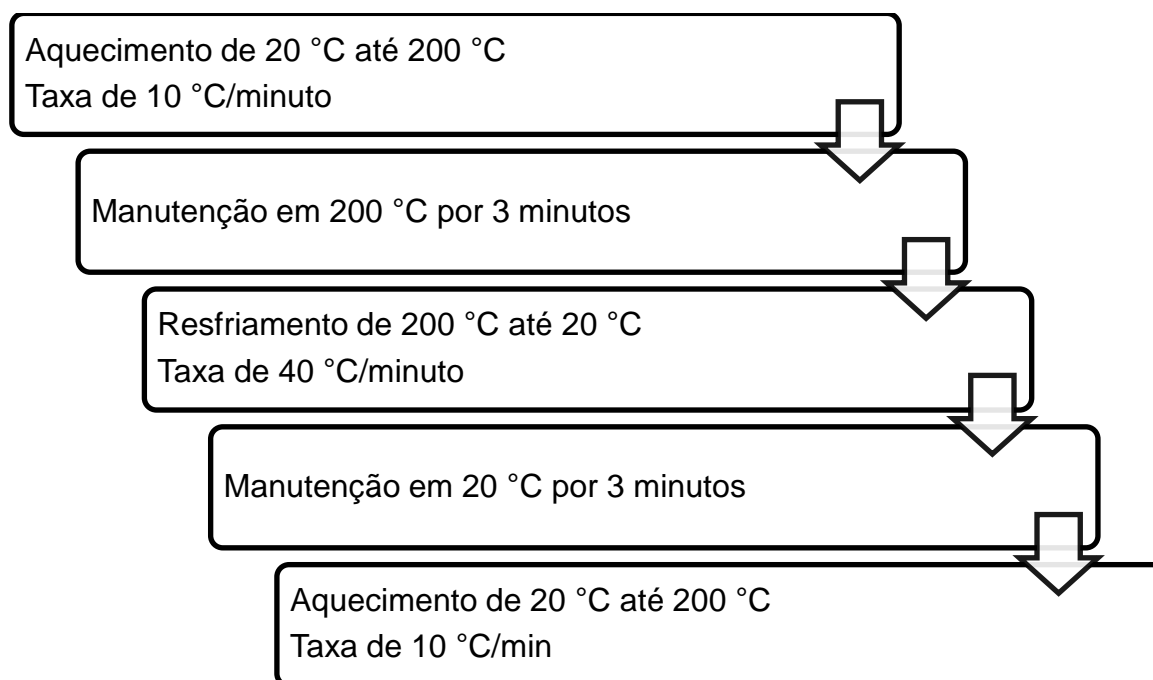


Figura 3.3 – Ciclo de aquecimento e resfriamento das amostras de PA no ensaio de DSC.

3.1.5. Ensaio de Dureza Shore A

A dureza das amostras foi medida utilizando um durômetro analógico e manual Woltest G709 com resolução de 0,5 Shore A. O procedimento de medição foi baseado na norma ASTM D 2240 (ASTM, 2015). As medições foram realizadas em uma sala climatizada, com a temperatura ambiente de $20,0 \pm 1,0$ °C e umidade relativa de $50,0 \pm 5,0$.

%, na qual as amostras permaneceram por no mínimo 24 horas antes da medição para atingirem o equilíbrio térmico.

As quatro amostras utilizadas de PU nos ensaios em escala real foram medidas oito vezes cada em torno do seu diâmetro. As amostras utilizadas em escala reduzida tiveram a média calculada com base em dez medições – sendo uma medição em cada amostra diferente. A Lei de propagação de incerteza foi aplicada neste caso levando-se em consideração apenas o desvio entre as leituras e a resolução do equipamento, uma vez que, eram as únicas informações disponíveis.

3.1.6. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Para espectroscopia FTIR das amostras de PU, utilizou-se um equipamento da Thermo Nicolet, modelo 4700, com resolução de $1,93\text{ cm}^{-1}$. Foram efetuadas, em média, 24 leituras para cada amostra. A obtenção dos resultados foi feita através do *software* OMNIC 7.0 do mesmo fabricante.

3.1.7. Ensaio de Viscosimetria

O ensaio de viscosimetria das amostras de PA, com amostras oriundas dos ensaios em escala real, foi realizado com base na norma ISO 307 (ISO, 2007). O método utilizado levou em consideração os tempos de fluxo do solvente e de uma solução de PA com concentração de 5 mg/ml medidos a 25 °C, sendo utilizado o mesmo viscosímetro para todas as medições. A quantidade necessária de cada amostra (75,0 mg) tornou este ensaio inviável para as amostras testadas em escala reduzida, pois seria necessário retirar fragmentos com mais de 1 mm de espessura, o que comprometeria os resultados obtidos.

O solvente utilizado foi o ácido sulfúrico com $96,00 \pm 0,20\%$ de pureza, onde as amostras foram diluídas por mais de 8 horas sob agitação magnética em um frasco hermeticamente fechado em temperatura ambiente.

O viscosímetro empregado foi um Ubbelohde Tipo II e as medições foram realizadas dentro de um banho-maria com suporte para viscosímetros na temperatura de $25,00 \pm 0,05\text{ °C}$, medido com termopar com resolução de $0,05\text{ °C}$. Os tempos de fluxo foram medidos três vezes para cada amostra com um cronômetro digital da marca Cassio com resolução de 0,01 s.

O número de viscosidade foi calculado com base na Eq. (3.1), onde VN é o número de viscosidade, em ml/g, c é a concentração em g/ml e η/η_0 é a viscosidade relativa de uma solução do polímero em um determinado solvente. Considerando que a viscosidade relativa possa ser substituída pela razão dos tempos de fluxo obtêm-se a Eq. (3.2), onde t é o tempo de fluxo da solução, t_0 é o tempo de fluxo do solvente, t_c e t_{0c} são as correções de

Hagenbach para cada tempo respectivamente (ISO, 2007). Esta correção deve ser feita caso o tempo de fluxo seja menor que 60 s, o que não ocorreu em nenhuma das medições efetuadas.

$$VN = \left[\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right] \cdot \frac{1}{c} \quad (3.1)$$

$$VN = \left[\frac{t-t_c}{t_0-t_{0c}} - 1 \right] \cdot \frac{1}{c} \quad (3.2)$$

3.1.8. Interferometria

A rugosidade das amostras foi medida em um interferômetro Talysurf Cli 2000 com resolução de 0,01 μm utilizando luz branca. Todas as amostras medidas receberam um recobrimento de ouro para adequar suas propriedades óticas à medição. O comprimento das linhas de amostragem, três por amostra, foi de 5 mm e aplicado o *cut-off* de 0,8 mm.

A medição da rugosidade inicial das amostras de PU, utilizadas em todas as matrizes de escala reduzida, foi feita por amostragem em três amostras, medindo-se em cada uma cinco locais próximos da trilha de desgaste. O Ra médio das amostras foi de 1,04 μm com uma incerteza expandida de 0,07 μm , com intervalo de confiança de 95%.

As amostras de PA utilizadas na Matriz 01 foram medidas em três regiões próximas ao centro de cada uma das amostras desgastadas. Neste caso, o Ra médio das amostras foi de 1,02 μm com uma incerteza expandida de 0,26 μm , com intervalo de confiança de 95%. Devido à necessidade de recobrimento essas medições foram feitas apenas após os ensaios.

A poliamida utilizada nas demais matrizes foi lixada até a lixa #1200, uma amostra referência foi medida cinco vezes e obteve o resultado de $0,80 \pm 0,07 \mu\text{m}$ para o Ra , com um intervalo de confiança de 95%. Além disso, as amostras tiveram suas rugosidades medidas após os ensaios.

O mesmo interferômetro foi utilizado com laser (resolução de 3 μm) para a medição dos perfis das amostras nas trilhas de desgaste do PU na Matriz 03.

3.2. Ensaios em Escala Real

Os ensaios tribológicos em escala real foram realizados em um tribômetro desenvolvido no LTAD visando simular o contato de uma linha flexível na região do enrijecedor (HWANG *et al.*, 2006). Na Figura 3.4 apresenta-se um esquema detalhado do equipamento, sendo que para cada teste são necessários um segmento de duto flexível e duas amostras referentes ao enrijecedor – que podem ser de polímero ou metal. O modelo esquemático de funcionamento deste tribômetro é mostrado na Fig. 3.5.

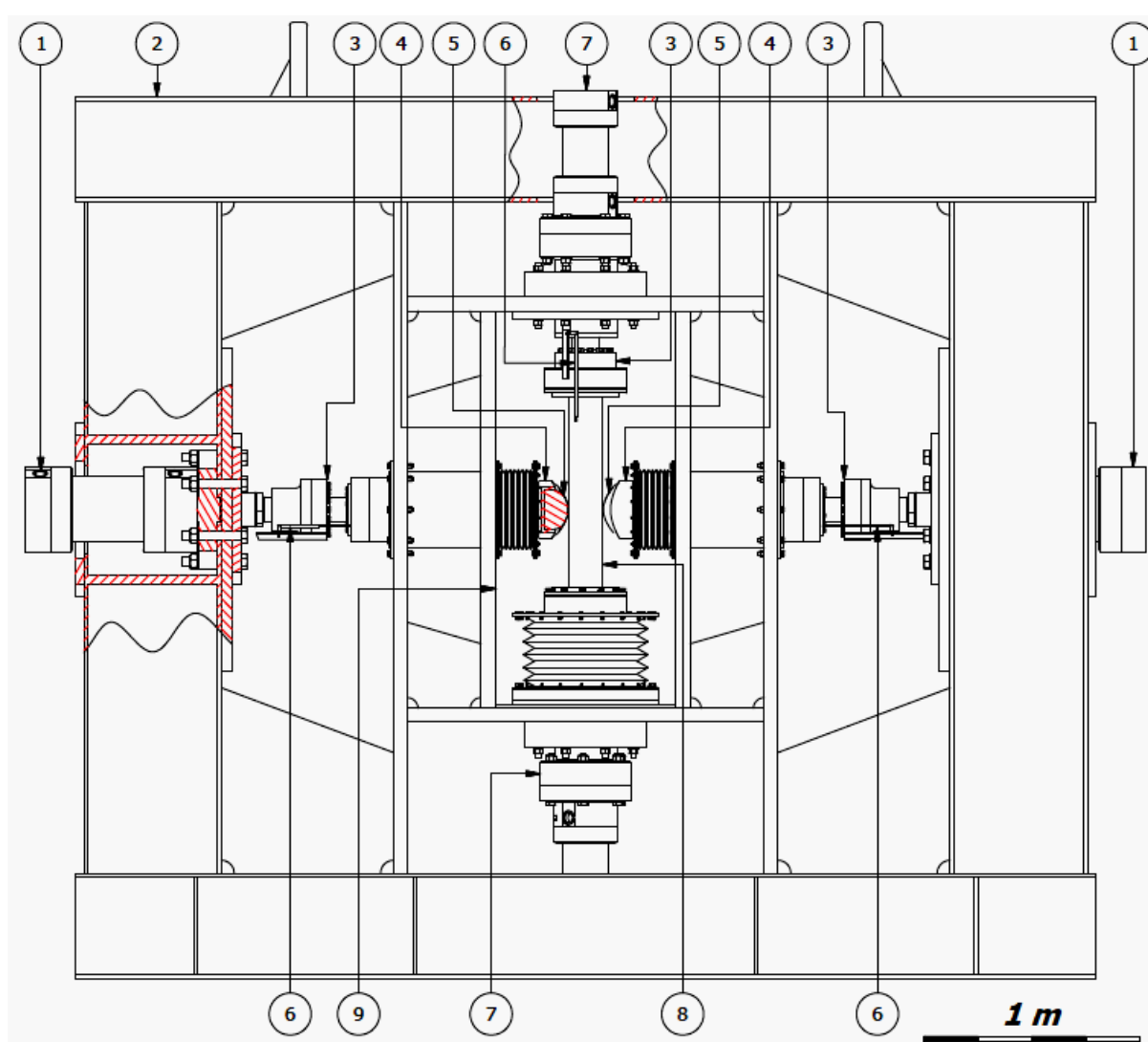


Figura 3.4 – Representação esquemática do tribômetro construído. (1) cilindro hidráulico horizontal, (2) estrutura em aço, (3) célula de carga para medição da força normal, (4) porta amostra, (5), amostra de *liner*, (6) sensor de posição do tipo LVDT, (7) cilindro hidráulico vertical, (8) amostra do *riser* e (9) reservatório de água. Fonte: Paes *et al.* (2012).

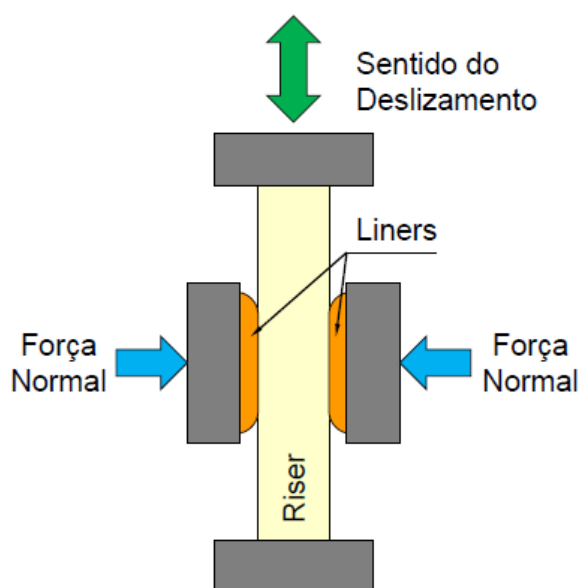


Figura 3.5 – Modelo esquemático do tribômetro em escala real desenvolvido por Hwang et al. (2007).

Neste ensaio utilizaram-se segmentos de dutos flexíveis e amostras de PU representando o *liner*. Os parâmetros de ensaio foram definidos de acordo com as condições de campo, que são mostradas na Tab. 3.1. No entanto, devido à complexidade do contato e das propriedades mecânicas do PU, a força necessária para obtenção da pressão de contato desejada precisou ser obtida através de simulação numérica. Esta simulação é detalhada no Apêndice A e o resultado obtido para a distribuição da pressão no contato é mostrado na Fig. 3.6. Enquanto a Fig. 3.7 mostra o desenho da amostra.

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados nos ensaios em escala real.

Velocidade de Deslizamento	4,0 mm/s
Amplitude de Deslizamento	30 mm
Distância Percorrida Total	30 km
Pressão de Contato	2,0 – 3,0 MPa
Número de Ciclos	500 mil

Devido ao contato entre o duto flexível e o *liner* acontecer a cerca de 30 metros abaixo da lâmina d'água, os ensaios foram realizados imersos em água de torneira com a temperatura controlada em $17,0 \pm 1,0$ °C. A escolha deste tipo de água foi devido à facilidade operacional e necessidade de constante reposição. Nguyen e colaboradores (2013) estudaram o efeito da água no coeficiente de atrito do PET e UHMWPE (polietileno de ultra alto peso molecular) e concluíram que a água de torneira provoca um maior

coeficiente de atrito em comparação a outros tipos de água. Pires (2014) realizou ensaios em escala reduzida, envolvendo o par PA-PU, submersos em água de torneira, água destilada e água do mar. O autor concluiu que a condição menos severa foi aquela que utiliza a água do mar, sendo a condição mais severa com água de torneira, corroborando assim a escolha deste tipo de água para os ensaios em escala real.

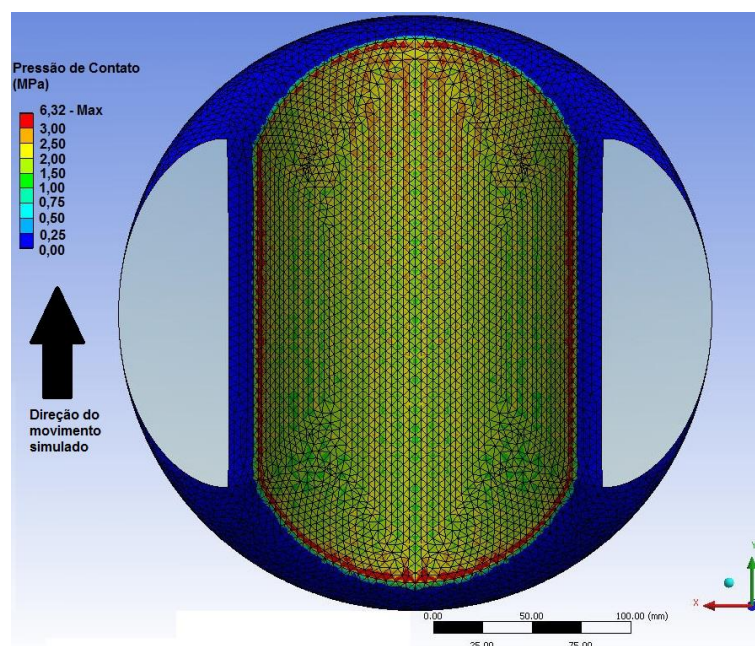


Figura 3.6 – Distribuição de pressão no contato para força aplicada de 55 kN obtida através de simulação com elementos finitos.

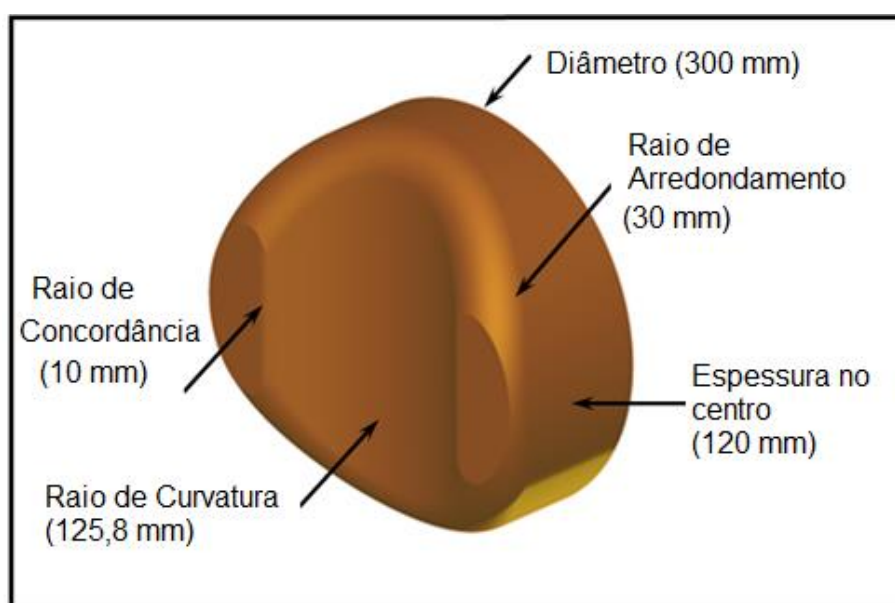


Figura 3.7 – Desenho da amostra de *liner* empregada neste trabalho.

O primeiro ensaio (chamado de E16) foi realizado sem afastamento, onde somente foram feitas paradas programadas e para manutenção do equipamento. Este ensaio teve duração de 96 dias. No segundo ensaio (denominado de E17) foi realizado a cada 10 ciclos de deslizamento um ciclo de afastamento entre as amostras, com duração de 10 segundos, visando à refrigeração do contato e uma possível liberação dos fragmentos de desgaste. Este processo aumentou a duração do ensaio para 102 dias. As paradas programadas aconteciam a cada 50 mil ciclos aproximadamente para registro fotográfico das amostras e troca da água. Durante essas pausas também se coletaram fragmentos de desgaste, principalmente no ensaio sem ciclos de resfriamento.

A medição do desgaste das amostras utilizadas nos ensaios em escala real foi efetuada com uma máquina de medir por coordenadas (MMC), fabricada pela Carl Zeiss modelo Contura G2 RDS/XXT, do tipo ponte móvel com o programa Calypso 5.2® (Fig. 3.8) haja vista que as dimensões das amostras tornaram a utilização de outros métodos de medição de desgaste inviáveis, devido às dimensões das amostras.

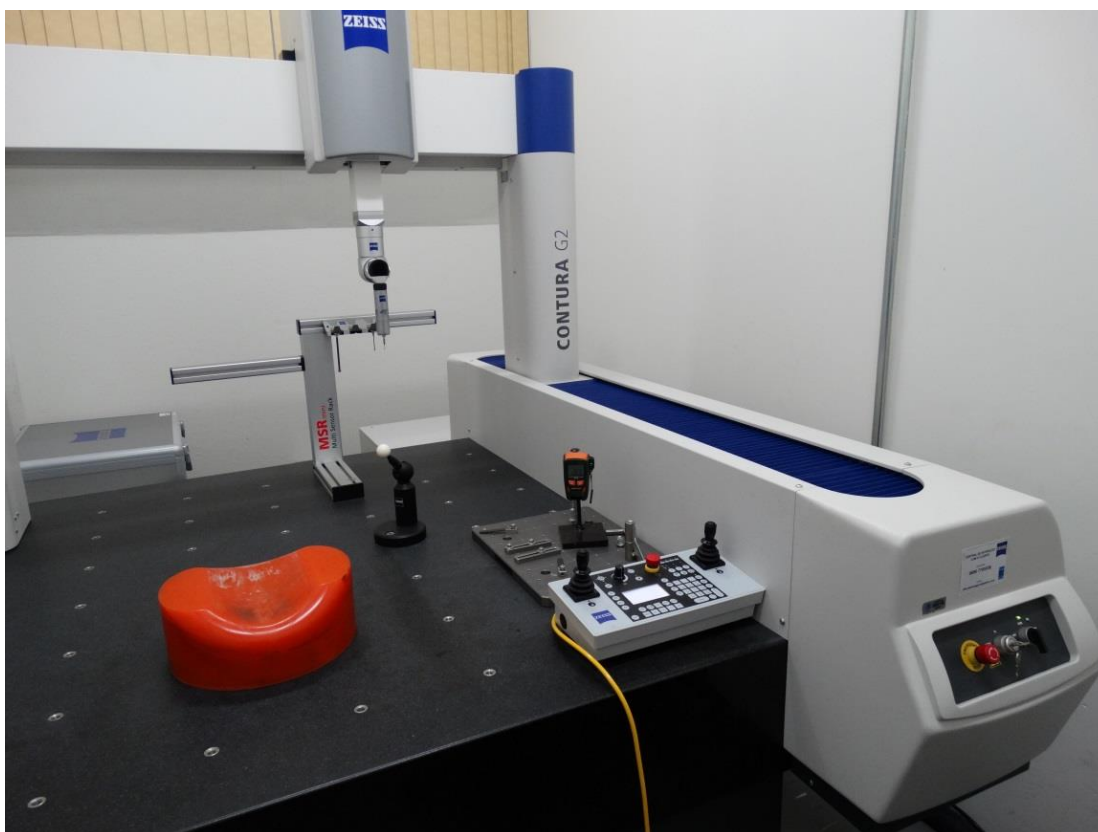


Figura 3.8 – Máquina de medir por coordenadas utilizadas para calcular o desgaste nas amostras oriundas dos ensaios de escala real.

O relatório de calibração de nº 42/2012 desta MMC (Anexo I) indica que a incerteza expandida linear da MMC é de $0,7 + L/278 \mu\text{m}$ para um fator de abrangência $k = 2,00$ e 95% de probabilidade abrangência para os três eixos, sendo L o valor medido em milímetros. A MMC possui resolução, e também, o erro de apalpação de $0,2 \mu\text{m}$ e tem as seguintes faixas de medição nominal:

- $X = 1\,000 \text{ mm}$
- $Y = 1\,200 \text{ mm}$
- $Z = 600 \text{ mm}$

As medições com a MMC foram realizadas em uma sala com temperatura ambiente de $20,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa entre 45% e 65%. Estes dados foram registrados através de um termohigrômetro digital RHT 20 da Extech, com memória para até 16.350 pontos, cuja resolução é de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ para temperatura e de 0,1% para a umidade relativa e faixas nominais de medição -40 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e de 0% a 100%, respectivamente. Segundo o certificado de calibração nº TI0322/12 (Anexo II), este instrumento tem uma incerteza expandida de $0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ para a temperatura e de 3% para umidade relativa, com um fator de abrangência $k = 2,0$ e 95% de probabilidade de abrangência em ambos os casos.

A metodologia adotada na medição foi semelhante à de Moraes (2013) como forma de se obter o desgaste das amostras, bem como as incertezas associadas ao processo de medição utilizado. Também se optou por verificar algumas sugestões feitas pela autora para trabalhos futuros. Além disso, criou-se uma estratégia para obtenção dos mapas de desgaste, devido a sua reconhecida importância na avaliação do desgaste das amostras e o elevado poder de diagnóstico dos mesmos. Para isso a metodologia foi adaptada de acordo com essas necessidades. Essas modificações na metodologia são devidamente indicadas e explicadas em detalhes no Apêndice B deste trabalho.

As etapas iniciais do processo de medição proposto por Moraes (2013) foram mantidas inalteradas: qualificação da ponta de medição, alinhamento da peça, definição do cubo de segurança e execução da estratégia de medição, todas as etapas gerenciadas pelo programa Calypso®.

3.2.1. Avaliação do desgaste das amostras de liner

A avaliação do desgaste nas amostras de PU foi baseada na variação do volume medido antes e depois do ensaio de desgaste em uma área central selecionada de $100 \times 150 \text{ mm}^2$, conforme mostrado na Fig. 3.9. A malha de medição utilizada possuía 301 pontos em X e 101 linhas em Y , efetuada com a opção de apalpação ponto a ponto. A ponta de medição possuía esfera de rubi com diâmetro de 2 mm e comprimento de haste de 20 mm. A escolha destes parâmetros visaram à otimização do tempo de medição e a redução dos

desvios entre medições consecutivas. Os estudos sobre estes parâmetros são detalhados no Apêndice B.

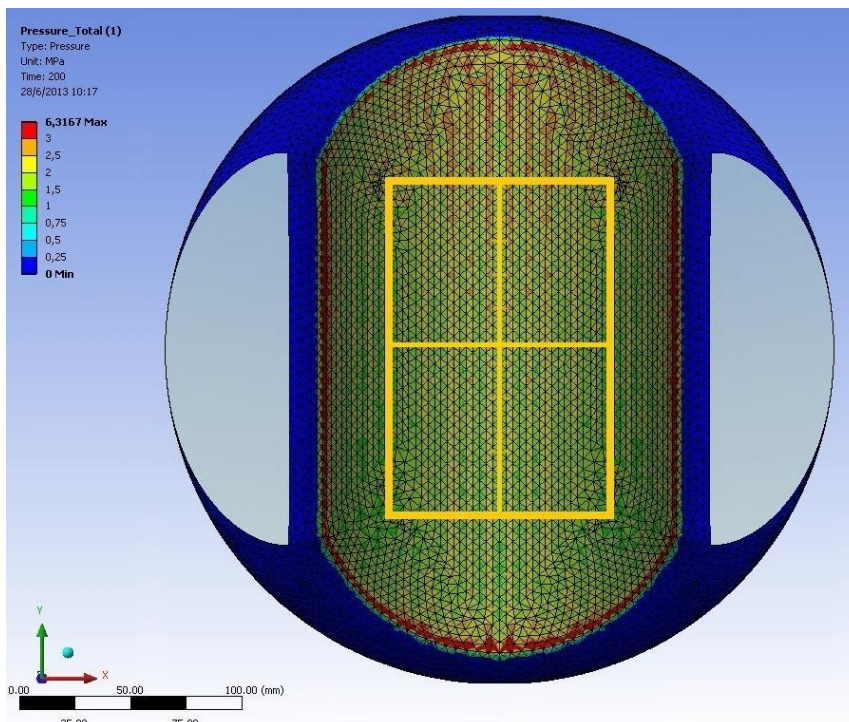


Figura 3.9 – Região da amostra de PU que teve o desgaste avaliado por meio de MMC.

Após cada medição, os 30 401 pontos eram exportados para um arquivo de texto e, em seguida, o volume de cada medição era calculado através de um programa próprio criado pelo autor para esta finalidade. O programa foi desenvolvido em Fortran® e utilizou o mesmo método empregado em outro programa desenvolvido por Moraes (2013). Através dos valores medidos em cada posição, o programa calculou o desgaste em cada ponto, possibilitando a obtenção de um mapa de desgaste para cada amostra. Os fundamentos teóricos e a validação do programa utilizado são mostrados no Apêndice C.

3.2.2. Avaliação do desgaste das amostras de capa externa

O cálculo do desgaste no duto flexível foi realizado através da medição da redução de espessura na capa na linha central do contato em relação à região não desgastada. Para isto, as amostras foram cortadas preservando esta linha e a mesma foi marcada 25 mm antes e depois da região desgastada, como mostrado na Fig. 3.10. A região RI-0 corresponde à região inferior das amostras. Vale salientar que as amostras tiveram as regiões delimitadas a partir de uma análise visual, baseada nas amostras oriundas do

ensaio sem afastamento. Isto porque no ensaio com afastamento, a interface entre as regiões de contato permanente e intermitente não eram prontamente identificadas.



Figura 3.10 – Linha de medição nas capas de dutos flexíveis, onde as regiões RI-0 e 3-RF não tiveram contato com o *liner*. As regiões 0-1 e 2-3 tiveram contato intermitente, enquanto que a região 2-3 esteve em contato com o PU.

A fixação da amostra foi realizada por meio de dispositivos, como mostra a Fig. 3.11. Estes dispositivos auxiliaram durante a execução do alinhamento da amostra e da medição da mesma. A origem do sistema de coordenadas foi fixada no ponto RI e as medições foram executadas com a direção de apalpação normal à linha medida, conforme a Fig. 3.12. As amostras tiveram suas linhas internas e externas medidas cinco vezes, sendo que em cada linha foram apalpados 701 pontos espaçados de 0,5 mm totalizando 350 mm entre RI e RF.



Figura 3.11 – Fixação das capas dos dutos flexíveis na MMC.

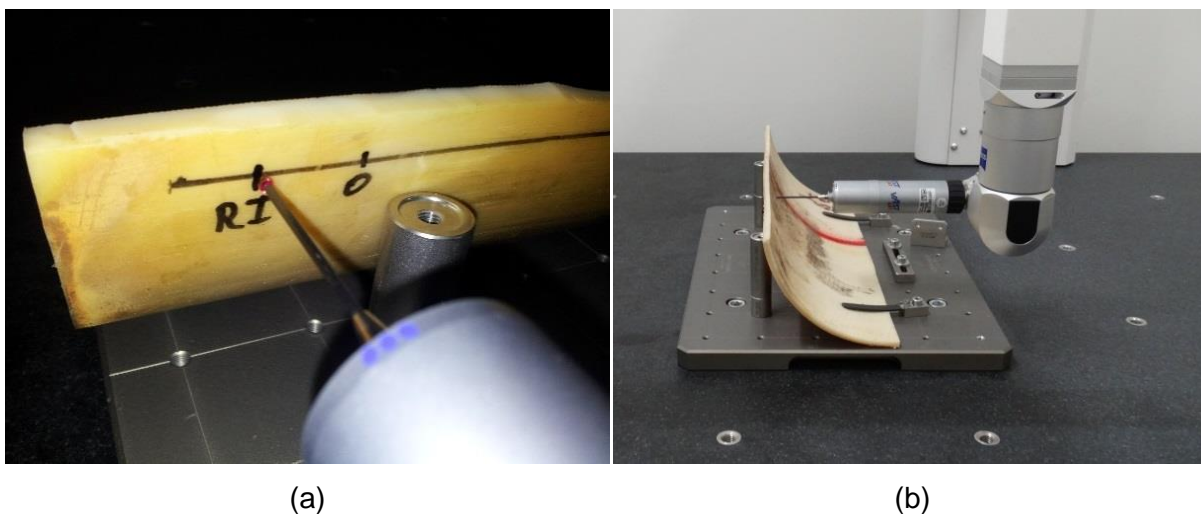


Figura 3.12 – Direção da apalpação das linhas (a) externa e (b) interna.

3.3.3 Avaliação das Incertezas associadas aos resultados de desgaste do liner e da capa externa

Além da medição do desgaste das amostras, tanto da capa como do *liner*, foram analisadas as incertezas associadas a cada processo de medição. Este processo foi baseado no JCGM 100 (BIPM *et al.*, 2008), considerando todas as variáveis que influenciam no resultado da medição. Novamente, o trabalho de Moraes (2013) foi utilizado como base, para a identificação das fontes de incertezas.

As fontes de incerteza identificadas foram:

- ΔDP : Variabilidade entre os valores do mensurando – variação de volume nos enrijecedores e espessura nas capas;
- ΔRes : Correção associada à resolução da MMC;
- ΔC_{MMC} : Correção devido à calibração da MMC;
- Δl_a : Correção correspondente ao erro de apalpação da MMC;
- ΔDel : Correção em consequência da deformação elástica da amostra;
- ΔT : Correção pela diferença entre a temperatura ambiente e 20 °C;
- δT : Correção em virtude da variação da temperatura durante as medições;
- $\Delta \alpha_{pe}$: Correção associada ao coeficiente de expansão térmica do material da amostra;
- L : Valor da coordenada medida.
- Δint : Correção devido à integração numérica – presente somente no cálculo do volume.

O modelo matemático contemplando todas as grandezas que afetam o processo de medição pode ser observado nas Eq. (3.3) para o *liner* e Eq. (3.4) para a capa. Aplicando a Lei de Propagação de Incertezas nestas equações, obtêm-se as Eq. (3.5) e (3.6), respectivamente, sendo que a raiz positiva de cada uma das equações fornece a incerteza padrão combinada associada à medição do desgaste em questão (MORAES, 2013).

$$ME = \Delta DP + \Delta Res + \Delta C_{MMC} + \Delta Ia + \Delta Del + L \cdot \Delta \alpha_{pe} \cdot \Delta T + L \cdot \Delta \alpha_{Pe} \cdot \delta T + \Delta int \quad (3.3)$$

$$MC = \Delta DP + \Delta Res + \Delta C_{MMC} + \Delta Ia + \Delta Del + L \cdot \Delta \alpha_{pe} \cdot \Delta T + L \cdot \Delta \alpha_{Pe} \cdot \delta T \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} u_c^2(ME) = & \left(\frac{\partial ME}{\partial (\Delta DP)} \right)^2 \cdot u_{\Delta DP}^2 + \left(\frac{\partial ME}{\partial (\Delta Res)} \right)^2 \cdot u_{\Delta Res}^2 + \left(\frac{\partial ME}{\partial (\Delta C_{MMC})} \right)^2 \cdot u_{\Delta C_{MMC}}^2 + \left(\frac{\partial ME}{\partial (\Delta Ia)} \right)^2 \cdot u_{\Delta Ia}^2 + \\ & \left(\frac{\partial ME}{\partial (\Delta Del)} \right)^2 \cdot u_{\Delta Del}^2 + \left(\frac{\partial ME}{\partial (\Delta T)} \right)^2 \cdot u_{\Delta T}^2 + \left(\frac{\partial ME}{\partial (\delta T)} \right)^2 \cdot u_{\delta T}^2 + \left(\frac{\partial ME}{\partial (\Delta \alpha_{pe})} \right)^2 \cdot u_{\Delta \alpha_{pe}}^2 + \\ & \left(\frac{\partial ME}{\partial (\Delta int)} \right)^2 \cdot u_{\Delta int}^2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} u_c^2(MC) = & \left(\frac{\partial MC}{\partial (\Delta DP)} \right)^2 \cdot u_{\Delta DP}^2 + \left(\frac{\partial MC}{\partial (\Delta Res)} \right)^2 \cdot u_{\Delta Res}^2 + \left(\frac{\partial MC}{\partial (\Delta C_{MMC})} \right)^2 \cdot u_{\Delta C_{MMC}}^2 + \left(\frac{\partial MC}{\partial (\Delta Ia)} \right)^2 \cdot u_{\Delta Ia}^2 + \\ & \left(\frac{\partial MC}{\partial (\Delta Del)} \right)^2 \cdot u_{\Delta Del}^2 + \left(\frac{\partial MC}{\partial (\Delta T)} \right)^2 \cdot u_{\Delta T}^2 + \left(\frac{\partial MC}{\partial (\delta T)} \right)^2 \cdot u_{\delta T}^2 + \left(\frac{\partial MC}{\partial (\Delta \alpha_{pe})} \right)^2 \cdot u_{\Delta \alpha_{pe}}^2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Os parâmetros utilizados para definir a Eq. (3.3) são mostrados na Tab. 3.2, onde N é o número de leituras realizadas, GL são os graus de liberdade, Def é a deformação oriunda da força de apalpação obtida por elementos finitos e a Pen a penetração de malha. A obtenção destes dois parâmetros é detalhada no Apêndice D.

Vale salientar que se considerou que a medição era executada apenas na direção do eixo Z. Por esta razão, o coeficiente de sensibilidade de alguns parâmetros foi a Área de medição (A). Isto também foi considerado para a dilatação volumétrica, sendo assim, eliminando o fator 3 da fórmula de dilatação ($\Delta V = V_0 \cdot 3\alpha \cdot \Delta T$ originalmente).

Por sua vez, a Tab. 3.3 apresenta os parâmetros utilizados para definir a Eq. (3.4), que são similares aos da tabela anterior, modificando-se principalmente os coeficientes de sensibilidade e não havendo a incerteza devido à integração numérica.

A incerteza devido ao afastamento da temperatura de 20 °C, em ambas as tabelas, já contemplam as incertezas oriundas da resolução e calibração do termohigrômetro e, por esta razão, a variação da temperatura durante a medição não apresentam elas.

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na determinação da incerteza padrão combinada na quantificação do desgaste do *liners* (MORAES, 2013) adaptado.

Coeficiente de Sensibilidade	Avaliação da Incerteza Padrão
$\frac{\partial ME}{\partial(\Delta DP)} = 1$	Tipo A. Distribuição T-Student (N<30). GL: N – 1 $u_{\Delta DP}^2 = \frac{s^2}{N}$
$\frac{\partial ME}{\partial(\Delta Res)} = A$	Tipo B. Distribuição Retangular. GL: Infinitos $u_{\Delta Res} = \frac{Resolução}{2\sqrt{3}}$
$\frac{\partial ME}{\partial(\Delta C_{MMC})} = A$	Tipo B. Distribuição Normal. GL: ν_{eff} $u_{\Delta CMMC} = \frac{U_{CMMC}}{k}$
$\frac{\partial ME}{\partial(\Delta Ia)} = A$	Tipo B. Distribuição Normal. GL: ν_{eff} $u_{\Delta Ia} = \frac{U_{Ia}}{k}$
$\frac{\partial ME}{\partial(\Delta Del)} = A$	Tipo B. Distribuição Triangular. GL: Infinitos $u_{\Delta Del}^2 = \frac{Def^2 + Pen^2}{6}$
$\frac{\partial ME}{\partial(\Delta T)} = L. A. \alpha$	Tipo B. Distribuição Normal. GL: Infinitos $u_{\Delta T}^2 = \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \Delta T_{20}}\right)^2 \cdot u_{\Delta T_{20}}^2 + \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \Delta R_T}\right)^2 \cdot u_{\Delta R_T}^2 + \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \Delta I C_T}\right)^2 \cdot u_{\Delta I C_T}^2$
$\frac{\partial MC}{\partial(\delta T)} = L. A. \alpha$	Tipo A. Distribuição Normal. GL: Pontos Medidos - 1 $u_{\delta T}^2 = \frac{s(T)^2}{N}$
$\frac{\partial ME}{\partial(\Delta \alpha_{Pe})} = V(\Delta T + \delta T)$	Tipo A. Distribuição Retangular. GL: Infinitos $u_{\Delta \alpha_{Pe}} = \frac{0,01 \cdot \alpha_{Pe}}{\sqrt{3}}$
$\frac{\partial ME}{\partial(\Delta int)} = 1$	Tipo A. Distribuição Retangular. GL: Infinitos $u_{\Delta int} = 1,2392 \text{ mm}^3$

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados na determinação da incerteza padrão combinada na quantificação do desgaste nas capas dos dutos flexíveis (MORAES, 2013).

Coeficiente de Sensibilidade	Avaliação da Incerteza Padrão
$\frac{\partial MC}{\partial(\Delta DP)} = 1$	Tipo A. Distribuição T-Student (N<30). GL: N – 1 $u_{\Delta DP}^2 = \frac{s^2}{N}$
$\frac{\partial MC}{\partial(\Delta Res)} = 1$	Tipo B. Distribuição Retangular. GL: Infinitos $u_{\Delta Res} = \frac{Resolução}{2\sqrt{3}}$
$\frac{\partial MC}{\partial(\Delta C_{MMC})} = 1$	Tipo B. Distribuição Normal. GL: v_{eff} $u_{\Delta CMMC} = \frac{U_{CMMC}}{k}$
$\frac{\partial MC}{\partial(\Delta Ia)} = 1$	Tipo B. Distribuição Normal. GL: v_{eff} $u_{\Delta Ia} = \frac{U_{Ia}}{k}$
$\frac{\partial MC}{\partial(\Delta Del)} = 1$	Tipo B. Distribuição Triangular. GL: Infinitos $u_{\Delta Del}^2 = \frac{Def^2 + Pen^2}{6}$
$\frac{\partial MC}{\partial(\Delta T)} = L. \alpha$	Tipo B. Distribuição Normal. GL: Infinitos $u_{\Delta T}^2 = \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \Delta T_{20}}\right)^2 \cdot u_{\Delta T_{20}}^2 + \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \Delta R_T}\right)^2 \cdot u_{\Delta R_T}^2 + \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial \Delta IC_T}\right)^2 \cdot u_{\Delta IC_T}^2$
$\frac{\partial MC}{\partial(\delta T)} = L. \alpha$	Tipo A. Distribuição Normal. GL: Pontos Medidos - 1 $u_{\delta T}^2 = \frac{s(T)^2}{N}$
$\frac{\partial MC}{\partial(\Delta \alpha_{Pe})} = V(\Delta T + \delta T)$	Tipo A. Distribuição Retangular. GL: Infinitos $u_{\Delta \alpha_{Pe}} = \frac{0,01. \alpha_{Pe}}{\sqrt{3}}$

3.3. Ensaios em Escala Reduzida

Os ensaios em escala reduzida foram divididos de acordo com suas características em quatro matrizes e estão detalhados a seguir.

3.3.1. Geometria de contato côncavo-convexa – Matriz 01 (M01).

A Matriz 01 foi a precursora dos ensaios em escala reduzida. Por esta razão, utilizaram-se amostras retiradas diretamente da capa de dutos flexíveis usados (para manter a mesma geometria) e as amostras que representavam o *liner* possuíam a mesma curvatura da amostra em escala real e foram especialmente produzidas no mesmo material e pelo mesmo fabricante das amostras de escala real. A Figura 3.13 mostra as dimensões das amostras na vista frontal ao deslizamento.

Os ensaios da Matriz 01 tiveram como parâmetros fixos a amplitude de 25 mm, distância percorrida de 1000 m e foram realizados todos sem a presença de água. A aquisição dos dados foi realizada na taxa de um ponto por milímetro deslizado. A Tabela 3.4 mostra as velocidades e pressões utilizadas nesta matriz, sendo que em cada condição foram realizadas três repetições. O equipamento utilizado foi da marca CETR, modelo UMT-3MT350, mostrado na Fig. 3.14.

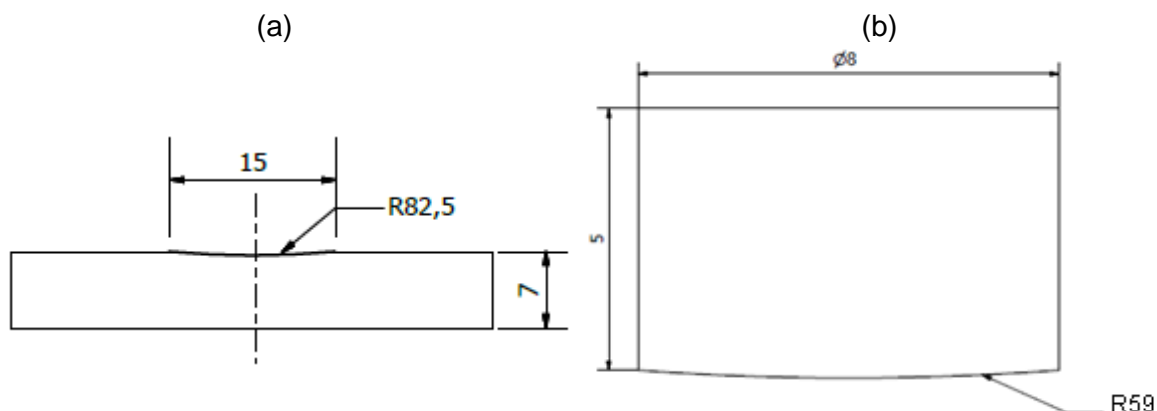


Figura 3.13 – Corpos de prova para o ensaio de deslizamento da Matriz 01 (a) PU e (b) PA11.

Tabela 3.4 – Parâmetros de pressão e velocidade utilizados nos ensaios em escala reduzida na Matriz 01.

Amostra	Pressão (MPa)	Velocidade (mm/s)
M01 – A	2	4
M01 – B	3	4
M01 – C	2	6
M01 – D	3	6
M01 – E	2	20
M01 – F	3	20



Figura 3.14 – Tribômetro utilizado em escala reduzida nas Matrizes 01, 02 e 03.

3.3.2. Geometria de contato plano contra plano – Matriz 02 (M02).

Através dos ensaios da Matriz 02 buscou-se analisar o efeito da simplificação da geometria nos resultados obtidos em ensaios de escala reduzida. Esta simplificação teve como base a alta razão entre os raios das amostras e as suas dimensões. Além disso, como as amostras de PA eram obtidas a partir das capas, sendo assim, fizeram-se acabamentos superficiais para obtenção de menores variações na rugosidade.

Por esta razão, todos os parâmetros utilizados nos ensaios na Matriz 01 foram mantidos e os ensaios realizados no mesmo equipamento. Nesta matriz de ensaios (Tab. 3.5), as amostras de PA foram lixadas até a lixa #1200 para um controle melhor sobre sua superfície. Com isso, o valor de R_a médio das amostras de PA foi de $0,80 \mu\text{m}$ com incerteza de $0,07 \mu\text{m}$, para o intervalo de confiança de 95%. As amostras de PU seguiram com a

rugosidade obtida no processo de produção das mesmas, de 1,04 μm com incerteza associada de 0,07 μm , também com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 3.5 – Parâmetros de pressão e velocidade utilizados nos ensaios em escala reduzida na Matriz 02.

Amostra	Pressão (MPa)	Velocidade (mm/s)
M02 – A	2	4
M02 – B	3	4
M02 – C	2	6
M02 – D	3	6
M02 – E	2	20
M02 – F	3	20

3.3.3. Redução da Amplitude – Matriz 03 (M03).

A Matriz 03 teve como proposta a redução de amplitude de 25,0 mm para 3,5 mm, gerando nas amostras uma região de contato entre corpo e contracorpo permanente, ou seja, sem resfriamento entre os movimentos alternados. Estes ensaios também foram realizados no tribômetro CETR, modelo UMT-3MT350. A geometria de contato utilizada foi a plano contra plano. A distância percorrida, a taxa de aquisição, as pressões de contato e as velocidades foram mantidas idênticas às das matrizes anteriores, como se vê na Tab. 3.6. A manutenção destes parâmetros teve o intuito de fazer-se uma comparação direta dos resultados visando isolar o efeito de cada uma das variáveis do par tribológico nos resultados obtidos.

Tabela 3.6 – Parâmetros de pressão e velocidade utilizados nos ensaios em escala reduzida na Matriz 03.

Amostra	Pressão (MPa)	Velocidade (mm/s)
M03 – A	2	4
M03 – B	3	4
M03 – C	2	6
M03 – D	3	6
M03 – E	2	20
M03 – F	3	20

3.3.4. Efeito da temperatura ambiente – Matriz 04 (M04).

Como visto na revisão bibliográfica, a temperatura pode alterar as propriedades dos polímeros e também mudar o comportamento tribológicos dos mesmos. Visando obter uma maior temperatura nas superfícies das amostras foi realizado um ensaio em ambiente aquecido.

Devido a limitações físicas do tribômetro CETR, estes ensaios foram realizados em um tribômetro desenvolvido previamente no LTAD, mostrado na Fig. 3.15. Neste equipamento podem ser realizados ensaios de desgaste alternado com amplitude mínima de 50 mm e velocidade de deslizamento de 10 mm/s. Por esta razão, nesta matriz foram realizados ensaios com geometria plano contra plano, amplitude de 50 mm, velocidade de 10 e 20 mm/s, pressões de contato 2 e 3 MPa, sempre submersos em água de torneira a $60,0 \pm 2,0$ °C. As amostras ficavam submersas por três horas nesta temperatura antes do início dos ensaios.

A manutenção desta temperatura foi realizada utilizando um banho termostático da marca Tecnal, modelo TE-184. Esse banho, bombeava água através do trocador de calor acoplado no porta amostra, mantendo o ambiente na temperatura desejada.

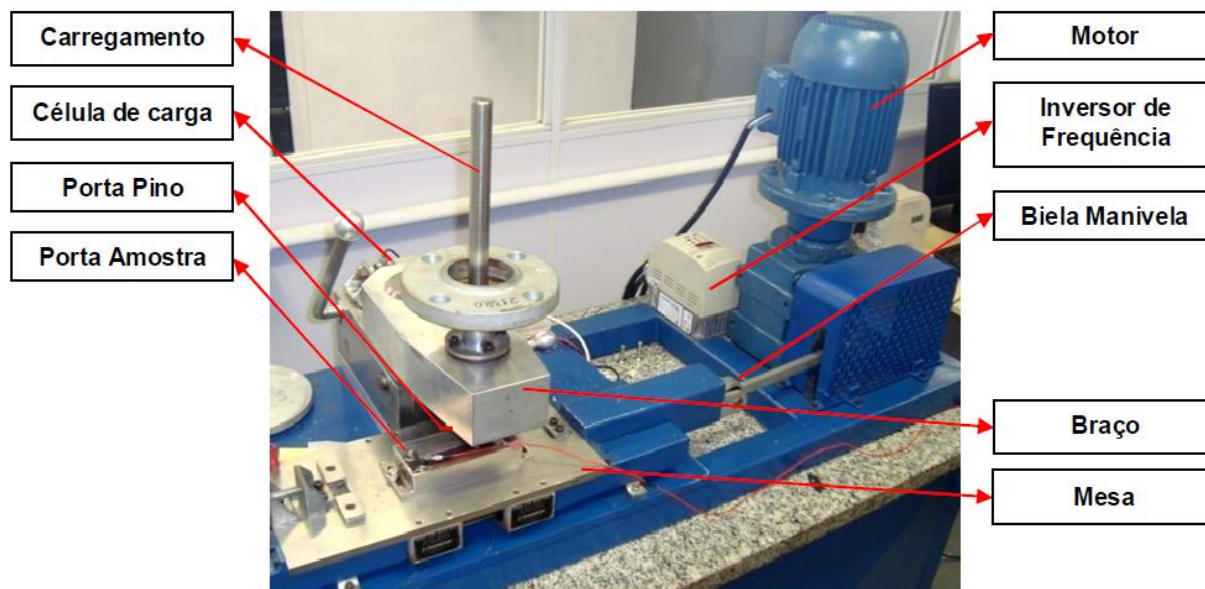


Figura 3.15 – Tribômetro utilizado em ensaios aquecidos em escala reduzida, correspondentes à Matriz 04. Fonte: Suriane (2014).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente apresenta-se a caracterização do poliuretano utilizado neste trabalho. A seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos em escala real, tendo em vista que eles são as referências do que se deseja obter nos ensaios em escala reduzida. A seguir, os dados dos ensaios em escala reduzida são apresentados e discutidos, comparando-se entre si e com os resultados de escala real.

Por fim, são feitas considerações sobre a aplicabilidade dos resultados encontrados neste trabalho.

4.1. Caracterização do PU

Um dos testes mais simples e com larga aplicabilidade no controle do recebimento de materiais é o ensaio de dureza. Uma das especificações de dureza para PU aplicados em *liners* é de $95,0 \pm 5,0$ Shore A. Vale ressaltar que uma tolerância de $\pm 5,0$ Shore A é prevista pela norma ASTM D2000 (ASTM, 2012). A Figura 4.1 mostra a dureza dos PU utilizados neste trabalho com probabilidade de abrangência de 95%. As amostras de escala real usadas nos ensaios estão identificadas pelo ensaio (E16 ou E17) e posição (Esquerda ou Direita) aonde atuaram. As amostras dos ensaios em escala reduzida são denominadas de ER, com exceção dos PU utilizados da Matriz 04 que foram oriundos da amostra E16-E.

Observa-se que todas as amostras têm a dureza dentro da especificação para esta aplicação. Ainda assim, algumas durezas são estatisticamente diferentes das demais, como, por exemplo, a da amostra E16-D. As amostras ER, utilizadas nos ensaios em escala

reduzida, correspondentes às Matrizes 01, 02 e 03, tiveram uma dureza diferente das observadas nas amostras utilizadas em escala real. Enquanto o par de amostras utilizado no ensaio E-17 teve sua dureza semelhante, o par do ensaio E-16 teve uma variação de dois pontos na média. No entanto, ainda que exista a diferença estatística, como a amostra E16-D se encontrava dentro da especificação, ela foi submetida ao ensaio de desgaste.

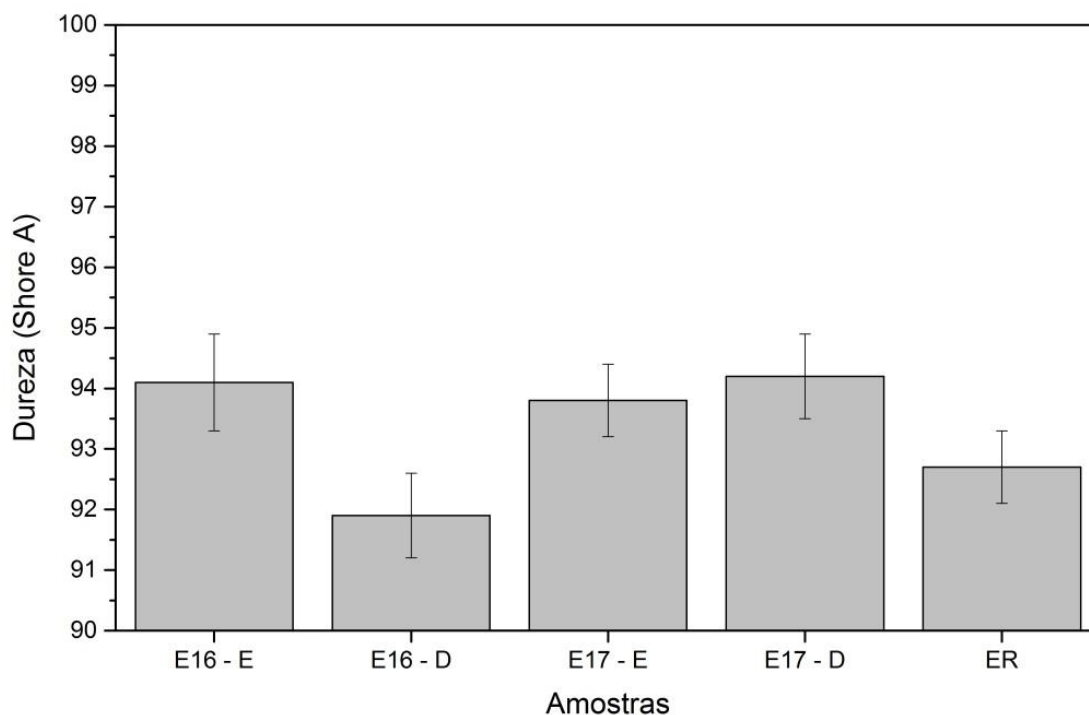


Figura 4.1 – Dureza dos PU utilizados neste trabalho nomeados de acordo com o ensaio utilizado. As incertezas são apresentadas com o intervalo de confiança de 95%. Onde: E16-E, E16-D, E17-E, E17-D indicam as amostras utilizadas nos ensaios em escala real e ER indica as amostras usadas nos ensaios em escala reduzida.

Apesar da diferença na dureza, as amostras E16-E e E16-D mostram uma correlação de 79% nos espectros de FTIR (Fig. 4.2), enquanto as amostras E17-E e E17-D, que apresentam a mesma dureza, têm correlação de 82%. Este percentual não permite concluir que as amostras sejam consideradas quimicamente distintas. Visualmente, a maior diferença nos espectros está na região da banda 1254 cm^{-1} da amostra E17-D, que é associada ao grupo C-O-C assimétrico, que se separou do grupo C-C(=O)-O (banda 1222 cm^{-1}), também assimétrico (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; SANTOS, 2007). Tendo em vista a proximidade das bandas, esta diferença foi considerada insignificante, em consonância com o teste de correlação.

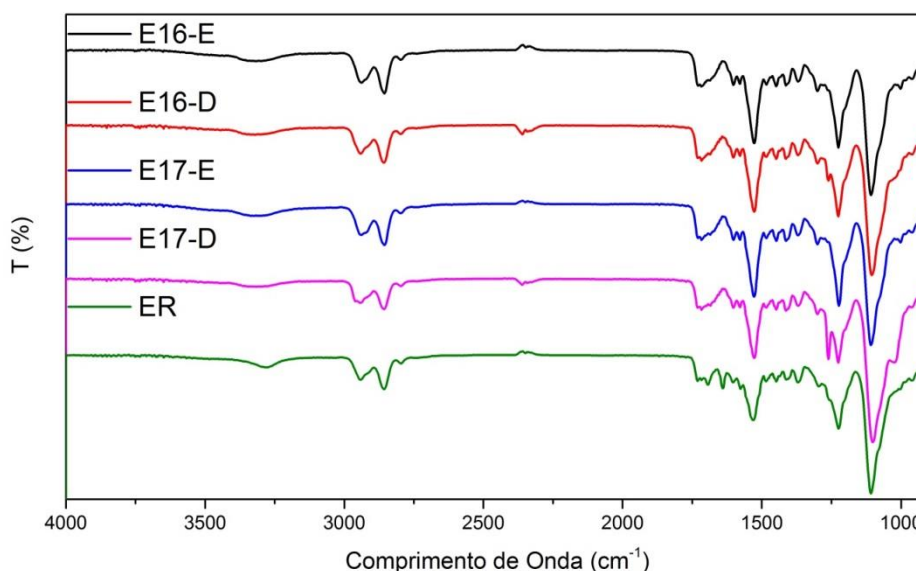


Figura 4.2 – FTIR das amostras de PU utilizadas neste trabalho.

4.2. Ensaios em Escala Real

4.2.1. Ensaios sem afastamento (E16)

A Tabela 4.1 mostra a compilação dos valores obtidos para o coeficiente de atrito (COF) no ensaio E16. Como nota-se na Fig. 4.3, há uma redução do COF nos 500 metros iniciais de ensaio e, após atingir um mínimo, o valor aumenta até se estabilizar a partir do sexto quilômetro de deslizamento, como mostra a Fig. 4.4. Na região considerada estável, a variação do COF é menor que 5%, em relação à média, para ambas as amostras. Também se observa que a amostra E16-D tem valores maiores de COF ao longo da região estável, ainda que essa diferença seja em média de apenas 3,2%, em relação à amostra E16-E. Esta diferença foi inicialmente atribuída à menor dureza, já que isto tende a aumentar o COF (TAN *et al.*, 2013).

Tabela 4.1 – Valores dos COF encontrados no ensaio E16 para ambas as amostras, sem afastamento. (*Após o transitório inicial de 6 km).

COF	E16 – E	E16 – D
Inicial	0,306	0,312
Mínimo	0,228	0,214
Médio*	0,335	0,344
Desvio Padrão*	0,009	0,014

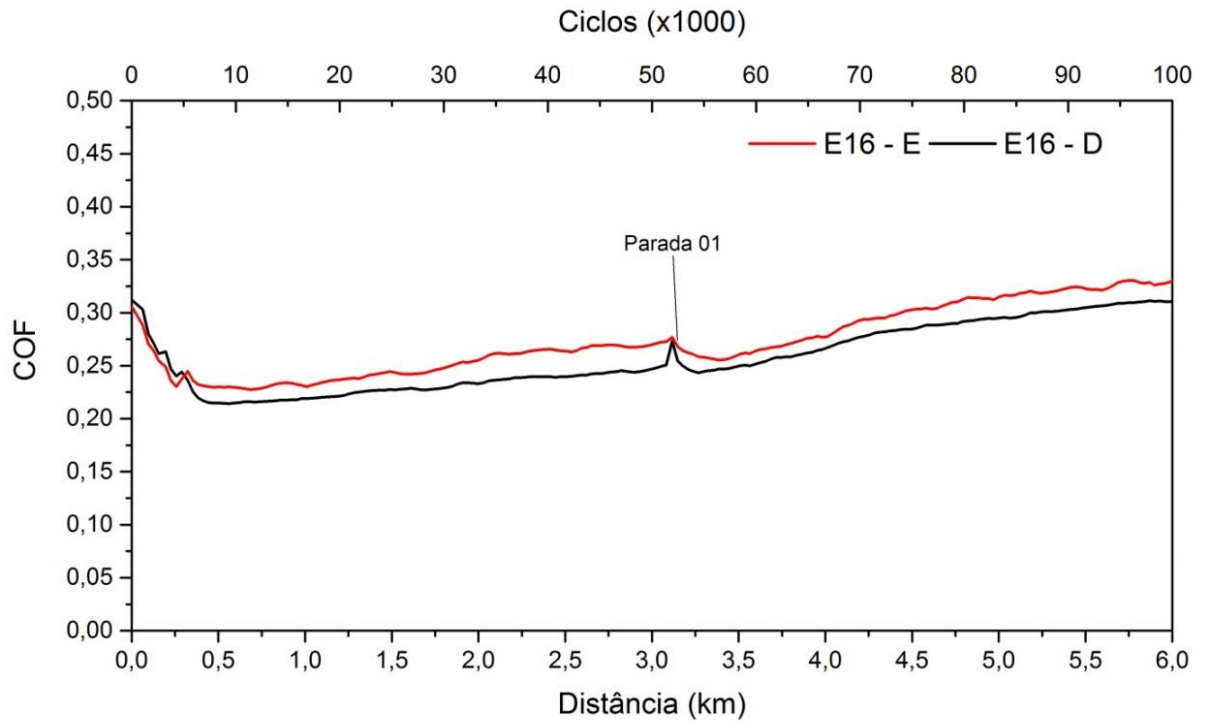


Figura 4.3 – Transitório inicial (6 km) do ensaio sem afastamento (E16).

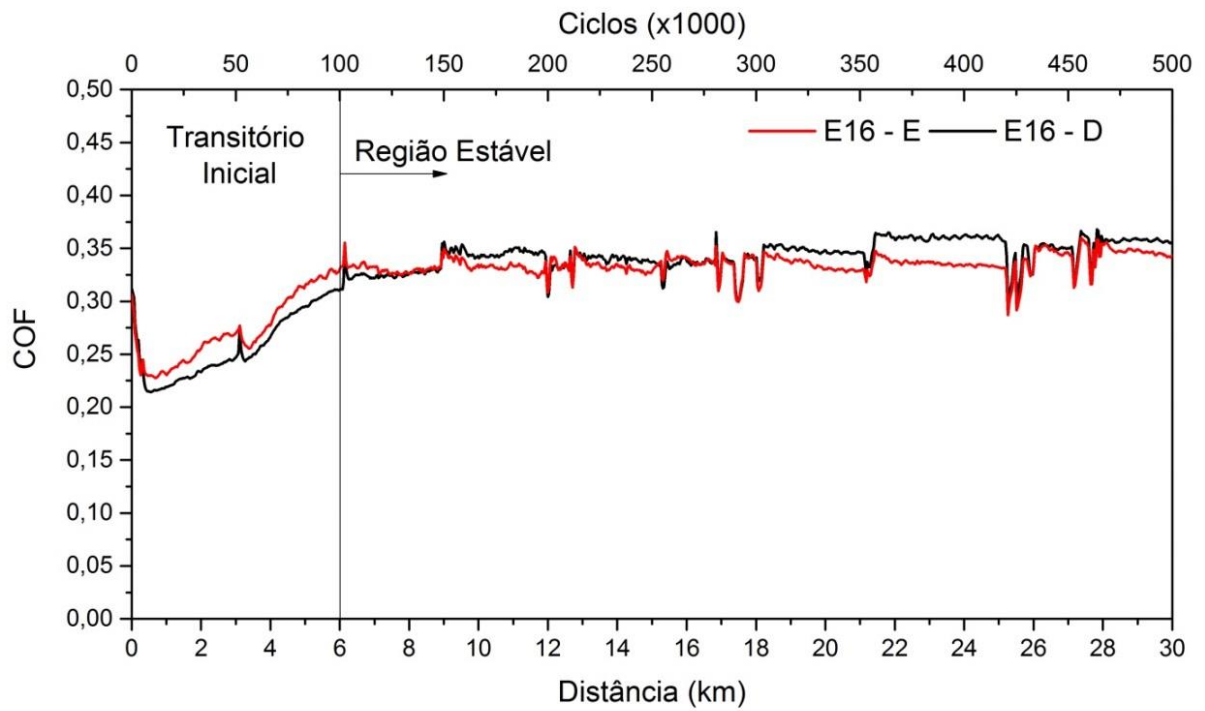


Figura 4.4 – COF ao longo ensaio sem afastamento (E16).

O desgaste volumétrico total das amostras de PU foi de $35,2804 \pm 0,6322 \text{ cm}^3$ para a amostra E16-E, enquanto que a amostra E16-D teve um desgaste de $20,7891 \pm 0,6218 \text{ cm}^3$, com uma redução de cerca de 70%. Estes valores são mostrados na Fig. 4.5, juntamente com a perda de espessura média e as respectivas incertezas expandidas associadas, para uma probabilidade de abrangência de 95%. Para a perda de espessura, a maior fonte de incerteza foi à variação entre pontos. Isto era esperado devido à distribuição do desgaste ao longo da superfície da amostra. Para a perda de volume, a maior parcela de incerteza está relacionada com a deformação elástica do material devido à força de apalpação, responsável por mais de 90% da incerteza de medição, seguidas das incertezas de fontes térmicas, que deixavam os outros fatores avaliados com menos de 1% de influência. Ainda assim, a incerteza associada para o desgaste das amostras foi menor que 5% do que o valor medido, o que indica que o método de avaliação escolhido foi adequado para a medição (MORAES, 2013).

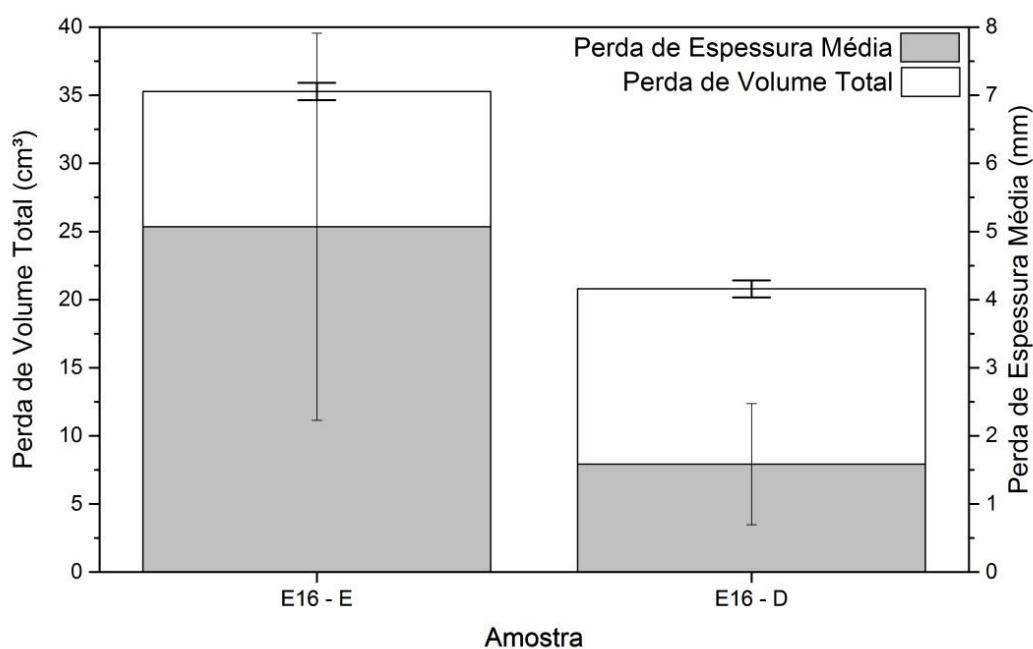


Figura 4.5 – Desgaste nas amostras de *liners* no ensaio E16: Perda volumétrica total e de espessura média com probabilidade de abrangência de 95%.

Moraes (2013) encontrou como fonte majoritária de incerteza a variação devido às medições sucessivas. Neste ponto devem ser feitas duas ressalvas: a primeira delas é que no presente trabalho foi utilizada uma ponta de medição com menor diâmetro, gerando assim, uma maior deformação elástica no PU. Contudo, essa ponta de medição diminuiu sensivelmente o desvio padrão das medições repetidas (ver Apêndice B).

A outra ressalva a ser feita é que Moraes (2013) considerou o volume como um todo sendo medido. No presente trabalho, considerou-se que a medição foi feita no eixo Z, e que, os outros dois eixos, eram posicionados, sendo sua incerteza desconhecida. Assim, como mostrado na Tab. 4.2, alguns parâmetros, como a resolução, foram aplicados ao longo de toda a área medida, que neste caso foi considerado como coeficiente de sensibilidade (aproximadamente 15451 mm²). Por estas razões, as incertezas associadas às medições do desgaste das amostras de PU, oriundas do ensaio de escala real, tiveram uma incerteza volumétrica próxima de 0,63 cm³ no presente trabalho, enquanto as obtidas por Moraes (2013) não chegaram 0,08 cm³.

Tabela 4.2 – Tabela de incertezas associadas ao volume medido em mm³ antes do ensaio de desgaste da amostra E16-D.

Grandeza	Estimativa	Tipo de Incerteza	Distribuição de Probabilidade	Graus de Liberdade	Coeficiente de Sensibilidade		Incerteza padrão [mm ³]
DP [mm ³]	16,6299	A	Normal	3	1	[1]	8,3149
ΔRes [mm]	0,0002	B	Retangular	∞	15451	[mm ²]	0,8920
$\Delta I_{C_{MMC}}$ [mm]	0,0010	B	Normal	∞	15451	[mm ²]	14,9775
ΔI_a [mm]	0,00025	B	Retangular	∞	15451	[mm ²]	3,8628
ΔDel [mm]	0,01428	B	Triangular	∞	15451	[mm ²]	220,6666
ΔT [°C]	0,40512	A	Normal	11885	83,446	[mm ³ /°C]	33,8060
$\Delta \alpha_{Pe}$ [1/°C]	5,76E-05	B	Retangular	∞	41,832	[mm ³ .°C]	2,41E-03
δT [°C]	0,09618	A	Normal	11885	83,446	[mm ³ /°C]	0,07362
Δint [mm ³]	1,2392	B	Retangular	∞	1	[1]	1,2392
Incerteza Padrão Combinada (u_c) [mm ³]							223,93598
Graus de Liberdade Efetivos (v_{eff})							1476214
Incerteza Expandida [mm ³]							438,9068

Com relação à perda volumétrica das amostras, verificou-se que a diferença de dois pontos na escala Shore A provocou uma variação de 70% no volume desgastado (ver Fig. 4.5). Na literatura também há relatos que o aumento da dureza provoca um aumento no desgaste dos PU. Embora os ensaios sejam baseados em erosão, tiveram os mesmos mecanismos de desgaste apresentados neste trabalho (LI; HUTCHINGS, 1990; HILL *et al.*, 1997). Entretanto, também há relato de ensaios contra papel abrasivo em que a dureza do PU não foi elemento determinante para o desgaste obtido (PADENKO *et al.*, 2015). Santos (2007) observou que não há uma relação clara entre a dureza e a resistência ao desgaste de PU, pois materiais com formulações diferentes podem apresentar a mesma dureza, mas variação em outras propriedades mecânicas. Isto indica que, a variação de dureza é indício

que há variação em outras propriedades do PU, o que pode ter ocasionado esta variação na taxa de desgaste.

Outra maneira escolhida para representar o desgaste destas amostras foi a confecção de mapas de desgaste, apresentados na Fig. 4.6. Este método contempla o desgaste em cada um dos 30 401 pontos medidos, mostrando a diferença da coordenada Z de cada ponto medido antes e após o ensaio de desgaste. Vale salientar que a curvatura inerente da amostra é retirada pelo método utilizado, resultando apenas no desgaste em cada um dos pontos. Na amostra E16-E é perceptível que há um padrão de desgaste a partir de um centro oval que vai reduzindo até chegar às extremidades das regiões medidas. Por sua vez, a amostra E16-D apresentou um padrão de desgaste semelhante, mas com intensidade diferente. Comparando esses padrões com a Fig. 3.6, observa-se que este padrão não está associado, ao menos diretamente, com a distribuição de pressão no contato. Entretanto, este padrão tem características semelhantes ao que se espera para a distribuição de temperatura nas amostras.

A medição da espessura da capa do duto flexível no lado esquerdo do ensaio E16 mostrou uma diferença de espessura nas partes não desgastadas (que foram utilizadas como referências), entre a região inferior e superior de 0,2963 mm. Por esta razão, antes de se realizar os cálculos da perda de espessura, os resultados foram corrigidos linearmente a partir das regiões não desgastadas. A Figura 4.7 mostra que a região não desgastada de menor espessura recebeu um acréscimo no seu valor. Esse acréscimo foi sendo reduzido à medida que se avança no eixo Y, transformando-se em decréscimo a partir de $Y = 175$ mm, reduzindo assim os valores e fazendo com que a região não desgastada de maior espessura tenha seus valores reduzidos, a mesma média da outra região.

A avaliação da perda de espessura, corrigida, para esta amostra é mostrada na Fig. 4.8.

