

71011

620.192.16

2195d

185/2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**DESGASTE ABRASIVO EM
MATERIAIS POLIMÉRICOS UTILIZADOS NA PROTEÇÃO DE LINHAS
FLEXÍVEIS DE CONDUÇÃO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada

à Universidade Federal de Uberlândia por:

FRANCISCO FRANCELINO RAMOS NETO

como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Mecânica

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ing. Sinésio Domingues Franco - (UFU) - Orientador

Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello - (UFU)

Eng^o. PhD. Paulo Edson Lopes - (CENPES)

Uberlândia, 18 de dezembro de 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
BIBLIOTÉCA

SISBIUFU
212902

54000314467

FICHA CATALOGRÁFICA

R175d Ramos Neto, Francisco Francelino, 1977-
Desgaste abrasivo em materiais poliméricos utilizados na
proteção de linhas flexíveis de condução de petróleo / Francisco
Francelino Ramos Neto - Uberlândia, 2003.
164p. : il.
Orientador: Sinésio Domingues Franco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
Inclui bibliografia.
1. Tribologia - Teses. 2 Desgaste Mecânico. 3. Polímeros -
Teses. 4. Petróleo - Tubulações - Teses. I. Franco, Sinésio
Domingues. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDU: 620.178.16 (043.3)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
Av. João Naves de Ávila, 2121 - 38400-902 Fone: 0XX(34)32394149 Ramal 42
FAX: 0XX(34)32394282 - Campus Santa Mônica - Uberlândia MG



ALUNO: Francisco Francelino Ramos Neto

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5012603-0

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Materiais e Processos de Fabricação

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Desgaste Abrasivo em Materiais Poliméricos Utilizados na Proteção de Linhas Flexíveis de Condução de Petróleo”

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco

A Dissertação foi **APROVADA** em reunião pública, realizada na Sala 218 do bloco 1M da Faculdade de Engenharia Mecânica, Campus Santa Mônica, em 18 de dezembro de 2003, às horas 14:00 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

NOME		ASSINATURA
Sinésio Domingues Franco, Prof. Dr.	UFU	
José Daniel Biasoli de Mello, Prof. Dr	UFU	
Paulo Edson Lopes, Dr.	CENPES/Petrobras	

Uberlândia, 18 de dezembro de 2003.

Agradecimentos

À minha mãe por seu incondicional apoio em todas as etapas de minha vida.

Ao meu pai pelo seu caráter e bravura.

Aos meus irmãos pelos incentivos fraternos.

Ao meu orientador, Prof. Sinésio Domingues Franco, pelo privilégio da orientação de um profissional responsável e competente.

Ao Eng^o. Marcelo Torres Piza Paes da Petrobrás, pelas discussões, sugestões e apoio financeiro.

Ao Prof. Rafael Ariza Gonçalves, por suas brilhantes sugestões e idéias durante o desenvolvimento do trabalho experimental.

Ao Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello por suas discussões e pelos seus ensinamentos.

Ao doutorando Flávio José da Silva pelo auxílio em vários etapas deste e de outros trabalhos.

Ao Eng^o. Adriano Moraes Junqueira e ao mestrando Leandro Jacomine pela grandiosa contribuição no projeto do abrasômetro LTM-DIN 53.516.

Ao graduando Luiz Antônio Sulino de Negreiros pelo seu auxílio como aluno de Iniciação Científica neste trabalho.

À Ângela Maria Silva Andrade pela amizade e presteza em todas atividades realizadas no Laboratório de Tribologia e Materiais.

Às secretárias Inez Vilda Guimarães e Eunice Helena Nogueira por todo o suporte.

Aos colegas e amigos do LTM, que se constituíram, ao longo dos anos, a minha segunda família.

À Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho de mestrado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico – CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Enfim, à todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

Sumário

Capítulo I - Introdução	1
1.1 A cadeia produtiva da indústria de petróleo	1
1.2 Linhas flexíveis	2
1.3 O problema	4
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	7
2.1 Tribologia	7
2.2 Mecanismos de falha	7
2.3 Sistematização do desgaste	8
2.4 Materiais	11
2.4.1 Os polímeros.....	13
2.4.1.1 Classificação dos polímeros.....	13
2.4.1.2 Propriedades térmicas.....	15
2.4.1.3 Propriedades termomecânicas.....	16
2.4.1.4 Degradação dos polímeros.....	17
2.4.2 Materiais poliméricos usados neste trabalho.....	19
2.4.2.1 Polietileno (PE).....	19
2.4.2.2 Poliamida (PA).....	21
2.4.2.3 Borracha (BO).....	22
2.4.2.4 Poliuretano (PU).....	25
2.4.3 Compósitos poliméricos.....	28
2.4.3.1 Cargas e aditivos.....	28
2.4.3.2 Propriedades mecânicas.....	30
2.5 Desgaste de materiais poliméricos	32
2.5.1 Mecanismos de desgaste.....	32
2.5.2 Simulação do desgaste.....	33
2.5.3 Influência dos parâmetros aluantes.....	34
2.6 Desgaste abrasivo em compósitos poliméricos	39
2.6.1 Influência de cargas e aditivos.....	39
2.6.2 Modelagem do desgaste abrasivo.....	41

Capítulo III - Procedimentos experimentais	45
3.1 Análise das imagens da inspeção das linhas flexíveis	45
3.2 Caracterização do desgaste nas calhas	46
3.2.1 Análise das superfícies desgastadas.....	47
3.2.2 Quantificação dos eventos de desgaste	47
3.3 Materiais Ensalados	50
3.3.1 Caracterização estrutural dos materiais	50
3.3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	51
3.3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	52
3.3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	52
3.3.1.4 Análise de composição química (MEV-EDS).....	53
3.3.2 Caracterização quantitativa da porosidade no PU-01 e no PU-05	53
3.3.3 Caracterização quantitativa das fibras nas borrachas	54
3.3.4 Determinação de propriedades mecânicas dos materiais – Dureza e Densidade	54
3.4 Ensaios de desgaste	55
3.4.1 Ensaios de validação do equipamento de ensaios desenvolvido.....	58
3.4.2 Avaliação do efeito da carga e da temperatura	59
3.4.3 Avaliação do efeito da porosidade do PU-01	59
3.4.4 Avaliação comparativa das borrachas	59
3.5 Ensaios de degradação estrutural induzida	59
3.5.1 Ensaios de hidrólise	60
3.5.2 Ensaios de desgaste.....	63
3.6 Caracterização da degradação do material da cinta metálica	64
3.6.1 Análise da degradação superficial	65
3.6.2 Ensaio de desgaste.....	66
Capítulo IV - Resultados e Discussões	69
4.1 Inspeção das linhas flexíveis	69
4.2 Caracterização do desgaste nas proteções das linhas flexíveis	70
4.2.1 Análise macroscópica das superfícies desgastadas	70
4.2.2 Quantificação do desgaste no revestimento.....	71
4.2.3 Análise microscópica das superfícies desgastadas.....	75
4.3 Materiais	79
4.3.1 Caracterização estrutural dos materiais	79
4.3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	79

4.3.1.2	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	81
4.3.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	87
4.3.1.4	Composição química (MEV - EDS)	90
4.3.2	Caracterização dos demais materiais.....	94
4.3.3	Caracterização quantitativa dos poros do PU-01 e do PU-05.....	95
4.3.4	Caracterização quantitativa das fibras nas borrachas.....	98
4.3.5	Determinação de propriedades dos materiais – Dureza Shore e Densidade	100
4.4	Ensaio de desgaste	102
4.4.1	Pesagem das amostras	102
4.4.2	Desenvolvimento do equipamento de ensaio de desgaste	102
4.4.3	Ensaio de validação do equipamento de ensaios desenvolvido	108
4.4.4	Efeito da carga de teste.....	114
4.4.5	Efeito da temperatura de teste	116
4.4.6	Avaliação do efeito da porosidade no desempenho do PU-01	119
4.4.7	Avaliação comparativa do desempenho das borrachas.....	121
4.4.8	Correlação dos resultados de desgaste com propriedades mecânicas dos polímeros	123
4.4.9	Análise dos mecanismos de desgaste	123
4.4.9.1	Efeito da temperatura nos mecanismos de desgaste	128
4.4.9.2	Efeito da carga de teste.....	131
4.5	Ensaio de degradação estrutural induzida.....	135
4.5.1	Ensaio de hidrólise e desgaste.....	135
4.5.2	Mecanismos de desgaste após o ensaio de hidrólise.....	140
4.6	Caracterização da degradação do material da cinta metálica.....	144
4.6.1	Análise da degradação superficial.....	144
4.6.2	Ensaio de desgaste	149
Capítulo V	- Conclusões.....	153
Capítulo VI	- Sugestões para trabalhos futuros.....	157
Capítulo VII	- Referências bibliográficas.....	159

Índice de figuras

Figura 1.1 – Localização das diversas regiões características das linhas flexíveis usadas em um sistema de produção flutuante	3
Figura 1.2 – Constituição física das linhas flexíveis: (a) estrutura de multicamadas (metálica e polimérica) na parte interna e (b) revestimento de poliamida na camada mais externa	3
Figura 1.3 – Linha flexível submetida à condição severa de desgaste no fundo do mar	4
Figura 1.4 – Desgaste nas linhas flexíveis: (a) perda total do revestimento polimérico externo, (b) aspecto geral do desgaste sofrido pelo polímero, (c) e (d) falha da estrutura metálica devido à corrosão	5
Figura 1.5 – Proteção externa das linhas flexíveis feita através de luvas bipartidas confeccionadas em material polimérico	6
Figura 2.1 – Fatores que influenciam o desgaste em peças e componentes	9
Figura 2.2 – Importância global do desgaste abrasivo (EYRE, 1966).....	9
Figura 2.3 – Configurações mecânicas do processo abrasivo: (a) abrasão por deslizamento e (b) abrasão por rolamento	10
Figura 2.4 – Representação esquemática dos micromecanismos de desgaste proposto por ZUM GAHR (1987), e modificado por FRANCO (1989).....	11
Figura 2.5 – Importância no desenvolvimento de novos materiais resistentes ao desgaste, EYRE (1966)	12
Figura 2.6 – Representação de configurações de cadeias poliméricas: (a) cadeia linear, (b) cadeia com ramificações e (c) cadeias entrecruzadas ou tridimensionais (BRASS, 1989) 14	14
Figura 2.7 – Arranjo molecular típico de materiais poliméricos: (a) amorfo e (b) semi-cristalino (ZUM GAHR, 1987).....	15
Figura 2.8 – Curva de transformação da estrutura do polímero em função de sua massa molecular (BRASS, 1988)	16
Figura 2.9 – Efeito da temperatura sobre o comportamento de um polímero linear à tração (BRASS, 1988).....	17
Figura 2.10 – Monômero dos polietilenos.....	20
Figura 2.11 – Monômeros de algumas poliamidas: (a) PA 66, (b) PA 610 e (c) PA 11 (BRASS, 1988)	22
Figura 2.12 – Curvas carga-deformação típicas de borracha vulcanizada e não vulcanizada BILLMEYER, 1984	23
Figura 2.13 – Consumo de PU por segmento na América Latina em 2001 (VILLAR, 2002)	26
Figura 2.14 – Comportamento à deformação de um elastômero de poliuretano (UETZ, 1986) 27	27

Figura 2.15 – Comparação de três tipos de compósitos poliméricos: (a) Aditivos esféricos, (b) compósito reforçado com fibras e (c) compósito laminar (ASKELAND, 1988)	31
Figura 2.16 – Estrutura macroscópica do pneu de automóvel: O comportamento em serviço é controlado pela sua estrutura composta (VAN VLACK, 1984).....	31
Figura 2.17 – Diferentes configurações de equipamentos para ensaios de desgaste: (a) pino-sobre-disco, (b) pino-sobre-cilindro, (c) disco-sobre-chapa e (d) bloco-sobre-disco	33
Figura 2.18 – Influência da rugosidade e dureza do contra-corpo metálico no coeficiente de atrito e no desgaste de termoplásticos (DOWSON <i>et al.</i> , 1978).....	36
Figura 2.19 – Resistência ao desgaste abrasivo relativa de termoplásticos medida usando-se lixas abrasivas flint e alumina 220 mesh em função da dureza Brinell (HORNBOGEN <i>et al.</i> , 1993).....	37
Figura 2.20 – Desgaste abrasivo de polímeros medidos através de um equipamento de disco abrasivo (disco-sobre-chapa).....	38
Figura 2.21 – Resistência ao desgaste abrasivo de estruturas bifásicas em função da fração volumétrica da fase de reforço α : Tipo A - Lei linear das misturas e Tipo B – Lei inversa das misturas (ZUM GAHR, 1987)	42
Figura 2.22 – Representação esquemática do modelo proposto por LEE <i>et al.</i> , (2002): (a) representação geral de um compósito em abrasão, (b) trincamento na interface e (c) trincamento na fase dura.....	43
Figura 3.1 – Imagem representativa da inspeção de uma linha flexível realizada através de um ROV (CRP, 2003).....	45
Figura 3.2 – Linhas flexíveis desgastadas de onde foram retirados os segmentos de revestimento polimérico	46
Figura 3.3 – Segmento desgastado de linhas flexíveis de onde foram retiradas as amostras para caracterização dos mecanismos de desgaste	46
Figura 3.4 – Amostra de revestimento desgastado para análise no MEV	47
Figura 3.5 – Seção transversal dos revestimentos poliméricos: (a) detalhe da retirada da seção transversal a partir do revestimento polimérico, (b) digitalização da seção transversal para a análise dos perfis dos riscos produzidos no processo abrasivo e (c) exemplo de medição da variação da espessura ao longo de toda a seção	48
Figura 3.6 – Retirada de amostras paralelas ao eixo longitudinal: (a) posição de retirada das amostras, (b) e (c) detalhes de uma amostra lateral e a sua respectiva imagem da seção longitudinal digitalizada	49
Figura 3.7 – Representação esquemática do abrasômetro previsto na norma DIN 53.516: (a) vista geral e (b) detalhes do sistema de aplicação de carga e posicionamento da lixa abrasiva.....	56

Figura 3.8 – Retirada das amostras para o ensaio de desgaste: (a) trepanadora de precisão, (b) ferramenta de retirada das amostras, (c) pré-amostras e (d) amostras de vários materiais	58
Figura 3.9 – Programação dos ensaios de hidrólise	62
Figura 3.10 – Ensaio de hidrólise: (a) câmara hiperbárica com seu respectivo sistema de pressurização e (b) acondicionamento das amostras de ensaio	63
Figura 3.11 – Foto da montagem do revestimento sobre a linha flexível: (a) luvas bi-partidas e (b) conjunto cinta-revestimento	64
Figura 3.12 – Preparação das amostras da cinta metálica: (a) vista geral da cinta metálica, (b) segmento retirado para as análises e (c) embutimento à frio	66
Figura 3.13 – Vista do equipamento abrasômetro pino-sobre-disco desenvolvido por FRANCO <i>et al.</i> (1989) e ilustrado por SILVA (1999).....	67
Figura 4.1 – Resultado da inspeção de linhas flexíveis posicionadas a 913 m de profundidade: (a) e (b) verificação da ocorrência de intensa movimentação das linhas, (c) escavação de “trincheiras” no fundo do mar (d) encobrimento total da linha, (e) evidência da ocorrência de riscamento da superfície e (f) detalhe de (e).....	70
Figura 4.2 – Análise macroscópica dos revestimentos poliméricos desgastados: (a) e (b) presença de riscos nas regiões laterais, (c) presença de pequenos indentações na região inferior (geratriz) e (d) detalhe de (c).....	71
Figura 4.3 – Imagem digitalizada da seção transversal do segmento de poliamida 11 e sua respectiva medição: (a) amostra X1B, amostra X2B e (c) amostra X3B.....	73
Figura 4.4 – Perfis paralelos ao eixo longitudinal da linha correspondentes à região lateral da linha flexível.....	74
Figura 4.5 – Perfil paralelo ao eixo longitudinal da linha correspondente à região inferior da linha flexível (coincidente com a geratriz)	75
Figura 4.6 – Superfície de desgaste da região lateral da capa externa de PA 11: (a) vista geral e (b) detalhe da partícula abrasiva incrustada e a presença de trincas	76
Figura 4.7 – Superfície de desgaste da região lateral: (a) vista geral e (b) detalhe	77
Figura 4.8 – Superfície inferior do revestimento desgastado: (a) sulcos com menores dimensões e (b) ampliações para verificação dos microeventos de desgaste	77
Figura 4.9 – Superfície inferior do revestimento: (a) detalhes próximo ao risco da figura anterior e (b) formação de fragmentos de desgaste.....	78
Figura 4.10 – Amostra de PA 11 apresentando eventos típicos de desgaste por deslizamento em revestimento de linha flexível após operação em leito marinho eminentemente carbonáceo.....	78

Figura 4.11 – Comportamento térmico avaliado por DSC: (a) PU-01, (b) PU-03, (c) BO-04, (d) BO-06, (e) PE-01 e (f) PE-02	81
Figura 4.12 – Espectro de Infravermelho: (a) PU-01, (b) PU-03, (c) BO-04, (d) BO-06, (e) PE-01 e (f) PE-02	82
Figura 4.13 – Curvas de massa residual (%) em função da temperatura: (a) PU-01, (b) PU-03, (c) BO-04, (d) BO-06, (e) PE-01 e (f) PE-02	89
Figura 4.14 – Espectros de EDS: (a) PU-01 – peça, (b) PU-01 – resíduos, (c) PU-03 – peça, (d) PU-03 – resíduos (e) BO-04 – peça, (f) BO-04 – resíduos, (g) BO-05 - peça e (h) BO-06 - resíduos.....	92
Figura 4.15 – Amostra de PU-01 apresentando poros: (a) vista geral da superfície retificada da amostra e (b) detalhe dos poros a partir da fratura frágil da amostra (-196°C), (c) detalhe dos poros (b) e (c) detalhe da medição do diâmetro e aspecto topográfico da superfície interna do poro	96
Figura 4.16 – Fratura frágil do PU-05: (a) vista geral, (b) e (c) detalhes e (d) medição do tamanho do poro	97
Figura 4.17 – Distribuição normal da porosidade no PU-01 e no PU-05	98
Figura 4.18 – Aspecto geral das fibras nas borrachas após fratura frágil realizada a -196°C: (a) BO-06, (b) BO-03 e (c) BO-04.....	99
Figura 4.19 – Detalhe das fibras nas borrachas após fratura frágil realizada à -196°C: (a) BO-06, (b) BO-03 e (c) BO-04	99
Figura 4.20 – Distribuição normal da fração de fibras nas amostras de borracha	100
Figura 4.21 – Efeito da temperatura na dureza Shore-D dos polímeros.....	101
Figura 4.22 – Levantamento do tempo de secagem das amostras	102
Figura 4.23 – Equipamento de desgaste desenvolvido: (1) amostra, (2) cilindro, (3) motor-reductor, (4) fim de curso, (5) acoplamento elástico, (6) serpentina, (7) peso morto, (8) contra-peso, (9) braço, (10) pinhão, (11) cremalheira, (12) cuba e (13) base do equipamento.....	104
Figura 4.24 – Vista geral do abrasômetro DIN 53.516 construído acompanhado do sistema de refrigeração	105
Figura 4.25 – Detalhe do sistema de rotação da amostra e aplicação de carga do equipamento projetado: (a) vista isométrica, (b) vista superior e (c) vista frontal.....	106
Figura 4.26 – Aspectos técnicos do equipamento construído: (a) serpentina, (b) mecanismo de rotação da amostra e c) detalhe da amostra durante o ensaio.....	106
Figura 4.27 – Ferramenta de retirada das amostras: (a) geometria prevista pela norma DIN 53.516 e (b) geometria desenvolvida	107

- Figura 4.28 – Efeito da rotação da amostra e reutilização do abrasivo na taxa de desgaste para ensaios com carga de 5 N e 4°C: (a) amostra com rotação e (b) amostra sem rotação .. 109
- Figura 4.29 – Efeito da rotação da amostra na classificação dos materiais para ensaios com carga de 5 N e 4°C: (a) amostra com rotação e (b) amostra sem rotação (c/ rebarbas) .. 111
- Figura 4.30 – Efeito da rotação no aspecto da superfície desgastada das amostras: 1 - ensaio com rotação, 2 - ensaio sem rotação e 3 - amostras com retirada manual das rebarbas 112
- Figura 4.31 – Efeito da retirada das rebarbas das amostras nos resultados de desgaste para ensaios com carga de 5 N e 4°C: (a) Sem retirada das rebarbas e (b) com retirada das rebarbas 113
- Figura 4.32 – Efeito formas de apresentação dos resultados adotadas para ensaios com carga de 5 N e 4°C: (a) perda de massa, (b) perda de volume e (c) taxa de desgaste 114
- Figura 4.33 – Efeito da carga de teste na perda volumétrica: (a) 4°C, (b) 25°C e (c) 40°C 116
- Figura 4.34 – Efeito da temperatura na taxa de desgaste: (a) carga de 5 N, (b) carga de 10 N e (c) carga de 15 N..... 118
- Figura 4.35 – Efeito da carga e da temperatura na taxa de desgaste..... 119
- Figura 4.36 – Efeito da presença de poros na taxa de desgaste do PU-01 para ensaios com carga de 15 N e 25°C..... 120
- Figura 4.37 – Efeito da porosidade no desgaste da amostra de PU-01: (a) vista geral do desgaste na amostra com poros, (b) e (c) detalhes da superfície desgastada (com poros) e (d) superfície desgastada (sem poros)..... 121
- Figura 4.38 – Avaliação comparativa da nova borracha à 4°C: (a) comparação do desempenho das borrachas a 5 N e (b) efeito da carga de teste na taxa de desgaste mostrando o desempenho da BO-03 em relação aos demais materiais..... 122
- Figura 4.39 – Correlação entre a taxa de desgaste e a dureza Shore dos materiais testados 123
- Figura 4.40 – Amostra de PU-05, 5 N e 4°C: (a) vista geral (60X) e (b) detalhe (230X)..... 125
- Figura 4.41 – Amostra de BO-04, 5 N e 4°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)..... 125
- Figura 4.42 – Amostra de BO-06, 5 N e 4°C: (a) vista geral (100X) e (b) detalhe (300X)..... 126
- Figura 4.43 – Amostra de PE-01, 5 N e 4°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X) 126
- Figura 4.44 – Amostra de PA-01, 5 N e 4°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X) 127
- Figura 4.45 – Amostra de PU-03, 5 N e 4°C: (a) vista geral (200X) e (b) detalhe (350X)..... 127
- Figura 4.46 – Amostra de BO-04, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (350X)..... 128
- Figura 4.47 – Amostra de BO-06, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50x) e (b) detalhe (100X) 129
- Figura 4.48 – Amostra de PE-01, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X) 129
- Figura 4.49 – Amostra de PA-01, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X) 130
- Figura 4.50 – Amostra de PU-03, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)..... 130
- Figura 4.51 – Amostra de PU-01, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)..... 131