O lado direito da capa, por sua vez, apresentou uma diferença de espessura nas regiões de referência de 0,2675 mm. Além disso, enquanto a espessura média das regiões não desgastadas da amostra da esquerda foi de 6,4900 mm, na da direita foi de 6,7749 mm, mostrando que, além das variações ao longo do eixo longitudinal, também havia variações de espessura ao longo da circunferência.

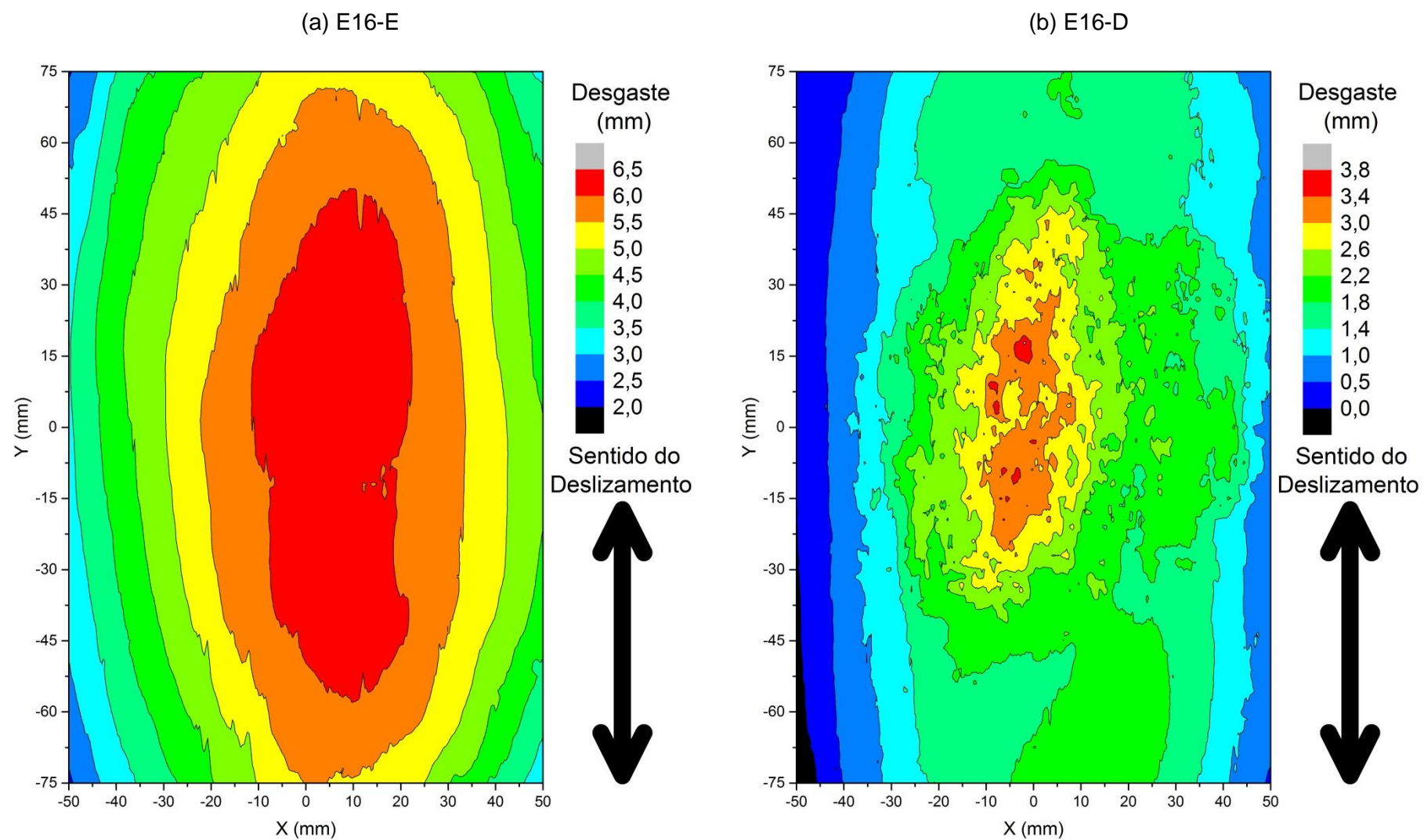


Figura 4.6 – Mapa de desgaste das amostras de PU (a) E16-E e (b) E16-D.

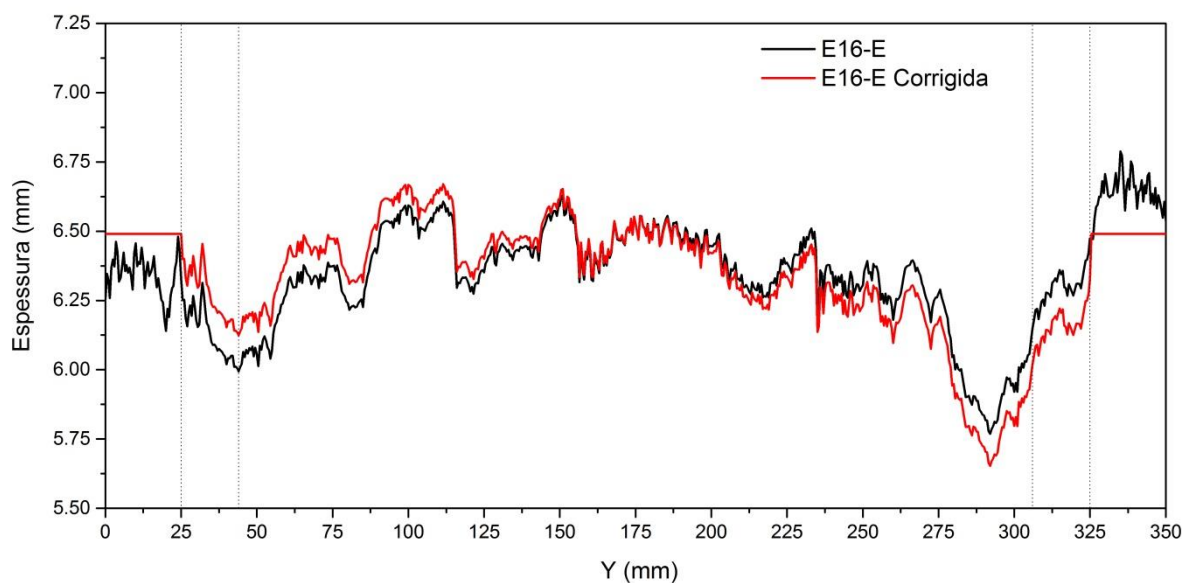


Figura 4.7 – Exemplo da correção aplicada na espessura das capas para compensação da variação de espessura entre regiões não desgastadas.

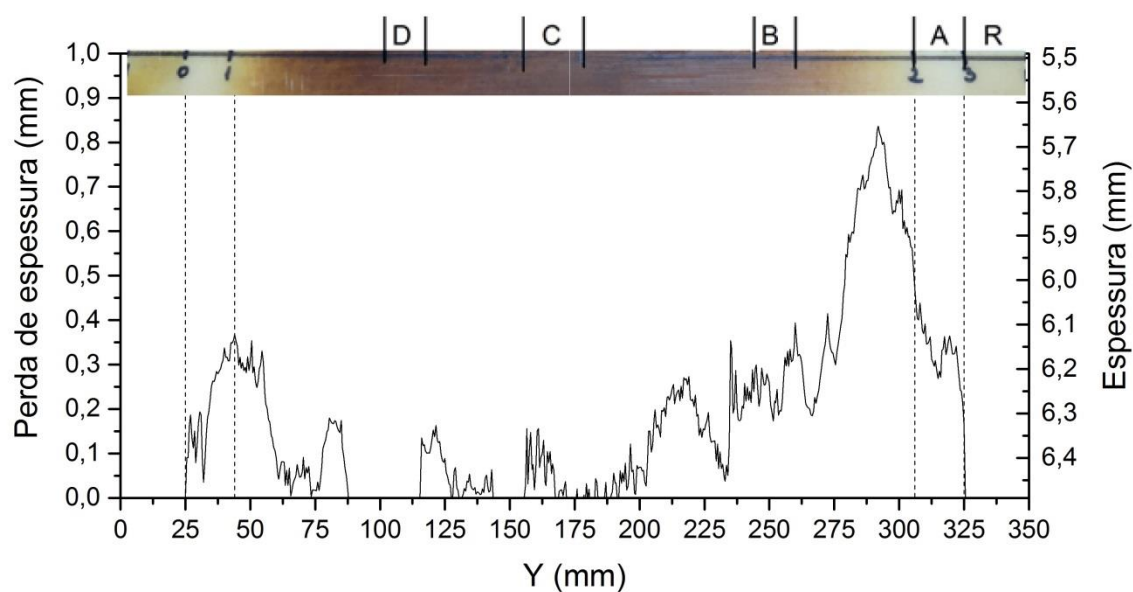


Figura 4.8 – Perda de espessura da capa do duto flexível no lado esquerdo (E16-E).

A perda de espessura corrigida na capa da amostra E16-D é mostrada na Fig. 4.9. Observa-se que apenas nessa amostra o desgaste ficou concentrado na região onde o contato era permanente, enquanto na amostra E16-E houve um maior desgaste em um dos lados na região de contato intermitente.

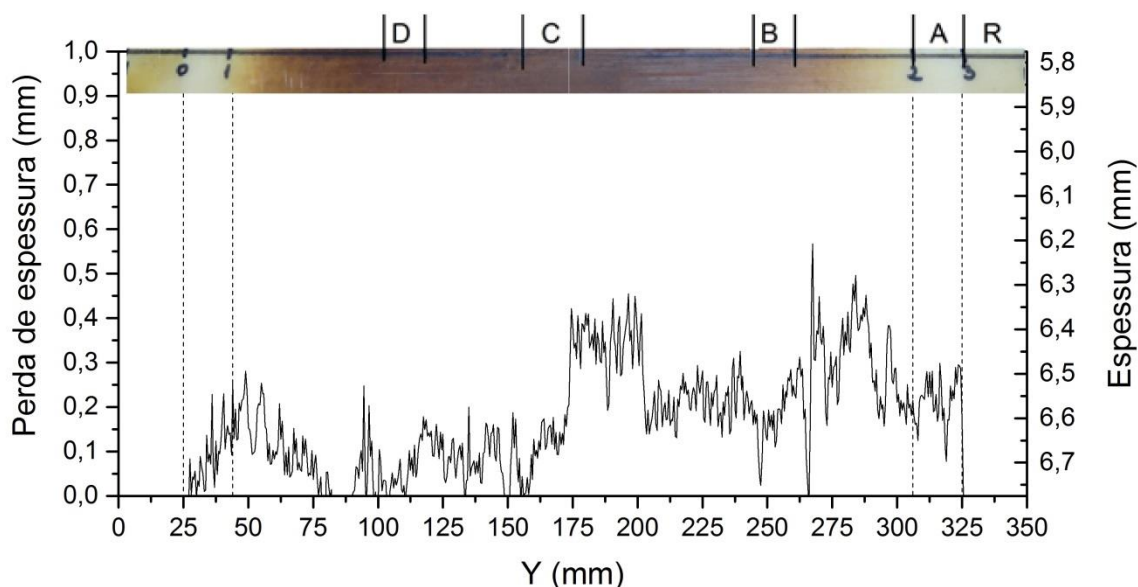


Figura 4.9 – Perda de espessura da capa do duto flexível no lado direito (E16-D).

O resultado para a perda de espessura média das amostras no geral e por regiões é mostrado na Tab. 4.3, juntamente com as incertezas associadas para uma probabilidade de abrangência de 95%. Considerando o desgaste ao longo de toda a linha do contato, percebe-se que os valores médios, de cada lado, tem diferença de apenas 1,3 μm depois de percorridos 30 km. Porém, ao observar o valor da incerteza têm-se valores da mesma ordem de grandeza do desgaste. A fonte de incerteza que mais contribuiu para esses valores, em ambos os casos, foi o desvio padrão da medição, que foi responsável por mais de 90% deste valor, na maioria das regiões, como mostra a Fig. 4.10. Isto pode ser explicando com a observação da topografia típica da região interna de um duto flexível apresentada na Fig. 4.11. Nesta figura foi extraída a topografia primária e aplicado o filtro robusto de Gauss em uma área de 100 mm², conforme norma ISO 25178-3 (ISO, 2012). A rugosidade média da superfície (S_a) foi de 58 μm , com uma incerteza expandida de 4 μm para a probabilidade de abrangência de 95%. Soma-se a isso, também, o maior número de pontos desta região, sendo todos afetados por essa topografia, o que aumenta o desvio padrão desta região. A segunda fonte de incerteza que mais contribuiu para a incerteza final foi a deformação elástica devido à força de apalpação.

Tabela 4.3 – Perda de espessura média para a capa do duto flexível no ensaio E16.

Região	Perda de Espessura Média \pm Incerteza de Expandida (mm)	
	E16-E	E16-D
0-3	$0,1703 \pm 0,2714$	$0,1690 \pm 0,1605$
0-1	$0,2216 \pm 0,1219$	$0,0759 \pm 0,1033$
1-2	$0,1551 \pm 0,2799$	$0,1723 \pm 0,1614$
2-3	$0,3284 \pm 0,0732$	$0,2159 \pm 0,0682$

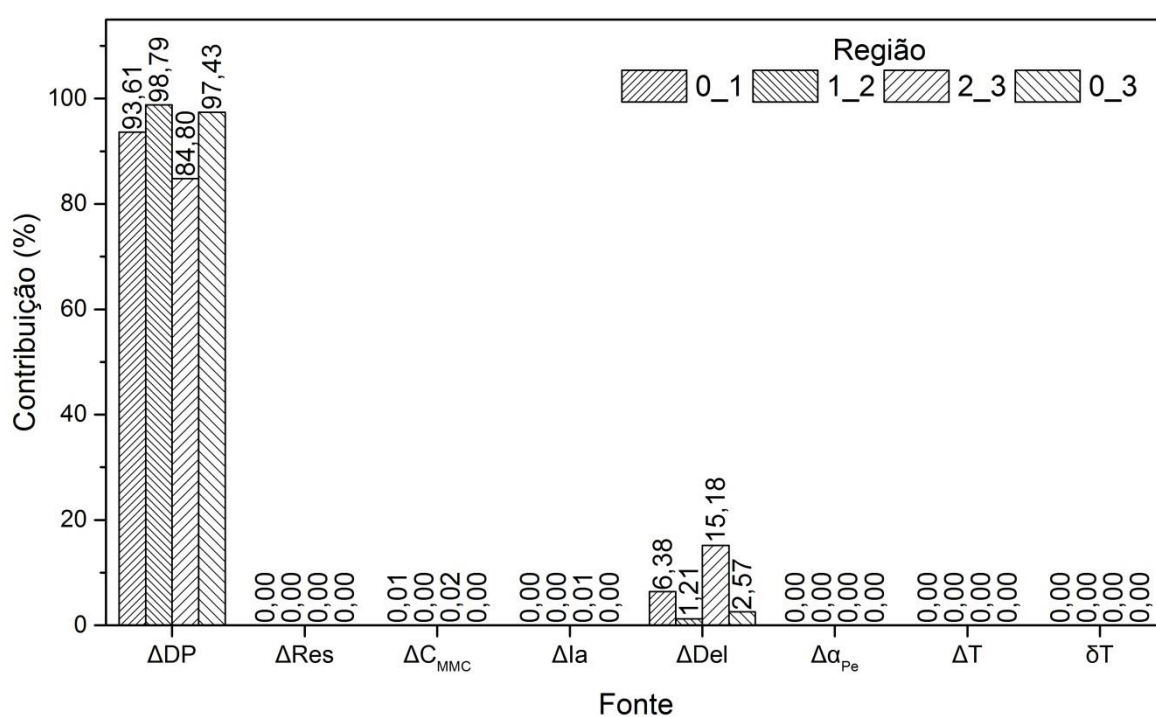


Figura 4.10 – Contribuição de cada fonte de incerteza para a incerteza padrão combinada.

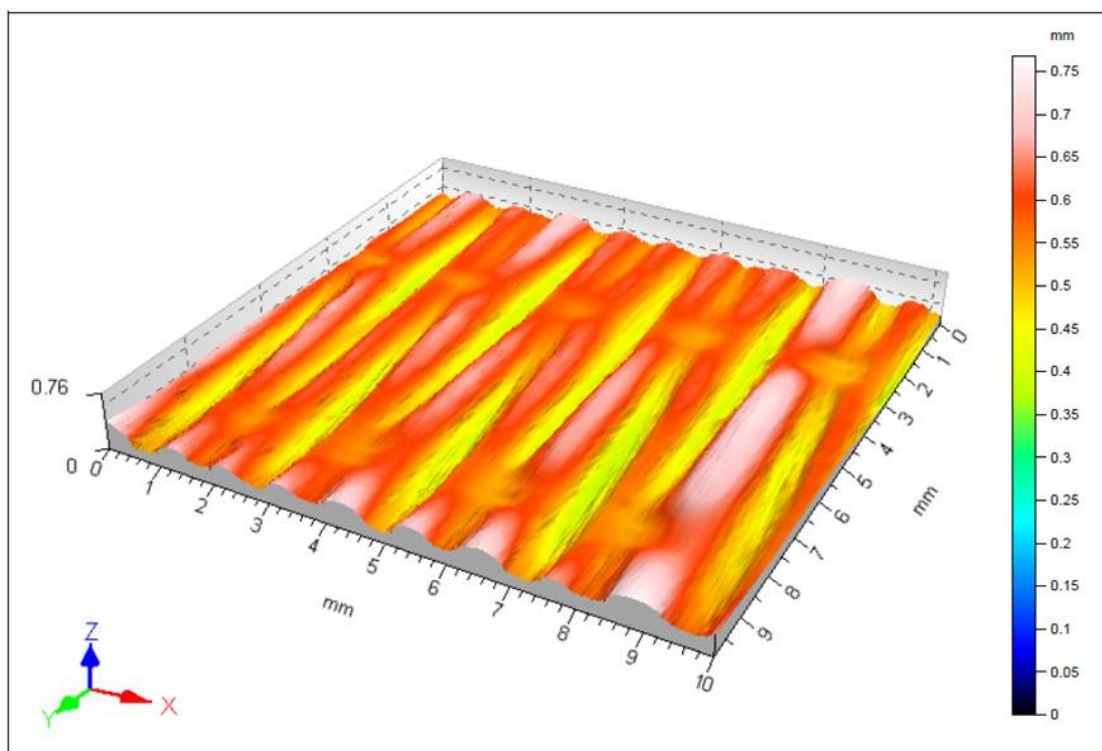


Figura 4.11 – Topografia da superfície típica da região interna de uma capa externa em uma região não desgastada.

O fato do maior desgaste não ser observado na região central, como poderia ser suposto, pode ser advindo da rugosidade superficial das amostras, como mostrado, ou também de uma condição pré-existente da superfície. Esta segunda hipótese é reforçada principalmente pelo desgaste médio das amostras serem menores que a variação entre as regiões de referência de cada uma delas.

Neste aspecto, a avaliação do desgaste quando feita apenas por comparação posterior leva uma grande desvantagem por incorrer na dúvida sobre se o evento foi gerado durante o desgaste ou era pré-existente na superfície da amostra. Deve-se considerar também que mesmo um segmento novo de duto flexível não possui uma capa sem variações dimensionais, que são inerentes do processo de fabricação e podem prejudicar a avaliação do desgaste.

Moraes (2013) ao medir as espessuras de capas de dutos flexíveis com diâmetro interno nominal de quatro polegadas (101,6 mm) também encontrou essa variável como mais influente. Contudo, a maior incerteza expandida encontrada pela autora foi menor que 10 μm . Essa variação da incerteza encontrada se deve ao método de avaliação que cada autor escolheu. Moraes (2013) fez a média de cada região e depois considerou o desvio padrão das três médias. Neste trabalho optou-se por considerar a média da espessura em cada ponto, nas cinco medições. A partir da curva de espessura média obtida, foi calculada

a média de cada região, junto com o desvio padrão. Isso foi feito para quantificar a variação dentro da região. Isto porque, a variação dentro da região foi maior que a variação devido à medição sucessiva da mesma espessura. A utilização do método com maior desvio implica em uma maior incerteza, como visto que ele é o fator que mais contribuiu para a incerteza expandida. Contudo, a utilização dos valores obtidos por este método em projetos resultaria em maior confiabilidade na consideração da espessura mínima necessária da capa.

Ainda com relação à perda de espessura, enquanto o trabalho de Moraes (2013) apresenta um maior desgaste na área de contato permanente e menor desgaste na região com contato intermitente, a maior média para perda de espessura neste ensaio foi encontrado na região 2-3. Além disso, para a amostra E16-E o menor desgaste foi observado na região central, mas considerando o intervalo de confiança, essa perda de espessura pode apresentar o maior valor de desgaste entre todas as regiões. Isto reforça a ideia que o duto flexível utilizado possui uma topografia que influenciou os resultados obtidos majorando os efeitos de desgaste.

As paradas programadas durante este ensaio serviram para que se acompanhasse da evolução do desgaste ao longo de todo o ensaio. A seguir são apresentados alguns registros considerados mais relevantes. A evolução completa das amostras pode ser observada no Apêndice E, tanto para o ensaio com afastamento como para o sem afastamento.

A primeira parada programada neste ensaio foi realizada ainda no transitório inicial, aos 52 377 ciclos, conforme indicado na Fig. 4.3 e os registros fotográficos são mostrados na Fig. 4.12. Observa-se que há marcas de abrasão e fragmentos de desgaste (indicados por setas), tanto nas amostras de PU, quanto no duto flexível. Na primeira parada após o transitório inicial, com 150 525 ciclos (Fig. 4.13), foram observados aspectos distintos na amostra E16-D, enquanto na amostra E16-E os sinais de abrasão seguiram dominantes. No duto flexível pôde-se notar a adesão de alguns fragmentos de desgastes de PU, bem como mudança de coloração na região central, que estava permanentemente em contato com o PU.

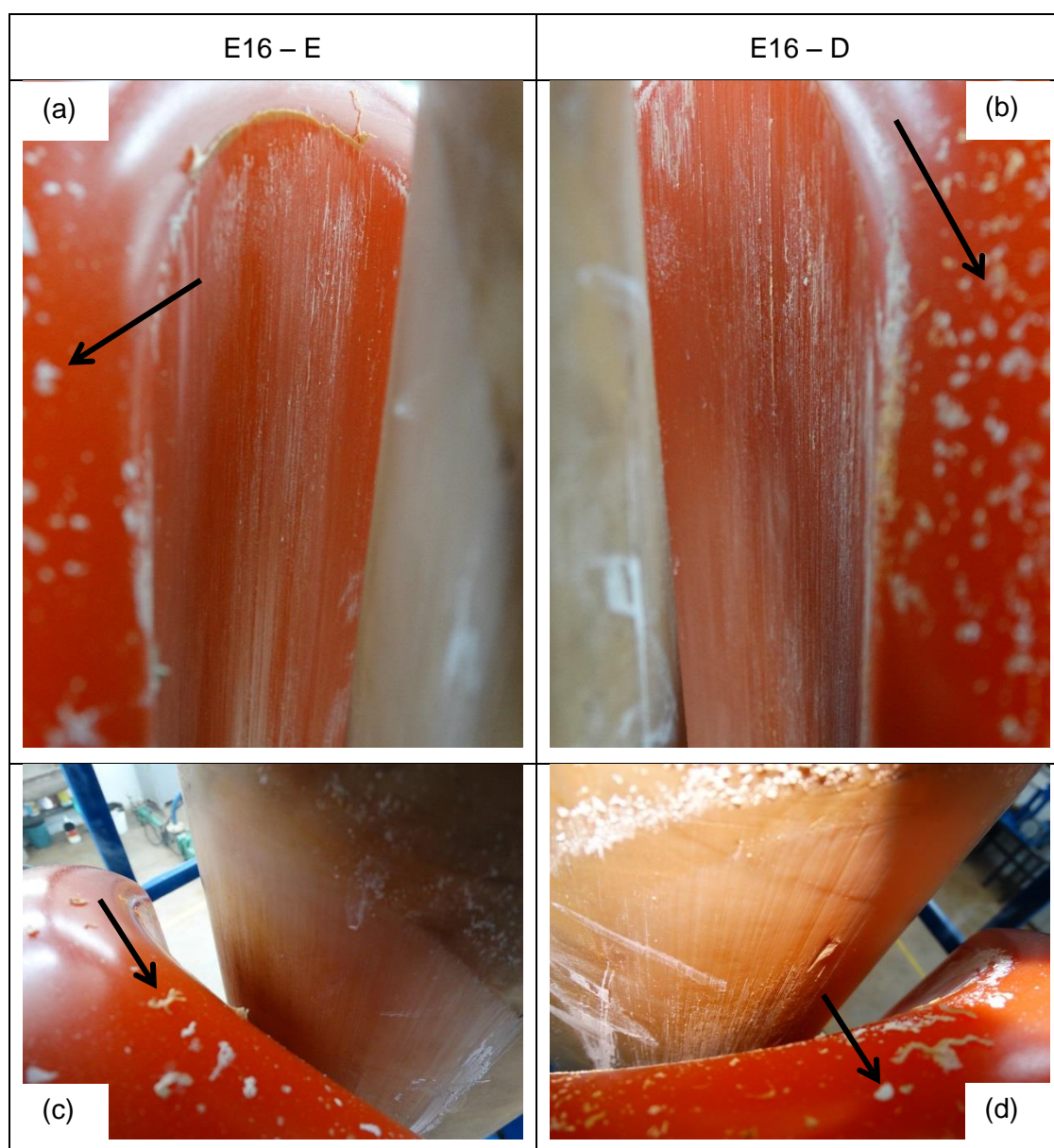


Figura 4.12 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a primeira parada (52 377 ciclos).

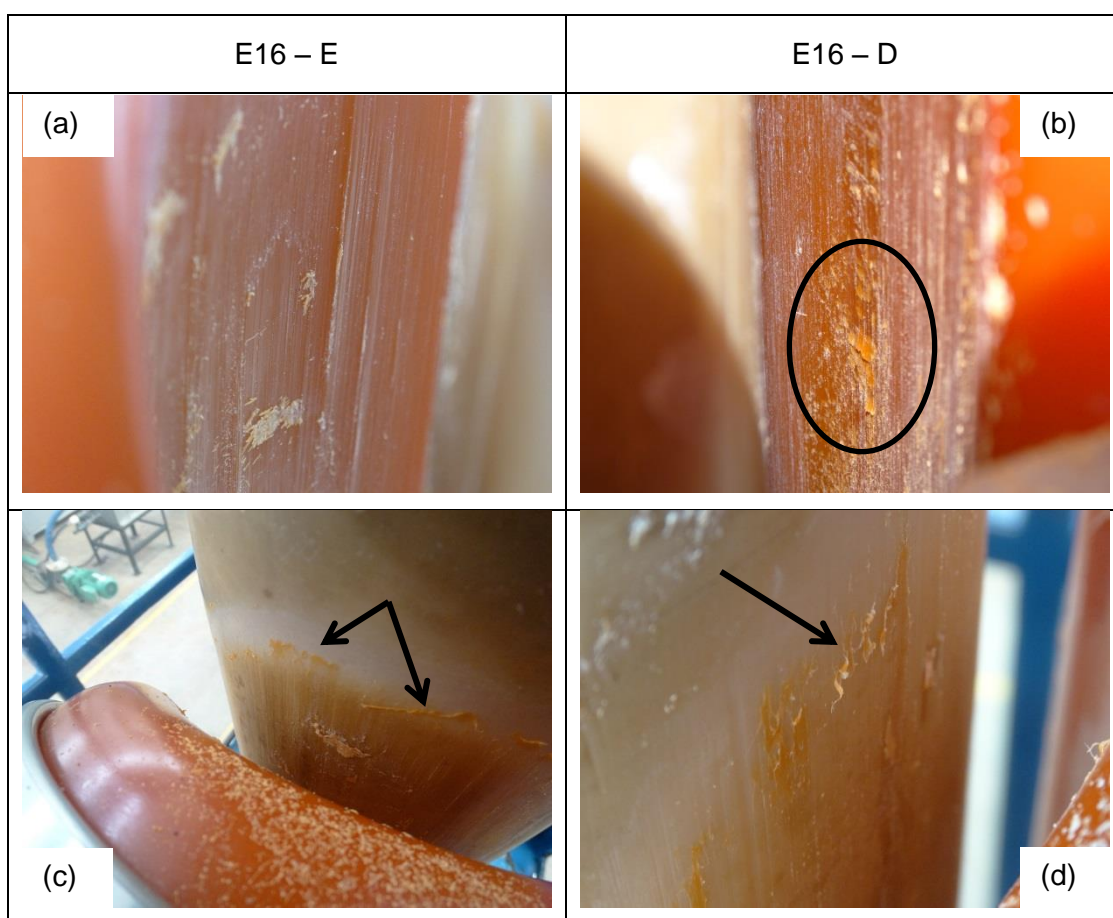


Figura 4.13 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a terceira parada (150 525 ciclos).

Na ultima parada feita antes do término do ensaio (Fig. 4.14), percebe-se o surgimento de trincas e a formação de uma camada protetiva na amostra de PU. A amostra de *liner* E16-E seguiu por todo o ensaio tendo a abrasão como mecanismo dominante. Por sua vez, o *liner* E16-D que no transitório inicial apresentava sinais de abrasão, ao longo da região estável desenvolveu sinais de fadiga (confirmados na sequência pelo MEV) que foram evoluindo ao longo do ensaio e seus fragmentos foram readeridos à superfície de contato.

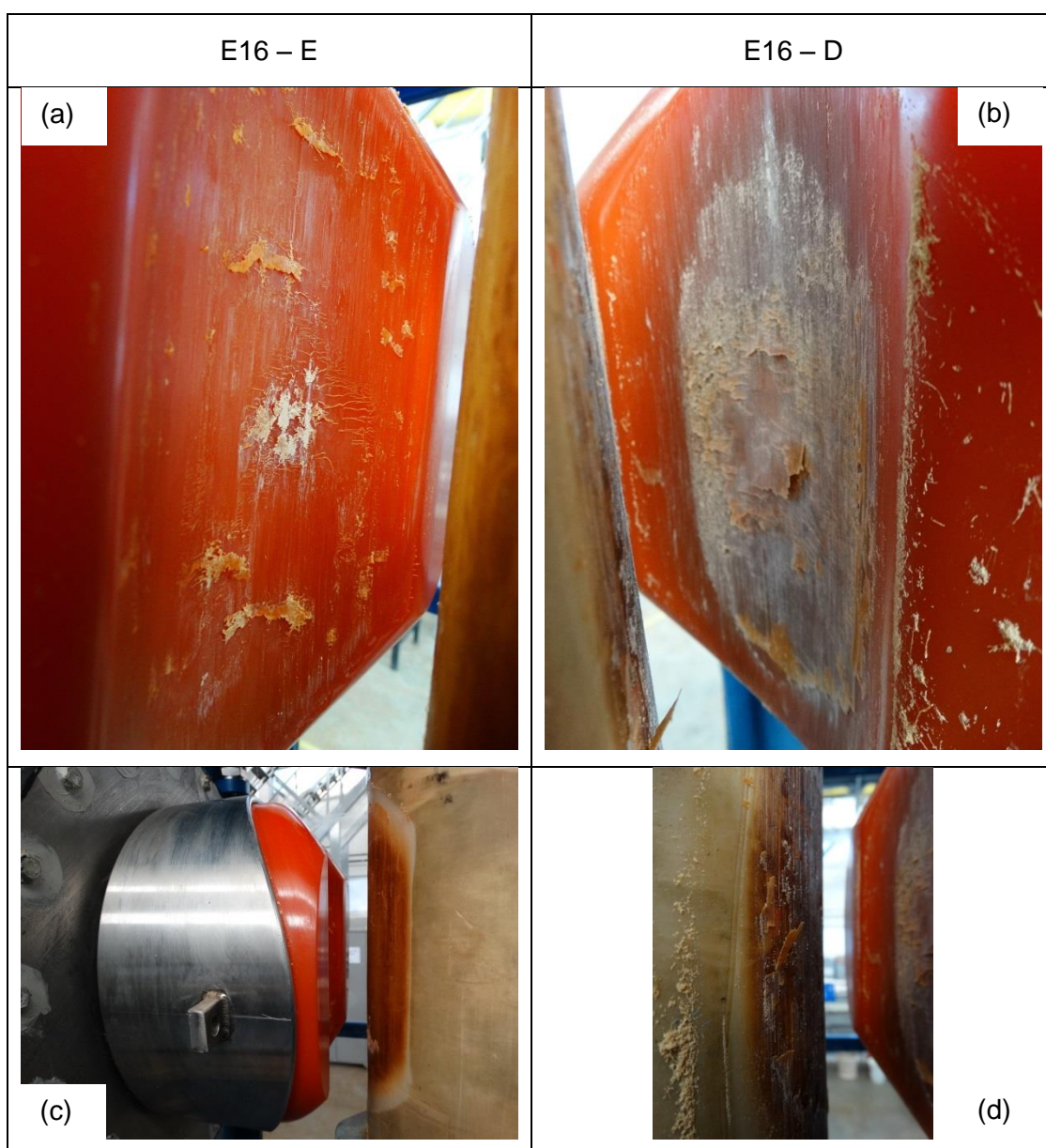


Figura 4.14 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) na última parada antes do término do ensaio (431 575 ciclos).

Além dos registros fotográficos, ao término do ensaio, foi analisada a morfologia do desgaste das amostras de PU em seis diferentes posições para cada amostra, estas regiões estão indicadas na Fig. 4.15. Elas foram escolhidas visando abranger os diferentes mecanismos apresentados, em especial na amostra E16-D. Para isso, foram escolhidas quatro amostras na parte central superior da trilha de desgaste e duas no centro da amostra em direção à lateral esquerda da mesma.

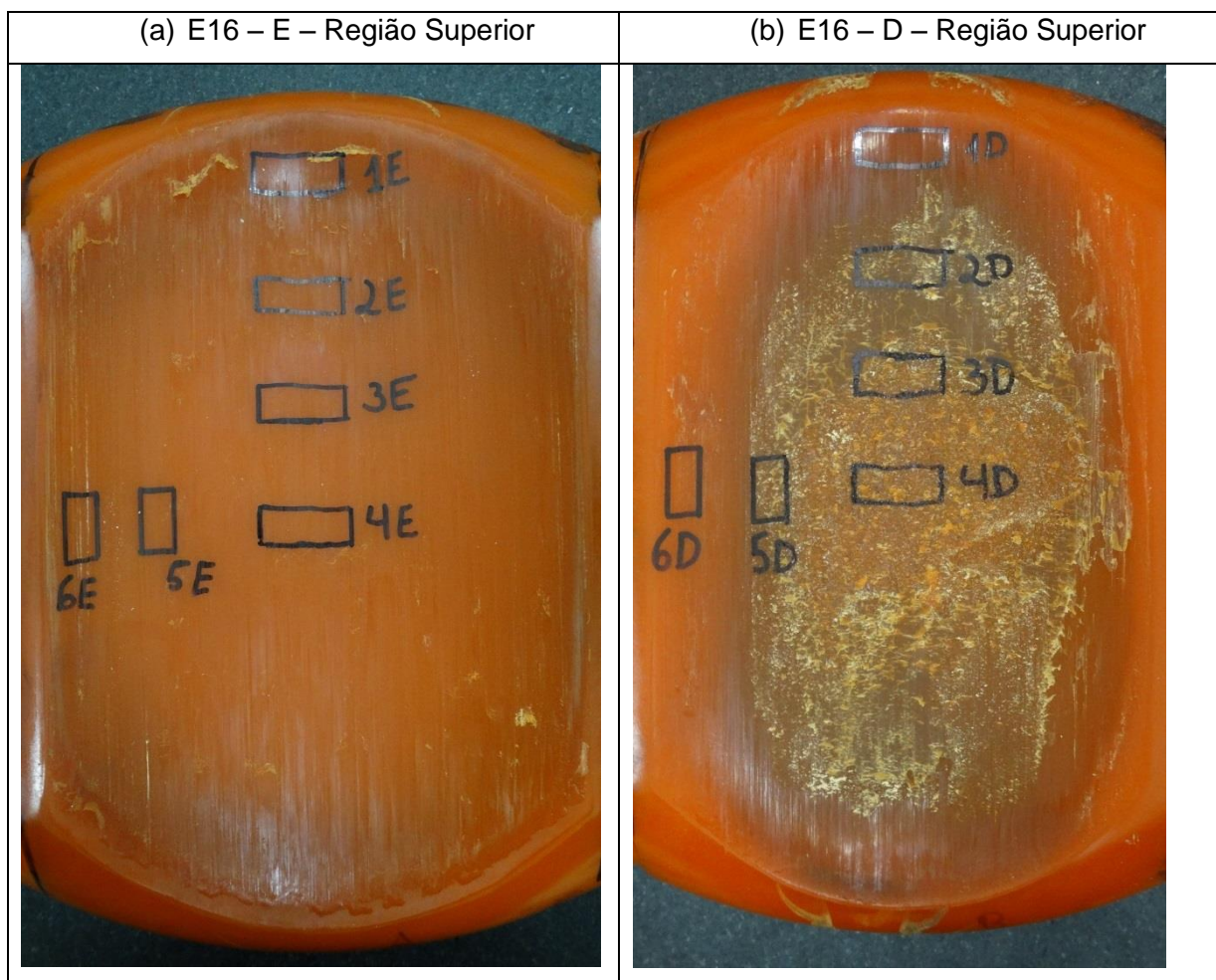


Figura 4.15 – Registro das amostras retiradas para MEV oriundas do ensaio sem afastamento em escala real.

Na região E16-1D, mostrada na Fig. 4.16, a abrasão é o mecanismo predominante e também se observa que há fragmentos de desgaste nos sulcos e/ou riscos gerados, o que é mostrado em sua ampliação. A seta indica o sentido do movimento relativo.

Na amostra E16-2D (Fig. 4.17), observa-se a presença de alguns sulcos e/ou riscos, que não são tão dominantes como na E16-1D, e também o aparecimento de trincas oriundas da fadiga superficial da amostra.

A propagação destas trincas levou ao desprendimento de uma película na região 3D da amostra E16, revelando que o desgaste nesta região foi majoritariamente por fadiga superficial, como se observa na Fig. 4.18. Este tipo de desgaste é evidenciado pelas trincas perpendiculares ao sentido do deslizamento, que ao se encontrarem na subsuperfície provocam a remoção de material.

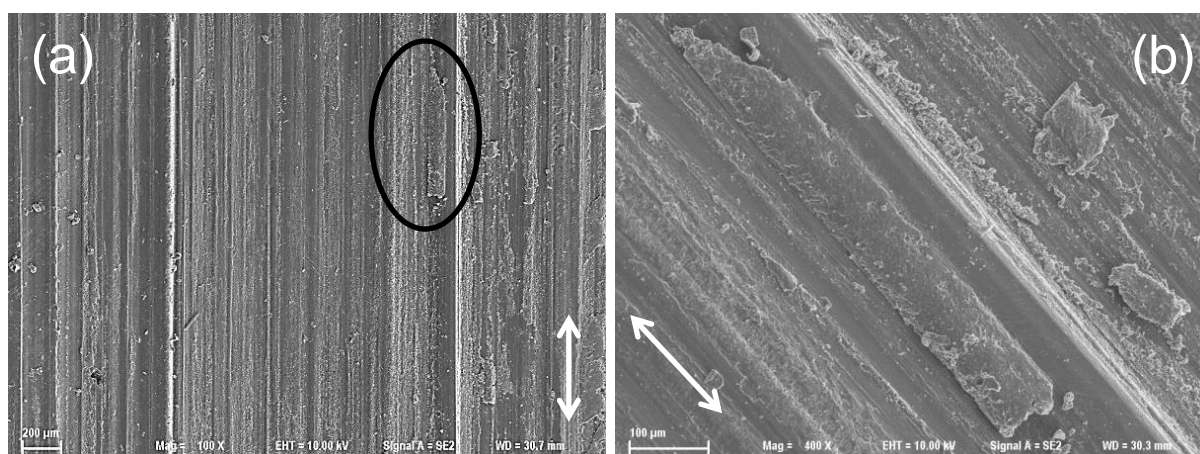


Figura 4.16 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-1D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

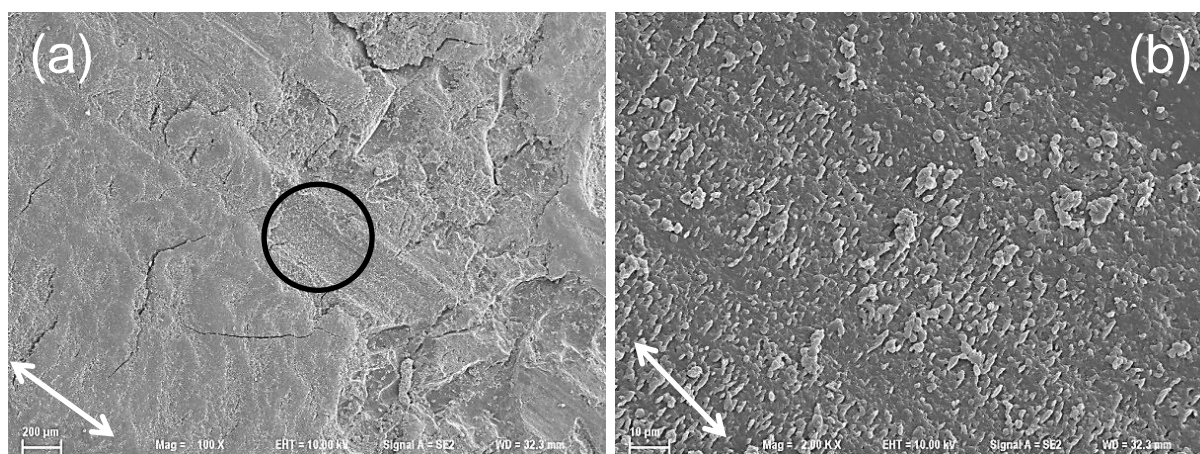


Figura 4.17 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-2D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

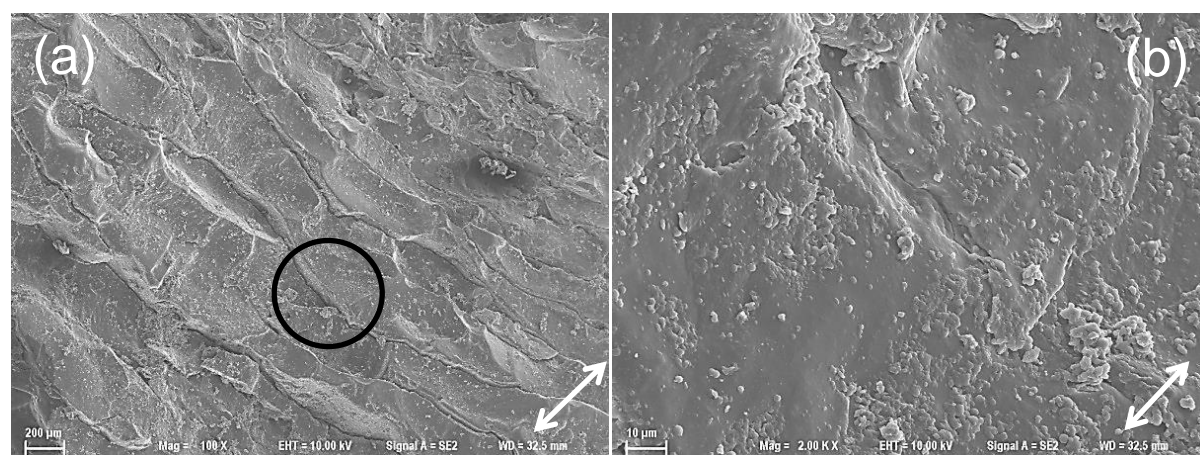


Figura 4.18 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-3D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

No centro da amostra E16 (região 4D), mostrada na Fig. 4.19, também nota-se o mecanismo de fadiga superficial (trincas) no PU e, em uma maior ampliação, percebe-se que os fragmentos de desgaste apresentam sinais de amolecimento ou fusão dos fragmentos (indicados por setas). Este aumento excessivo da temperatura ocasiona variações nas propriedades mecânicas dos polímeros, e, conseqüentemente, no comportamento tribológico, como visto nas seções 2.1 e 2.4, respectivamente.

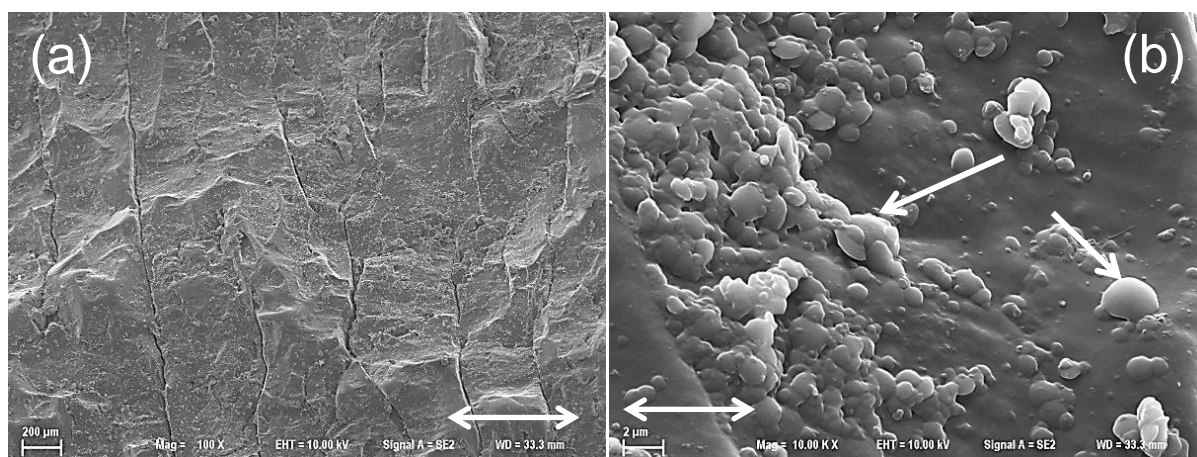


Figura 4.19 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-4D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

A região 5D da amostra E16 (Fig. 4.20), que se localiza à esquerda da 4D (Fig. 4.19a), apresentou trincas de fadiga superficial, com comportamento semelhante ao observado na região E16-2D. Ainda na região 5D, pode-se inferir que não houve remoção de material, uma vez que ela se encontra na fronteira à esquerda da Fig. 4.6b.

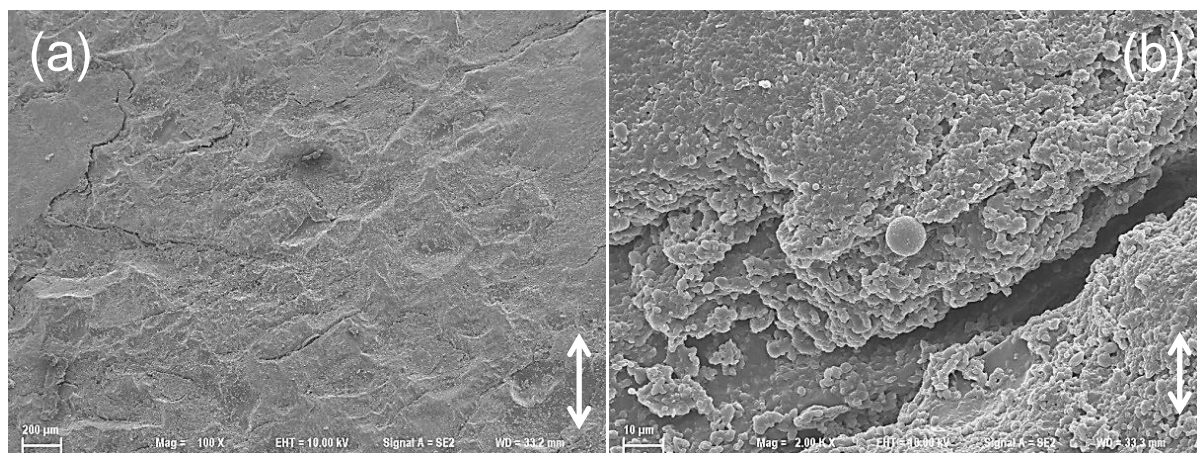


Figura 4.20 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-5D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

A região 6D da amostra E16, por sua vez, voltou a apresentar sinais de abrasão, como se verifica na Fig. 4.21. Contudo, em maiores aumento nota-se que este desgaste ocorreu, possivelmente, sobre fragmentos de desgaste aderidos sobre a superfície de oriundos de outra região.

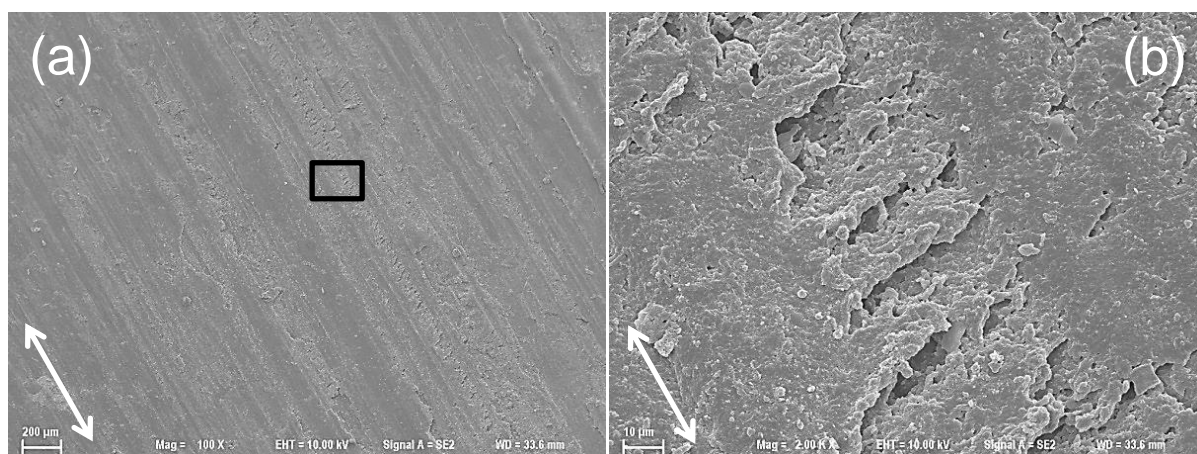


Figura 4.21 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-6D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

Considerando os mecanismos de desgaste atuantes, conclui-se que esta amostra apresenta nas proximidades da borda o desgaste abrasivo e o desgaste por fadiga superficial na região central. Essa variação pode estar associada com o gradiente de temperatura que ocorre na amostra. Além disso, o material removido tende a formar uma película de fragmentos de desgaste na interface entre a capa e o *liner*, como mostrado na Fig. 4.14b. Na região central da amostra houve um desprendimento desta película (Fig. 4.15b), evidenciando o principal mecanismo de desgaste desta região que foi a fadiga superficial.

Na outra amostra de *liner*, E16-E, posicionada do lado esquerdo, apesar da variação de apenas dois pontos na dureza, a amostra do ensaio E16-E apresentou uma resposta tribológica bastante distinta da E16-D (lado direito). A amostra E16-1E, localizada na borda superior, mostrada na Fig. 4.22, não apresenta sinais de abrasão e sim bandas de Schallamach.

Os primeiros sinais de abrasão são vistos na Fig. 4.23, referente à região E16-2E. Ainda assim, nota-se que há as bandas de Schallamach entre os sulcos e/ou riscos de abrasão, o que não foi observado na E16-D (Fig. 4.17). Também se constata que as bandas apresentam um aspecto diferente em relação à Fig. 4.22, que não apresenta os sinais de abrasão.

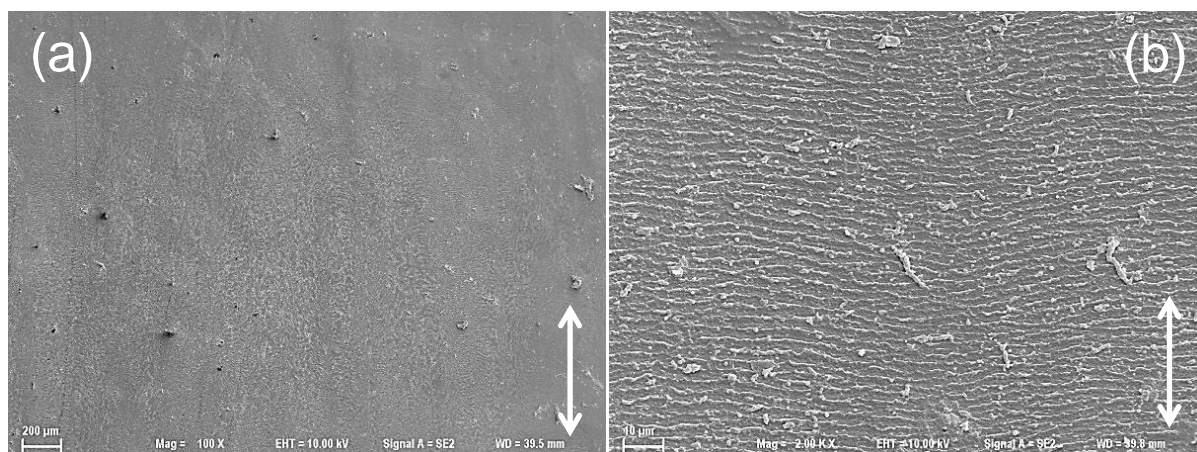


Figura 4.22 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-1E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

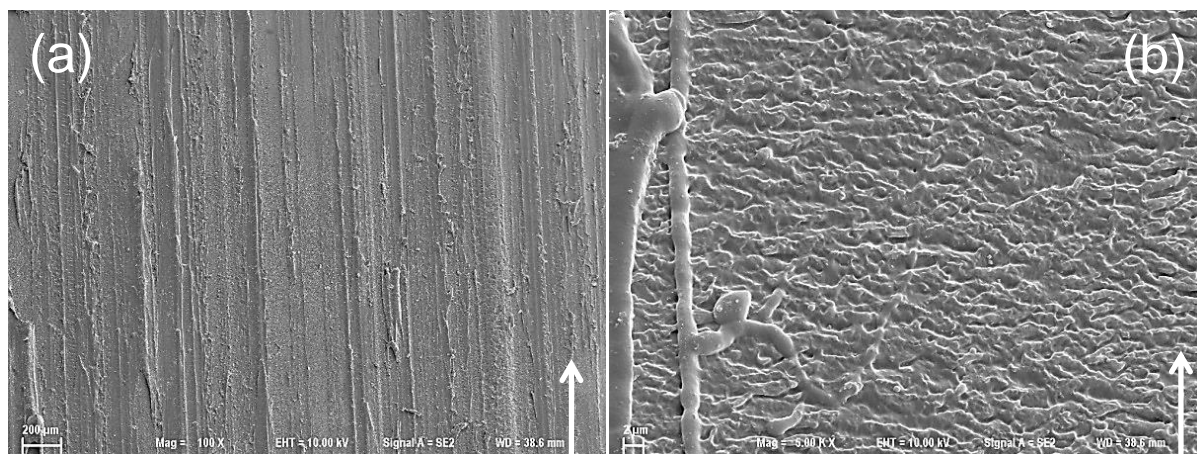


Figura 4.23 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-2E; (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

A Figura 4.24 mostra que os sulcos e/ou riscos de abrasão na região central (amostra E16-3E) ficaram menos evidentes que os da Fig. 4.23 (E16-2E). Na região E16-3E não foram observadas bandas de Schallamach, nem em maiores aumentos. Além disso, comparando com a mesma região do par (E16-3D, ver Fig. 4.18) é notória a diferença.

A diferença entre as morfologias das superfícies de desgaste, resultante das diferenças entre mecanismos de desgaste atuantes, podem ser atribuídas a diversos fatores. O principal deles é a variação das propriedades mecânicas, entre as amostras. Isto fez com que os fragmentos de desgaste da amostra E16-E fossem mais facilmente expelidos, enquanto, na amostra E16-D, esses fragmentos formaram um filme acima da superfície, facilitando assim a fadiga de contato apresentada pela amostra. Todavia, embora na amostra E16-D tenha sido observado menor desgaste que a E16-E, as trincas existentes

na amostra E16-D podem comprometer a funcionalidade do *liner* em sua aplicação. A profundidade destas trincas não foi avaliada neste trabalho.

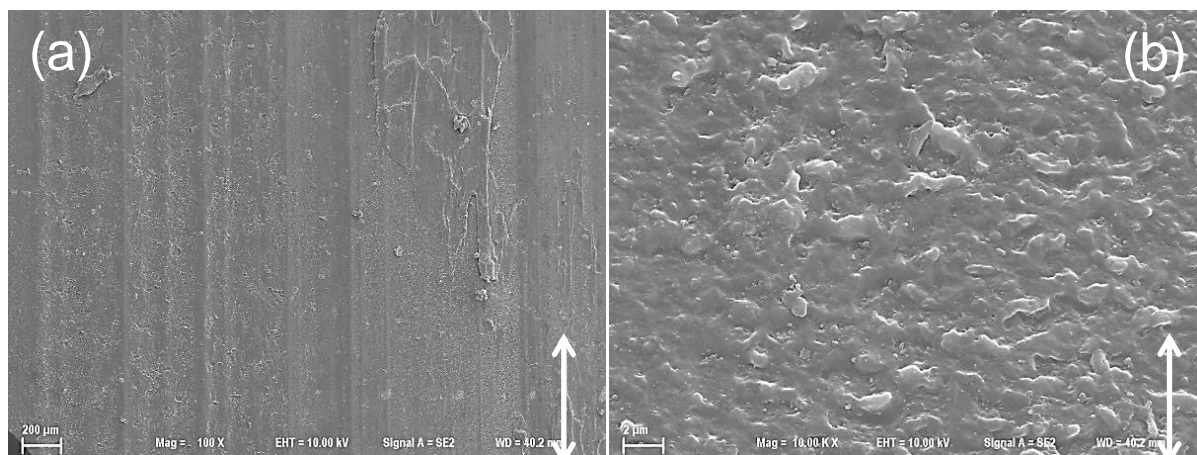


Figura 4.24 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-3E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

No centro da amostra (Fig. 4.25), observa-se que houve uma estabilização do comportamento, semelhante ao que ocorreu na amostra E16-D. Ainda assim, em maiores aumentos, nota-se que houve um amolecimento da superfície do material, atribuído à temperatura. Esses sinais mais brandos de abrasão podem ser atribuídos ao rolamento dos fragmentos de desgaste, uma vez que, a abrasão por rolamento é menos severa do que a por deslizamento (ZUM GAHR, 1987). Além disso, os fragmentos de desgaste que atuaram como partícula abrasiva com resistência inferior ao do material original, o que também influencia na resposta final, pois evitam o contato direto entre a capa e o *liner*. O rolamento destes fragmentos pode estar associado com o tamanho das amostras, o que mantinha os fragmentos por mais tempo no contato, juntamente com a alternância do movimento que direcionava estes fragmentos para ambos os lados durante um ciclo.

À esquerda da região central do *liner*, ou seja, na amostra E16-5E, os sinais de abrasão se intensificaram, como se verifica na Fig. 4.26. Em maiores aumentos também se observam sinais semelhantes de amolecimento do material devido à temperatura no contato, não sendo encontradas bandas de Schallamach.

Na região da amostra E16-6E houve acúmulo de fragmentos na região mais próxima à borda da amostra, como se observa na Fig. 4.27. Além dos fragmentos aderidos, nota-se que o mecanismo de desgaste predominante é a abrasão, com sulcos e/ou riscos mais profundos do que os apresentados pela amostra E16-6D.

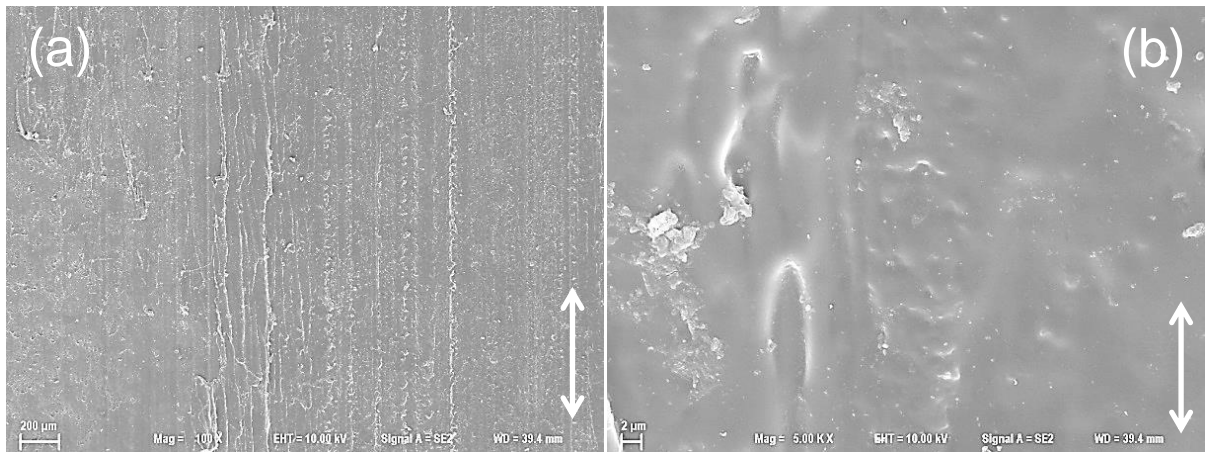


Figura 4.25 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-4E (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

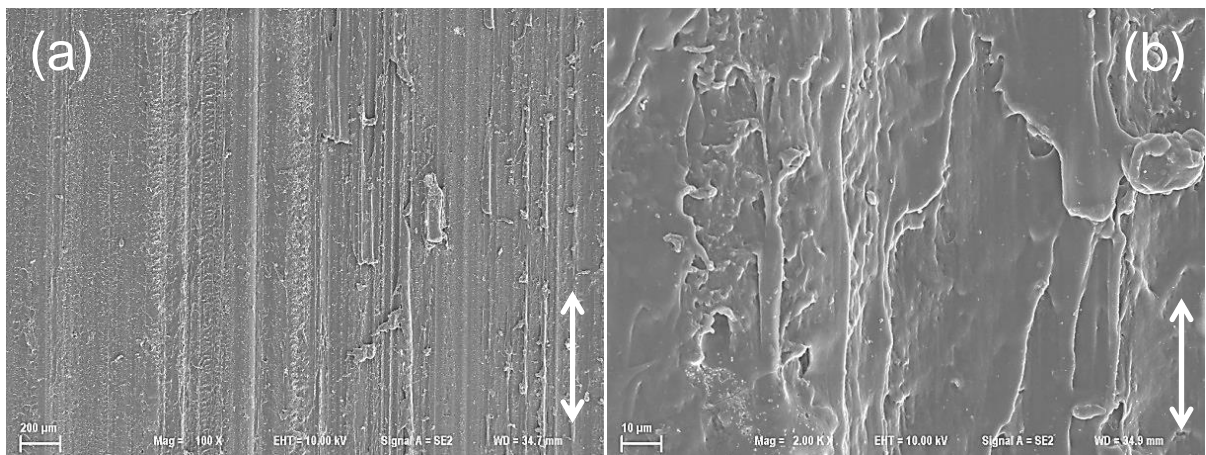


Figura 4.26 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-5E (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

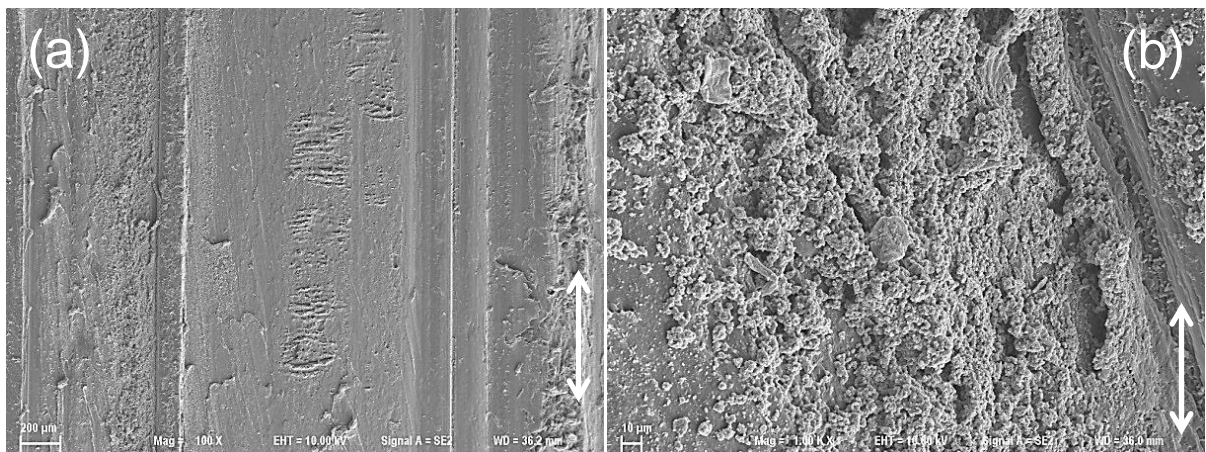


Figura 4.27 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E16-6E (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

Observando os fragmentos de desgaste coletados, mostrados na Fig. 4.28, nota-se que os fragmentos oriundos do PU são cilíndricos como se atenta no detalhe. Isto corrobora o que foi mostrado com relação à abrasão acontecer por rolamento, em especial na região central da amostra da esquerda. Sendo assim, conclui-se que além da variação na dureza, o mecanismo de desgaste atuante é determinante para a perda volumétrica das amostras.

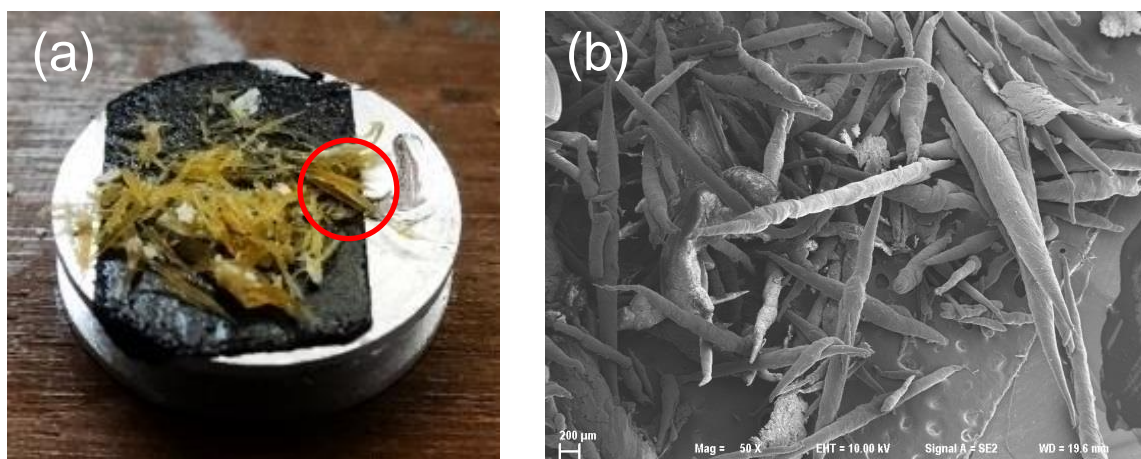


Figura 4.28 – Fragmentos de desgaste oriundo do ensaio E16 na parada de 52 mil ciclos onde (b) é a ampliação da região indicada em (a) no MEV.

Além das amostras de *liners*, também foram analisadas as morfologias das amostras oriundas do duto flexível deste ensaio. Assim como na medição da espessura, a capa do duto foi dividida em duas partes. De cada parte da capa, foram retiradas cinco amostras, conforme ilustra Fig. 4.29. Estas amostras foram utilizadas para todas as caracterizações subsequentes. A amostra *R* é referente à parte superior da amostra, isto é, uma região que não sofreu desgaste. Na região *A*, o contato era intermitente e nas demais regiões era permanente. Destaca-se ainda, que a região *A* tinha contato com a água durante o ciclo.

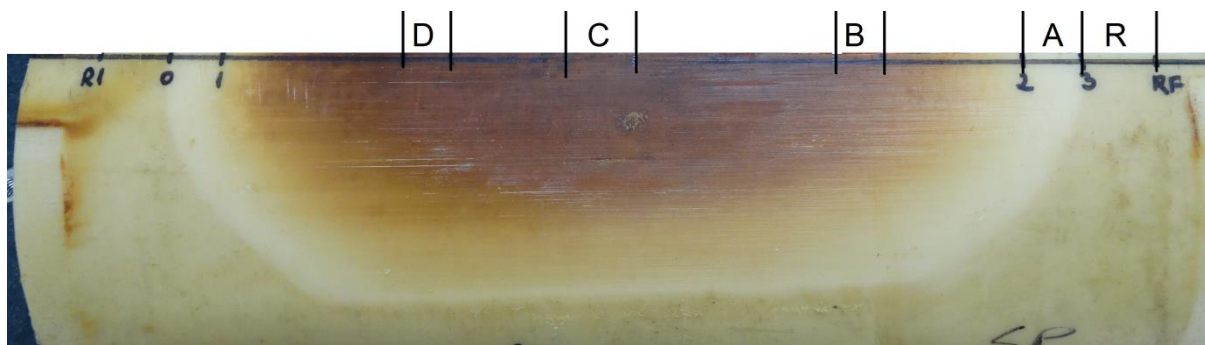


Figura 4.29 – Referência para a retirada de amostras para os ensaios de caracterização das capas dos dutos flexíveis.

As amostras da capa externa que não sofreram desgaste, E16-ER (referente ao lado esquerdo) e E16-DR (referente ao direito), são mostradas na Fig. 4.30. A diferença mais visível entre as duas é que a da esquerda apresenta um grande número de trincas pré-existentes, que podem ser atribuídas ao envelhecimento e à fragilização da poliamida (SERPE; CHAUPART, 1997).

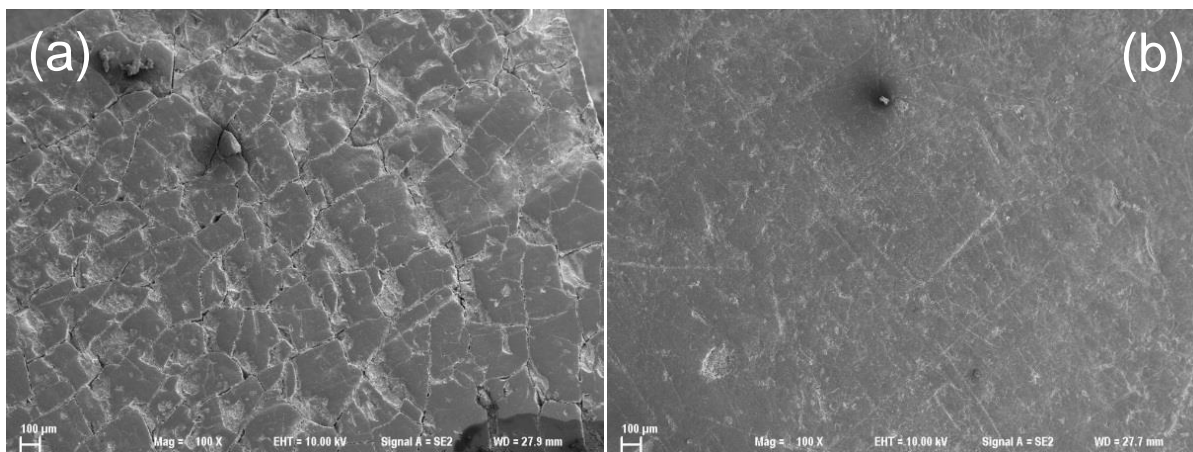


Figura 4.30 – Superfície do duto flexível na região onde não houve desgaste do lado: (a) esquerdo (E16-ER) e (b) direito (E16-DR).

Na região onde o desgaste foi intermitente (Fig. 4.31), nota-se que houve desgaste abrasivo nas duas amostras. Além disso, para a amostra da esquerda, as trincas mudaram de morfologia, pela remoção de material da superfície por abrasão. Para a amostra do lado direito, a superfície, que era lisa, passou a apresentar trincas perpendiculares ao deslizamento.

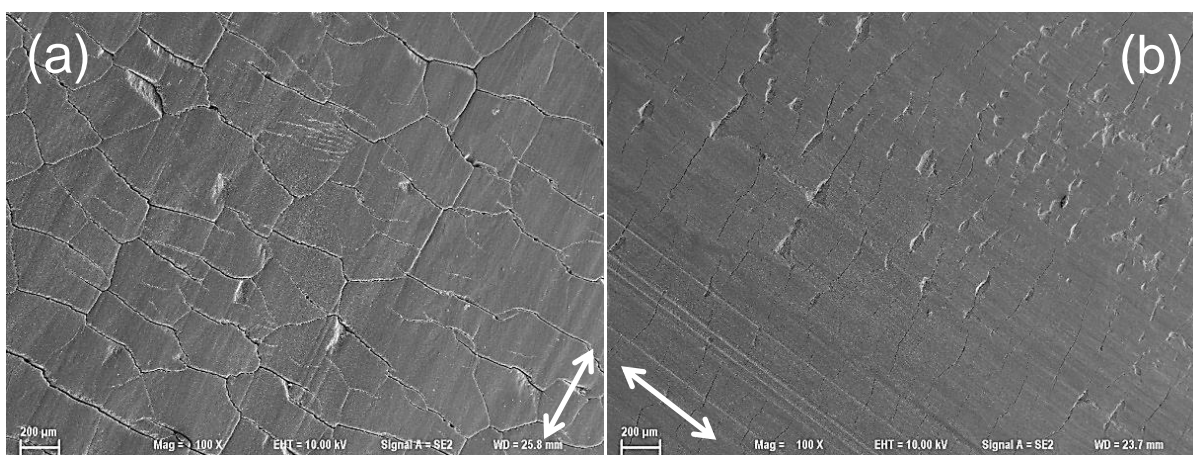


Figura 4.31 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato com a água do lado: (a) esquerdo (E16-EA) e (b) direito (E16-DA).

Contudo, a existência de sinais na superfície original, em especial para amostra E16-EA, contraria o que foi observado para perda de espessura. Isto porque em ambos os casos, estas foram as regiões que apresentaram maiores desgaste, reforçando a hipótese que as topografias das amostras influenciaram o resultado da medição da perda de espessura.

Os sinais de abrasão são ainda mais evidentes na região de contato permanente entre as amostras, como mostrado nas Fig. 4.32 e Fig. 4.33. Verifica-se também que não há mais trincas aparentes, o que evidencia que a camada envelhecida (que sofreu hidrólise durante sua aplicação em campo) mais externa foi eliminada durante o ensaio. Outro aspecto importante é a adesão dos fragmentos de desgaste, em especial nos sulcos de abrasão presentes em ambas às amostras, mas em maior frequência de adesão nas amostras do lado direito.

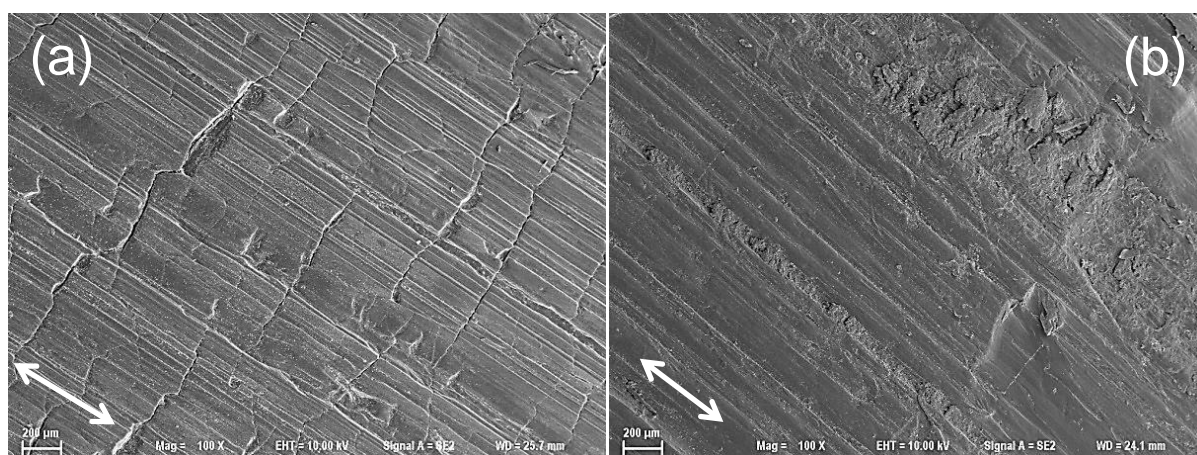


Figura 4.32 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o *liner*. (a) esquerdo (E16-EB) e (b) direito (E16-DB).

Comparando novamente a morfologia das amostras de capa externa com o resultado da perda de espessura, observa-se que nas amostras E16-DB e E16-DC, os resultados podem ser considerados condizentes, pois os sinais de abrasão estão presentes em ambos e a superfície original não pôde mais ser vista. Porém, a presença de trincas atribuídas à superfície original do material na região E16-EB e os sinais de abrasão mais severos na E16-EC se contrapõem ao que foi obtido para a perda de espessura.

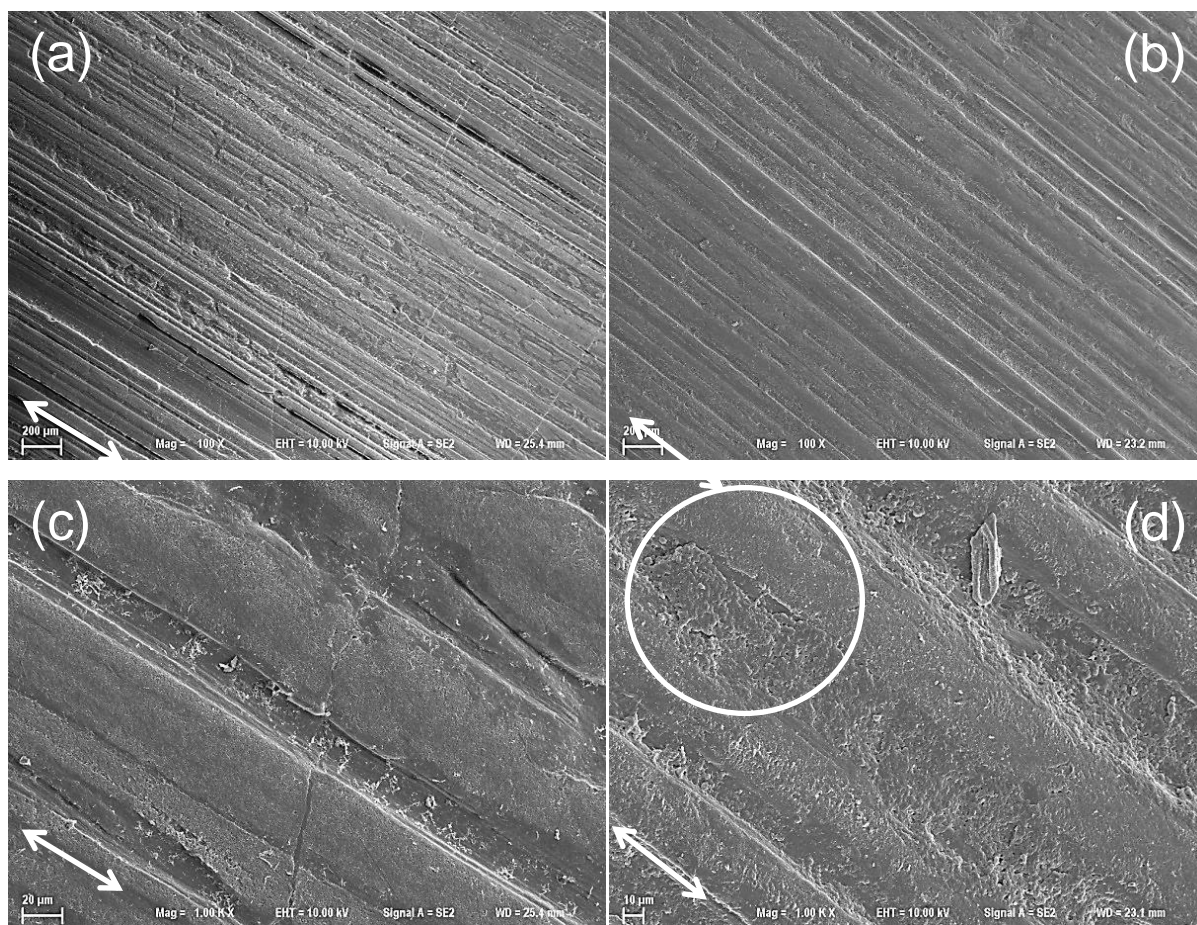
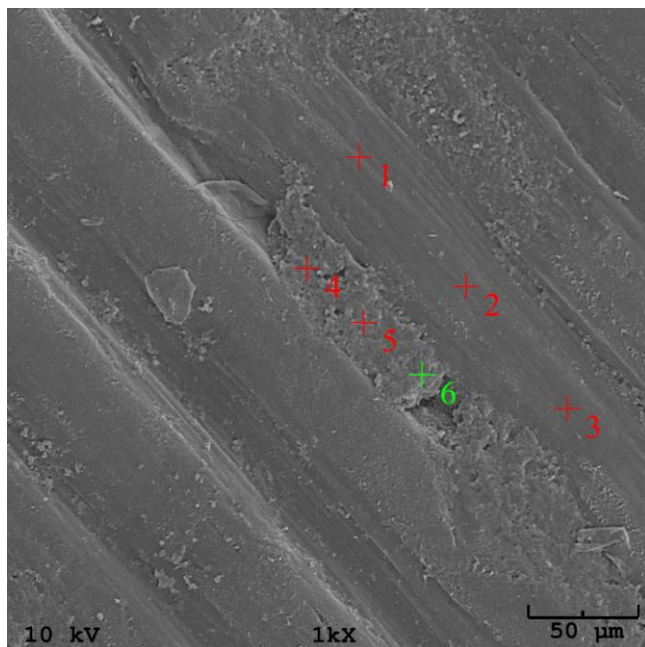


Figura 4.33 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o *liner*: (a) esquerdo (E16-EC) e (b) direito (E16-DC) e suas respectivas ampliações (c) e (d).

Com o objetivo de verificar a origem do material aderido aos sulcos, optou-se pela avaliação da composição química através da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X do próprio MEV. Para isso foi escolhida a região mostrada na Fig. 4.34, proveniente da amostra E16-DC e foi comparada a porcentagem de cloro (que era componente somente do PU) presente em seis pontos, três na superfície de desgaste e três nos fragmentos. A utilização desta quantificação para polímeros tem baixa exatidão devido ao fato de boa parte dos elementos químicos presentes apresentarem baixo número atômico, mas ainda assim é possível afirmar qualitativamente se o ponto analisado contém PU ou não. Isto porque o PU, dentre os materiais que compõem o par, é o único que possui cloro em sua formulação. Utilizando o mesmo método de análise, para fins de comparação, o PU utilizado em contato com esta amostra possuía em sua composição $(9,284 \pm 0,311)$ % em massa de cloro em sua composição. Os resultados da Fig. 4.34 indicam que o fragmento era um misto dos dois materiais, o que pode ter ajudado no ancoramento do mesmo. Além disso, foram avaliados

outros pontos, inclusive da amostra E16-E, que tiveram o resultado semelhante, apenas alterando a porcentagem de cloro na composição.



% de Cloro em massa \pm Erro da leitura	
Capa	Fragmento
1 – $0,765 \pm 0,102$	4 – $5,875 \pm 0,267$
2 – $0,631 \pm 0,097$	5 – $5,593 \pm 0,255$
3 – $0,708 \pm 0,107$	6 – $4,872 \pm 0,250$
M – $0,701 \pm 0,177$	M – $5,447 \pm 0,446$

Figura 4.34 – Avaliação da composição química dos fragmentos de desgaste aderidos na amostra E16-DC, onde *M* representa a média dos valores medidos (confiabilidade de 68%).

Devido à sua localização, a morfologia na superfície de desgaste das amostras E16-ED e E16-DD deveriam ser semelhantes ao que ocorreu nas E16-EB e E16-DB. A Figura 4.35 mostra que isto aconteceu apenas para a E16-DD, enquanto a E16-ED apresentou uma superfície com sinais de abrasão, mas ainda com muitos elementos da superfície original. Vale ressaltar que a amostra da capa externa E16-E apresentou um desgaste nulo na região em que a amostra E16-ED foi retirada (ver Fig. 4.8), enquanto a amostra E16-D, apresentou desgaste nessa região (ver Fig. 4.9).

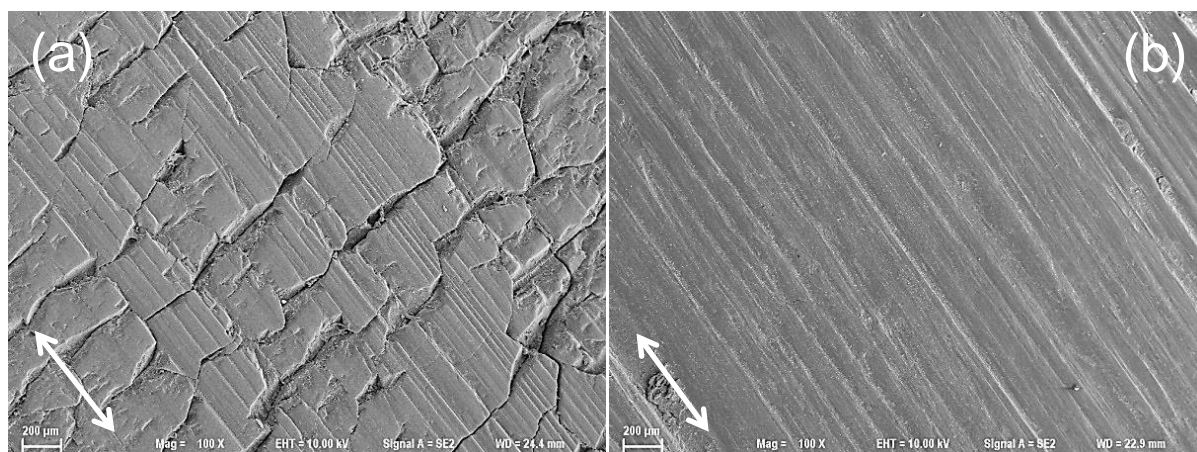


Figura 4.35 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o *liner*: (a) esquerdo (E16-ED) e (b) direito (E16-DD).

Além da análise tribológica das amostras da capa externa e do PU foram feitas análises físico-químicas da PA da capa visando detectar fenômenos decorrentes do processo de desgaste. A poliamida foi escolhida por ser um polímero termoplástico e passar por transições de primeira e segunda ordem acima da temperatura do ensaio (17 °C), o que não ocorre com o PU. Vale salientar que as transições de primeira ordem são a cristalização e a fusão, enquanto a de segunda ordem é a transição vítrea.

Inicialmente foi realizada a análise da viscosidade de material correspondente a regiões com diferentes mecanismos de desgaste. Deve-se salientar que a fundamentação desta análise é que quanto maior a viscosidade, maior a massa molar do polímero (CANEVAROLO, 2006). Contudo, esta variação entre as amostras foi analisada de forma apenas qualitativa, uma vez que o foco do trabalho é a variação da viscosidade como consequência dos efeitos tribológicos e não o de quanto foi a variação em si.

Além da amostra referência, correspondente a um material não desgastado, mas que experimentou o envelhecimento, foi medida também a viscosidade de uma região do núcleo da capa – que não sofreu envelhecimento – para comparação. Na Figura 4.36, que mostra o resultado para a viscosidade juntamente com a incerteza expandida para probabilidade de abrangência de 95%, nota-se claramente que a maior variação da viscosidade foi entre a superfície externa não desgastada e o núcleo. Isto era esperado já que há relatos na literatura que dão conta de que, quanto maior grau de envelhecimento da PA 11, menor sua massa molar (JACQUES *et al.*, 2002; MEYER *et al.*, 2002; MACIEL, 2005; BISPO, 2008).

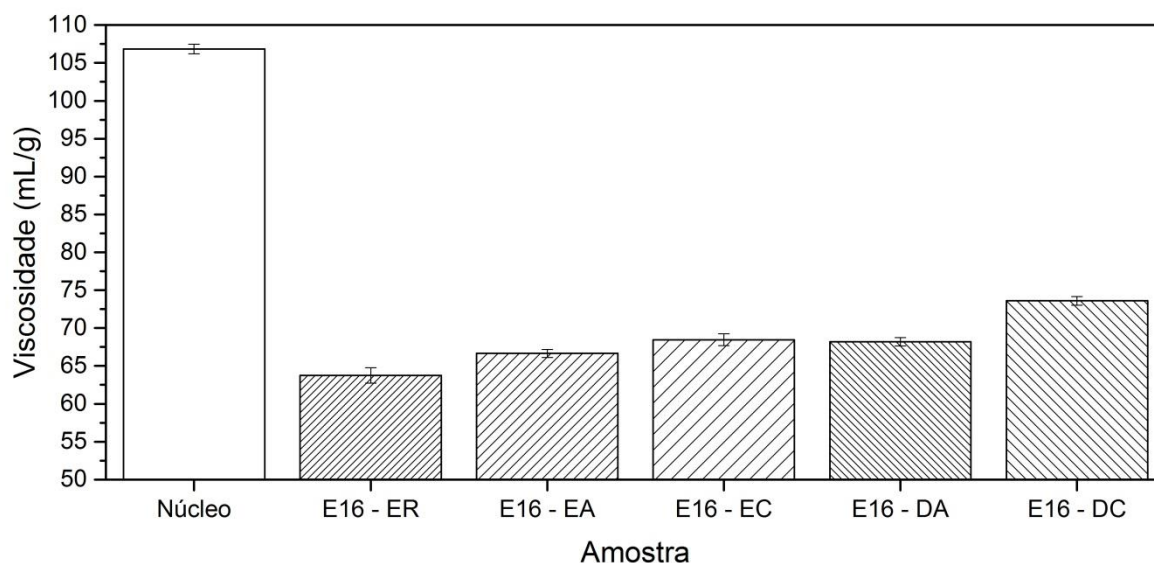


Figura 4.36 – Viscosidade das amostras de PA utilizadas no E16 em comparação com o núcleo do duto, juntamente com suas incertezas expandidas com intervalo de confiança de 95%.

Outro fato notório é a maior viscosidade à medida que se avança ao centro da região do desgaste. As amostras E16-EA e E16-DA apresentaram, na média, maior desgaste do que as amostras E16-EC e E16-DC. Sendo assim, esperava-se que a maior remoção de material nas amostras E16-EA e E16-DA se refletisse em uma maior viscosidade, justamente por causa da remoção de material de sua superfície. Contudo, as amostras E16-EC e E16-DC apresentaram maior viscosidade, o que poderia ser associado a um maior desgaste. Isto indica que a topografia existente nos dutos pode ter influenciado no resultado de medição da espessura.

Considerando a coloração final da capa de poliamida, a hipótese de que a temperatura no contato durante o ensaio tenha sido elevada foi considerada. Para verificar o possível aumento da temperatura no material foi utilizada a calorimetria exploratória diferencial (DSC). A Figura 4.37 mostra as curvas obtidas no primeiro aquecimento para as amostras da capa externa oriundas do ensaio E16. A linha pontilhada na vertical é apenas um auxílio para comparação da variação da temperatura no pico de fusão. Observa-se que, de modo geral, que houve uma tendência de aumento da temperatura do pico de fusão.

Na Tabela 4.4 são mostrados os valores que foram obtidos nos ciclos realizados. Observa-se nesta tabela que as temperaturas de transição vítrea (T_g), para todas as amostras na região que manteve contato permanente com o PU, foram maiores do que as que não o tinham. Ainda sim, essa variação é pequena para uma T_g . Inicialmente não é possível correlacionar nenhum comportamento sistemático para os valores da temperatura

de fusão (T_m), da temperatura de cristalização (T_c) e suas entalpias (ΔH_f e ΔH_c , respectivamente). Ainda assim, observa-se que o maior intervalo de fusão para as amostras foi sempre para a amostra da superfície não desgastada. Essa redução do intervalo indica que a cristalinidade se tornou mais homogênea nas amostras que sofreram desgaste.

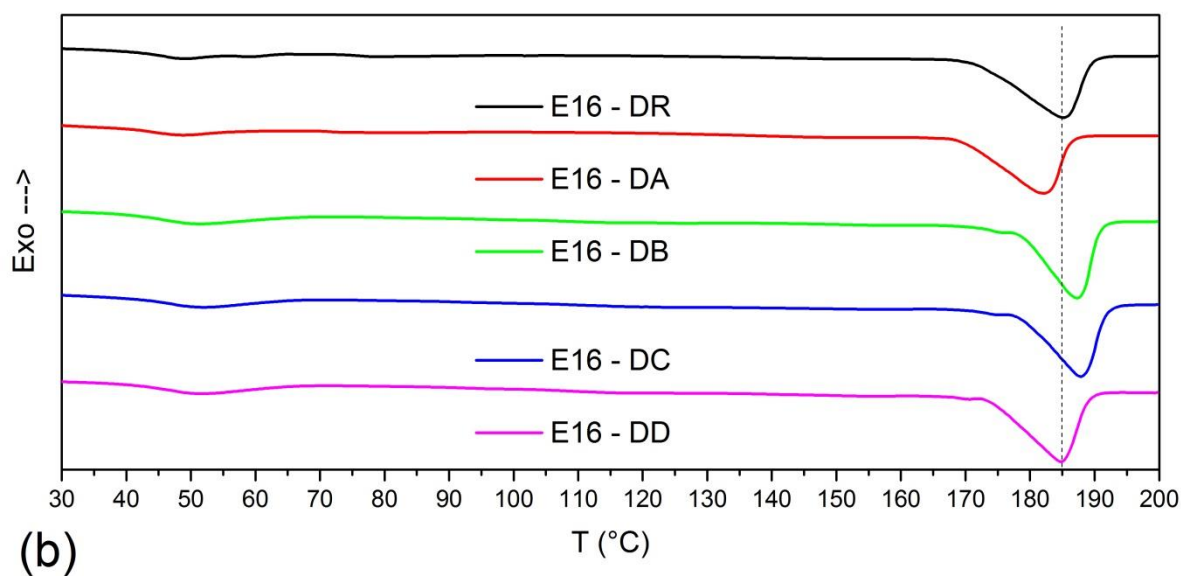
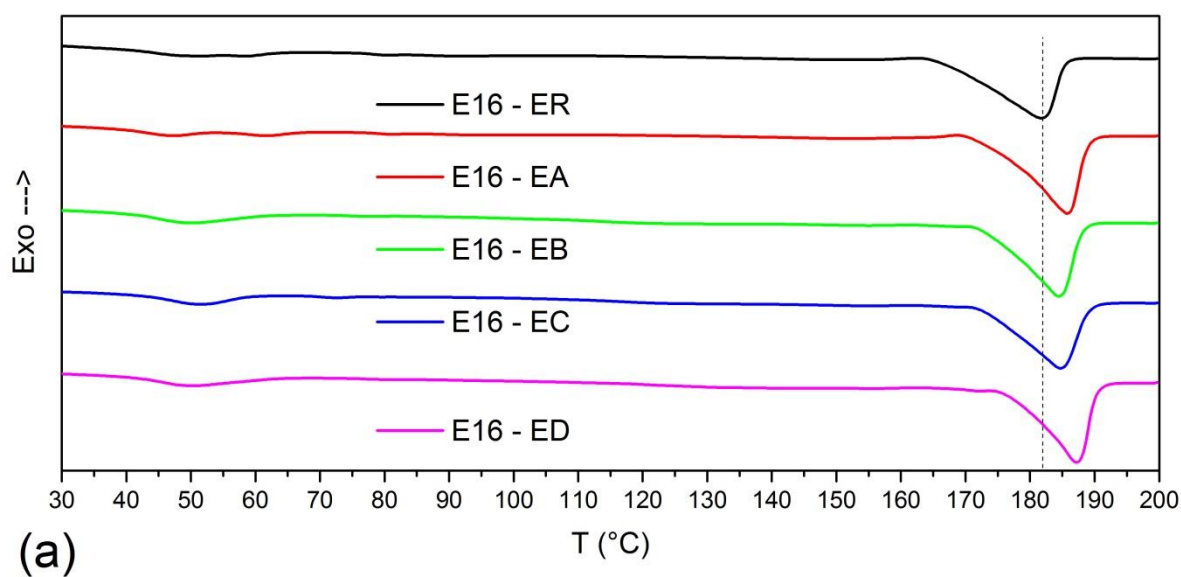


Figura 4.37 – Curvas de DSC das amostras de PA oriundas do E16 (a) Esquerda e (b) Direita.

Tabela 4.4 – Propriedades térmicas das amostras oriundas do E16 obtidas através do DSC.

Amostra	1° Aquecimento			Resfriamento		2° Aquecimento	
	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)
E16-ER	44,64	181,67	-37,71	133,33	32,15	180,67	-37,78
E16-EA	44,43	185,67	-38,63	138,00	31,82	185,00	-36,11
E16-EB	45,32	184,33	-37,53	137,33	30,95	183,67	-36,57
E16-EC	47,16	184,67	-35,21	134,67	30,99	183,33	-35,62
E16-ED	46,10	187,33	-37,18	140,67	30,11	186,00	-36,26
E16-DR	45,81	185,33	-38,29	138,00	30,71	184,67	-34,98
E16-DA	44,62	182,00	-33,25	129,33	27,86	181,33	-33,76
E16-DB	46,47	187,33	-34,17	139,33	29,42	187,00	-34,66
E16-DC	47,29	188,00	-35,65	142,00	30,04	186,77	-35,06
E16-DD	46,61	184,67	-35,36	136,00	31,06	184,00	-36,11

Vale salientar que estes resultados são influenciados diretamente pela heterogeneidade das amostras, pois a retirada de pequenas quantidades da superfície do material acaba levando consigo a uma camada subsuperficial que influencia no resultado. Um método de minimizar esse efeito seria repetir os ensaios, contudo não havia amostras suficientes para isto.

Bispo (2008) observou que o processo de envelhecimento da poliamida 11 em óleo nas temperaturas de 90 °C e 110 °C interfere na sua temperatura de fusão, bem como na entalpia, resultando na elevação destes dois parâmetros. Entretanto, a variação registrada também não seguiu um padrão claro para os ensaios de envelhecimento a 90 °C, mostrando que há uma competição entre efeitos neste caso.

Maciel (2005) verificou que o envelhecimento da PA 11 pode alterar sua Tg, tanto para valores maiores que o do material virgem como para valores menores, em uma amplitude total de 10 °C. O autor ainda percebeu que a temperatura de fusão manteve-se inalterada apesar da mudança da Tg e da cristalinidade. Ele notou que a cristalinidade apresentou uma maior redução para o envelhecimento na água a 80 °C em apenas um dia.

Romão e colaboradores (2009) também observaram um aumento da temperatura de fusão da PA 11, bem como para a cristalização no resfriamento. Eles atribuíram esse comportamento à redução da massa molar, que favorece o aumento da cristalinidade, trazendo como consequência esses resultados.

Assim, como a literatura mostra que o próprio envelhecimento provoca um aumento na temperatura de fusão e variações na cristalinidade, isso torna mais complexo fazer a análise através destes dois parâmetros (MACIEL, 2005; BISPO, 2008; ROMÃO *et al.*, 2009). Contudo, a redução da largura do pico de fusão é um forte indicativo que o material experimentou altas temperaturas por um tempo suficiente para rearranjar as macromoléculas, como mostrado por Zhang *et al.* (2006).

Visto isto, optou-se pela difração de raios-X (DRX) para identificar a estrutura cristalina presente, bem como alterações nas mesmas devidas ao ensaio tribológico.

Os difratogramas obtidos são mostrados na Fig. 4.38. Apresenta-se também uma segunda medição para a mesma amostra em outra posição. A presença de dois picos indica que a forma cristalina predominante em todas as amostras é a estrutura α (ZHANG *et al.*, 2001). Com relação à posição dos picos, não é possível observar uma tendência de alteração devida à localização da amostra, uma vez que, a variação entre dois difratogramas da mesma amostra se mostram, por vezes, mais distintos que entre as diferentes regiões. A variação entre os difratogramas da mesma amostra pode ter origem na rugosidade da amostra, na heterogeneidade, na dispersão dos cristais e no envelhecimento das amostras. Isto pode ser considerado, pois as maiores variações foram na amostra de referência e na que tinha contato intermitente durante o ensaio.

Zhang e colaboradores (2001) indicam que a PA 11, quando submetida a esforços e elevadas temperaturas, tem a razão de intensidade entre os dois picos da fase α alterada. Comparando as amostras que tinham contato permanente com o *liner* com as que não o tinham, observa-se que houve um aumento do pico referente aos planos (010,110), que estão à direita, indicando que houve uma deformação plástica em alta temperatura.

O trabalho de Maciel (2005) mostra que quando envelhecida a 80 °C, a poliamida 11 não apresenta variação da sua estrutura de partida, que naquele trabalho era sua forma δ . No presente trabalho também foi observada uma variação da posição do pico não correlacionável com a mudança de estrutura, evidenciado principalmente na variação entre difratogramas da mesma amostra em escala real. Vale salientar que durante o processo de envelhecimento, as amostras sofreram uma variação superficial e cristalográfica que pode ter gerado essa diferença.

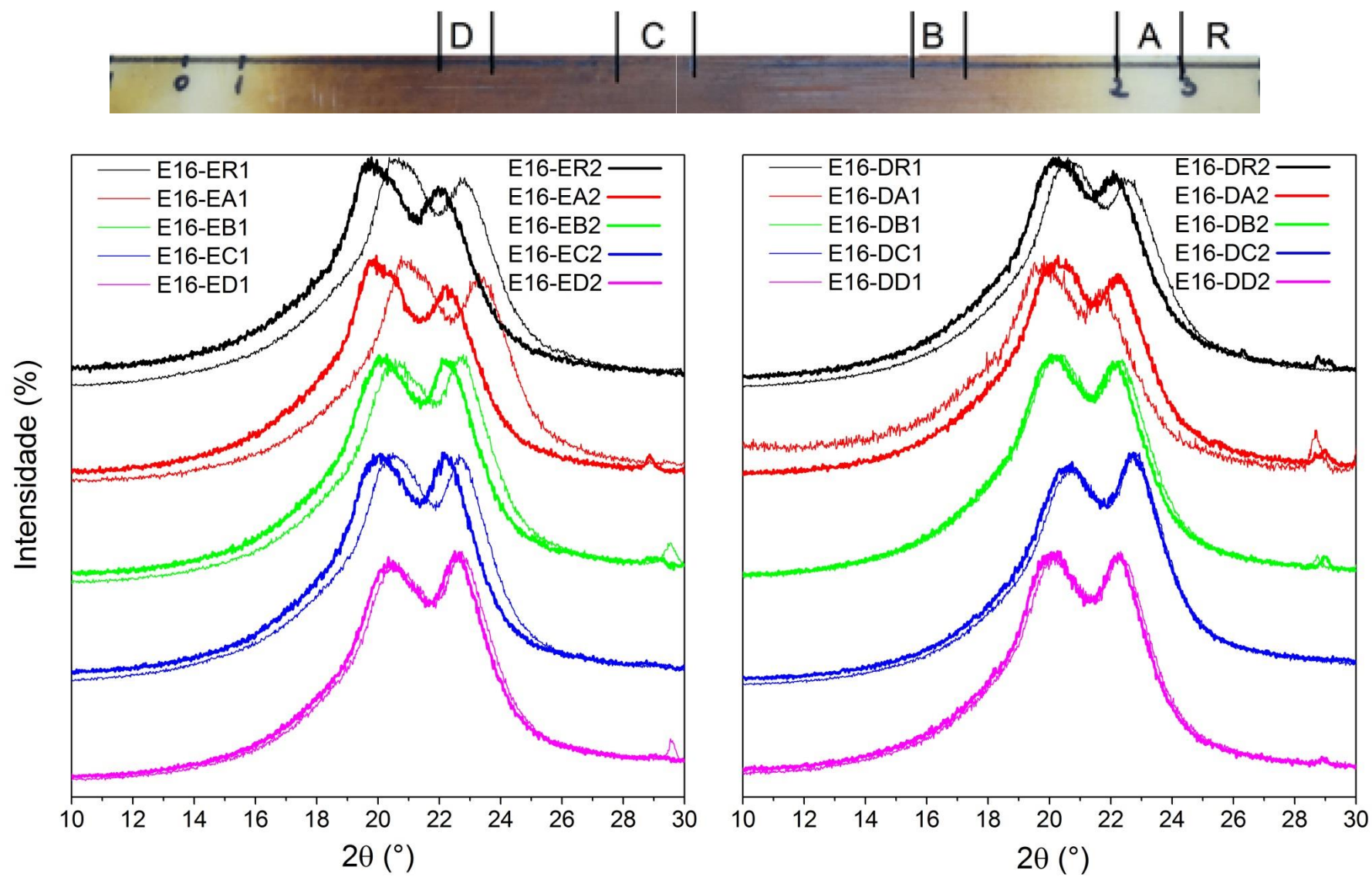


Figura 4.38 – Difrátogramas de raios-X das amostras oriundas da capa de PA 11 relativas E16 do lado (a) esquerdo e (b) direito.

Por sua vez, Bispo (2008) partiu da estrutura δ' e realizando o envelhecimento das amostras, em petróleo nas temperaturas de 90 °C e 110 °C, houve a transição da estrutura δ' para a α . Além disso, o autor observou um aumento no tamanho dos cristais nas temperaturas mais altas, enquanto em temperaturas mais baixas o tamanho permaneceu inalterado. A partir de 15 dias de envelhecimento acelerado, as amostras tiveram tanto sua estrutura cristalina quanto o tamanho dos cristais estabilizados. Isto vai ao encontro do que foi observado neste trabalho em que não houve variação da estrutura cristalina, uma vez que, as amostras se encontravam em um avançado estágio de envelhecimento. Vale salientar que a literatura mostra que as maiores variações de propriedades ocorrem no início de envelhecimento (MACIEL, 2005; BISPO, 2008). Com isso, pode-se inferir que com a utilização de um duto novo haveria variações no comportamento diferentes das que foram observadas neste trabalho, reforçando a escolha do duto envelhecido, como condição mais crítica.

A literatura mostra que devido à baixa condutividade térmica dos polímeros em geral, em ensaios tribológicos, estes materiais podem ocorrer gradientes de temperaturas da ordem de 0,1 a 1,0 °C/ μm (NEWCOMB, 2006; NOSKO *et al.*, 2015). Por esta razão, foi utilizada também a espectroscopia Raman visando avaliar as ligações químicas da camada mais externa da poliamida submetida ao desgaste.

O espectro Raman referência para PA 11 pode ser visto na Fig. 4.39, onde os principais picos são:

- 1443 cm^{-1} : ligações CH_2 no plano;
- 1297 cm^{-1} : ligações CH_2 não planares;
- 1063 cm^{-1} : ligações C-C planares;
- 1107 cm^{-1} : ligações C-C não planares.

A Figura 4.40 mostra as curvas obtidas após a retirada da linha base dos espectros. Comparando a amostra da região envelhecida e que não sofreu desgaste com a região que foi submetida ao contato intermitente, observa-se que elas são muito semelhantes ao espectro padrão da poliamida 11 encontrado na literatura, como visto na Fig. 4.39 (HENDRA *et al.*, 1990).

Tendo em vista que a hidrólise (principal mecanismo de envelhecimento) apesar de romper as ligações não altera os tipos de ligações existentes, uma vez que seu subproduto é liberado, pode-se inferir que não houve outro tipo de degradação nestas amostras (SERPE; CHAUPART, 1997).

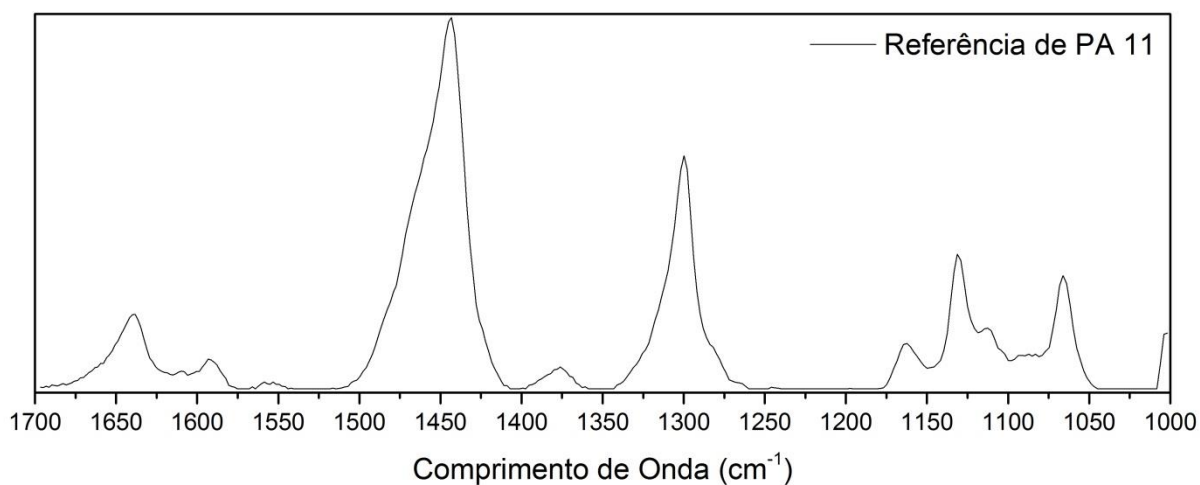
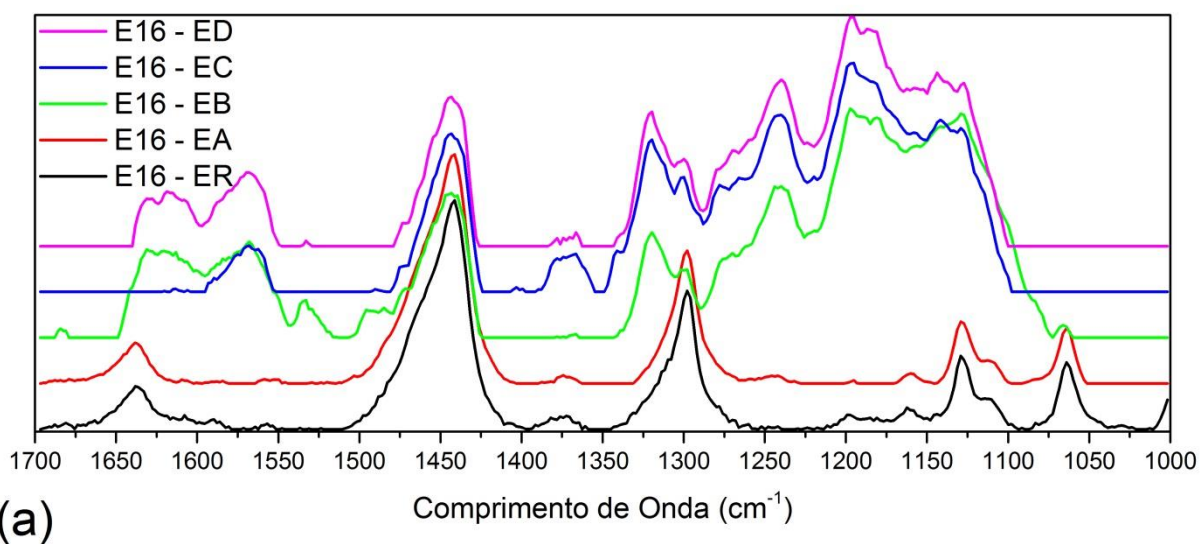
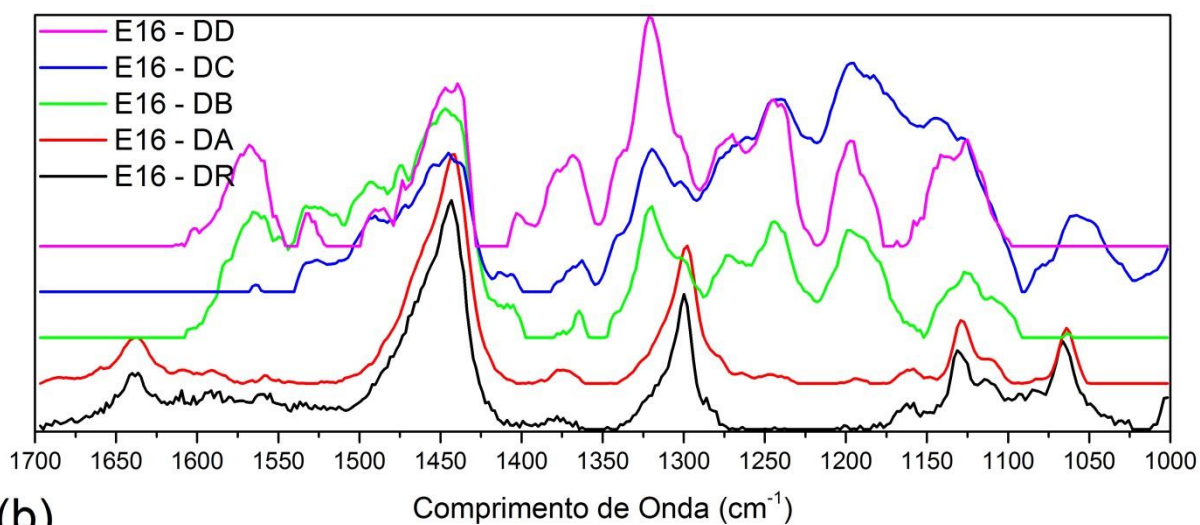


Figura 4.39 – Raman de referência da PA 11.



(a)



(b)

Figura 4.40 – Espectroscopia Raman da PA 11 para amostras oriundas do E16 do lado (a) esquerdo e (b) direito.

Em relação às amostras com contato permanente, o aparecimento de picos não definidos indica que houve algum tipo de degradação nestas amostras. Soma-se a isso que as amostras apresentavam aspectos visuais de degradação térmica, sendo plausível assumir que esta tenha sido a degradação que ocorreu. Vale salientar que o DRX também havia fornecido indícios de que houve um aumento significativo da temperatura. Ainda que a espectroscopia Raman não seja um método muito utilizado para monitorar degradação térmica, ela se mostrou interessante tendo em vista a dificuldade de se obter amostras com espessuras reduzidas para as demais caracterizações (DOMINGOS, 2011).

Por fim, esta alteração no Raman somada com as variações que foram observadas no ensaio de DSC (aumento do pico de fusão) e também a variação do DRX (aumento do segundo pico cristalino) são indicativos que a temperatura no ensaio foi próxima a 200 °C (temperatura de degradação da PA 11). Além dessa degradação, o aumento da temperatura também pode ter alterado as propriedades mecânicas dos materiais envolvidos, influenciando diretamente no resultado tribológico. Para avaliar o efeito da temperatura foi realizado com ciclos periódicos de afastamento, visando reduzir a influência deste fator. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.2.2. Ensaio com afastamento (E17)

Para avaliar a influência da temperatura no desgaste do par, propôs-se um ensaio com um afastamento a cada dez ciclos, denominado de E17. Esse ensaio foi realizado utilizando os mesmos parâmetros do E16. Na Figura 4.41 são mostradas as curvas de COF para a amostra da esquerda (E17-E) e da direita (E17-D). O comportamento do COF neste ensaio difere do verificado no ensaio sem afastamento (E16). Enquanto o ensaio sem afastamento apresentou uma queda no COF no início do ensaio, o ensaio com afastamento mostrou um COF relativamente constante durante 21 km iniciais. A partir dessa distância percorrida, o COF apresentou uma tendência de aumento. Até 21 km, a média do coeficiente de atrito era de 0,292 e 0,310 para o lado esquerdo e direito, respectivamente.

Considerando as regiões com COF constantes de cada gráfico, nota-se na Fig. 4.41 que os valores de COF no ensaio com afastamento foram menores (E17-E: 0,292 e E17-D: 0,310) que os do sem afastamento (E16-E: 0,335 e E16-D: 0,344). Depois de percorridos 21 km, a diferença entre as amostras utilizadas no E17 foi de apenas 0,003. Neste ponto, vale salientar que a resolução na aquisição do COF é de 0,007. Isto mostra que as variações dentro de um mesmo ensaio estão próximas à resolução da medição, não podendo ser afirmado que a variação é decorrente da diferença de dureza, ao contrário do que foi inicialmente suposto. Outro ponto a ser ressaltado é que, a partir de 21 km, o COF no E17 aumenta de forma gradativa, alcançando valores maiores do que os obtidos no ensaio E16.

A literatura mostra que a temperatura influencia de diversas formas os polímeros, sendo que para elastômeros, quanto maior a temperatura menor é o coeficiente de atrito, uma vez que o aumento da temperatura facilita a quebra de juntas adesivas (MYSHKIN *et al.*, 2005).

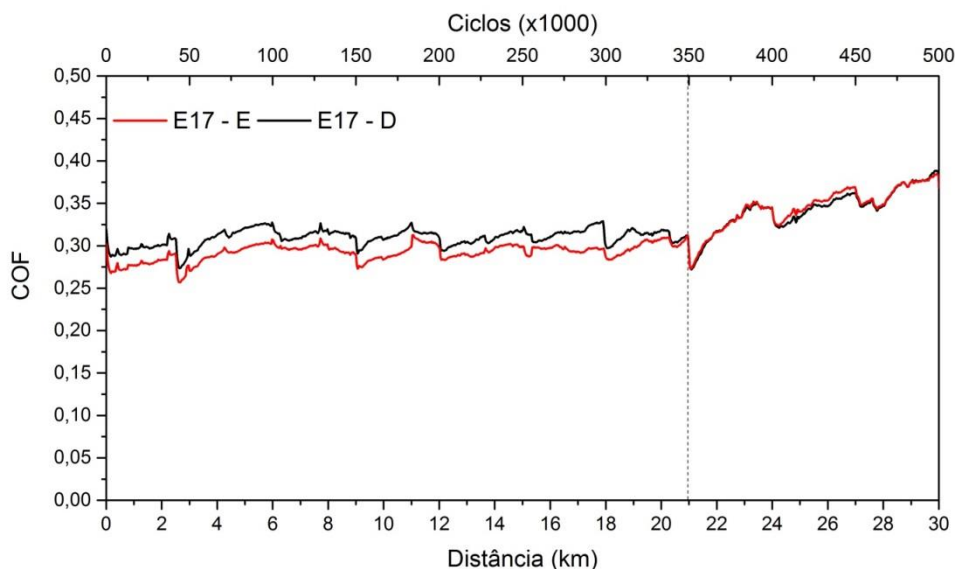


Figura 4.41 – COF ao longo ensaio com afastamento (E17).

A semelhança entre os valores de COF no início dos ensaios, com e sem afastamento, pode ser atribuída ao regime transiente de temperatura das amostras no ensaio sem afastamento, que devido sua inércia térmica, levam algum tempo até atingir a temperatura final do ensaio.

O desgaste volumétrico das amostras de *liner* utilizadas neste ensaio apresentou um valor notoriamente diferente daquele observado no ensaio sem afastamento. Enquanto no ensaio sem afastamento houve perda de volume, no ensaio com afastamento houve um ligeiro acréscimo no volume de $1,1237 \pm 0,6340 \text{ cm}^3$ e $1,4623 \pm 0,6307 \text{ cm}^3$ para as amostras E17-E e E17-D, respectivamente, com incertezas expandidas com probabilidade de abrangência de 95%. Estes valores são mostrados na Fig. 4.42 juntamente com a perda de espessura média, sendo que as principais fontes de incerteza foram as mesmas do ensaio anterior. Porém, neste caso, as incertezas associadas são próximas a 50% do valor médio do mensurando, o que é consideravelmente alto. Ainda assim, no intervalo de confiança assumido, é possível concluir que a amostra apresentou um aumento real de volume.

Essa drástica redução da taxa de desgaste do *liner* está associada a uma forte mudança nos mecanismos de desgaste, decorrente de uma menor temperatura na interface do contato entre corpo e contracorpo, como mostrado mais adiante.

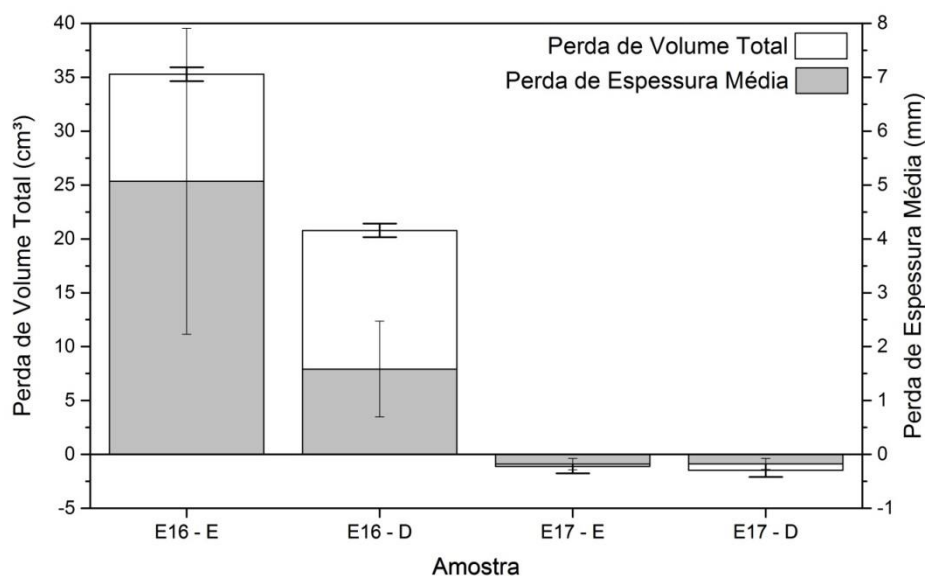


Figura 4.42 – Desgaste nas amostras de *liner* em ambos os ensaios.

Os mapas de desgaste destas amostras (Fig. 4.43) refletem o ganho de volume, tendo a maior parte da superfície com valores negativos para a perda de espessura.

Na amostra E17-D (Fig. 4.43b) observam-se duas regiões com desgaste localizado na parte superior da área analisada. No restante da área tem-se um acúmulo de material, cuja espessura média é da ordem de 0,20 mm. Na amostra do lado esquerdo (E17-E), tem-se um acúmulo de material na região central da amostra. Vale salientar que apenas a região central destas amostras foi avaliada.

Ao comparar os resultados dos ensaios com e sem afastamento percebe-se a notória influência que a temperatura tem neste tribossistema. A redução na perda volumétrica foi considerável com a inclusão dos ciclos de afastamento, que inclusive poderiam facilitar a saída dos fragmentos de desgaste, aumentando a taxa de desgaste, fato esse que não ocorreu. Este resultado é atribuído à vertiginosa queda nas propriedades mecânicas dos polímeros com o aumento da temperatura, resultando em mecanismos de degradação diferentes.

Com relação à capa externa do duto flexível, a medição da espessura das amostras mostrou que, assim como no E16, havia variações entre as regiões não desgastadas do mesmo lado e também entre as médias de cada lado. Na amostra E17-E a diferença entre as regiões não desgastadas foi de 0,2012 mm enquanto na E17-D foi de 0,3082 mm e a variação entre as médias foi de 1,4308 mm.

(a) E17-E

(b) E17-D

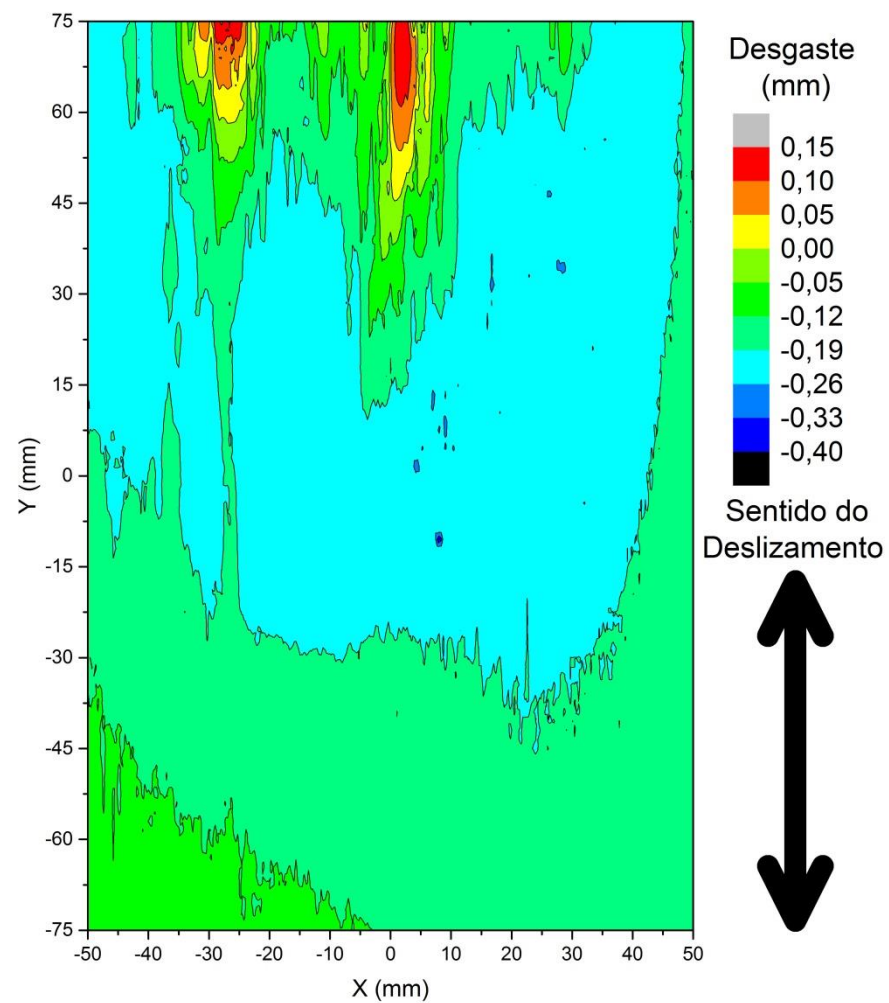
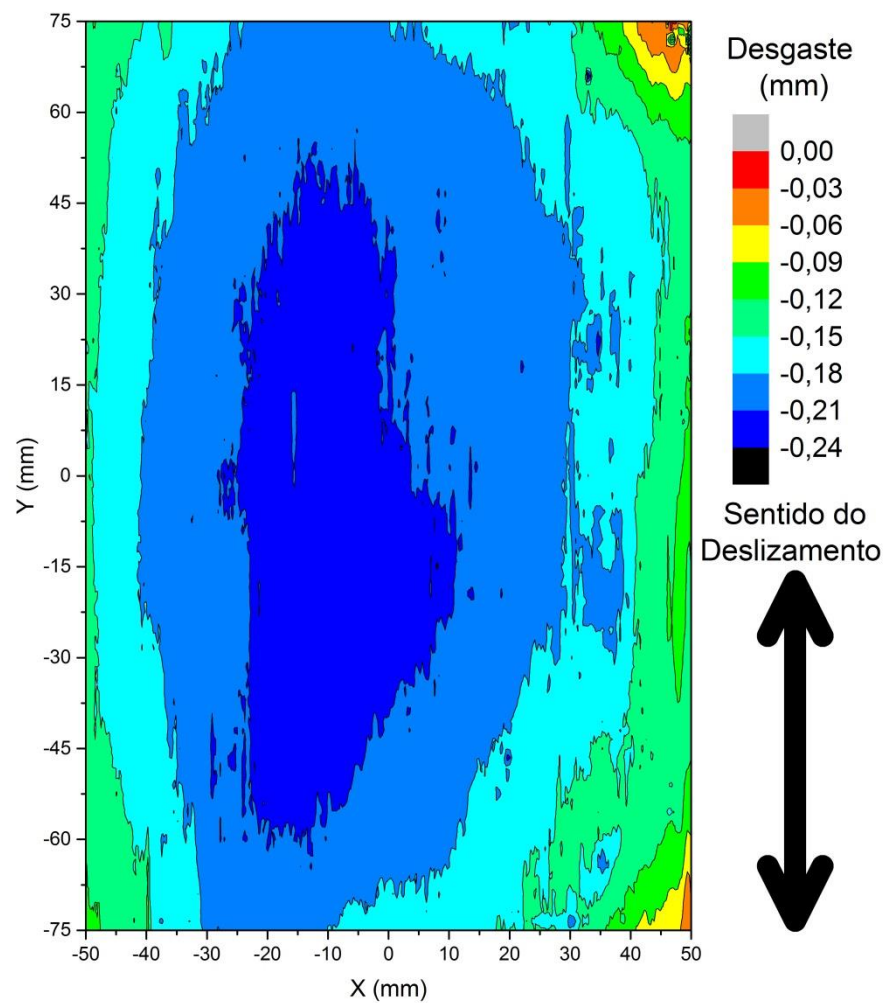


Figura 4.43 – Mapa de desgaste da amostra de PU (a) E17-E e (b) E17-D.

A variação de espessura da amostra da capa do duto E17-E (Fig. 4.44) e da amostra E17-D (Fig. 4.45) foi similar, apresentando maior desgaste na região central, quando comparada com as variações observadas nas regiões com contato intermitente. A perda de espessuras nessas amostras é mostrada na Tab. 4.5, juntamente com as respectivas incertezas de medição, com probabilidade de abrangência de 95%. A fonte de incerteza que mais contribuiu para incerteza final foi a variabilidade dos pontos na região, assim como no ensaio E16. Nota-se que a variação do desgaste entre lados neste ensaio foi de 108,9 μm , no ensaio sem afastamento essa diferença foi de 1,3 μm . Além disso, o comportamento do desgaste no ensaio com afastamento aproximou-se mais ao que era esperado, ou seja, com maior desgaste na região de maior solicitação da amostra (região central).

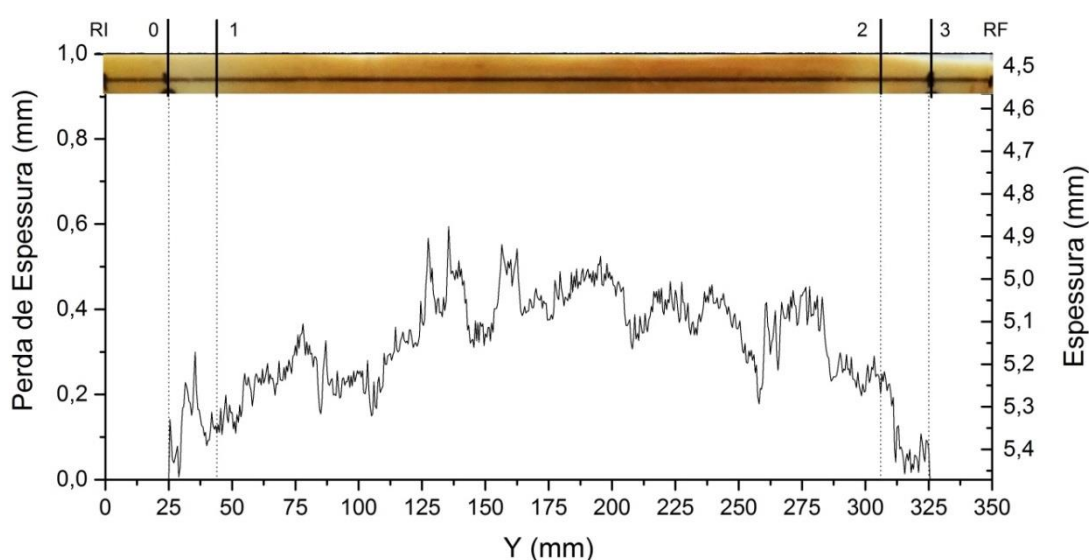


Figura 4.44 – Perda de espessura da capa do duto flexível no lado esquerdo (E17-E).

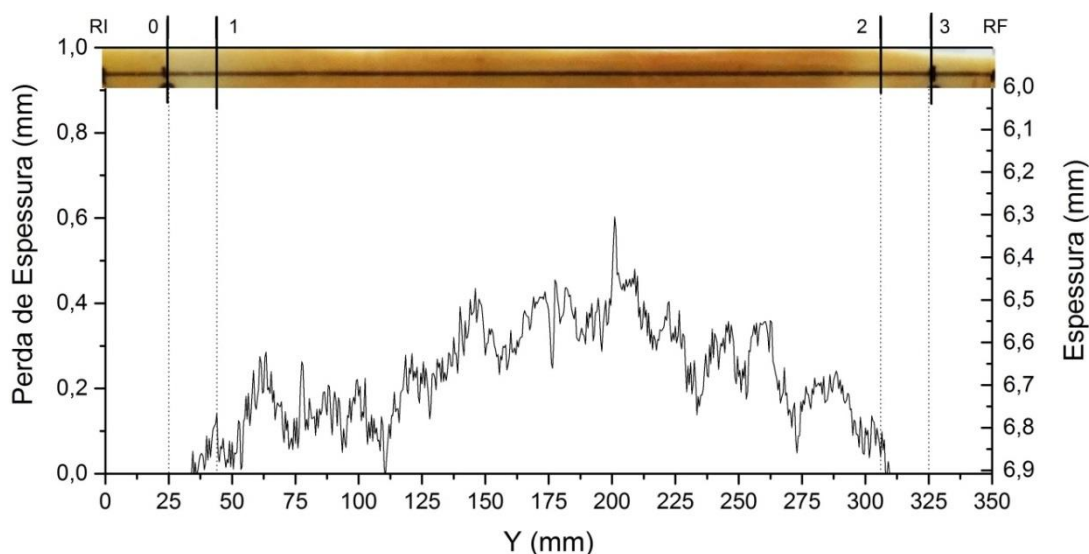


Figura 4.45 – Perda de espessura da capa do duto flexível no lado direito (E17-D).

Tabela 4.5 – Perda de espessura média para a capa do duto flexível no ensaio E17.

Região	Perda de Espessura Média \pm Incerteza de Expandida (mm)	
	E17-E	E17-D
0-3	$0,3153 \pm 0,1517$	$0,2064 \pm 0,1812$
0-1	$0,1336 \pm 0,0784$	$-0,001 \pm 0,0871$
1-2	$0,3438 \pm 0,1236$	$0,2423 \pm 0,1425$
2-3	$0,1034 \pm 0,0945$	$-0,0818 \pm 0,0954$

A Figura 4.46 apresenta o desgaste com sua incerteza expandida para uma probabilidade de abrangência de 95% nos ensaios E16 e E17. O maior desgaste foi observado na amostra E17-E na região com contato permanente, podendo chegar até 0,4674 mm, o que implicaria em uma taxa de desgaste máxima para a capa de $0,9348 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{ciclo}$. Esta taxa de desgaste é menor do que a obtida por Moraes (2013) de $1,3 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{ciclo}$, o que pode ser atribuído à maior pressão de contato que a autora utilizou.

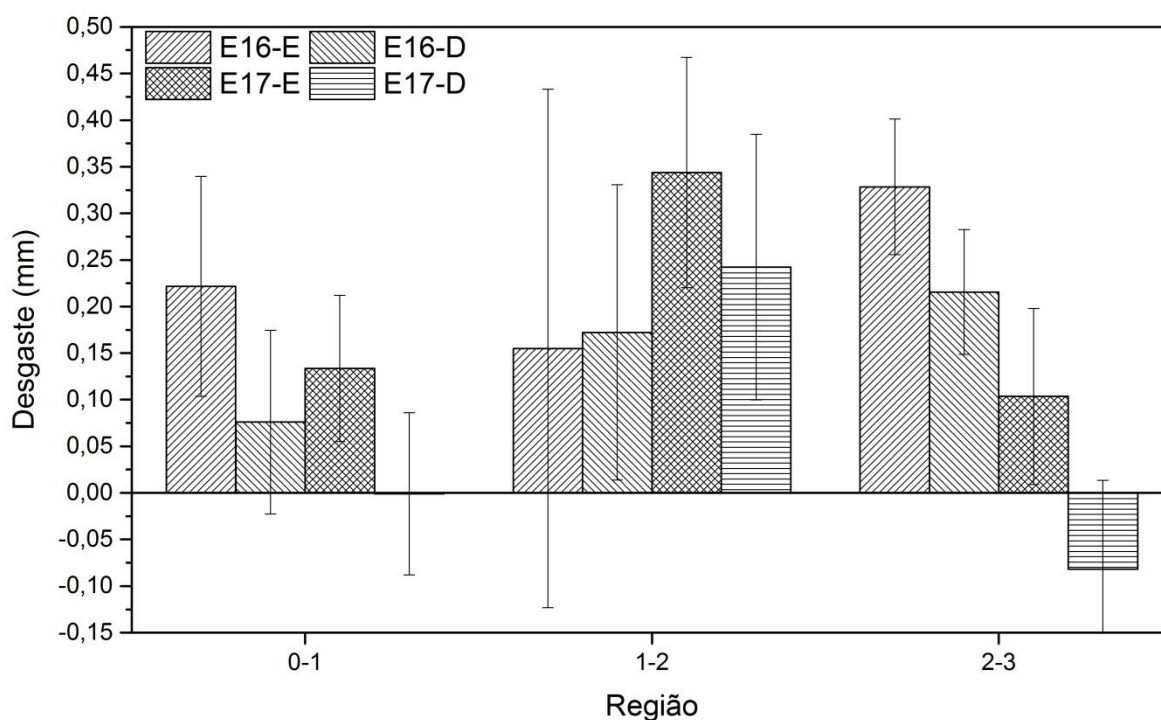


Figura 4.46 – Comparação entre os desgastes das capas utilizadas nos ensaios E16 e E17.

O registro fotográfico das amostras do ensaio E17 é mostrado no Apêndice E. Desde o início (Fig. 4.47) até o final do ensaio (Fig. 4.48) são observados os mesmos aspectos macroscópicos do desgaste. Estes sinais são os mesmos apresentados pela amostra E16-E ao longo de todo o ensaio e da amostra E16-D no transitório inicial.

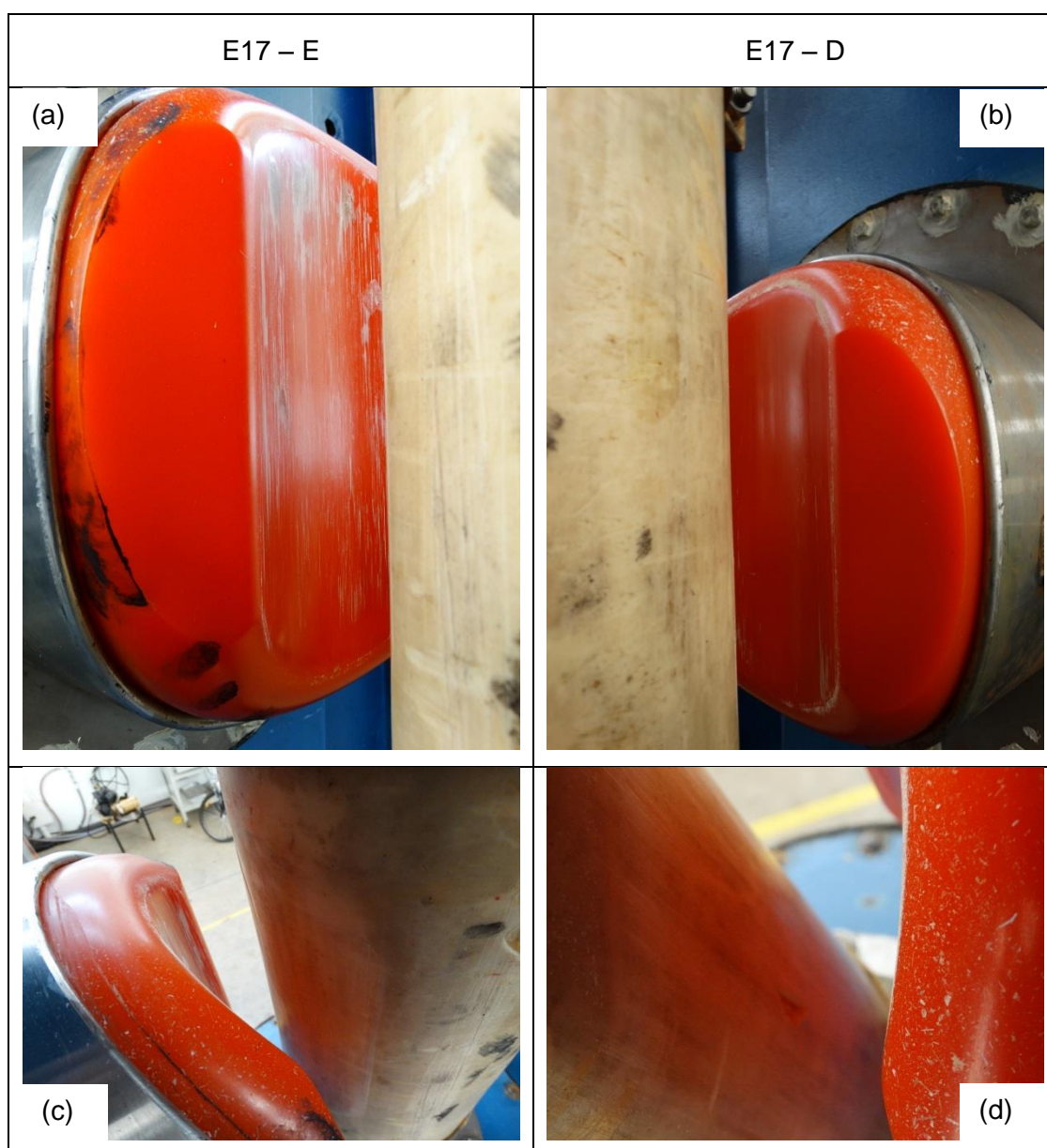


Figura 4.47 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento (E17) na primeira parada do ensaio (49 100 ciclos).

Avaliando a capa do duto flexível ao final do ensaio (Fig. 4.48) é possível constatar que houve uma variação na coloração do mesmo, mas de forma bem menos acentuada do que a verificada no ensaio E16. Outra observação feita durante os registros a cada 50 mil ciclos foi que houve uma drástica redução na quantidade de fragmentos de desgaste acumulados. O que foi refletido na menor taxa de desgaste das amostras, como apresentado anteriormente. As amostras retiradas para análise dos mecanismos de desgaste deste ensaio seguiram os mesmos padrões, posições e nomenclaturas das utilizadas no ensaio E16 (ver Fig. 4.15).



Figura 4.48 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento (E17) após o término do ensaio.

Na Figura 4.49, referente à amostra E17-1E, observam-se sinais microscópicos de abrasão e, com maiores aumentos notam-se as bandas de Schallamach, um comportamento muito próximo ao apresentado pela amostra E16-1E, apesar do tamanho e frequência das bandas serem diferentes.

À medida que se aproxima do centro da amostra, a diferença entre as amostras do ensaio E17 e do E16 fica cada vez mais evidente. Nas Figuras 4.50, 4.51 e 4.52 não se observa a evolução vista em nenhuma das amostras do ensaio E16, em especial da amostra E16-E, que também não apresentou a formação da película. Enquanto nas amostras E16 as bandas de Schallamach foram desaparecendo à medida que sinais de

amolecimento surgiam, neste ensaio essas bandas permaneceram constantes e sem sinais de amolecimento, ainda que com o aparecimento de material aderido na superfície.

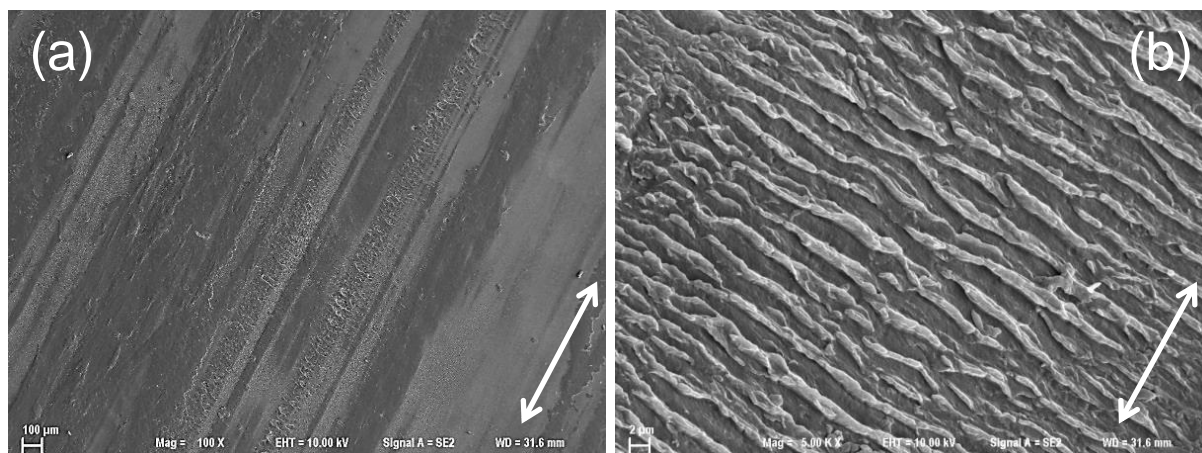


Figura 4.49 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-1E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

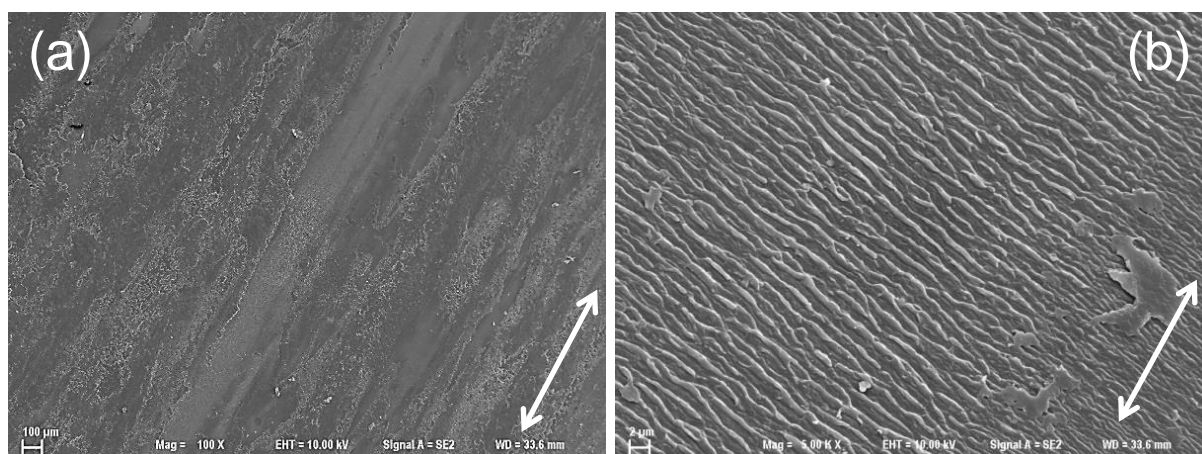


Figura 4.50 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-2E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

Nas laterais do *liner*, amostras E17-5E (Fig. 4.53) e E17-6E (Fig. 4.54), nota-se que houve acúmulo de material na superfície formando um filme interfacial. Adicionalmente, notam-se também bandas de Schallamach. Na comparação com as mesmas regiões da amostra E16-E (ensaio sem afastamento), não há evidências de amolecimento e menos acúmulo de fragmentos de desgaste sobre a superfície de desgaste.