Figura 4.52 – Amostra de BO-04, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	132
Figura 4.53 – Amostra de BO-06, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	133
Figura 4.54 – Amostra de PE-01, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	133
Figura 4.55 – Amostra de PU-03, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	134
Figura 4.56 – Amostra de PU-01, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	134
Figura 4.57 – Comparação do aspecto das amostras no ensaio de hidrólise: A – antes do ensaio de hidrólise, D – depois do ensaio de hidrólise e DD – depois dos ensaios de hidrólise e desgaste	136
Figura 4.58 – Evolução da taxa de desgaste realizado nas amostras após o ensaio de hidrólise	136
Figura 4.59 – Ajuste dos resultados de desgaste através de equações de primeiro grau	137
Figura 4.60 – Classificação dos diversos materiais após todos os ensaios de hidrólise	138
Figura 4.61 – Amostra de BO-04, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	141
Figura 4.62 – Amostra de BO-06, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	141
Figura 4.63 – Amostra de PE-01, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	142
Figura 4.64 – Amostra de PE-02, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	142
Figura 4.65 – Amostra de PU-03, MEV, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)	143
Figura 4.66 – Amostra de PU-01, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X).....	143
Figura 4.67 – Superfície externa da cinta metálica após 44 meses de trabalho: (a) vista geral, (b) detalhe do riscamento, (c) detalhe de (b) e (d) detalhe de (c).....	145
Figura 4.68 – Face interna da cinta metálica após 44 meses de utilização: (a) vista geral, (b) detalhe da gradação da corrosão, (c) cavidades formadas pela corrosão e (d) detalhe de (c)	146
Figura 4.69 – Composição química de microrregiões da cinta metálica com corrosão: (a) indicação das microrregiões, (b) p1, (c) p2 e (d) p3.....	148
Figura 4.70 – Seção transversal da cinta metálica apresentando forte corrosão por fresta (anamorfose da figura = 2,5).....	149
Figura 4.71 – Comparação da taxa de desgaste específica dos polímeros com a liga de Inconel 625	151

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Abreviatura e descrição técnica de alguns tipos de borrachas	24
Tabela 3.1 – Identificação dos materiais usados nos ensaios	50
Tabela 3.2 – Períodos de imersão e temperatura de teste previstos pela norma ASTM D471 ..	61
Tabela 3.3 – Agendamento dos ensaios de hidrólise.....	61
Tabela 3.4 – Composição química da água do mar sintética usada no ensaio de hidrólise (ASTM D1141).....	63
Tabela 3.5 – Características da liga Inconel [®] 625 (ASTM B 443)	65
Tabela 4.1 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de PU- 01 em função das bandas de absorção	83
Tabela 4.2 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de PU- 03 em função de suas bandas de absorção.....	84
Tabela 4.3 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de BO- 04 em função de suas bandas de absorção.....	85
Tabela 4.4 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de BO- 06 em função de suas bandas de absorção.....	85
Tabela 4.5 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de PE- 01 em função de suas bandas de absorção.....	86
Tabela 4.6 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de PE- 02 em função do número de onda.....	86
Tabela 4.7 – Resultados de massa residual em função da temperatura (TGA).....	87
Tabela 4.8 – Sumário dos resultados dos ensaios de caracterização estrutural dos polímeros	93
Tabela 4.9 – Propriedades típicas dos materiais fornecidas pelos fabricantes.....	94
Tabela 4.10 – Caracterização da poliamida (PA-01) e do PU-05 (FERREIRA <i>et al.</i> , 2001)	95
Tabela 4.11 – Medição do tamanho dos poros	97
Tabela 4.12 – Medição da densidade de fibras nas borrachas	100
Tabela 4.13 – Dureza Shore e densidade dos polímeros estudados.....	101
Tabela 4.14 – Características técnicas do abrasômetro DIN 53.516	107
Tabela 4.15 – Valores de α_h e β_h da Equação (4.1) para os materiais testados após ensaio de hidrólise.....	138
Tabela 4.16 – Medições da espessura da cinta metálica após 44 meses de uso.....	149
Tabela 4.17 – Taxa específica do desgaste abrasivo por deslizamento no equipamento pino- sobre-disco a partir da aplicação da carga de 210 gf.....	150

Siglas e Abreviaturas

- ABS – Copolímero de Acrilonitrilo-butadieno-estireno
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- BO – Borracha
- CAD – *Computer Aided Design* (Projeto Assistido por Computador)
- CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais/UFSCar
- CENPES/PB – Centro de Pesquisas da Petrobras
- DIN – Deutsche Industrie-Norm (Norma Alemã)
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)
- DTA – *Differential Thermal Analysis* (Análise Térmica Diferencial)
- EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
- EP – Epóxi
- FTIR – *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)
- LTM – Laboratório de Tribologia e Materiais
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- O.E.C.D. – *Organization for Economic Cooperation and Development*
- PA – Poliamida
- PE – Polietileno
- PEAD – Polietileno de Alta Densidade
- PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
- PEUAPM – Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular
- POM – Polioximetileno
- PP – Polipropileno
- PS – Poliestireno
- PTFE – Politetrafluoretileno
- PU – Poliuretano
- PVC – Policloreto de Vinila
- ROV – *Remote Operated Vehicle* (Veículos Operados Remotamente)
- TDP – *Touch Down Point* - Região de Inflexão da Linha Flexível
- TGA – *Thermo Gravimetry Analysis* (Análise Termogravimétrica)
- UFSCar – Universidade Federal de São Carlos
- UFU – Universidade Federal de Uberlândia

Nomenclatura

Símbolos latinos

A	- área	[m ²]
a_{int}	- profundidade da trinca na interface	[μm]
a_R	- comprimento da trinca na fase de reforço	[μm]
C	- coeficiente de contribuição	-
d_f	- densidade de fibras	[fibras/mm ²]
D_R	- altura do abrasivo	[μm]
FV_p	- fração volumétrica de poros	[%]
G_{HP}	- tenacidade à fratura da fase dura	MPa√m
G_{IC}	- energia de fratura	[J]
G_H	- tenacidade à fratura da interface	MPa√m
H	- dureza	[HV, Shore-A, Shore-D, etc.]
K	- constante	-
L	- carga	[N]
L_e	- distância percorrida pela amostra sobre a lixa	[m]
m	- massa	[g]
MR	- massa residual	[g]
p	- pressão nominal	[gf/m ²]
T	- temperatura	[°C]
T_a	- temperatura de amolecimento	[°C]
T_d	- temperatura de distorção	[°C]
T_d	- temperatura de degradação	[°C]
T_v	- temperatura de transição vítrea	[°C]
V_m	- fração volumétrica da matriz	[%]
V_R	- fração volumétrica da fase de reforço	[%]
W	- taxa de desgaste	[g/s]
W'	- resistência ao desgaste	[g/s] ⁻¹
W_e	- taxa de desgaste específica	[cm ³ /m ² .m]
w_i	- taxa de desgaste de cada fase do compósito	[g/s]
W_m	- taxa de desgaste da matriz	[g/s]
W_R	- taxa de desgaste da fase de reforço	[g/s]
X	- profundidade de penetração do abrasivo	[μm]

Símbolos gregos

α_h	- constante de desgaste devido à hidrólise	-
β_h	- constante de desgaste	-
ϵ_r	- deformação à ruptura	[%]
μ	- média aritmética	-
μ_a	- coeficiente de atrito	-
σ	- desvio padrão	-
σ_r	- tensão à ruptura	[MPa]
ρ	- resiliência	[%]
ψ	- densidade	[g/cm ³]
Ω	- fator de probabilidade à fratura	-

Ramos Neto, F. F., 2003, "Desgaste Abrasivo em Materiais Poliméricos Utilizados na Proteção de Linhas Flexíveis de Condução de Petróleo". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

Resumo

Na condução de petróleo em águas profundas são utilizadas linhas flexíveis que, pelo fato de estarem inseridas em um ambiente corrosivo, têm seus elementos metálicos protegidos por materiais poliméricos. Estes revestimentos são caracterizados por sua alta inércia química, além de ter função estrutural sem prejudicar a flexibilidade necessária à linha. No entanto, na região de início do contato da linha com o solo marinho (*Touch Down Point*), a movimentação relativa provocada por correntes marinhas e/ou deslocamentos da plataforma podem levar a um acentuado processo de desgaste abrasivo desses revestimentos poliméricos. Para avaliar o desempenho, tanto de materiais atualmente aplicados, como de outros com potenciais de aplicação para este fim, foram realizados ensaios abrasométricos do tipo pino-sobre-cilindro. Para a realização dos ensaios foi desenvolvido um equipamento, cujas características principais atendem à norma DIN 53.516. Os ensaios de desgaste foram realizados em ambiente submerso (água) nas temperaturas de 4, 25 e 40°C e cargas normais de 5, 10 e 15 N. Adicionalmente, foram medidas as durezas Shore-A e D dos materiais. Foram testados nove materiais sendo uma poliamida, três borrachas, dois polietilenos e três poliuretanos. A caracterização estrutural destes materiais foi realizada através de várias técnicas exploratórias quais sejam: DSC, FTIR, TGA e MEV-EDS. A avaliação do desgaste foi feita através do método gravimétrico interrompido, sendo a medição de massa realizada em uma balança de 10^{-5} g de resolução. Os mecanismos de desgaste foram caracterizados através de análises no MEV. Além disso, foram realizados ensaio de degradação induzida em câmara hiperbárica contendo água do mar sintética. Após cada um dos sete períodos compreendidos entre 125 dias de exposição, as amostras foram submetidas a ensaios de desgaste. Adicionalmente foi realizada uma análise da degradação observada na cinta metálica que fixa os revestimentos poliméricos atualmente aplicados às linhas na região de TDP. Os resultados mostraram que os poliuretanos testados possuem uma resistência ao desgaste abrasivo notavelmente superior aos outros materiais, e que, sob as condições de carga usadas, a temperatura possui pouca influência na taxa de desgaste. A taxa de desgaste também não sofreu alteração após os ensaios de degradação induzida. Além disso, os resultados de dureza, não mostraram nenhuma correlação clara com os resultados de desgaste. Nas cintas metálicas, a perda de espessura, sobretudo devido à corrosão por fresta, pode levar a falha da estrutura a longo prazo.

Palavras-chave: Desgaste abrasivo, polímeros, linhas flexíveis, hidrólise, camada de proteção.

Ramos Neto, F. F., 2003. "Abrasive Wear of Polymeric Materials for Flexible Risers Protection Layers in Deep Water Oil and Gas Production", M. Sc. Dissertation, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

Abstract

Abrasion due to rubbing of flexible pipes against sediment layer is an important degradation mechanism in deep-water oil and gas production. In order to protect such flexible pipes against abrasive wear, polyethylene (PE), polyurethane (PU), polyamide (PA) or Rubbers may be selected. This is justified due to their excellent corrosion resistance to sea water, maintaining at the same time, the structural integrity and enough flexibility. However, at the touch down point region (TDP), the relative movement provoked by the sea streams and/or displacements of the platform can lead to excessive abrasive wear of these polymeric sleeves. To evaluate the wear performance of some polymeric materials it was used a pin-on-drum tester. The main characteristics of this equipment are described in the DIN 53.516 norm. The wear tests were carried out in water at temperatures of 4, 25 and 40°C. The normal applied load was also varied (5, 10 and 15 N). Additionally, the Shore A and D hardness of the samples were measured. Different materials were tested, such as: polyurethanes, rubbers, polyamides and polyethylenes. The structural characterization was performed by some experimental technique, like DSC, FTIR, TGA e SEM-EDS. To evaluate the wear performance, the samples were weighted before and after the tests by using a piece of equipment with a resolution of 10^{-5} g. The wear mechanisms were characterized by means of SEM analysis. Since these materials can experience water induced reactions in the absence of light and microorganisms, leading to wear behaviour changes, a study was undertaken to investigate the possible hydrolysis effects on their abrasive wear behaviour. The hydrolysis tests were carried out under hyperbaric pressure (200 bar) in synthetic seawater at a temperature of 25 °C. The polymeric materials were held in the hyperbaric vessel for 125 days and, after that, their wear behaviour were analyzed and compared with those observed on protection layer materials before their use. Additionally, it was performed an analysis of the degradation level observed in the metallic banding, that fixes the polymeric protection layer. The results showed that the tested polyurethanes have a wear resistance remarkably superior to the other materials and that, under the used test conditions, the temperature has little influence in the wear process. The wear behavior also did not suffer any modification after the induced degradation tests. Moreover, the hardness results showed no clear correlation with the wear results. The crevice corrosion observed in the Inconel® 625 banding can lead to a failure in a long term use. Finally, preliminary results of four months hydrolysis tests showed that the investigated materials (PU, PE, PA and rubber) are not subjected to this kind of degradation.

Keywords: Abrasive wear, polymers, flexible lines, protection layers, hydrolysis

Capítulo I

INTRODUÇÃO

Os recentes esforços da indústria petrolífera na busca de novas tecnologias para produção de petróleo em águas profundas transformam o Brasil num líder mundial neste segmento. Nos últimos anos, novas tecnologias foram implementadas e incrementadas na medida em que se perseguia programas ambiciosos para aumento da produção. No Brasil, a maioria dos sistemas de extração de petróleo são localizados em campos *offshore* localizados em profundidades, que, até bem pouco tempo, eram totalmente inacessíveis para a indústria. Neste sentido, diversos programas de desenvolvimento tecnológico foram implementados visando, principalmente, o aumento da cadeia produtiva na exploração de petróleo nestas regiões.

1.1 A cadeia produtiva da indústria de petróleo

Dentre os diversos aspectos da cadeia produtiva do petróleo, pode-se referir os seguintes segmentos: exploração, perfuração, completação e produção, refino e transportes (SANTOS e MELLO NETO, 2000).

Na exploração, prospecção e delimitação das jazidas de petróleo os principais materiais e equipamentos utilizados são sismógrafos, explosivos e computadores de grande porte. O levantamento e processamento geofísico, a determinação do perfil dos poços e a avaliação de formações são os serviços mais importantes.

No segmento de perfuração, completação e produção tem-se a atividade de furar o poço e prepará-lo para que sejam implantados os equipamentos para a produção permanente de petróleo e gás. Utilizam-se navios especiais para a perfuração e prepara-se o poço para implantação dos sistemas de extração. Os materiais e equipamentos mais importantes são os tubos de revestimento, as "árvores de natal", as linhas flexíveis e as facilidades de produção (turbinas e os grandes geradores e compressores). Dentre os serviços, destacam-se a perfuração e cimentação de poços, produção de óleo e gás, o afretamento de embarcações de apoio e o lançamento de linhas submersas.

No segmento de refino e transporte tem-se o traslado do óleo cru e do gás para as unidades de produção de derivados. Grandes compressores e bombas, turbinas a vapor, fornos, torres, vasos de pressão e sistemas supervisores de controle são os equipamentos mais relevantes. A instalação e montagem de plantas industriais, de oleodutos e gasodutos e de sistemas de armazenamento são os principais serviços.

1.2 Linhas flexíveis

No Brasil, grande parte da produção de petróleo ou de gás dos poços é escoada através de dutos flexíveis que interligam os poços de extração/produção às plataformas ou navios. Uma das grandes vantagens da utilização destas tubulações flexíveis na extração de petróleo em águas profundas é facilidade de seu lançamento e acomodação no leito mar.

A instalação das linhas é feita através de navios lançadores que conectam as unidades marítimas de produção a poços localizados no leito do oceano. Para executar tais operações, os navios possuem uma série de equipamentos para suspender e manipular cargas pesadas, tais como: guinchos, tensionadores, guindastes e polias, utilizados na instalação das linhas no fundo do mar. A carga total a ser sustentada durante operações regulares do navio pode chegar a 150 toneladas. Atualmente, linhas flexíveis são instaladas em profundidades que atingem 1.500 metros, algumas delas com comprimento total superior a 10 quilômetros (BARBOSA *et al.*, 2002).

Estes dutos, além de transportarem petróleo dos poços, fazem o transporte de outros produtos indispensáveis no processo de extração como a água utilizada na operação de completação. Assim, são componentes de fundamental importância dentro da cadeia produtiva do petróleo.

Os diversos segmentos destas linhas recebem diferentes denominações de acordo com seu local de aplicação (Figura 1.1): se estão apoiadas no fundo do mar são chamadas de *flow lines*; quando se elevam do fundo do mar em direção à plataforma ou navio passam a ser chamadas de *risers* e a região de interface dos dois é chamada de TDP (*Touch Down Point*).

Em qualquer destas regiões, a linha flexível tem que suportar altas pressões internas e externas, sendo o carregamento externo uma função da profundidade. Elas também têm que resistir a agentes químico agressivos além do ambiente marinho e, ao mesmo tempo, carregamentos devido às correntezas, ondas e movimentações da plataforma ou navio.

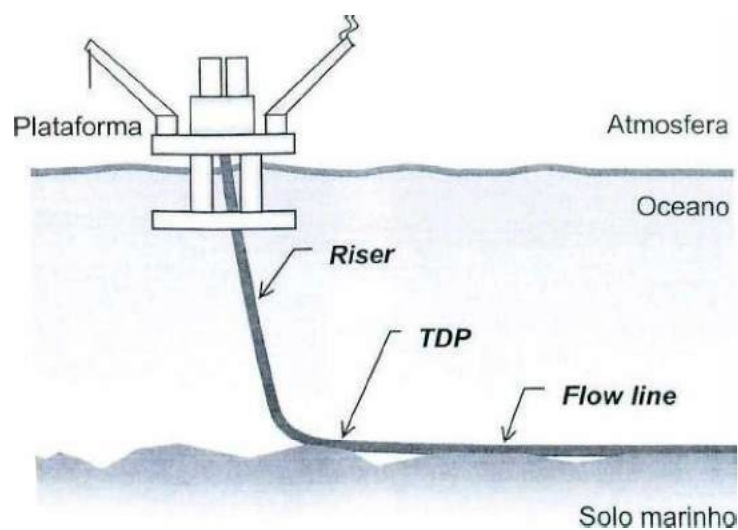
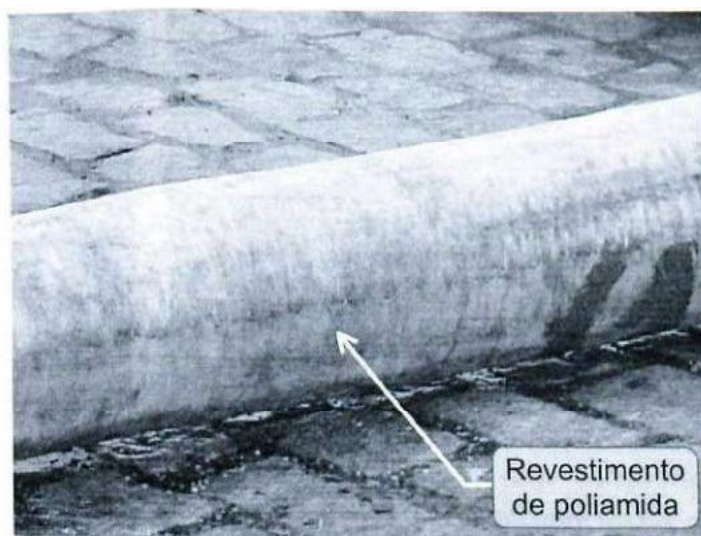


Figura 1.1 – Localização das diversas regiões características das linhas flexíveis usadas em um sistema de produção flutuante

A configuração estrutural destes dutos é composta por multicamadas (Figura 1.2): internamente uma camada polimérica possui a função de conter o fluido transportado, bem como propiciar uma barreira química e manter as suas propriedades térmicas; externamente são revestidas originalmente por uma camada de poliamida e, na região central, por malhas de aço intercaladas com material composto que confere a resistência mecânica ao duto.



(a)



(b)

Figura 1.2 – Constituição física das linhas flexíveis: (a) estrutura de multicamadas (metálica e polimérica) na parte interna e (b) revestimento de poliamida na camada mais externa

1.3 O problema

As linhas flexíveis podem apresentar permeabilidade à gases dissolvidos (ex. H_2S e CO_2) na camada interna constituída de material polimérico, isolamento térmico deficiente, lançamento em grandes profundidades e preço de aquisição com custos relativamente altos. Os elevados custos de aquisição dessas linhas estão relacionados com o preço das matérias primas utilizadas (poliamida e materiais metálicos). Adicionalmente, o processo de fabricação muito oneroso, terminais de acoplamento complexos e pouca concorrência no fornecimento das linhas flexíveis, contribuem para elevar ainda mais esses preços.

Além disso, foi constatado que as linhas flexíveis, ao tocarem o fundo do mar, experimentam um processo de degradação via desgaste. Esse desgaste é mais acentuado na região de TDP. Isso deve-se, basicamente, aos carregamentos dinâmicos externos sofridos pela linha levando a uma movimentação do duto em relação à superfície do fundo do mar. Assim, a camada mais externa da linha passa a ter uma nova função, que é a de resistir ao desgaste nestas condições já bastante críticas.

Inspeções realizadas com veículos operados remotamente, (*Remote Operated Vehicle - ROV*), evidenciaram que a contínua movimentação dessas linhas pode levar à escavação de valas na camada de depósitos do fundo do mar (Figura 1.3) mostrando assim, que a condição abrasiva oferecida à estas tubulações é, de fato, bastante severa.