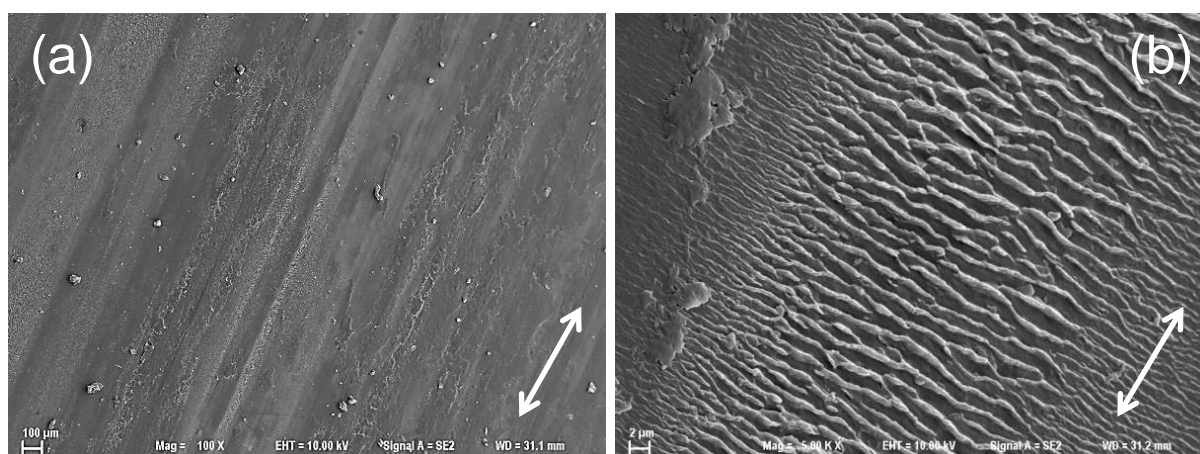


Figura 4.51 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-3E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

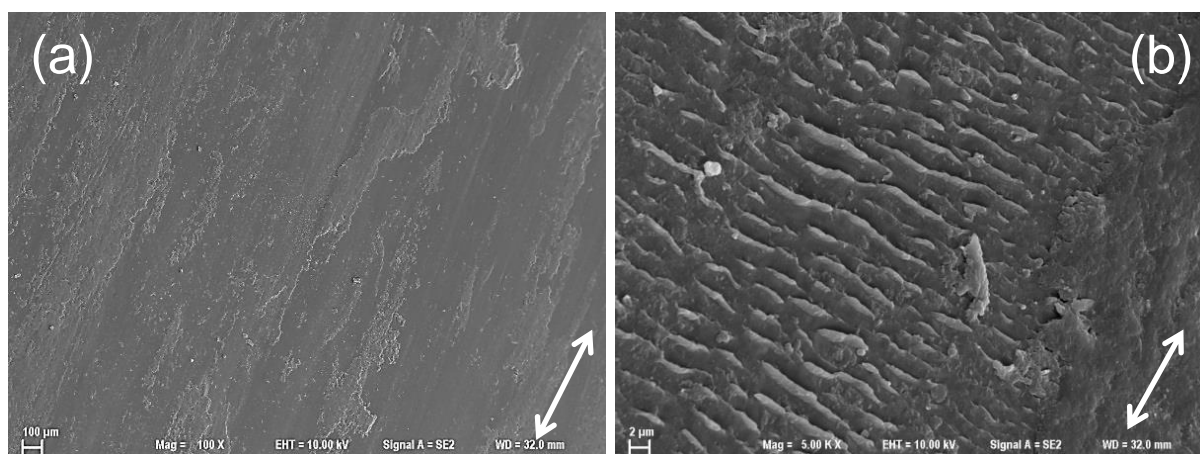


Figura 4.52 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-4E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

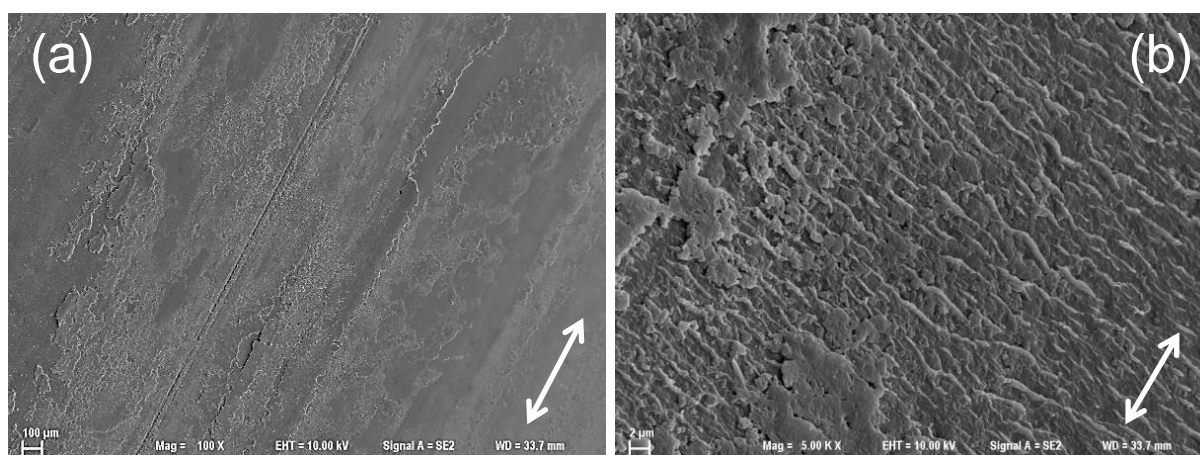


Figura 4.53 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-5E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

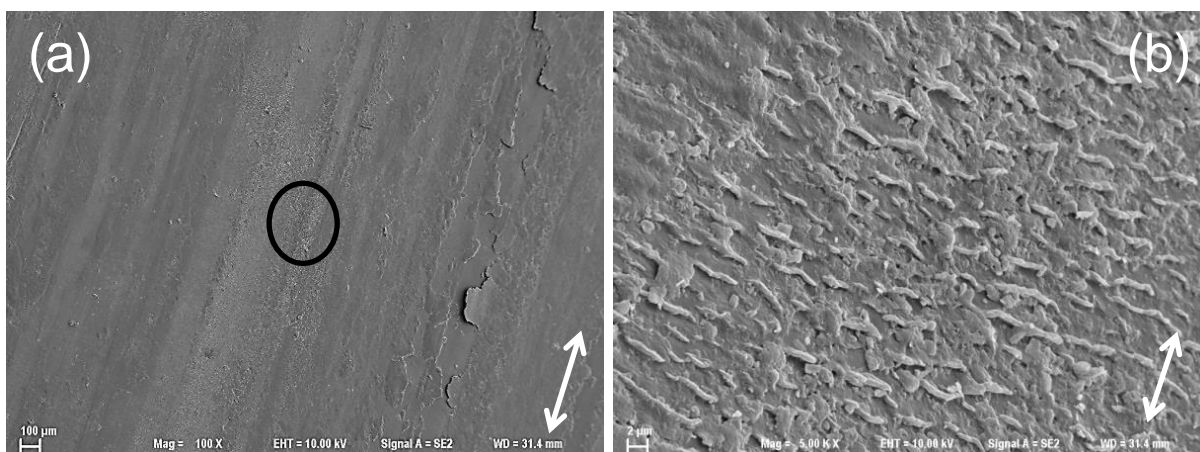


Figura 4.54 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-6E: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

Na amostra E17-D também foram observadas bandas de Schallamach ao longo da linha central da amostra (linha vertical) (Fig. 4.55, 4.56, 4.57 e 4.58), sendo que essas bandas se encontravam em meio a sinais de abrasão nas amostras. Assim como a amostra E17-E, esta amostra tem mais similaridades com a amostra E16-E do que com a amostra da E16-D. Ainda assim, quando comparadas às mesmas regiões do ensaio E17, há pequenas diferenças entre as amostras, sendo que estas diferenças podem ser atribuídas à instabilidade na remoção dos fragmentos de desgaste que foram acumulados, formaram assim um filme interfacial (BRISCOE; SINHA, 2009). Cabe salientar que, diferentemente do que ocorreu no ensaio E16, o E17 apresentou um volume de material removido muito menor no PU, além de não apresentar sinais de amolecimento e de ter mais material readerido na superfície.

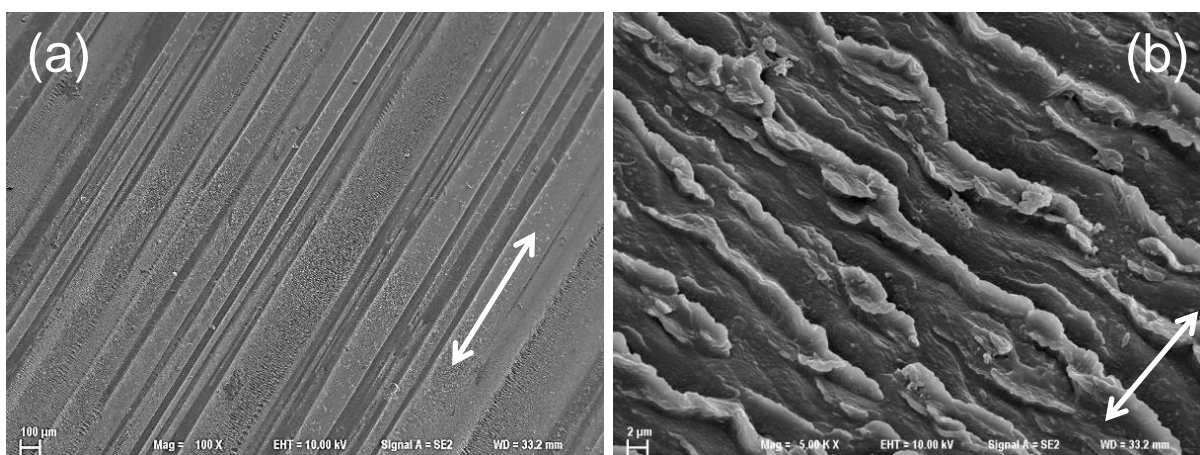


Figura 4.55 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-1D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

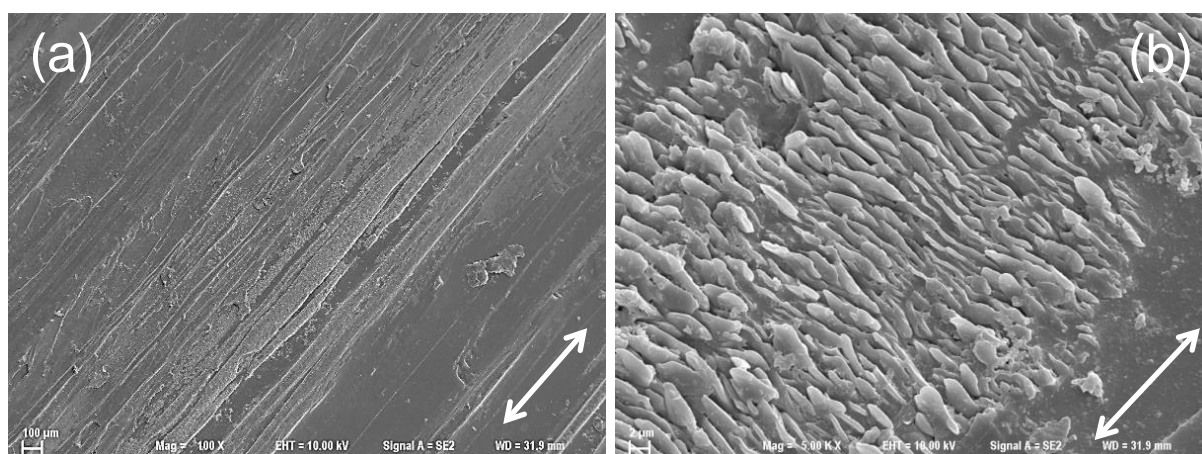


Figura 4.56 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-2D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

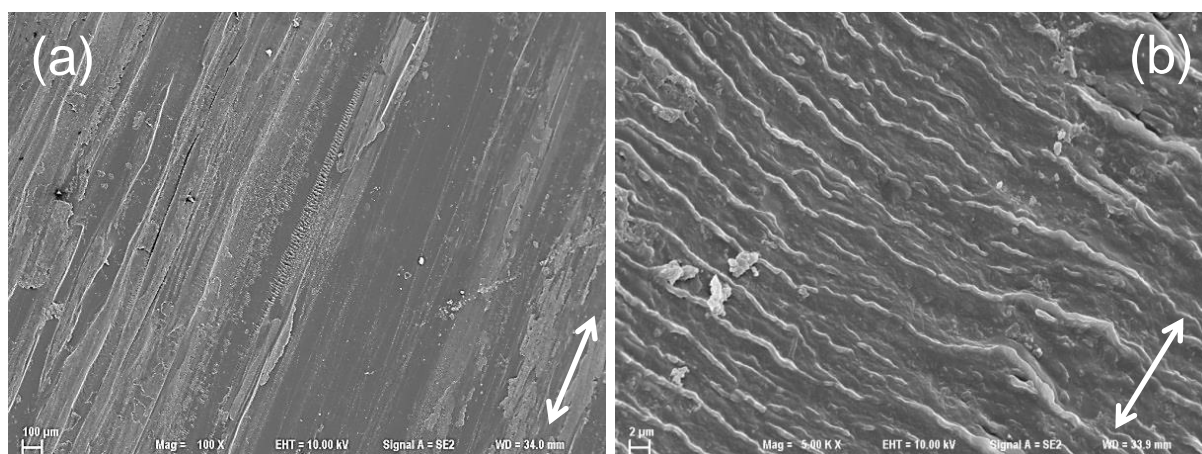


Figura 4.57 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-3D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

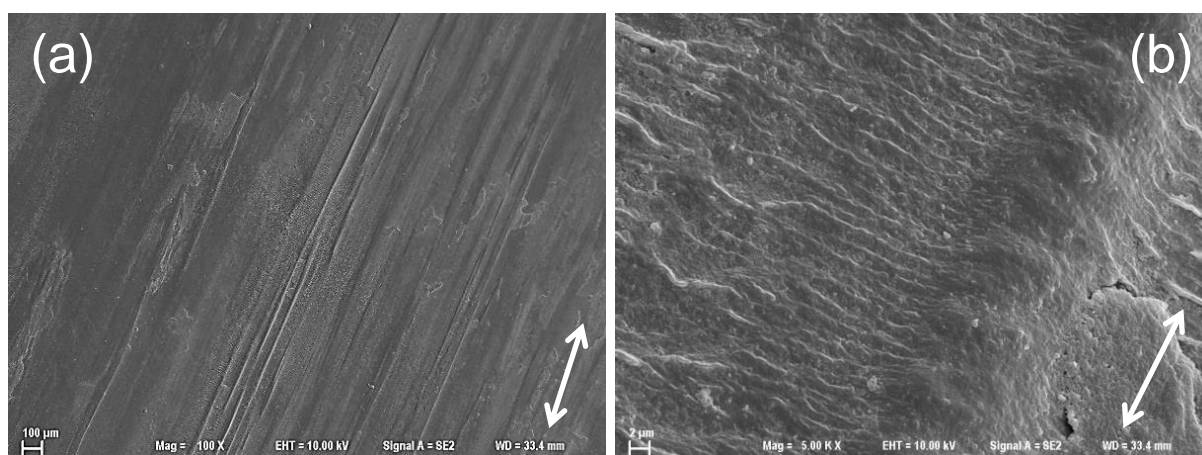


Figura 4.58 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-4D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

Assim como na região lateral da amostra E17-E, a amostra E17-D mostra acúmulo de fragmentos de desgaste aderidos (Fig. 4.59 e 4.60), sendo que os fragmentos na região mais interna (E17-5D) serviram, aparentemente, como película protetiva, pois apresentam sinais de desgaste. Contudo, essa película não teve o grau de influência observado na amostra E16-D.

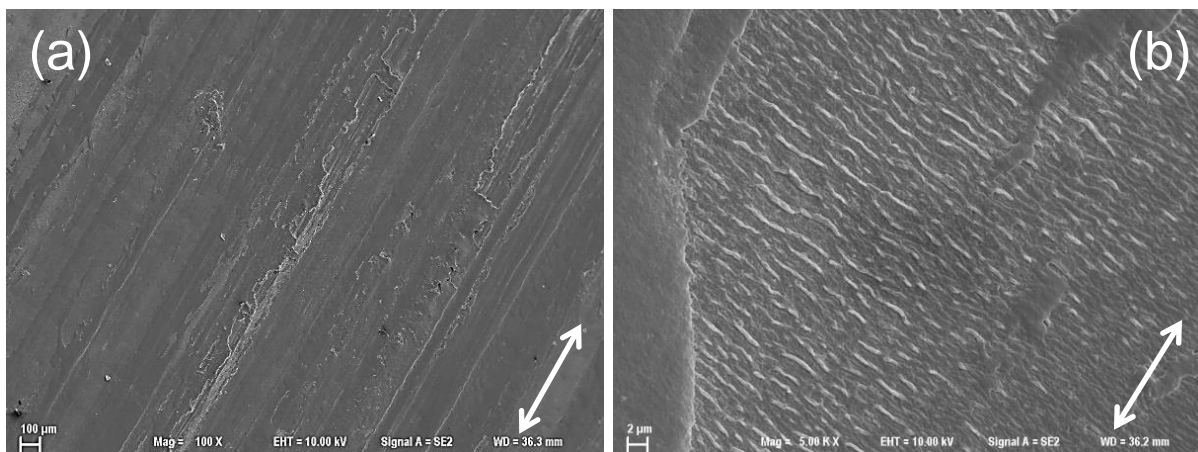


Figura 4.59 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-5D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

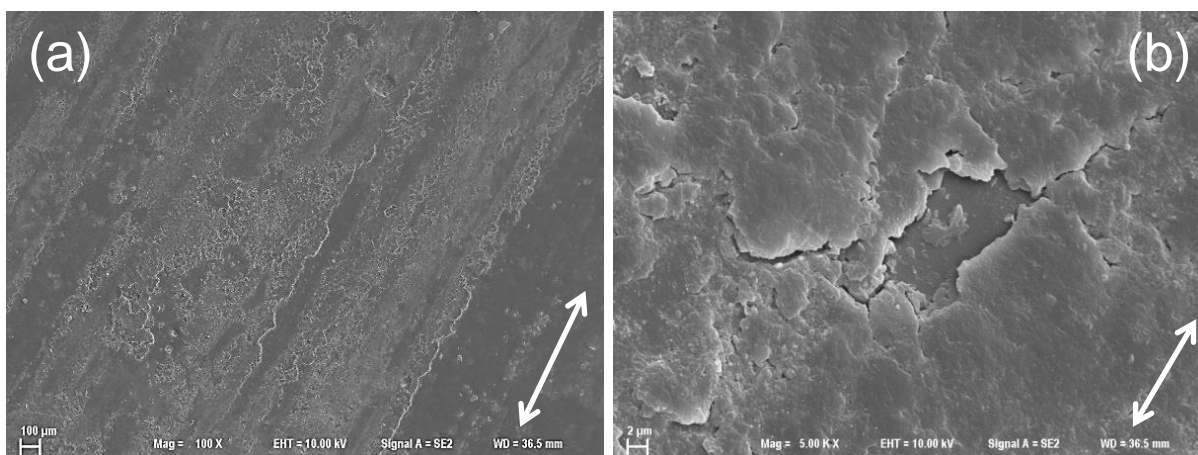


Figura 4.60 – Morfologia da superfície da amostra de PU no ensaio E17-6D: (a) vista geral e (b) detalhe de (a).

A retirada das amostras da capa do duto flexível neste ensaio foi realizada nas mesmas regiões que foram utilizadas no ensaio 16, para efeito de comparação, conforme mostra a Fig. 4.61. A divisão entre a região com e sem contato permanente nesta amostra não ficou tão clara quanto nas amostras E16. Por isso, os cortes das amostras foram feitos nas mesmas posições geométricas.

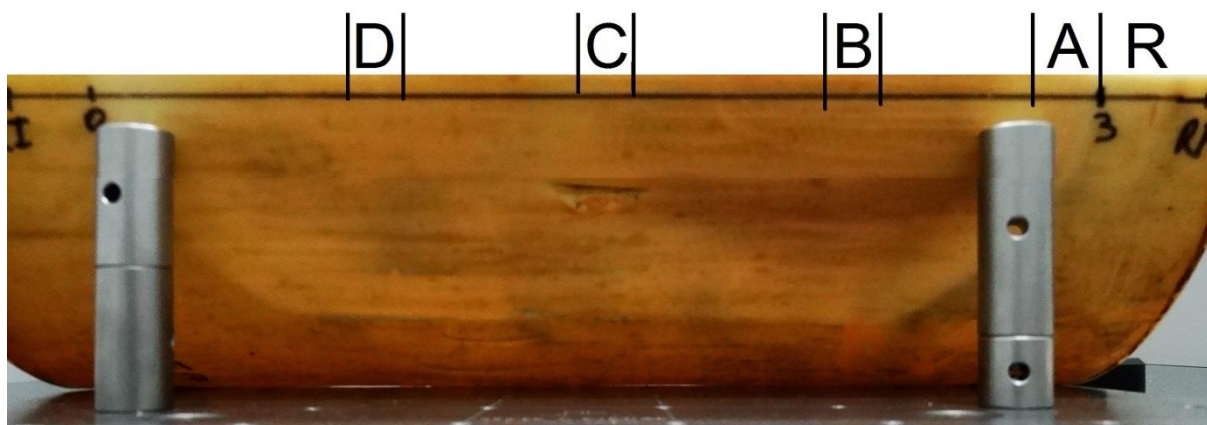


Figura 4.61 – Posições das amostras removidas para caracterização das capas oriundas do ensaio com afastamento.

Na Figura 4.62 apresentam-se as superfícies da capa do duto flexível na região onde não houve desgaste. Enquanto a superfície da amostra E17-DR (Fig. 4.62a) encontra-se isenta de trincas, a superfície da amostra E17-ER tem trincas, devido ao envelhecimento, nesta mesma região, ainda que em menor quantidade em relação ao que foi observado na amostra E16-ER.

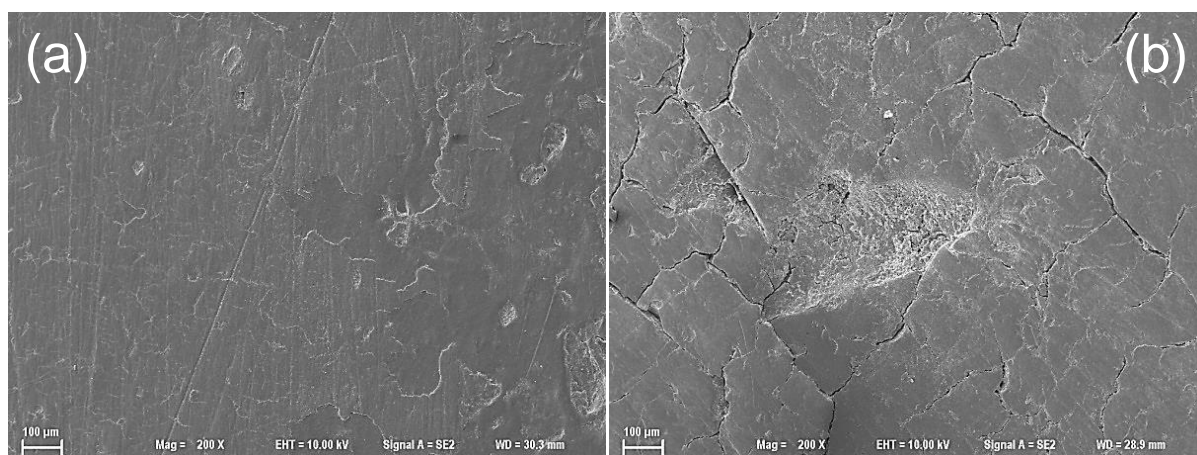


Figura 4.62 – Superfície do duto flexível na região onde não houve desgaste do lado (a) esquerdo (E17-ER) e (b) direito (E17-DR).

As regiões da capa externa com contato intermitente, relativas ao ensaio E17, mostradas na Fig. 4.63, evidenciam um comportamento muito similar ao visto no E16. Notam-se na Fig. 4.63 sinais de abrasão, bem como de que as trincas geradas pelo desgaste são perpendiculares à direção do movimento. As trincas que são apresentadas na Fig. 4.63a, são atribuídas a uma condição pré-existente.

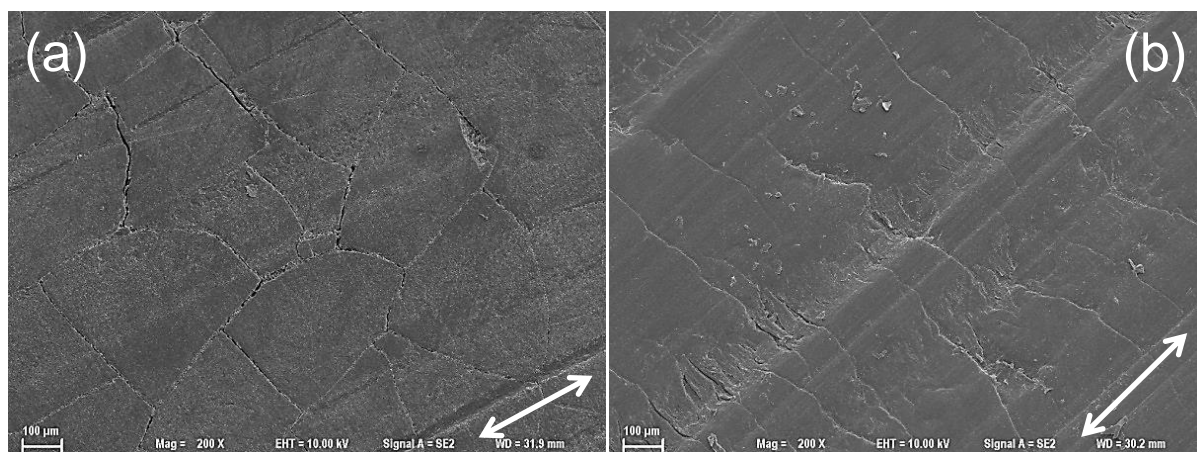


Figura 4.63 - Superfície do duto flexível na região onde houve contato intermitente do lado (a) esquerdo (E17-EA) e (b) direito (E17-DA).

As áreas das amostras que estavam permanentemente em contato, retratados nas Fig. 4.64, 4.65 e 4.66, apresentaram sinais de abrasão com uma intensidade menor da que foi observada no E16. Isto é um indicativo de que o desgaste neste ensaio foi menos severo que no anterior (E16), em consonância com o que foi demonstrado pelas amostras de PU. Chama-se a atenção para as amostras E17-DC (Fig. 4.65b) e E17-DD (Fig. 4.66b), onde os sinais de abrasão são quase que inexistentes.

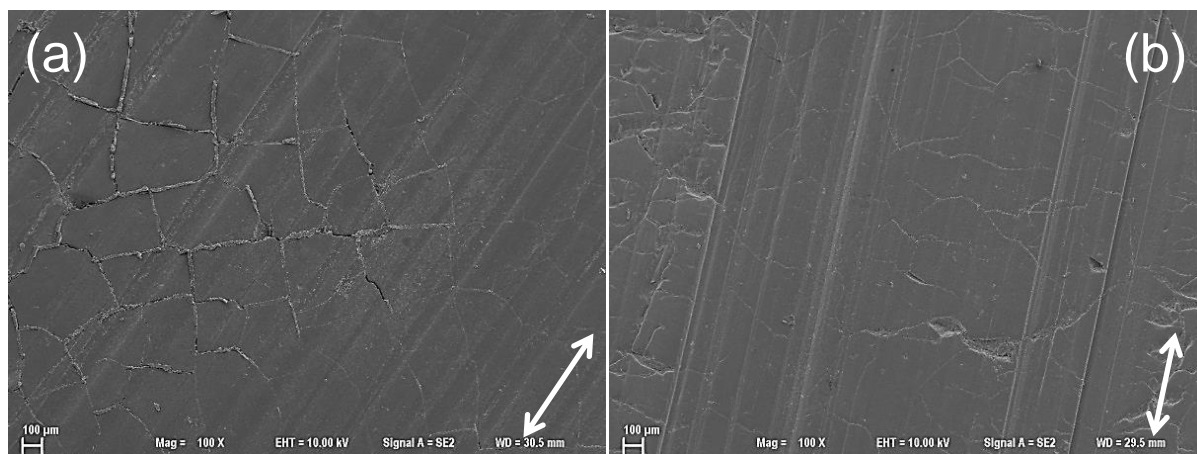


Figura 4.64 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o PU (a) esquerdo (E17-EB) e (b) direito (E17-DB).

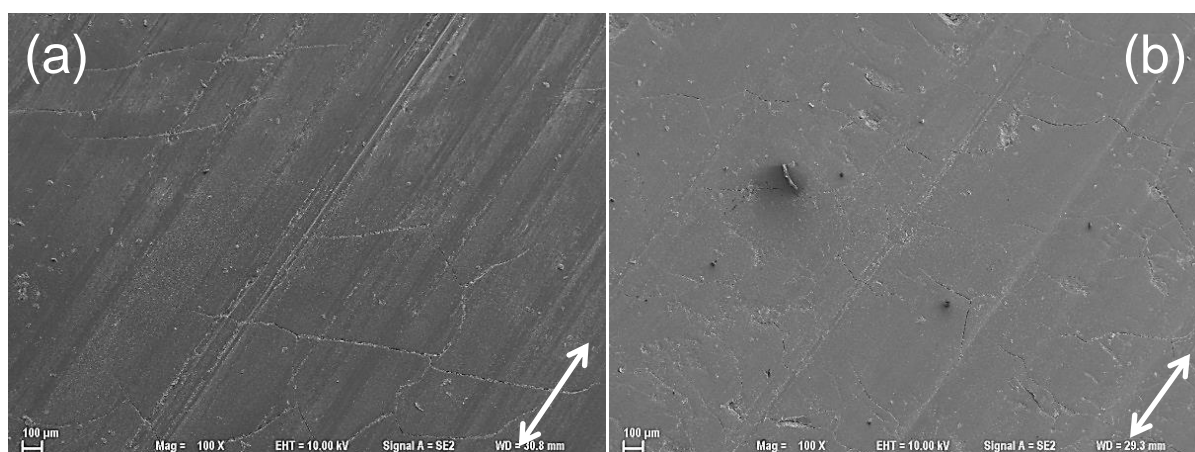


Figura 4.65 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o PU (a) esquerdo (E17-EC) e (b) direito (E17-DC).

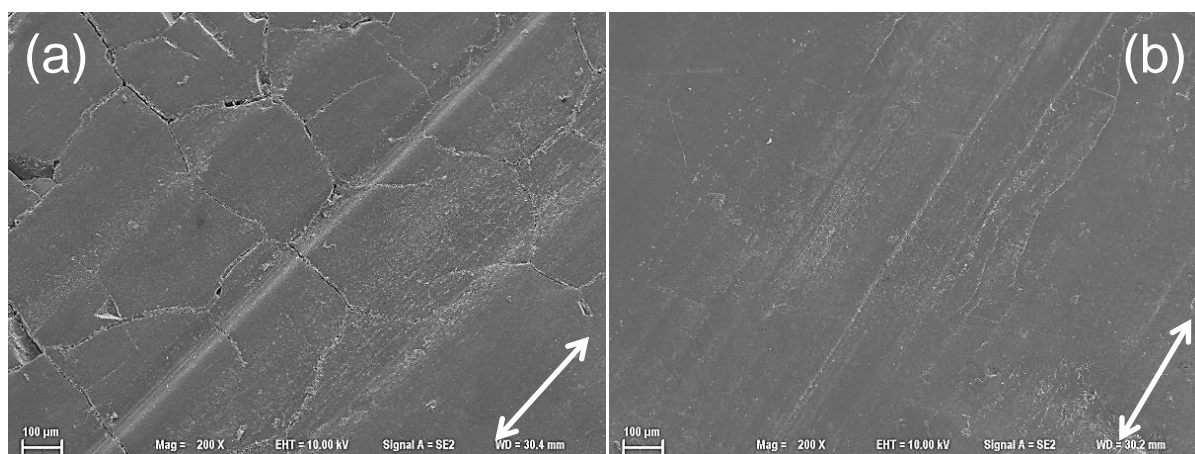


Figura 4.66 – Superfície do duto flexível na região onde houve contato permanente com o PU (a) esquerdo (E17-ED) e (b) direito (E17-DD).

Contudo, os sinais de desgaste das amostras se contrapõem ao resultado de desgaste. Isto porque ainda podem-se observar as trincas alheias ao processo de desgaste, mesmo o resultado mostrando que houve perda de espessura naquela região. Ainda que não se conheça a profundidade destas trincas, no ensaio E16 estas foram removidas, mesmo com um menor desgaste das amostras.

Outra observação que deve ser feita acerca deste ensaio é que não se constatou a presença de fragmentos de PU aderidos ao duto flexível. A explicação mais plausível para isto é que não houve condições mecânicas e térmicas para que isto ocorresse.

O ensaio de viscosidade, mostrado na Fig. 4.67, apresenta um resultado mais próximo ao que era esperado em relação aos resultados do ensaio E16. Isto porque a maior perda de espessura no centro da amostra aumentou a viscosidade, uma vez que removeu a

camada mais envelhecida. Para ambas as amostras do ensaio E17, a região com contato intermitente teve um pequeno desgaste e, por isso, sua viscosidade ficou próxima da viscosidade apresentada pela região sem desgaste. Por sua vez, as amostras retiradas da região com contato permanente mostraram maior viscosidade, uma vez que perderam a camada mais externa que sofreu envelhecimento no processo de desgaste.

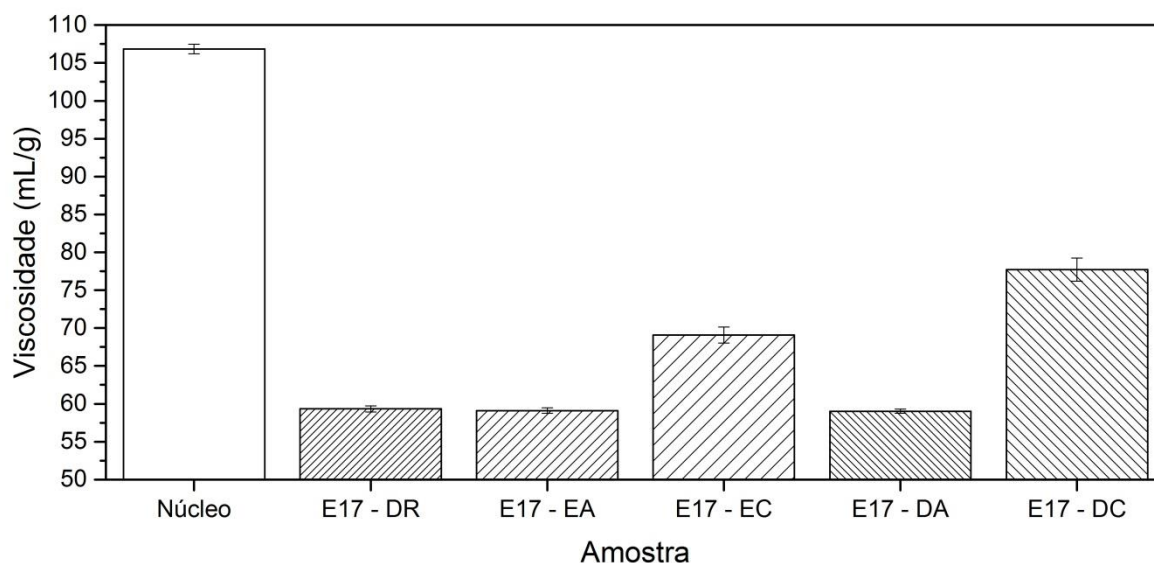


Figura 4.67 – Viscosidade das amostras de PA utilizadas no E17 em comparação com a viscosidade do núcleo da capa do duto, juntamente com suas incertezas expandidas com intervalo de confiança de 95%.

As curvas obtidas no DSC destas amostras também mostraram uma considerável variação em relação aos resultados do ensaio sem afastamento, como é observado na Fig. 4.68. Enquanto a maioria das temperaturas de pico de fusão das amostras do ensaio E16 teve seus valores aumentados em relação ao valor da referência, neste ensaio observa-se uma tendência à redução nesta temperatura, notadamente nas regiões relativas às amostras do lado esquerdo (ver Fig. 4.68a). Além disso, a largura dos picos de fusão não apresentou estreitamento, como ocorreu no ensaio sem afastamento.

O trabalho de Bispo (2008) mostra que o envelhecimento faz com que o pico de fusão seja deslocado para maiores temperaturas devido ao envelhecimento. Considerando que neste ensaio houve remoção de material mais externo, e por consequência, mais envelhecido, a redução do pico de fusão é o resultado esperado. No ensaio sem afastamento, este efeito pode ter sido anulado devido ao aporte térmico experimentado pelas amostras de poliamida. O mesmo aporte térmico, no ensaio E16, pode ser

responsável pela redução da largura do pico de fusão, enquanto o ensaio com afastamento (E17) a largura dos picos de fusão foi, praticamente, constante.

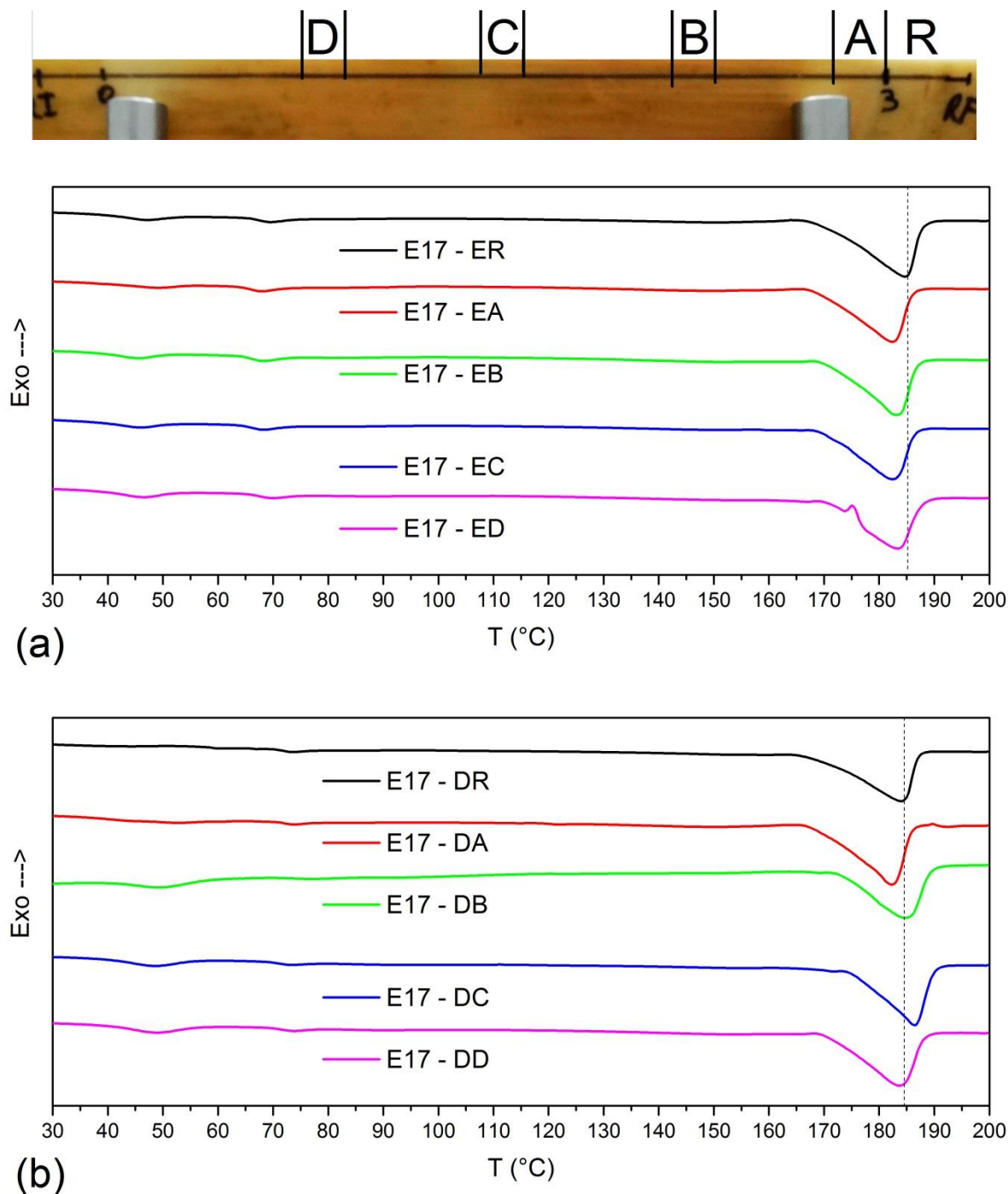


Figura 4.68 – Curvas de DSC das amostras de PA oriundas do E17 (a) Esquerda e (b) Direita.

A Tabela 4.6 sintetiza os resultados extraídos das curvas de DSC destas amostras. Não foi observado o padrão de maiores valores da Tg em regiões com contato permanente, como notado no ensaio sem afastamento. Outra diferença é que no ensaio E17 a temperatura de cristalização é maior em ambos os casos para a amostra de referência. Isto também está associado com o envelhecimento da amostra, contudo nem sempre é observável (MACIEL, 2005; BISPO, 2008; ROMÃO *et al.*, 2009). Ademais, não houve outra propriedade nesta tabela que apresentasse algum padrão identificável.

Tabela 4.6 – Propriedades térmicas das amostras oriundas do E17 obtidas através do DSC.

Amostra	1° Aquecimento			Resfriamento		2° Aquecimento	
E17-E	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)
E17-ER	43,99	184,67	-37,61	138,00	29,04	184,33	-36,90
E17-EA	46,54	182,33	-34,48	133,33	28,45	181,33	-35,99
E17-EB	42,70	183,33	-34,08	134,00	29,24	182,00	-36,47
E17-EC	42,77	182,33	-33,12	131,33	28,81	181,67	-35,95
E17-ED	43,23	183,33	-30,97	132,00	28,73	182,67	-35,92
E17-D							
E17-DR	48,82	184,00	-35,65	142,00	31,31	184,00	-38,00
E17-DA	41,02	182,33	-35,88	133,33	30,66	181,67	-36,87
E17-DB	45,73	185,00	-34,18	136,00	28,89	183,67	-37,10
E17-DC	45,16	186,67	-35,54	138,00	29,84	185,33	-36,86
E17-DD	45,37	183,67	-35,80	134,00	29,72	182,67	-37,06

Na Figura 4.69 são mostradas as curvas de DRX das amostras relativas ao ensaio com afastamento. Assim como no ensaio sem afastamento, a estrutura predominante foi a α , estando presente em todas as amostras.

Novamente, a alteração de posição dos picos observada foi menor que a alteração devida à repetição da medição, o que não permite fazer qualquer afirmação sobre essas variações. Vale ressaltar que em ambos os ensaios na escala real, as maiores diferenças entre leituras foram obtidas nas amostras de regiões sem contato permanente. Como exposto anteriormente, a maior rugosidade das superfícies nas amostras de referência podem ter sido o fator determinante para esta tendência.

A espectroscopia Raman foi a técnica que mostrou a maior divergência entre os resultados com e sem afastamento. Como apresentado na Fig. 4.70, todas as amostras oriundas do E17 mantiveram um padrão muito próximo aquele da região de referência, enquanto no E16 as amostras que tinham contato permanente perdiam essa característica.

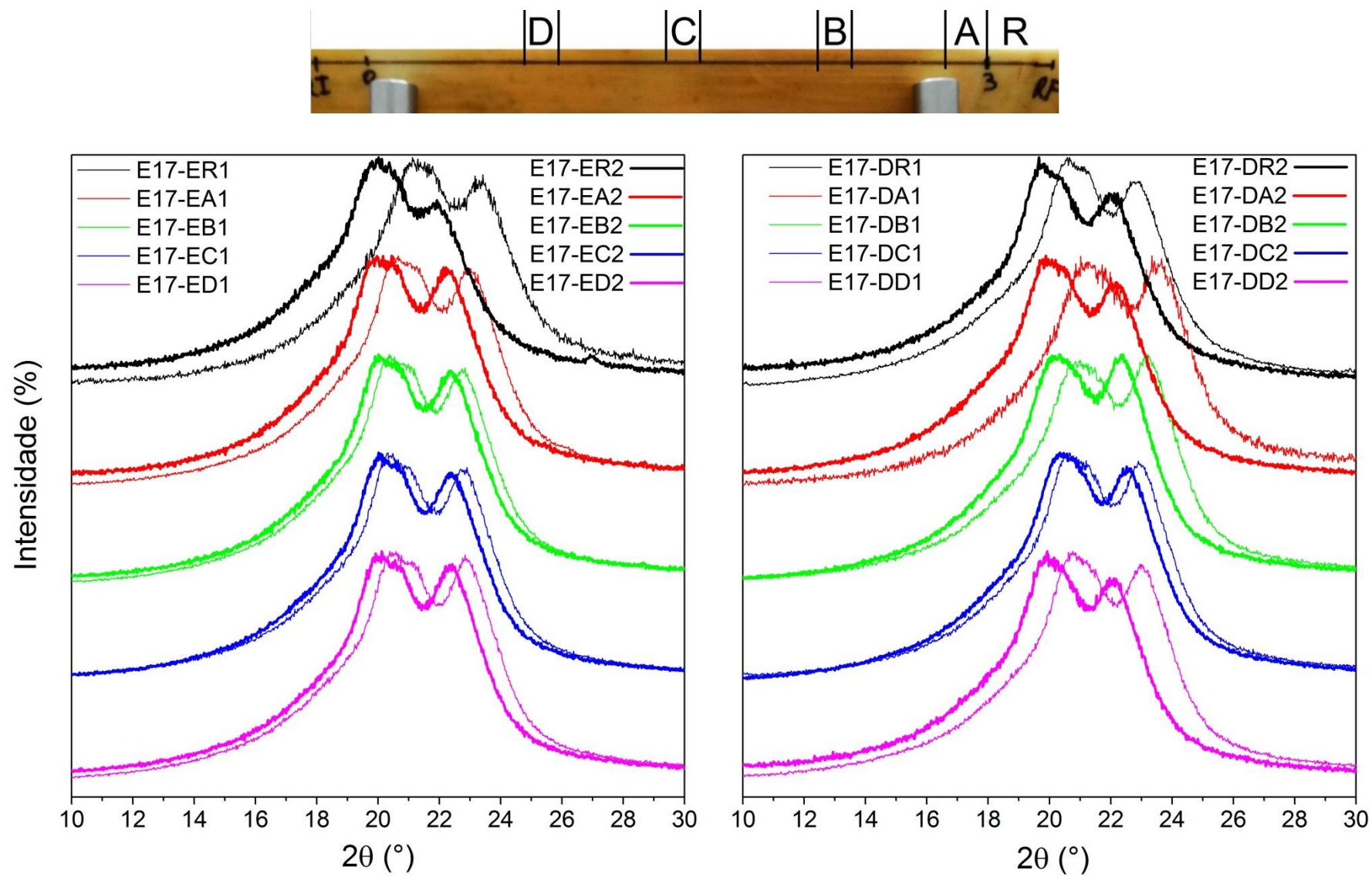


Figura 4.69 – Difrátogramas de raios-X das amostras oriundas da capa de PA 11 relativas E17 do lado (a) esquerdo e (b) direito.

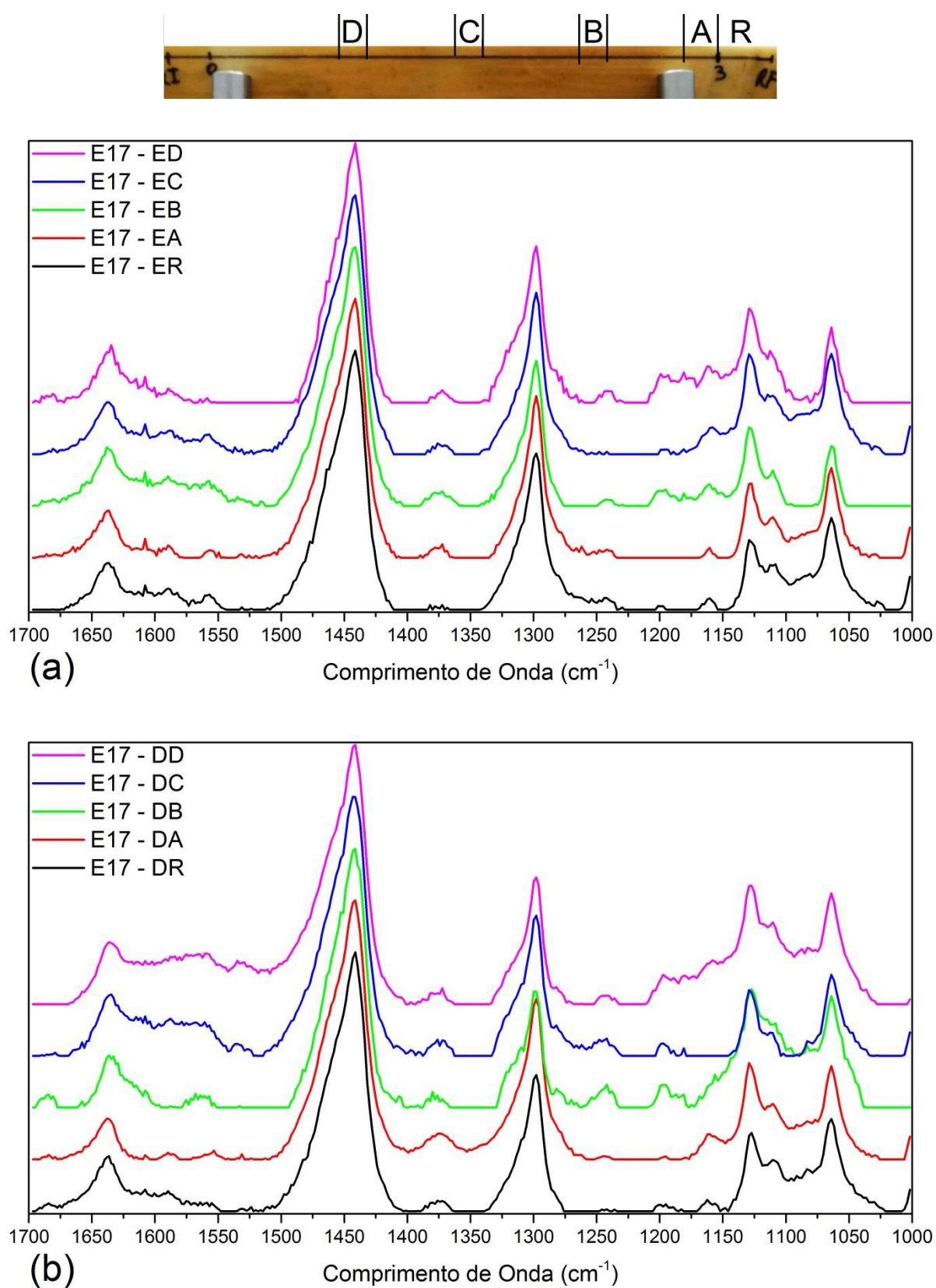


Figura 4.70 – Espectroscopia Raman da PA 11 para amostras oriundas do E17 do lado (a) esquerdo e (b) direito.

Ao se comparar os resultados com e sem afastamento é perceptível que as maiores diferenças foram a perda de volume das amostras de *liner*, perda de espessura na PA e o aparecimento de picos no Raman. Além disso, percebeu-se uma variação na viscosidade e também no DRX. Como todas as variações na caracterização podem ser atribuídas a altas temperaturas, pode-se inferir que altas temperaturas para esse par causam maior desgaste.

Vale salientar que, a condição prática é o ensaio sem afastamento, sendo assim, ele é a referência primária para comparação. Neste aspecto, a redução da temperatura no contato provocou uma variação na perda de volume das amostras de PU (que passou a ser nula), enquanto teve o desgaste máximo da PA aumentado de 8% (de $0,8666 \times 10^{-3} \mu\text{m/ciclo}$ para $0,9348 \times 10^{-3} \mu\text{m/ciclo}$). Considerando que a vida útil estimada para cada duto é de cerca de 500 mil ciclos, a perda máxima de espessura estimada para o duto é de 0,4674 mm com afastamento e 0,4333 mm na sem afastamento, para um intervalo de confiança de 95%. Todavia, vale destacar que o não afastamento pode levar a significativas reduções na espessura do *liner*, que podem chegar a um desgaste de 6,5000 mm. Nesse caso, a necessidade de substituição estaria condicionada à espessura do *liner*.

Além da variação no desgaste das amostras, foram observadas variações nas demais caracterizações feitas como está resumido na Tab. 4.7. Estas variações indicam que a temperatura no ensaio sem afastamento atinge valores suficientes para alterações físico-químicas da poliamida, o que não ocorreu no ensaio com afastamento.

Tabela 4.7 – Comparação entre alguns resultados obtidos no ensaio sem afastamento (E16) e com afastamento (E17).

	Ensaio E16	Ensaio E17
COF	0,340	0,301
Mecanismos de desgaste PU	Fadiga superficial, abrasão e amolecimento	Schallamach e abrasão
DSC	Aumento da Tm	Redução da Tm
DRX	Aumento de intensidade do 2° pico	Picos com intensidade similar
Raman	Aparecimento de novos picos	Espectro semelhante ao da amostra referência

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios em escala reduzida, que tinham como objetivo produzir resultados semelhantes aos observados no ensaio sem afastamento.

4.3. Ensaios em Escala Reduzida

4.3.1. Geometria de contato côncavo-convexa – Matriz 01 (M01).

A Matriz 01, que possuía a mesma geometria do contato em escala real, e foi realizada com pressões e velocidade similares, visava à obtenção de resultados similares aos obtidos no ensaio sem afastamento. Como descrito nos procedimentos experimentais, foram realizados três ensaios de desgaste por deslizamento para cada condição de teste. As curvas médias para o coeficiente de atrito de cada condição são mostradas na Fig. 4.71, onde a linha pontilhada indica a distância para início do cálculo das médias do COF. Observa-se que após 500 metros de deslizamento todas as curvas tendem à estabilização.

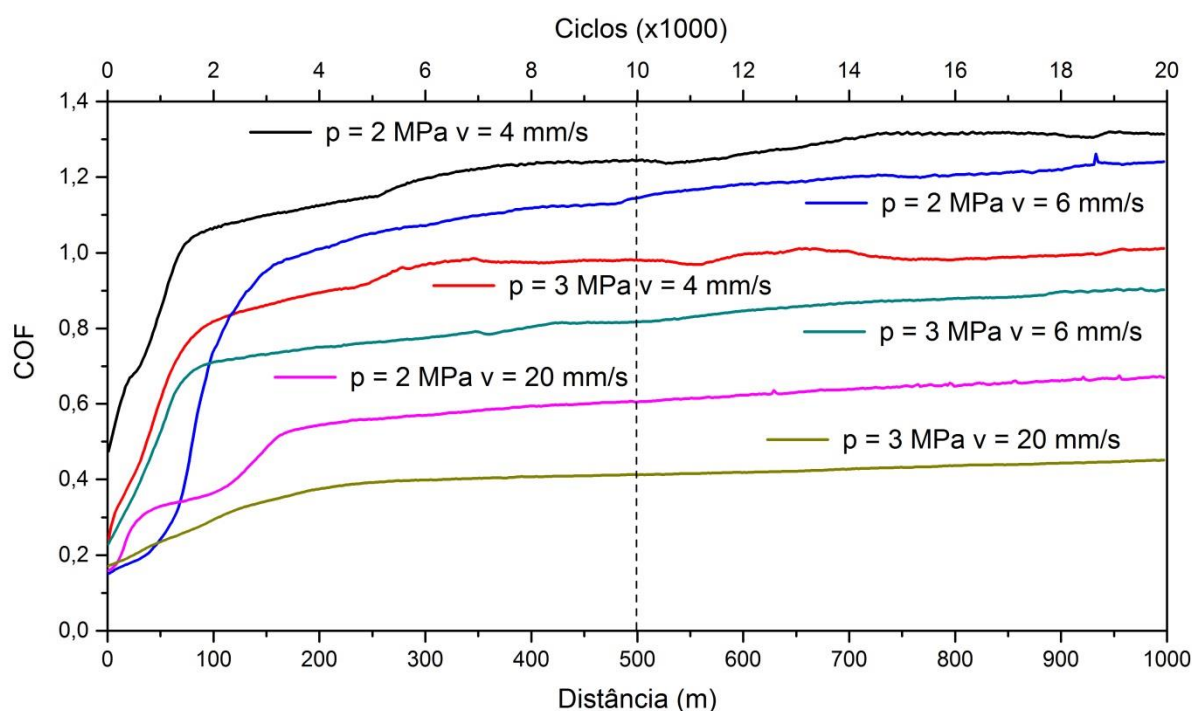


Figura 4.71 – Coeficiente de atrito dos ensaios da Matriz 01.

A Figura 4.72, por sua vez, mostra as médias com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%) para os coeficientes de atrito. Destaca-se aqui para o fato de que foram observados COF maiores que 1. Pogačnik e Kalin (2012) afirmam que o COF de pares polímero-PA geralmente está entre 0,3 e 0,8 e diminuem com o aumento da carga. No entanto, há registros na literatura do COF em pares metal-PA atingirem 2,0 para determinadas cargas (WATANABE *et al.*, 1968).

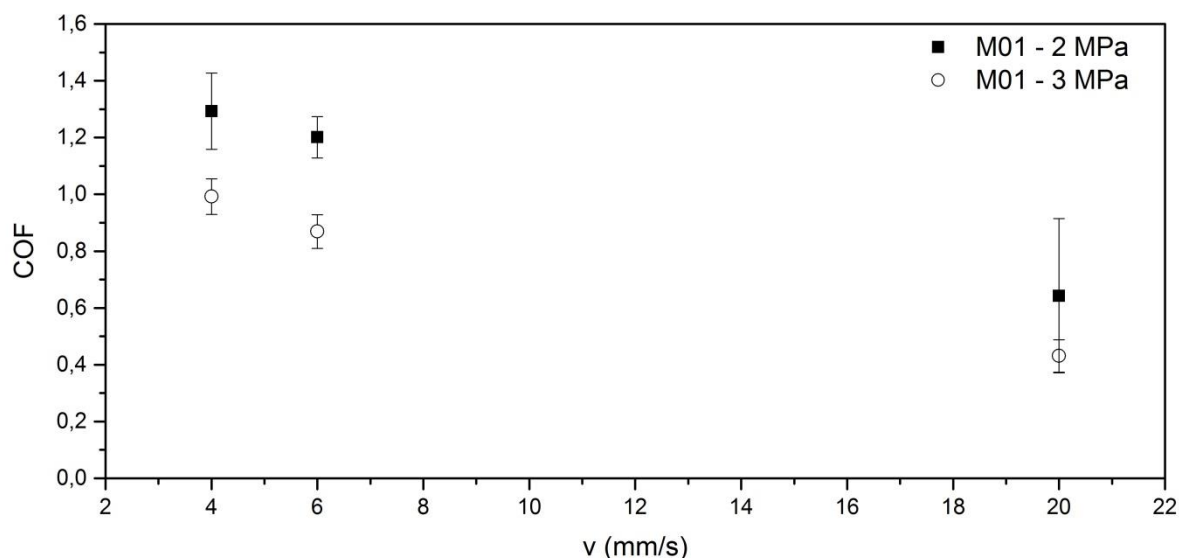


Figura 4.72 – Média dos coeficientes de atrito na Matriz 01, com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%).

Este alto valor para o COF encontrado pode ser atribuído, em parte, à deformação elástica do PU na aplicação da carga, que foi registrada pelo tribômetro CETR como sendo de 0,7850 mm e 1,1685 mm para pressões de 2 e 3 MPa, respectivamente. Sendo assim, houve um aumento da superfície de contato próximo à borda, como pode ser observado na Fig. 4.73, onde dp é a deformação elástica. Além disso, necessita-se de uma força tangencial para transladar essa deformação com o movimento, o que é interpretada pelo equipamento como força de atrito.

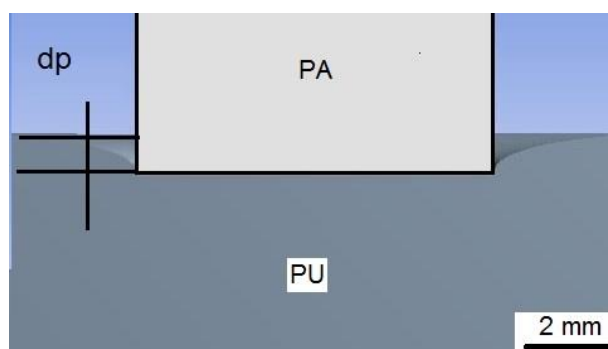


Figura 4.73 – Aumento da área superficial em contato devido à deformação elástica do PU.

O resultado da análise de variância (ANOVA) para a Matriz 01 é mostrada na Tab. 4.8. Para um intervalo de confiança de 95%, pode-se afirmar que, tanto a velocidade como a pressão de contato influi no resultado do COF, sendo que o aumento da velocidade e/ou da

pressão de contato leva a uma redução deste coeficiente. Além disso, nota-se que a interação destes fatores não pode ser considerada significativa.

Tabela 4.8 – ANOVA dos resultados obtidos na Matriz 01 para o COF.

Fatores	Somatório Quadrático	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p_{est}
p (MPa)	0,2994	1	0,2994	18,928	0,0007
v (mm/s)	1,2496	1	1,2496	79,003	0,0000
v (mm/s)*p (MPa)	0,0103	1	0,0103	0,648	0,4342
Erro	0,2214	14	0,0158		

Com relação à pressão de contato, o comportamento observado neste intervalo se assemelha ao de um par elastômero-metal (BARTENEV; LAVRENTEV, 1981). Essa redução está associada com a deformação viscoelástica da amostra de PU, tendo em vista que o material à temperatura ambiente está acima da T_g dele (BRISCOE; SINHA, 2009). Isto porque a amostra de PU tem dureza e módulo de elasticidade inferior, quando comparada à PA nesta temperatura. Esta mesma analogia pode ser feita no par elastômero-metal, e por esta razão, espera-se um comportamento similar. Além disso, o PU não apresenta uma relação linear entre a força e o aumento da área de contato, o que explica o COF não aumentar com a maior carga.

A velocidade de deslizamento, pelo menos em teoria, não deveria ter influência no COF. Esta proposição é válida caso a temperatura no contato não seja alterada com o aumento da velocidade (MYSHKIN *et al.*, 2005).

A Matriz 01, inicialmente, era planejada apenas com as velocidades de 4 e 6 mm/s. A análise de variância destes resultados apresentava a velocidade como fator influente apenas para um intervalo de confiança de 90%. Optou-se então pela inclusão da velocidade de 20 mm/s, tentando assim provocar um aumento significativo na temperatura de contato. A inclusão de maiores velocidade nos ensaios em escala reduzida também foi utilizada por Samyn (2007) na busca da correlação entre esta escala e a escala real. Este aumento da velocidade visa reduzir o tempo de ensaio e aumentar a temperatura no contato.

Na tentativa de avaliar o desgaste durante os ensaios, o deslocamento do pino na direção normal foi computado durante os ensaios de desgaste. Devido ao comportamento viscoelástico dos polímeros, apresentado anteriormente, também foi realizada a aplicação da carga estática pelo mesmo tempo do ensaio. No ensaio estático foi observado que havia uma deformação progressiva nos 200 minutos iniciais, e depois havia a estabilização da deformação, semelhante ao modelo Kelvin-Voight apresentado na Fig. 2.2. Os resultados

dos deslocamentos, com os respectivos desvios padrões (68% de confiança), são mostrados na Tab. 4.9. Deve-se ressaltar que todos os desvios são da mesma ordem de grandeza das médias obtidas, o que torna questionável adotar este valor como sendo o desgaste das amostras. Utilizando a ANOVA para estes resultados, conclui-se que ele é dependente somente da velocidade, para um intervalo de confiança de 95%. Isto indica que os ciclos de carregamento e descarregamento, que são dados pela frequência do ensaio, influenciam neste resultado.

Tabela 4.9 – Deslocamento do pino no eixo normal à superfície de teste, Matriz 01, descontada a deformação estática, em mm (confiabilidade de 68%).

Velocidade	Pressão	
	2 MPa	3 MPa
4 mm/s	0,5843 ± 0,5031	0,3272 ± 0,3682
6 mm/s	0,6995 ± 0,5538	0,7475 ± 0,4121
20 mm/s	0,0493 ± 0,1651	0,1822 ± 0,0688

A morfologia das amostras desgastadas também foi analisada no MEV. A Figura 4.74 apresenta as superfícies das PA utilizadas após o ensaio de desgaste. Deve-se considerar nesta análise que as amostras foram retiradas de dutos usados, não tendo sido alterada sua superfície para a realização dos ensaios, como mencionado no item 3.3.1. Observando a aleatoriedade nos riscos existentes, a hipótese mais provável é que a maioria deles é pré-existente e não estão relacionados ao processo de desgaste.

Na Figura 4.75 são mostradas as superfícies desgastadas das amostras de poliuretano na região central da trilha de desgaste. Todas as amostras desta Matriz apresentaram bandas de Schallamach, embora cada qual com sua característica. Isto indica que a velocidade crítica para o aparecimento destas bandas, nas pressões utilizadas, está abaixo das utilizadas (FUKAHORI *et al.*, 2010). Também se observa que, tanto a velocidade quanto a pressão de contato, influenciam no tamanho e na frequência de ocorrência destas bandas, o que era esperado segundo o trabalho de Fukahori e colaboradores (2010). O aumento da velocidade produz uma frequência maior destes eventos, o que pode ser atribuído à formação de sulcos viscoelásticos, uma vez que o aparecimento destas bandas depende desse parâmetro, como mostrado por Barquins (1993).

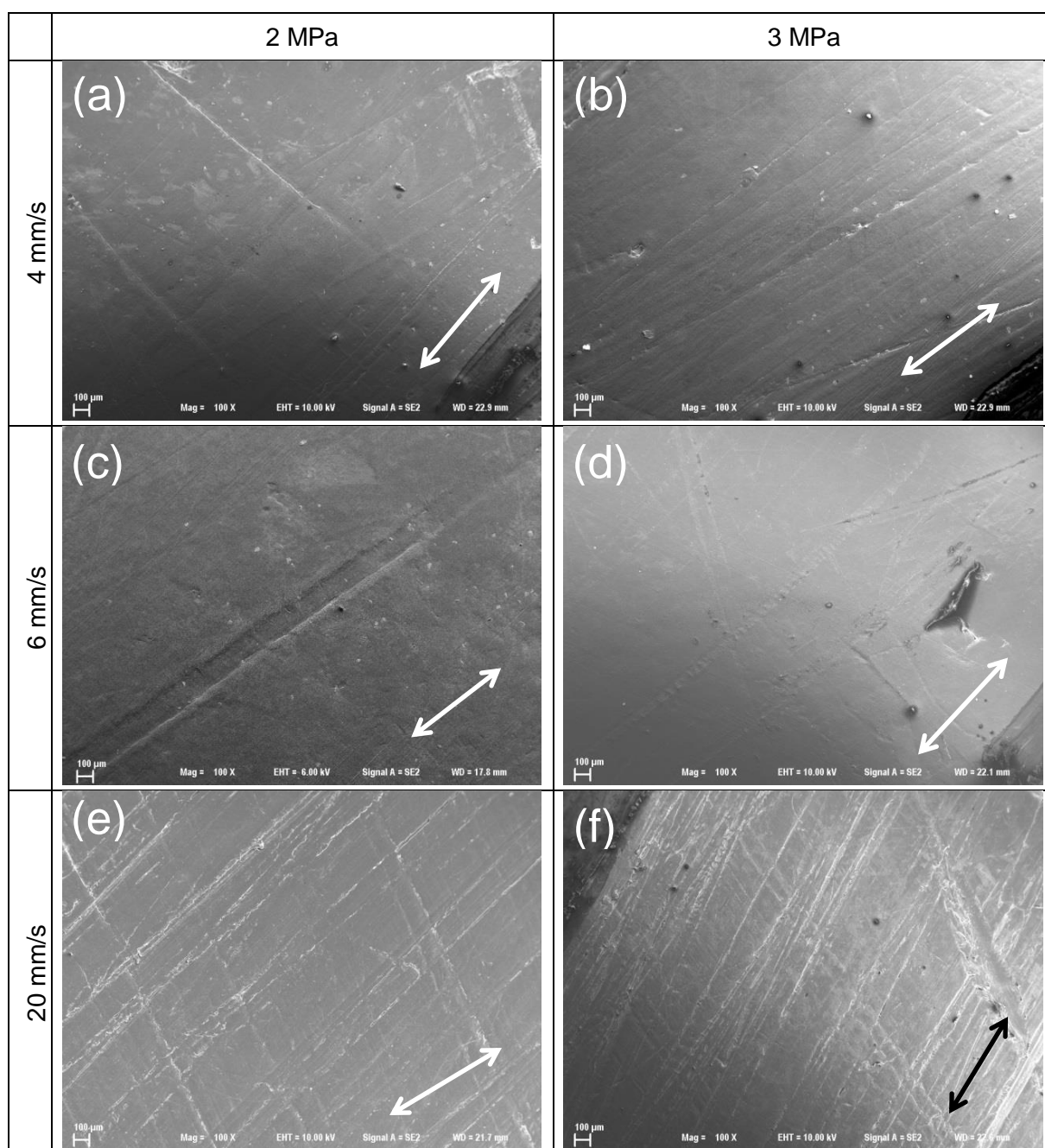


Figura 4.74 – Vista geral das amostras de PA da Matriz 01 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

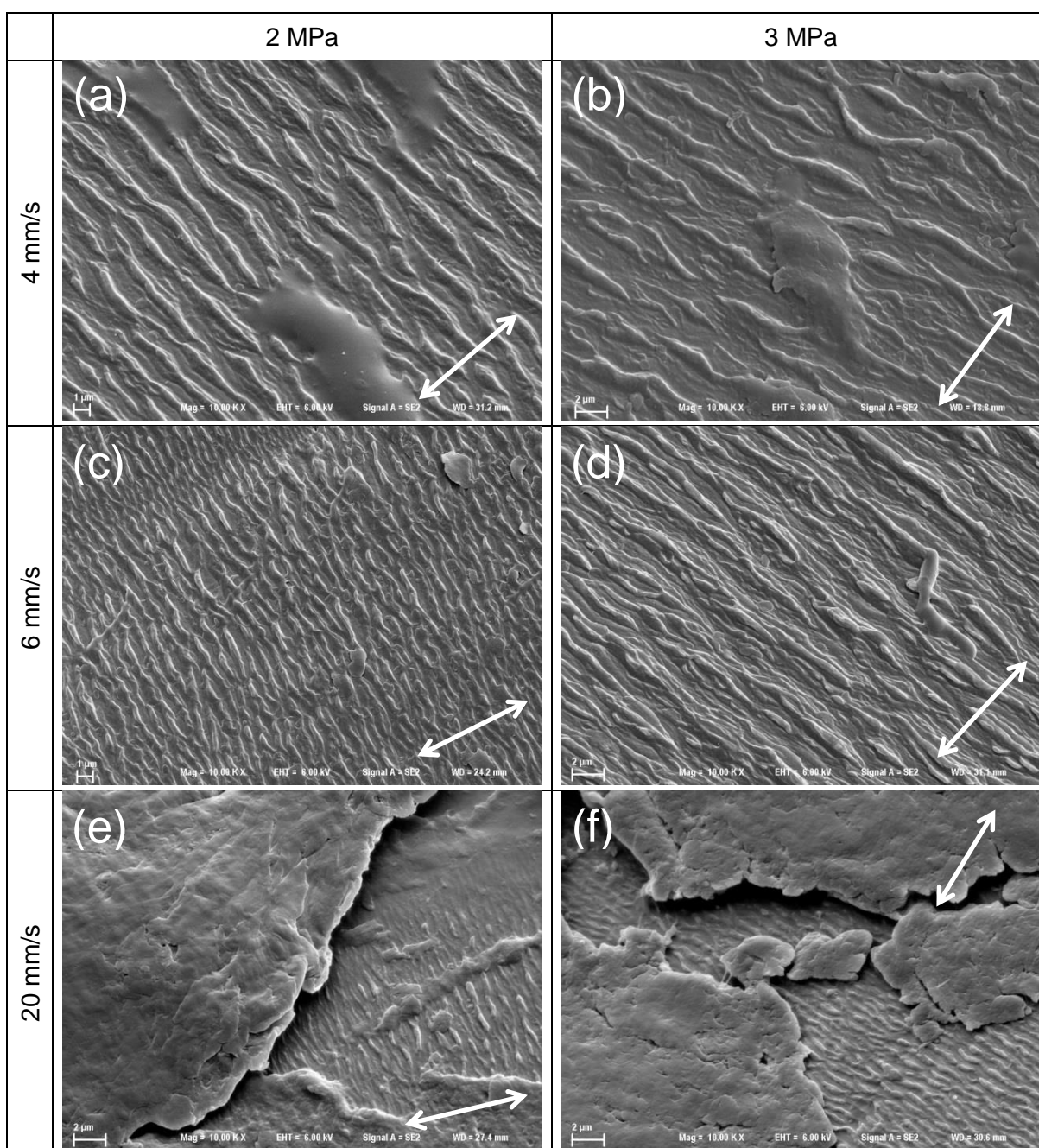


Figura 4.75 – Superfícies das amostras de PU da Matriz 01 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

Ainda que o COF e a frequência das bandas de Schallamach variem com a pressão de contato e com a velocidade, não foi possível correlacionar estes dois parâmetros. A existência de fragmentos de desgaste aderidos, como mostrados na Fig. 4.76, pode ser a principal causa deste efeito, uma vez que, provocam alterações no contato e consequentemente no COF.