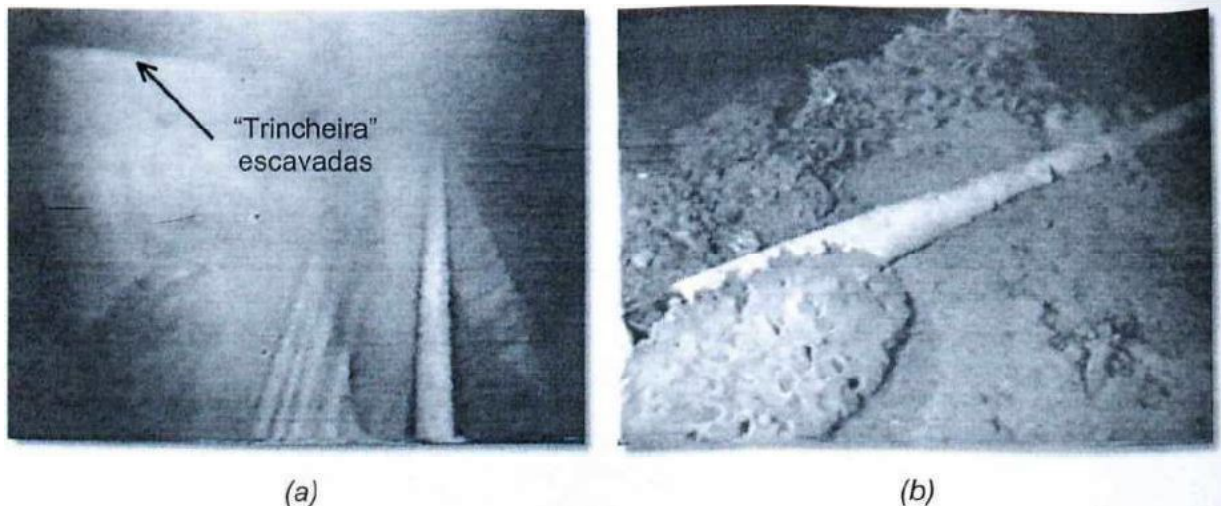
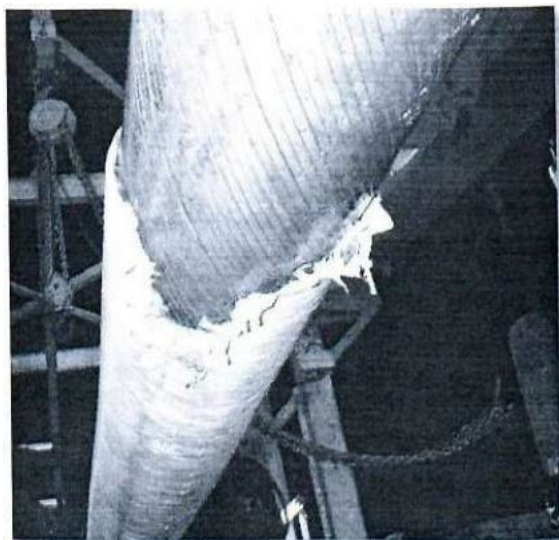


Figura 1.3 – Linha flexível submetida à condição severa de desgaste no fundo do mar

A vida útil observada nesses revestimentos está sendo bem inferior ao esperado, assim, a tubulação passa a ter um contato direto da sua estrutura metálica com o ambiente marinho. Conseqüentemente, o risco de falha aumenta, podendo haver vazamentos, parada de

produção e graves danos ambientais. A dimensão dos danos ocorridos em linhas flexíveis pode ser observada na Figura 1.4.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1.4 – Desgaste nas linhas flexíveis: (a) perda total do revestimento polimérico externo, (b) aspecto geral do desgaste sofrido pelo polímero, (c) e (d) falha da estrutura metálica devido à corrosão

Atualmente, para reduzir esse problema, as linhas flexíveis vêm sendo revestidas externamente com materiais poliméricos sob a forma de luvas bipartidas aplicadas na região próxima do TDP (Figura 1.5). Estas luvas são unidas através de um sistema de cintas metálicas confeccionadas em Inconel[®] 625. Não obstante ao fato da aplicação destes revestimentos anti-desgaste reduzirem os riscos de falha, os custos globais do sistema, tanto

pelos materiais empregados quanto pelo complexo procedimento de sua aplicação, são muito elevados.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo caracterizar os mecanismos de falha do revestimento polimérico de linhas flexíveis, cuja razão principal dos danos foi o desgaste. Em laboratório, procurou-se reproduzir, sob diversas condições de carga, temperatura e nível de degradação induzida, os mecanismos de desgaste observados nos revestimentos de linhas após longo período de trabalho no fundo do mar.

Identificados esses parâmetros, procurou-se avaliar o desempenho ao desgaste abrasivo tanto de materiais atualmente aplicados, como de outros com potencial de aplicação em revestimentos das linhas flexíveis, buscando, assim, uma combinação de materiais e soluções mais seguros e econômicos para a proteção destas linhas de condução de petróleo em alto-mar.

Além disso, este trabalho teve como objetivo analisar a degradação do material da cinta metálica, bem como a execução de ensaios de desgaste abrasivo em laboratório em comparação aos polímeros.

Os assuntos pertinentes a este trabalho estão organizados com a seguinte estrutura: no Capítulo II é feita uma revisão bibliográfica; no Capítulo III são apresentadas as metodologias e os procedimentos experimentais referentes aos ensaios realizados, bem como as suas justificativas; no Capítulo IV são apresentados os resultados e as discussões. No Capítulo V estão resumidas as principais conclusões e, por fim, no Capítulo VI estão constantes algumas sugestões para trabalhos futuros.

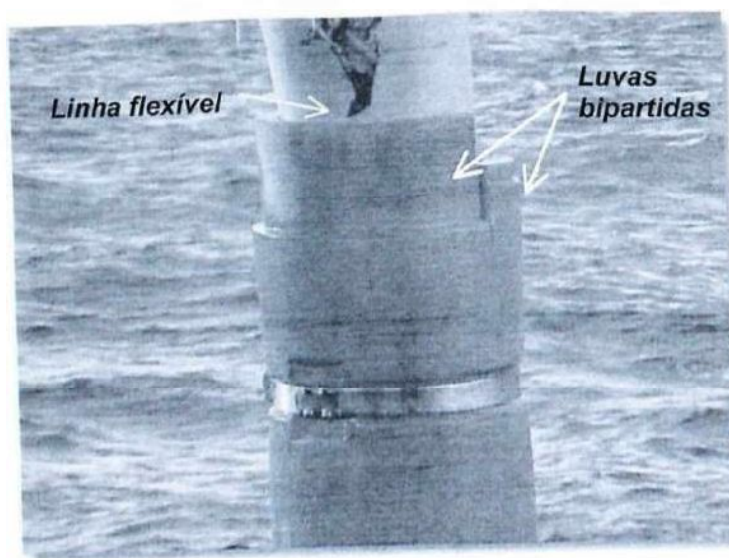


Figura 1.5 – Proteção externa das linhas flexíveis feita através de luvas bipartidas confeccionadas em material polimérico

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tribologia

A tribologia é um assunto relativamente novo e que engloba, no mesmo nicho, atrito, desgaste e lubrificação. O atrito pode ser entendido como um processo de dissipação de energia, o desgaste como a perda de material da interface entre dois corpos sólidos e a lubrificação um agente que, normalmente, é aplicado visando reduzir os efeitos dos dois primeiros. Neste sentido, a tribologia pode ser entendida como um fenômeno extremamente complexo que abrange diversas áreas do conhecimento.

Historicamente, os fenômenos englobados pela tribologia são conhecidos desde os primórdios da civilização humana. O fogo, uma das grandes descobertas do homem, era gerado através da fricção de elementos de madeira. Além disso, há fortes evidências de que o transporte de grandes cargas nas antigas civilizações fosse feito com base na utilização de fluidos visando a redução do atrito e, conseqüentemente, o esforço requerido.

Grandes nomes da história deram importante contribuição para o entendimento dos fenômenos tribológicos. Leonardo da Vinci, por exemplo, mediu a força de atrito entre dois corpos deslizando em um plano horizontal e inclinado. As suas principais conclusões foram que a força de atrito depende da força normal e que aquela independe da área de contato aparente entre os corpos. Estas descobertas de Leonardo da Vinci foram posteriormente confirmadas por Guillaume Amontons (HUTCHINGS, 1992). Dentre estes nomes, muitos outros cientistas tiveram destaque no discernimento dos fenômenos de atrito, desgaste e lubrificação.

Em 1966, através do relatório JOST (1966), a tribologia foi definida como "a ciência e a tecnologia de superfícies interagindo em movimento relativo e das práticas e assuntos correlatos". Etimologicamente, a palavra tribologia é derivada do grego: *Tribos* - ato de deslizar; e *logia* - estudo; e significa, portanto, o estudo dos fenômenos resultantes do deslizamento entre superfícies.

2.2 Mecanismos de falha

As falhas dos sistemas mecânicos, de forma geral, podem ser associadas a umas das seguintes causas: sobrecarga do sistema; ocorrência de carregamento dinâmico e/ou de natureza cíclica; modificação evolutiva da estrutura do material; ou ainda por perda progressiva

de material. Dentro do conceito de tribologia, a este último pode ser associado o fenômeno denominado de desgaste. O desgaste pode, assim, ser denominado como sendo a "perda progressiva de material da superfície de um corpo em consequência do movimento relativo de um outro corpo sobre o mesmo" (O.E.C.D. – *Organization for Economic Cooperation and Development* – ZUM GAHR, 1987).

Diferentemente dos outros mecanismos de falha, o desgaste apresenta-se como uma variável de projeto que, normalmente, não é equacionável de maneira precisa, sendo assim, um parâmetro tratado predominantemente de forma empírica e qualitativa (MISRA e FINNIE, 1982). De acordo com as condições existentes na utilização do componente, é possível conhecer qual o mecanismo de desgaste que ocorrerá predominantemente, entretanto, a intensidade deste, é de previsão incerta, já que estão envolvidas uma série de variáveis implícitas ao sistema. Portanto, as dificuldades na previsão do comportamento ao desgaste estão, normalmente, associadas às variações dos parâmetros que compõe o sistema tribológico (ZUM GAHR, 1987).

A importância econômica do desgaste foi, sem dúvida, o maior motivador para os grandes avanços ocorridos nesta área nos últimos anos. Estudos realizados por (EYRE, 1966 e JOST, 1975), mostram que cerca de 5% do PIB (Produto Interno Bruto) dos países desenvolvidos são gastos na reposição de peças sucateadas devido ao desgaste. Além disso, acredita-se que para cada unidade monetária investida em pesquisa e desenvolvimento nesta área, representa cerca de 40 a 76 unidades monetárias de retorno.

2.3 Sistematização do desgaste

O desgaste é um fenômeno que pode ocorrer em diversas situações em que as peças estão em movimento, como em eixos, pistões, válvulas, cilindros, engrenagens e em semelhantes peças de máquinas, aparelhos de transporte, maquinário agrícola, de construção, britadores, misturadores, enfim, em inúmeras máquinas utilizadas na engenharia e na indústria.

As perdas devido ao desgaste podem ser associadas a diversos aspectos da planta, tais como: produção, montagem, e dispositivos de serviço (ZUM GAHR, 1987). O controle do desgaste pode ser iniciado já no projeto da peça e se estender pelo controle do processo de fabricação e pelo sistema de manutenção (Figura 2.1).



Figura 2.1 – Fatores que influenciam o desgaste em peças e componentes

Normalmente, a solução de problemas como o desgaste é buscada focando-se a análise em um pequeno número de mecanismos típicos, considerando-se a influência dos parâmetros tribológicos, de forma a procurar sistematizar e hierarquizar estes conhecimentos. Assim, é comum usar formas de se classificar o desgaste sob alguns aspectos característicos em cada sistema. Dentre os vários tipos de desgaste existentes, EYRE (1966) sugere a seguinte classificação: desgaste abrasivo, erosivo, corrosivo, e por fadiga de contato. Destes, o desgaste abrasivo caracteriza-se pelo mais importante por ser responsável por mais de 50% dos casos de falha por desgaste (Figura 2.2).

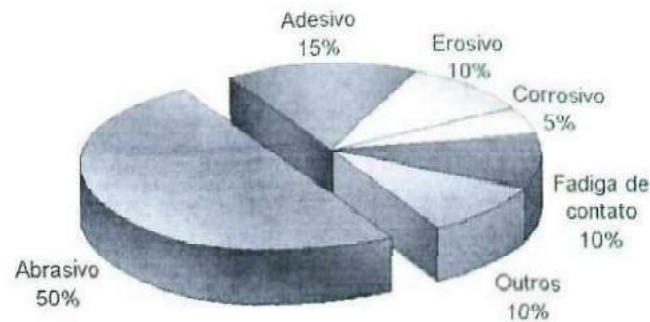


Figura 2.2 – Importância global do desgaste abrasivo (EYRE, 1966)

A abrasão é um fenômeno interfacial complexo, gerado pela remoção de material devido a presença de partículas ou protuberâncias duras na superfície de contato animada de movimento relativo. Assim, a interface apresenta-se como um gerador e reator de fenômenos irreversíveis, evolutivos e de difícil caracterização (DE MELLO, 1983).

Devido a complexidade do fenômeno, há muitas controvérsias acerca da classificação dos mecanismos de desgaste abrasivo. A classificação adotada neste trabalho e sugerida por

(HUTCHINGS, 1992), refere-se a ocorrência de desgaste devido à dois princípios básicos: abrasão por rolamento e a abrasão por deslizamento das partículas (Figura 2.3).

O desgaste abrasivo por deslizamento é produzido quando ocorre movimento relativo de partículas fixas embebidas no contra-corpo ou asperidades duras entre as superfícies técnicas. (Figura 2.3-(a). A abrasão por rolamento caracteriza-se pela ocorrência de movimento relativo de abrasivos livres entre o corpo e o contra-corpo (Figura 2.3-(b)). Normalmente, o desgaste abrasivo por rolamento é cerca de uma a duas ordens de grandeza menor que o desgaste por rolamento. No desgaste abrasivo por rolamento, somente uma porção dos abrasivos tomam parte do processo de desgaste efetivo, já que há uma mudança constante do ângulo de ataque, e as partículas livres ou de tamanho reduzido pouco participam do processo. RAMOS NETO *et al.*, (2003) mostraram ainda que, dependendo da configuração do tribossistema, o processo de desgaste pode ser fortemente influenciado, sobretudo no que tange a estes mecanismos de desgaste. Além disso, a evolução do sistema pode levar a uma considerável mudança na capacidade abrasiva das partículas envolvidas (FRANCO *et al.*, 2002).

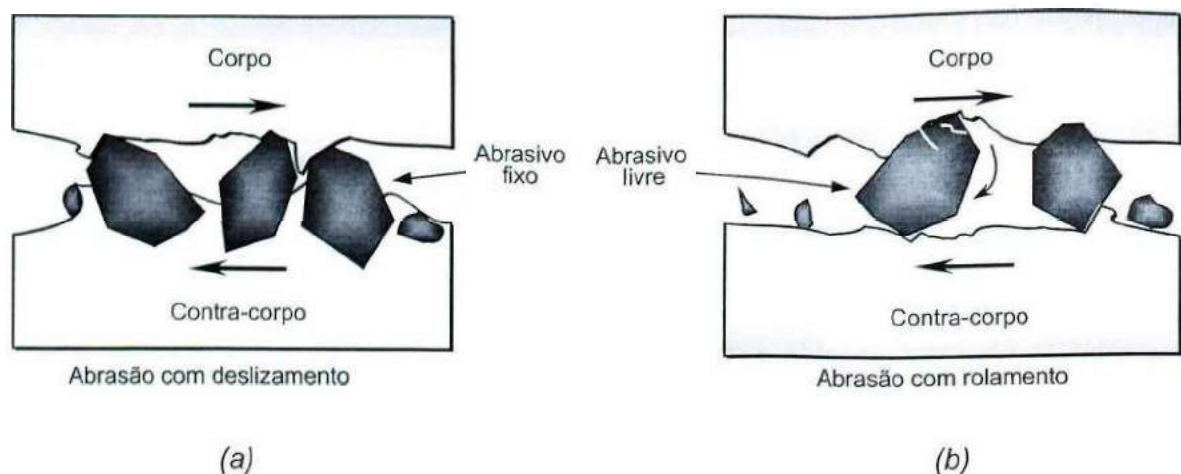


Figura 2.3 – Configurações mecânicas do processo abrasivo: (a) abrasão por deslizamento e (b) abrasão por rolamento

Durante a movimentação da partícula abrasiva, surgem tensões junto à região de contato que, em função das condições geométricas, reológicas e físico-químicas do contato, podem resultar nos seguintes micromecanismos de remoção de material (ZUM GAHR, 1987):

a – Microssulcamento: o material deforma-se plasticamente sem perda de matéria, gerando um sulco com acúmulos frontais e laterais. A formação de microfragmentos da superfícies do material pode ocorrer mediante sucessivas deformações plásticas devido à formação de trincas e/ou delaminação de regiões deformadas;

b – Microcorte: caracteriza-se pela formação de microcorte. A ocorrência de microcorte puro resulta numa perda de material igual ao volume do sulco gerado pela passagem da partícula;

c – Microlascamento: caracteriza-se pela formação de grandes partículas de abrasão, devido à nucleação, propagação e interação de fissuras. Este tipo de mecanismo surge quando as tensões impostas superam as tensões críticas para a formação e propagação de trincas. Este mecanismo é restrito a materiais frágeis.

A representação esquemática destes micromecanismos de desgaste é dada na Figura 2.4 (ZUM GAHR, 1987). Em função das variáveis atuantes em cada tribossistema, um ou mais desses micromecanismos podem ocorrer simultaneamente.

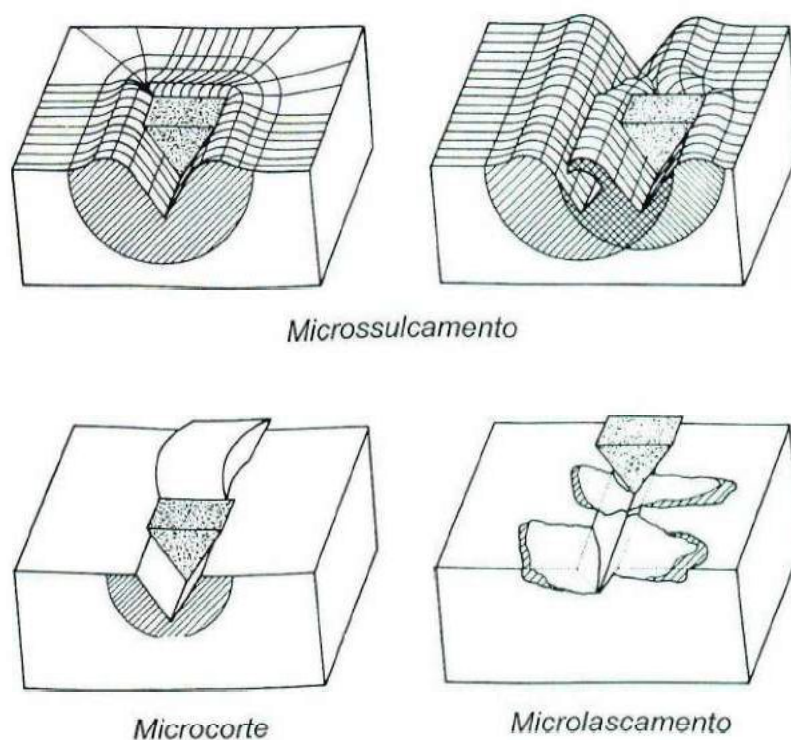


Figura 2.4 – Representação esquemática dos micromecanismos de desgaste proposto por ZUM GAHR (1987), e modificado por FRANCO (1989)

2.4 Materiais

Quando se deseja obter um sistema resistente ao desgaste, o procedimento usual é a aplicação de materiais de alta dureza, sobretudo quando estes materiais são metálicos. No entanto, dependendo do tribossistema, outras propriedades do material, como por exemplo a tenacidade à fratura, podem mudar este comportamento geral (GUZZO *et al.* 2003; BERNIS,

2003; JOHN RAJESH *et al.*, 2002). É comum ainda, a aplicação de um material resistente ao desgaste apenas na superfície da peça reduzindo assim, o custo global do sistema.

Os grandes avanços obtidos nos últimos anos, no que concerne a pesquisa em desgaste, podem, em parte, ser atribuídos aos materiais recém descobertos e/ou desenvolvidos; ou ainda a materiais que já são conhecidos a muito tempo, e hoje são fabricados através de processos melhor controlados e cujo desempenho funcional é mais elevado. Segundo EYRE (1966), estes avanços correspondem à cerca de 40% dentre os vários aspectos do desgaste (Figura 2.5).

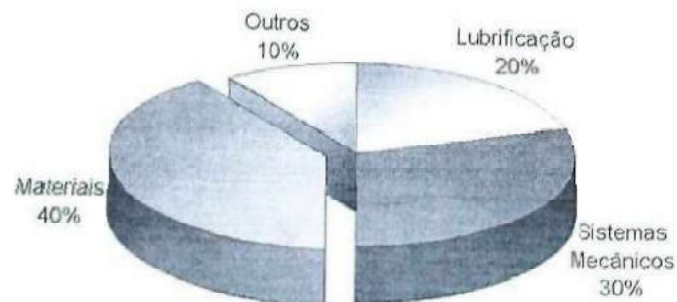


Figura 2.5 – Importância no desenvolvimento de novos materiais resistentes ao desgaste, EYRE (1966)

Assim, dentro do escopo de minimização de perdas devido ao desgaste, sobretudo o abrasivo, está inserido o estudo dos materiais. Neste sentido, a aplicação de materiais alternativos aos materiais convencionais, os polímeros e seus compósitos tem ganhado importante destaque em aplicações anti-desgaste. Muitas destas aplicações, como em mancais de deslizamento, forros de calhas transportadoras, revestimentos de rotores carcaças e de tubulações de bombas, juntas ortopédicas artificiais e pás de hélices de helicópteros, entre outros, têm encontrado nos polímeros uma boa resposta. Isso se deve à sua elevada resistência à corrosão, alta inércia química, baixo coeficiente de atrito e boa resistência à abrasão. Além disso, a capacidade de permitir pequenos desalinhamentos de montagem e esforços de natureza dinâmica, tornam os materiais poliméricos grandes candidatos a substituir os metais nestas aplicações.

Portanto, dada a esta crescente importância dos polímeros em aplicações onde os componentes estão sujeitos a algum tipo de desgaste, a seção a seguir propõe-se à realização de uma breve síntese sobre estes materiais no que tange às suas estruturas e propriedades.

2.4.1 Os polímeros

Os polímeros são formados por moléculas orgânicas de tamanho avantajado possuindo peso de 10.000 a 1.000.000 g.(mol)⁻¹ (ASKLAND, 1988). Polimerização é o processo pelo qual pequenas moléculas (meros) são unidas para formar essas macromoléculas. Via de regra, à medida em que os polímeros crescem em tamanho, o ponto de fusão ou o ponto de amolecimento crescem e o material torna-se mais resistente e mais rígido.

Quando comparados aos metais, são caracteristicamente materiais de baixa densidade, resistentes à corrosão, normalmente isolantes elétricos, alguns com resistência mecânica comparáveis à dos aços e, dependendo da classe, podem ser aplicados em temperaturas relativamente altas. Dadas estas propriedades, os polímeros vem ganhando espaço nas mais diversas áreas. Atualmente são usados em uma série de aplicações incluindo brinquedos, aparelhos domésticos, itens estruturais e decorativos, revestimentos, pinturas, adesivos, pneus de automóveis, indústria aeroespacial, embalagens e muitos outros tantos.

2.4.1.1 Classificação dos polímeros

Pode-se classificar os polímeros sob diversos aspectos, e um deles é através dos mecanismos de polimerização. Assim, polímeros por adição são produzidos pela união covalente entre as moléculas individuais, produzindo cadeias que podem conter milhares de pequenas moléculas (meros). Polímeros por condensação são produzidos quando dois ou mais tipos de moléculas são unidas por uma reação química, que libere um subproduto como a água.

É comum ainda, referir-se a homopolímeros quando as suas moléculas são produzidas a partir de uma única unidade básica (mero). Já quando dois ou mais meros distintos fazem parte de uma mesma molécula, refere-se à copolímeros. Normalmente, a escolha do mecanismo de formação da molécula é função das propriedades requeridas do polímero, ou da necessidade de adequação técnica de etapas de seu processamento.

A Figura 2.6 mostra que o arranjo estrutural das cadeias poliméricas pode ocorrer de diversas formas (BRASS, 1989). O mais simples é quando o polímero é formado por longas cadeias lineares contendo milhares de moléculas. A cadeia linear básica pode ainda conter ramificações apenas em si, ou promovendo a interligação entre outras cadeias lineares. Assim, polímeros tridimensionais são formados por uma rede gerada por ligações cruzadas, que envolvem tanto reações de adição, quanto de condensação.