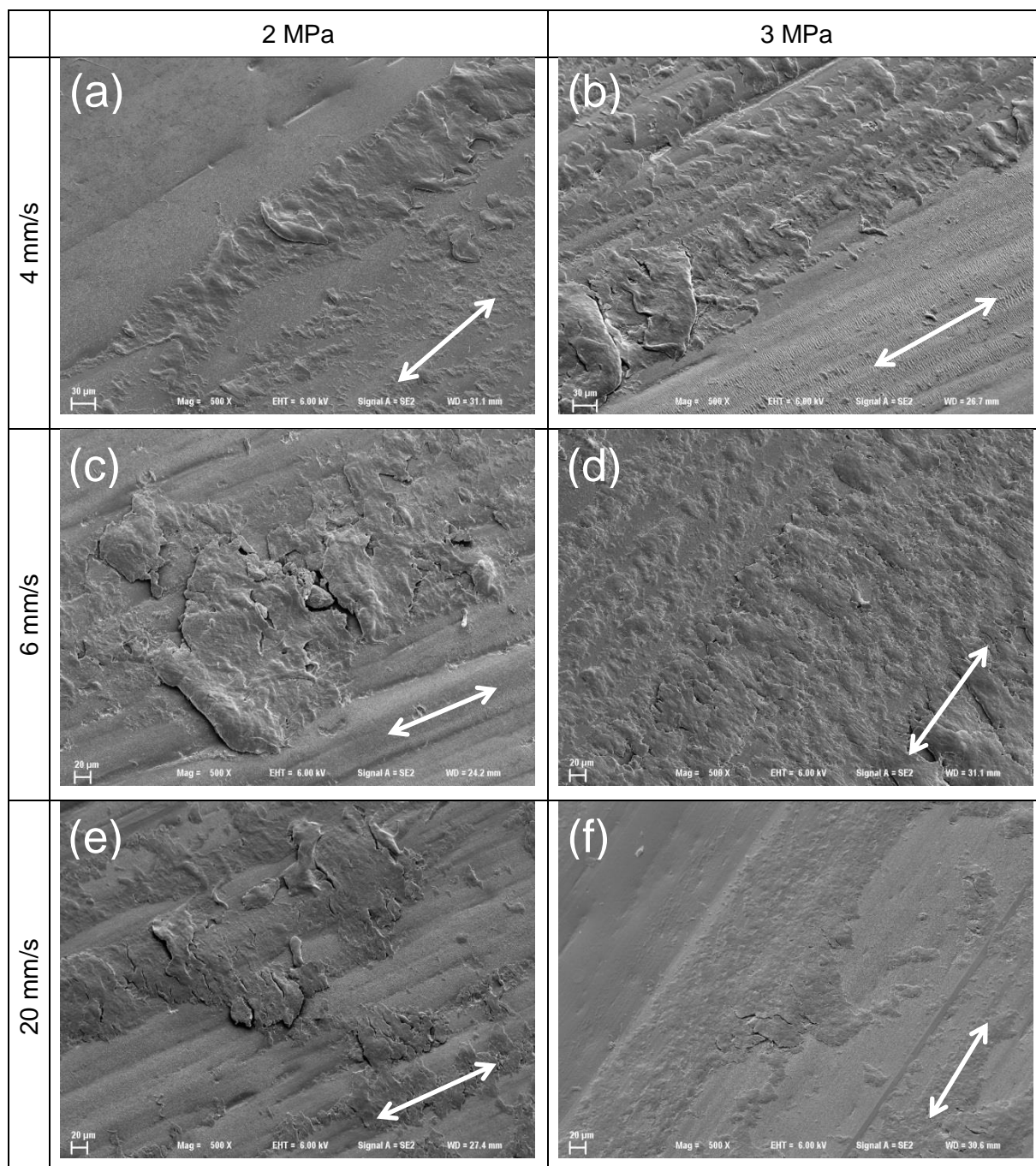


Figura 4.76 – Superfícies das amostras de PU da Matriz 01 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

Os mecanismos de desgaste observados nestas condições foram mais semelhantes ao que ocorreu nas amostras de *liner* do ensaio com afastamento (E17) do que do ensaio sem afastamento (E16). Ainda assim, nenhuma das amostras do ensaio E17 apresentou esta quantidade de fragmentos de desgaste na superfície. Este comportamento pode ser atribuído ao fato que os ensaios em escala reduzida são na horizontal enquanto os em

escala real são na vertical. Além disso, o ensaio E17 tinha a abertura periódica do contato, o que facilitava a ejeção dos fragmentos.

As curvas obtidas para o primeiro aquecimento no DSC destas amostras são mostradas na Fig. 4.77. Assim como nos ensaios em escala real, as amostras apresentam apenas o pico de fusão nesta etapa, indicando que a cristalinidade não foi alterada pelo ensaio.

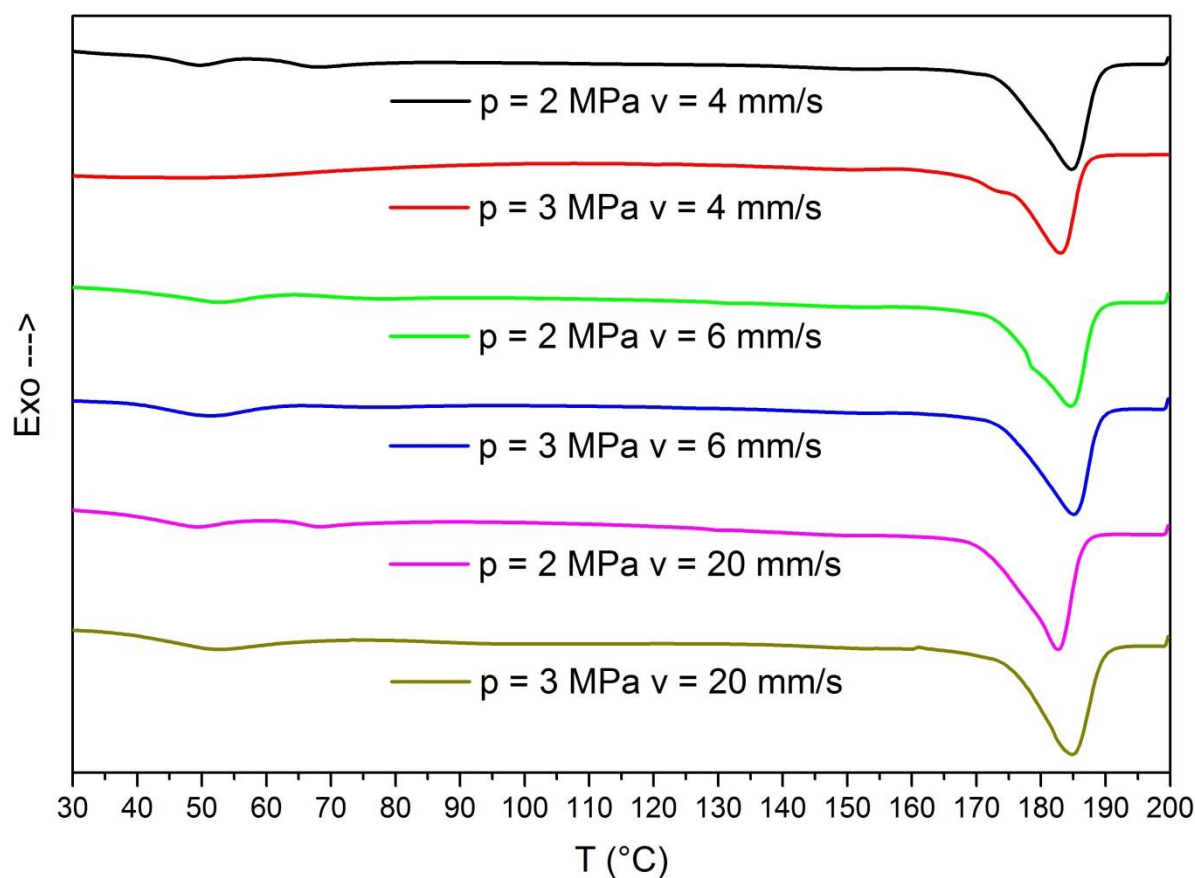


Figura 4.77 – Curvas de DSC para o 1º aquecimento da PA na Matriz 01.

As demais propriedades obtidas neste ensaio são apresentadas na Tab. 4.10. Embora seja pequena a diferença, as T_g destas amostras são maiores do que as encontradas nas amostras utilizadas em escala real. Além desta variação, a cristalinidade no primeiro aquecimento se mostrou menor nestas amostras quando comparadas às utilizadas em escala real. Este fato pode ser associado a uma condição prévia ou à temperatura do contato nos ensaios em escala real, mesmo no que havia ciclos de afastamento. As demais propriedades obtidas não apresentaram variação significativa quando comparadas com as amostras dos ensaios em escala real.

Tabela 4.10 – Propriedades térmicas das amostras oriundas da Matriz 01, obtidas através do DSC.

Amostra		1° Aquecimento			Resfriamento		2° Aquecimento	
v (mm/s)	p (MPa)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)
4	2	47,14	184,67	-29,53	134,67	23,98	184,00	-28,80
4	3	55,89	183,00	-28,32	134,67	24,20	183,00	-28,62
6	2	51,32	184,67	-30,24	137,33	25,17	184,33	-29,16
6	3	47,80	185,00	-30,76	138,67	24,19	184,67	-29,01
20	2	49,63	182,67	-31,31	134,67	25,47	181,33	-29,35
20	3	53,65	185,00	-31,31	133,33	25,22	184,33	-29,11

Nos ensaios de DRX das amostras, mostrado na Fig. 4.78, apesar de não se constatar deslocamento significativo dos picos, nota-se que em todos eles o pico com menor ângulo sempre é maior que o outro pico. Este comportamento é distinto do que foi observado para as amostras dos ensaios em escala real, onde a intensidade dos dois picos por vezes se equivalia. Considerando que este comportamento tem motivação térmica, pressupõe-se que a temperatura neste contato não tenha atingido os patamares que ocorriam nos ensaios em escala real. O resultado obtido através de espectroscopia Raman das amostras foi ao encontro desta afirmação, conforme mostra a Fig. 4.79. Isto porque todos os picos principais foram mantidos inalterados e os espectros apresentaram comportamentos similares.

Tendo em vista que a comparação dos resultados obtidos na Matriz 01 e na referência (E16), duas considerações devem ser feitas. A primeira delas é que os ensaios submersos que eram previstos foram preteridos. Esta opção foi feita com base no baixo aporte térmico fornecido que seria ainda mais prejudicado se houvesse água retirando calor do contato. A segunda consideração diz respeito à velocidade de ensaio. Embora o plano inicial tivesse apenas as velocidades de 4 e 6 mm/s, que segundo consta são as velocidades que ocorre nas plataformas, adicionou-se a velocidade de 20 mm/s.

O calor dissipado no contato é associado normalmente, na literatura, com o produto $p \cdot v$. Sendo assim, o aumento na temperatura do contato poderia ser gerado pelo aumento da velocidade ou da pressão. Contudo, o aumento da pressão de contato poderia alterar a Tg da PA, colocando assim mais um fator de variação na análise destes resultados (BRISCOE; SINHA, 2009). Além disso, o aumento da velocidade traz como ganho um menor tempo de ensaio, o que reduz os custos dos ensaios.

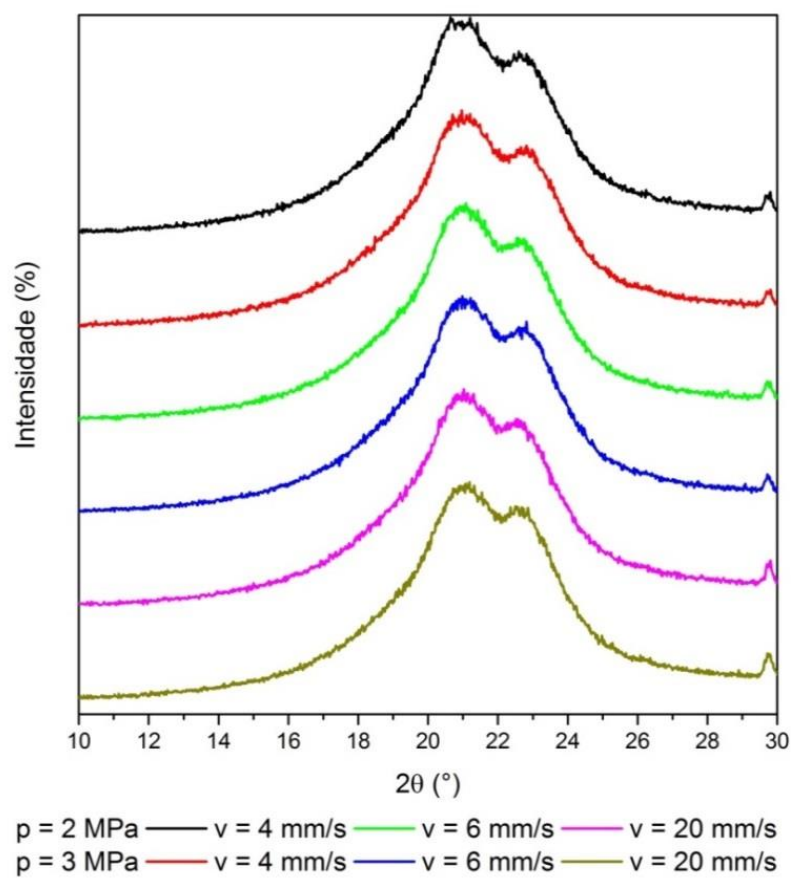


Figura 4.78 – Curvas de DRX das amostras de PA da Matriz 01.

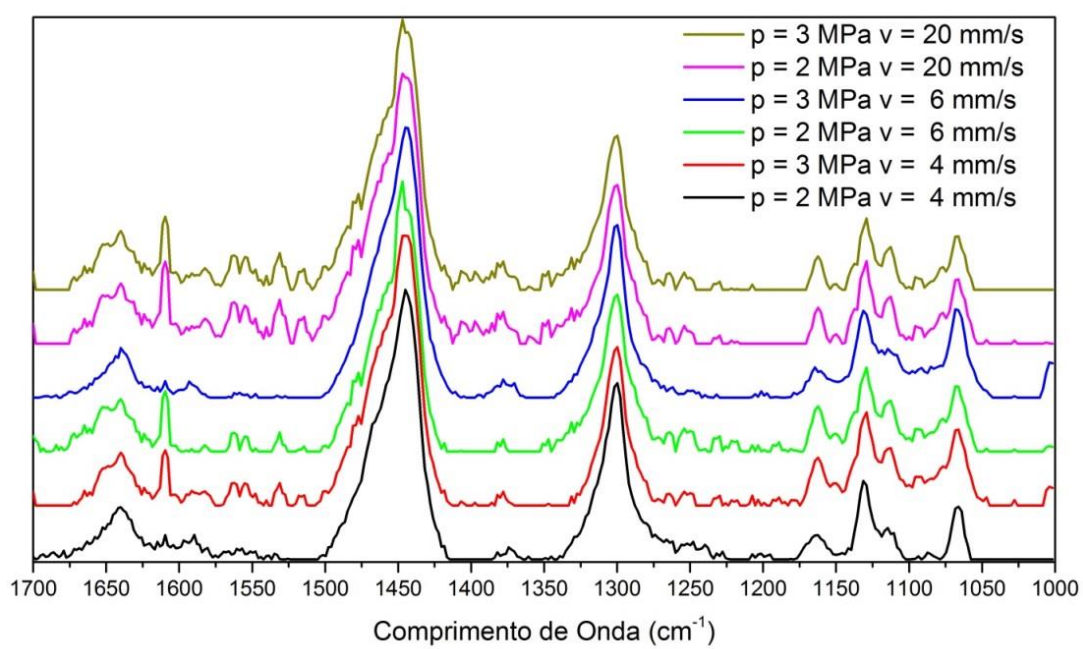


Figura 4.79 – Espectroscopia Raman das amostras de PA, Matriz 01.

A comparação entre os resultados obtidos pode ser observada na Tab. 4.11. Os resultados apresentados nesta Matriz não foram similares aos obtidos em escala real sem afastamento e por esta razão optou-se por utilizar outras Matrizes em escala reduzida, visando atingir principalmente as temperaturas observadas no ensaio sem afastamento. Embora haja similaridades entre a Matriz 01 e o ensaio E17, vale salientar que a condição prática é o ensaio E16. Contudo, esta comparação pode vir a ser útil em caso de mudança nos *liners* utilizados.

Tabela 4.11 – Comparação entre os resultados médios observados nos ensaios em escala real e em escala reduzida da Matriz 01.

	Ensaio E16	Ensaio E17	Matriz 01
COF	0,340	0,301	>0,500
Mecanismos de desgaste PU	Fadiga superficial, abrasão e amolecimento	Schallamach e abrasão	Schallamach e fragmentos
DSC	Aumento da Tm	Redução da Tm	Sem mudanças
DRX	Aumento de intensidade do segundo pico	Picos com intensidade similar	Picos com intensidade similar
Raman	Aparecimento de novos picos	Espectro semelhante ao da amostra referência	Espectro semelhante ao da amostra de referência

4.3.2. Geometria de contato plano contra plano – Matriz 02 (M02).

As curvas médias obtidas para o COF das amostras da Matriz 02 são mostradas na Fig. 4.80. Nota-se que, assim como observado na Matriz 01, a partir dos 500 metros as curvas têm seu comportamento estabilizado, ainda que o COF continue crescendo. A maior variação neste intervalo foi de 0,144. Visando a comparação com os resultados anteriores, ainda foram calculadas as médias nos 500 metros finais do ensaio. A Figura 4.81 apresenta as médias para o COF com seus respectivos desvios padrões (com confiabilidade de 68%). Assim como na Matriz 01, foram observados valores maiores que a unidade para este coeficiente.

A ANOVA desses resultados (Tab. 4.12) indicou que, tanto a pressão, como a velocidade de deslizamento, influenciam o resultado do COF, com intervalo de confiança de 95%. Considerando que foram estudados os mesmos intervalos da Matriz 01, estes resultados estão de acordo com o esperado. Isto porque as únicas alterações, quais sejam, a geometria de contato e a rugosidade das amostras, e esses fatores não estão atrelados ao aumento da temperatura. Com relação à pressão, a distribuição de pressão no contato varia

com a geometria, porém, esta variação não provocou, nesse caso, alterações no regime de deformações do par.

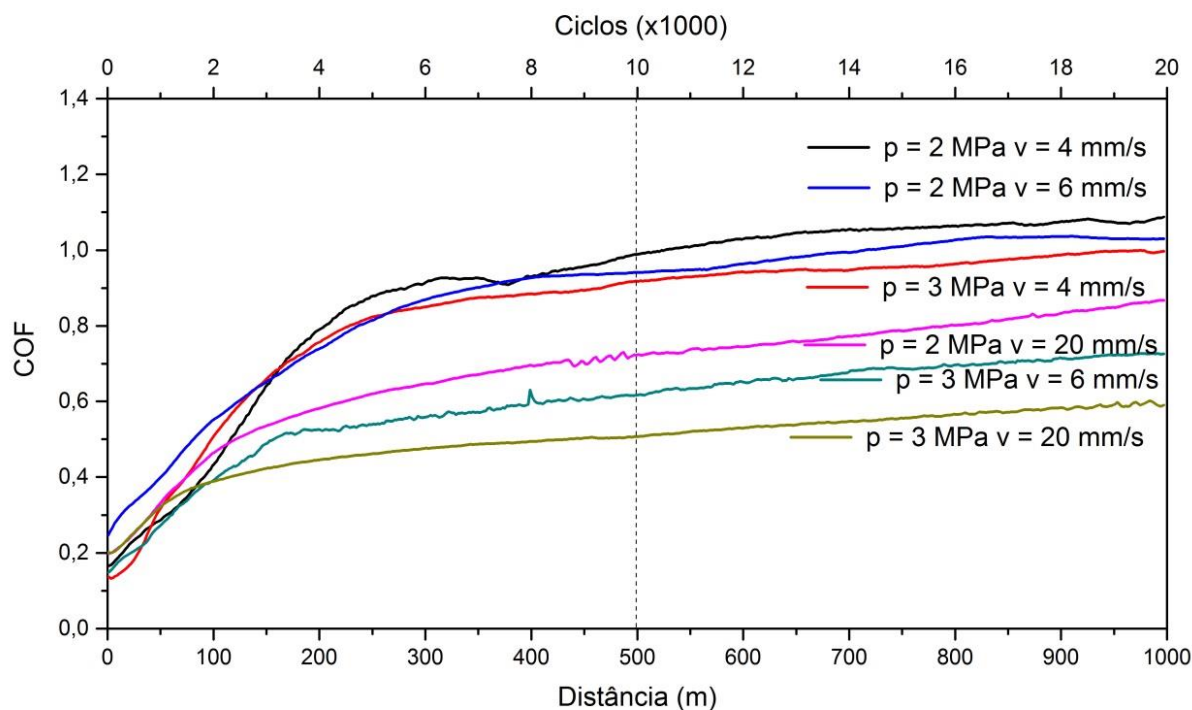


Figura 4.80 – Coeficiente de atrito médios dos ensaios da Matriz 02.

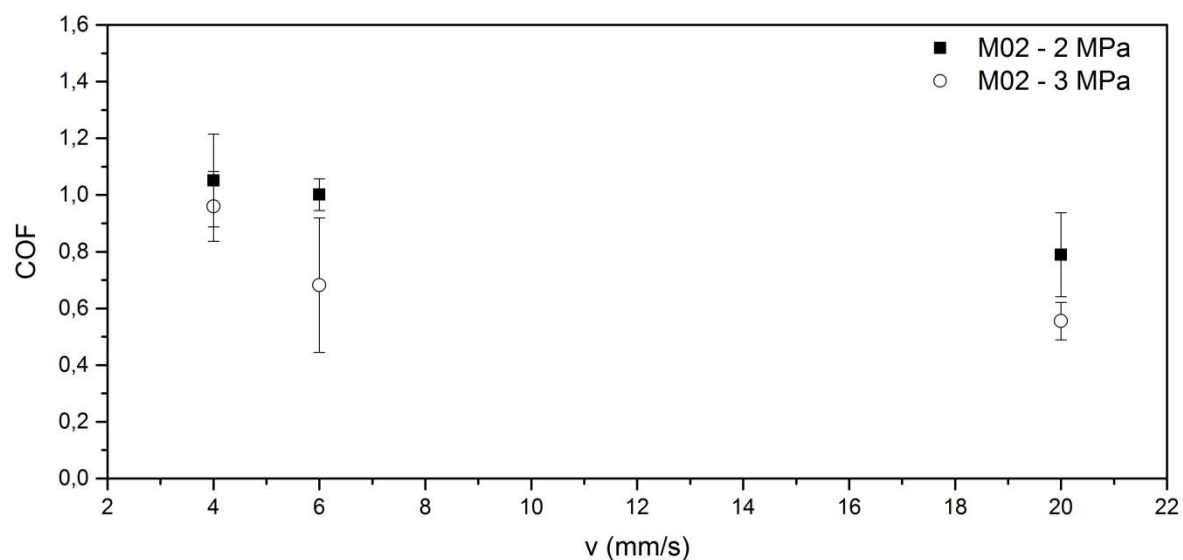


Figura 4.81 – Média dos coeficientes de atrito na Matriz 02, com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%).

Tabela 4.12 – ANOVA dos resultados obtidos na Matriz 02 para o COF.

Fatores	Somatório Quadrático	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p _{est}
p (MPa)	0,20471	1	0,20471	8,3629	0,0118
v (mm/s)	0,28309	1	0,28309	11,5652	0,0043
v (mm/s)*p (MPa)	0,00270	1	0,00270	0,1101	0,7449
Erro	0,34269	14	0,02448		

O objetivo desta Matriz foi verificar a influência da geometria no resultado do COF. Para isso foi feita então uma ANOVA dos resultados obtidos das duas Matrizes que é mostrado na Tab. 4.13 no modelo sem interações. Considerando o intervalo de confiança de 95%, pode-se inferir que a velocidade e a pressão são significativas para o COF, enquanto a geometria não influi neste parâmetro. Isto pode ser atribuído ao grande raio das amostras, o que tornava a distribuição de pressão equivalente ao que ocorre na configuração plano contra plano.

Tabela 4.13 – ANOVA dos resultados obtidos na Matriz 01 e 02 para o COF.

Fatores	Somatório Quadrático	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p _{est}
Geometria	0,0382	1	0,0382	1,609	0,2137
v (mm/s)	0,5535	1	0,5535	23,349	0,0000
p (MPa)	1,3611	1	1,3611	57,412	0,0000
Erro	0,7586	32	0,0237		

A comparação entre os coeficientes de atrito médios obtidos em cada uma das Matrizes pode ser feita na Fig. 4.82. Nota-se que, estatisticamente, não é possível atribuir às diferenças obtidas no COF às geometrias de contato utilizadas.

O deslocamento do pino, no eixo normal, durante os ensaios desta Matriz são mostrados na Tab. 4.14. A ANOVA dos resultados das duas Matrizes mostra que o único fator influente para o deslocamento é a velocidade, concordando com o resultado obtido para o COF. Nota-se também, que o desvio padrão na Matriz 02 foi reduzido significativamente, o que pode ser atribuído à menor variação na rugosidade das amostras, que era de $0,80 \pm 0,07 \mu\text{m}$ antes dos ensaios e $0,56 \pm 0,03 \mu\text{m}$ após, enquanto na Matriz 01 era de $1,02 \pm 0,26 \mu\text{m}$ após os ensaios, todos com incerteza associada com confiabilidade de 95%.

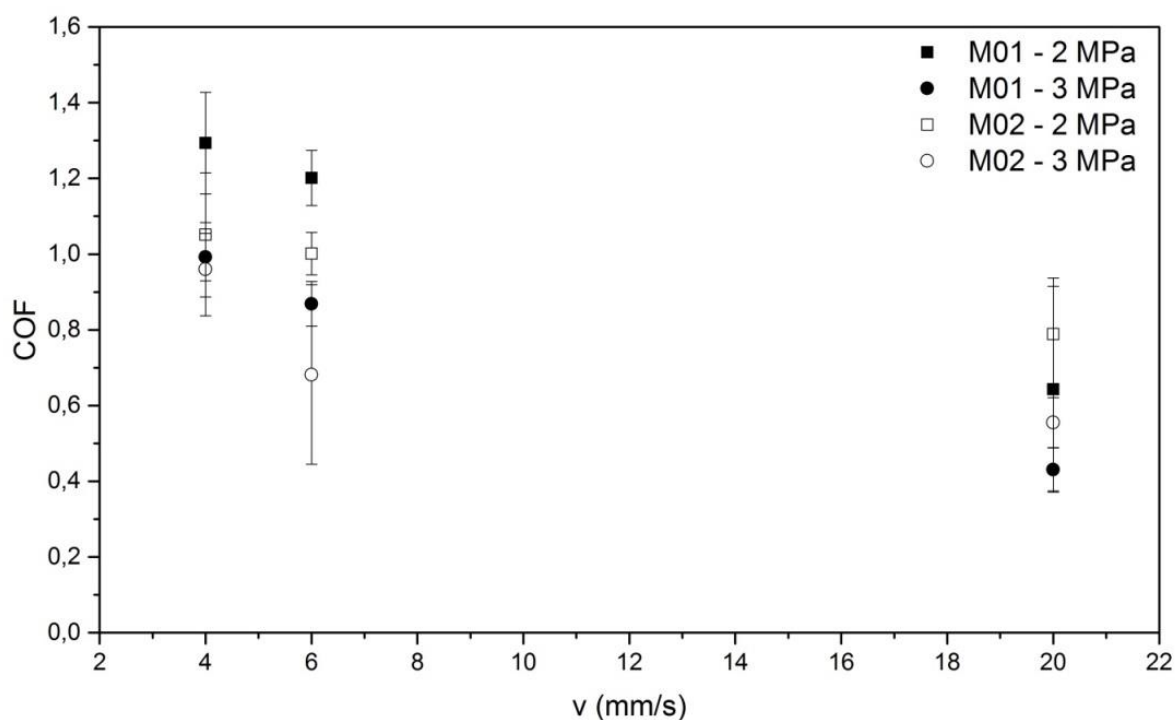


Figura 4.82 – Comparação entre os COF obtidos nas Matrizes 01 e 02, com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%).

Tabela 4.14 – Deslocamento do pino no eixo normal à superfície de teste, Matriz 02, descontada a deformação estática, em mm (confiabilidade de 68%).

Velocidade	Pressão	
	2 MPa	3 MPa
4 mm/s	0,1565 ± 0,0327	0,2577 ± 0,0574
6 mm/s	0,4267 ± 0,2718	0,3202 ± 0,0954
20 mm/s	0,2258 ± 0,0441	0,3365 ± 0,1856

A morfologia das superfícies após o desgaste das amostras de PA é mostrada na Fig. 4.83. Nestas superfícies ainda podem ser observadas marcas oriundas do lixamento, que não estão alinhadas com o sentido do deslizamento. Isso reforça as observações feitas acerca das amostras de PA nos ensaios da Matriz 01. A ausência de sinais de desgaste na PA pode ser atribuída à sua maior dureza quando comparada com a do PU. Ainda assim, a medição posterior da rugosidade destas amostras mostrou uma redução da mesma de $0,80 \pm 0,07 \mu\text{m}$ para $0,56 \pm 0,03 \mu\text{m}$ (confiabilidade de 95%), mostrando que os picos foram abrandados durante o processo de desgaste.

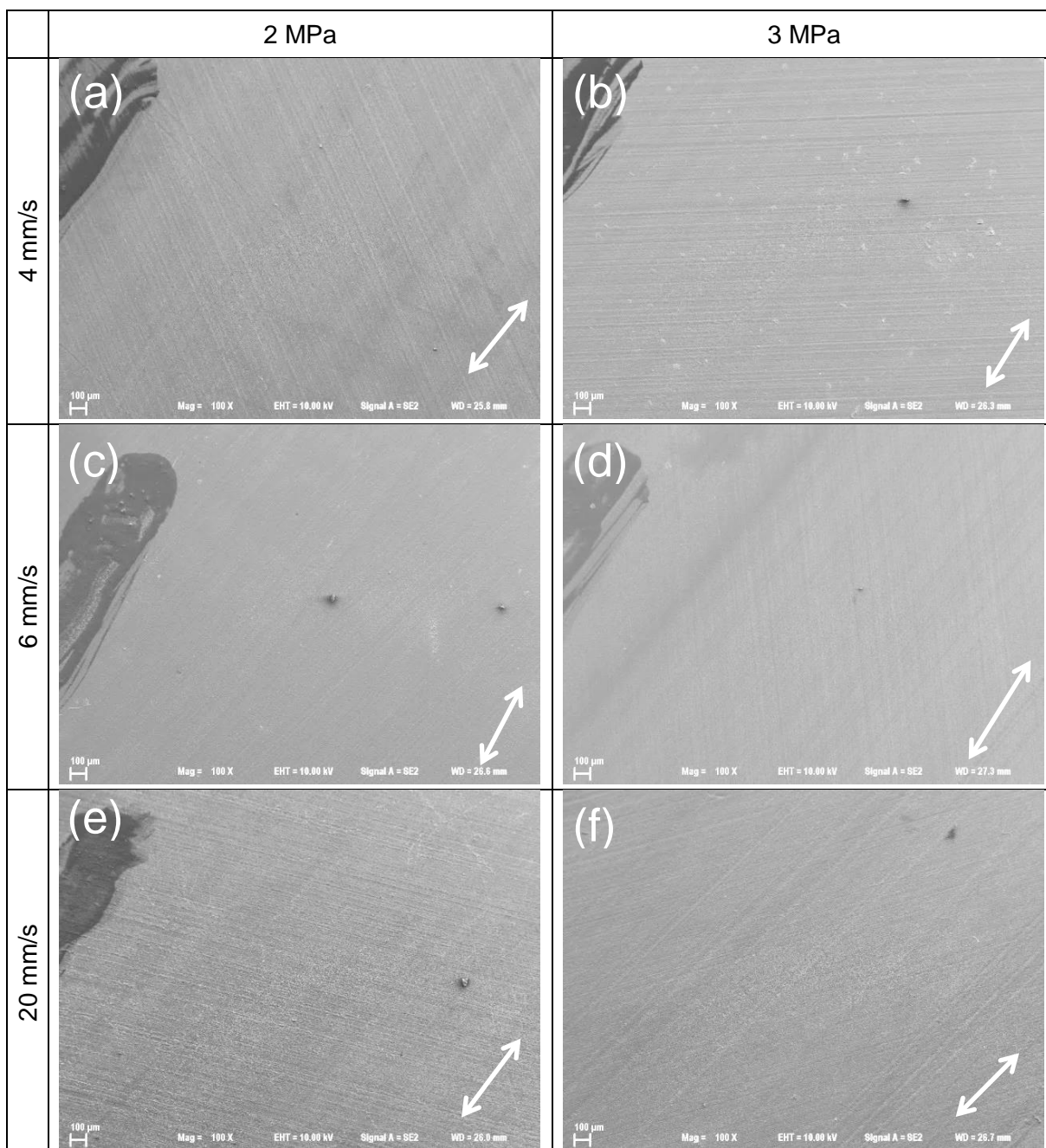


Figura 4.83 – Superfícies das amostras de PA da Matriz 02 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

A Figura 4.84 mostra as superfícies das amostras de PU após os ensaios da Matriz 02. A quantidade de material aderido na superfície destas amostras foi menor quando comparado ao que ocorreu com suas similares da Matriz 01 (comparar com Fig. 4.75). Considerando que tanto o COF como o deslocamento do pino no eixo normal não sofreram alteração da Matriz 01 para a Matriz 02, isto sugere que a adesão dos fragmentos de desgaste na superfície do PU foi facilitada pela rugosidade das amostras. A morfologia

destas amostras se aproxima mais do ocorrido em escala real sem afastamento (E16-E) do o que foi obtido na Matriz 01, o que foi considerado positivo mesmo com a mudança da geometria de contato. Contudo, não foram observados nas amostras sinais de fusão/amolecimento ou formação de película que foram vistas no ensaio em escala real sem afastamento.

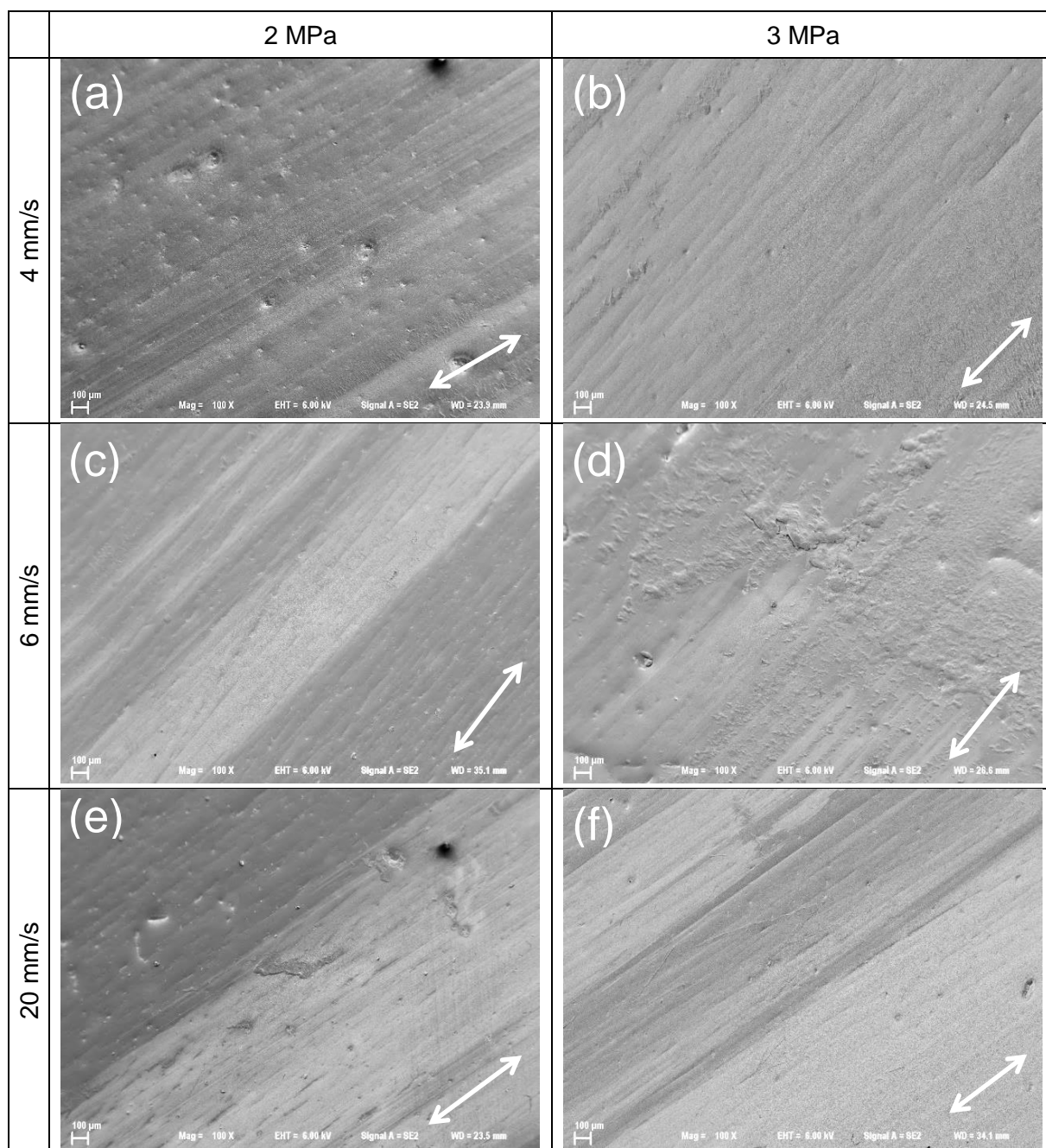


Figura 4.84 – Vista geral das amostras de PU da Matriz 02 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

As bandas de Schallamach também foram observadas nestas amostras em maiores aumentos, como apresentado na Fig. 4.85. Assim como na Matriz 01, não foi possível estabelecer uma relação direta do COF com a frequência destas bandas. Contudo, as amostra **b** (2 MPa e 6 mm/s) e **c** (3 MPa e 4 mm/s), que possuem o mesmo produto $p \cdot v$, tiveram as superfícies mais semelhantes dentre as 6 apresentadas nesta Matriz. Ainda assim, ao comparar as amostras com 2 MPa de pressão, observa-se um aumento no tamanho destas bandas seguido de uma redução, sendo que para a pressão de 3 MPa o efeito inverso é observado.

Assim como observado na Matriz 01, as curvas de DSC do primeiro aquecimento da Matriz 02 não apresentaram variação significativa devido ao ensaio. Estas curvas podem ser vistas na Fig. 4.86.

As demais propriedades térmicas obtidas estão apresentadas na Tab. 4.15. Comparando a T_g das amostras utilizadas nesta Matriz com a da Matriz anterior, nota-se que não houve variação desta propriedade, mesmo com a remoção da camada mais externa e envelhecida durante o processo de lixamento das amostras. Contudo, a entalpia de fusão sofreu um pequeno decréscimo, o que indica que a camada mais externa pode ter a cristalização facilitada pela redução da massa molar do polímero oriunda do envelhecimento. Vale salientar que, em ambos os casos, a amostra para o ensaio de DSC deve ser removida da superfície, e inevitavelmente, leva uma parcela da subsuperfície consigo.

A remoção da camada envelhecida também pode ter contribuído para a redução no pico de fusão destas amostras, quando comparadas com as da Matriz anterior, uma vez que isso vai ao encontro do que foi observado por Bispo (2008). Contudo, em condições menos severas de envelhecimento, Maciel (2005) não obteve resultados semelhantes, o que indica que o grau de envelhecimento influenciou nos resultados obtidos.

Tanto o Raman (Fig. 4.87), quanto o DRX das amostras (Fig. 4.88), não apresentaram variações significativas em relação ao que foi observado na Matriz 01, indicando que os efeitos térmicos existentes nos ensaios permaneceram inalterados.

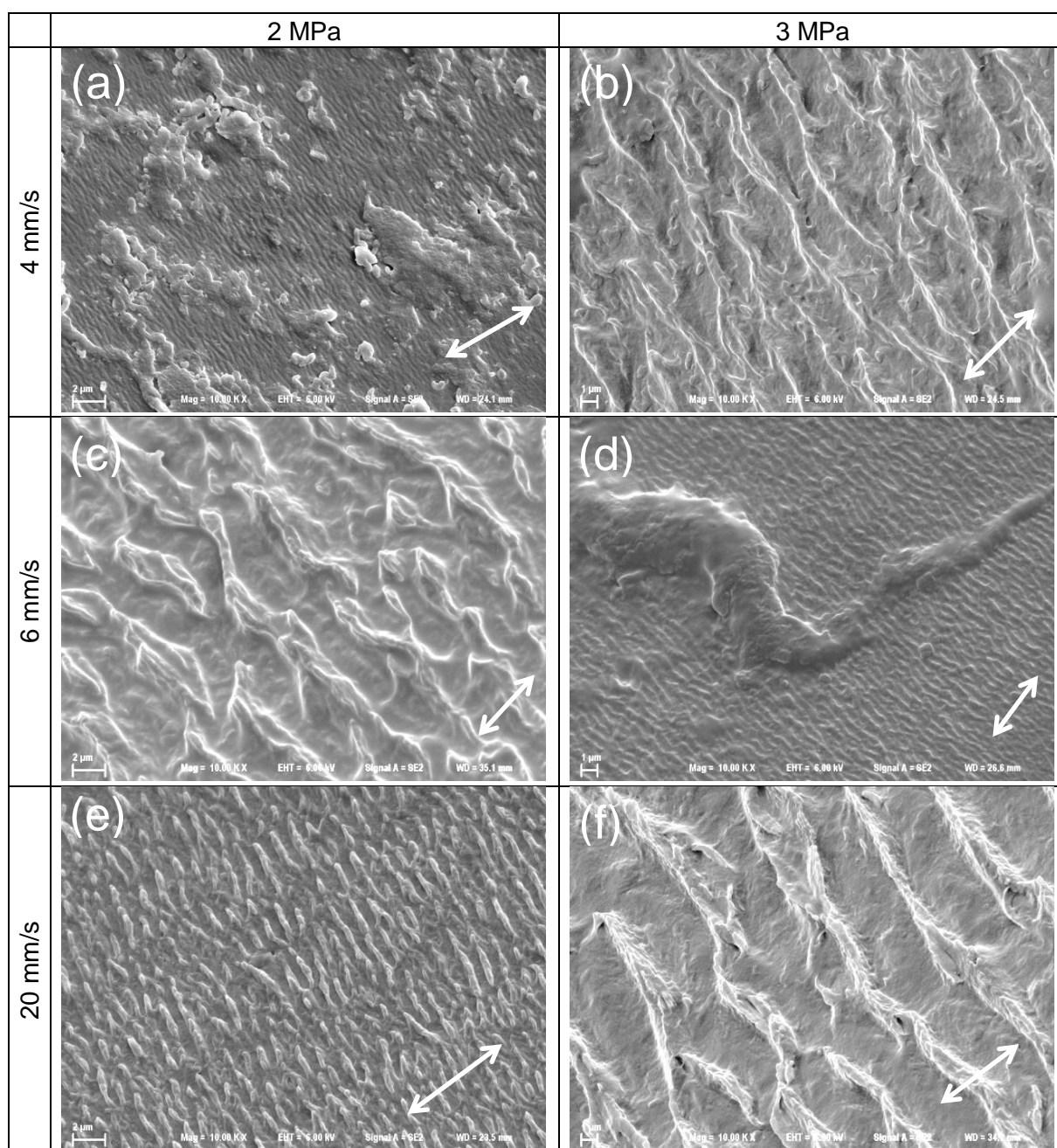


Figura 4.85 – Detalhe das amostras de PU da Matriz 02 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

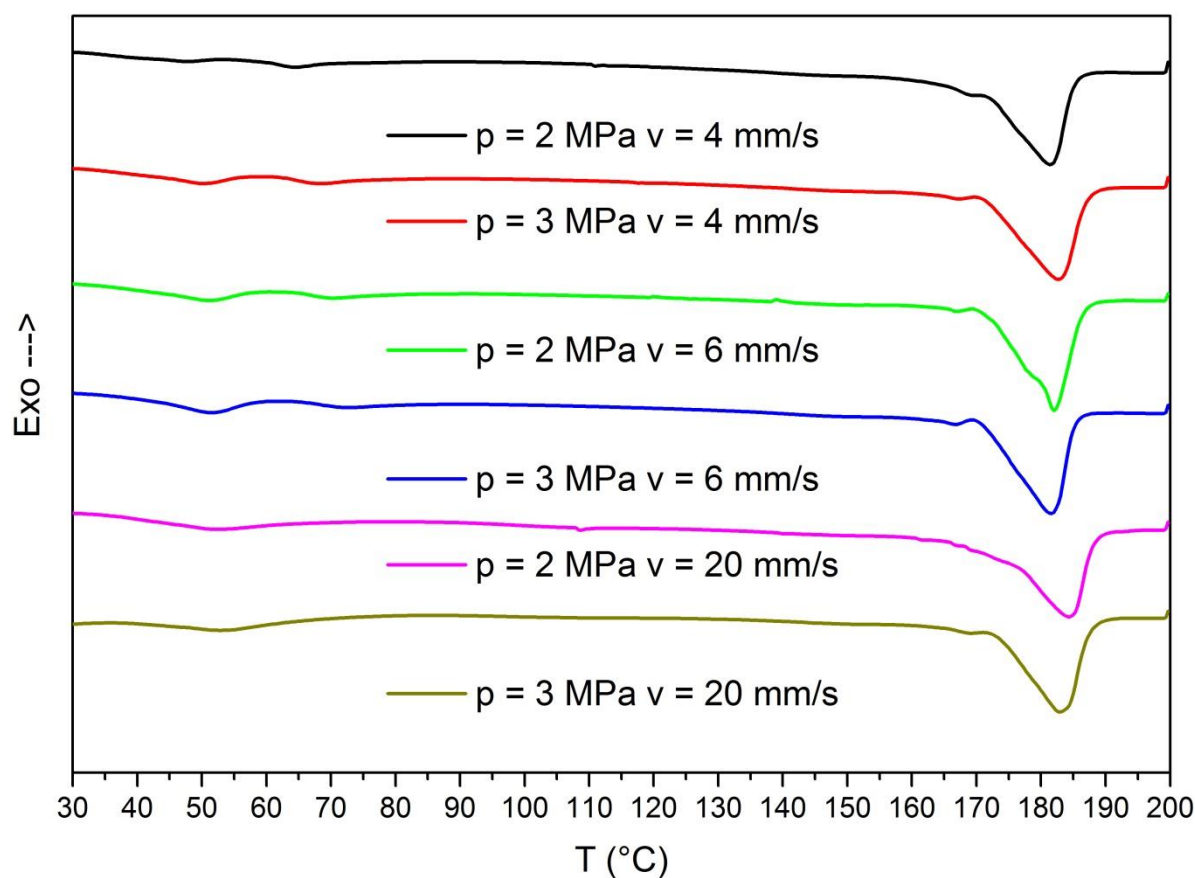


Figura 4.86 – Curvas de DSC para o 1º aquecimento da PA na Matriz 02.

Tabela 4.15 – Propriedades térmicas das amostras oriundas da Matriz 02 obtidas através do DSC.

Amostra		1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento	
v (mm/s)	p (Mpa)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔHf (J/g)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHf (J/g)
4	2	48,10	181,33	-29,61	127,33	23,65	180,67	-28,63
4	3	48,69	182,67	-28,60	132,00	24,40	182,00	-28,89
6	2	49,26	182,00	-29,56	128,67	24,60	181,33	-28,64
6	3	48,07	181,67	-27,56	132,67	24,28	181,33	-28,27
20	2	49,90	184,33	-29,35	132,67	23,94	183,33	-29,05
20	3	49,51	183,00	-28,86	131,33	23,46	182,33	-28,68

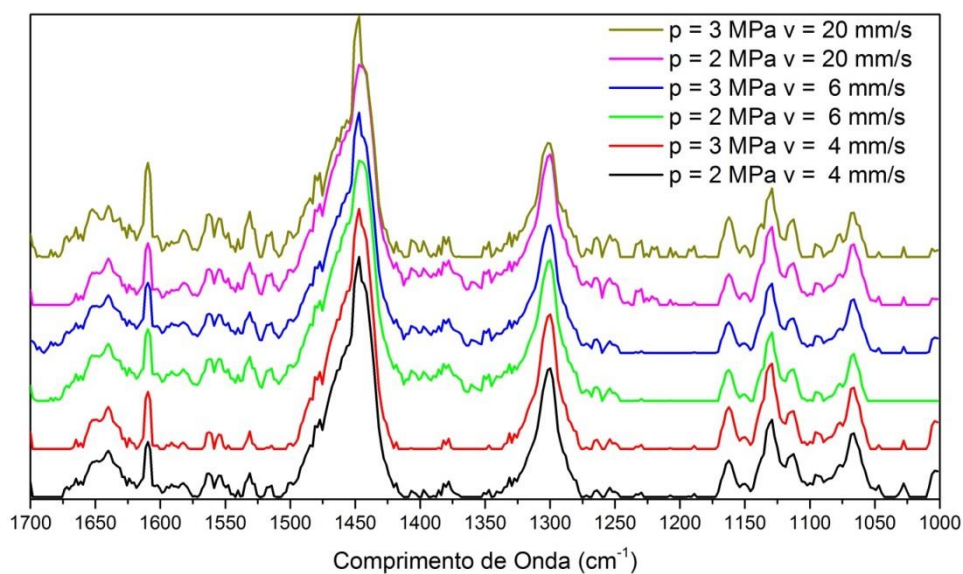


Figura 4.87 – Espectroscopia Raman das amostras de PA para a Matriz 02.

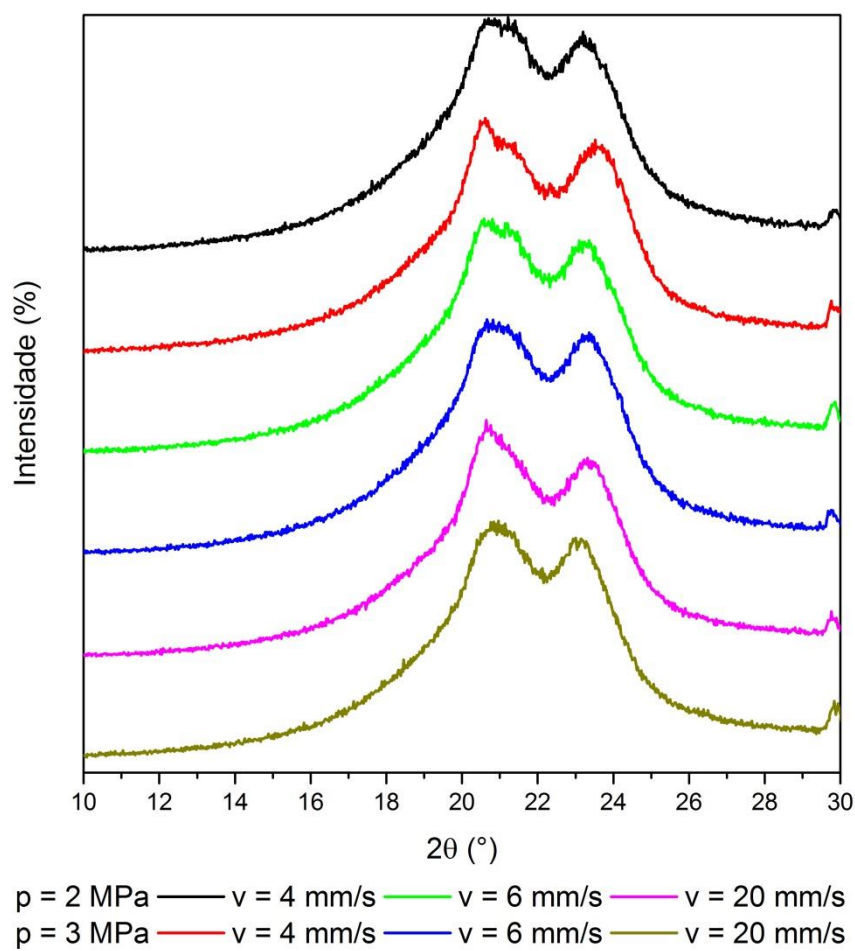


Figura 4.88 – Curvas de DRX das amostras de PA para a Matriz 02.

Destes resultados conclui-se que nenhuma das Matrizes apresentadas até o momento produziu resultados semelhantes, do ponto de vista térmico, aos obtidos em escala real sem afastamento (E16), aproximando-se mais dos resultados com ciclos de afastamento (E17).

Além disso, a similaridade dos resultados obtidos nas Matrizes de escala reduzida mostra que a variação da geometria não influenciou os resultados devidos aos grandes raios envolvidos.

A seguir, apresentam-se os resultados dos ensaios em escala reduzida com a geometria plano contra plano, porém com uma amplitude de oscilação reduzida.

4.3.3. Redução da Amplitude – Matriz 03 (M03).

Tendo em vista que os efeitos obtidos no ensaio em escala real sem afastamento não foram obtidos nas matrizes anteriores, optou-se por uma redução na amplitude de deslizamento, visando concentrar o calor dissipado pelo atrito em uma menor área, visando o aumento da temperatura nesta região.

As curvas médias para o coeficiente de atrito desta Matriz são mostradas na Fig. 4.89. Assim como nos demais ensaios, apenas os últimos 500 metros foram utilizados para cálculos das médias. As médias obtidas para estes ensaios são mostrados na Fig. 4.90 com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%). Observa-se que nestas amostras não houve valores maiores que 1,0. Nota-se também que a variação entre os valores máximos e mínimos foi menor do que a observada na Matriz 02. Assim como nas outras Matrizes, a velocidade de deslizamento e a pressão de contato influenciaram para o resultado do coeficiente de atrito, como indicado pela Tab. 4.16, enquanto a combinação destes parâmetros não foi significativa.

O resultado da análise de variância do COF entre as Matrizes 02 e 03 é mostrada na Tab. 4.17. Nota-se que o fator amplitude (s_f) influencia o COF, considerando o intervalo de confiança de 95%. As interações entre fatores não foram consideradas significativas neste intervalo e por isso não são mostradas. Vale salientar que não serão feitas comparações entre esta Matriz 01, uma vez que foram variados dois parâmetros: geometria e amplitude.

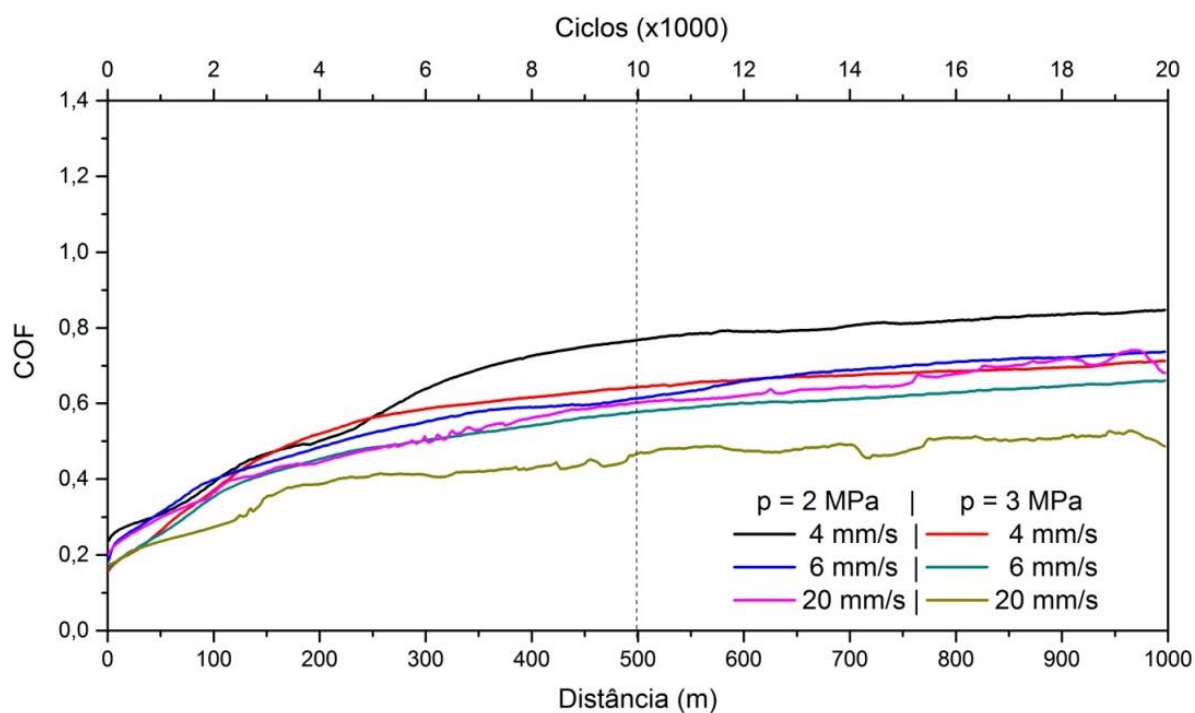


Figura 4.89 – Coeficiente de atrito médios dos ensaios da Matriz 03.

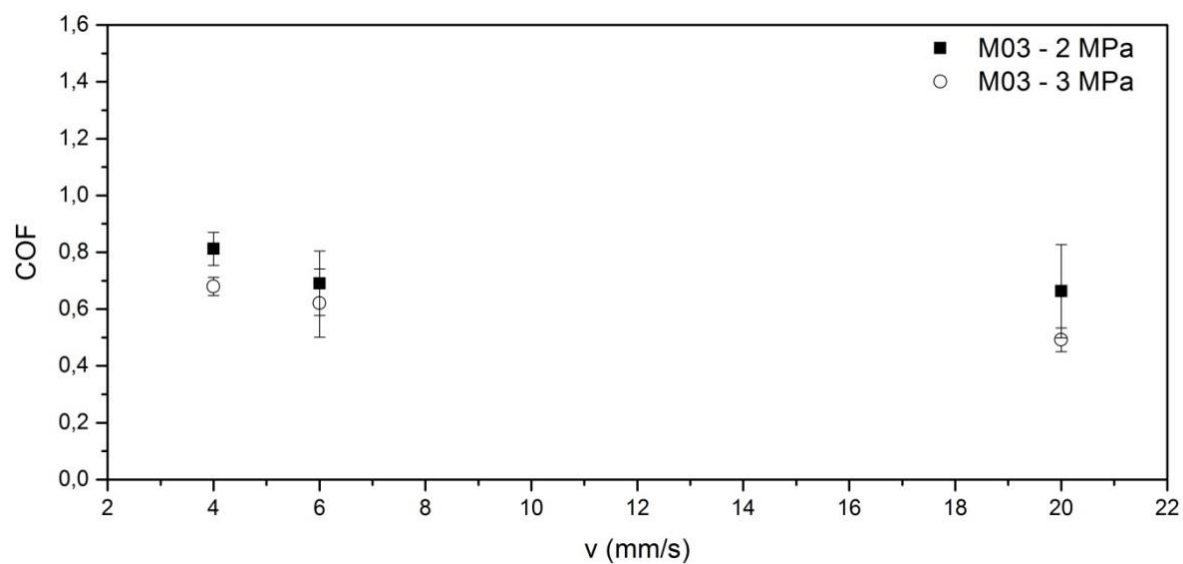


Figura 4.90 – Média dos coeficientes de atrito na Matriz 03 com os respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%).

Tabela 4.16– ANOVA dos resultados obtidos na Matriz 03 para o COF.

Fatores	Somatório Quadrático	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p _{est}
p (MPa)	0,0735	1	0,0735	7,3233	0,0170
v (mm/s)	0,0693	1	0,0693	6,9053	0,0199
v (mm/s)*p (MPa)	0,0041	1	0,0041	0,4097	0,5325
Erro	0,1404	14	0,0100		

Tabela 4.17 – ANOVA dos resultados obtidos nas Matrizes 02 e 03 para o COF.

Fatores	Somatório Quadrático	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p _{est}
st (mm)	0,2920	1	0,2920	17,1589	0,0002
v (mm/s)	0,2584	1	0,2584	15,1867	0,0005
p (MPa)	0,3162	1	0,3162	18,5841	0,0001
Erro	0,5445	32	0,0170		

Considerando os modelos para extrapolação de ensaios tribológicos apresentados na revisão da literatura, observa-se que a maioria deles não leva em consideração o parâmetro amplitude na transposição de escala. Contudo, a amplitude de deslizamento indica a área na qual o calor dissipado pelo atrito será distribuído, sendo que neste caso, a área era 69% menor em relação à área dos ensaios da Matriz 02. Sendo assim, espera-se que haja um maior efeito térmico nesta Matriz do que no anterior. A amplitude de deslizamento ainda é um fator pouco explorado na literatura. Isto porque este parâmetro não tem tanta influência em ensaios realizados em metais e cerâmicas, devido à resistência térmica destes materiais. Ainda assim, este fator influencia materiais poliméricos devido às suas propriedades viscoelásticas. Contudo, o modelo geométrico de Samyn (2007) prevê o aumento da temperatura com a redução da amplitude em um par polímero metal, o que deve ser ainda mais efetivo em se tratando de pares polímero-polímero, devido à condutividade térmica baixa deste tipo de material.

O deslocamento no eixo normal durante estes ensaios é mostrado na Tab. 4.18. Diferentemente das outras Matrizes, nenhum parâmetro foi correlacionável com esta deformação das amostras. Isto pode ser atribuído à recuperação elástica do PU, que, devido à maior frequência, possuía menor tempo para esta recuperação. Vale ressaltar que, com a maior velocidade nas Matrizes anteriores, o tempo de ciclo era de 2,50 segundos, enquanto que para a Matriz 03, o maior tempo era de 1,75 segundos, minimizando assim, a recuperação elástica do material. Outro fator que pode influenciar na resposta viscoelástica

dos materiais é a temperatura no contato, que aumentaria a velocidade de resposta viscoelástica dos materiais, como previsto no modelo de Samyn (2007).

Tabela 4.18 – Deslocamento do pino no eixo normal à superfície de teste, Matriz 03, descontada a deformação estática, em mm (confiabilidade de 68%).

Velocidade	Pressão	
	2 MPa	3 MPa
4 mm/s	0,7532 ± 0,4240	0,4372 ± 0,3752
6 mm/s	0,3650 ± 0,2884	0,1710 ± 0,1471
20 mm/s	0,3595 ± 0,1996	0,6412 ± 0,1857

A morfologia das superfícies desgastadas nas amostras de PA é mostrada na Fig. 4.91. Diferentemente das superfícies da Matriz 02, notam-se nessas amostras evidências de desgaste, sendo mais proeminentes com o aumento da velocidade. Estes sinais de abrasão (sulcos e/ou riscos) estão alinhados com o sentido do deslizamento e são similares aos que foram observados em escala real. A Figura 4.92 apresenta em detalhe as amostras oriundas dos ensaios com velocidade de 20 mm/s, sendo que, aparentemente, houve uma adesão do PU na superfície da PA, uma vez que fenômenos semelhantes já foram observados neste trabalho na Fig. 4.25. Além disso, ressalta-se a presença de material amolecido na Fig. 4.92f, sendo este mais um indicativo de que houve aumento significativo na temperatura de contato.

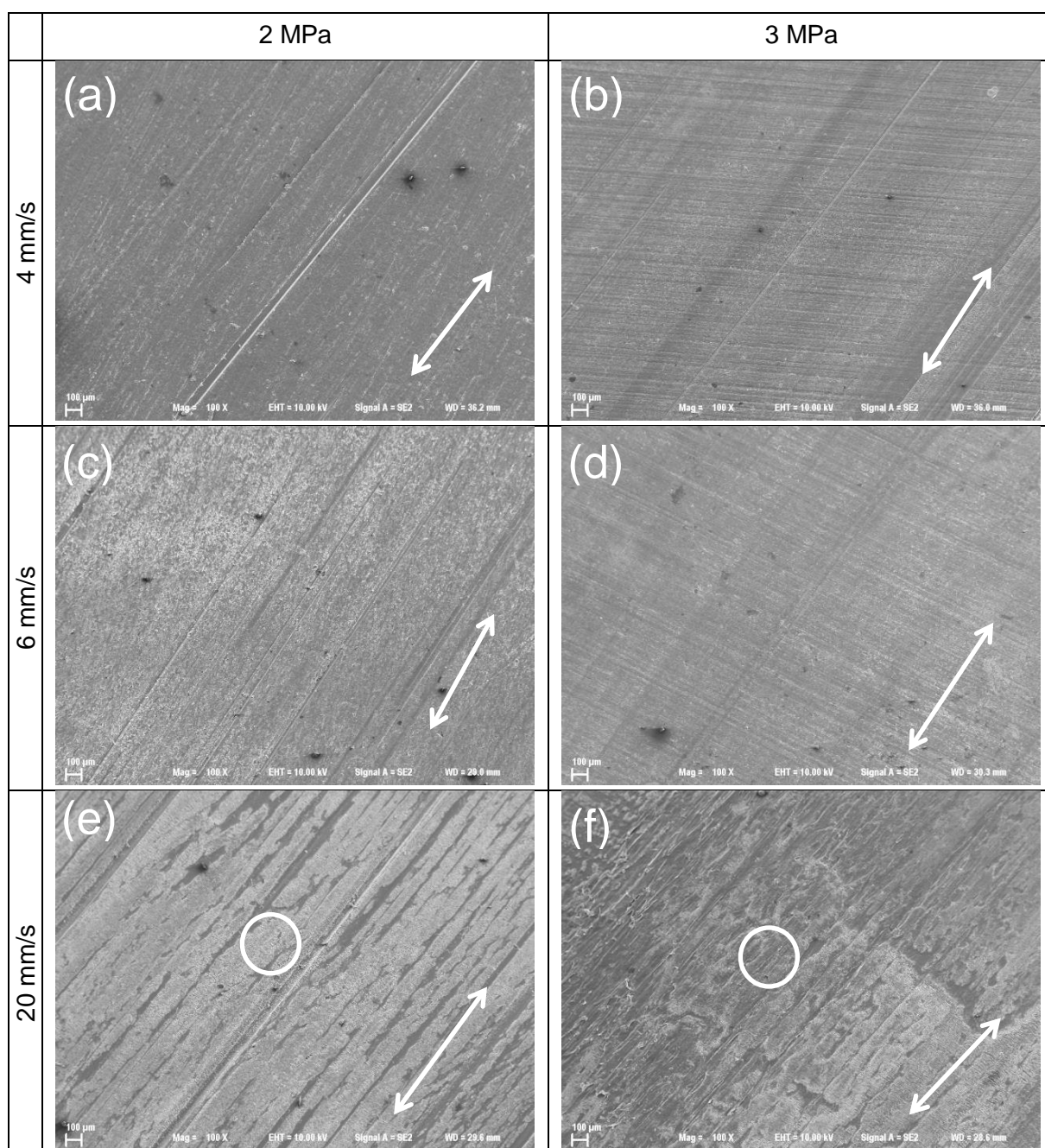


Figura 4.91 – Superfícies das amostras de PA da Matriz 03 com mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

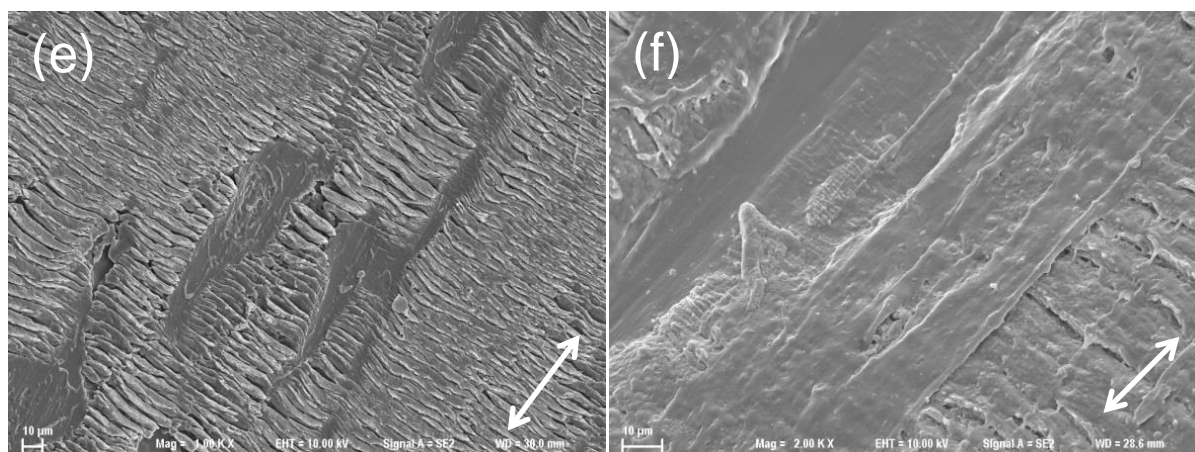


Figura 4.92 – Detalhe das regiões circuladas na Fig. 4.91.

Por sua vez, a rugosidade foi reduzida para $0,58 \pm 0,07 \mu\text{m}$ nas amostras com pressão de 3 MPa e velocidades de 4 e 6 mm/s, assim como na Matriz 02. Contudo, as demais amostras apresentaram um aumento significativo da rugosidade, sendo que os maiores valores foram obtidos nos ensaios com velocidade de 20 mm/s, cuja rugosidade foi de $2,55 \pm 0,58 \mu\text{m}$, indo ao encontro do que foi observado no MEV. Ambas as rugosidades são apresentadas com incerteza expandida com probabilidade de abrangência de 95%.

A morfologia da superfície das amostras de PU na região da borda de deslizamento é mostrada na Fig. 4.93. Verifica-se, já em menores aumentos, que há uma diferença significativa entre as amostras, uma vez que, as amostras com velocidade de 20 mm/s são as únicas que não apresentam vestígios da superfície original como as demais, devido à formação de um tribofilme em sua superfície. Em maiores aumentos, observa-se a presença de material aderido à superfície (Fig. 4.94 (a-d)) e bandas de Schallamach (Fig. 4.94 (e-f)). Esta mudança brusca no comportamento tribológico do material pode ser associada ao aumento da temperatura no contato, resultando em alterações, tanto do coeficiente de atrito, como da perda volumétrica do material (SAMYN *et al.*, 2006).

Comparando as morfologias das Matrizes 02 e 03, constata-se além da diferença no COF, que a amplitude de deslizamento modifica drasticamente o mecanismo de desgaste predominante. Isto é evidenciado comparando a Fig. 4.85(a-d) em que são observadas bandas de Schallamach com a Fig. 4.94 (a-d), onde as bandas não são observáveis. Além disso, as bandas de Schallamach das amostras com velocidade de 20 mm/s da Matriz 03 são maiores que sua equivalente da Matriz 02.

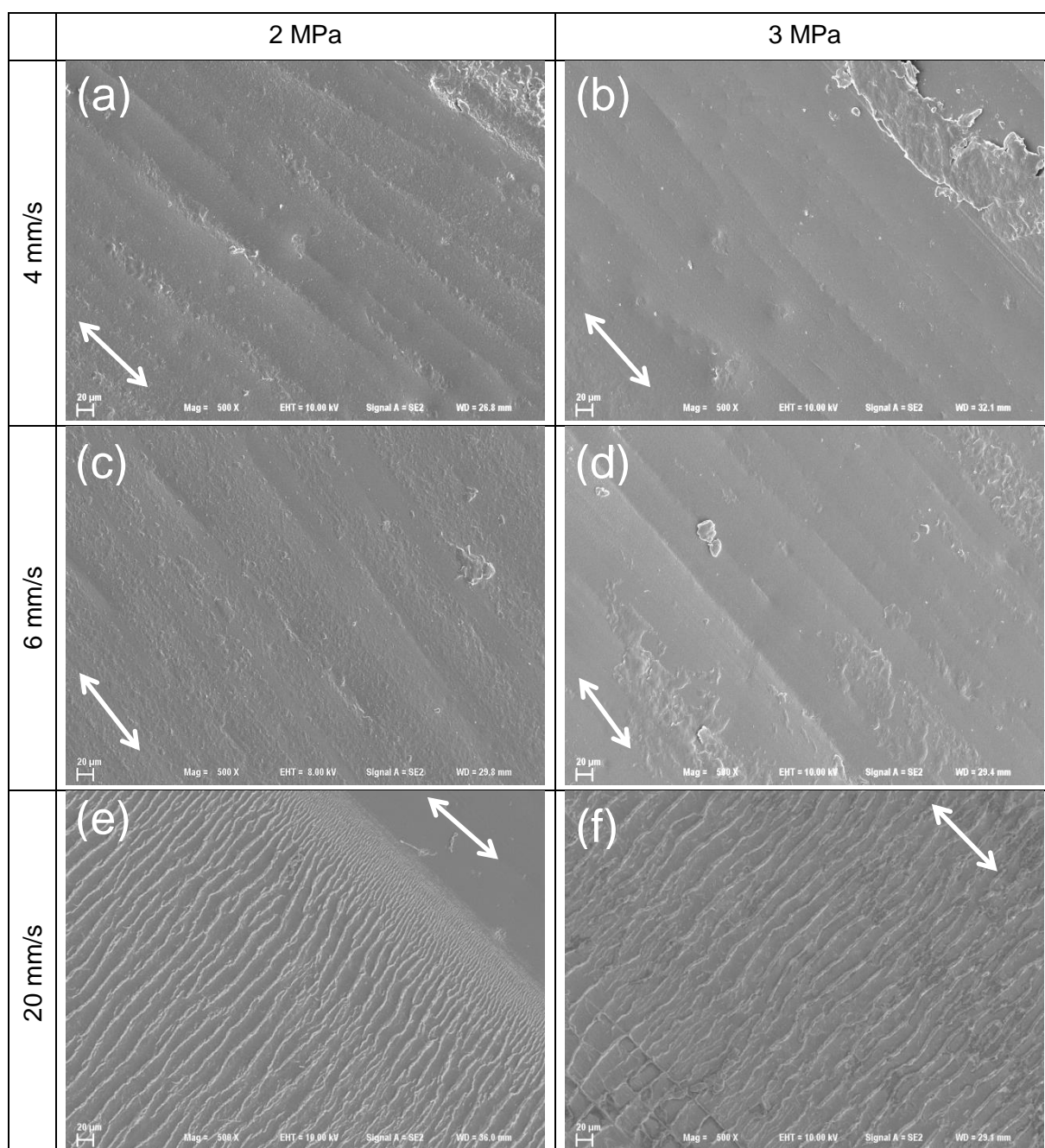


Figura 4.93 – Vista geral das amostras de PU da Matriz 03 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

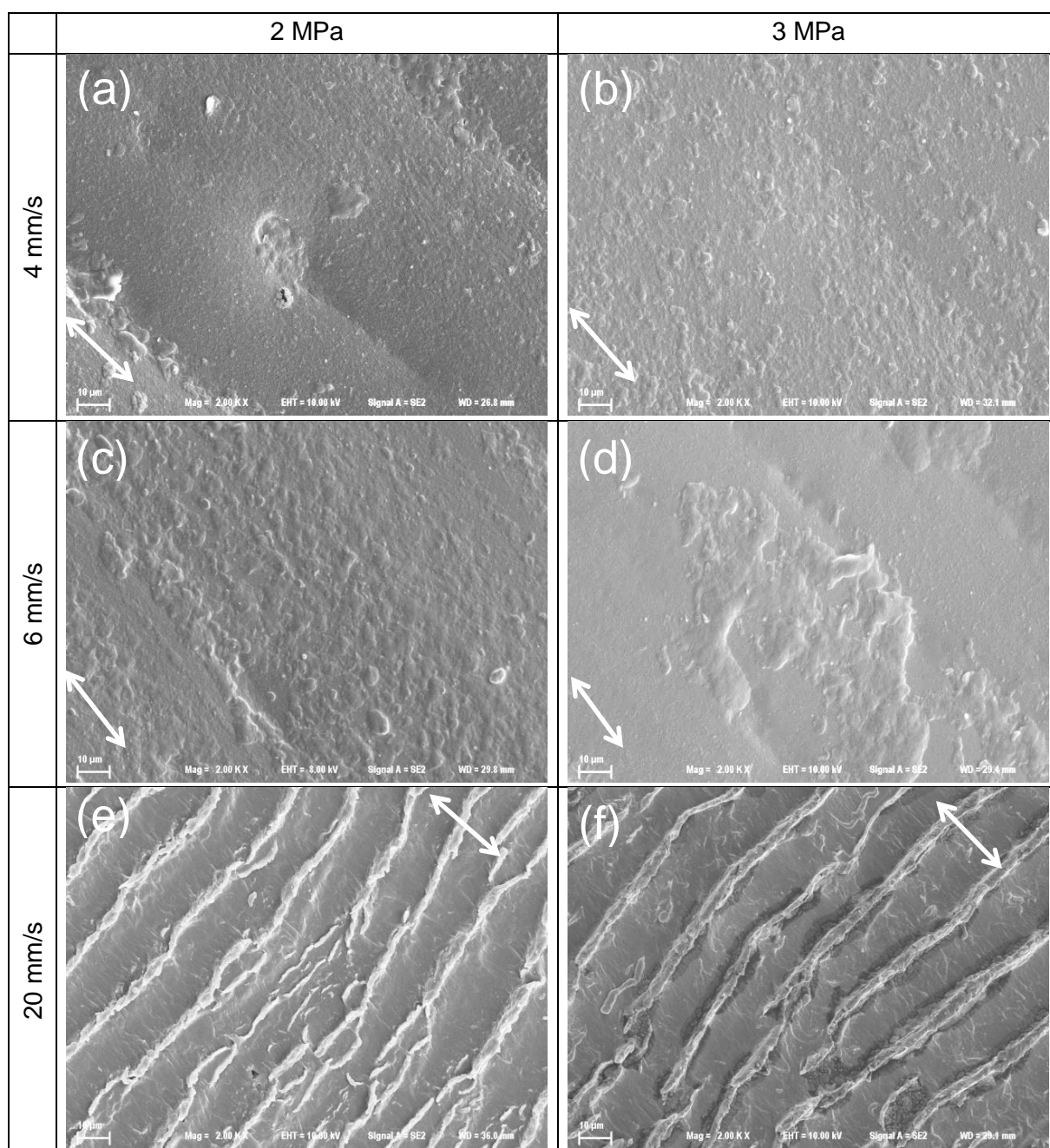


Figura 4.94 – Detalhes das amostras de PU da Matriz 03 com a mesma ampliação. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 4 mm/s; (c) 6 mm/s e (e) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 4 mm/s; (d) 6 mm/s e (f) 20 mm/s.