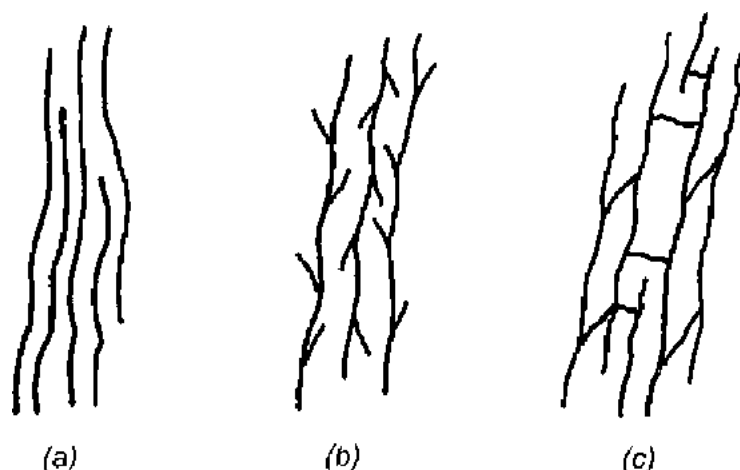


Figura 2.6 – Representação de configurações de cadeias poliméricas: (a) cadeia linear, (b) cadeia com ramificações e (c) cadeias entrecruzadas ou tridimensionais (BRASS, 1989)

No que tange ao comportamento dos polímeros, o método mais comum para descrevê-los é pelo seu comportamento, quando aquecidos. Polímeros termoplásticos, como o próprio nome diz, comportam-se como plásticos em altas temperaturas. A natureza de suas ligações não é drasticamente mudada, quando a temperatura é aumentada. Portanto, termoplásticos são polímeros, constituídos predominantemente de cadeias lineares, e que podem ser endurecidos ou amolecidos de forma reversível. Isso é possível devido às ligações secundárias, que são enfraquecidas em função do aumento da vibração das moléculas com o aquecimento. O polietileno (PE), o poliestireno (PS), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e as poliamidas (PA) são alguns exemplos de materiais termoplásticos.

Já os termofixos são polímeros formados a partir de uma reação de condensação. A finalização do processo de polimerização dos termofixos ocorre normalmente no momento da moldagem. Assim, através de um agente polimerizador (catalisador), as moléculas reagem entre si para formar uma estrutura tridimensional. Devido às ligações covalentes entre as cadeias, a energia necessária para o rompimento destas ligações é muito alta e os polímeros quando aquecidos sofrem decomposição antes de se transformarem em materiais moldáveis. Daí, decorre o fato destes materiais não poderem ser reprocessados. Parte das moléculas são perdidas como subprodutos da reação de condensação durante a sua obtenção. Como exemplos de termofixos citam-se: resinas fenólicas, melamínicas e alquídicas, poliéster e epóxi.

Quando os materiais poliméricos são caracterizados por uma grande capacidade de deformação elástica são eles comumente denominados de elastômeros. São, portanto, materiais que apresentam uma baixa fluência plástica, grande extensibilidade e alta capacidade de rápida recuperação após o seu estiramento. Esses materiais possuem cadeias predominantemente lineares com alguma ramificação. A grande capacidade de deformação

dos elastômeros está associada à configuração espiralada de suas cadeias poliméricas. Dentre vários materiais que se enquadram na classe de polímeros elastoméricos, podem ser citados o poliisopreno ou borracha natural, poliisobutileno (borracha butílica), alguns poliuretanos, silicones entre outros.

A Figura 2.7-(a) mostra que os polímeros lineares podem apresentar uma disposição desordenada de suas moléculas (ZUM GAHR, 1987). Neste estado de desorganização, eles são denominados polímeros amorfos e exibem elasticidade e flexibilidade. O controle dessas características pode levar a uma enorme gama de aplicações dos polímeros.

Já polímeros no estado cristalino, eles são caracterizados pela disposição tridimensional ordenada e uma repetição regular das cadeias moleculares no espaço. Moléculas relativamente pequenas geralmente, auxiliam na obtenção de estruturas cristalinas mais perfeitas. De modo geral, a cristalinidade é dificultada pela forma alongada e pela grande flexibilidade das macromoléculas.

O mais comum, no entanto, é a ocorrência de uma estrutura parcialmente cristalina (Figura 2.7-(b)). À medida que se aumenta o peso molecular, torna-se difícil manter os altos graus de cristalinidade. Quanto maior a cristalinidade dos polímeros, aleatoriamente, maior serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânica, térmica e à solventes (BRASS, 1988).

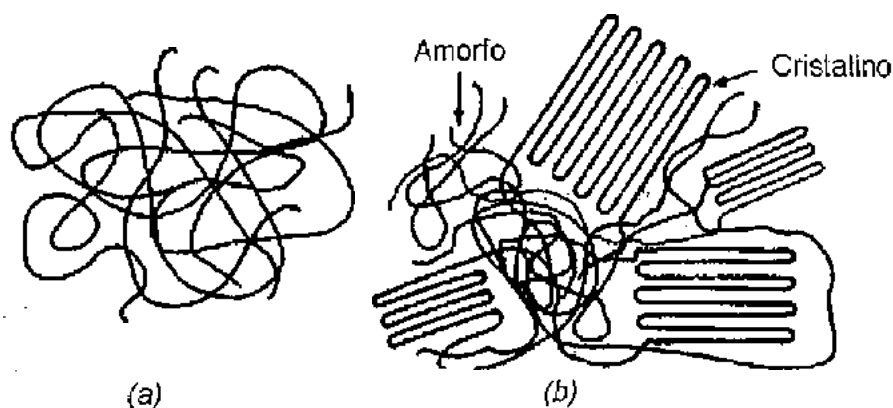


Figura 2.7 – Arranjo molecular típico de materiais poliméricos: (a) amorfo e (b) semi-cristalino (ZUM GAHR, 1987)

2.4.1.2 Propriedades térmicas

O comportamento geral dos polímeros, quando aquecidos, é representado na Figura 2.9 (BRASS, 1988). Assim, uma molécula de um determinado material polimérico, mantida uma temperatura suficientemente baixa, será altamente dura e frágil, já que não há evidente

liberdade de movimentação das moléculas. Neste caso, o comportamento deverá ser comparável ao de um vidro.

Com o aumento da temperatura, acima da região conhecida com transição vítrea (T_v), as moléculas adquirem uma certa mobilidade e o material, que era totalmente amorfo, pode vir a apresentar uma certa cristalinidade.

Acima da região caracterizada pela temperatura onde ocorre a fusão cristalina há um amolecimento (T_a). O material passa a se comportar como um fluido viscoso (amorfo). É neste momento que a moldagem dos materiais termoplásticos é possível. Existe, no entanto, uma temperatura (temperatura de distorção – T_d) a partir da qual o material apresenta uma viscosidade tal, que ele passa a sofrer grandes deformações, mesmo sob a ação do próprio peso. Continuando o aquecimento, atingir-se-á o ponto de decomposição ou “queima” do polímero (T_q) numa reação química irreversível.

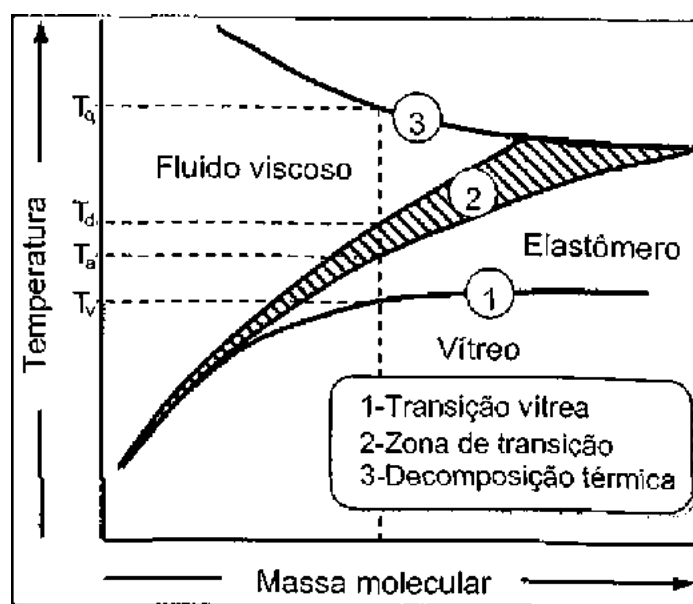


Figura 2.8 – Curva de transformação da estrutura do polímero em função de sua massa molecular (BRASS, 1988)

2.4.1.3 Propriedades termomecânicas

O comportamento dos polímeros face às solicitações mecânicas é freqüentemente designado por viscoelástico. Isto significa, que os polímeros têm características comuns aos sólidos de Hooke e aos fluidos newtonianos. Como consequência da sua viscoelasticidade, o comportamento mecânico dos plásticos é fortemente afetado pelo tempo de atuação das solicitações, assim como pela temperatura.

Portanto, a utilização de um determinado material polimérico deve estar vinculado ao conhecimento de seu comportamento nas dadas condições de trabalho. Em temperaturas baixas, os termoplásticos comportam-se como sólidos rígidos, apresentando ruptura frágil. A temperatura, abaixo da qual eles apresentam este comportamento, é a temperatura de transição vítrea (T_v).

A Figura 2.9 mostra, para o caso de solitação de tração, como é a resposta de um polímero linear em função da temperatura (BRASS, 1988). Neste caso, o conhecimento da temperatura de transição vítrea estabelece o momento da ocorrência de um comportamento dúctil e frágil.

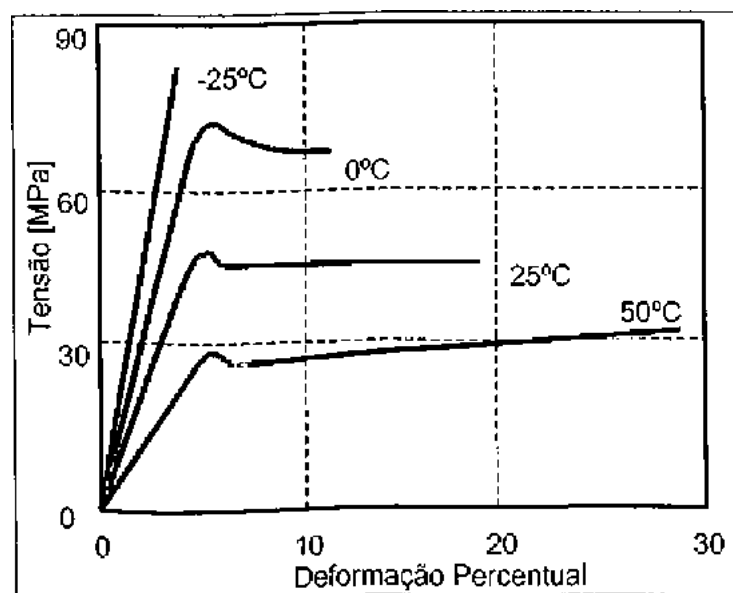


Figura 2.9 – Efeito da temperatura sobre o comportamento de um polímero linear à tração (BRASS, 1988)

2.4.1.4 Degradação dos polímeros

O processo de degradação dos polímeros é comumente associado às condições físicas do meio, ou ainda à exposição destes a agentes externos presentes no ambiente em que estão inseridos. A seguir, são descritas algumas das situações, que podem conduzir à degradação dos polímeros.

Embora a deformação viscoelástica dos polímeros seja acelerada quando a temperatura cresce acima de T_v , o amolecimento não chega a romper as ligações covalentes dentro da molécula. No entanto, em condições mais severas, estas ligações podem ser rompidas. Obviamente qualquer alteração estrutural afetará as suas propriedades.

O calor excessivo pode degradar o polímero quebrando ligações na sua estrutura. Neste caso, pode ocorrer a carbonização do polímero. Assim, se os grupamentos secundários ou átomos de hidrogênio estão literalmente separados, apenas as ligações de carbono permanecem. A presença de oxigênio pode acentuar a degradação do polímero (VAN VLACK, 1984).

A exposição do polímero à determinadas radiações, pode tanto levar a destruição das ligações como modificar o seu arranjo espacial. A radiação ultravioleta, assim como a de nêutrons, pode quebrar as ligações C-C. Desta maneira, através de um processo de cisão, há a produção de moléculas de tamanho reduzido afetando propriedades de resistência mecânica e de viscosidade (VAN VLACK, 1984).

A estabilidade dos polímeros ainda pode ser afetada pela ação de substâncias como solventes e produtos químicos. Estes efeitos não se limitam à conhecida solubilização, ou seja, separação efetiva das moléculas e sua dispersão em meio ao solvente. A utilização de qualquer produto químico na superfície de componentes plásticos pode trazer uma série de efeitos nocivos ao seu desempenho, mesmo que não ocorra a solubilização. Conforme BILLMEYER (1984), alguns produtos podem causar nos polímeros o fenômeno conhecido como microfissuração e fragilização como consequência do ataque químico lento e gradativo de sua superfície.

Da mesma forma, os efeitos da presença de colônias de microorganismos na superfície do componente polimérico, pode variar desde a simples mudança da coloração até ao aparecimento de microfissuras e conseqüente fragilização do componente. Segundo LORENZ (1990) quando há degradação, esta ocorre devido ao consumo de aditivos, desprotegendo o material.

Outra modalidade de degradação, comum a algumas classes de polímeros, é a hidrólise. Este fenômeno é caracterizado por reações do polímero com a água, resultando na clivagem de ligações da estrutura do material (DOUGLAS *et al.*, 1983). A hidrólise também pode ser descrita como uma reação inversa à formação de compostos como os ésteres (reação reversível).

Modificações químicas são ocorrências características de reações que incluem a glicólise, a aminólise e a transesterificação. Como a hidrólise, estas reações resultam em uma redução do peso molecular devido à ocorrência aleatória de cisão das ligações. Assim, todas estas reações podem contribuir para a perda de propriedades do polímero.

Na reprodução dos fenômenos de degradação, os ensaios podem ser realizados nas mesmas condições do uso, ou ainda, de forma acelerada. Obviamente, na maioria dos casos, a utilização de condições reais é impraticável devido aos altos custos, sobretudo em função do longo período de ensaio. WHITE e TURNBULL (1994), no entanto, destacam que não existe

uma definição formal para a correlação entre exposição natural e a acelerada. Na realidade, assume-se que não existe correlação entre os resultados de exposição natural e a acelerada sob a forma quantitativa. Existe sim, uma análise baseada na observação de tendências. Além do período, é evidente que uma série de mecanismos que ocorrem no processo de envelhecimento natural não são reproduzidos nas condições aceleradas. Deste modo, ensaios de exposição acelerada devem somente ser considerados como indicativo preliminar do comportamento do material. Assim, nas condições não reais de uso, fica descartada a predição da vida útil dos materiais avaliados.

2.4.2 Materiais poliméricos usados neste trabalho

Atualmente, os materiais poliméricos podem ser englobados em pelo menos 60 grandes famílias (BLASS, 1988). Além disso, materiais com a mesma estrutura básica podem, através de modificações induzidas, gerar novos materiais, ampliando assim, a já vasta gama de materiais poliméricos disponíveis para o usuário.

A presente seção visa discorrer, de forma sintética, sobre a porção monolítica dos materiais empregados neste trabalho, quais sejam: polietilenos, poliamidas, borrachas e poliuretanos. O objetivo é descrever, de forma bastante sucinta, as principais características, a organização estrutural e as aplicações industriais mais importantes destes materiais com vistas à utilização em condições de desgaste.

2.4.2.1 Polietileno (PE)

O polietileno é um dos termoplásticos mais comuns dentro da indústria, e presta-se à fabricação de uma série de produtos indispensáveis no dia-a-dia, tais como: brinquedos, bisnagas, filmes de embalagens, isolantes flexíveis para cabos elétricos, etc. Recentemente, estes materiais vêm ganhando espaço também na fabricação de peças como as de tubulações e materiais de reposição em indústrias de processamento, como as mineradoras.

O PE é obtido pela reação entre as moléculas do etileno (C_2H_4) sob condições controladas de temperatura e pressão e o uso de catalisador adequado. O etileno, um dos monômeros de menor peso molecular (28,05 g/mol), é uma molécula pequena, plana e simétrica (Figura 2.10). O fato de sua dupla ligação ser eletronicamente compensada a faz perfeitamente apolar. Por isto, o etileno é pouco reativo e resulta na difícil reação do etileno consigo mesmo. Sua baixa reatividade explica porque as primeiras tentativas para polimerizar o etileno só deram polímeros de baixo peso molecular (GUITIÁN, 1995). Dadas as características de seu monômero, o polietileno apresenta como principais características a alta resistência à

umidade e ao ataque químico, uma boa flexibilidade e baixa resistência mecânica. O polietileno de baixa densidade é mais flexível e tenaz, mas apresenta menor tendência a se arranjar em uma estrutura cristalina, em virtude das ramificações de sua cadeia (BRASS, 1988).

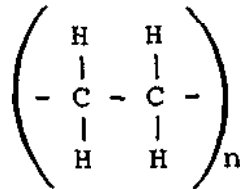


Figura 2.10 – Monômero dos polietilenos

Dependendo das condições de pressão, temperatura e do catalisador, o polietileno pode apresentar cadeia reta ou ramificada, o que determinará propriedades diferentes. Sob altas pressões (≈ 2 Kbar) e temperaturas ($\approx 300^\circ\text{C}$), obtém-se o polietileno de baixa densidade (PEBD) caracterizado pela presença de grandes ramificações em suas moléculas. Sob baixas pressões (≈ 30 bar) e temperaturas ($\approx 150^\circ\text{C}$), obtém-se o polietileno de alta densidade (PEAD) caracterizado pela presença de longas cadeias lineares (BRASS, 1988).

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um termoplástico derivado do eteno, cuja maior aplicação encontra-se nas embalagens. O PEAD foi introduzido comercialmente na década de 50, e atualmente é o quarto termoplástico mais vendido no mundo, com vendas em 1995 ao redor de US\$ 12 bilhões (MONTENEGRO *et al.*, 1996). O PEAD é também a segunda resina mais reciclada no mundo. Esta resina tem alta resistência ao impacto, inclusive em baixas temperaturas, e boa resistência contra agentes químicos. Segundo MUNARO (2000), o PEAD é obtido através da polimerização do eteno pelos seguintes processos: suspensão em solvente (*slurry*); solução; e fase gasosa, sendo esta última a de tecnologia mais moderna. Cerca de 45% da capacidade produtiva mundial utiliza o processo suspensão (*slurry*), que produz exclusivamente o PEAD. A outra parcela é composta de unidades que utilizam o processo em solução ou fase gasosa, e que podem produzir polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) ou PEAD (unidades *swing*). Os constantes aperfeiçoamentos nos catalisadores e no processo produtivo poderão permitir a produção de número maior de "grades", que possibilitarão ao PEAD aumentar a sua faixa de mercado.

Nas últimas décadas vêm sendo despendidos esforços no aprimoramento dos chamados polietilenos de ultra-alta densidade (PEUAD) com peso molecular superior a $3,1 \times 10^6$ (BRASS, 1988). Em virtude de sua alta viscosidade à fusão, não se prestam a processos convencionais de moldagem de termoplásticos apenas por processos de forjamento ou

extrusão por impacto. Apresenta propriedades típicas dos polietilenos de alta densidade (PEAD) mas substancialmente melhoradas.

O PEUAD destaca-se por excelentes propriedades de auto-lubrificação, pela alta resistência ao impacto e pela alta estabilidade química (MARCUS *et al.*, 1994). Mas, como já dito, a sua baixa deformação à temperatura e dificuldade de moldagem, são limitações à sua aplicação. Até o limite de 93°C, podem ser aplicados em diversas aplicações como correias transportadoras, trilhos-guia, mancais de deslizamento devido ao baixíssimo coeficiente de atrito e aplicações com certa abrasividade.

2.4.2.2 Poliamida (PA)

As poliamidas são polímeros termoplásticos caracterizados por elevados valores de resistência à tração, boa resistência ao impacto e boa resistência à abrasão. As principais propriedades mecânicas das poliamidas são superiores às da seda natural e, comparado ao aço, um fio de poliamida de igual seção tem a mesma resistência à tração e é sete vezes menos denso. Além da sua aplicação generalizada em artigos de vestuário, as poliamidas são também utilizadas na confecção de para-quadras e cordas resistentes, e em artigos industriais, como pneus e correias transportadoras.

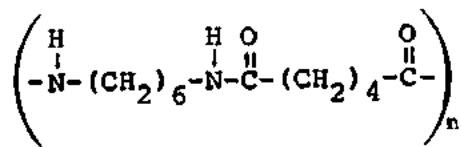
As poliamidas são bastante estáveis e resistentes à ação de óleos, hidrocarbonetos e ésteres, mas são amolecidas por álcoois, glicóis e água. Estes polímeros possuem uma característica peculiar: todos absorvem água numa taxa que depende da temperatura e da umidade do ar. Isso normalmente resulta numa plastificação do polímero. São, portanto, importantes polímeros para diversas aplicações de engenharia devido as suas excelentes propriedades mecânicas. Contudo, sua alta sensibilidade ao impacto e baixa estabilidade dimensional limitam a sua aplicação em ambientes submersos (PAUL *et al.*, 1978).

Dentre as várias poliamidas empregadas pela indústria, destacam-se a poliamida 66, a 610 e a 11. O processo de obtenção destes termoplásticos é sumarizado a seguir (BRASS, 1988):

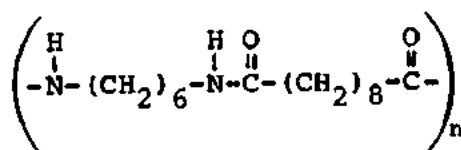
As poliamidas de termoplástico alifático têm sua síntese baseada na condensação dos monômeros hexametilenodiamina (HMD) e ácido adípico (AdOH). O resultado é o polihexametileno adipamida, também conhecido como PA 66.

Outra poliamida bastante conhecida é a poliamida 610 (PA 610 ou polihexametileno sebacamida) obtida pela autocondensação do ácido sebácico. A PA 610 compete com a PA 66 com a vantagem de ser resistente à umidade em virtude de seu maior teor de carbono. Da mesma forma, a poliamida 11 (PA 11) é derivada do ácido 11 amino undecanóico através de mecanismos de autocondensação. A PA 11 possui propriedades muito similares à dos

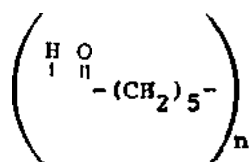
hidrocarbonetos sendo classificada como intermediária entre a PA 66 e o PEBD. Os monômeros da PA 66, PA 610 e PA 11 são mostrados na Figura 2.11.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.11 – Monômeros de algumas poliamidas: (a) PA 66, (b) PA 610 e (c) PA 11 (BRASS, 1988)

2.4.2.3 Borracha (BO)

A designação borracha é utilizada para definir um vasto conjunto de materiais que abrange desde produtos naturais até produtos manufaturados. Na sua origem, o termo designava somente o produto natural, mas com o aparecimento de produtos sintéticos, esta palavra passou a ser utilizada também na designação destes produtos.

A base da indústria da borracha natural é a seiva branca da árvore sul-americana *Hevea brasiliensis*, mais conhecida como seringueira. Na extração, o látex obtido da seringueira é precipitado, dando origem a uma massa viscosa. Essa massa, prensada com o auxílio de cilindros, dá a origem a uma produto viscoso com pobres propriedades mecânicas. Este material é conhecido pela humanidade desde muito tempo, mas a sua utilização é limitada, pois ele se torna quebradiço em dias frios e extremamente gelatinoso em dias quentes.

A solução deste problema foi dada em 1832 (LUND, 1993). Luedsdorff, ao aquecer o material obtido da seringueira dissolvida em terebentina, acrescentou Enxofre. Ao evaporar o solvente, notou que ocorreria mudanças no material. Assim, descobriu-se que o aquecimento dessa massa viscosa com enxofre produzia um material bastante elástico, que praticamente não se alterava com pequenas variações de temperatura. Na Holanda, Van Guens e na América, Nataniel Hayward chegaram às mesmas conclusões. Em 1839 e 1842, quase simultaneamente, Hancock e Goodyear registraram as patentes e fizeram as primeiras borrachas ditas vulcanizadas. Desta forma, de acordo com a definição apresentada por COSTA (2001), "... a borracha natural é um elastômero de cadeia longa e flexível, com frágeis forças moleculares e ocasionais ligações cruzadas de enxofre...".

No processo de vulcanização, as moléculas de enxofre (S_8) são rompidas, interagindo com as duplas ligações das cadeias que compõem a borracha. Esse enxofre tem a propriedade de unir as várias cadeias que compõem o polímero, através das chamadas pontes de enxofre, diminuindo o número de insaturações. Desta forma, o elastômero que, em princípio, apresentava-se como uma massa de alta plasticidade e com propriedades mecânicas pobres, é transformado num produto resistente e com boas características elásticas (Figura 2.12).

Além do enxofre, o selênio e o telúrio e seus compostos na forma de ditiocarbamatos podem ser usados como agentes de cura em substituição ao enxofre em vulcanizados. As propriedades são melhores, porém, o custo é mais alto, o que limita o emprego comercial. Esta operação pode ser realizada tanto a quente quanto a frio.

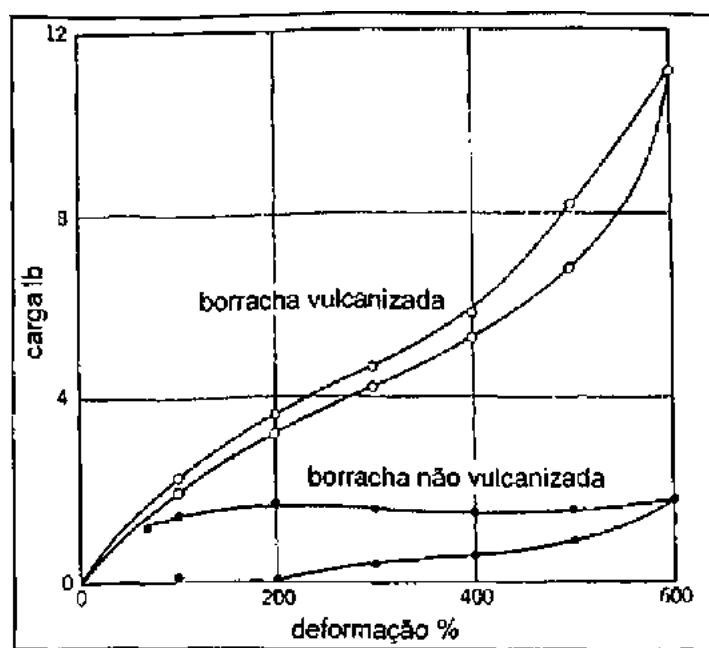


Figura 2.12 – Curvas carga-deformação típicas de borracha vulcanizada e não vulcanizada (BILLMEYER, 1984)

Devido a diversos fatores tais como escassez da borracha natural bem como o seu custo relativamente elevado, vários estudos foram desenvolvidos ao longo dos anos no sentido de viabilizar a produção de borrachas sintéticas. Segundo LUND (1993), o desenvolvimento de borrachas sintéticas data de 1879. Bouchard Dat, ao aquecer o isopreno com ácido clorídrico em tubo selado, obteve uma massa semelhante à borracha natural. Todavia, não se conseguiu, fazer uma borracha sintética exatamente igual à natural devido ao fato das cadeias naturais serem muito grandes.

Somente nos anos 30, após a I Guerra Mundial, os trabalhos de investigação continuaram sendo desenvolvidos, surgindo os polissulfetos, o neoprene, as borrachas de nitrila, capazes de sofrerem vulcanização e chegando a dar, como produto final, um material muito semelhante à borracha natural.

Nas últimas décadas do século passado, foram produzidos novos tipos de borrachas sintéticas, como as de butila, silicônica, silicone fluorado, polietileno clorossulfonado, e as de etileno fluorado, entre outras. A Tabela 2.1 apresenta um resumo da denominação das borrachas mais usuais disponíveis no mercado.

Tabela 2.1 – Abreviatura e descrição técnica de alguns tipos de borrachas

Abreviatura	Descrição técnica
BR	Butadieno – Polibutadieno
Nd-BR	Butadieno – Polibutadieno polimerizado ao neodímio
Co-BR	Butadieno – Polibutadieno polimerizado ao cobalto
Li-BR	Butadieno – Polibutadieno polimerizado ao lítio
Ti-BR	Butadieno – Polibutadieno polimerizado ao titânio
CR	Policloroprene
IR	Isopreno sintético
IIR	Butil – Copolímero de isobutileno e isopreno
NBR	Acrilonitrila butadieno
NR	Natural
SBR	Estireno butadieno
XNBR	Acrilonitrila butadieno carboxilada

2.4.2.4 Poliuretano (PU)

Os poliuretanos consistem-se em uma das mais versáteis classes de materiais poliméricos, razão pela qual são largamente utilizados. Este materiais compõem produtos desde espumas extremamente flexíveis, passando por tintas e vernizes, até materiais bastante rígidos.

A obtenção dos poliuretanos é dada pelo processamento das chamadas reações de poliadição. De fato, a química da uretana data de 1849, quando Wurtz e Hofmann relataram pela primeira vez a reação entre um isocianato e um grupo hidroxílico. Estas reações ficaram por muito tempo limitadas a experiências de laboratório, até que, em 1937 Otto Bayer, na Alemanha, encontrou uso comercial para o produto (HARPER, 1975).

A reação de poliadição de obtenção dos poliuretanos dá-se entre um poliisocianato (no mínimo bifuncional) e um polioli ou outros reagentes (contendo dois ou mais grupos de hidrogênio reativos). Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou possuir estrutura hidrocarbônica. A natureza química, bem como a funcionalidade dos reagentes deve ser escolhidas de acordo com as propriedades finais desejadas.

As matérias primas dos poliuretanos, basicamente poliisocianatos e os polióis, podem variar muito de acordo com a necessidade de aplicação. Algumas das principais são:

POLIÓIS

- **Poliéteres:** são os polióis mais utilizados na indústria (~ 90%). Basicamente são os hidroxilados dos polipropilenos glicóis e copolímeros polipropileno/etileno glicóis ou ainda os politetrametilenos glicóis, que podem ser modificados ainda com radicais livres de estireno e acrilonitrila, obtendo-se polióis poliméricos;
- **Poliésteres:** são normalmente polióis obtidos de resíduos de resinas poliésteres de alto peso molecular à base de polietileno tereftalato (PET);
- **Óleo de Mamona:** líquido viscoso obtido da compressão das sementes da mamona. Ele é um triglicérideo derivado do ácido ricinoleico, normalmente de funcionalidade próximo de 2,7;
- **Polibutadieno líquido hidroxilado:** obtido pela polimerização do butadieno catalisada pelo peróxido de hidrogênio em meio alcoólico. Obtém-se assim um polioli muito reativo, com excelente resistência à hidrólise e grande capacidade de aceitação de cargas que barateiam seu custo final.

ISOCIANATOS

- TDI ($C_9H_6O_2N_2$) - 2,4 tolueno diisocianato ou 2,6 tolueno diisocianato. Podem ser usados puros ou misturados em vários percentuais diferentes;
- MDI ($C_{15}H_{10}O_2N_2$) - 4,4 difenilmetano diisocianato; 2,4 difenilmetano diisocianato ou 2,2 difenilmetano diisocianato;
- HDI ($C_8H_{12}O_2N_2$) - hexametileno diisocianato;
- IPDI ($C_{12}H_{18}O_2N_2$) - isoforona diisocianato;
- HMDI ($C_{15}H_{22}O_2N_2$) - 4,4 dicitclohexilmetano diisocianato;
- NDI ($C_{12}H_6O_2N_2$) - naftaleno 1,5 diisocianato;
- TPMTI ($C_{22}H_{13}O_3N_3$) - trifenilmetano 4,4,4 triisocianato;
- PDI ($C_8H_4O_2N_2$) - 1,4 fenilenodiisocianato.

A flexibilidade de escolha dos reagentes, permitindo a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, faz com que os PU's ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho. Assim, centenas de aplicações foram desenvolvidas para atender diversos segmentos de mercado. Na Figura 2.13 está representada o consumo de PU por segmento na América Latina (VILLAR, 2002). Nota-se que grande parte da aplicação deste materiais está direcionada à fabricação de espumas, placas de isolamento térmico e outras áreas do setor automotivo.

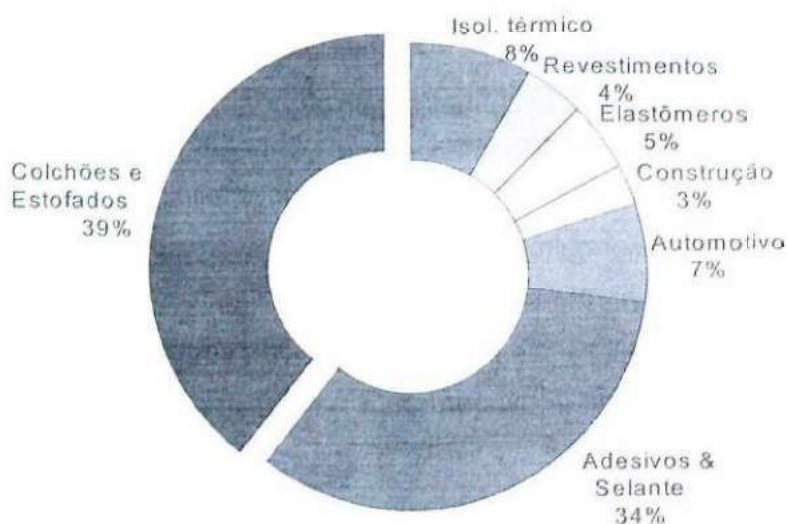


Figura 2.13 – Consumo de PU por segmento na América Latina em 2001 (VILLAR, 2002)

Os PU's podem ainda ser formulados para a obtenção de materiais com diferentes propriedades como termoplásticos, termorrígidos e elastômeros, com estruturas celulares ou não.

Os elastômeros de poliuretano devem ser vistos como copolímeros segmentados, que consistem-se de uma série de unidades estruturais de cadeia longa altamente flexíveis, os segmentos flexíveis, e de blocos de segmentos rígidos inscritos entre estes segmentos flexíveis.

Os segmentos flexíveis, produzidos a partir da reação do isocianato e do macrodiol, determinam, dentre outras propriedades, o comportamento elástico do elastômero, enquanto os blocos de segmentos rígidos (formados a partir da reação do isocianato com o microdiol) determinam basicamente a resistência mecânica do elastômero (Figura 2.14).

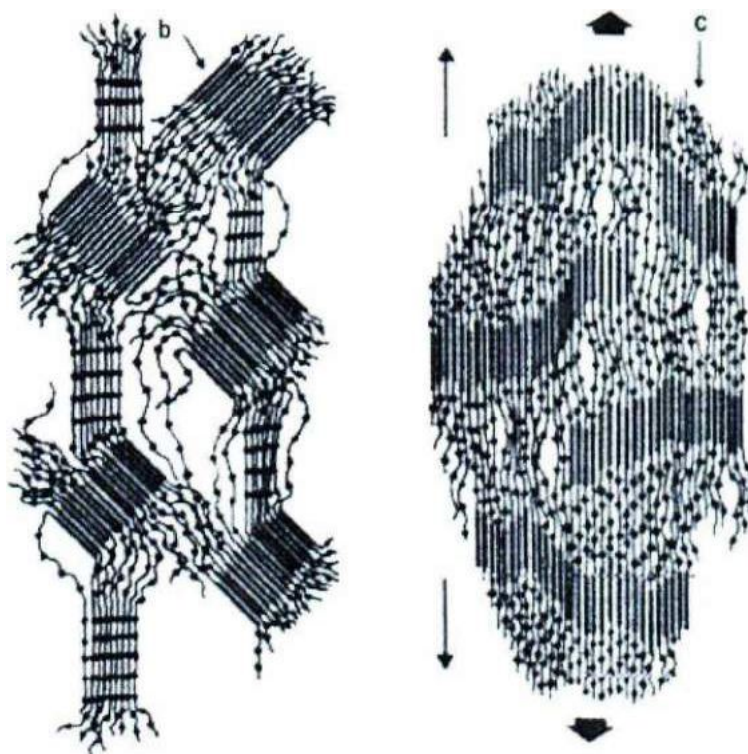


Figura 2.14 – Comportamento à deformação de um elastômero de poliuretano (UETZ., 1986)

A natureza e a composição do macrodiol definem também as propriedades características dos poliuretanos: classes à base de poliéteres apresentam, excelente resistência à hidrólise por água quente, ácidos ou bases, pois as ligações de éter são relativamente resistentes ao ataque nucleofílico (VILAR, 2002). Classes à base de éster são caracterizadas basicamente por excelente resistência mecânica e resistência a óleos. A primeira destas propriedades é atribuída a um efeito de auto-reforço, devido à formação de

pontes de hidrogênio, enquanto a excelente resistência ao óleo é determinada pela elevada polaridade das unidades de éster. A ligação de éster pode, a princípio, ser atacada por nucleófilos e a resistência à hidrólise, a ácidos e bases dos elastômeros à base de ésteres, por sua vez, não atingem os altos níveis obtidos pelos poliuretanos produzidos a partir de dióis de poliéter.

Com todas estas características, os elastômeros de poliuretanos são utilizados em muitos setores da indústria. Aplicações típicas são: coberturas de roletes, componentes elásticos de suspensões, buchas, acoplamentos, vedações, rolos de esteiras, placas abrasivas, dispositivos de levantamento e estatores de bombas. Em condições abrasivas críticas, pode-se citar os estatores para bombas excêntricas que devem apresentar excelente resistência ao desgaste em meios abrasivos, como misturas de água e areia ou concreto fresco e as tubulações de transporte de meios abrasivos das máquinas utilizadas para varrer ruas.

2.4.3 Compósitos poliméricos

Normalmente, os polímeros possuem pobres propriedades mecânicas e térmicas quando comparados aos metais. Este fato pode levar a uma limitação do emprego destes materiais em aplicações de engenharia de altas solicitações mecânicas. Propriedades mecânicas inadequadas podem levar a sérias conseqüências e, mesmo em carregamentos considerados baixos e seguros para os metais, o polímero pode deformar plasticamente ou sofrer falha catastrófica. Devido à inerente baixa condutividade térmica, o aquecimento, advindo principalmente de eventos tribológicos, bem como outros fatores do ambiente, podem levar os polímeros a uma degradação estrutural.

Desta forma, é comum a busca de materiais poliméricos obtidos através da mistura de dois ou mais materiais. Essa combinação produz um material heterogêneo com duas ou mais fases sólidas, macroscopicamente distintas, que é comumente chamado de composto ou compósito. Estes compósitos são caracterizados por suas propriedades tais como: resistência mecânica, tenacidade, rigidez e resistência ao desgaste que são melhoradas em relação aos seus componentes individuais.

2.4.3.1 Cargas e aditivos

As cargas de reforço estrutural têm a função conferir propriedades, sobretudo mecânicas, às peças. Neste caso, fibras de vidro, de carbono, de aramida, asbestos são as fases de reforço mais comumente utilizadas. Aditivo é todo material aplicado aos polímeros

visando a obtenção de características não disponíveis na resina monolítica. Os tipos de aditivos mais usados são os estabilizantes, plastificantes, lubrificantes, agentes antiestáticos, retardantes de chama, pigmentos e corantes, agentes de expansão e modificadores de impacto. Aditivos de enchimento possuem basicamente a função de reduzir o custo do artefato. São usados em peças onde a redução de propriedades, sobretudo as mecânicas, não geram grande impacto. De um modo geral, são compostos inorgânicos como carbonatos, argilas, talcos entre outros.

Talvez uma das fibras mais conhecidas e utilizadas no reforço de materiais poliméricos, são as fibras de vidro. São originadas de filamentos de vidro, cujos diâmetros são da ordem de 2 a 20 μm e apresentando, por isso, boa flexibilidade. Dado às suas excelentes características, tais como: elevada resistência mecânica (mesmo em altas temperaturas), baixo coeficiente de dilatação térmica, boa estabilidade dimensional, estes materiais têm suas aplicações nos mais diversos campos. Por este motivo, vêm sendo aplicadas em matrizes de polímeros a muito tempo no reforço de estruturas como as náuticas e as aeronáuticas.

Da mesma forma, as fibras de carbono vêm sendo usadas com grande sucesso em estruturas de alta responsabilidade como no setor aeroespacial e automobilístico, sobretudo em veículos de competição. Elas apresentam pelo menos duas características superiores às fibras de vidro, quais sejam, a maior rigidez e maior resistência mecânica a altas temperaturas. Estas excelentes propriedades são conseguidas através do controle da anisotropia, que é observada na grafita.

Outra fibra, recentemente desenvolvida a partir de poliamidas aromáticas, é a aramida. O desenvolvimento desta fibra visava, inicialmente, a aplicação em estrutura de pneumáticos. Entretanto, apesar do custo, elas têm encontrado aplicação tanto no reforço de outros materiais poliméricos, quanto na confecção de tecidos como os usados em roupas de competição e coletes à prova de balas. Essas fibras possui propriedades mecânicas intermediárias às das fibras de vidro e de carbono, contudo, a sua grande vantagem é o reduzido peso específico.

Outra classe de materiais bastante usada como reforço é a dos asbestos. São basicamente constituídos por crisotilo, um silicato hidratado de magnésio ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Aparte à melhoria de propriedades mecânicas, a adição de asbestos e fibras de vidro em certos polímeros tem um efeito benéfico na melhoria da resistência ao calor de peças obtidas por moldagem.

Já os aditivos podem agir como lubrificantes sólidos e melhorar o desempenho em condições de desgaste ou, por outro lado, agir no sentido de melhorar a resistência à degradação por incidência de luz. Neste sentido, o negro de fumo, carbono em dispersão muito fina, obtido por combustão incompleta de gás natural (do petróleo) é talvez o aditivo mais importante para a maioria dos elastômeros. Muito empregado na indústria, principalmente da

borracha, a adição de negro de fumo sempre tende a melhorar o desempenho mecânico do artefato (dureza, resistência ao rasgo, ao calor, à combustíveis, etc.). Quantidades crescentes de negro de fumo conduzem a uma melhoria crescente das propriedades até se atingir um máximo. O tipo e a dimensão das partículas do aditivo de reforço são parâmetros importantes na obtenção das propriedades pretendidas (MUNARO, 2000).

Dos materiais que são adicionados como lubrificante no volume do polímero, os mais comuns são o grafite e o disulfeto de molibdênio (MoS_2), que são usados em quantidades de até 5% em matrizes termoplásticas. Lubrificantes sólidos são conhecidos por eclodirem na superfície e gerar uma película na interface do deslizamento. Assim, a interface é preenchida com material de baixo coeficiente de atrito durante a fricção. Este efeito pode ainda ser gerado com outras cargas como estearatos de cálcio, bário, cádmio e chumbo. Hidrocarbonetos como as ceras parafínicas, polietilenos de baixo peso molecular e etil palmitato são também possibilidades como lubrificantes sólidos a serem incorporados aos polímeros.

As moléculas de hidrocarbonetos podem ser degradadas se expostas à radiação ultravioleta e, o efeito nas interações tribológicas, deve ser tratado com atenção. A degradação do polímero neste sentido é indesejável e pode ser minimizada com a adição de absorvedores de raios ultravioletas. Os aditivos absorvedores de raios ultravioletas mais importantes são o-hidroxybenzofenones, o-hidroxyfenilbenzotriazóis e salicatos.

A possibilidade da utilização de pós metálicos também é uma alternativa interessante. A taxa de transferência de calor de polietilenos de baixa densidade pode ser melhorada significativamente pela utilização de partículas de ferro que normalmente devem ser finas, alongadas e densas. Via de regra, estas adições afetam as propriedades de injectabilidade na fabricação do componente moldado.

2.4.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades estruturais do compósito não podem ser reproduzidas sem o controle do tipo da carga, de sua forma, tamanho e disposição dentro da matriz. O reforço pode ser arranjado em diversas formas de orientação no volume do compósito (Figura 2.15 – ASKELAND, 1988). Cargas pequenas e aleatoriamente orientadas são usualmente utilizadas em compósitos à base de fibras de vidro. Arranjos unidirecionais de cargas contínuas podem ser usados para deliberadamente produzir propriedades anisotrópicas. As cargas podem ainda ser treçadas ou produzidas na forma de fitas e a estrutura obtida composta de diversas camadas com mudança na orientação espacial. A Figura 2.16 mostra um dos mais sofisticados compósitos poliméricos já desenvolvidos pelo homem (VAN VLACK, 1984). Neste caso, as

grandes solicitações, realizadas nas mais severas condições, devem ser resistidas a fim de garantir um máximo de desempenho e segurança.

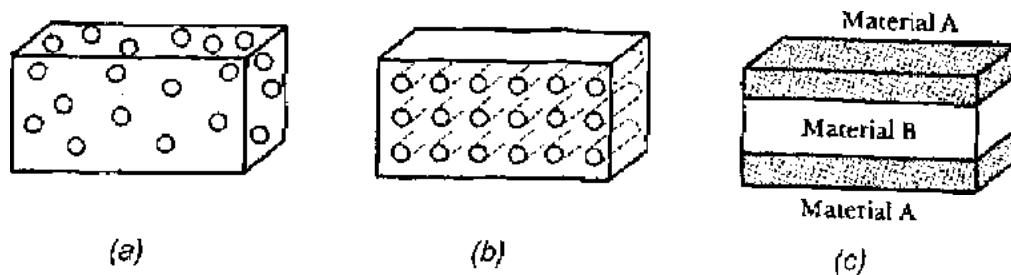


Figura 2.15 – Comparação de três tipos de compósitos poliméricos: (a) Aditivos esféricos, (b) compósito reforçado com fibras e (c) compósito laminar (ASKELAND, 1988)

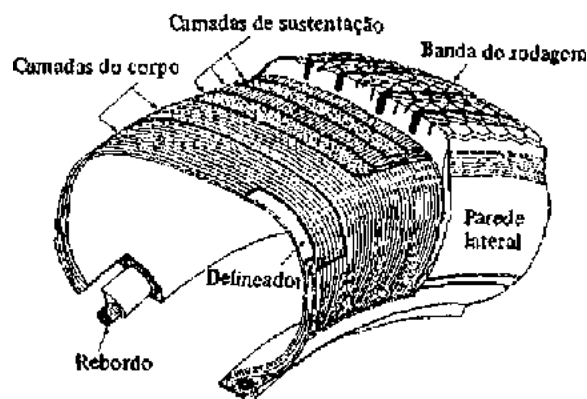


Figura 2.16 – Estrutura macroscópica do pneu de automóvel: O comportamento em serviço é controlado pela sua estrutura composta (VAN VLACK, 1984)

As propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos serão tanto mais difíceis de serem previstas quanto mais descontínuas forem as cargas. Em geral, a resistência do compósito é menor do que a prevista devido a estas descontinuidades. A técnica de produção deve ser controlada de tal forma que a deformação predominante atue no plano de disposição das fibras (VAN VLACK, 1984). A fase de reforço será mais eficiente se for contínua, ou, pelo menos, tiver uma grande relação individual entre o comprimento e o diâmetro. As interrupções locais transferem a solicitação para a matriz (menos resistente) e, assim sendo, é interessante possuir uma matriz com boa capacidade de deformação, que distribua, de forma mais eficiente, as tensões das solicitações para o reforço. A resistência estrutural do compósito também será função adesão interfacial entre a carga e a matriz.