Os estudos sobre as bandas de Schallamach, na maioria das vezes, visaram o estabelecimento de uma correlação do aparecimento destas bandas com os fatores velocidade e pressão de contato (FUKAHORI *et al.*, 2010). No entanto, como este é um mecanismo de desgaste baseado na fadiga do material, o número de ciclos deveria ser estudado em paralelo, mas, até onde se sabe, não há estudos correlacionando o número de ciclos ou a frequência de ensaio em que ocorrem com estas bandas. Ademais, com o

aumento da temperatura a recuperação viscoelástica pode ser favorecida, dificultando, assim, o aparecimento destas bandas. Neste aspecto, acredita-se que as bandas de Schallamach não foram observadas nas velocidades de 4 e 6 mm/s pois a temperatura do contato, e o tempo entre ciclos, eram o suficiente para recuperação viscoelástica do material. Sendo assim, a recuperação viscoelástica evitava o processo de aparecimento das bandas de Schallamach. Enquanto isso, para a velocidade de 20 mm/s, apesar de a temperatura ser suficientemente alta, não havia tempo suficiente para esta recuperação.

As curvas de DSC destas amostras de PA da Matriz 03 apresentam um deslocamento do pico de fusão para maiores temperaturas, como se observa na Fig. 4.95, indo ao encontro da indicação de que houve uma tendência ao aumento da temperatura de fusão nos ensaios com velocidades de 20 mm/s. Isto fica evidenciado na Tab. 4.19, onde a temperatura de fusão no primeiro aquecimento e a cristalinidade são maiores para estas amostras quando comparadas com as demais. Esta variação está associada com a exposição do material a condições termodinâmicas específicas para que o material possa aumentar sua cristalinidade e tornar-se termicamente mais estável (ZHANG *et al.*, 2001).

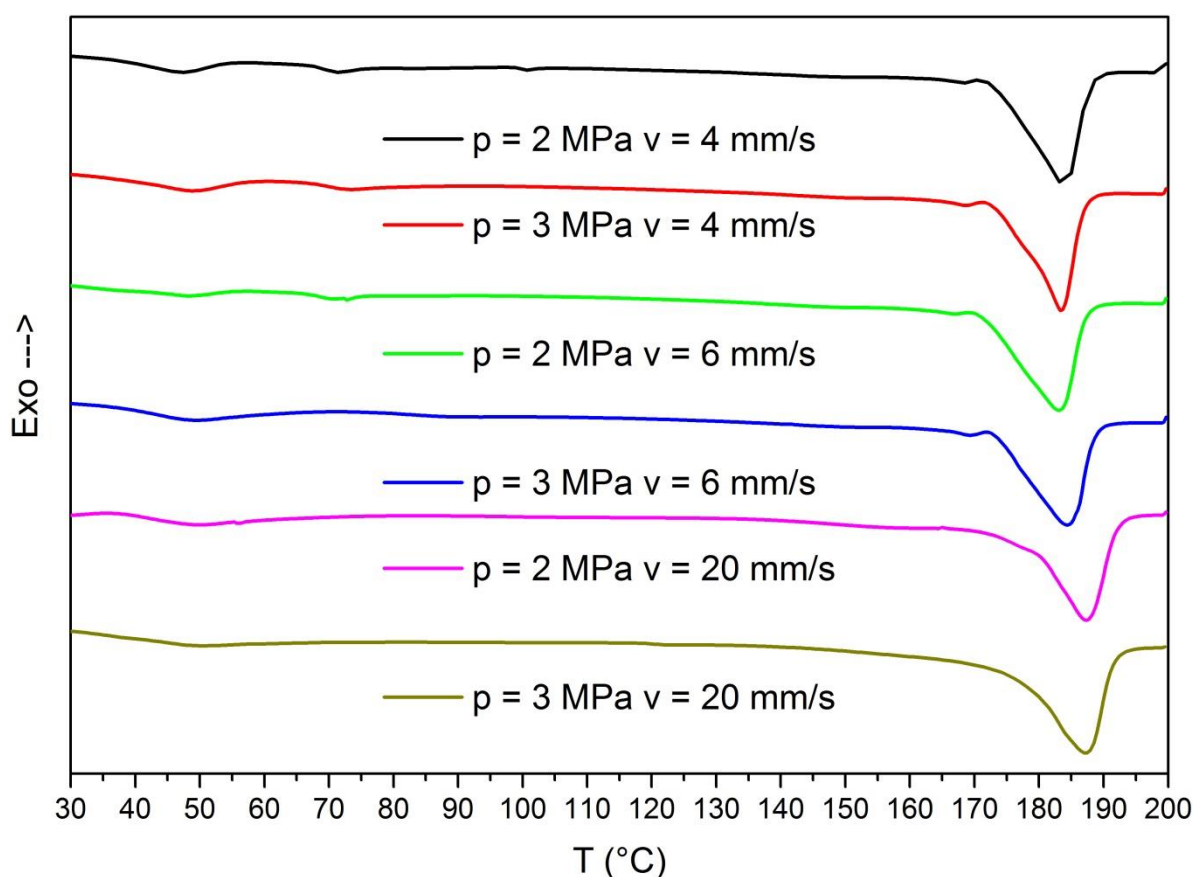


Figura 4.95 – Curvas de DSC para o 1º aquecimento da PA na Matriz 03.

Tabela 4.19 – Propriedades térmicas das amostras oriundas da Matriz 03 obtidas através do DSC.

Amostra		1° Aquecimento			Resfriamento		2° Aquecimento	
v (mm/s)	p (Mpa)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)
4	2	44,31	183,17	-28,24	136,70	23,98	182,81	-31,56
4	3	45,38	183,33	-25,45	133,33	24,22	182,67	-28,07
6	2	48,10	183,00	-29,05	134,00	24,32	182,33	-30,70
6	3	45,22	184,33	-27,10	136,67	24,36	184,00	-30,49
20	2	45,52	187,33	-34,03	139,33	22,65	187,00	-29,43
20	3	48,58	187,50	-36,14	140,00	23,52	187,50	-28,69

O DRX das amostras (Fig. 4.96) mostra que a estrutura cristalina foi a mesma observada anteriormente nas Matrizes 01 e 02. Contudo, as alturas relativas entre os picos não foi alterada, como ocorreu nos ensaios em escala real sem afastamento. Isto se pode ser atribuído ao tempo de ensaio, que não foi suficiente, muito provavelmente, para gerar uma mudança detectável na estrutura cristalina do material (ZHANG *et al.*, 2001).

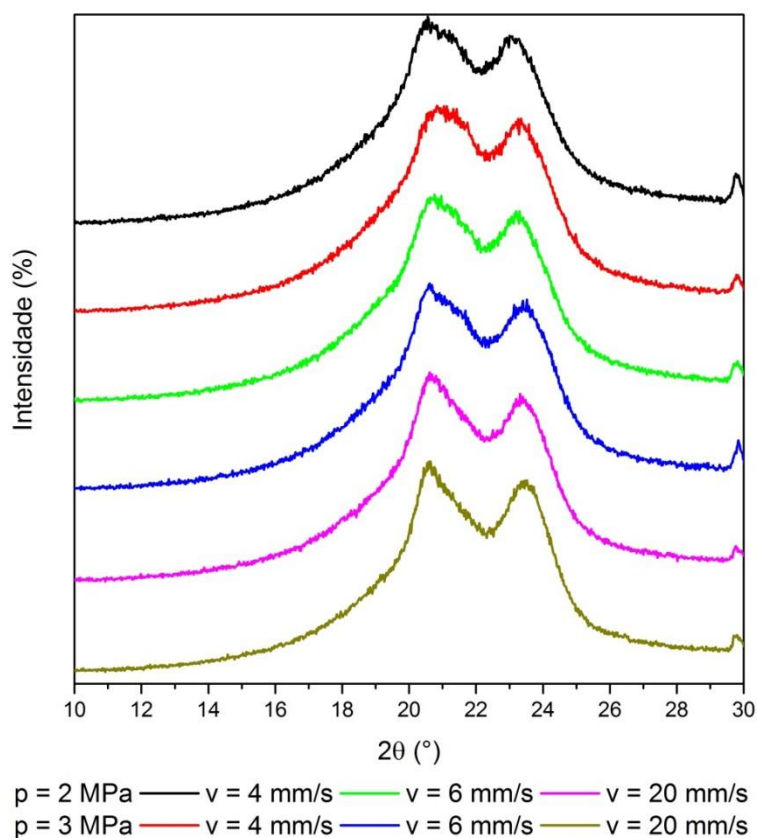


Figura 4.96 – Curvas de DRX das amostras de PA da Matriz 03.

Ainda que não tenha havido o tempo necessário para que ocorressem alterações na estrutura cristalina que fossem detectáveis por DRX, a superfície da amostra apresentou sinais de degradação perceptíveis à espectroscopia Raman. Os espectros Raman relativos às amostras testadas com velocidade de 20 mm/s apresentam discrepâncias nos picos característicos da PA, como pode ser observado Fig. 4.97. Isto é caracterizado pelo surgimento de picos que não estão presentes nos demais espectros (como, por exemplo o pico em 1350 cm^{-1}) e também pelo desaparecimento de picos que são característicos da PA (como os picos 1107 e 1063 cm^{-1}). Vale ressaltar que o mesmo fato foi observado para amostras provenientes do ensaio em escala real sem afastamento.

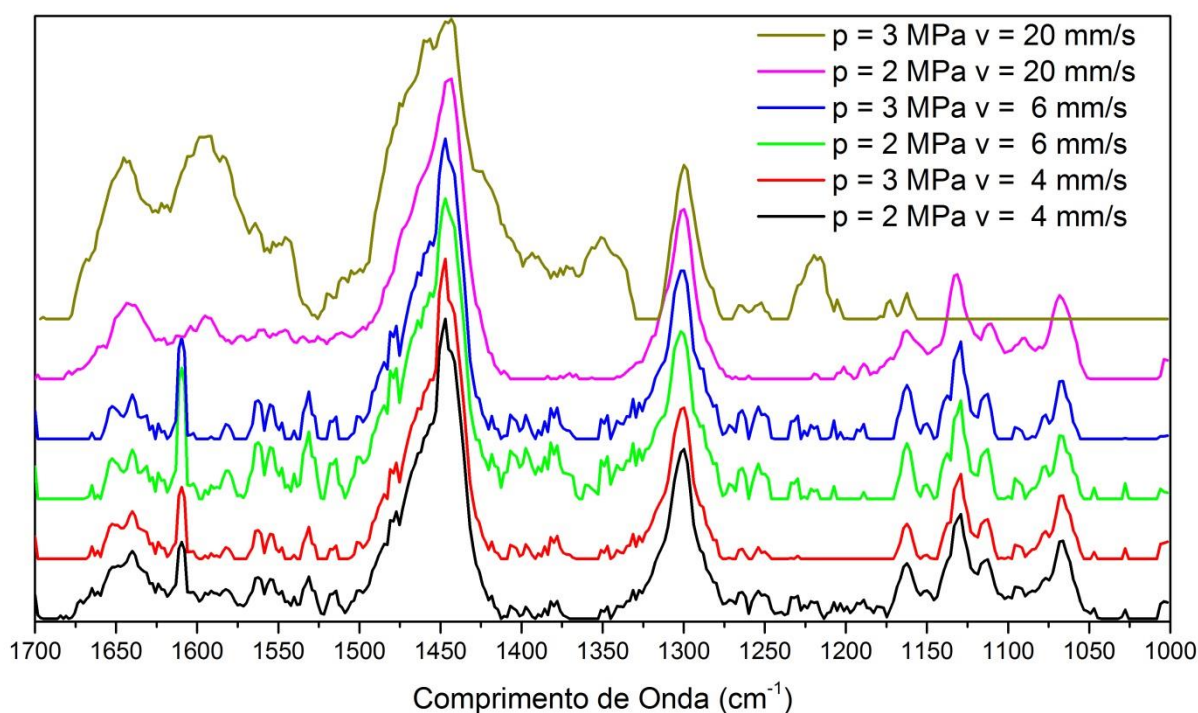


Figura 4.97 – Raman das amostras de PA da Matriz 03.

Diante do exposto, pode-se concluir que a redução da amplitude de deslizamento gerou efeitos térmicos semelhantes aos observados no ensaio de escala real sem afastamento, utilizado como referência. Isto porque a área onde o calor dissipado era menor e também devido à baixa condutividade térmica dos materiais envolvidos. Além disso, os mecanismos de desgaste predominantes, para a velocidade de 20 mm/s, foram os mesmos nas duas escalas, ainda que o coeficiente de atrito destes ensaios tenha sido quase duas vezes maior.

Tendo em vista essa similaridade, que até então não havia sido observada, fez-se a medição de 5 perfis na trilha de desgaste utilizando o interferômetro Talysurf Cli 2000

utilizando o modo *laser*, resolução de 3 μm . O resultado para o desgaste, apresentado com incerteza expandida para uma probabilidade abrangência de 95%, foi de $0,289 \pm 0,010$ mm e $0,199 \pm 0,008$ mm para as amostras com pressão de 2 e 3 MPa, respectivamente, como mostrado na Fig. 4.98. Estes valores foram calculados a partir da média do desgaste em cada uma das trilhas. Cogita-se que o amolecimento no ensaio com a pressão de 3 MPa (ver Fig. 4.92) tenha sido responsável pelo menor desgaste na comparação com o ensaio com a pressão de 2 MPa. Sendo assim, a taxa de desgaste do PU em escala reduzida pode ser assumida, em cada uma das condições como sendo 289 ± 10 e 199 ± 8 $\mu\text{m}/\text{km}$. Em escala real esse valor foi de 169 ± 95 $\mu\text{m}/\text{km}$ no ensaio sem afastamento, com a mesma probabilidade de abrangência. Com isso, nota-se que estas condições de ensaio poderiam ser utilizadas para testar os materiais poliméricos em questão, em escala reduzida, obtendo-se resultados relativamente próximos aos esperados em escala real. A síntese destes resultados é mostrada na Tab. 4.20.

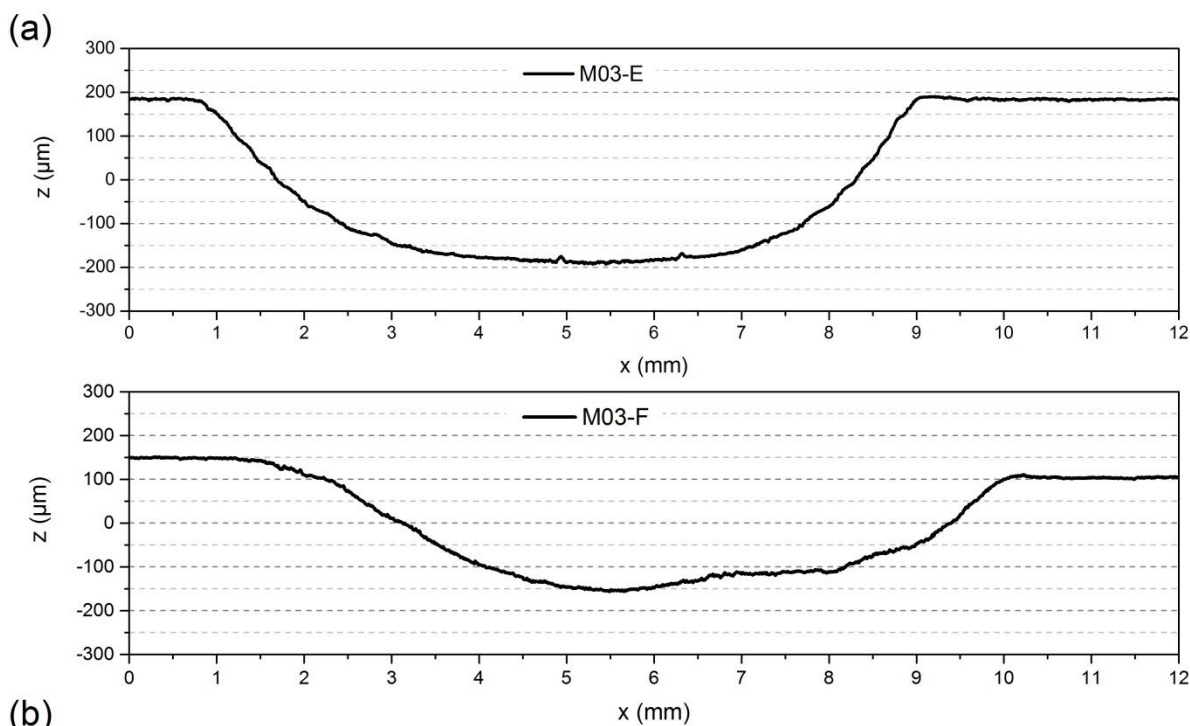


Figura 4.98 – Perfil transversal da trilha de desgaste das amostras da Matriz 03 com velocidade de 20 mm/s e com pressão de (a) 2 MPa e (b) 3 MPa.

Tabela 4.20 – Comparação entre os resultados médios observados nos ensaios em escala real e em escala reduzida do ensaio da Matriz 03, com velocidade de 20 mm/s e pressão de 3 MPa.

	Ensaio E16	Ensaio E17	Matriz 03 F
COF	0,340	0,301	0,492
Mecanismos de desgaste PU	Fadiga superficial, abrasão e amolecimento	Schallamach e abrasão	Schallamach e amolecimento
DSC	Aumento da Tm	Redução da Tm	Aumento da Tm
DRX	Aumento de intensidade do 2° pico	Picos com intensidade similar	Picos com intensidade similar
Raman	Aparecimento de novos picos	Espectro semelhante ao da amostra de referência	Aparecimento de novos picos

4.3.4. Efeito da temperatura ambiente – Matriz 04 (M04).

Os resultados médios obtidos para o coeficiente de atrito, e seus respectivos desvios padrões (confiabilidade de 68%), são mostrados na Tab. 4.21. Neste caso não foram traçadas curvas médias devido à limitação imposta, na aquisição de dados automática, pelo equipamento onde o ensaio foi realizado. Os resultados obtidos mostram que, no intervalo estudado, a velocidade não influenciou os valores de COF, ao contrário da pressão de contato.

Tabela 4.21 – Médias e desvios padrões do COF, obtidos nos últimos 500 metros dos ensaios com aquecimento do meio (confiabilidade de 68%).

	COF ± Desvio Padrão	
	2 MPa	3 MPa
10 mm/s	0,787 ± 0,074	0,671 ± 0,020
20 mm/s	0,741 ± 0,091	0,651 ± 0,019

Como exposto anteriormente, Myshkin e colaboradores (2005) afirmam que a velocidade somente tem influência no COF caso haja um aumento na temperatura. Como nesta Matriz o ambiente já se encontra a uma temperatura elevada (60 °C), o ensaio não elevou a temperatura suficientemente para a velocidade ser influente neste parâmetro. Além disso, a maior amplitude do ensaio favorece que os materiais possam dissipar o calor gerado pelo atrito durante o ciclo.

A superfície das amostras de PA, mostradas na Fig. 4.99, apresentam alguns riscos, aproximando-se do que foi obtido em outras Matrizes de escala reduzida. Contudo, mesmo com o aumento induzido da temperatura, os mecanismos de desgaste não se aproximaram do que ocorreu no ensaio em escala real sem afastamento. Assim como observado na

Matriz 02, após os ensaios as amostras de PA apresentaram uma rugosidade menor em relação à rugosidade da superfície original, saindo de $0,80 \pm 0,07 \mu\text{m}$ para $0,45 \pm 0,06 \mu\text{m}$, (incertezas expandidas com confiabilidade de 95%). Esses valores são menores do os que obtidos na Matriz 02 – $0,56 \pm 0,03 \mu\text{m}$ – o que pode ser explicado pela maior deformação elástica proporcionada pelo aumento da temperatura.

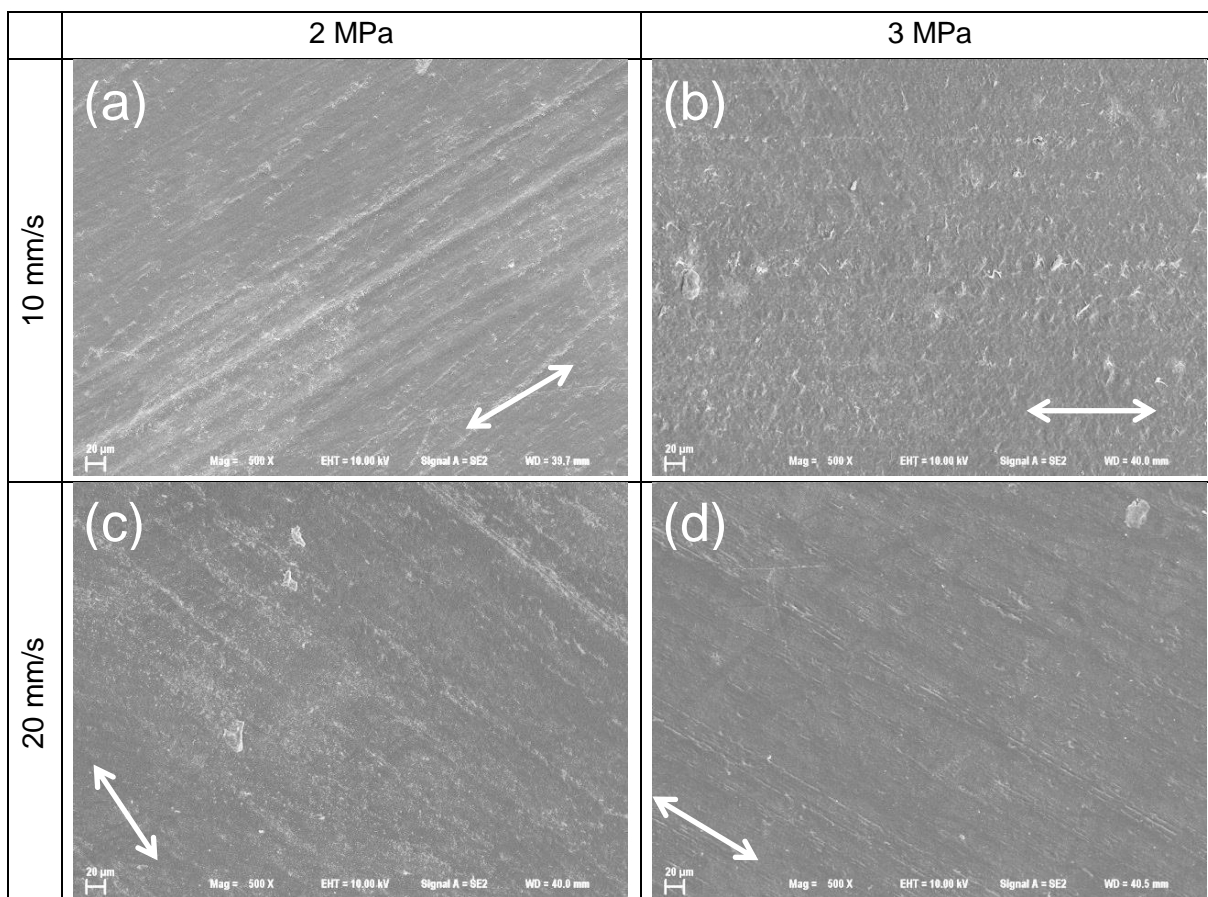


Figura 4.99 – Superfícies das amostras de PA da Matriz 04. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 10 mm/s; (c) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 10 mm/s e (f) 20 mm/s.

A morfologia das amostras de PU utilizadas nesta Matriz foi a que apresentou menores sinais de desgaste, como pode ser observado na Fig. 4.100. Nestas amostras a superfície original foi preservada quase que integralmente. Isto indica que apenas o aumento da temperatura do tribossistema como um todo, não aumentou a temperatura interfacial, e, conseqüentemente, o desgaste. Outro aspecto a ser considerado é que o ambiente, neste caso, possuía um mecanismo de troca eficiente de calor, o que mantinha a temperatura do contato sempre próxima à do ambiente. Vale salientar que a amplitude do deslocamento era significativo (100 mm de amplitude), facilitando assim a manutenção da temperatura em cerca de 60 °C.

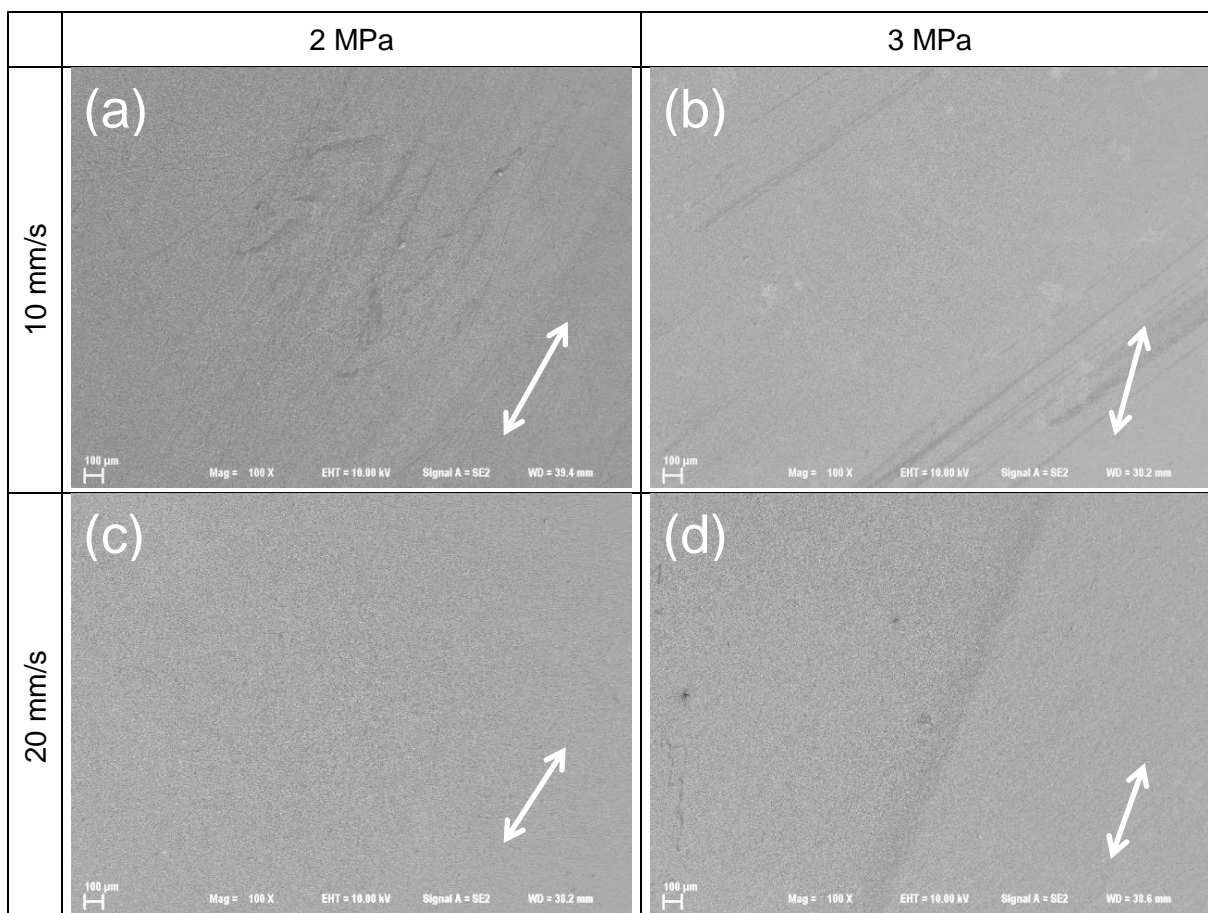


Figura 4.100 – Superfícies das amostras de PU da Matriz 04. Pressão no contato de 2 MPa e velocidade de: (a) 10 mm/s; (c) 20 mm/s. Pressão no contato de 3 MPa: (b) 10 mm/s e (f) 20 mm/s.

O comportamento térmico das amostras, mostrado na Fig. 4.101, indica que, mesmo mantidas em uma temperatura ambiente acima da T_g , não houve variações térmicas quando comparado com as amostras oriundas da Matriz 02. As demais propriedades (Tab. 4.22) também seguiram essa tendência e não apresentaram variações. Segundo Zhang e colaboradores (2001) isto é esperado, pois, a 60 °C, o material encontra-se abaixo da temperatura necessária para que haja uma eventual mudança de fase.

Ainda que o DSC da Matriz 04 não tenha apresentado variações na comparação com a Matriz 02, a DRX das amostras (Fig. 4.102) foi afetada pelo tempo que as amostras ficaram em temperaturas acima da T_g , tendo os dois picos com uma diferença menor daquela observada na Matriz 02. Essa alteração de comportamento está diretamente relacionada com a temperatura e o tempo de exposição, em que os materiais foram submetidos durante os ensaios de desgaste. Vale salientar que as amostras foram mantidas por 3 horas na temperatura do ensaio antes do início do mesmo, o que pode ter facilitado esse fenômeno.

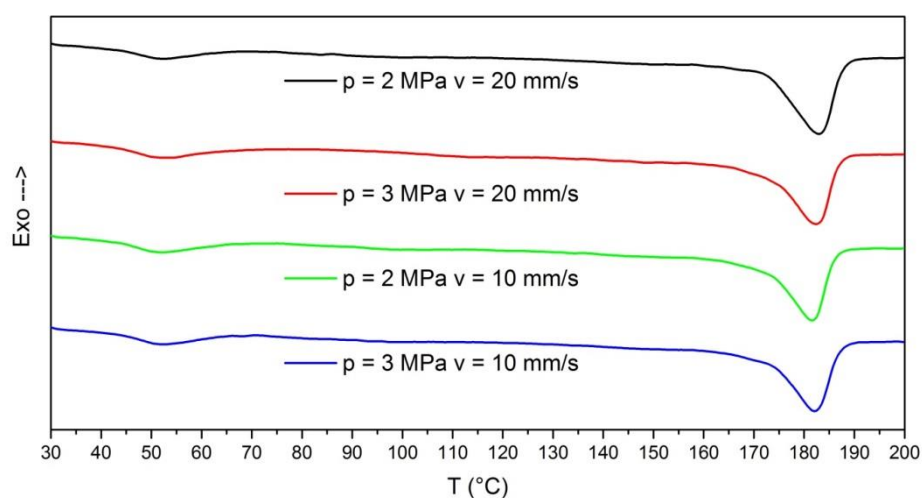


Figura 4.101 – Curvas de DSC para o 1º aquecimento da PA na Matriz 04.

Tabela 4.22 – Propriedades térmicas das amostras oriundas da Matriz 04 obtidas através do DSC.

Amostra		1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento	
v (mm/s)	p (Mpa)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔHf (J/g)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHf (J/g)
10	2	47,80	181,57	-29,10	140,49	23,87	181,43	-28,52
10	3	47,80	182,04	-28,13	140,49	22,31	182,36	-28,64
20	2	46,70	183,01	-29,13	140,09	24,69	182,41	-30,11
20	3	47,50	182,51	-27,92	142,37	24,41	182,36	-27,47

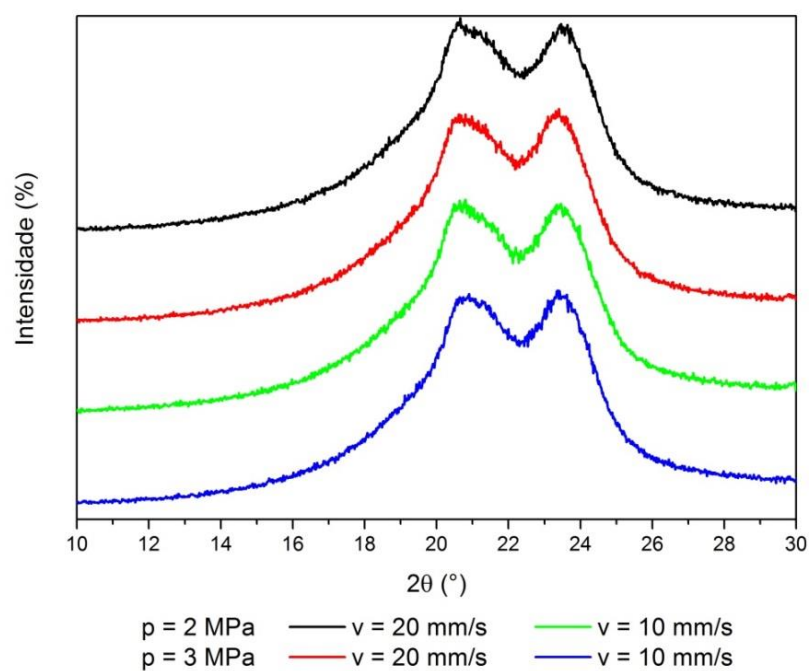


Figura 4.102 – Curvas de DRX das amostras de PA da Matriz 04

Os ensaios de espectroscopia Raman das amostras da Matriz 04 não apresentaram sinais de degradação, reforçando assim os resultados obtidos pelas demais técnicas, como se verifica na Fig. 4.103. Isto mostra que não foi possível atingir resultados semelhantes aos obtidos em escala real, mesmo com a adição de um meio aquecido. Além disso, o desgaste nesta Matriz foi praticamente inexistente (evidenciado pelo MEV das amostras), mostrando que a temperatura do meio pode potencializar as propriedades viscoelásticas, permitindo assim a recuperação ao longo do próprio ensaio de desgaste.

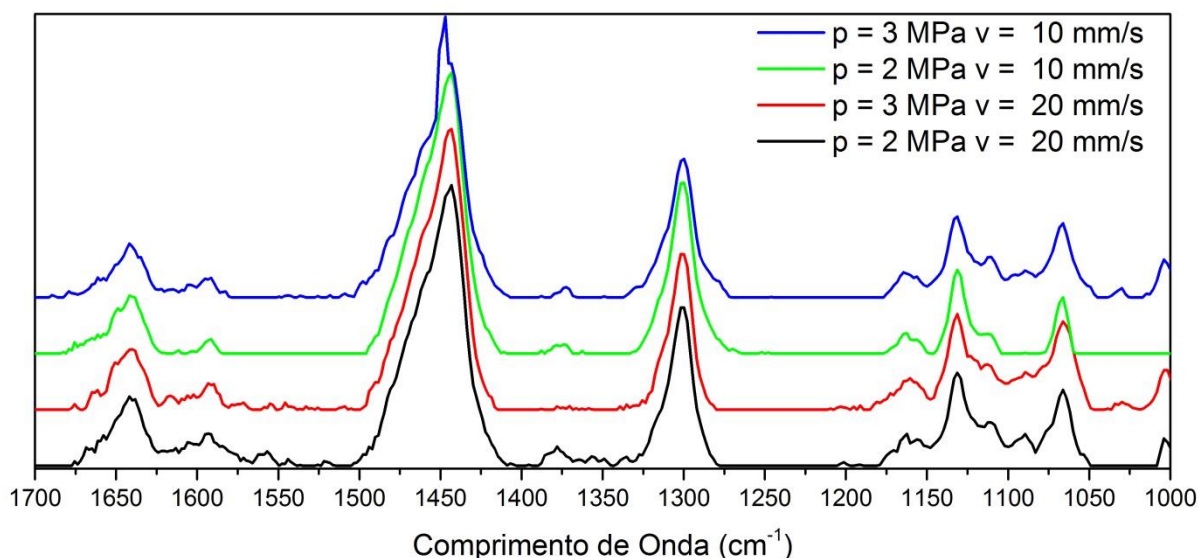


Figura 4.103 – Raman das amostras de PA da Matriz 04.

Neste contexto, pode ser concluído que a viscoelasticidade do material foi o fator de maior influência para o desgaste observado, bem como para o COF obtido em um dado tribossistema. Esse fator já havia sido citado por Samyn (2007) como sendo de papel fundamental na transposição entre escalas, o que vai ao encontro dos resultados aqui apresentados.

4.4. Utilização dos Resultados Obtidos

Diante do exposto, nota-se a necessidade de considerar diversas variáveis envolvidas na tribologia de polímeros. Isto porque este tipo de material apresenta propriedades viscoelásticas, o que os torna mais sensíveis ao aumento da temperatura, devido o aquecimento por atrito viscoso.

As altas temperaturas no ensaio em escala real, com parâmetros de teste similares ao encontrados em campo (ensaio E16), levaram a um taxa de desgaste máxima, com intervalo de confiança de 95%, de 0,264 mm/km para a peça de PU. Neste aspecto, foi observado que a variação das propriedades estruturais e mecânicas dos materiais utilizados em *liners* deve ser controlada com outros parâmetros além da dureza. Este maior controle nessas propriedades visam à assertividade da previsão de vida aqui apresentada.

A dureza especificada para as peças de PU utilizadas em campo deve ter sua tolerância revista, mantendo-se mais próximo ao valor de 95 Shore A, para não ocasionar a falha abrupta do componente devido aos efeitos térmicos e a fadiga de contato.

A taxa de desgaste máxima observada na PA em ensaios de escala real, com e sem afastamento, foi de 0,016 mm/km, para um intervalo de confiança de 95%.

O ensaio em escala real com afastamento apresentou uma forte redução na taxa de desgaste para o *liner*. Contudo, esta situação simulada é impossível de ser reproduzida na prática. Sugestões para a redução da temperatura no contato durante a aplicação estão contidas em um pedido de patente que foi encaminhado ao órgão competente (INPI).

Os ensaios em escala reduzida mostram que foi possível reproduzir resultados similares aos obtidos nas condições de operação (ensaio sem afastamento). Para isso foi aumentada a velocidade do ensaio e utilizada uma amplitude que proporcionou zonas de contato permanente entre corpo e contracorpo. Em consequência disso, ambos os polímeros entram no regime viscoelástico, comportamento também observado no ensaio em escala real sem afastamento. Manter os materiais no mesmo regime é fundamental para extrapolações entre escalas.

A taxa de desgaste para o PU observada nos ensaios em escala reduzida foi de 199 ± 8 mm/km para a condição sugerida. A variação da distância percorrida neste tipo de ensaio, pode fornecer taxas mais próximas às observadas em escala real, devido aos efeitos térmicos e também afastamento do transitório inicial.

Em todas as Matrizes testadas, o COF foi dependente da pressão de contato aplicada. Isto foi atribuído ao fato que nestas cargas a amostra de PU se encontra acima da T_g .

Em temperaturas ambientes menores que 30 °C foi notória a diferença do COF com o aumento da velocidade. Porém, com o ambiente aquecido (a 60 °C) a velocidade não interferiu no COF.

Em testes industriais é usual que condições mais severas que as reais sejam utilizadas para acelerar os testes. Contudo, este trabalho reforça o quão sensível os materiais poliméricos são com relação às variáveis velocidade e pressão de contato. Normalmente, modelos validados para metais e cerâmicas são utilizados nesta extrapolação, por serem mais abundantes na literatura. No entanto, estes materiais não apresentam propriedades viscoelásticas, o que impede a transposição direta dos resultados.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado o comportamento tribológico de poliuretanos elastoméricos em ensaios de deslizamento contra poliamida 11, em escala real e reduzida. Os ensaios em escala real foram conduzidos com parâmetros equivalentes aos observados em campo e os ensaios em escala reduzida foram realizados procurando reproduzir o comportamento tribológico observado nos ensaios em de escala real. Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- a) As metodologias empregadas na quantificação do desgaste do *liner* e da capa externa usando uma MMC permitiram avaliar de forma eficiente o desempenho dos materiais envolvidos. Nessas medições, os fatores que mais contribuíram para a incerteza expandida foram a deformação elástica do *liner* e a variabilidade das medidas na capa externa dos dutos flexíveis;
- b) A taxa de desgaste do *liner* foi fortemente influenciada por alterações de dureza observadas nas amostras, bem como pela metodologia de ciclagem durante os ensaios em escala real. Já para a capa externa do duto não se observaram diferenças significativas na taxa de desgaste para o método de ensaio;
- c) A taxa de desgaste máxima do *liner* com dureza de 94 Shore A no ensaio em escala real, deslizando contra PA 11, foi de 0,264 mm/km;

- d) A taxa de desgaste máxima da PA na aplicação em escala real sem afastamento foi de 0,015 mm/km;
- e) Variações de dureza nas amostras de *liner*, nos ensaios sem afastamento, levaram a uma forte modificação nos mecanismos de desgaste, e, conseqüentemente, na taxa de degradação do mesmo. Na amostra de menor dureza predominou o mecanismo de fadiga superficial e formação de um filme interfacial, enquanto na amostra de maior dureza predominou o desgaste abrasivo;
- f) A temperatura no contato foi o fator de maior influência no tribossistema em questão, uma vez que, com a utilização de ciclos de afastamento, o desgaste da amostra de PU foi praticamente anulado, enquanto a perda de espessura máxima da PA foi de 0,016 mm/km;
- g) Testes em escala reduzida com pequena amplitude e maiores velocidades de deslizamentos podem produzir efeitos próximos aos observados em escala real sem afastamento. Neste trabalho recomenda-se a amplitude de 3,5 mm com velocidade de 20 mm/s e 3 MPa de pressão para as amostras utilizadas;
- h) Para o par estudado, nos ensaios em escala reduzida, a velocidade de deslizamento levou a uma redução do coeficiente de atrito somente nas condições em que houve um aumento significativo na temperatura de contato;
- i) O aumento da pressão de contato provocou a redução do coeficiente de atrito, nos ensaios em escala reduzida;
- j) Em escala reduzida, com a redução da amplitude de deslizamento foi observada a redução no coeficiente de atrito;
- k) Na temperatura ambiente de 60 °C este par não apresentou desgaste mensurável em nenhum dos corpos, devido às propriedades viscoelásticas dos materiais;
- l) A utilização da espectroscopia Raman foi eficiente para detectar o início de degradação das amostras de PA, pois essa técnica analisa sua camada mais exterior, e mais afetada pela temperatura.

- m) As análises através do DRX foram afetadas pela camada amorfa superficial gerada pela degradação e pela baixa condutividade térmica da PA não permitindo a identificação de alterações induzidas termicamente. O mesmo foi observado nos resultados de calorimetria exploratória diferencial;
- n) A utilização das três técnicas em conjunto foi eficaz na determinação e entendimento dos fenômenos ocorridos durante os ensaios, tanto em escala real, como em escala reduzida;
- o) A utilização de mapas de desgaste contribuiu na análise dos resultados obtidos em amostra de grandes dimensões.

CAPÍTULO VI

TRABALHOS FUTUROS

Alguns temas tratados aqui que são sugeridos para trabalhos posteriores:

- a) Fazer um estudo detalhado utilizando pontas de medição com diferentes diâmetros da esfera e tamanho de haste, visando à identificação da influência destes parâmetros no resultado de medição obtido;
- b) Realizar ensaios em escala real utilizando dutos sem envelhecimento com os mesmos parâmetros de ensaio deste trabalho para a verificação da influência do envelhecimento nas propriedades tribológicas destes materiais;
- c) Efetuar ensaios em escala real e reduzida visando verificar se os resultados obtidos neste trabalho são aplicáveis a materiais com características similares;
- d) Realizar ensaios em escala real e escala reduzida utilizando outros polímeros para verificar a aplicabilidade dos mesmos na produção de capas e de *liners*;
- e) Verificar a influência da distância total percorrida (em ensaios de escala reduzida) no desgaste de amostra de PU.

CAPÍTULO VII

REFÊRENCIAS

ANBARI, N.; BECK, C.; TRUMPOLD, H. The Influence of Surface Roughness in Dependence of the Probe Ball Radius with Measuring the Actual Size*. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 39, n. 1, p. 577–580, 1990.

ASTM. **ASTM G99. Standard Test Method for Wear testing with pin-on-disc apparatus**. 2010.

ASTM. **ASTM D2000: Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications**. 2012.

ASTM. **ASTM D7426: Standard Test Method for Assignment of the DSC Procedure for Determining Tg of a Polymer or an Elastomeric Compound**. 2013.

ASTM. **ASTM D2240: Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness**. 2015.

BAETS, P. DE. Comparison of the wear behaviour of six bearing materials for a heavily loaded sliding system in seawater. **Wear**, v. 180, n. 1-2, p. 61–72, 1995.

BARQUINS, M. Friction and wear of rubber-like materials. **Wear**, v. 160, 1993.

BARTENEV, G.; LAVRENTEV, V. **Friction and wear of polymers**. 1981.

BÄURLE, L.; SZABÓ, D.; FAUVE, M.; RHYNER, H.; SPENCER, N. D. Sliding friction of polyethylene on ice: Tribometer measurements. **Tribology Letters**, v. 24, n. 1, p. 77–84, 2006.

BILLMEYER, F. W. Jr. **Textbook of Polymer Science**. New York: John Wiley e Sons, 1984.

BILLS, P.; BLUNT, L.; JIANG, X. Development of a technique for accurately determining clinical wear in explanted total hip replacements. **Wear**, v. 263, n. 7-12 SPEC. ISS., p. 1133–1137, 2007.

BILLS, P.; BROWN, L.; JIANG, X.; BLUNT, L. A metrology solution for the orthopaedic industry. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 13, p. 316–319, 2005.

BILLS, P. J.; RACASAN, R.; UNDERWOOD, R. J.; *et al.* Volumetric wear assessment of retrieved metal-on-metal hip prostheses and the impact of measurement uncertainty. **Wear**, v. 274-275, p. 212–219, 2012.

BIPM; IEC; IFCC; *et al.* **JCGM 100: Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement**. Geneva, Switzerland, 2008.

BISPO, C. E. **Efeito do envelhecimento da poliamida 11 em petróleo sobre as propriedades térmicas e mecânicas**. Dissertação de mestrado, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4a ed. Nova York, 1998.

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

BRISCOE, B.; SINHA, S. K. **Polymer tribology**. Singapore, 2009.

BURRIS, D. L.; SAWYER, W. G. Tribological behavior of PEEK components with compositionally graded PEEK/PTFE surfaces. **Wear**, v. 262, n. 1-2, p. 220–224, 2007.

CALLISTER, W. D. Jr; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais : uma abordagem integrada**. 4a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. 2a edição; Editora Artliber, 2006.

CARMIGNATO, S.; SPINELLI, M.; AFFATATO, S.; SAVIO, E. Uncertainty evaluation of volumetric wear assessment from coordinate measurements of ceramic hip joint prostheses. **Wear**, v. 270, n. 9-10, p. 584–590, 2011.

COSTA, C. H. O. da. **Correlação Analítico - Experimental de risers flexíveis submetidos a cargas radiais**. Dissertação de mestrado, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

COSTA, H. L.; ARDILA, M. A. N.; LABIAPARI, W. S.; SILVA, W. M.; MELLO, J. D. B. DE. Effect of surface topography on the dynamics of the abrasive particles during micro-abrasion. **Wear**, v. 324-325, p. 129–139, 2015.

CZICHOS, H. Tribology and its many facets: from macroscopic to microscopic and nano-scale phenomena. **Meccanica**, p. 605–615, 2001.

DASARI, A.; YU, Z.-Z.; MAI, Y.-W. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 63, n. 2, p. 31–80, 2009.

DIN. **DIN 50322: Wear; wear testing categories**. 2003.

DOMINGOS, E. **Utilização De Técnicas Espectroscópicas E Análise Térmica No Monitoramento Da Degradação Da Poliamida 11 Utilizada Em Dutos Flexíveis**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

FRIEDRICH, K.; FLOCK, J.; VARADI, K. Numerical and finite element contact and thermal analysis of real composite-steel surfaces in sliding contact 1. **Wear**, p. 368–379, 1999.

FUKAHORI, Y.; GABRIEL, P.; BUSFIELD, J. J. C. How does rubber truly slide between Schallamach waves and stick–slip motion? **Wear**, v. 269, n. 11-12, p. 854–866, 2010.

GÄHLIN, R.; JACOBSON, S. A novel method to map and quantify wear on a micro-scale. **Wear**, v. 222, n. 2, p. 93–102, 1998.

GARCIA-PRIETO, I.; FAULKNER, M. D.; ALCOCK, J. R. The influence of specimen misalignment on wear in conforming pin on disk tests. **Wear**, v. i, p. 157–166, 2004.

GLAESER, W. A.; BHUSHA, B. **Modern Tribology**. Vol. 1 CRC Press, 2001.

HAGE, E. Jr. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 6–9, 1998.

HENDRA, P. J.; MADDAMS, W. F.; ROYAUD, I. A. M.; WILLIS, H. A.; ZICHY, V. The application of Fourier transform Raman spectroscopy to the identification and characterization of polyamides—I. **Single number nylons. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 46, n. 5, p. 747–756, 1990.

HILL, D. J. .; KILLEEN, M. .; O'DONNELL, J. .; *et al.* Laboratory wear testing of polyurethane elastomers. **Wear**, v. 208, n. 1-2, p. 155–160, 1997.

HUTCHINGS, I. M. **TRIBOLOGY – Friction and wear of Engineering Materials**. Departament of Material Science and Metallurgy University of Cambridge, 1992.

HWANG, H.; FERREIRA, F.; PAES, M. Desenvolvimento De Um Tribômetro Para Ensaio Em Escala Real De Revestimentos De Linhas Flexíveis (*Risers*). **16° POSMEC**, 2006.

INMETRO. **Sistema Internacional de Unidades**, Duque de Caxias/RJ, 94 p., 2012.

ISO. **ISO 14242-2: Implantes para cirurgia – Desgaste de próteses totais de articulação do quadril – Parte 2: Métodos de medida**. Rio de Janeiro, Brasil. 2000.

ISO. **ISO 25178-3: Geometrical product specifications (GPS) -- Surface texture: Areal -- Part 3: Specification operators**. 2012.

ISO. **ISO 307: Plastics - Polyamides - Determination of viscosity number**. 2007.

JACQUES, B.; WERTH, M.; MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. **Polymer**, v. 43, p. 6439–6447, 2002.

JENDEL, T. Prediction of wheel profile wear - Comparisons with field measurements. **Wear**, v. 253, n. 1-2, p. 89–99, 2002.

JINTANG, G. Tribochemical effects in formation of polymer transfer film. **Wear**, v. 245, n. December 1999, p. 100–106, 2000.

JOLLY, L.; TIDU, A.; HEIZMANN, J. J.; BOLLE, B. Microstructure evolution in polyamide PA11 under small uniaxial extension. **Polymer**, v. 43, n. 25, p. 6839–6851, 2002.

KUMAR, S.; PANNEERSELVAM, K. Research on Tribological Behaviors of Pure and Glass Fiber Reinforced Nylon 6 Composites against Polymer Disc. **Journal of Material Science and Mechanical Engineering**, v. 2, n. 6, p. 24–28, 2015.

LEMOES, C. A. D. .; FILHO, L. L. L.; SANTOS, J. M.; *et al.* Tratamento de danos em risers flexíveis na região do bend stiffener. **I Seminário de Engenharia Submarina**, v. Buzio, RJ, 2004.

LI, J.; HUTCHINGS, I. Resistance of cast polyurethane elastomers to solid particle erosion. **Wear**, v. 135, p. 293–303, 1990.

LI, D.-X.; DENG, X.; WANG, J.; YANG, J.; LI, X. Mechanical and tribological properties of polyamide 6–polyurethane block copolymer reinforced with short glass fibers. **Wear**, v. 269, n. 3-4, p. 262–268, 2010.

MACIEL, G. O. **Avaliação Comparativa Da Poliamida 11 E Da Poliamida 6 Em Diferentes Estágios De Envelhecimento**. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, 2005.

MAY, F. P. Incertezas Na Medição Por Coordenadas Com Ênfase Na Estratégia De Medição. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MEYER, A.; JONES, N.; LIN, Y.; KRANBUEHL, D. Characterizing and modeling the hydrolysis of polyamide-11 in a pH 7 water environment. **Macromolecules**, v. 35, n. 7, p. 2784–2798, 2002.

MYSHKIN, N. K.; PETROKOVETS, M. I.; KOVALEV, A. V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer. **Tribology International**, v. 38, n. 11-12, p. 910–921, 2005.

MORAES, M. A. F. **Desenvolvimento de Metodologias de Avaliação e Monitoramento do Desgaste no Par Tribológico Riser/Enrijecedor**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

MORAIS, C. A. G. **Modelos de sintetização plena e reduzida de erros em máquinas de medir por coordenadas**. Dissertação de mestrado, USP, São Carlos, 2012.

NEALE, M. .; GEE, M. **A guide to Wear Problems and Testing for Industry**. St. Edmundsbury Press Ltd, Suffolk, 2001.

NEWCOMB, T. P. Transient temperatures in brake drums and linings. **ARCHIVE: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Automobile Division 1947-1970**, v. 0, n. 7, p. 227–244, 2006.

NEWMAN, B. A.; SHAM, T. P.; PAE, K. D. A high-pressure x-ray study of Nylon 11. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 10, p. 4092–4098, 1977.

NGUYEN, T. Q.; SUKUMARAN, J.; PAUW, J. DE; BAETS, P. DE. Tribological Behaviour Of Polymer Bearings Under Dry And Water Lubrication. **5th SCALD**, 2013.

NOSKO, O.; NAGAMINE, T.; NOSKO, A. L.; *et al.* Measurement of temperature at sliding polymer surface by grindable thermocouples. **Tribology International**, v. 88, p. 100–106, 2015.

OLIVEIRA, H. DE. **Contribuição ao Estudo do Desgaste Erosivo e Abrasivo de Poliuretanos Utilizados na Indústria Mineradora e Petrolífera**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

PÁCZELT, I.; KUCHARSKI, S.; MRÓZ, Z. The experimental and numerical analysis of quasi-steady wear processes for a sliding spherical indenter. **Wear**, v. 274-275, p. 127–148, 2012.

PADENKO, E.; BERKI, P.; WETZEL, B.; KARGER-KOCSIS, J. Mechanical and abrasion wear properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber of identical hardness filled with carbon black and silica. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 2015.

PAES, M. T. P.; NETO, F. F. R.; PIRES, R. R.; *et al.* Desenvolvimento De Infraestrutura E Metodologia Para Ensaio De Desgaste Por Deslizamento Em Dutos Flexíveis. **67º Congresso da ABM**, p. 3397–3406, 2012.

PETROBRAS. Tecnologias pioneiras do Pré-Sal. Disponível em: <http://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/?gclid=CjwKEAjwv8iwBRC35-_e8aPqwCESJAB8khP9DZfTQqUCG1GuGphHvWIulpFCoC1ZX9QJFmVfwlVi7BoCp1nw_wcB#1>. Acesso em: 5/10/2015.

PIRES, R. R. **Relatório Interno do LTAD**. p 10, 2014.

POGAČNIK, A.; KALIN, M. Parameters influencing the running-in and long-term tribological behaviour of polyamide (PA) against polyacetal (POM) and steel. **Wear**, v. 290-291, p. 140–148, 2012.

PORTAL BRASIL, 2015. Produção de petróleo no Brasil aumentou 10,2% em maio — Portal Brasil. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/07/producao-de-petroleo-no-brasil-aumentou-10-2-em-maio>>. Acesso em: 5/10/2015.

RAMOS NETO, F. F. **Desgaste Abrasivo em Materiais Poliméricos Utilizados na Proteção de Linhas Flexíveis de Condução de Petróleo**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 175 f., 2003.

RIANDE, E.; DÍAZ-CALLEJA, R.; PROLONGO, M. G.; MASEGOSA, R. M.; SALOM, C. **Polymers Viscoelasticity**. Nova York, 2000.

ROMÃO, W.; CASTRO, E. V. R.; FILHO, E. A. S.; GUIMARÃES, R. C. L. Ageing of Polyamide 11 Used in the Manufacture of Flexible Piping. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 1777–1783, 2009.

SAMYN, P.; SCHOUKENS, G.; DRIESSCHE, I. VAN; CRAENENBROECK, J. VAN; VERPOORT, F. Softening and melting mechanisms of polyamides interfering with sliding stability under adhesive conditions. **Polymer**, v. 47, n. 14, p. 5050–5065, 2006.

SAMYN, P. **Tribofysische interpretatie van wrijving en slijtage voor kunststoffen op verschillende schaalgrootte Tribophysical Interpretation of Scaling Effects in Friction and Wear for Polymers**. Doctor in de Ingenieurswetenschappen : Materiaalkunde Vakgroep Mechanis. Ghent University, Bélgica, 2007.

SAMYN, P.; BAETS, P. DE; SCHOUKENS, G.; QUINTELIER, J. Wear transitions and stability of polyoxymethylene homopolymer in highly loaded applications compared to small-scale testing. **Tribology International**, v. 40, n. 5, p. 819–833, 2007.

SAMYN, P.; SCHOUKENS, G. Experimental extrapolation model for friction and wear of polymers on different testing scales. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 50, n. 9, p. 1390–1403, 2008.

SANTANA, J. S. **Avaliação tribológica dos polímeros NBR, PTFE e PTFE grafitado em contato com aço AISI 52100**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SANTOS, F. C. **Otimização de Poliuretanos para protetores de linhas flexíveis Sujeitos ao desgaste abrasivo**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SCHALLAMACH, A. How does rubber slide? **Wear**, v. 17, p. 301–312, 1971.

SCHÖFER, J.; SANTNER, E. Quantitative wear analysis using atomic force microscopy. **Wear**, p. 74–83, 1998.

SERPE, G.; CHAUPART, N. Ageing of polyamide 11 in acid solutions. **Polymer**, v. 38, n. 8, p. 1911–1917, 1997.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic compounds**. 7a ed. 2005.

SONNENSCHN, M. F. **Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends**. Midland, MI, USA, 2015.

STRONG, A. B. **Plastics: materials and processing**. Prentice Hall, Upper Saddle River, 2006.

SURIANI, M. A. M. **Identificação de Mecanismos de Desgaste através de Sinais de Emissão Acústica Aplicada ao Delizamento de Dutos Flexíveis e Liners**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

TAN, G.; WANG, D.; LIU, S.; WANG, H.; ZHANG, S. Frictional behaviors of rough soft contact on wet and dry pipeline surfaces: With application to deep water pipelaying. **Science China Technological Sciences**, v. 56, n. 1, p. 1–9, 2013.

TAŞAN, Y. C.; ROOIJ, M. B. DE; SCHIPPER, D. J. Measurement of wear on asperity level using image-processing techniques. **Wear**, v. 258, n. 1-4 SPEC. ISS., p. 83–91, 2005.

TEDESCO, N. R. **Caracterização Do Comportamento De Desgaste De Cerâmicas De Alumina Densa: Efeitos De Parâmetros Do Ensaio Do Tipo Pino No Disco**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

TUKE, M.; TAYLOR, A.; ROQUES, A.; MAUL, C. 3D linear and volumetric wear measurement on artificial hip joints - Validation of a new methodology. **Precision Engineering**, v. 34, n. 4, p. 777–783, 2010.

UNAL, H.; SEN, U.; MIMAROGLU, A. Dry sliding wear characteristics of some industrial polymers against steel counterface. **Tribology International**, v. 37, n. 9, p. 727–732, 2004.

VERMEULEN, M. Wear research on large-scale test specimen. **Wear**, v. 132, p. 287–302, 1989.

VIGNOLES, M. A. **Análises Determinística E Aleatória No Cálculo Da Vida A Fadiga Das Armaduras Metálicas De Risers Flexíveis**. Dissertação de mestrado, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

WANG, W. H.; WONG, Y. S.; HONG, G. S. 3D measurement of crater wear by phase shifting method. **Wear**, v. 261, n. 2, p. 164–171, 2006.

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

YU, H. H. Crystal phase transformations in nylon 11. **Materials Chemistry and Physics**, v. 56, n. 3, p. 289–293, 1998.

ZHANG, Q.; MO, Z.; ZHANG, H.; LIU, S.; CHENG, S. Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing. **Polymer**, v. 42, p. 5543–5547, 2001.

ZHANG, X.; XIE, T.; YANG, G. Isothermal crystallization and melting behaviors of nylon 11/nylon 66 alloys by in situ polymerization. **Polymer**, v. 47, n. 6, p. 2116–2126, 2006.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam: Elsevier, 1987.

APÊNDICE A

SIMULAÇÃO DA PRESSÃO DE CONTATO

Tendo em vista que o cálculo da pressão de contato não poderia ser feito de maneira direta por causa da geometria da amostra de *liner* e dos materiais envolvidos no contato, empregou-se o método de elementos finitos para definir uma geometria com distribuição de pressão o mais uniforme possível no contato e, conseqüentemente, a força aplicada para atingir uma distribuição de pressão majoritariamente no intervalo entre 2 e 3 MPa – valor médio oriundo de estimativas realizadas para estes conjuntos instalados em plataformas.

Inicialmente foram inseridas as características do PU E-95 a ser simulado. Para isto, dispunha-se de dados obtidos com ensaios de tração uniaxial do material. O comportamento deste material pode ser visto através da curva Tensão x Deformação mostrada na Fig. A.1, sendo que a linha entre os pontos é apenas uma aproximação para facilitar a visualização do comportamento. O modelo *Neo-Hookeano* foi empregado, pois era o modelo que mais se aproximava dos dados experimentais, ainda que não houvesse todas as informações necessárias para sua caracterização completa.

A seguir foram definidos os parâmetros geométricos da amostra que seriam variados na simulação, os quais estão ilustrados na Fig. A.2. A escolha destes parâmetros se baseou em limitações físicas, operacionais e também na necessidade de uma região plana para a possível inserção de um sensor emissão acústica. Os parâmetros considerados na simulação, bem como os valores assumidos por estes, são mostrados na Tab. A.1.

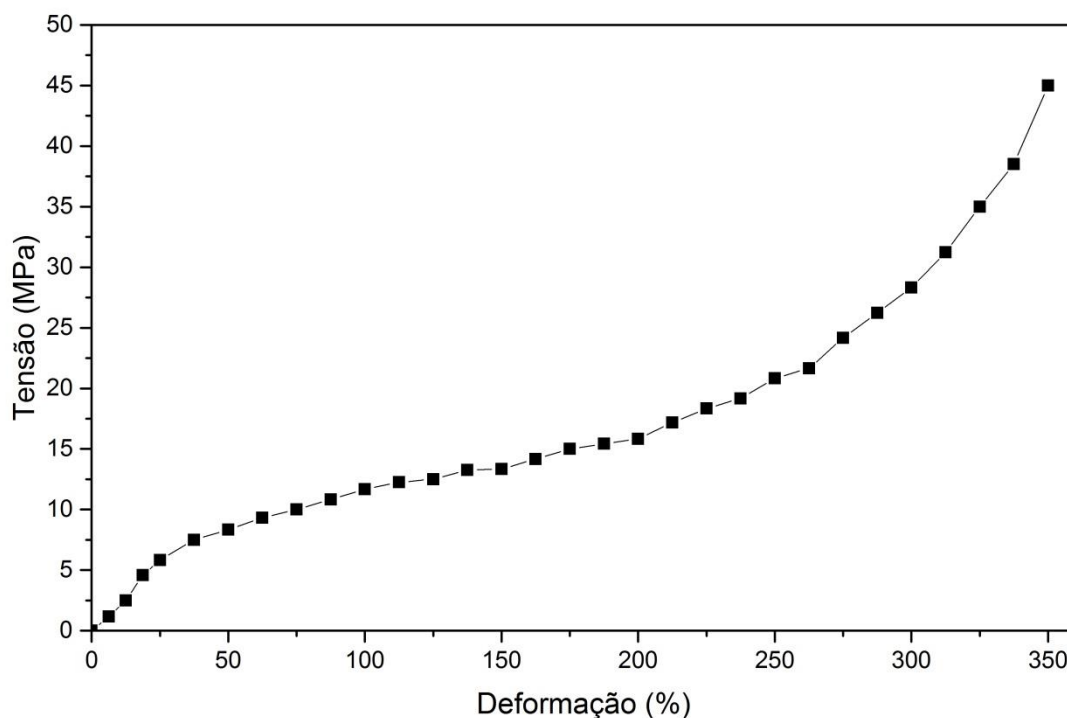


Figura A.1 – Curva Tensão x Deformação do PU E-95 e utilizado neste trabalho.

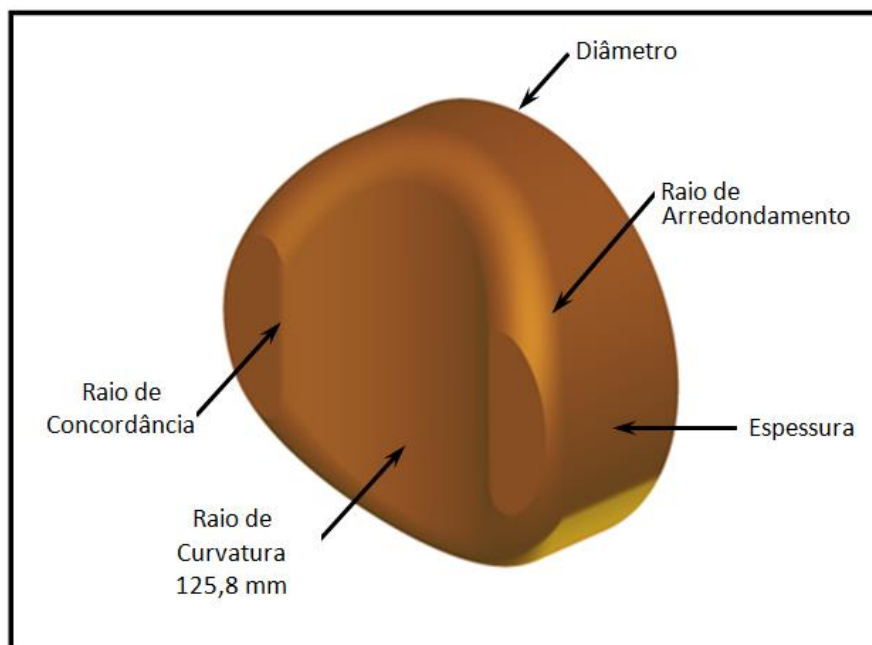


Figura A.2 – Descrição dos parâmetros que foram variados na simulação.

Para reduzir o tempo computacional, as simulações foram realizadas utilizando 1/4 de simetria do contato. Por esta razão, simulou-se apenas a condição estática do ensaio, isto é, a pressão de contato desenvolvida com a aplicação da força estática. As condições

de contorno utilizadas são mostradas na Fig. A.3, onde o duto flexível é considerado rígido e fixo e o porta amostra comprime a amostra de PU com força constante de 15 kN (equivalente a uma carga total na amostra de 60 kN).

Tabela A.1 – Parâmetros geométricos avaliados na otimização da geometria.

Parâmetros Geométricos	Valores Avaliados (mm)		
	Mínimo	Médio	Máximo
Diâmetro da Amostra	250	275	300
Espessura da Menor Seção	100	110	120
Raio de Arredondamento	10	20	30
Raio de Concordância	10	30	50

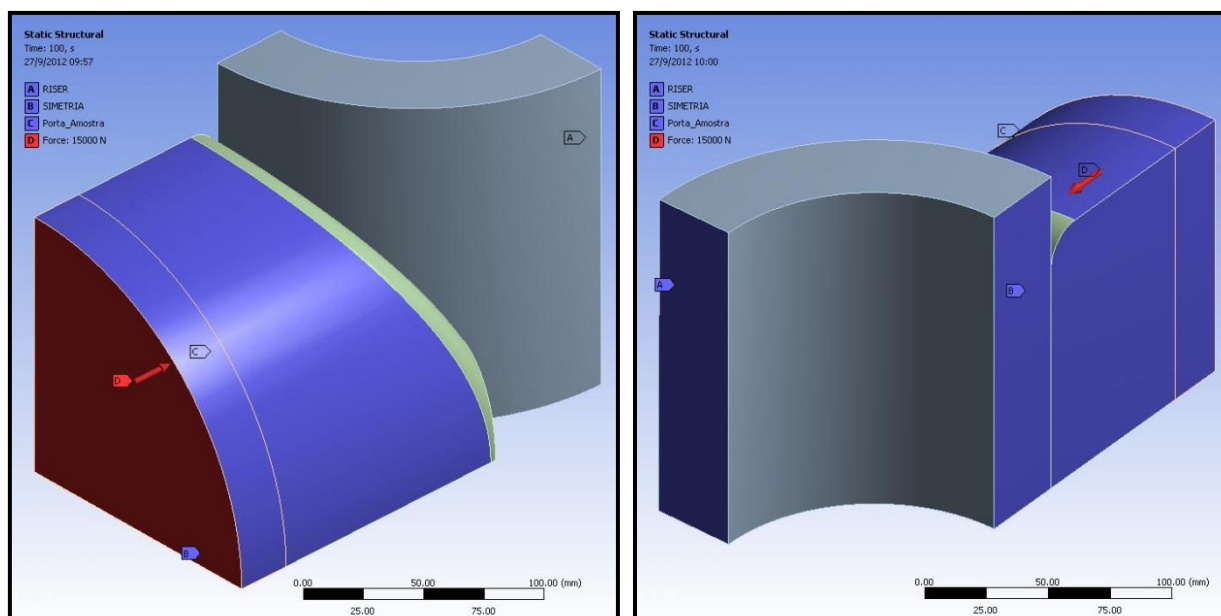


Figura A.3 – Condições de contorno aplicadas na simulação do contato.

O parâmetro resposta avaliado foi o gradiente de pressão na linha central da amostra de PU. O menor gradiente encontrado foi de 1,29 MPa para amostra com a seguinte configuração:

- Diâmetro da amostra: 300 mm
- Espessura da maior seção: 120 mm
- Raio de arredondamento: 30 mm
- Raio de concordância: 10 mm

Após a obtenção destes parâmetros, procurou-se identificar a força aplicada para que a pressão de contato ficasse no intervalo entre 2 e 3 MPa durante o ensaio. Nesta etapa, foi utilizada a meia simetria para as simulações. A mudança na região simulada foi

devida à introdução da movimentação do duto flexível sobre o PU. O contato foi modelado como tendo um coeficiente de atrito (COF) de 0,15 (dado obtido em um ensaio em escala real realizado anteriormente). A simulação completa teve 200 etapas. As 100 primeiras foram dedicadas à aplicação da carga, e as 100 últimas ao deslizamento de 30 mm do duto flexível sobre o PU com a força aplicada. Em média, os resultados foram obtidos com quase 200 iterações, com força residual máxima de aproximadamente 15 N (erro < 0,2% da força total).