Notadamente, nenhum desses materiais é simples e cada um deles tem as suas propriedades governadas por sua estrutura interna como ocorre em qualquer material, seja ele do tipo submicroscópico ou macroscópico.

2.5 Desgaste de materiais poliméricos

O comportamento tribológico dos polímeros envolve as suas propriedades dependentes do tempo e da temperatura que são características do comportamento viscoelástico destes materiais. A influência de parâmetros do tribossistema no desgaste dos polímeros é muito mais acentuada do que nos metais. Assim, a previsão do comportamento ao desgaste neste materiais, a partir do conhecimento do material e de outras propriedades do tribossistema, é quase sempre mais difícil de ser estabelecida do que nos metais (ZUM GAHR, 1987).

2.5.1 Mecanismos de desgaste

BRISCOE (1981) distingue o desgaste de polímeros em duas modalidades: desgaste coesivo e desgaste interfacial. O desgaste coesivo inclui a abrasão e a fadiga superficial, que são influenciadas pela resistência coesiva ou tenacidade dos polímeros. O desgaste interfacial inclui a adesão (ou desgaste por transferência) e reação triboquímica, que estão restritos à regiões muito mais finas e adjacentes à superfície.

Assim, os polímeros desgastam-se por abrasão através de dois mecanismos bem distintos: a deformação plástica e o microcorte da superfície. Estes mecanismos ocorrem através de protuberâncias afiadas na superfície abrasiva (particularmente de polímeros rígidos); e a deformação elástica seguida pelo desgaste por fadiga, por asperidades arredondadas, particularmente em elastômeros (THORP, 1982). No primeiro tipo (abrasivo) sulcos longitudinais no sentido do deslizamento são formados na superfícies desgastada. No segundo tipo (deslizamento), formações na forma de escamas, perpendiculares à direção de deslizamento, são observadas. Estes últimos eventos foram descritos primeiramente por SCHALLAMACH (1971).

Uma combinação destes dois tipos de degradação da superfície e sua interação determina o mecanismo de desgaste do material. A relação do atrito e o desgaste abrasivo depende da elasticidade do polímero e da geometria das asperidades do agente abrasivo. Dependendo da aplicação, na simulação da resistência à abrasão de um polímero, julga-se necessário o emprego tanto de sistemas com partículas abrasivas como encontrado nas lixas (presença de projeções afiadas), quanto de superfícies com protuberâncias lisas como

encontrado na interseção dos fios das telas de arame liso (asperidades arredondadas) (THORP, 1982).

2.5.2 Simulação do desgaste

Para a simulação do desgaste em polímeros, vários equipamentos foram propostos ao longo dos anos (Figura 2.17). Grande parte destes equipamentos são tidos como universais e prestam-se à avaliação do desgaste, não apenas de materiais poliméricos, mas em quaisquer deles. A utilização de uma determinada configuração visa a reprodução dos eventos de desgaste desejados e/ou a verificação da influência de parâmetros de testes, tais como: a pressão de contato, a velocidade relativa de deslizamento, o ambiente, etc.

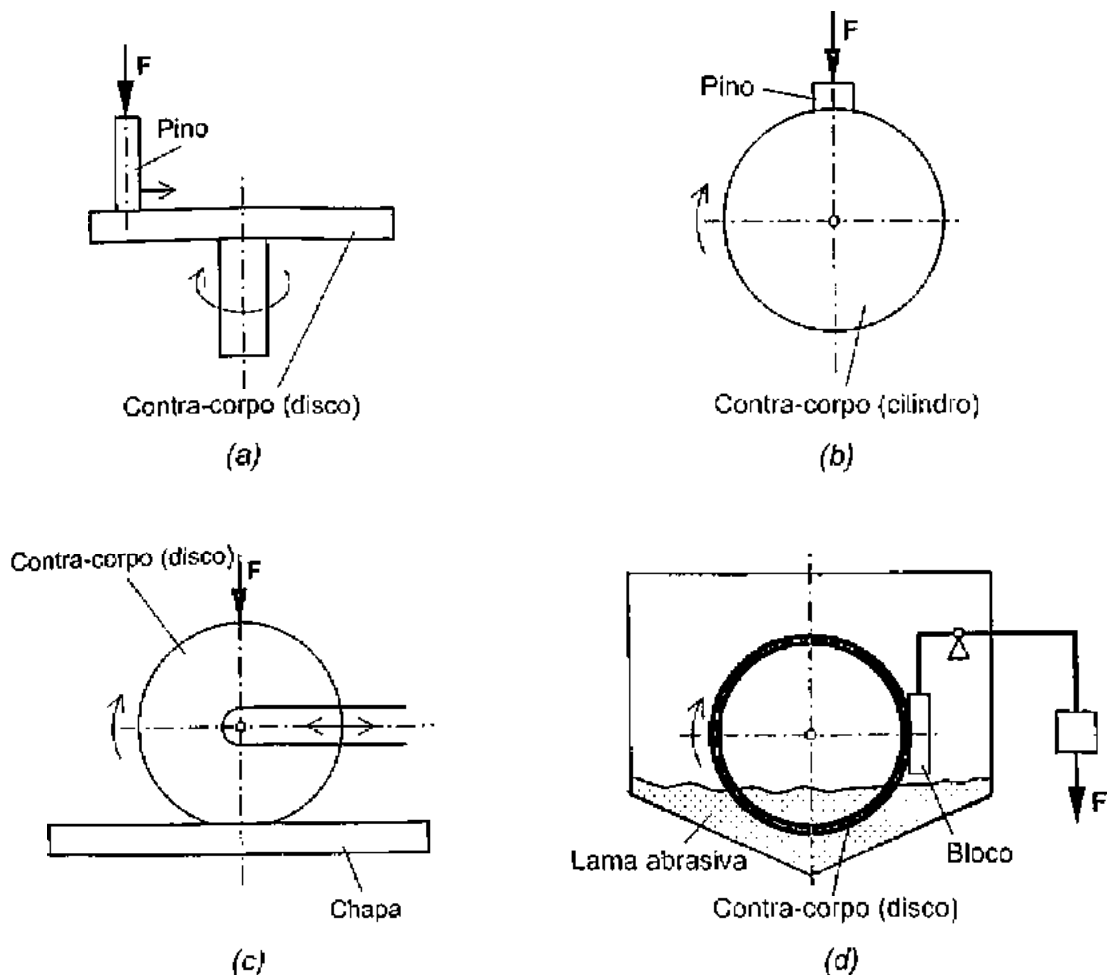


Figura 2.17 – Diferentes configurações de equipamentos para ensaios de desgaste: (a) pino-sobre-disco, (b) pino-sobre-cilindro, (c) disco-sobre-chapa e (d) bloco-sobre-disco

De forma ilustrativa, a utilização de equipamentos do tipo pino-sobre-disco é bastante interessante no que concerne a possibilidade de simulação de diversas configurações do desgaste. Assim, quando são programados para descreverem uma trajetória circular sobre o contra-corpo, pode-se avaliar a influência da presença de material remanescente do desgaste (formação de uma película na interface de deslizamento) no comportamento do polímero. Desta forma, pode ser avaliada, por exemplo, a capacidade de aderência e estabilidade do filme transferido e a habilidade deste em contribuir no comportamento ao desgaste.

Já quando estes equipamentos são programados para percorrerem uma trajetória espiral sobre o contra-corpo, os resultados não determinam os benefícios ou malefícios gerados pela transferência de material, mas sim a real resistência ao desgaste do material quando disposto contra uma superfície nova a cada instante no ensaio. Neste caso, o objetivo é simular o desgaste que ocorre, por exemplo, em calhas de alimentação, revestimentos em bomba, tubulações, calçados, etc.

No primeiro caso, com possível transferência de filme, é comum denominar a configuração de sistema fechado. Já no segundo, sem provável transferência de filme, denomina-se configuração de sistema aberto. A simulação das diversas formas de superfícies pode, ainda, ser feita através da utilização de diferentes contracorpos.

2.5.3 Influência dos parâmetros atuantes

Em condições de passo único (sem transferência de película), RATNER (1967) propôs que o volume de desgaste de um polímero seja proporcional à distância de deslizamento com a taxa de desgaste específica (W_s - volume de desgaste por a unidade de área por unidade de distância de deslizamento) variando com a pressão nominal (p) de acordo com a Equação (2.1).

$$W_s = K \cdot p^\alpha \quad (2.1)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade (representando a taxa específica de desgaste na unidade de pressão) e α é um parâmetro dependente das propriedades do polímero e da superfície do contra-corpo. Para o desgaste em lixa abrasiva, α é normalmente unitário ($\alpha=1$) e, para contra-corpo de malha de arame, $\alpha>1$.

Vários estudos tentaram correlacionar também propriedades mecânicas dos polímeros com seu comportamento ao desgaste. Desta forma, várias teorias propuseram formas de interpretação dos resultados de desgaste neste materiais.

Alguns pesquisadores propuseram equações que correlacionam propriedades mecânicas, tais como: limite de resistência à tração, o alongamento, dureza, energia coesiva, a componente de sulcamento do atrito, energia à fratura e fator de probabilidade da ocorrência de microtrincamento com a taxa de desgaste específica.

Na Equação (2.2) RATNER *et al.*, (1964) sugerem que o desgaste seja diretamente proporcional à carga (L) e ao coeficiente de atrito (μ_a) e inversamente proporcional ao produto da dureza (H), tensão (σ_r) e deformação à ruptura (ϵ_r). Na Equação (2.3) FRIEDRICH and CYFFKA (1985) propõem que a taxa de desgaste seja proporcional a um fator de probabilidade à fratura (Ω) e a dureza (H), e inversamente proporcional à energia de fratura (G_{IC}).

$$W_s \propto \frac{\mu_a \cdot L}{H \cdot \sigma_r \cdot \epsilon_r} \quad (2.2)$$

$$W_s \propto \frac{\Omega \cdot \sqrt{H}}{G_{IC}} \quad (2.3)$$

HUTCHINGS *et al.*, (1987) estudaram o desgaste erosivo em diversas materiais, incluindo poliuretanos, e encontrou que a taxa de desgaste era dependente do ângulo de incidência das partículas, e que os resultados não se correlacionavam com a temperatura de transição vítrea, ou qualquer outra propriedade mecânica como dureza, alongamento ou coeficiente de resistência do material. Contudo, foi encontrada que a resiliência (ρ) e a taxa de erosão são proporcionais à razão mostrado, na Equação (2.4). Foi encontrado ainda, que a estes termos relacionam-se com uma fração da energia absorvida pelo elastômero. Isto significa que um elastômero com uma alta resiliência gera uma alta resistência ao desgaste erosivo. Eles também observaram, que materiais com alta resiliência apresentavam os típicos padrões de desgaste de SCHALLAMACH (1971), enquanto que em materiais de baixa resiliência isso não era evidenciado.

$$W \propto (1 - \rho)^{1,4} \quad (2.4)$$

No entanto, vários ensaios realizados ao longo dos anos, mostram que, quase sempre, os modelos não contemplam a maioria dos sistemas tribológicos simulados. A morfologia dos polímeros varia muito devido aos diversos arranjos das macromoléculas e isso tem influencia

significativa no comportamento destes materiais quando submetidos a configurações envolvendo desgaste.

Em determinadas aplicações, o coeficiente de atrito μ_a é de fundamental importância, como em materiais de frenagem (μ_a elevado) ou na alimentação por gravidade de calhas de desgaste (μ_a baixo). Todavia, as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste do componente é que determinam sua aceitabilidade em aplicações industriais, (THORP, 1982). Nestas condições, o desgaste ocorre mediante o atrito de um material polimérico contra uma superfície rugosa de um metal. Assim, a influência generalizada da rugosidade do contra-corpo no desgaste pode ser representada pela Figura 2.18 (DOWSON *et al.*, 1978).

Na condição de deslizamento não lubrificado, há um ponto de desgaste mínimo dependendo das condições de teste adotadas. No PEUAPM (Polietileno de ultra-alto peso molecular), DOWSON *et al.*, (1978), encontraram um mínimo na taxa do desgaste para uma rugosidade R_a de $0.03 \mu\text{m}$.

A presença dos líquidos geralmente reduz o coeficiente de atrito, mas pode aumentar ou diminuir a taxa do desgaste (TANAKA, 1980; EVANS, 1976; ZHANG, 1992; EVANS *et al.*, 1979). Os polímeros cristalinos que dependem da formação da película de transferência no contracorpo normalmente apresentam altas taxas de desgaste, pois a lubrificação tende a interferir na adesão da película transferida.

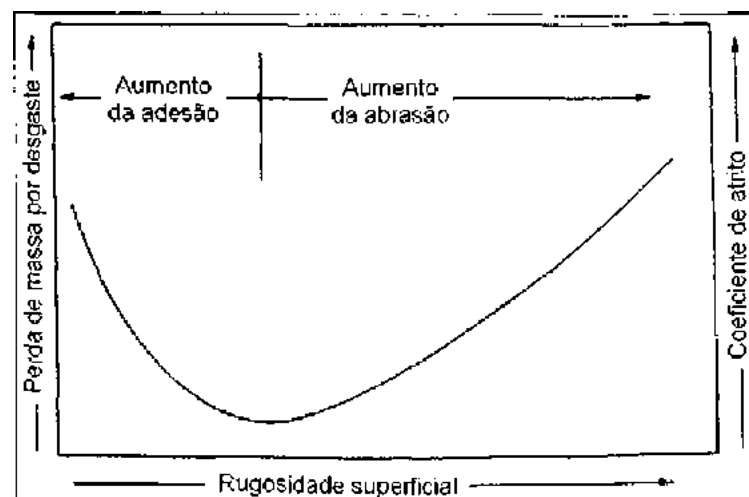


Figura 2.18 – Influência da rugosidade e dureza do contra-corpo metálico no coeficiente de atrito e no desgaste de termoplásticos (DOWSON *et al.*, 1978)

BELY *et al.*, (1982) em sua avaliação da influência da dureza no desgaste abrasivo, chegaram à conclusão de que a relação entre estes dois parâmetros para materiais poliméricos

é muito menos definida do que nos metais. Neste caso, os resultados divergem completamente do previsto por RATNER *et al.*, (1964).

Por outro lado, de forma geral, pode-se dizer que existe uma tendência da resistência ao desgaste abrasivo aumentar na seqüência de amorfo, semi-cristalino e cristalino, para uma dada dureza do polímero. Esta relação nada simples é mostrada na Figura 2.19 (HORNBOGEN *et al.*, 1993).

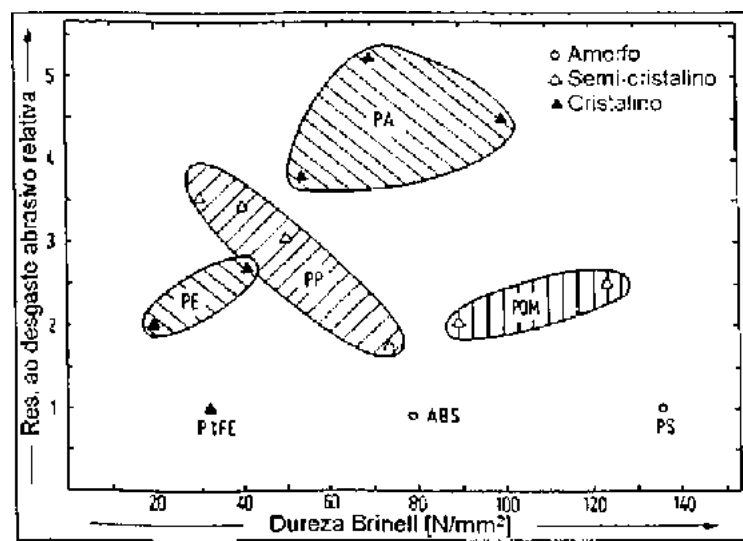


Figura 2.19 – Resistência ao desgaste abrasivo relativa de termoplásticos medida usando-se lixas abrasivas flint e alumina 220 mesh em função da dureza Brinell (HORNBOGEN *et al.*, 1993)

Os trabalhos existentes na literatura envolvendo desgaste abrasivo de materiais poliméricos mostram uma baixa, ou nenhuma correlação entre abrasão e propriedades mecânicas de tração, dureza e dureza ao risco (YABUKI, *et al.*, 2000, LARSEN-BASSE, *et al.*, 1988). Através de ensaios do tipo roda-de-borracha, BUDINSKI (1997) analisou o desempenho de diversos polímeros, incluindo poliuretanos (PUs) com várias durezas, poli-tetrafluoretileno (PTFE), epóxi (EP), polietilenos com diferentes pesos moleculares (PEs), dentre outros, contendo ou não fase de reforço. Esse autor realizou ainda ensaios de esclerometria retilínea com um cone de diamante de ângulo de 60°. Dos seus resultados, o material de melhor desempenho nos ensaios de desgaste abrasivo (roda-de-borracha) foi o PU com dureza de 90 Shore-A. Na tentativa de correlacionar esses resultados com parâmetros facilmente mensuráveis, tais como: dureza, propriedades de tração, resultados de esclerometria retilínea, os melhores resultados foram obtidos através da associação do coeficiente de atrito com a habilidade do material deformar plasticamente durante o riscamento.

De forma análoga comportam-se resultados apresentados por HUTCHINGS, *et al.* (1987). Seus resultados de erosão em polímeros apresentaram melhor correlação com resultados de resiliência dos materiais.

A dureza, por exemplo, é muito menos significante para polímeros do que para os metais. Grandes deformações de materiais termoplásticos durante a abrasão pode resultar em alta resistência na direção de deslizamento. A taxa de resistência à compressão pode ser aumentada em fatores que variam de 1.5 (PVC), 2.5 (PS) até 8 vezes em resinas fenólicas (ZUM GAHR, 1987). Portanto, a resistência efetiva dos polímeros que ocorre durante a abrasão não pode ser descrita simplesmente pela dureza. Materiais termoplásticos amorfos exibem um desgaste relativamente alto devido a sua fragilidade em temperaturas abaixo de seu ponto de transição vítrea. Neste caso, microtrincamento apresenta uma contribuição significativa no desgaste.

Ilustrativamente, ZUM GAHR (1987) apresenta resultados de ensaios de desgaste realizados em um equipamento de disco abrasivo. No ensaio foi usada uma carga de 4N e lixa abrasiva de carboneto de silício de 150 *mesh* sobre as amostras planas de polímeros. Os resultados, ilustrados na Figura 2.20, mostram que a resistência ao desgaste não possui nenhuma correlação com os resultados de dureza. Isso significa que a medição da dureza foi um método falho para se prever a resistência ao desgaste dos materiais testados, ao contrário do que prevê o modelo de RATNER *et al.*, (1964).

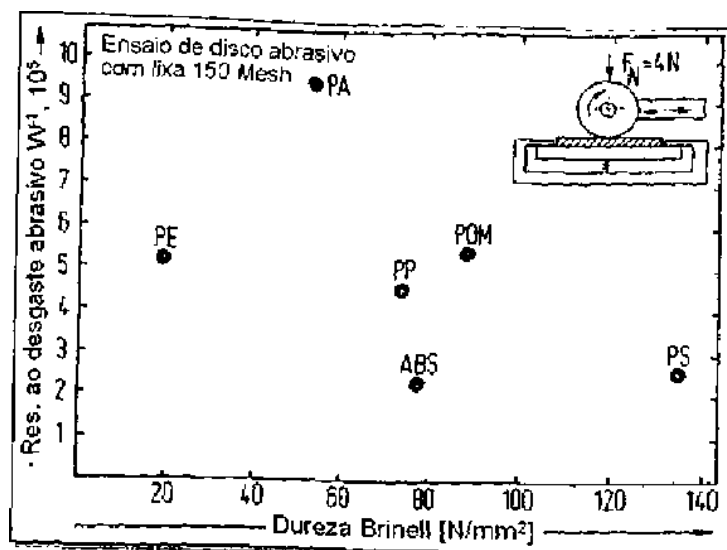


Figura 2.20 – Desgaste abrasivo de polímeros medidos através de um equipamento de disco abrasivo (disco-sobre-chapa)

A influência da orientação molecular da cadeia pode ser tomada como sendo bem estabelecida para materiais poliméricos. ELEICHE *et al.*, (1983) estudaram o efeito da orientação molecular induzida através de uma predeformação em PVC (polivinilcloro) e PC (policarbonato). O desgaste por deslizamento de ambos polímeros decaiu com o aumento da orientação molecular. No entanto, este valor era máximo quando a preorientação foi de 90°. Além disso, o coeficiente de atrito também aumentou significativamente na direção perpendicular.

2.6 Desgaste abrasivo em compósitos poliméricos

O estudo do desgaste em materiais polifásicos com matrizes metálicas já vem sendo realizado a algum tempo. Isso se deve à importância destes materiais na busca de propriedades que não estão disponíveis nos seus materiais monofásicos. Vários trabalhos se propuseram investigar os efeitos de diversos parâmetros-chave no comportamento ao desgaste destes materiais (FRANCO, 1989; HUTCHINGS *et al.*, 1996; AXÉN e ZUM GAHR, 1992).

No que se refere a compósitos poliméricos em sobreposição aos seus polímeros monolíticos, muitos estudos também vêm sendo desenvolvidos, já que seus campos de aplicações tribológicas vêm crescendo a cada ano. Esta proposição procede, sobretudo no que diz respeito ao fato de que a adição de cargas gera materiais completamente distintos de suas resinas monolíticas e, via de regra, isso é refletido no comportamento tribológico do compósito.

O desgaste de materiais multifásicos, independente da natureza dos seus diferentes materiais componentes: metais, cerâmicos ou polímeros, geralmente leva a níveis de discussão muito mais criteriosos que nos seus materiais monolíticos. Isso porque, além da complexidade intrínseca ao evento tribológico, parâmetros inerentes à interface entre os vários componentes são agentes de desordem adicionais no sistema.

2.6.1 Influência de cargas e aditivos

Os materiais comerciais para mancais baseados em polímeros geralmente incorporam adições sólidas à sua estrutura (asbesto, negro de fumo, pó de bronze, silicone, talcos, etc.), fibras (vidro, carbono, aramida) e lubrificantes contínuos (grafite, bissulfeto de molibdênio (MoS_2), politetrafluoretileno (PTFE)). Estas adições visam a adequação das propriedades mecânicas, térmicas e de fricção do polímero-base. Alguns estudos indicam que determinadas adições aumentam a adesão da camada transferida ao contracorpo reduzindo, assim, a taxa

do desgaste do polímero (STEWART, 1978). Entretanto, algumas adições (por exemplo fibra de vidro) podem aumentar a taxa do desgaste do contracorpo.

Em aplicações de deslizamento, as adições de lubrificantes sólidos, em particular grafite, PTFE e MoS_2 , com vistas a redução do coeficiente de atrito através da transferência de filme lubrificante, podem levar a uma degradação das propriedades mecânicas que podem, no entanto, ser recuperadas através da adição de cargas de reforço (FRIEDRICH *et al.*, 1995). As excelentes propriedades deslizantes destes polímeros lineares podem ser explicadas pela facilidade com que as longas moléculas deslizam entre si. As moléculas lineares que são mantidas fisicamente pelas fracas ligações secundárias, podem ser facilmente rompidas por influências químicas, físicas ou mecânicas. Durante o desgaste por deslizamento a transferência do polímero para o contracorpo conduz ao desenvolvimento de películas, cujas moléculas possuem ligações orientadas paralelamente ao sentido do deslizamento. Coeficientes de atrito abaixo de 0,1 podem ser conseguidos por estes polímeros que deslizam de encontro a contracorpos rígidos (SCHAPER *et al.*, 1981; TANAKA *et al.*, 1986 e BLANCHET *et al.*, 1992).

A adição de cargas em polímeros aplicáveis em altas temperaturas, normalmente é feita no sentido de ajustar propriedades mecânicas como rigidez, resistência ao impacto, condutividade térmica, fluência, etc. Comparado a materiais monolíticos, o melhoramento destas propriedades pela adição de uma segunda fase ao material tendem, via de regra, a melhorar o desempenho ao desgaste (BHANSALI e MEHRABIAN, 1982; KHRUSCHOV, 1974; LANCASTER, 1984).

Assim, o comportamento ao desgaste pode variar bastante em função das mudanças microestruturais, da fração volumétrica da fase de reforço e da natureza da interface com a matriz. A influência da estrutura no comportamento ao desgaste é uma função complexa dos diversos constituintes e de suas interfaces. O desempenho do material dependerá das propriedades da carga ou do aditivo, das características da matriz e da interface gerada durante o desgaste, da dimensão, forma e disposição das cargas dentro da matriz, da dureza relativa da carga e o agente abrasivo do desgaste, da abrasividade relativa da carga e o contracorpo, etc.

Analisando os resultados da literatura sobre os efeitos da adição de reforço na resistência ao desgaste abrasivo em materiais poliméricos, nota-se, que na grande maioria das vezes os efeitos são negativos. Isto é, com a adição de reforço, a resistência ao desgaste é reduzida (INDUMATHI, *et al.*, 1999; BUDINSKI, 1997 e HUTCHINGS, *et al.*, 1987). Contrariando esses resultados, CHAND *et al.* (2000) apresentam resultados de compostos à base poliéster reforçados com fibras de vidro curtas, onde a taxa de desgaste é reduzida com o aumento da porcentagem de fibras (ensaios do tipo roda-de-borracha).

2.6.2 Modelagem do desgaste abrasivo

Como já visto, a modelagem de fenômenos de desgaste é complexa e quando se trata de compósitos, esta afirmação parece ser ainda mais verdadeira. Assim, os modelos propostos ao longo dos anos prestam-se a tribossistemas muito específicos e simplificados.

No entanto, modelos como a lei das misturas são tomados como base para a predição do comportamento de vários tribossistemas. A primeira equação da lei das misturas baseia-se na premissa que a fase de reforço seja mantida rigidamente na matriz durante a ação do agente abrasivo, e que a resistência ao desgaste seja linearmente crescente com a fase de reforço (KHRUSCHOV e BALICHEV, 1958). A segunda equação, lei inversa das misturas, prediz que o comportamento do desgaste no compósito não seja dominado por apenas uma fase, mas sim pela contribuição não linear, ou seja, proporcional às suas frações volumétricas (ZUM GAHR, 1985). A lei linear e inversa das misturas são dadas pelas Equações (2.5) e (2.6), respectivamente.

$$W^{-1} = \left(\sum_{i=1}^n v_i \cdot w_i \right)^{-1} \quad (2.5)$$

$$W^{-1} = \sum_{i=1}^n v_i \cdot w_i^{-1} \quad (2.6)$$

onde W^{-1} representa a resistência global ao desgaste, w_i o valor da i -ésima fase, v_i a fração de volume da i -ésima fase e $i=1$ até n é o número de constituintes da estrutura multifásica.

A Figura 2.21 mostra esquematicamente a resistência ao desgaste abrasivo de estruturas de acordo com as leis das misturas em função da fração volumétrica da fase de reforço (ZUM GAHR, 1987). Estruturas representadas pelo Tipo B são fortemente dependentes da fração volumétrica mesmo em valores baixos deste parâmetro. Em contraste, as estruturas representadas pelo Tipo A só são fortemente afetadas para altos valores de fração volumétrica da fase de reforço.

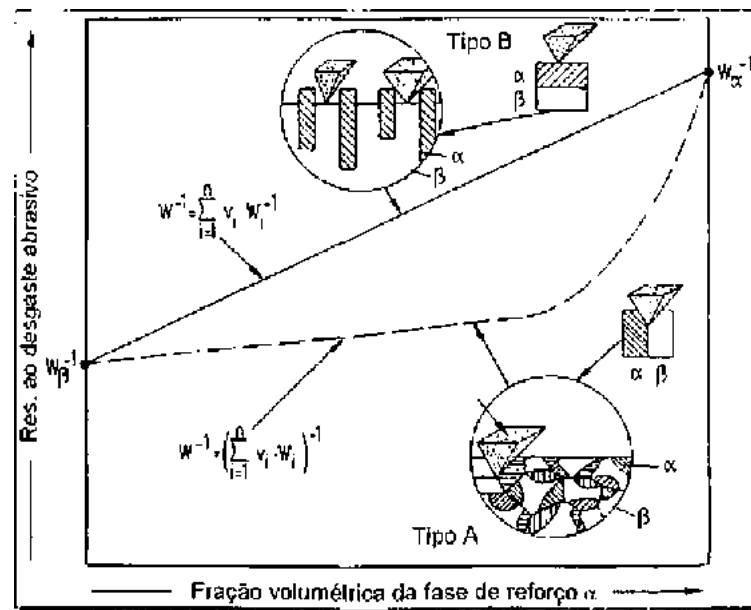


Figura 2.21 – Resistência ao desgaste abrasivo de estruturas bifásicas em função da fração volumétrica da fase de reforço α : Tipo A - Lei linear das misturas e Tipo B – Lei inversa das misturas (ZUM GAHR, 1987)

Um outro modelo de desgaste abrasivo recentemente desenvolvido por LEE *et al.*, (2002) foi proposto buscando modelar fisicamente o comportamento ao desgaste abrasivo de materiais compósitos. A premissa da proposta é baseada nos mecanismos de deslizamento ocorrendo em matrizes tenazes embebidas de partículas duras (frágeis). No modelo, cuja representação é dada pela Equação (2.7), sugere-se a influência de um parâmetro de contribuição do reforço (C) sobre o do modelo linear da lei das misturas. Os valores de C descrevem as contribuições relativas de cada fase primária dos mecanismos de desgaste e são definidos pelas Equações (2.8) e (2.9). Os parâmetros dos modelos são esquematizados na Figura 2.22. Nota-se, que o trincamento é função da tenacidade à fratura da interface (G_{if}) e da fase dura (G_{HP}). Assim, o trincamento ocorrerá na fase dura se ($G_{if}/G_{HP} \geq 0,25$) e, na interface, quando ($G_{if}/G_{HP} < 0,25$).

$$W^{-1} = \frac{V_m}{W_m} + C \cdot \frac{V_R}{W_R} \quad V_R \leq 0,5 \quad (2.7)$$

onde W^{-1} é a resistência global ao desgaste, W_m , W_R a taxa de desgaste da matriz e do reforço, respectivamente, V_m , V_R a fração volumétrica da matriz e da fase de reforço, respectivamente e C é definido como coeficiente de contribuição.

$$C = \left(1 - \frac{(x - a_{int})}{D_R} \right) \quad (\text{trinca ocorrendo na interface}) \quad (2.8)$$

$$C = \left(1 - \frac{a_R}{D_R} \right) \quad (\text{trinca ocorrendo na fase de reforço}) \quad (2.9)$$

onde x é representa a profundidade de penetração do abrasivo, a_{int} a profundidade da trinca na interface, a_R o comprimento da trinca na fase de reforço e D_R a altura da fase de reforço.

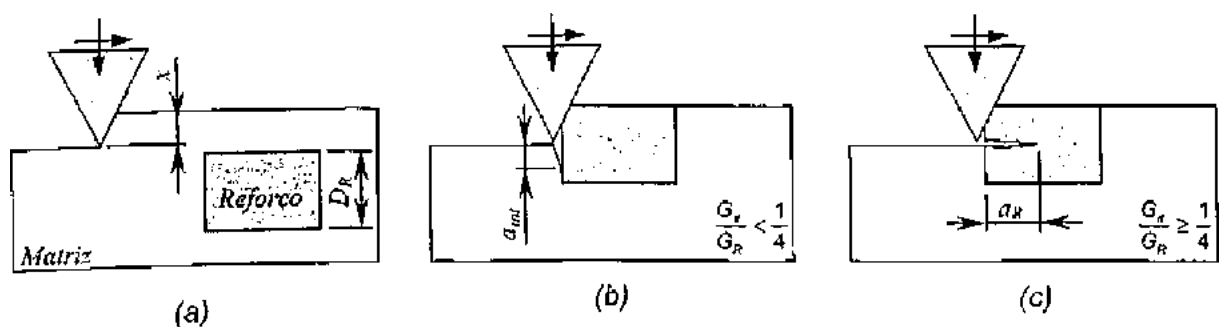


Figura 2.22 – Representação esquemática do modelo proposto por LEE et al., (2002): (a) representação geral de um compósito em abrasão, (b) trincamento na interface e (c) trincamento na fase dura

Outros modelos podem ser encontrados na literatura, contudo, nenhum deles contempla claramente o efeito individual de cada parâmetro e sua interação com o desgaste. É de fundamental importância o conhecimento do efeito individual de cada parâmetro e suas interações com o comportamento do material em potencial aplicação. Estas informações são importantes na tomada de decisão durante o desenvolvimento de um determinado conjunto para uma dada condição tribológica. Além disso, as vezes os parâmetros de modelagem, como os apresentados por LEE et al., (2002), são extremamente complicados de serem obtidos ou mensurados.

Assim, fica evidente o motivo pelo qual grande parte das avaliações de desgaste abrasivo de materiais poliméricos, seja realizada de forma qualitativa e baseada em ensaios experimentais. Estas análises extraídas de cada tribossistema lançam mão da transposição de resultados e da comparação dos mecanismos de desgaste atuantes no sistema real e na simulação laboratorial.

Abstendo-se da utilização de modelos teóricos, o presente trabalho avaliou o comportamento do desgaste de uma série de materiais, visando otimizar qualitativamente o

conjunto de proteção antidesgaste de linhas flexíveis, com base nas diversas condições de teste usadas, dada a similitude de eventos de retirada de material da superfície.

Capítulo III

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 *Análise das imagens da inspeção das linhas flexíveis*

A inspeção de dutos é uma operação de ordem técnica que visa, sobretudo, a manutenção da operacionalidade do sistema. Este procedimento requer a execução de diversas atividades nas instalações. A análise dos resultados e a tomada de decisões são, via de regra, baseadas em critérios de integridade pre-estabelecidos.

Para este trabalho, a avaliação das condições do ambiente em que as linhas flexíveis estão inseridas e o estado geral das mesmas foi realizada através de veículos operados remotamente (*Remote Operated Vehicle – ROV*). Estes veículos (Figura 3.1) são caracterizados por sua alta versatilidade e segurança, fato esse, que justifica a sua utilização.

Neste trabalho foram utilizados vídeos obtidos durante inspeção realizada pela Petrobras. As imagens foram adquiridas de forma contínua através de câmeras de vídeo e gravadas em fitas VHS. Assim, as imagens de interesse foram digitalizadas através de um sistema de captura de vídeo e analisadas sob o ponto de vista dos eventos responsáveis pela falha das linhas flexíveis.



Figura 3.1 – Imagem representativa da inspeção de uma linha flexível realizada através de um ROV (CRP, 2003)

3.2 Caracterização do desgaste nas calhas

As linhas flexíveis, de onde foram extraídos os revestimentos analisados neste trabalho, foram subtraídas da região do *Touch Down Point* (TDP) de uma linha de injeção de água localizada a 913 m de profundidade após 40 meses de operação (Figura 3.2).

O revestimento polimérico de poliamida (PA 11) das linhas foi extraído e disponibilizado sob a forma de segmentos com pouco mais de 1 m de comprimento (Figura 3.3). Destes, foram retiradas as amostras de caracterização do desgaste.



Figura 3.2 – Linhas flexíveis desgastadas de onde foram retirados os segmentos de revestimento polimérico

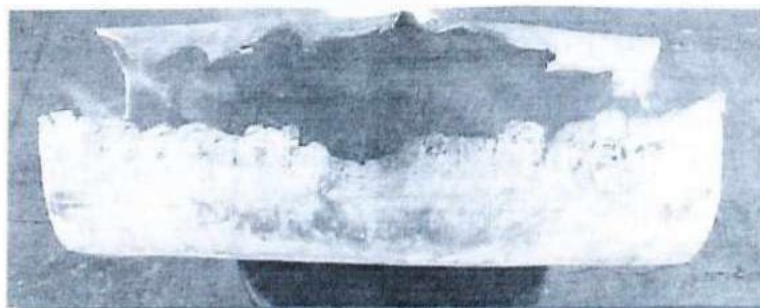


Figura 3.3 – Segmento desgastado de linhas flexíveis de onde foram retiradas as amostras para caracterização dos mecanismos de desgaste

3.2.1 Análise das superfícies desgastadas

Além de observações macroscópicas do aspecto da superfície desgastada, a caracterização dos eventos de desgaste foi feita através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O MEV usado (LEO 940 A) estava equipado com detectores de elétrons secundários e retro-espalhados, o que permite avaliação tanto de aspectos topográficos quanto de composição química, respectivamente. A observação das amostras de segmentos da linha flexível foi realizada após a metalização com uma fina camada de ouro. A Figura 3.4 apresenta o aspecto típico destas amostras recobertas.

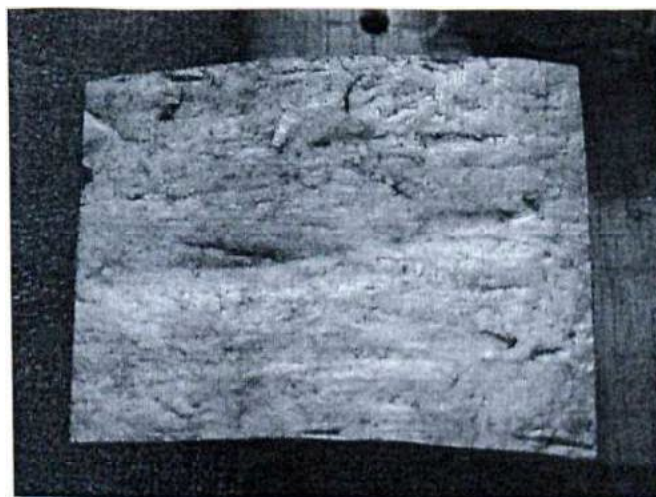


Figura 3.4 – Amostra de revestimento desgastado para análise no MEV

3.2.2 Quantificação dos eventos de desgaste

Pelo fato do desgaste apresentar predominância em uma posição específica do revestimento, foi feito um levantamento da variação de espessura ao longo de todo o diâmetro. Foram retirados anéis em seções transversais das duas unidades de revestimentos disponíveis para análise (Figura 3.5-(a)). Destas seções foram produzidas imagens através de digitalização eletrônica (ver Figura 3.5-(b)) que, posteriormente, foram exportadas e medidas em uma ferramenta de editoração CAD¹. A Figura 3.5-(c) mostra como foram dispostas as medições da espessura ao longo de toda a seção.

¹ CAD (*Computer Aided Design*) – Aplicativo computacional de modelamento gráfico.

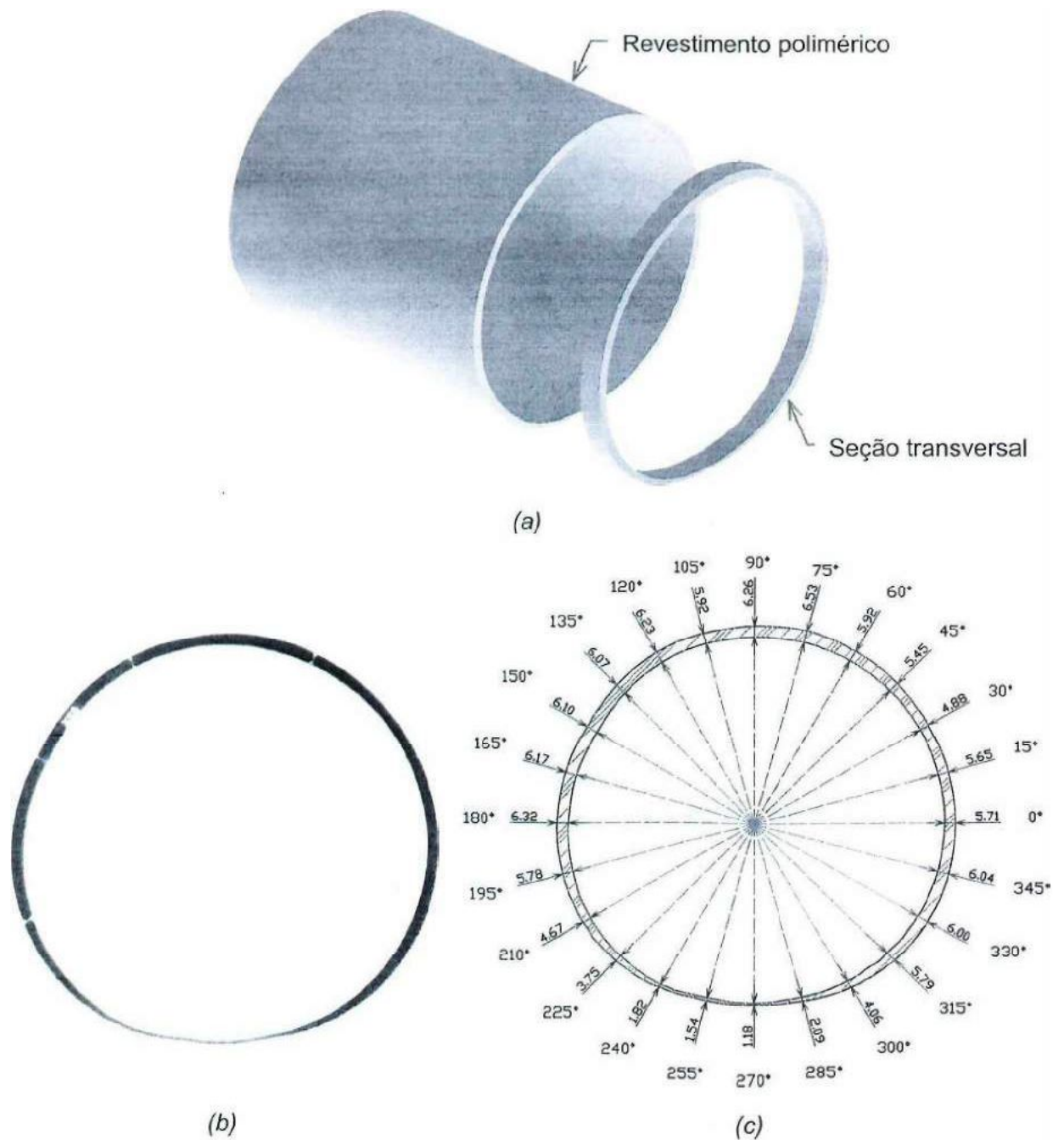


Figura 3.5 – Seção transversal dos revestimentos poliméricos: (a) detalhe da retirada da seção transversal a partir do revestimento polimérico, (b) digitalização da seção transversal para a análise dos perfis dos riscos produzidos no processo abrasivo e (c) exemplo de medição da variação da espessura ao longo de toda a seção

Dado o fato das marcas de desgaste ocorrerem predominantemente no sentido transversal da linha flexível, foram retiradas amostras paralelas ao eixo longitudinal da mesma, como mostrado na Figura 3.6, correspondentes às posições com saliências profundas (Laterais

esquerda e direita) e altamente desgastada (região inferior). A caracterização quantitativa não foi possível através de perfilometria convencional. Assim, as imagens, como mostrado na Figura 3.6-(c), foram digitalizadas a partir das amostras de seções longitudinais (Figura 3.6-(b) e medidas como no caso das seções transversais.