Concluiu-se então que, para a nova geometria proposta, a força de compressão utilizada deveria ser de 55 kN. Com este carregamento, a distribuição da pressão de contato estimada fica conforme mostrado na Fig. A.4. Nesta figura, as regiões em amarelo indicam os locais onde a pressão de contato ficou no intervalo desejado. Ainda assim, observou-se uma pressão de contato máxima de aproximadamente 6 MPa na região do final de curso. Este mesmo resultado é mostrado no Capítulo III, no entanto, estas figuras apresentam legendas diferentes de acordo com a sua finalidade.

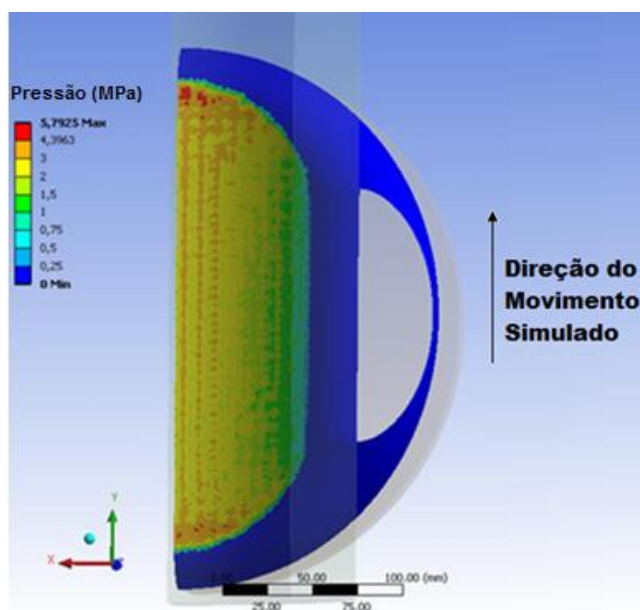


Figura A.4 – Distribuição de pressão no contato para força aplicada de 55 kN obtida através de simulação com elementos finitos.

APÊNDICE B

DEFINIÇÃO DA ESTRATÉGIA DE MEDIÇÃO NA MMC

O trabalho de Moraes (2013) mostrou a possibilidade de quantificar o desgaste de amostras testadas em ensaio em escala real através da MMC. Um dos pontos deixados em aberto para trabalhos futuros era a utilização da medição por varredura para quantificação do desgaste, o que seria proveitoso pelo menor tempo de medição de cada amostra.

A literatura mostra que o diâmetro do apalpador pode afetar o resultado da medição, pois o mesmo atua como filtro mecânico atenuando a rugosidade das amostras, como se apresenta na Fig. B.1. Este comportamento acontece em maior grau na medição por varredura do que na ponto a ponto e por esta razão o diâmetro do apalpador deve ser escolhido de forma a minimizar o efeito da rugosidade no resultado da medição (ANBARI *et al.*, 1990; MAY, 2007).

Com o intuito de verificar esta influência em uma amostra desgastada, a mesma peça foi medida cinco vezes com duas pontas de medição distintas: 2x20 e 3x50, onde o primeiro valor é o diâmetro da ponta de medição e o segundo é o comprimento da haste, ambos os valores em milímetros. O método escolhido foi a varredura com 2001 pontos em cada linha (X) e 201 linhas (Y). Após as medições os volumes foram calculados e estão apresentados na Fig. B.2. A variação entre os dois volumes foi de 700 mm³, o que é equivalente a uma diferença média de 34,0 µm ao longo da superfície medida. Todavia, o que foi determinante para a escolha da ponta de medição de 2x20 para os trabalhos subsequentes foi o desvio padrão associado aos valores de volume encontrado para medições repetidas, o qual é três vezes menor que o da 3x50, indicando assim maior repetibilidade da medição.

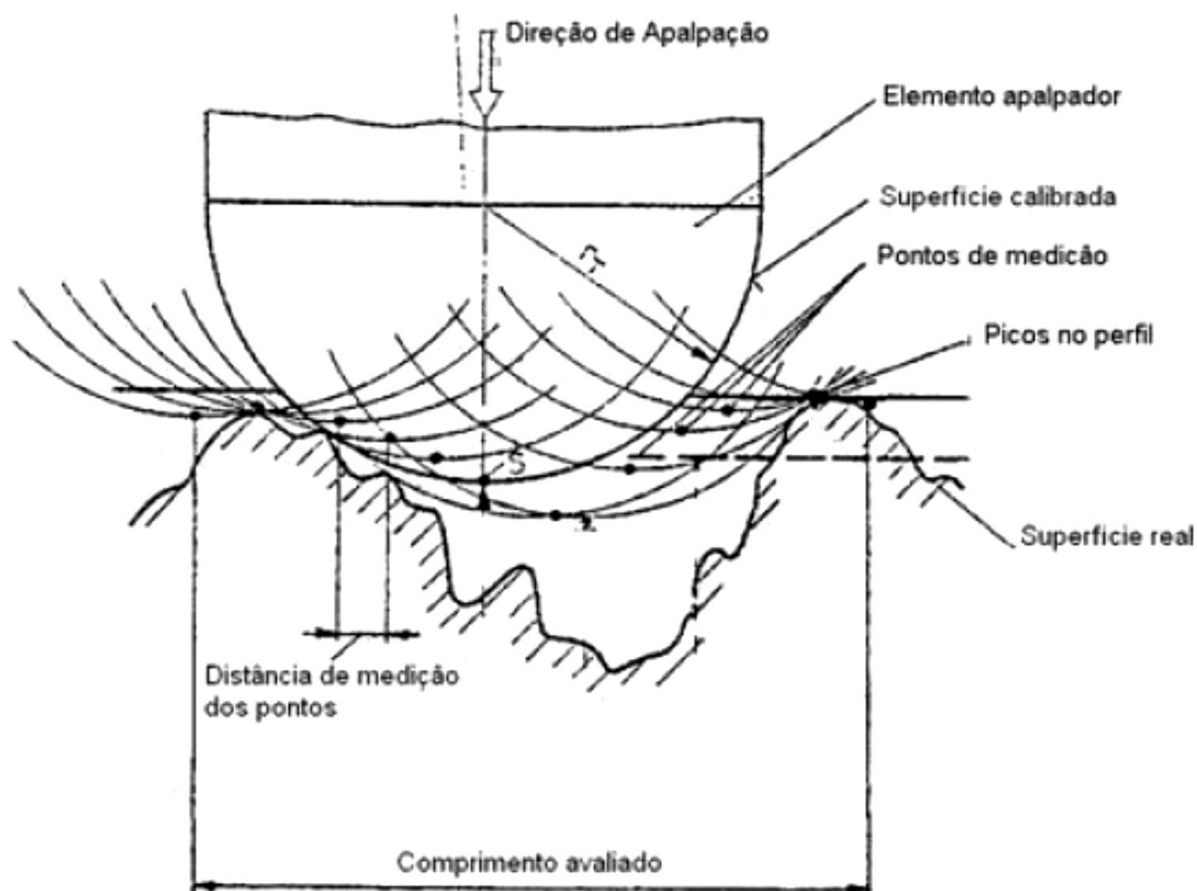


Figura B.1 – Pontos de contato do apalpador em uma superfície rugosa Anbari *et al.* (1990). Adaptado por May (2007).

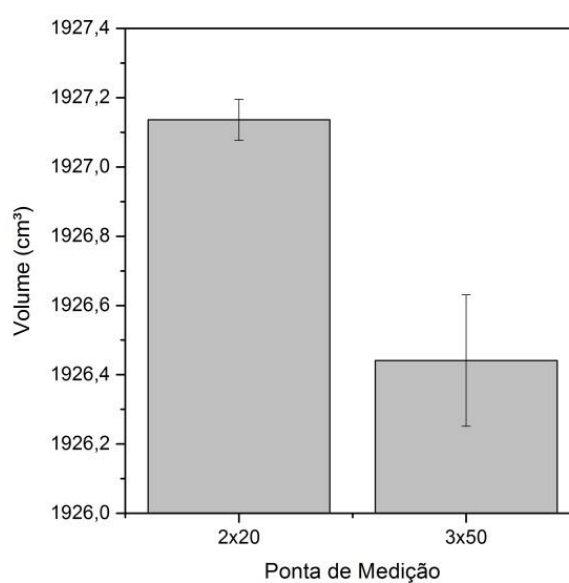


Figura B.2 – Volume de uma amostra com a superfície desgastada medido com duas pontas de medição.

Após a definição da ponta de medição a ser utilizada nas medições, investigou-se a oscilação do volume medido de acordo com método de medição e também de acordo com a ordem de apalpamento.

A Figura B.3 mostra o referencial adotado no estudo sendo que a linha em X (equivalente a uma coluna em Y) acompanha o raio de curvatura da amostra. A matriz de medição foi programada como sendo 101 x 101 pontos para todas as medições e realizada em uma mesma região da amostra desgasta, conforme Fig. B.4.

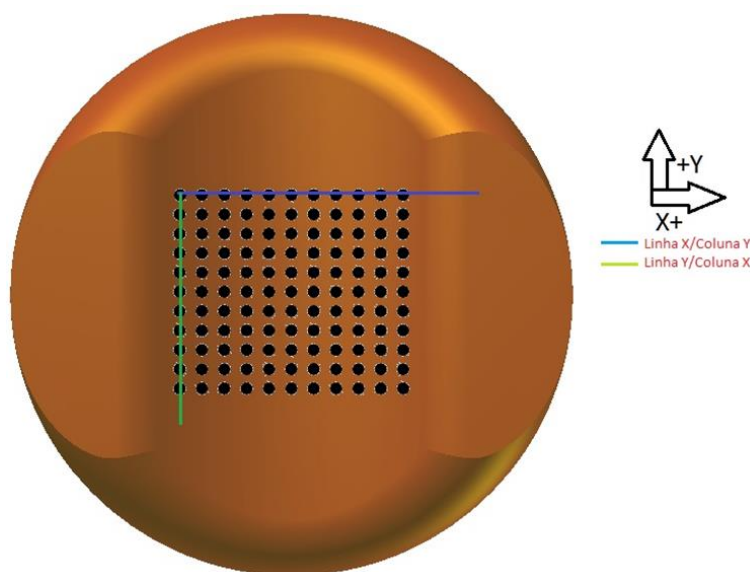


Figura B.3 – Referência de linha e coluna para o estudo dos métodos de medição.

A média e o desvio padrão de três medições são mostrados na Fig. B.5 onde PPX é a medição ponto a ponto em X , PPY é a medição ponto a ponto em Y , VRX é a medição por varredura em X e VRY é a medição por varredura em Y . Também se colocou como referência a média das 12 leituras. Através deste gráfico observa-se que o método de medição é de suma importância para o resultado obtido, uma vez que nenhum dos resultados é estatisticamente igual ao outro para uma. Em relação à média das 12 leituras apenas a medição PPX é estatisticamente igual, considerando o intervalo de confiança de 95% em todas as análises. Outra observação que merece atenção é o desvio padrão (confiabilidade de 68%) para cada tipo de medição, uma vez que, a variação foi de 0,004 cm³ (PPX) até 0,222 cm² (PPY).

Ponto a Ponto X1		Varredura X1	
Presettings	Calcular	Presettings	Calcular
Elem. Referência Automático Cálculo Velocidade <input type="text" value="1,0000"/> <input type="radio"/> Largura Passo <input type="text" value="0,8613"/> <input checked="" type="radio"/> Number of points per section <input type="text" value="101"/> Apalpador <input type="text" value="#1 01 (00)"/>		Elem. Referência Automático Cálculo Velocidade <input type="text" value="1,0000"/> <input type="radio"/> Largura Passo <input type="text" value="0,8613"/> <input checked="" type="radio"/> Number of points per section <input type="text" value="101"/> Apalpador <input type="text" value="#1 01 (00)"/>	
Pontos Únicos <input checked="" type="checkbox"/>		Pontos Únicos <input type="checkbox"/>	
Ajustes Básicos Ajustes Especiais Âng Inic <input type="text" value="160° 0' 0''"/> Seg Âng <input type="text" value="40° 0' 0''"/> Apalp. Tangenciais (Padrão <input type="checkbox"/>) Sim <input type="checkbox"/>		Ajustes Básicos Ajustes Especiais Âng Inic <input type="text" value="160° 0' 0''"/> Seg Âng <input type="text" value="40° 0' 0''"/> Apalp. Tangenciais (Padrão <input type="checkbox"/>) Sim <input type="checkbox"/>	
Começo altura <input type="text" value="60,0000"/> Altura designada: <input type="text" value="160,0000"/> Number of sections <input type="text" value="101"/>		Começo altura <input type="text" value="60,0000"/> Altura designada: <input type="text" value="160,0000"/> Number of sections <input type="text" value="101"/>	
Ponto a Ponto Y1		Varredura Y1	
Presettings	Calcular	Presettings	Calcular
Elem. Referência <input type="radio"/> Tolerancia esperada <input type="text" value="0,0000"/> <input type="radio"/> Velocidade <input type="text" value="1,0000"/> <input type="radio"/> Largura Passo <input type="text" value="1,0000"/> <input checked="" type="radio"/> No. pontos por Linha <input type="text" value="101"/> Apalpador <input type="text" value="#1 01 (00)"/>		Elem. Referência <input type="radio"/> Tolerancia esperada <input type="text" value="0,0000"/> <input type="radio"/> Velocidade <input type="text" value="1,0000"/> <input type="radio"/> Largura Passo <input type="text" value="1,0000"/> <input checked="" type="radio"/> No. pontos por Linha <input type="text" value="101"/> Apalpador <input type="text" value="#1 01 (00)"/>	
Pontos Únicos <input checked="" type="checkbox"/>		Pontos Únicos <input type="checkbox"/>	
Ajustes Básicos Ajustes Especiais Começo altura <input type="text" value="60,0000"/> Altura designada: <input type="text" value="160,0000"/> Number of lines: <input type="text" value="101"/> Âng Inic <input type="text" value="160° 0' 0''"/> Seg Âng <input type="text" value="40° 0' 0''"/>		Ajustes Básicos Ajustes Especiais Começo altura <input type="text" value="60,0000"/> Altura designada: <input type="text" value="160,0000"/> Number of lines: <input type="text" value="101"/> Âng Inic <input type="text" value="160° 0' 0''"/> Seg Âng <input type="text" value="40° 0' 0''"/>	

Figura B.4 – Programação no programa Calypso® para avaliação do método de medição.

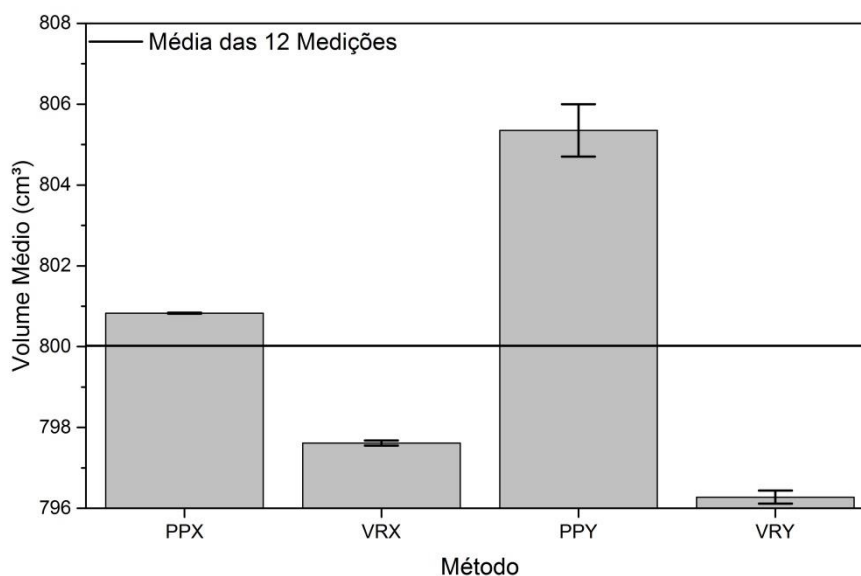


Figura B.5 – Volume médio de uma mesma região, com o mesmo número de ponto e apalpador empregando-se metodologias diferentes.

Aspirando a possibilidade de obter um mapa de desgaste, também foi analisado o desvio médio das posições de linha e coluna para cada leitura. Entende-se como desvio a variação da coordenada enquanto a mesma deveria ser mantida constante, isto é, enquanto é feita a leitura em uma linha em X, a coordenada Y deve ser mantida constante, ou o mais próximo disso possível. A Tabela B.1 mostra os resultados obtidos nesta análise, onde MDP é a média dos desvios padrões das 101 linhas/colunas e NP é o número médio de pontos lidos em cada situação.

Tabela B.1 – Resultados obtidos na avaliação dos métodos de aquisição ponto a ponto e varredura.

Linha (Y cte)					Coluna (X cte)				
Média	MDP (μm)	NP	MDP (μm)	NP	Média	MDP (μm)	NP	MDP (μm)	NP
PPX1	1,1	101,0	5,1	101,0	PPY1	71,8	101,0	19,1	101,0
PPX2	1,1	101,0	5,5	101,0	PPY2	73,5	101,0	19,6	101,0
PPX3	1,1	101,0	5,4	101,0	PPY3	78,0	101,0	20,3	101,0
VRX1	2,5	106,0	149,2	101,0	VRY1	6,4	100,1		
VRX2	2,5	106,0	151,5	101,0	VRY2	6,3	100,1		
VRX3	2,5	106,0	149,7	101,0	VRY3	6,3	100,1		

O primeiro ponto a ser observado é que para as varreduras em Y (VRY) o número de pontos medidos em cada linha não foi constante. Isto impossibilitou o cálculo dos desvios na coluna e eliminou esta possibilidade de medição. Outro ponto que foi observado é que para as varreduras em X (VRX) a matriz medida foi 106x101 diferentemente da programada. Além disto, a MDP para a coluna mostrou-se da ordem de centenas de micrometros.

Finalmente, comparando-se os resultados das medições ponto a ponto, nota-se que os menores desvios são obtidos nas medições feitas com linha em X indo ao encontro do menor desvio para o volume, o que credencia este método como o mais apropriado para a aplicação desejada.

Com a definição do apalpador e do método de medição a serem utilizados, buscou-se então a identificar a malha de medição mais apropriada para a avaliação da amostra. O trabalho de Moraes (2013) concluiu que a malha de 1 mm x 1 mm foi a mais adequada para estimar o volume de uma amostra de *liner*, com precisão e confiabilidade. Contudo, como a área de medição seria diferente, optou-se por confirmar este resultado em uma área central de 50 x 100 mm² de uma amostra desgasta.

Um planejamento fatorial, com dois fatores e três níveis, foi feito para verificar a influência de cada variável no volume calculado. A Tabela B.2 mostra os valores calculados com base em 3 medições em cada condição, enquanto a Fig. B.6 apresenta os resultados graficamente. A maior densidade de pontos em X ante Y é devido à geometria convexa da amostra, que deverá ser integrada, e também que o processo de desgaste tende a gerar eventos distribuídos no sentido do deslizamento (eixo Y). Com base nestes resultados fez-se uma análise de variância que indicou que nenhuma variável (dentro dos níveis testados) influenciou o volume medido (como se observa na Fig. B.7 para um intervalo de confiança de 95%). Ainda que os desvios entre medições obtidos tenham sido distintos, todos eles foram menores que 1% do volume medido.

Com base neste resultado, optou-se por utilizar a menor densidade de malha e aumentar a região que teria o desgaste avaliado para as dimensões finais de 100 mm x 150 mm utilizando uma malha de 301 x 101 pontos, uma vez que, a combinação densidade de malha e tempo de medição (12 horas) foi considerada adequada para os resultados desejados. A Figura B.8 mostra a região que foi avaliada pelo processo de medição nesta tese.

Tabela B.2 – Resultado da medição do volume para a mesma área utilizando malhas diferentes.

Pontos em X	Pontos em Y	Volume Médio (cm ³)	Desvio Padrão (cm ³)
151	41	469,9886752	0,0083441
151	61	469,9880812	0,0102304
151	81	469,9887401	0,0106218
201	41	469,9868914	0,0104485
201	61	469,9935484	0,0056419
201	81	469,9945376	0,0014845
251	41	470,0015536	0,0082712
251	61	469,9869688	0,0103619
251	81	469,9950637	0,0102757

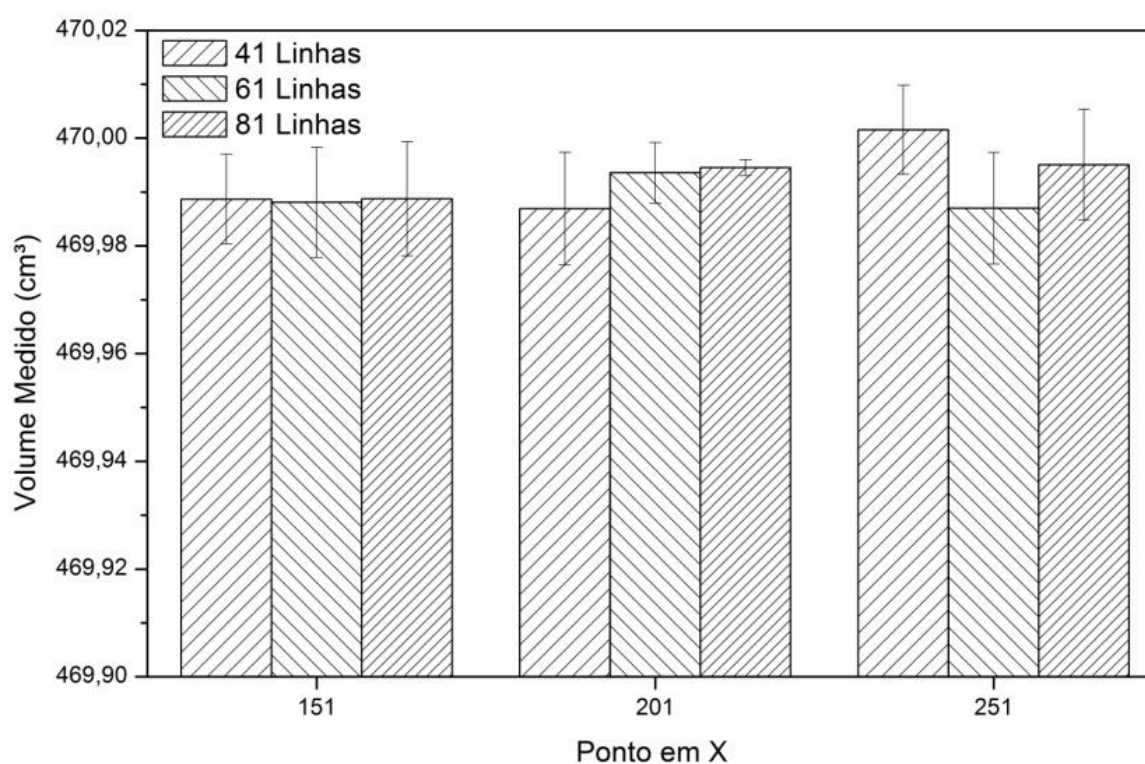


Figura B.6 – Compilação do volume obtido através da medição utilizando diferentes malhas.

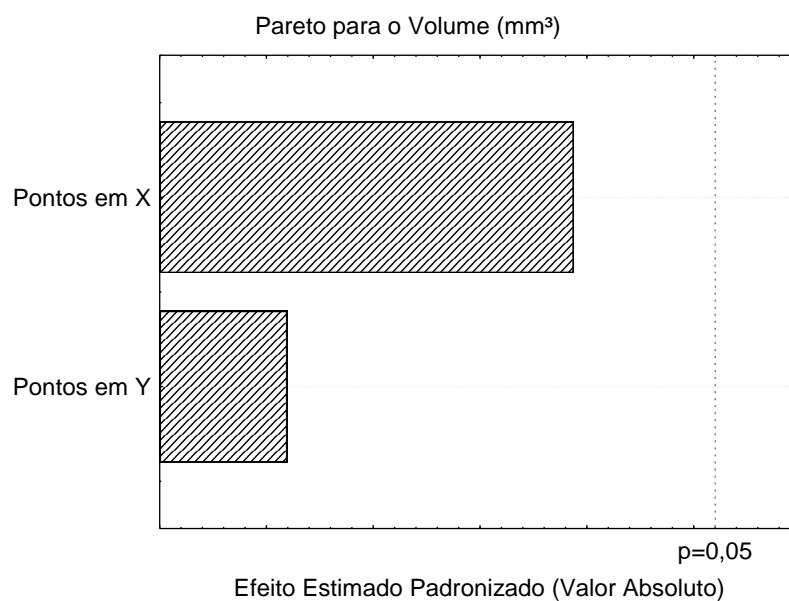


Figura B.7 – Pareto da influência das variáveis testadas sobre o resultado obtido para o volume.

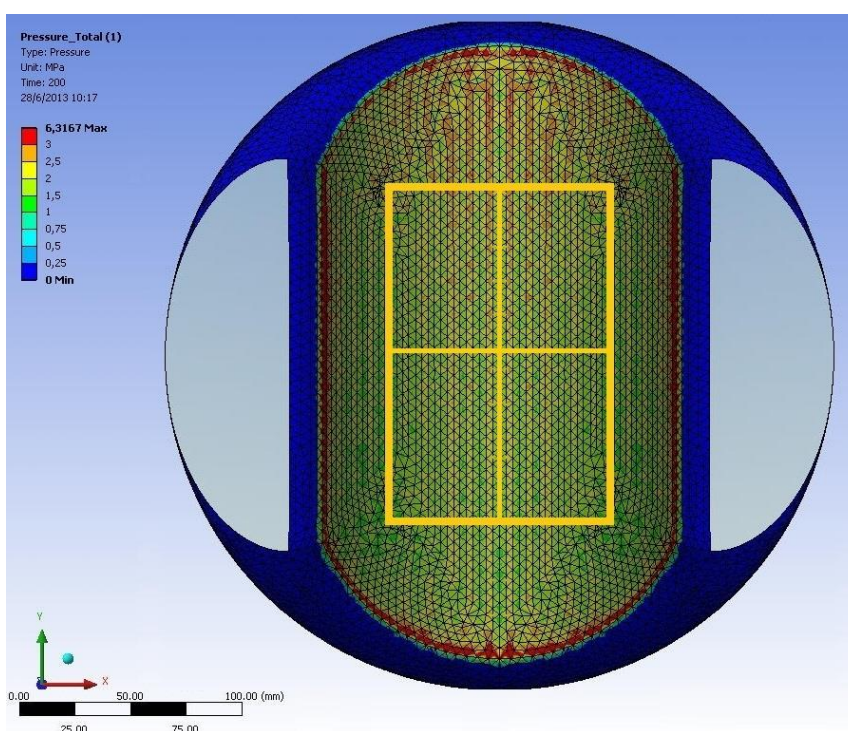


Figura B.8 – Região da amostra de PU que teve o desgaste avaliado através da MMC.

APÊNDICE C

CÁLCULO DO VOLUME DAS AMOSTRAS E MAPA DE DESGASTE

Objetivando obter um método automático para o cálculo do volume e que fosse acessível a qualquer computador, desenvolveu-se neste trabalho um executável com esta finalidade. Além disso, esse programa pode comparar duas medições (antes e depois do desgaste, por exemplo), gerando assim um mapa de desgaste com base na diferença entre as duas.

Na tela inicial do programa, o usuário escolhe entre o cálculo do volume antes, depois ou de ambos, sendo que somente nesta opção o mapa de desgaste é gerado. Em seguida, é perguntado ao usuário o número de leituras que foi feito em cada condição – sendo limitado a 10 medições. É informado então que os arquivos a serem lidos devem estar na mesma pasta do executável e seus nomes devem seguir o padrão “Leitura_Pre_XX.txt” e “Leitura_Pos_XX.txt”, onde XX é o número de cada medição (01,02, ..., 10). Após os arquivos estarem na pasta, o usuário deve confirmar a execução. Caso algum arquivo não esteja na pasta, o programa avisa o usuário quais arquivos não foram encontrados.

A partir disto, os dados são carregados do arquivo e organizados em planos conforme o método de medição utilizado. A partir daí, é calculada a integral em cada plano e sua coordenada constante média é calculada. Neste trabalho, por exemplo, manteve-se um Y constante e foi calculada a área no plano XZ da amostra. Tanto as áreas como os valores Y médios são gravados em arquivos “Resultado_Pre_XX.txt” e “Resultado_Pos_XX.txt” respectivamente. Após a determinação de todas as áreas, elas são integradas no eixo Y e o

volume é então obtido e salvo no arquivo “Volume.txt”. A lógica de programação do executável está exemplificada na Fig. C.1.

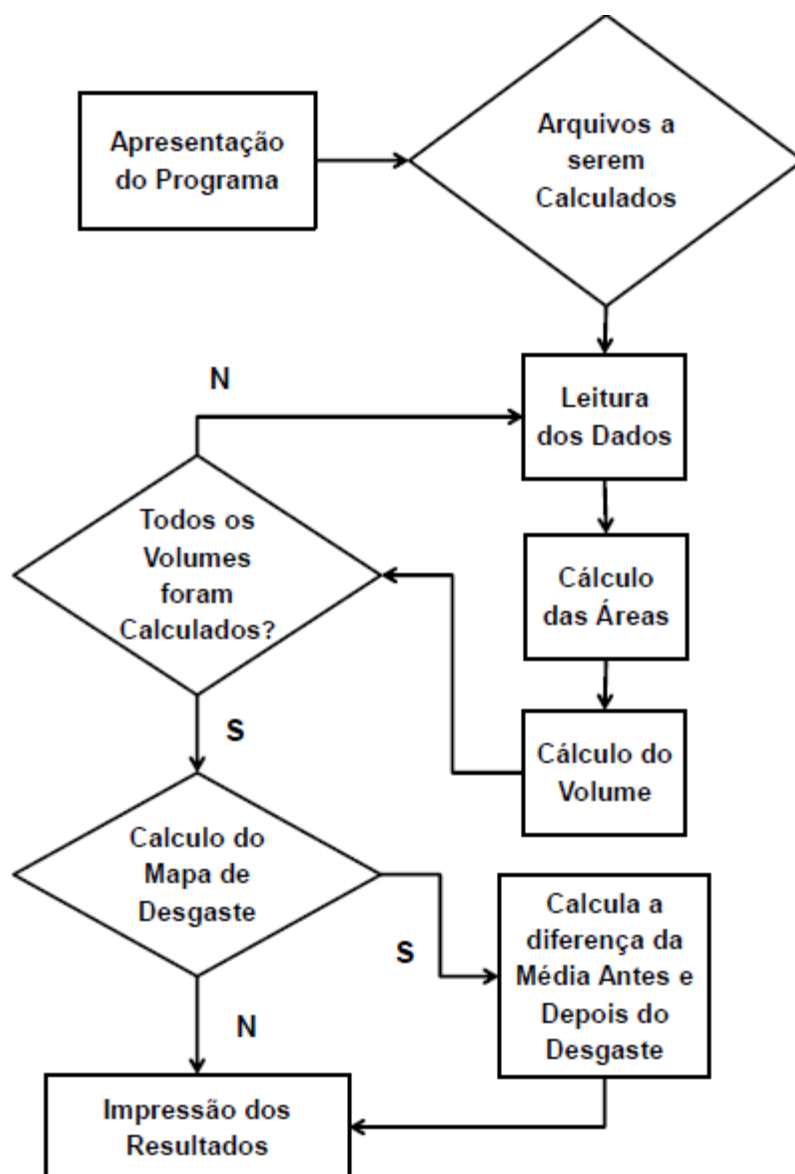


Figura C.1 – Lógica do executável utilizado para o cálculo do volume.

As integrações numéricas foram feitas de acordo com o método do trapézio, uma vez que, o método de Simpson não pode ser empregado devido os incrementos em X não serem constantes – o que é pré-requisito do método. No método do trapézio dois pontos consecutivos são interpolados linearmente. A Figura C.2 exemplifica a divisão do intervalo em trapézios e a interpolação. O cálculo da área abaixo da curva é feito conforme Eq. (10.1), onde se calcula a área de cada trapézio e depois se somam as áreas de todos.

$$\sum_{i=2}^{i=n} \frac{(F(x_i) + F(x_{i-1}))(x_i - x_{i-1})}{2} \quad (10.1)$$

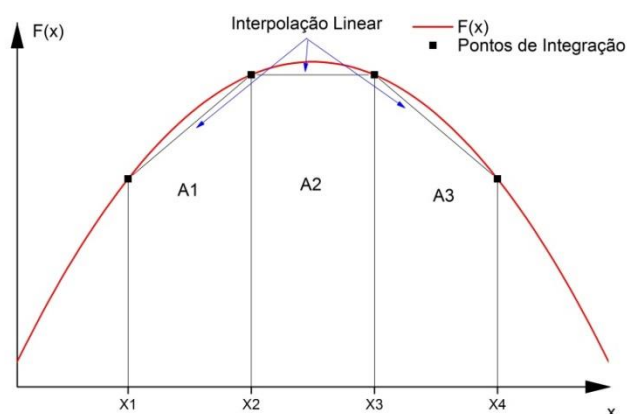


Figura C.2 – Método de integração numérica utilizando trapézios de X1 à X4.

A validação deste programa foi feita utilizando uma curva gerada com 50 mil pontos em cada um dos 101 planos XZ com as mesmas características e dimensões das que seriam medidas na prática. A diferença entre o resultado obtido e o resultado analítico foi menor que 10^{-7} cm^3 , mostrando que o programa está apto para calcular o volume das amostras de PU. Além da validação, levantou-se a curva do erro devido à integração numérica em relação ao número de intervalos. Nota-se na Fig. C.3 que o este erro decresce linearmente com o aumento do número de intervalos em um gráfico dilog. Para o número de intervalos utilizados neste trabalho, o erro devido à integração numérica é de $1,2392 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ e este valor foi levado em consideração para a análise das incertezas associadas ao cálculo do volume.

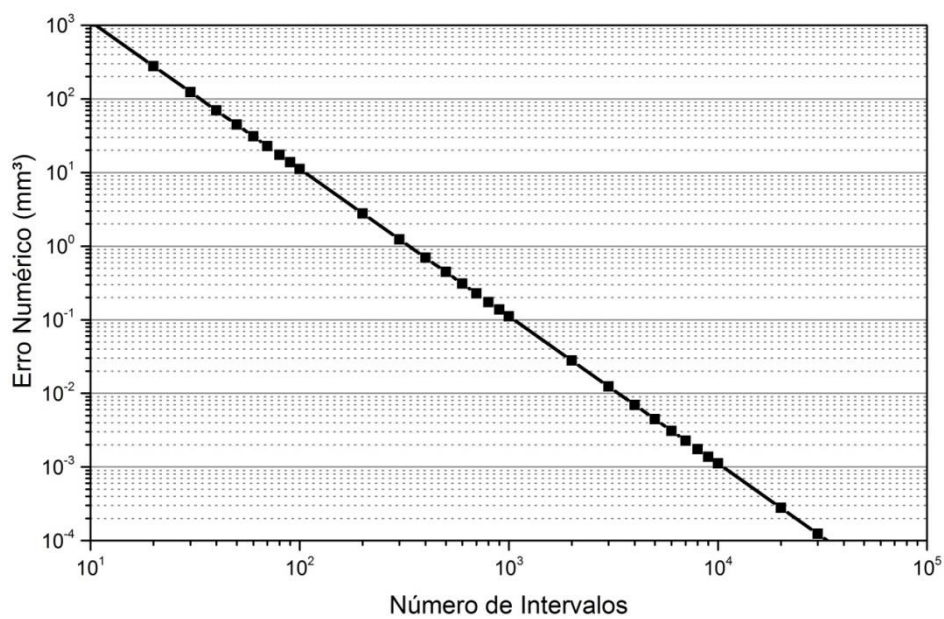


Figura C.3 – Erro de integração numérica em função do número de intervalos utilizados na integração pelo método do trapézio.

APÊNDICE D

DETERMINAÇÃO DA DEFORMAÇÃO ELÁSTICA DA AMOSTRA DURANTE O PROCESSO DE MEDIÇÃO

Buscando encontrar os valores das incertezas provenientes da força de apalpação tanto para as capas como para os enrijecedores, utilizaram-se simulações de elementos finitos para determinar qual a deformação elástica proveniente da força de apalpação.

As simulações referentes ao *liner* foram realizadas em quarto de simetria e a força aplicada na região central da amostra. As condições de contorno utilizadas são mostradas na Fig. D.1, onde “A” é a base da amostra apoiada no desempenho da máquina, “B” é a simetria da amostra e “C” é $\frac{1}{4}$ da força de apalpação. Devido à solicitação gerar uma pequena deformação, o PU foi modelado, excepcionalmente, como tendo comportamento elástico e linear na faixa de aplicação baseado nos dados do fabricante e o apalpador considerado indeformável. A malha foi composta de elementos tetraédricos, sendo refinados na região do contato. Com isso, calculou-se a tensão máxima na amostra de *liner*, estando ela dentro da faixa em que o módulo de elasticidade havia sido calculado, procedeu-se à verificação de deformação e penetração de malha que são mostrados nas Fig. D.2 e D.3, respectivamente.

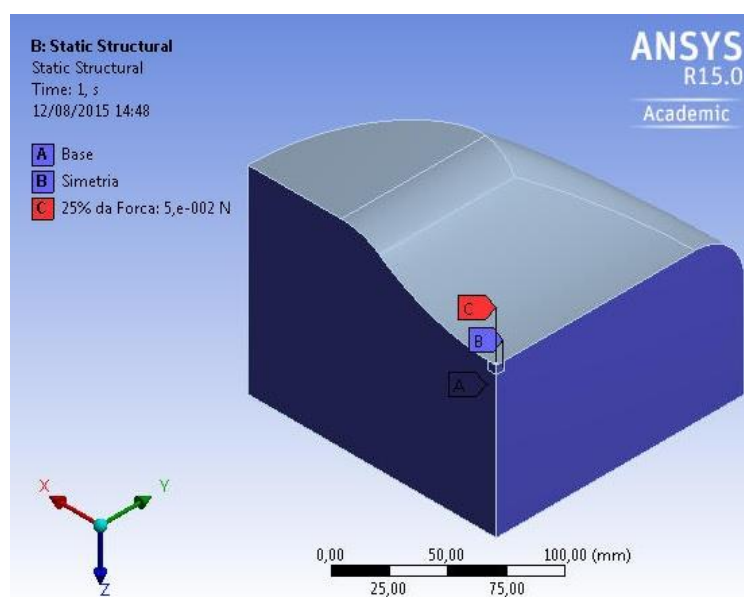


Figura D.1 – Condições de contorno para a simulação da deformação elástica devido à força de apalpação no *liner*.

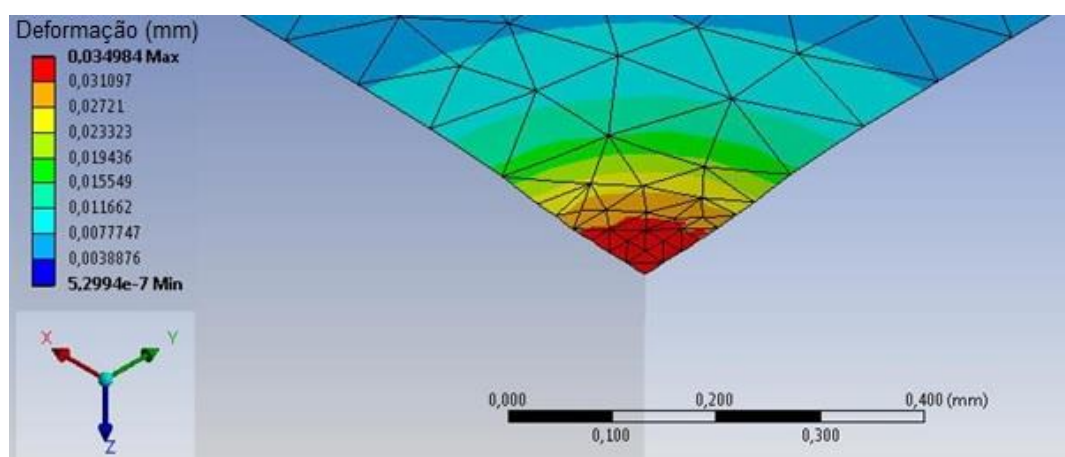


Figura D.2 – Deformação elástica máxima no PU utilizado devido à uma força de apalpação de 200 mN.

Com base nestes resultados a incerteza associada à força de apalpação nas amostras de PU foi assumida como sendo $35,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$ com infinitos graus de liberdade e uma distribuição Triangular – uma vez que, a deformação era máxima no centro e mínima nos extremos da amostra.

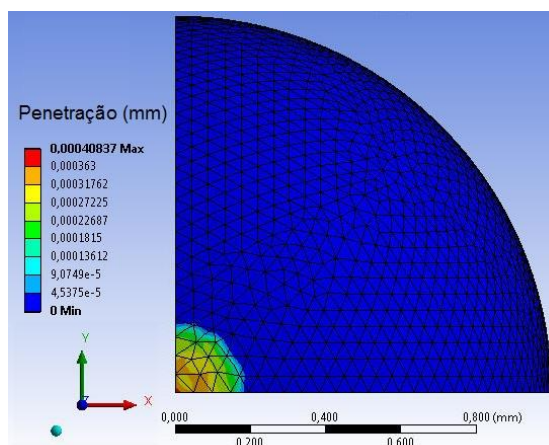
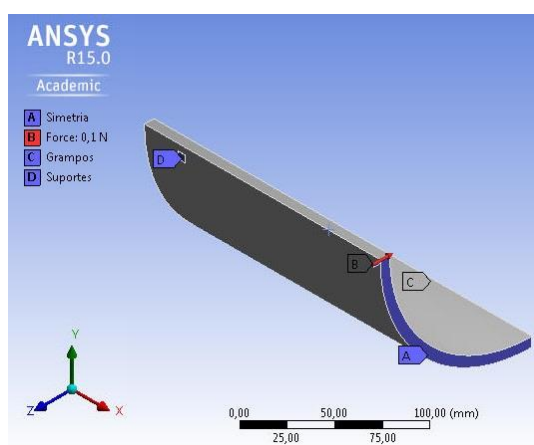
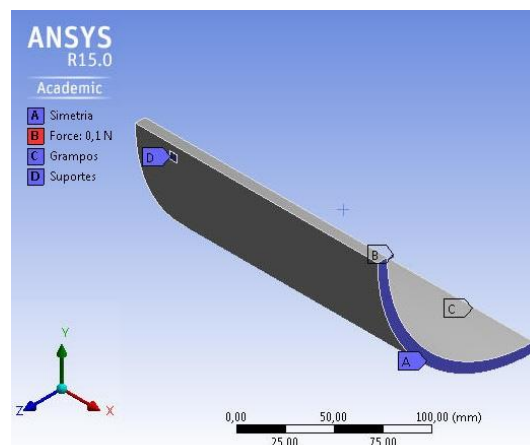


Figura D.3 – Penetração da malha de elementos finitos na simulação da deformação elástica da amostra de PU.

Com relação à medição das capas dos dutos, as simulações foram feitas em duas etapas: apalpação na região interna e externa. Nestas simulações foi utilizada meia simetria da capa com elementos hexaédricos e o apalpador foi considerado rígido com elementos tetraédricos. As condições de contorno foram mantidas similares em ambas às simulações, alterando-se somente a direção da força de apalpação no sentido Z, como se observa na Fig. D.4, onde “A” é a condição de simetria, “B” a força aplicada, “C” a restrição dos grampos (suporte fixo) e “D” os suportes frontais (que só aplicam resistência à compressão).



(a)



(b)

Figura D.4 – Condições de contorno aplicadas na simulação da deformação elásticas das capas de PA. (a) região externa e (b) região interna.

Os resultados das análises são mostrados na Fig. D.5. Observa-se que o deslocamento provocado pela força de apalpação é crescente ao longo do eixo X, e por esta razão esta incerteza será assumida como tendo distribuição triangular também. A penetração da malha em cada uma das simulações é mostrada na Fig. D.6.

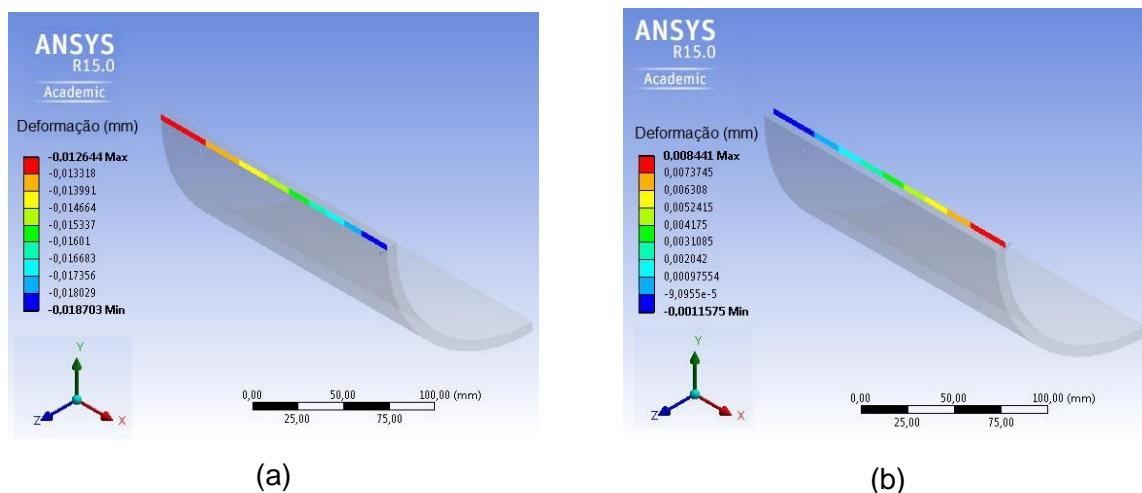


Figura D.5 – Deformações elásticas provocadas pela força de apalpação nas capas de PA. (a) região externa e (b) região interna.

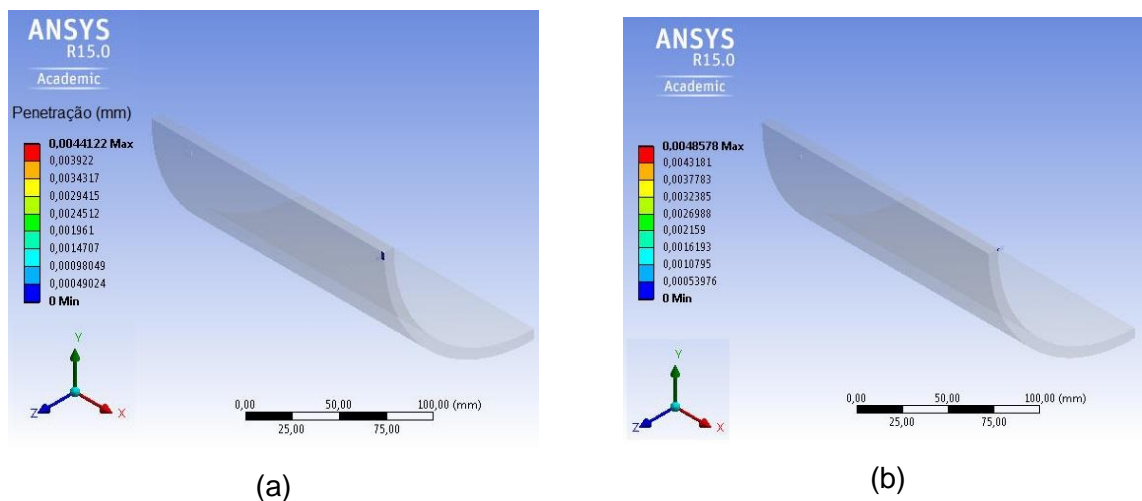


Figura D.6 – Penetração das malhas na simulação da deformação elásticas das capas de PA. (a) região externa e (b) região interna.

Por fim, deve-se considera que incerteza expandida associada à força de apalpação durante a medição da espessura da amostra deve ser de $27,1 \pm 4,9 \mu\text{m}$, com uma probabilidade de abrangência de 95%.

APÊNDICE E

REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS ENSAIOS EM ESCALA REAL

Neste apêndice são mostrados com mais detalhes os registros fotográficos feitos durante os ensaios em escala real com breves descrições. Deve-se ter em mente que, apesar de ser feito uma limpeza no tanque e ao redor das amostras, as superfícies em contato eram mantidas intactas durante as paradas. As fotos foram feitas no maior afastamento que era conseguido no tribômetro e por isso não há fotos normais às superfícies.

Na Figura E.1 tem se o registro após os primeiros ciclos do ensaio E16. A seta indica que a camada superficial e envelhecida do duto foi removida já no início do ensaio.



Figura E.1 – Registro fotográfico dos primeiros ciclos no ensaio sem afastamento (E16).

A Figura E.2 registra os sinais de desgaste observados na primeira parada programada do ensaio sem afastamento (E16).

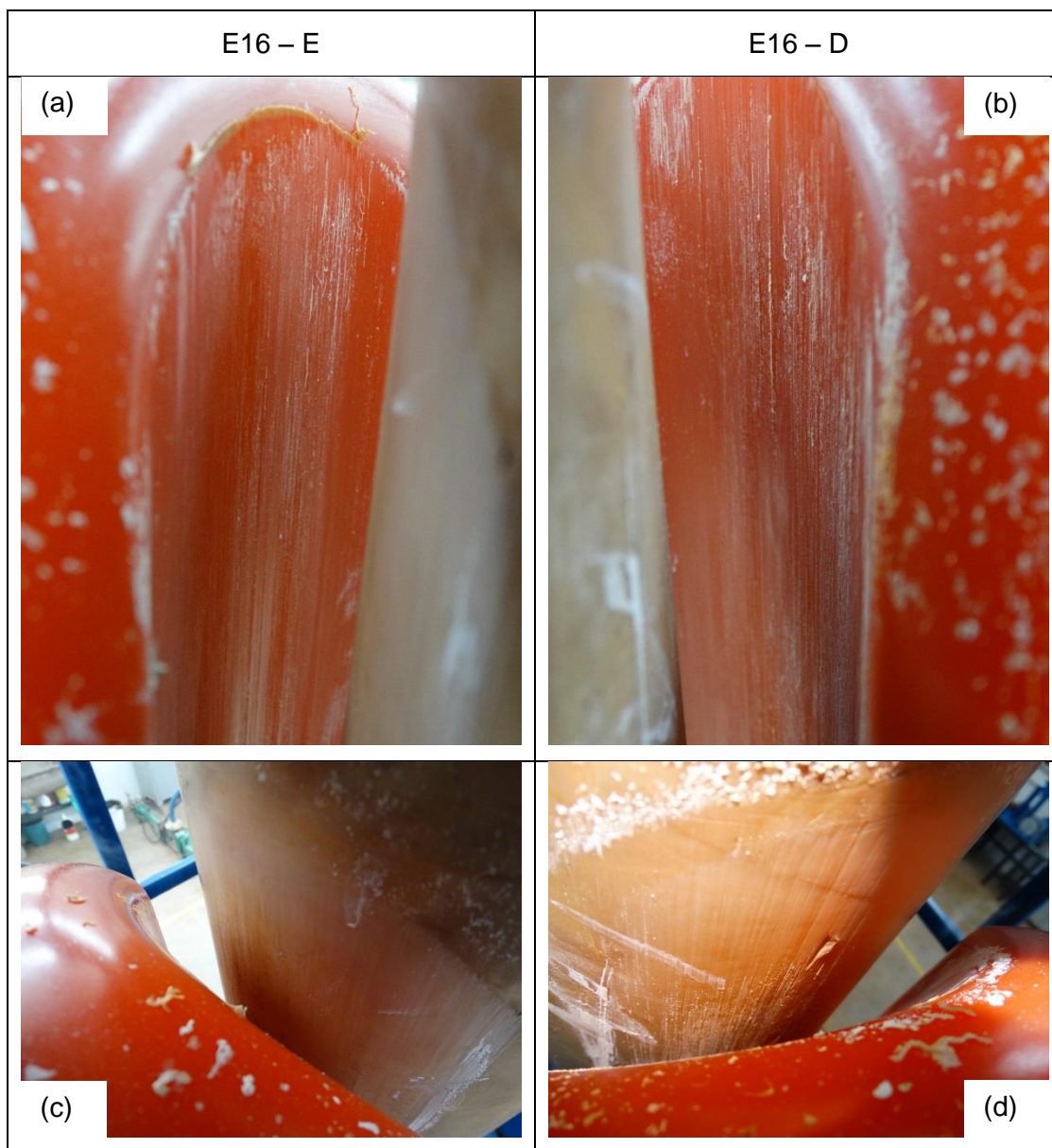


Figura E.2 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a primeira parada (52 377 ciclos).

A Figura E.3 mostra os fragmentos de desgaste que acumularam em determinadas regiões como a cinta de suporte inferior do duto e em cima das amostras de PU e seus suportes na parada de 52 377 ciclos. Enquanto a Fig. E.4 mostra o acúmulo depois de 103 262 ciclos. Observa-se um aumento significativo na quantidade de fragmentos, especialmente na amostra posicionada no lado esquerdo do equipamento.

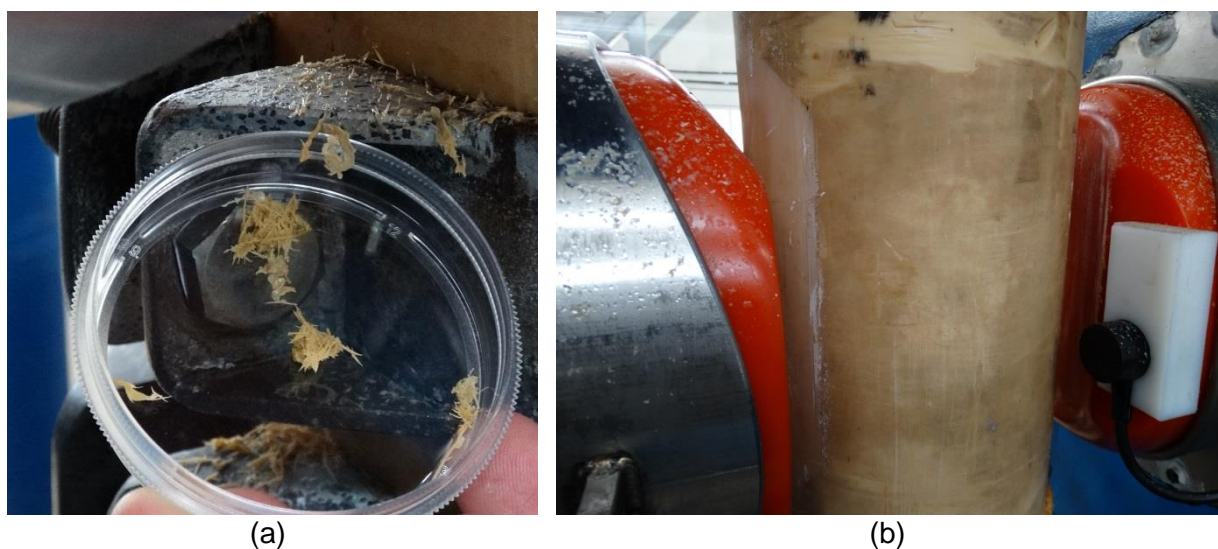


Figura E.3 – Fragmentos de desgaste que ficaram (a) na cinta que suporte do duto e (b) em cima das amostras de PU e dos porta amostras na parada de 52 377 ciclos no ensaio E16.

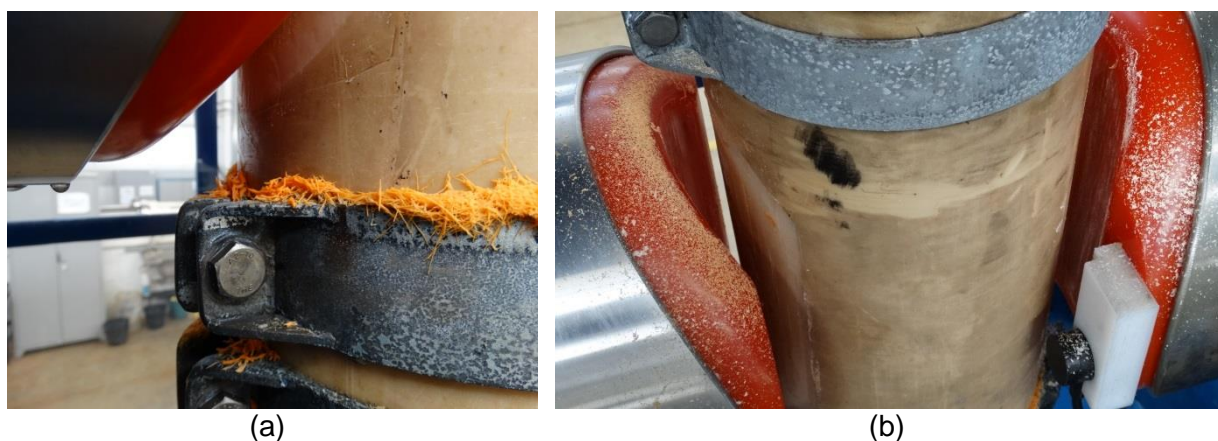


Figura E.4 – Fragmentos de desgaste que ficaram (a) na cinta que suporte do duto e (b) em cima das amostras de PU e dos porta amostras na parada de 103 262 ciclos no ensaio E16.

A Figura E.5 mostra as superfícies das amostras na parada de 103 262 ciclos. Apesar do aumento significativo de material removido, os mecanismos atuantes são os mesmos observados na parada de 52 377 ciclos, sendo que essas duas paradas foram realizadas ainda no regime transitório do deslizamento.

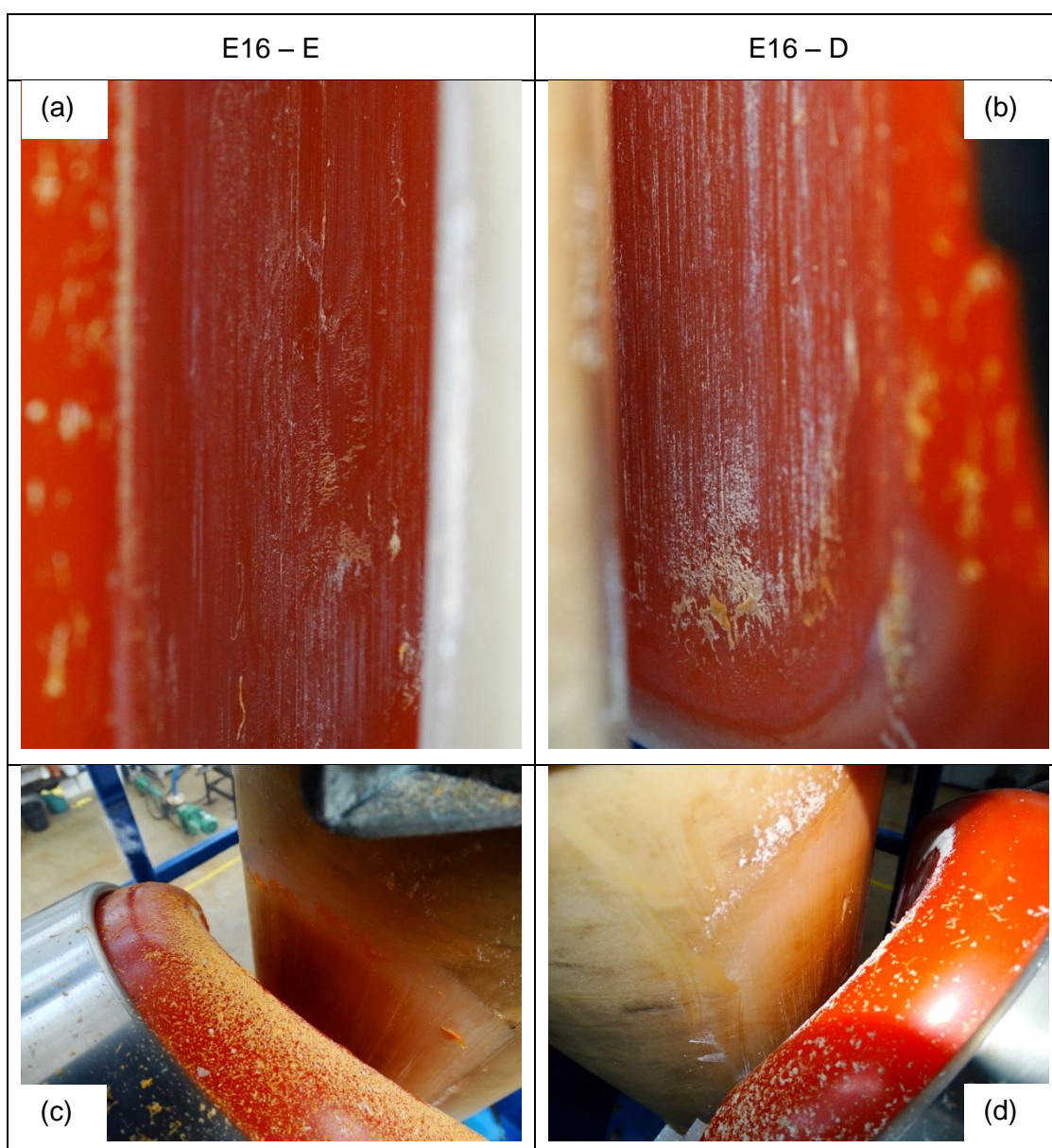


Figura E.5 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a segunda parada (103 377 ciclos).

A Figura E.6 já mostra sinais de alteração em relação às superfícies encontradas nas Fig. E.2 e E.5 da amostra E16-D. Também nesta figura começa a ser observada a adesão de PU ao duto flexível e a mudança de coloração na região de contato permanente.

Os fragmentos de desgaste nesta parada também aumentaram consideravelmente como está registrado na Fig. E.7. Pode-se observar uma maior quantidade de fragmentos no lado esquerdo inferior do que no direito inferior, porém, acima das amostras de PU há mais fragmentos acima da amostra da direita. Esta diferença está associada ao formato dos fragmentos de desgaste formados por cada um dos mecanismos.

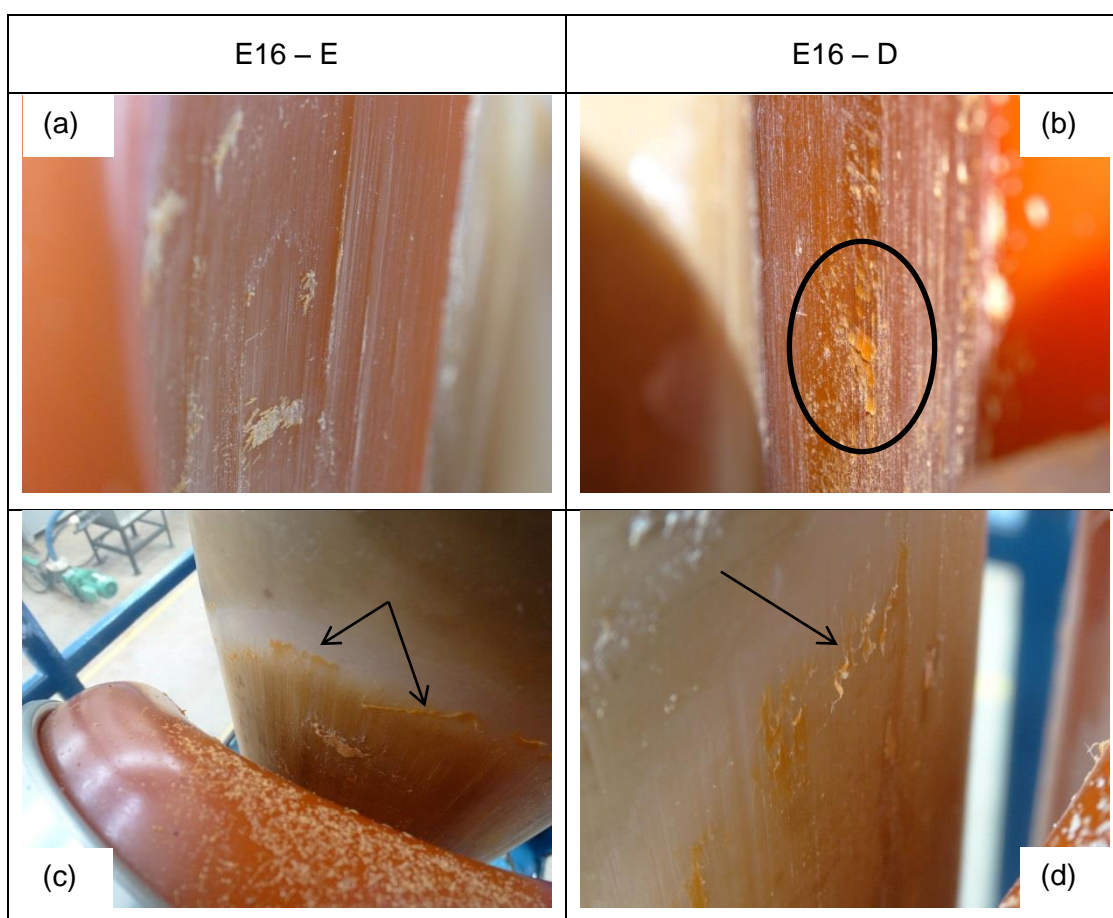


Figura E.6 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a terceira parada (150 525 ciclos).



Figura E.7 – Fragmentos de desgaste observados na parada de 150 525 ciclos no E16.

A quantidade de fragmentos na parada de 200 924 ciclos foi semelhante à anterior, como nota-se na Fig. E.8, enquanto a Fig. E.9 mostra como estavam as superfícies desgastadas neste ponto do ensaio.



Figura E.8 – Fragmentos de desgaste na parada de 200 924 ciclos do ensaio E16.

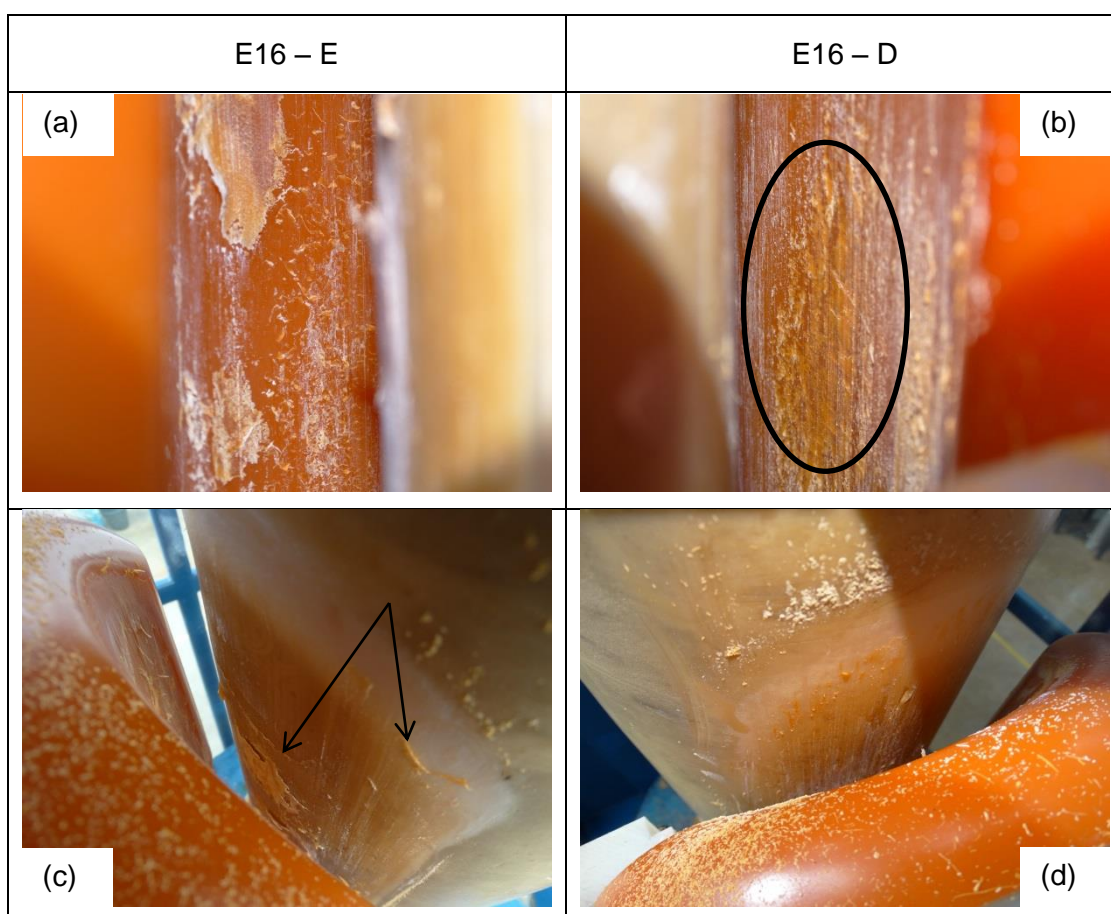


Figura E.9 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a quarta parada (200 924 ciclos).

Observa-se que neste estágio do ensaio E16 fragmentos de desgaste estão aderidos na superfície do lado esquerdo do ensaio (Fig. E.9a e c). Esses fragmentos de desgaste foram expulsos do contato em formatos cilíndricos (Fig. E.10) evidenciando um desgaste por rolamento de partícula (DASARI *et al.*, 2009). Enquanto isso, na Fig. E.9b nota-se que eventos tribológicos estão ocorrendo na subsuperfície e consequentemente a expulsão de fragmentos de desgaste é reduzida, ainda que relevante.



Figura E.10 – Fragmentos de desgaste expulsos da E16-E na parada de 200 924 ciclos.

A próxima parada foi realizada com 252 920 ciclos. Os fragmentos de desgaste não apresentaram grandes alterações em relação a parada anterior (Fig. E.11). Neste ponto foram observados filmes formados de fragmentos de desgaste (indicados por setas na Fig. E.12). O processo de formação e remoção destes filmes é, possivelmente, o maior responsável pela flutuação no coeficiente de atrito na região estável do ensaio. Esses fragmentos também se acumularam no fundo do reservatório em quantidade semelhante às paradas anteriores.

As Figuras E.13 e E.14 mostram os registros feitos na parada de 299 935 ciclos. Os filmes formados na amostra E16-E (Fig. E.13a) foram removidos e os sinais de fadiga de intensificaram na amostra E16-D (Fig. E.13b). Enquanto a superfície do duto quase não mostrou alteração.



Figura E.11 – Fragmentos de desgaste acumulados na parada com 252 920 ciclos do E16.

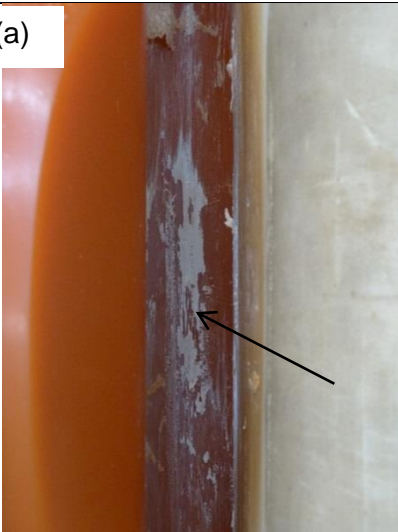



E16 – E		E16 – D	
(a)		(b)	
(c)		(d)	

Figura E.12 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a quinta parada (252 920 ciclos).

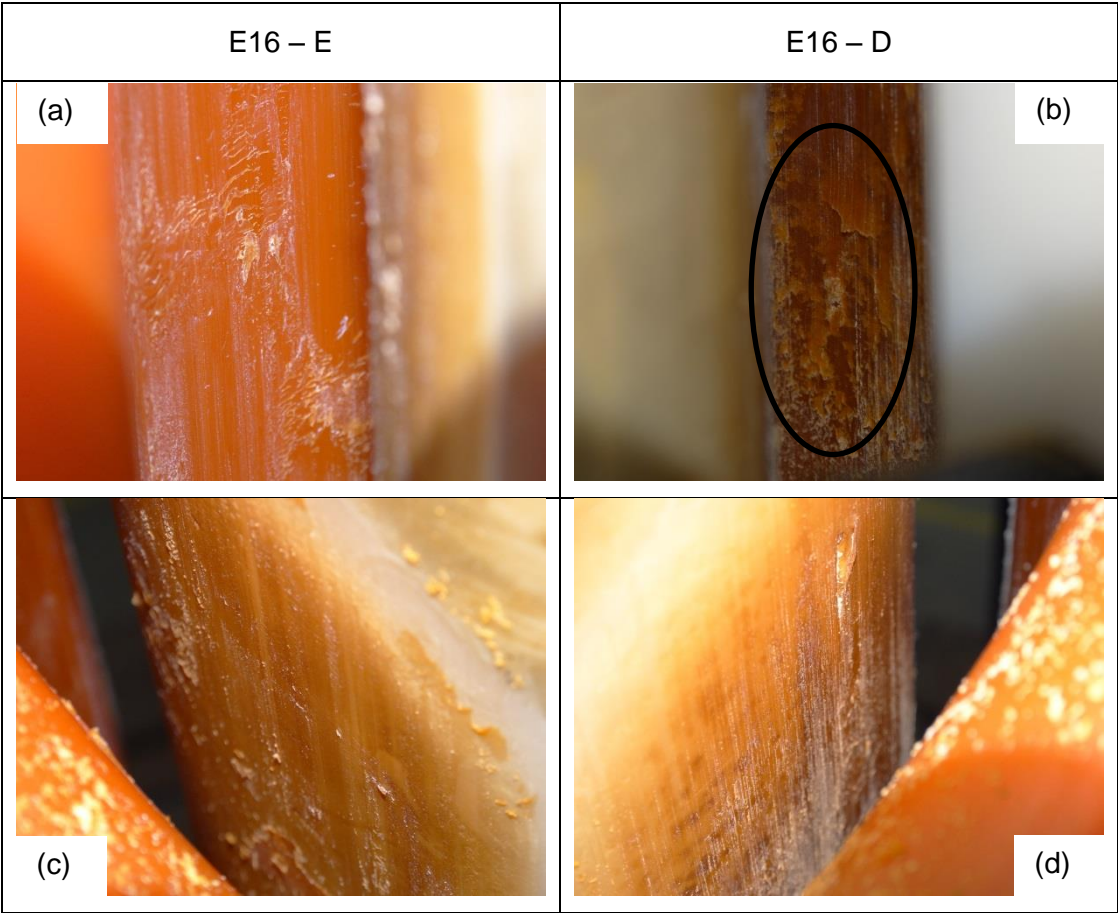


Figura E.13 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a sexta parada (299 935 ciclos).



Figura E.14 – Fragmentos acumulados na parada de 299 935 do ensaio E16.

A Figura E.15 mostra que as amostras de PU seguiram com o mesmo comportamento nesta etapa do ensaio. O lado direito do duto (Fig. E.15d) exibiu novamente um filme superficial, assim como na parada de 252 920 ciclos, que não era tão aparente na parada de 299 935 ciclos. Outra variação que ainda não havia sido registrada é o aparecimento de pequenos fragmentos interconectando o duto ao PU (Fig. E.15c). A formação destes fragmentos pode ser atribuída às altas temperaturas no contato. Também se observou a mudança na coloração dos fragmentos de desgaste proveniente de cada lado, como mostra a Fig. E.16.

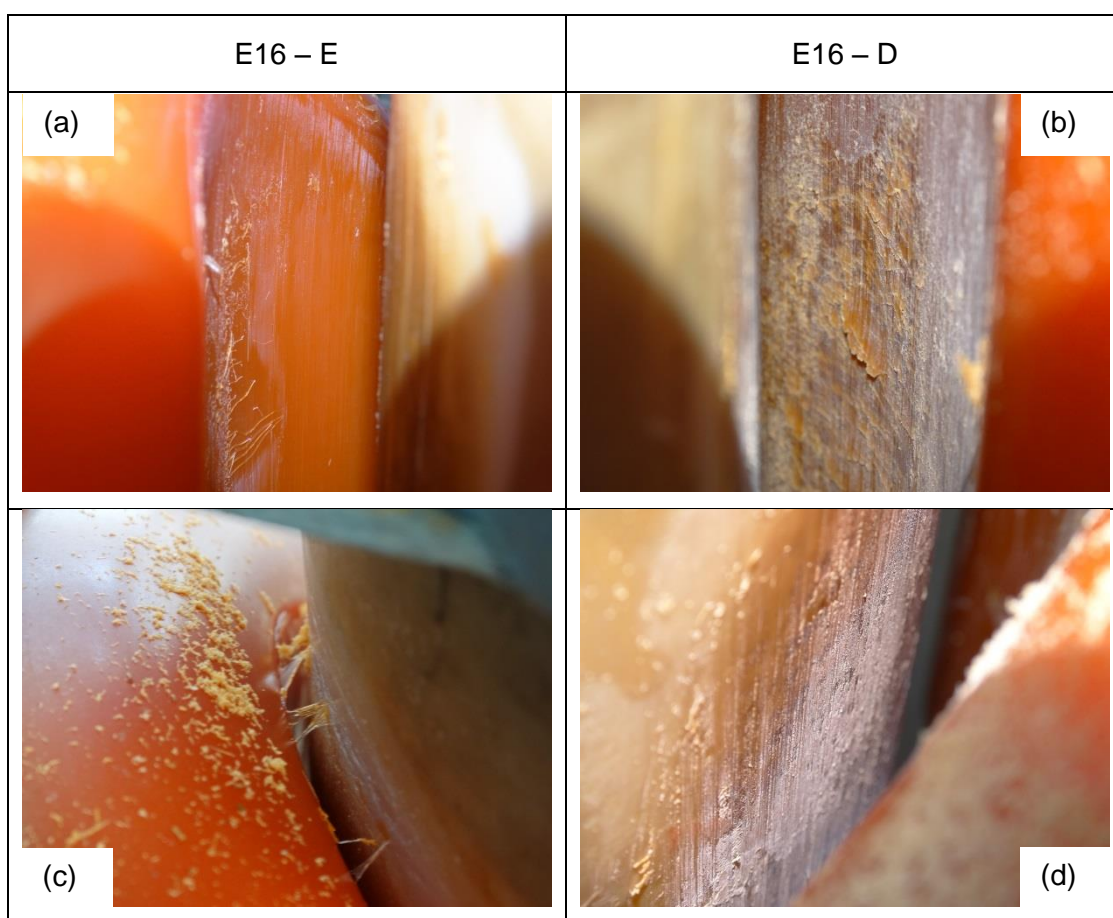


Figura E.15 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a sétima parada (352 346 ciclos).

A Figura E.17 mostra o aspecto das amostras na parada após 431575 ciclos. Devido ao maior número de ciclos, os fragmentos de desgaste não foram registrados.



Figura E.16 – Fragmentos de desgaste do ensaio E16 com 352 346 ciclos.

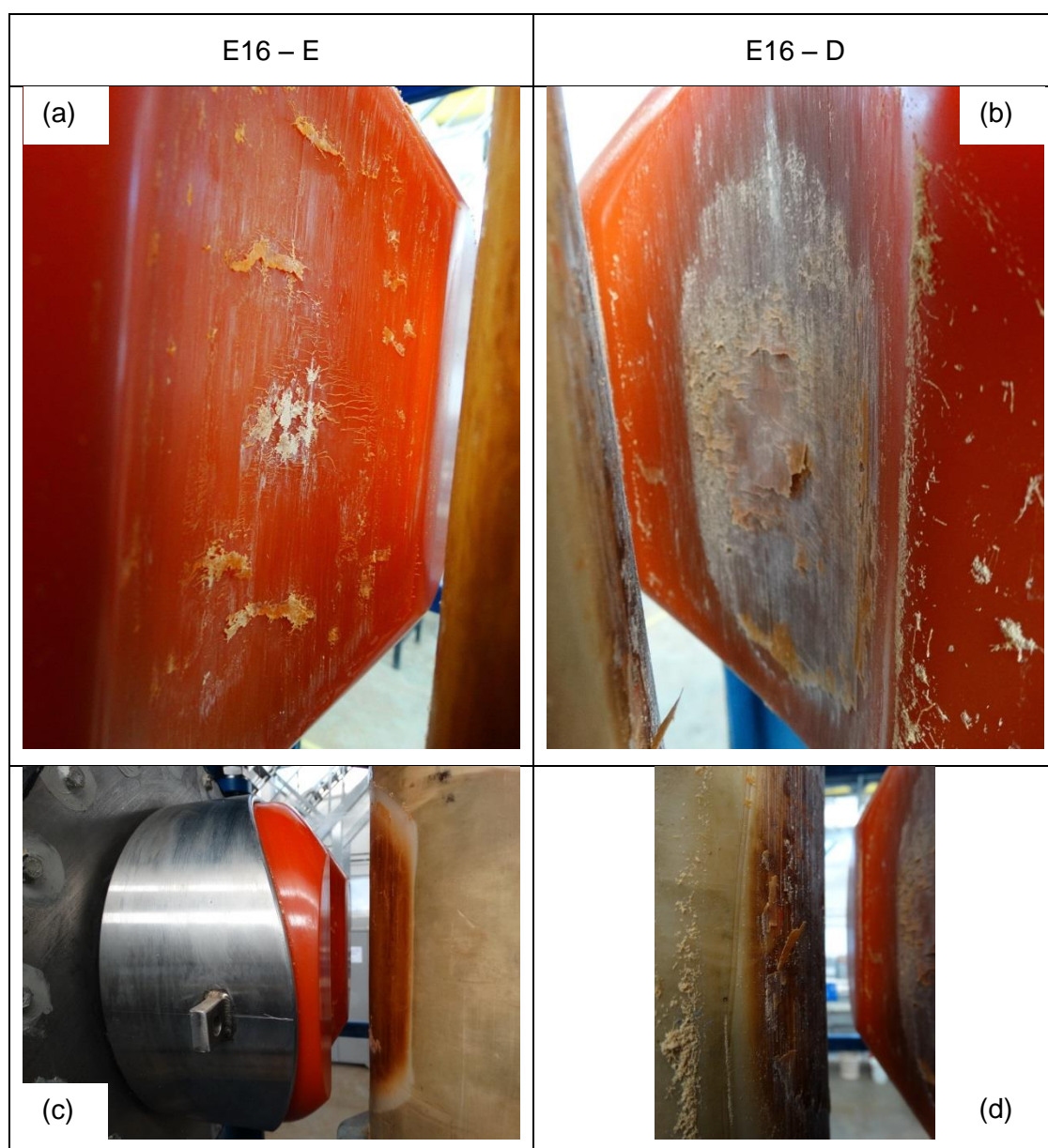


Figura E.17 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio sem afastamento (E16) após a última parada (431 575 ciclos).

O último registro fotográfico das amostras de PU utilizados no E16 antes de serem cortadas para outras análises é mostrado nas Fig. E.18. Antes destas fotos as amostras foram devidamente limpas e medidas na MMC.

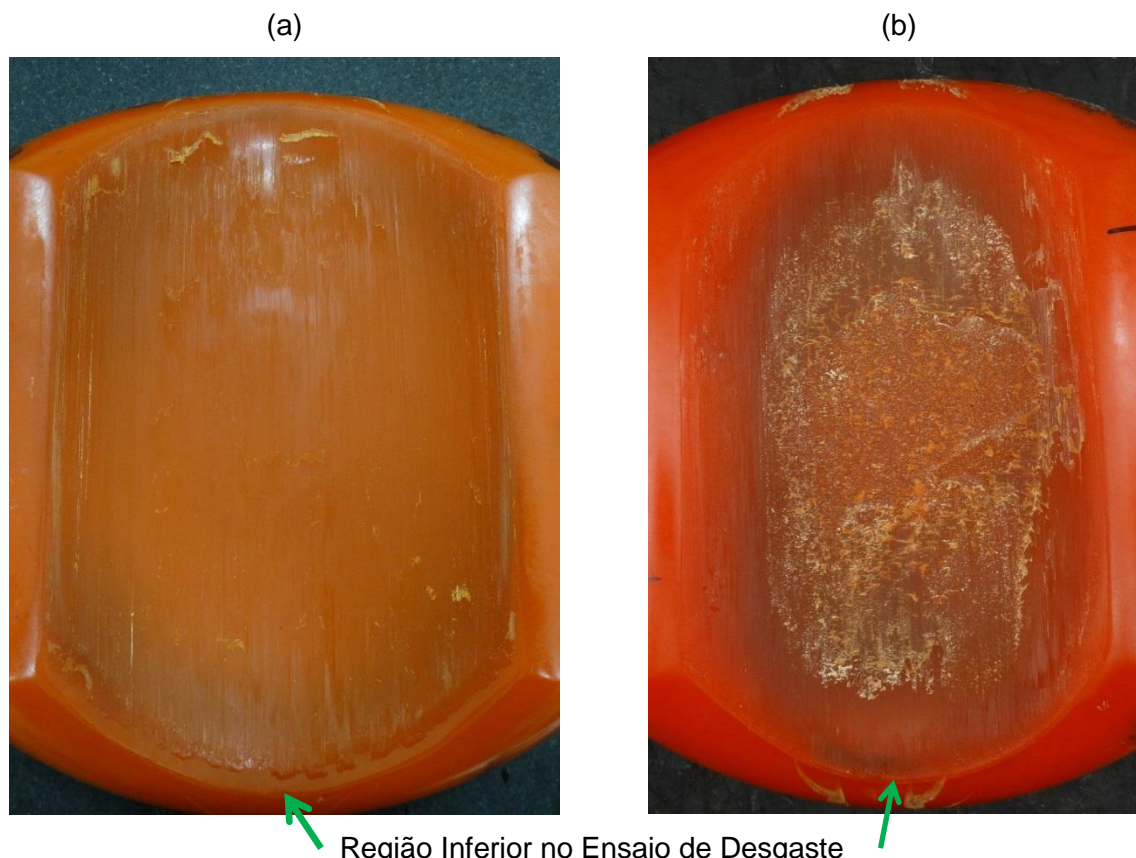


Figura E.18 – Condição das amostras de PU utilizadas no E16 antes do processo de medição do volume após o desgaste.

As amostras de capas utilizadas podem ser vistas na Fig. E.19, sendo que a amostra referente ao lado esquerdo (Fig. E.19a) já havia sido medida e cortada para demais análises. Nota-se um escurecimento no centro das amostras, sendo que a amostra do lado direito (Fig. E.19b) mostra tons mais escuros em relação ao lado esquerdo. Este escurecimento, pode ser associado a degradação térmica das amostras, e está concentrado nas regiões que não tinham contato com a água durante o ensaio. Como estes dutos já tinham sido usados em campo, nota-se que a região de contato intermitente com a água apresentava-se mais clara que a superfície do início do ensaio.

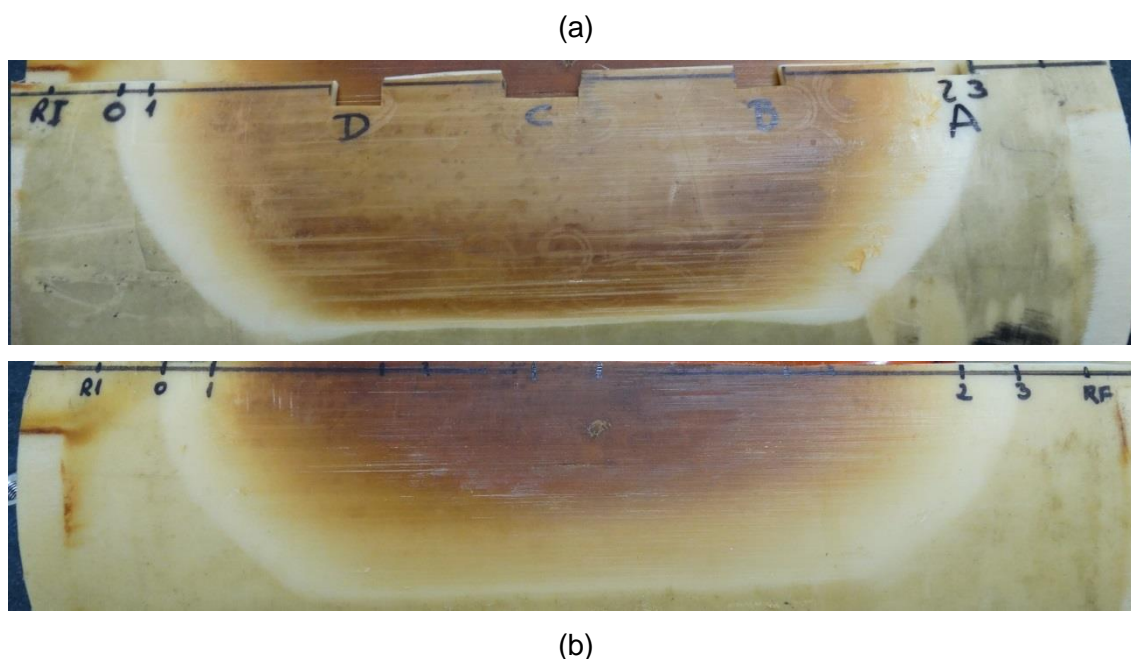


Figura E.19 – Amostras de dutos flexíveis após o E16. (a) lado esquerdo (b) lado direito. A marcação RI mostra o lado inferior ao desgaste.

Os registros sobre o ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) começaram antes mesmo do ensaio. A Figura E.20 (a e b) mostram que as superfícies do PU estão lisas com o mesmo acabamento do molde utilizado para fazê-las, enquanto a Fig. E.20 (c e d) mostram a superfície inicial do duto flexível. É observável que há marcas do uso anterior destes dutos, para o ensaio o duto foi posicionada de forma que as regiões mais regulares da capa ficassem em contato com as amostras de PU.

O primeiro registro neste ensaio foi realizado aos 49 100 ciclos e é mostrado na Fig. E.21. Assim como no ensaio sem afastamento, os sinais observados nesta etapa foram de abrasão entre os pares e que o duto ficou marcado onde houve contato com o PU. Contudo, esta marca era menos visível quando comparado às registradas na Fig. E.2. Esta diferença entre os ensaios ficaria mais evidente ao longo do ensaio. Outro registro que deve ser observado é que na primeira parada do ensaio sem afastamento pôde-se fazer coletas de fragmentos de desgaste, enquanto os poucos fragmento observados nesta parada estavam alojados em cima das amostras de PU.

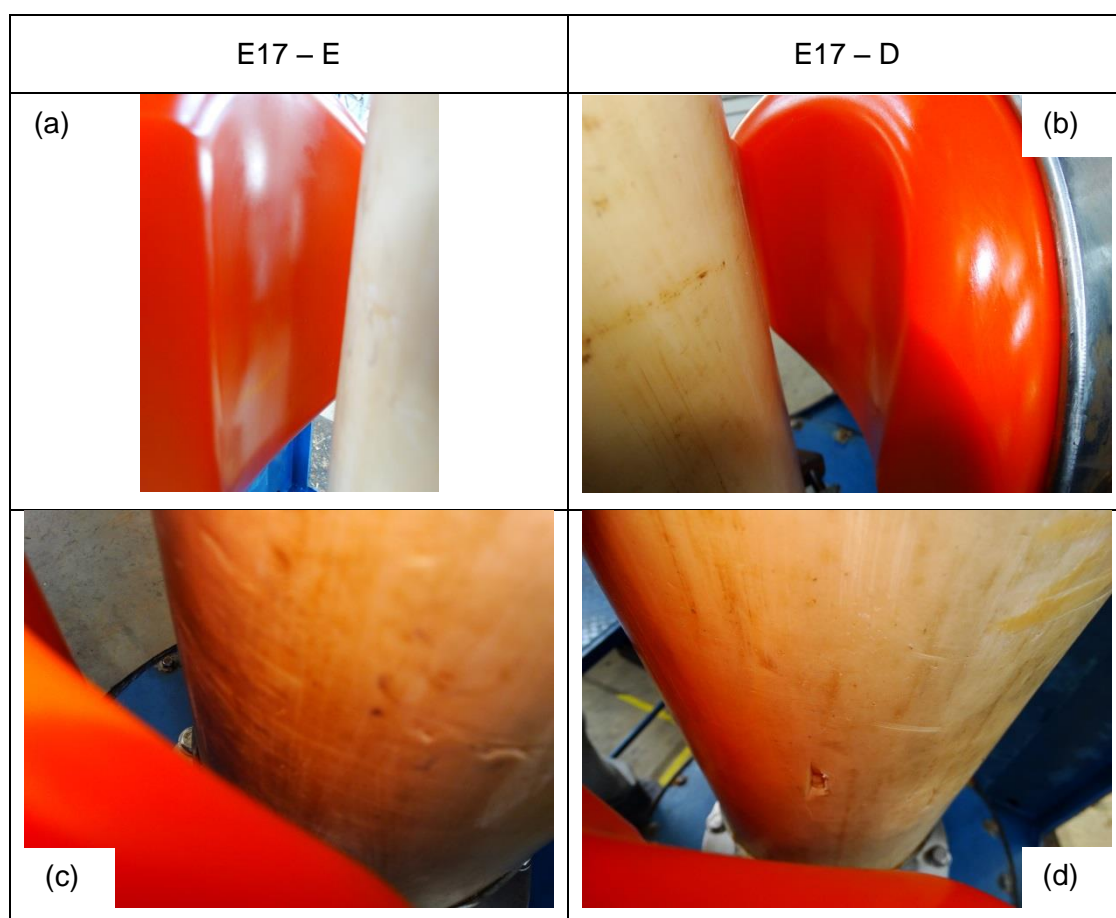


Figura E.20 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) antes do início do ensaio.

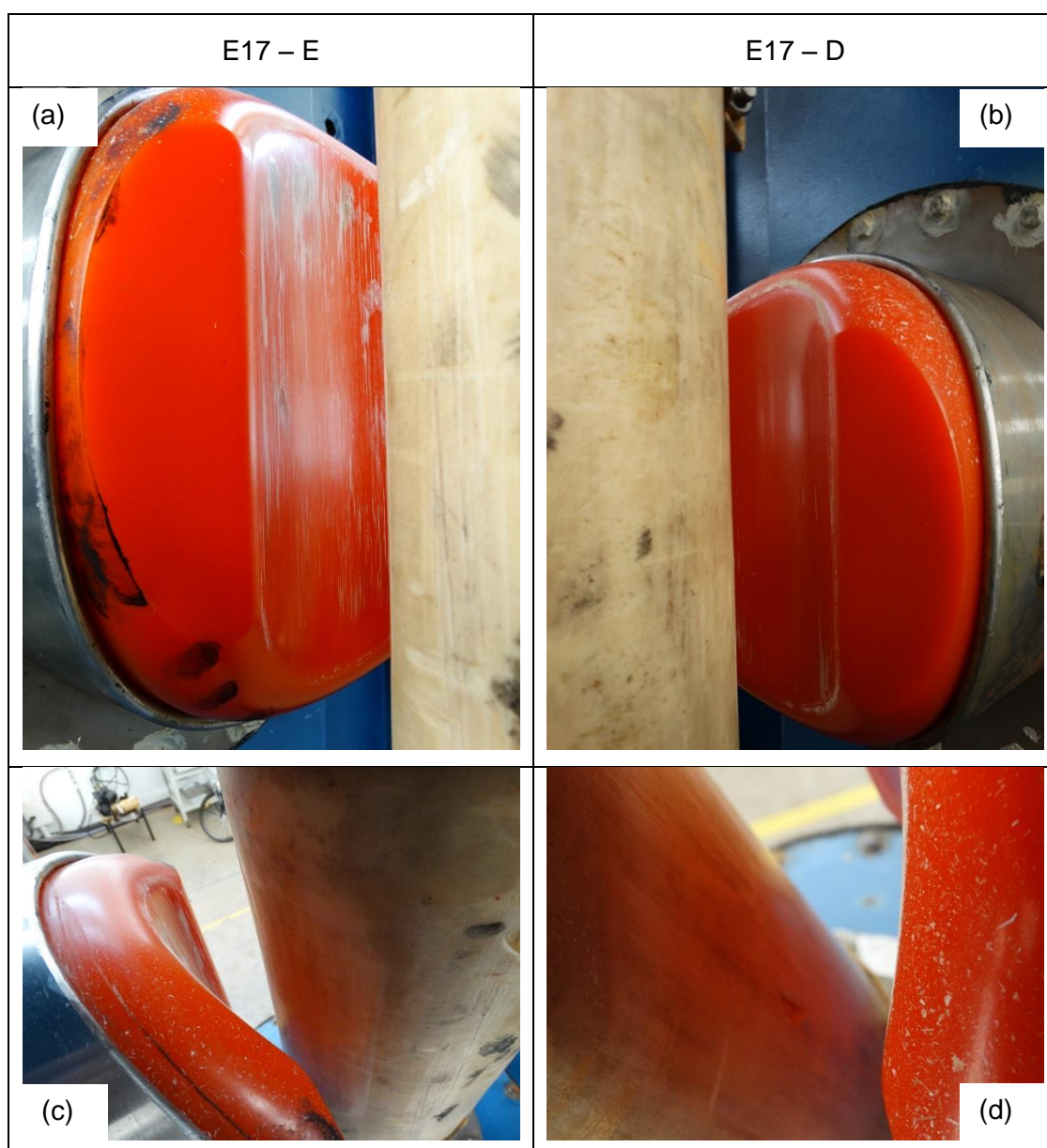


Figura E.21 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na primeira parada do ensaio (49 100 ciclos).

Na segunda parada do ensaio (Fig. E.22) foi observada uma pequena mudança na coloração do duto flexível, enquanto as amostras de PU seguem com o comportamento semelhante ao da primeira parada. Não houve grandes variações a serem observadas na terceira parada, como mostra a Fig. E.23. Outra ausência notória foi a dos fragmentos de desgaste, que no ensaio sem afastamento acumulavam-se no fundo do reservatório.

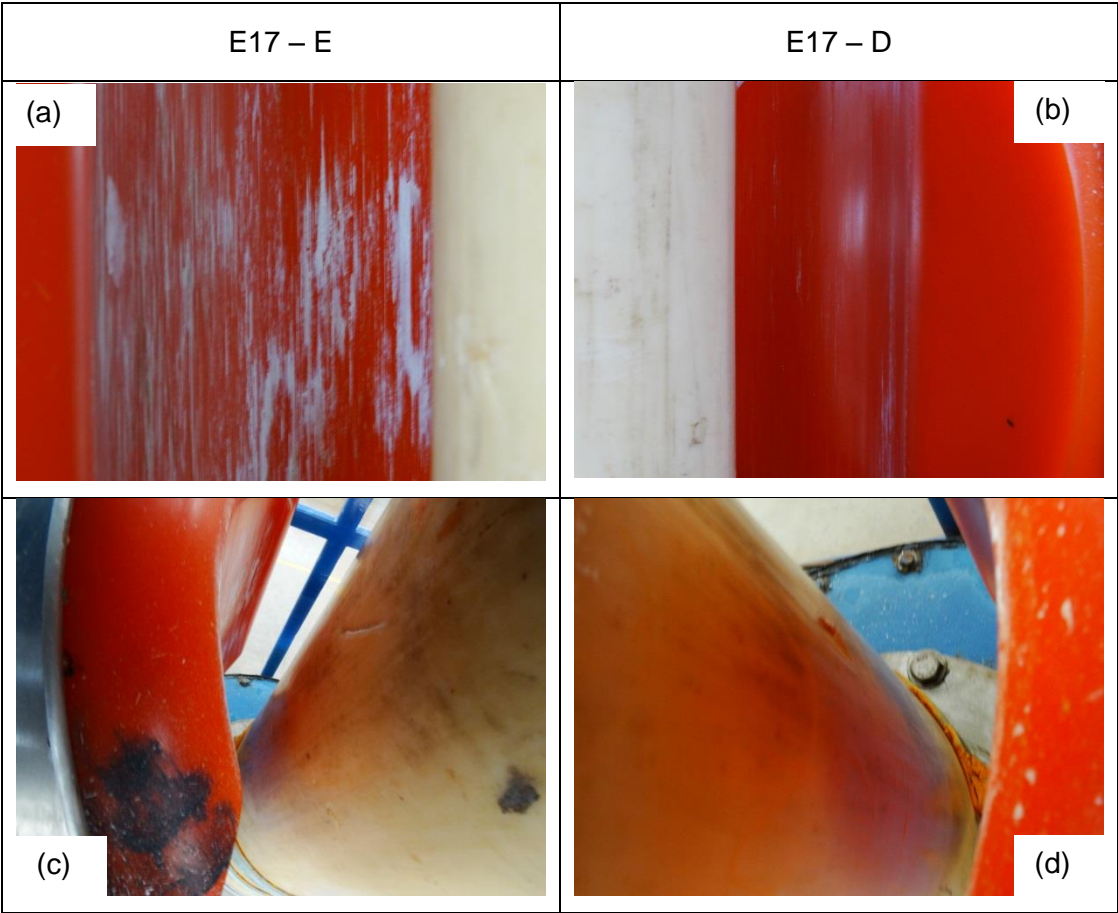


Figura E.22 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na segunda parada do ensaio (99 700 ciclos).

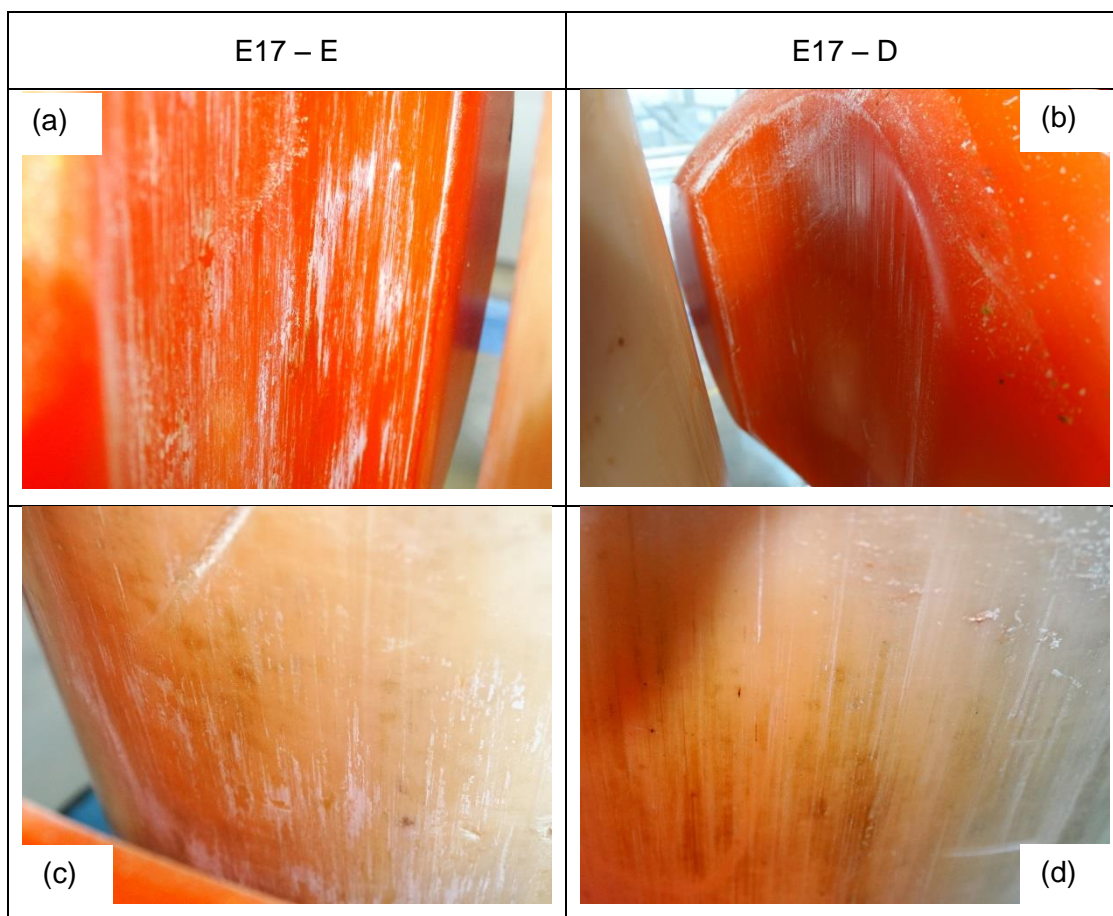


Figura E.23 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na terceira parada do ensaio (149 700 ciclos).

A partir deste ponto, o ensaio seguiu sem maiores alterações como mostra as Fig. E.24, E.25 e E.26.

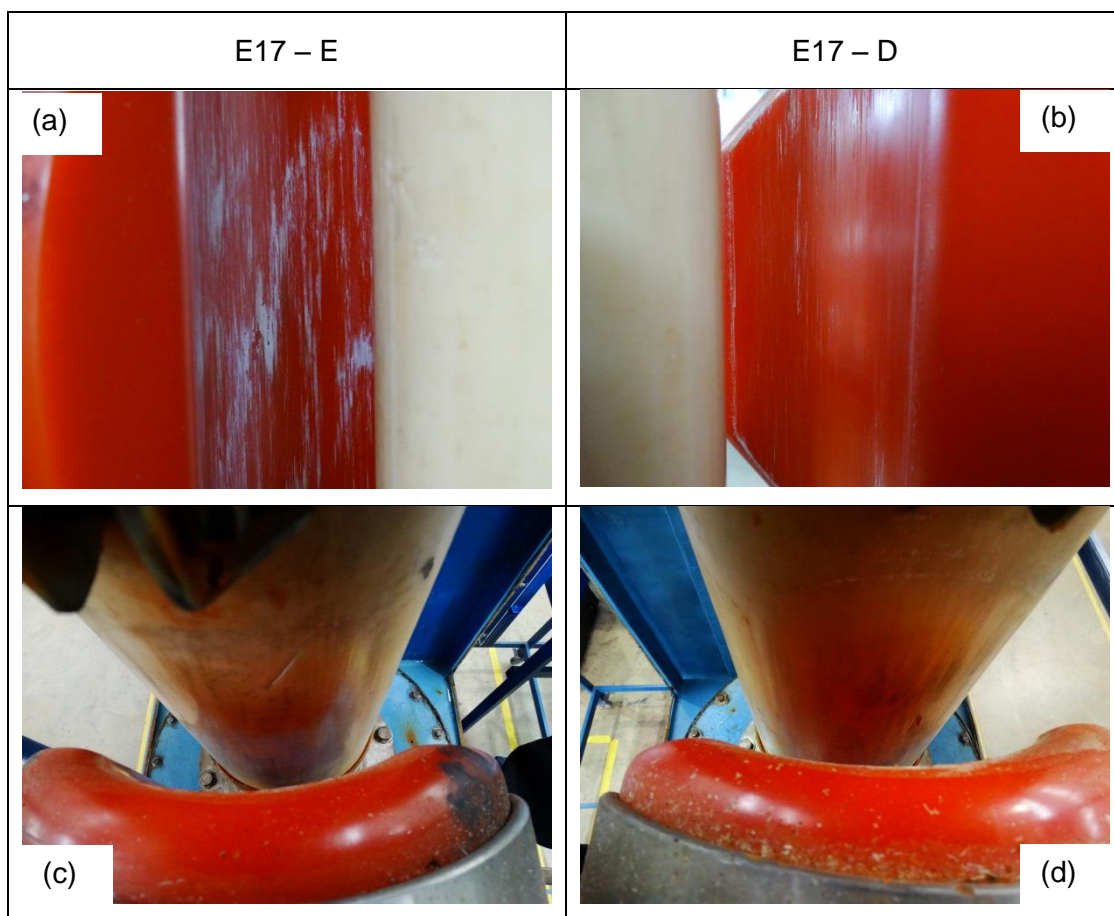


Figura E.24 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na quarta parada do ensaio (200 000 ciclos).

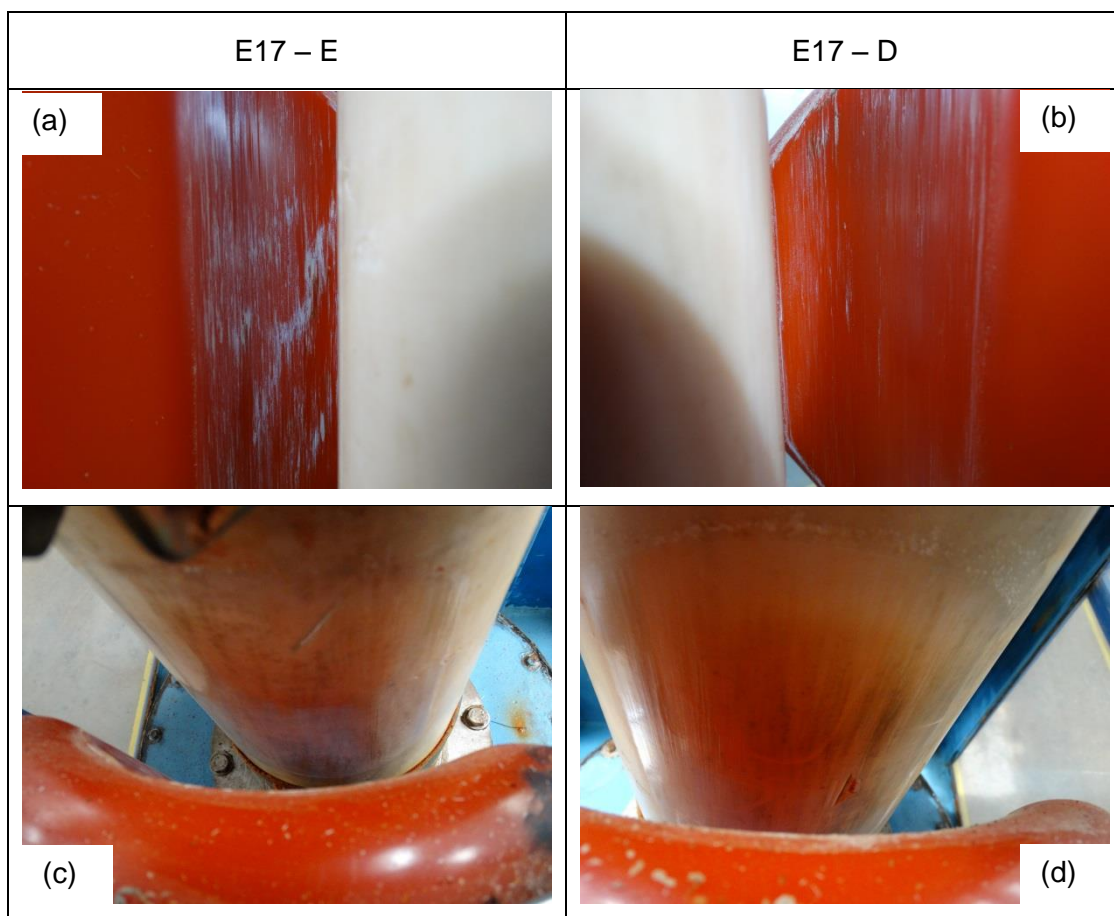


Figura E.25 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na quinta parada do ensaio (250 770 ciclos).

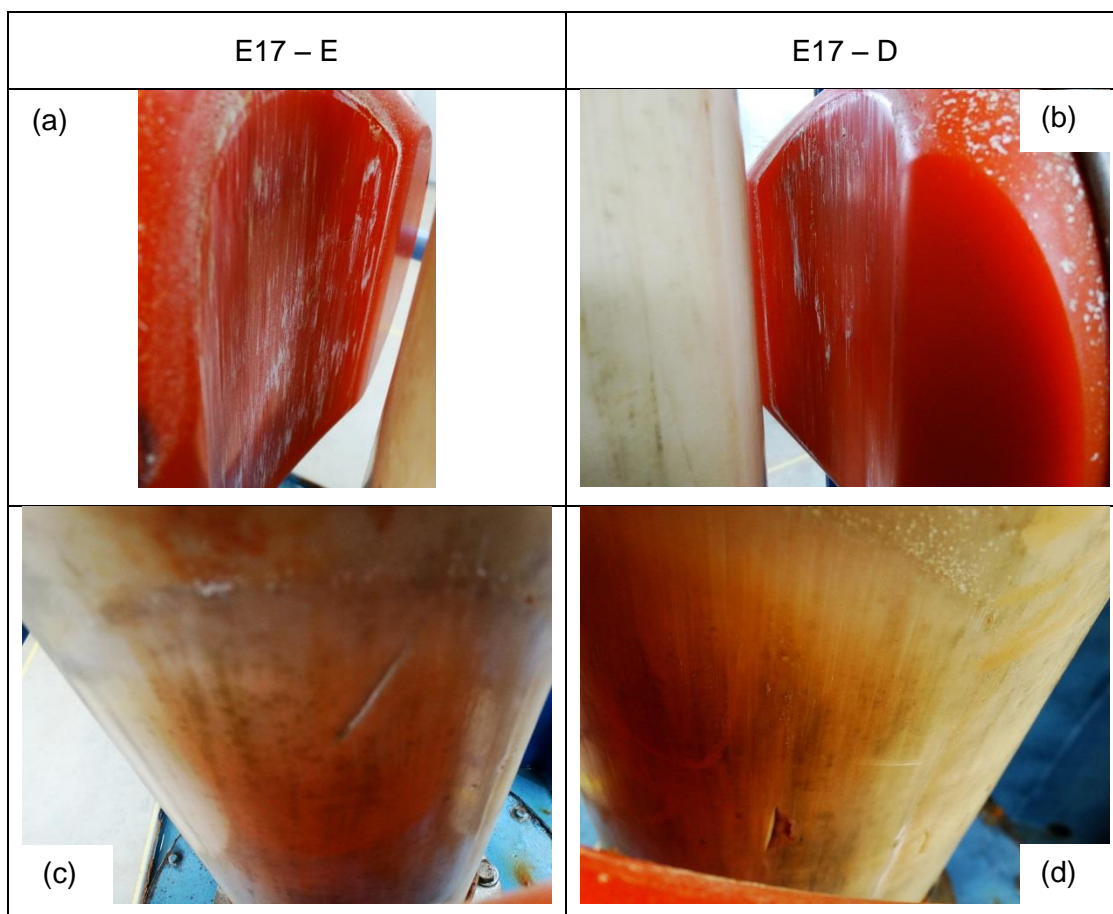


Figura E.26 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na sexta parada do ensaio (299 046 ciclos).

Na Figura E.27 observa-se um maior número de áreas esbranquiçadas no lado direito, que já estavam presentes no lado esquerdo desde a primeira parada. Este comportamento foi observado na sequência do ensaio (Fig. E.28 e E.29).

No entanto, também não foi registrado um acúmulo de fragmentos de desgaste além dos alojados acima das amostras de PU ao longo de todo o ensaio com o afastamento.

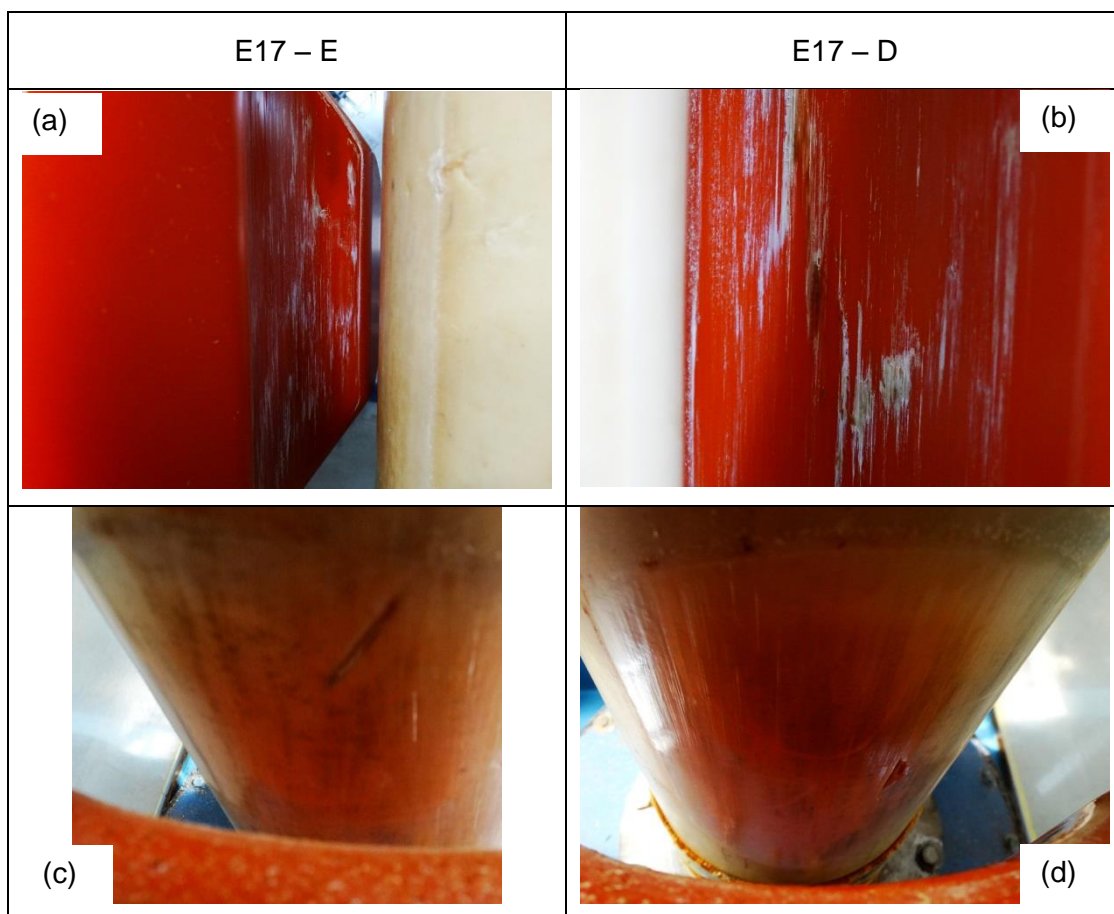


Figura E.27 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na sétima parada do ensaio (350 132 ciclos).

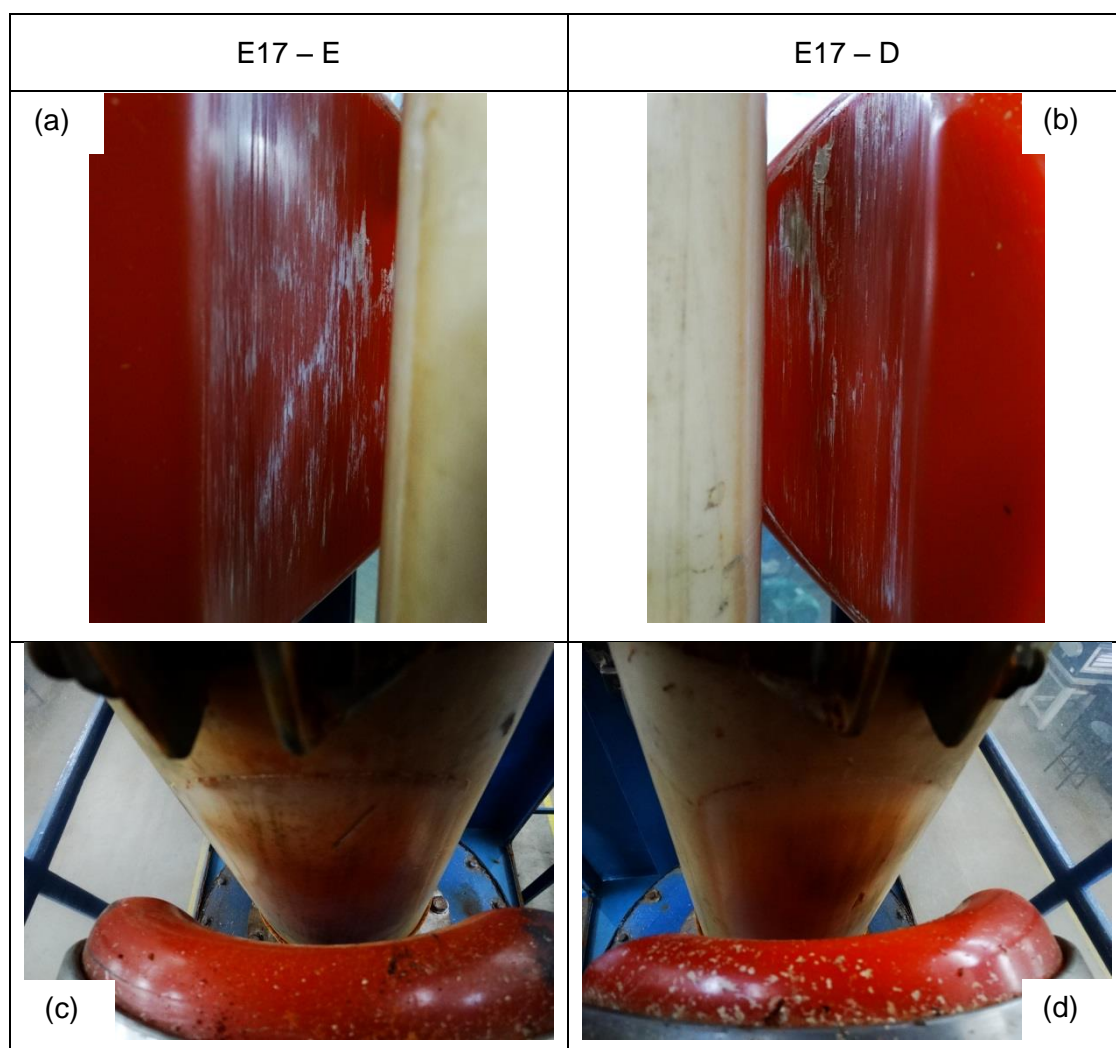


Figura E.28 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na oitava parada do ensaio (400 048 ciclos).

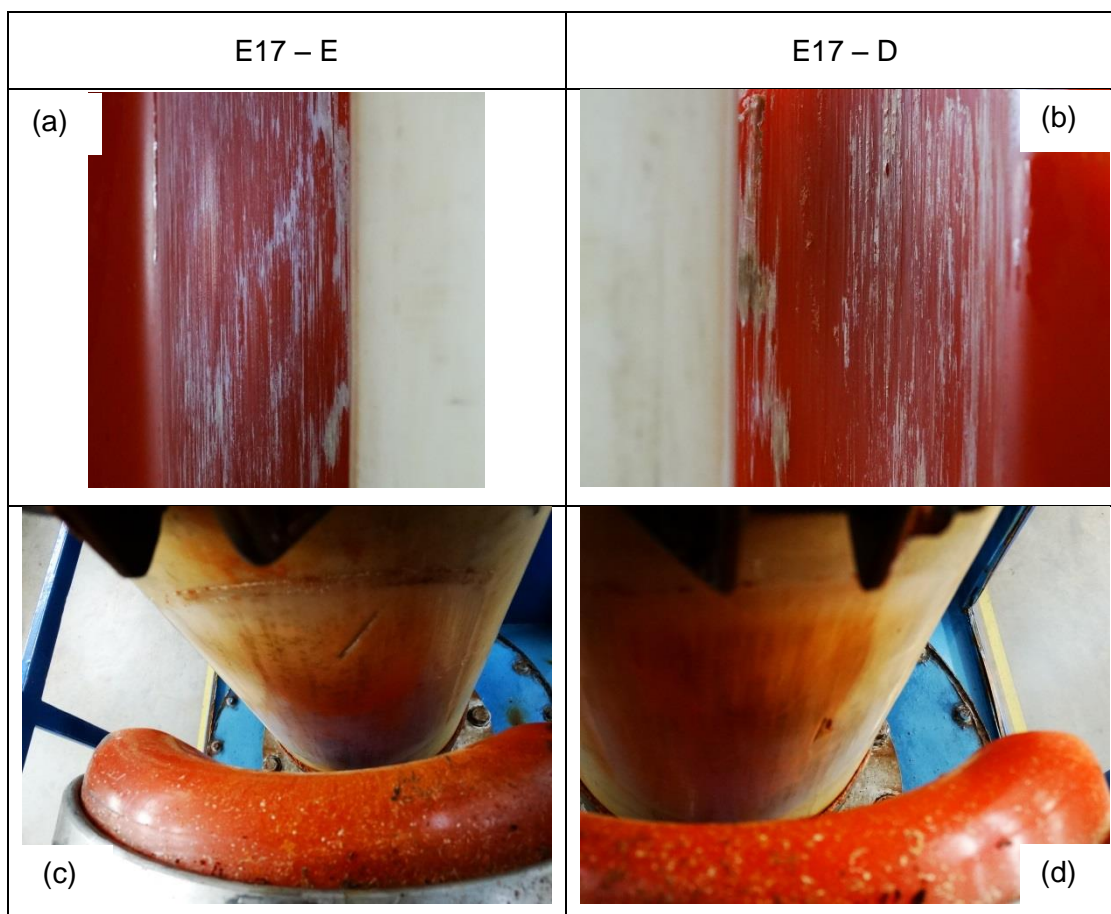


Figura E.29 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) na ultima parada do ensaio (450 148 ciclos).

Ao final do ensaio (Fig. E.30), as amostras utilizadas apresentaram um comportamento semelhante em ambos os lados. Além disso, não foi observada uma drástica mudança de coloração na capa do duto flexível como ocorreu no ensaio sem afastamento. O comportamento distinto das amostras de PU no ensaio sem afastamento contrasta com a semelhança encontrada no ensaio com afastamento. Por esta razão acredita-se que a variação de dureza observada nos ensaios sem afastamento seja o principal fator que gerou a variação no comportamento tribológico das amostras (TAN *et al.*, 2013).



Figura E.30 – Registro fotográfico das amostras utilizadas no ensaio com afastamento a cada 10 ciclos (E17) após o término do ensaio.

ANEXO I

RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO DA MMC

<p>Calibrado em :</p> 	<p>Inspecionado por Carl Zeiss do Brasil</p> 										
 <p>CAL 9234</p>	<p>Procedimento de Calibração conforme a Norma ISO 10360-2</p> <table border="1"><tr><td>Nº do certificado :</td><td>046/12</td></tr><tr><td>Tipo MMC :</td><td>Contura G2</td></tr><tr><td>Nº de Série :</td><td>#502976</td></tr><tr><td>Depto. de Contato: IMT-Serviços</td><td>Fone: (0xx11) 5593-5541 Fax : (0xx11) 5547-9671</td></tr><tr><td>TÉCNICO EXECUTOR:</td><td>Dalson Nogueira</td></tr></table>	Nº do certificado :	046/12	Tipo MMC :	Contura G2	Nº de Série :	#502976	Depto. de Contato: IMT-Serviços	Fone: (0xx11) 5593-5541 Fax : (0xx11) 5547-9671	TÉCNICO EXECUTOR:	Dalson Nogueira
Nº do certificado :	046/12										
Tipo MMC :	Contura G2										
Nº de Série :	#502976										
Depto. de Contato: IMT-Serviços	Fone: (0xx11) 5593-5541 Fax : (0xx11) 5547-9671										
TÉCNICO EXECUTOR:	Dalson Nogueira										



Laboratório de Calibração na Área Dimensional
IMT SERVIÇOS



CAL 0234

Certificado de Calibração

Data da Calibração: 2-mar-12

n.º 046 /2012

Data de Emissão: 28-mar-12

Pág. 1/9

1. Solicitante do Serviço

1.1. Cliente:
Universidade Federal de Uberlândia

1.2. Endereço:
Av. João Neves de Avila, 2121
Uberlândia - MG

2. Máquina de Medição por Coordenadas Calibrada

2.1. Modelo:
Contura G2

2.4. Cabeçote:
RDS / VAST xxt

2.2. Fabricante:
Carl Zeiss

2.5. Software:
Calypso

2.3. Nº de Série:
502976

2.6. Local:
LTAD

3. Especificação do Fabricante

3.1. Tolerância de Medição Declarada:
(ISO 10360-2) (L + max)
E = 1,9 + L / 300 µm

3.2. Erro de Apalpação:
1,9 µm

3.4. Resolução (µm):
0,2

3.3. Volume de Medição:
X = 1000 mm
Y = 1200 mm
Z = 600 mm

4. Rastreabilidade dos Padrões de Referência

4.1. Identificação	4.2. Descrição	4.3. Nº do Certificado	4.4. Emissor	4.5. Data Calibração	4.6. Validade (anos)
IMT-028	Padrão Escalonado 700 mm (SE0700102)	DBMC1 1808/2011	Inmetro	23/06/2011	2
IMT-040	Termometro Digital (01627410)	CZA01/2011	Norberto Pisch	04/07/2011	2
IMT-054	Esfera de Referência 30 mm (H8328)	4193/10	CERT1	26/07/2010	5
IMT-062	Padrão Escalonado 1100 mm (SE1100146)	DBMC1 1092/2011	Inmetro	11/05/2011	2

5. Procedimento de Calibração Utilizado

5.1. Baseado no procedimento interno POP-LAB-04 rev. 02 que segue as diretrizes da norma ISO 10360-2.

6. Notas

6.1. Este certificado atende aos requisitos de acreditação do CGCRE, o qual avaliou a competência do laboratório e comprovou sua rastreabilidade a padrões nacionais de medida;

6.2. O presente certificado refere-se exclusivamente a Máquina de Medição por Coordenadas submetida à calibração nas condições especificadas;

6.3. É proibida a reprodução parcial ou total deste certificado, sem prévia autorização.

EXECUTANTE: Peterson Nagay
Técnico IMT

SIGNATÁRIO AUTORIZADO:



Eng. Eduardo Rodrigues
Gerente de Qualidade



Carl Zeiss do Brasil Ltda.

Av. das Nações Unidas, 21.711 - CEP 04795-100 - Jurubatuba - São Paulo - SP - Brasil
Fone: (0xx11) 5693-5541 - Fax: (0xx11) 5547-9671 - e-mail: qualidade@zeiss.org



Laboratório de Calibração na Área Dimensional IMT SERVIÇOS



Certificado de Calibração

n.º 046 /2012

Pág. 2/9

Data da Calibração: 2-mar-12

Data de Emissão: 28-mar-12

7. Condições de Temperatura durante a Calibração

7.1. Temperatura Ambiente:

(19,2 ± 0,5) °C

7.2. Posições Avaliadas	Início da Avaliação				Término da Avaliação			
	Escala X (°C)	Escala Y (°C)	Escala Z (°C)	Padrão (°C)	Escala X (°C)	Escala Y (°C)	Escala Z (°C)	Padrão (°C)
Linear Eixo X	20,0	—	—	19,4	20,0	—	—	19,4
Linear Eixo Y	—	20,0	—	19,4	—	20,0	—	19,2
Linear Eixo Z	—	—	20,0	19,3	—	—	20,0	19,4
Volumétrica 1	20,0	20,0	20,0	19,7	20,0	20,0	20,0	19,5
Volumétrica 2	20,0	20,0	20,0	19,5	20,0	20,0	20,0	19,4
Volumétrica 3	20,0	20,0	20,0	19,6	20,0	20,0	20,0	19,5
Volumétrica 4	20,0	20,0	20,0	19,7	20,0	20,0	20,0	19,6

8. Resultados

8.1. Incerteza de Medição:

A incerteza expandida declarada é obtida multiplicando-se a incerteza padrão combinada pelo fator de abrangência k , para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

8.2. Avaliação do Erro de Apalpação:

Utilizando um apalpador com a direção do eixo da haste não paralela aos três eixos da MMC, a esfera de referência padrão (item 4.2) é medida com 25 pontos utilizando o elemento esfera do software de medição. A amplitude dos afastamentos radiais (erro de forma), $R_{max} - R_{min}$, em relação a esfera média calculada utilizando estes 25 pontos, determinada pelo método dos mínimos quadrados (Gauss) é o valor do erro de apalpação, sendo que o valor apresentado a seguir é a média de três medições avaliadas em conjunto.

Desvio Médio: -0,2 μm

Incerteza de Medição Calculada: $U = \pm 0,5 \mu m$

8.3. Desvios Encontrados:

São determinados pela diferença entre o valor indicado pela MMC e o valor verdadeiro convencional (VVC) das distâncias dos respectivos blocos do padrão escalonado, sendo que os valores apresentados são uma média de 10 medições avaliadas em conjunto.

Desvio = Valor Indicado - Valor Verdadeiro Convencional (VVC)

O padrão escalonado (item 4.2) foi colocado em 7 posições diferentes dentro do volume da MMC, sendo 3 paralelas aos eixos X, Y e Z e 4 diagonais espaciais (volumétricas).

8.3.1. "Ajustes" da MMC antes de iniciar a calibração:

A máquina de medição por coordenadas foi ajustada antes da calibração, onde os ajustes não fazem parte do escopo de acreditação do laboratório de calibração da Carl Zeiss do Brasil.

Desvio Médio: Os desvios médios encontrados durante a calibração estão relatados nas tabelas das páginas 3 a 9 conforme descrito no item 8.3 deste certificado.

Incerteza de Medição Calculada: $U = \pm (0,7 + L/270) \mu m$, onde: L = posição em "mm", para $K = 2,00$

Carl Zeiss do Brasil Ltda.

Av. das Nações Unidas, 21.711 - CEP 04795-100 - Jurubatuba - São Paulo - SP - Brasil
Fone: (0xx11) 5693-5541 - Fax: (0xx11) 5547-9671 - e-mail: qualidade@zeiss.org



Laboratório de Calibração na Área Dimensional
IMT SERVICOS



Certificado de Calibração

n.º 046 / 2012

Page 379

Data da Calibração: 2-mar-12

Data de Emissão: 28-mar-12

8.3.2. Medição Linear do Eixo "X":



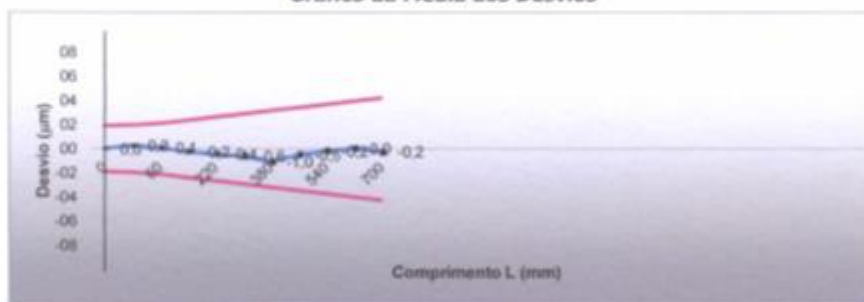
Notes:

- 1) As tolerâncias dos desvios são obtidas através das fórmulas declaradas pelo fabricante descritas na página 1 item 3 deste certificado;
- 2) Os palpadores utilizados para esta medição pertencem ao laboratório da CZL;
- 3) Se necessário, será feito acoplamento do padrão quando o valor de 50% do eixo medido for maior que o comprimento físico do padrão utilizada.

Coeficiente de Expansão	
Bloco Padrão:	11,5 * 10E-6 1/°C
Escala:	0,0 * 10E-6 1/°C

Comprimento L Avaliado	Desvio Médio	VVC do Padrão	Tolerância dos Desvios	Comprimento Avaliado	Desvio Médio	VVC do Padrão	Tolerância dos Desvios
(mm)	(μm)	(mm)	(μm)	(mm)	(μm)	(mm)	(μm)
0	0,0	0,0000	$\pm 1,9$				
20	0,3	19,9988	$\pm 2,0$				
60	0,1	59,9777	$\pm 2,1$				
140	-0,2	139,9464	$\pm 2,4$				
220	-0,4	219,9076	$\pm 2,6$				
300	-0,6	299,8641	$\pm 2,9$				
380	-1,0	379,8207	$\pm 3,2$				
460	-0,5	459,7761	$\pm 3,4$				
540	-0,2	539,7360	$\pm 3,7$				
620	0,0	619,6900	$\pm 4,0$				
700	-0,2	699,6509	$\pm 4,2$				

Gráfico da Média dos Desvios



Carl Zeiss do Brasil Ltda.

Av. das Nações Unidas, 21.711 - CEP 04795-100 - Jurubatuba - São Paulo - SP - Brasil
Fone: (0xx11) 5693-5541 - Fax: (0xx11) 5547-9671 - e-mail: qualidade@zeiss.org



Laboratório de Calibração na Área Dimensional
IMT SERVIÇOS



Page 4/19

Certificado de Calibração

n.º 046 / 2012

Data da Calibração: 2-mar-12

Data de Emissão: 28-mar-12

8.3.3. Medição Linear do Eixo "Y":



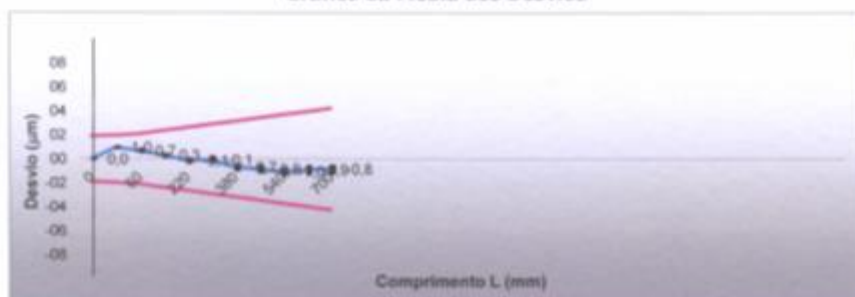
Notes:

- 1) As tolerâncias dos desvios são obtidas através das fórmulas declaradas pelo fabricante descritas na página 1 item 3 deste certificado;
- 2) Os palpadores utilizados para esta medição pertencem ao laboratório da C2B;
- 3) Se necessário, será feito acoplamento do padrão quando o valor de 50% do eixo medido for maior que o comprimento físico do padrão utilizada.

Coeficiente de Expansão	
Bloco Padrão:	11,5 * 10E-6 1/°C
Escala:	0,0 * 10E-6 1/°C

[illegible]

Gráfico da Média dos Desvios



Carl Zeiss do Brasil Ltda.

Av. das Nações Unidas, 21.711 - CEP 04795-100 - Jurubatuba - São Paulo - SP - Brasil
Fone: (0xx11) 5693-5541 - Fax: (0xx11) 5547-9671 - e-mail: qualidade@zeiss.org



Laboratório de Calibração na Área Dimensional
IMT SERVICOS



Certificado de Calibração

n.º 046 / 2012

Page 5/9

Data da Calibração: 2-mar-12

Data de Emissão: 28-mar-12

8.3.4. Medição Linear do Eixo "Z":



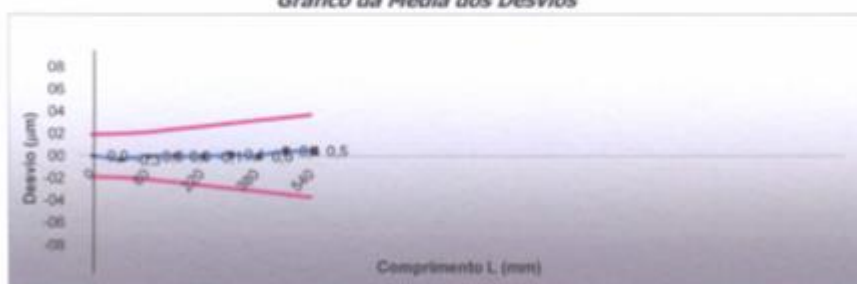
Notes:

- 1) As tolerâncias dos desvios são obtidas através das fórmulas declaradas pelo fabricante descritas na página 1 item 3 deste certificado;
- 2) Os apalpadores utilizados para esta medição pertencem ao laboratório da C2R;
- 3) Se necessário, será feito acoplamento do padrão quando o valor de 50% do eixo medido for maior que o comprimento físico do padrão utilizado.

Coeficiente de Expansão	
Bloco Padrão:	11,5 * 10E-6 1/°C
Escala:	0,0 * 10E-6 1/°C

[illegible]

Gráfico da Média dos Desvios



Carl Zeiss do Brasil Ltda.

Av. das Nações Unidas, 21.711 - CEP 04795-100 - Jurubatuba - São Paulo - SP - Brasil
Fone: (0xx11) 5693-5541 - Fax: (0xx11) 5547-9671 - e-mail: qualidade@zeiss.org



Laboratório de Calibração na Área Dimensional
IMT SERVIÇOS



Certificado de Calibração

n.º 046 / 2012

Page 479

Data da Calibração: 2-mar-12

Data de Emissão: 28-mar-12

8.3.5. Medição Volumétrica - Posição 1:



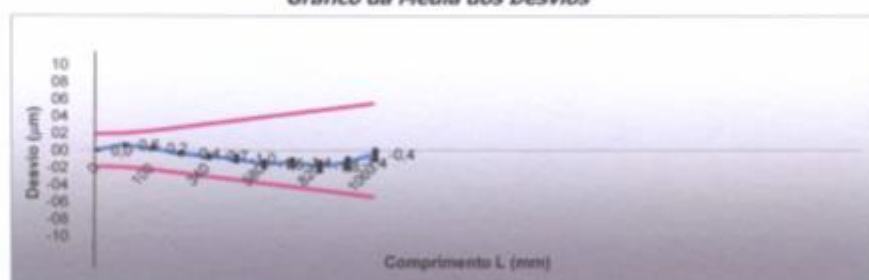
Notas:

- 1) As tolerâncias dos desvios são obtidas através das fórmulas declaradas pelo fabricante descritas na página 1 item 3 deste certificado;
- 2) Os aparelhadores utilizados para esta medição pertencem ao laboratório da CZIL;
- 3) Se necessário, será feito acoplamento do padrão quando o valor de 66% do eixo diagonal medido for maior que o comprimento físico do padrão utilizado.

Coeficiente de Expansão	
Bloco Padrão:	11,5 * 10E-6 1/°C
Escala:	0,0 * 10E-6 1/°C

[illegible]

Gráfico da Média dos Desvios



Carl Zeiss do Brasil Ltda.

Av. das Nações Unidas, 21.711 - CEP 04795-100 - Jurubatuba - São Paulo - SP - Brasil
Fone: (0xx11) 5693-5541 - Fax: (0xx11) 5547-9671 - e-mail: qualidade@zeiss.org



Laboratório de Calibração na Área Dimensional
IMT SERVICOS



Certificado de Calibração

n.º 046 / 2012

1992, 1999

Data da Calibração: 2-mar-12

Data de Emissão: 28-mar-12

8.3.8. Medição Volumétrica - Posição 4:



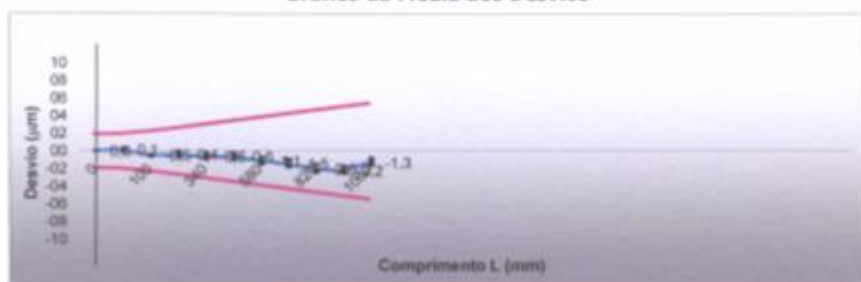
Notes:

- 1) As tolerâncias dos desvios são obtidas através das fórmulas declaradas pelo fabricante descritas na página 1 item 3 deste certificado;
- 2) Os aparelhadores utilizados para esta medição pertencem ao laboratório da CZE;
- 3) Se necessário, será feito acoplamento do padrão quando o valor de 66% do eixo diagonal medido for maior que o comprimento físico do padrão utilizado.

Coeficiente de Expansão	
Bloco Padrão:	11,5 * 10E-6 1/°C
Escala:	0,0 * 10E-6 1/°C

Comprimento L Avaliado (mm)	Desvio Médio (μm)	VVC do Padrão (mm)	Tolerância dos Desvios (μm)	Comprimento Avaliado L (mm)	Desvio Médio (μm)	VVC do Padrão (mm)	Tolerância dos Desvios (μm)
0	0,0	0,0000	$\pm 1,9$				
20	0,1	18,9506	$\pm 2,0$				
100	-0,5	100,0064	$\pm 2,2$				
220	-0,4	219,8604	$\pm 2,6$				
340	-0,6	339,9369	$\pm 3,0$				
460	-0,6	459,8741	$\pm 3,4$				
580	-1,1	579,8543	$\pm 3,8$				
700	-1,5	699,8355	$\pm 4,2$				
820	-2,0	819,8656	$\pm 4,6$				
940	-2,2	939,7811	$\pm 5,0$				
1060	-1,3	1059,8687	$\pm 5,4$				

Gráfico da Média dos Desvios



Carl Zeiss do Brasil Ltda.

Av. das Nações Unidas, 21.711 - CEP 04795-100 - Jurubatuba - São Paulo - SP - Brasil
Fone: (0xx11) 5693-5541 - Fax: (0xx11) 5547-9671 - e-mail: qualidade@zeiss.org

ANEXO II

RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO DO TERMOHIGRÔMETRO



Laboratório de Metrologia Temperatura

Certificado de Calibração N.º

TI0322/12

Página 1 de 1

CLIENTE

Fundação de Apoio Universitário - FAU
Avenida Engenheiro Diniz 1178 - Centro - Uberlândia - MG

DESCRIÇÃO DO OBJETO

OBJETO:	TERMOHIGRÔMETRO DIGITAL	FAIXA DE INDICAÇÃO:	- 40 à 70°C / 0 à 100 %
FABRICANTE:	EPTECH	CÓDIGO IDENTIFICAÇÃO:	NÃO CONSTA
TIPO/MODELO:	RHT20	PROTOCOLO N.º:	0884/12
N.º SÉRIE:	10058682	VALOR DE 1 DIVISÃO (°C):	0,1°C
TIPO DE SENSOR:	NÃO IDENTIFICADO	VALOR DE 1 DIVISÃO (%):	0,1%
MODO DE MEDIÇÃO:	IN		

EQUIPAMENTOS E/OU PADRÕES

Código	Descrição	Número Certificado	Data Calibração	Data Validade	Calibrado por	Rastreabilidade
RCQ-149T	Termohigrômetro Digital	LV 15249/11	27/6/2011	30/6/2012	Visomes	INMETRO RBC: 0127
RCQ-149U	Termohigrômetro Digital	LV 15249/11	27/6/2011	30/6/2012	Visomes	INMETRO RBC: 0127

PROCEDIMENTO DA CALIBRAÇÃO

1. A calibração foi realizada por comparação ao padrão referenciado acima, segundo procedimento de calibração PC-T07 Rev 0.

Temperatura

Temperatura de Referência °C	Objeto Calibrado °C	Correção °C	v_{eff}	k	U °C
	Média				
18,2	18,3	-0,1	∞	2,00	0,3
23,5	23,7	-0,2	∞	2,00	0,3
28,7	28,8	-0,1	∞	2,00	0,3

Umidade Relativa do Ar

Umidade de Referência %	Objeto Calibrado %	Correção /%	v_{eff}	k	U %
	Média				
46	52	-6	∞	2,00	3
53	58	-5	∞	2,00	3
61	67	-6	∞	2,00	3

Data da Calibração: 16/04/2012

NOTAS:

1. Este Certificado de Calibração só deve ser reproduzido por completo.
2. Os resultados deste Certificado referem-se exclusivamente ao instrumento submetido à calibração nas condições especificadas, não sendo extensivo a quaisquer lotes.
3. As Incertezas expandidas (U) relatadas são baseadas em uma incerteza padrão combinada multiplicada por um fator de abrangência k, o qual para uma distribuição t com v_{eff} graus de liberdade efetivo, para um nível de confiança de aproximadamente 95%, conforme o documento de referência EA-4/02.
4. Os valores de temperatura apresentados estão em conformidade com a Escala Internacional de Temperatura (ITS-90).
5. A temperatura durante o período de calibração encontrava-se em $23 \pm 5 \text{ °C}$ e a umidade relativa entre 45% e 70 %.

OBSERVAÇÕES

1. Correção = Valor adicionado algebricamente ao resultado não corrigido de uma medição para compensar um erro sistemático.
2. v_{eff} = Grau de Liberdade efetivo.
3. k = Fator de abrangência.
4. U = Incerteza expandida.
5. Temperatura Referência = Temperatura medida pelo padrão.
6. Umidade de Referência = Umidade medida pelo padrão.

Calibrado por:

Tiago de Melo Araújo
Metrologista

Marcos de Souza Lopes
Metrologista / Signatário Autorizado
Crea nº 2008154278