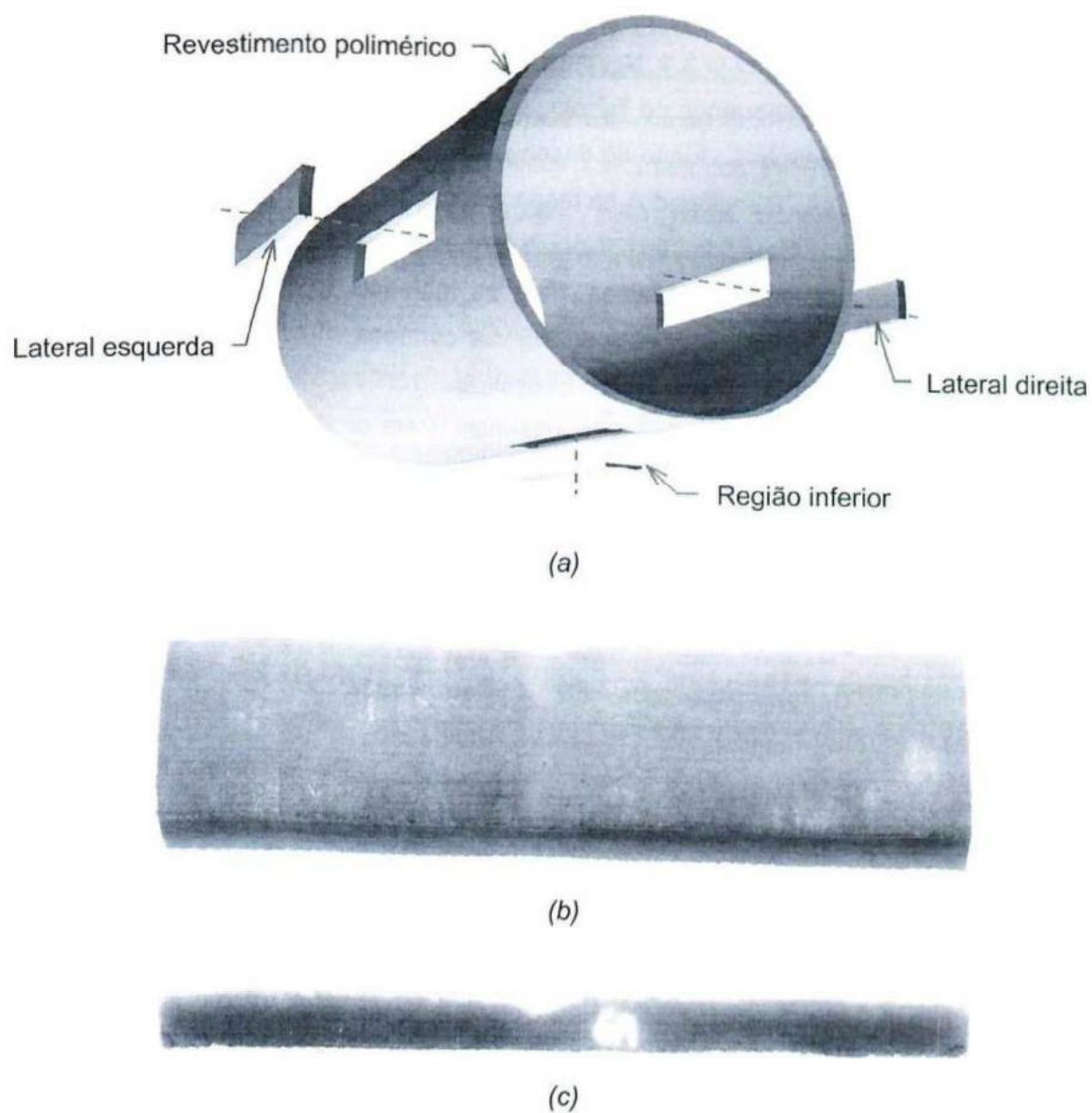


Figura 3.6 – Retirada de amostras paralelas ao eixo longitudinal: (a) posição de retirada das amostras, (b) e (c) detalhes de uma amostra lateral e a sua respectiva imagem da seção longitudinal digitalizada

3.3 *Materials Ensalados*

Com o objetivo de simular os eventos de desgastes observados nos revestimentos, foram escolhidos alguns materiais que são atualmente aplicados, ou com potencial aplicação em revestimentos das linhas flexíveis para realização de ensaios laboratoriais. No total, foram testados oito materiais cujas denominações fornecidas pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) estão listados na Tabela 3.1. Nesta tabela também está representada a codificação das amostras realizada no Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM). Alguns destes materiais foram adicionados ao montante ao longo do desenvolvimento do trabalho. Assim, os materiais usados em cada ensaio, são mencionados na respectiva seção.

Os materiais foram fornecidos em diversas formas e, de tal sorte, que, a retirada das amostras seguiu procedimentos específicos. Para os materiais fornecidos sob a forma de cilindros vazados, estes tiveram seções longitudinais cortadas através de serra alternativa manual. Estas seções foram planificadas através de retificação, gerando, assim, uma rugosidade superficial uniforme para todos os materiais. Para os demais materiais, a retirada das amostras sempre recaía em pelo menos uma das operações descritas para o caso de cilindro vazado.

Tabela 3.1 – Identificação dos materiais usados nos ensaios

<i>Denominação CENPES</i>	<i>Codificação LTM</i>
Borracha A	BO-06
Borracha B	BO-04
Borracha C	BO-03
Nylon	PA-01
Polietileno A	PE-01
Polietileno B	PE-02
Poliuretano A	PU-05
Poliuretano B	PU-03
Poliuretano C	PU-01

3.3.1 Caracterização estrutural dos materiais

Sabe-se que o conhecimento da organização estrutural do material, do percentual de cargas inorgânicas e das suas transições térmicas são de fundamental importância. Estas

características podem estar intimamente vinculadas à resposta do material frente à eventos de desgaste.

Os ensaios de caracterização foram realizados em parceria com o Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais/JFScar (CCDM). Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectrometria de Energia Dispersiva (MEV-EDS) foram as técnicas usadas neste trabalho.

Os materiais usados nos ensaios de caracterização foram: BO-06, BO-04, PE-01, PE-02, PU-03, PU-01. As informações referentes aos materiais PA-01, PU-05, já haviam sido investigadas por FERREIRA *et al.*, (2002). Para estes materiais, os resultados são apresentados de forma resumida após a análise dos demais materiais.

3.3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica consiste-se na comparação da resposta térmica do material de interesse em relação a uma amostra padrão a partir do aquecimento ou resfriamento com taxa pré-estabelecida. Quando a amostra a ser analisada sofre reações endotérmicas ou exotérmicas em função da temperatura, isto é registrado em um gráfico de fluxo de calor em função da temperatura. Como as transições térmicas de polímeros ocorrem liberando (processos exotérmicos) ou absorvendo calor (processos endotérmicos), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem se mostrado como uma das técnicas mais importantes na caracterização e identificação destes materiais. Desta forma, pode-se estudar transições térmicas, tais como: temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de cristalização (T_k), temperatura de oxidação, reações de cura, etc.

Inicialmente pesou-se aproximadamente 20,0 mg de cada amostra. As amostras foram dispostas individualmente em porta-amostra de alumínio (panela de alumínio). O programa de temperatura utilizado na análise das amostras de PU-01, PU-03, BO-06 e BO-04 foi o seguinte: inicialmente as amostras foram aquecidas, de -100°C até 220°C, a 10°C/min. Em seguida as amostras foram resfriadas até -100°C, a 10°C/min e novamente aquecida, segundo condições empregadas no primeiro aquecimento.

As amostras de PE-01 e PE-02 foram aquecidas, da temperatura ambiente até 200°C, a 10°C/min. Em seguida as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente a uma taxa de 10°C/min e novamente aquecida, segundo condições empregadas no primeiro aquecimento. Nesta análise foi utilizado um equipamento de DSC modelo 200, da Netzsch.

3.3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Esta técnica baseia-se na incidência de radiação eletromagnética correspondente à faixa do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) sobre a amostra polimérica. A energia associada a estes comprimentos de onda, uma vez absorvida pela molécula, converte-se em energia de rotação-vibração molecular. Este fenômeno de absorção é extremamente quantizado e altamente dependente dos grupamentos químicos que estão presentes na amostra. Portanto, a análise e interpretação de um espectro no infravermelho associada a outras técnicas analíticas, é extremamente útil na caracterização estrutural do material polimérico. Assim, mediante a comparação dos resultados com dados da literatura, é possível a detecção da presença de grupos funcionais específicos e, por conseguinte, o material, ou grupo de materiais a que pertencem.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro Spectrum 1000 da Perkin-Elmer. Os espectros foram obtidos com 24 repetições, leitura de 4000 a 400 cm^{-1} , e resolução igual a 2 cm^{-1} . Os espectros no infravermelho foram obtidos colocando-se uma pequena quantidade da amostra pirolisada sobre uma pastilha de brometo de potássio (KBr).

3.3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica é uma técnica analítica de avaliação da estabilidade térmica de uma dada amostra. É caracterizada pelo monitoramento contínuo da variação de massa de uma amostra em função da temperatura durante o aquecimento a uma dada taxa pre-estabelecida. Assim, uma dada quantidade do material de interesse é colocado em uma termobalança e o resultado da análise é apresentado num gráfico da massa residual em função da temperatura.

Nesta análise utilizou-se entre 10,00 e 15,00 mg de cada amostra. Para amostras de cor negra (BO-06, BO-04 e PE-01) o equipamento foi programado de tal forma que permitisse determinar o teor de negro de fumo. As amostras foram inicialmente aquecidas em atmosfera inerte (N_2), da temperatura de 50°C até 550°C , a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Ao se atingir esta temperatura (550°C), o sistema automaticamente aplicou uma atmosfera oxidante (O_2), e o aquecimento deu-se na mesma taxa anterior até 850°C . A mudança de uma atmosfera inerte (N_2) para oxidante (O_2) permite quantificar o teor de negro de fumo utilizado nas amostras. As demais amostras foram aquecidas, da temperatura ambiente até 850°C , a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera inerte (N_2). A análise foi realizada em um TGA modelo Hi-Res 2950 da TA Instruments.

3.3.1.4 *Análise de composição química (MEV-EDS)*

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva por raios-x (EDS - *Energy Dispersion Spectroscopy*) permite realizar uma caracterização pontual na amostra, identificando os elementos presentes. A grande vantagem desta técnica é que o tamanho da amostra a ser analisada pode ser muito reduzido.

A técnica baseia-se na incidência de um fino feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra. Uma porção desses elétrons, mediante sucessivas colisões com átomos do material em análise, retorna à superfície, e fornecem informações sobre a composição química média da região analisada (imagem de elétrons retroespalhados). Durante a trajetória dos elétrons primários (provenientes do feixe) na amostra, elétrons fracamente ligados aos seus átomos são projetados, podendo, eventualmente atingir a superfície da amostra, esses elétrons são captados e fornecem uma imagem da topografia da amostra (imagem de elétrons secundários). Uma outra consequência da uma interação do feixe eletrônico de alta energia com a superfície analisada é a produção de raios-X. Estes raios são também detectados e transformados em um espectro contendo a composição química elementar de um dado ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente. Elementos com peso atômico entre o carbono e o urânio são detectáveis por esta técnica.

Esta análise foi realizada em um equipamento de Microscópio Eletrônico de Varredura Leica, modelo Stereoscan 440 da LEO acoplado a um equipamento de EDS eXL da Oxford. O limite de detecção desta análise, em determinadas condições, é de 0,1% em massa e os picos de ouro observados nos espectros são devidos à preparação da amostra.

3.3.2 *Caracterização quantitativa da porosidade no PU-01 e no PU-05*

Em um dos lotes das amostras do PU-01 recebidas foi detectada a presença de uma grande quantidade de poros em todo o volume do material. Ressalta-se que nos demais lotes deste material, via de regra, observam-se apenas alguns poros isolados ou conjunto deles em regiões muito restritas dos materiais como recebidos.

Outro material que também apresentou, para todo o lote recebido, uma grande quantidade de poros foi o PU-05. Neste caso, os poros são notadamente menores, mais numerosos e detectáveis apenas com aumentos a partir de 1000X.

Assim, com o objetivo de se buscar uma correlação da presença destes poros e os resultados dos ensaios de desgaste, foi realizada uma análise da porosidade destes materiais.

Esta análise foi feita através da observação da superfície da amostra fraturada à -196°C após imersão das amostras em nitrogênio líquido. A medição, tanto do tamanho dos poros quanto da sua fração volumétrica, foi feita a partir de imagens produzidas por MEV das amostras do polímero, e realizada por análise quantitativa das imagens. Vale ressaltar, que o resultado desta medição é apenas aproximado, já que o plano de fratura da amostra nem sempre coincide com o diâmetro da amostra.

Para os demais materiais, não se observou uma presença de poros que justificasse este tipo de análise.

3.3.3 Caracterização quantitativa das fibras nas borrachas

Como foi detectada a presença de cargas sobre a forma de fibras de reforço, foi feita uma quantificação tanto da dimensão quanto da fração de fibras nas amostras. O procedimento de preparação e medição foi o mesmo adotado para a quantificação da porosidade descrito no seção anterior.

3.3.4 Determinação de propriedades mecânicas dos materiais – Dureza e Densidade

A dureza mede a resistência à penetração, ou ao risco. O aumento das forças coesivas intermoleculares resulta em acréscimo na dureza do material. No caso dos materiais poliméricos, o aumento do grau de polimerização bem como aumento do número de ligações cruzadas normalmente resulta em maior dureza, contrariamente, o de uso de plastificantes, via de regra, resulta em redução desta propriedade. Muitos outros fatores podem contribuir para variações na dureza como a adição de cargas.

A dureza de materiais sólidos é medida em escalas arbitrárias descritas nos métodos ASTM D 785 e ASTM D 2240. Para a caracterização da dureza dos polímeros sólidos é normalmente utilizado o teste de dureza Shore. Neste teste, um durômetro mede a resistência, tomada como a medida da dureza, à penetração de uma agulha pressionada contra o material pela ação de uma carga padronizada.

Este ensaio foi proposto em função da sua facilidade de execução e da possibilidade de obtenção de medições sobre a própria estrutura da peça de forma não destrutiva.

A dureza dos materiais analisados foi medida através de ensaios do tipo Shore-A e D. O equipamento usado foi o Woltest MP-2. Os testes foram efetuados sob as mesmas temperaturas dos ensaios de desgaste (4, 25, e 40°C). Na comparação dos resultados,

indiferentemente do material, foram tomados apenas os valores de dureza Shore-D para todos eles.

Uma das características requeridas dos polímeros é o seu baixo peso específico. No caso dos revestimentos das linhas flexíveis, não apenas uma boa resistência ao desgaste, mas também um baixo peso total da estrutura é requerido. Esta característica é extremamente desejável no que concerne as operações de instalação e manutenção destas estruturas. Assim, para os materiais usados neste trabalho a densidade foi fornecida pelo CENPES, ou por fornecedores deste.

3.4 Ensaios de desgaste

Caracterizados os mecanismos de desgaste atuantes nos revestimentos poliméricos das linhas flexíveis, procurou-se reproduzi-los em escala laboratorial. Neste caso, buscou-se também a reprodução dos eventos de desgaste em condições próximas à encontrada no fundo do mar, ou seja, os ensaios eram realizados com a imersão das amostras em água à temperatura de cerca de 4°C.

Dentre alguns equipamentos disponíveis no LTM, nenhum se mostrou potencialmente utilizável para as condições desejadas, ou seja, desgaste abrasivo (com deslizamento das partículas) realizado em ambiente submerso e com temperatura de teste em torno de 4°C. Segundo ZHANG (1992); EVANS *et al.* (1979); EVANS (1978) e TANAKA (1980), os resultados de ensaios realizados em ambiente molhado podem ser significativamente distintos daqueles realizados à seco, sobretudo no que concerne à formação e estabilidade do filme transferido. Além disso, sabe-se que as propriedades viscoelásticas dos polímeros são fortemente afetadas pela temperatura (CRANE *et al.* 1997). Um outro trabalho que exemplifica este comportamento com relação ao desgaste é apresentado por UCHIYAMA *et al.* (1993). De forma geral, os autores observaram um incremento na taxa de desgaste com o aumento da temperatura numa relação não linear.

Nesta situação, foi procurado no mercado algum equipamento que pudesse, em princípio, atender a maioria dos requisitos desejados. Uma das modalidade de equipamentos encontradas foi a normatizada pela norma DIN 53.516. Apesar de oferecer alguns dos requisitos, nenhum dos fabricantes apresentava a opção de ensaio submerso, tampouco um controle da temperatura de teste. Por conseguinte, a solução adotada foi o desenvolvimento de um equipamento a partir de tecnologia e recursos próprios.

Assim, o desempenho dos materiais poliméricos foi avaliado através de ensaios de desgaste realizados em um abrasômetro de pino-sobre-cilindro normalizado pela DIN 53.516,

equipamento especialmente desenvolvido e construído no Laboratório de Tribologia e Materiais para este fim (ver capítulo IV).

O princípio de funcionamento do equipamento segundo a norma DIN 53.516 é apresentado através da Figura 3.7. Basicamente, o equipamento consiste de um cilindro que gira com uma velocidade constante. Sobre esse cilindro é aplicada uma lixa abrasiva. Durante o ensaio, a amostra é pressionada contra essa lixa e movimentada por um determinado percurso. A perda de massa decorrente do ensaio é utilizada na classificação dos materiais em teste.

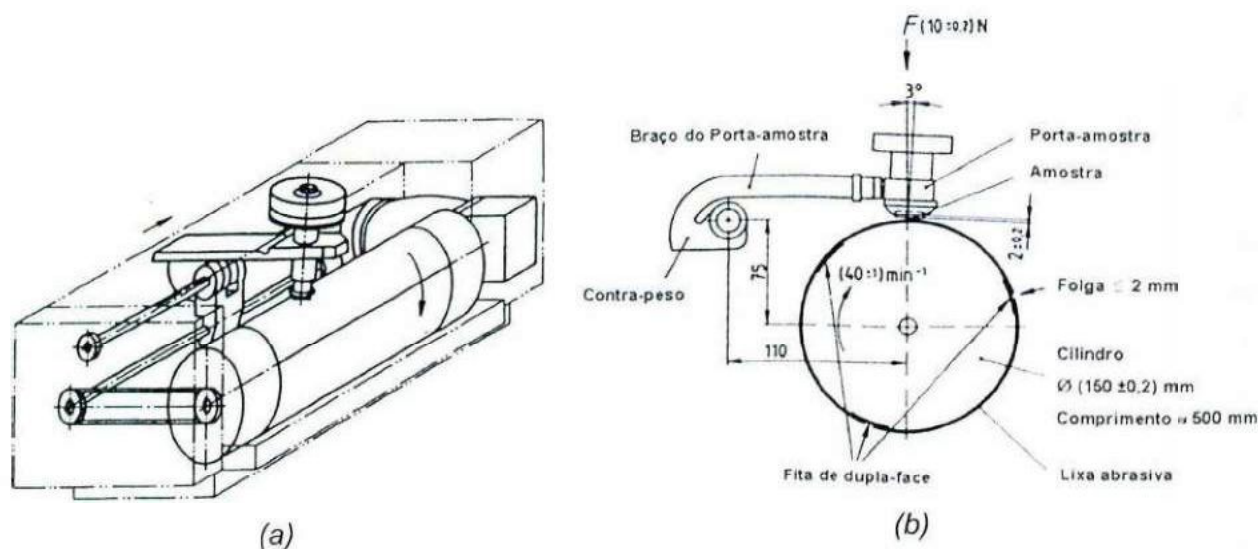


Figura 3.7 – Representação esquemática do abrasômetro previsto na norma DIN 53.516: (a) vista geral e (b) detalhes do sistema de aplicação de carga e posicionamento da lixa abrasiva

As pré-amostras do ensaio de desgaste, barras sob a forma de paralelepípedos, como mostrado na Figura 3.8-(c), foram retiradas utilizando processos convencionais de usinagem. Como acabamento foi adotado o processo de retificação com rebolo de alumina, granulometria 60 *mesh*. O paralelismo entre as faces foi assegurado através da retificação das faces opostas da amostra de teste. Para a fixação das amostras na base da retificadora foi utilizada uma fita dupla face adesiva. As dimensões finais das pré-amostras foram mantidas em 5 x 15 x 125 mm para os polietilenos, e 7 x 20 x 125 mm para os demais materiais.

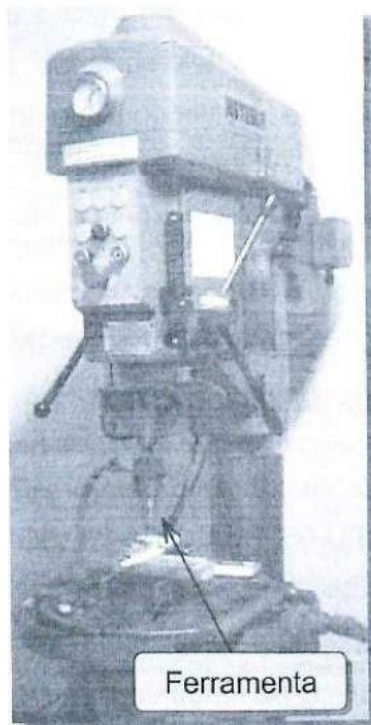
Como mostrado na Figura 3.8, as amostras cilíndricas obtidas a partir das pré-amostras descritas acima, foram retiradas obedecendo, também, às indicações da norma DIN 53.516. Para tal, foi desenvolvida uma ferramenta de corte, que, acoplada a uma trepanadora de precisão, permite a retirada rápida das amostras. Neste caso foram utilizados uma rotação de 1000 rpm da ferramenta e água como líquido refrigerante.

A seguir, essas amostras foram limpas utilizando-se álcool etílico em ultra-som durante 10 minutos. A secagem foi realizada com um secador de ar aquecido e a desumidificação completa em uma estufa a 70°C por duas horas para todas as amostras.

O tempo de desumidificação foi levantado através de método experimental. As amostras, já nas dimensões finais do ensaio de desgaste, foram pré-secadas com ar aquecido e levados à estufa na temperatura de 70°C. Foram feitas medições periódicas das massa residual das amostras. Após a pesagem, as amostras eram reinsertadas na estufa. O tempo de secagem adotado foi aquele em que se observou uma estabilização da massa residual medida.

Ao final do processo de desumidificação na estufa, as amostras eram sempre deixadas resfriar à temperatura ambiente por 15 minutos em um dissecador para, então, proceder-se à pesagem.

A quantificação do desgaste no ensaio foi realizada pelo método gravimétrico interrompido, sendo a medição de massa dada por balança digital com resolução de 10E-5 g. Os resultados são apresentados sob a forma da perda de massa (massa final – massa inicial), perda de volume (volume final – volume inicial) ou taxa de desgaste (perda de volume/tempo de duração do ensaio). O tempo de duração de todos os ensaios foi de 2,43 min.



(a)



(b)

Figura 3.8 - Continuação

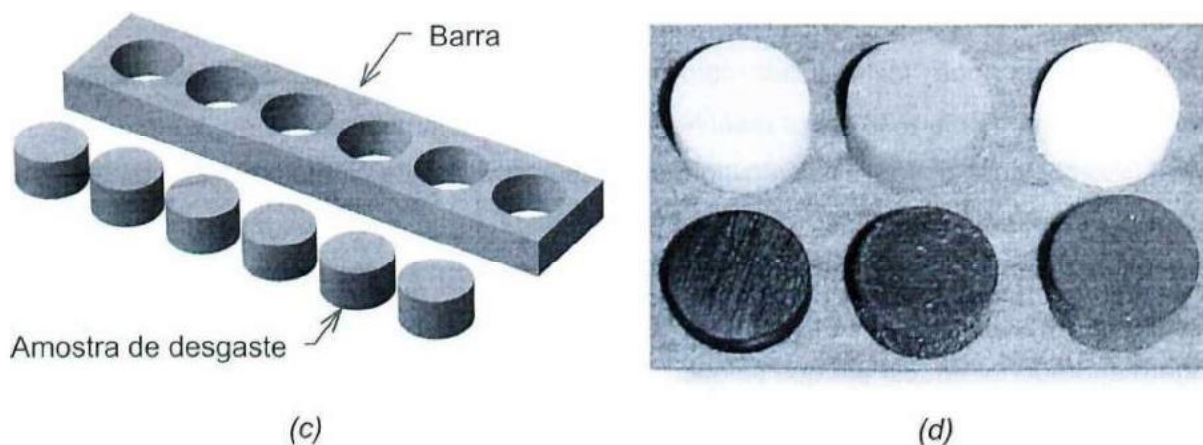


Figura 3.8 – Retirada das amostras para o ensaio de desgaste: (a) trepanadora de precisão, (b) ferramenta de retirada das amostras, (c) pré-amostras e (d) amostras de vários materiais

Para cada condição de teste foram retiradas pelo menos cinco amostras de cada material, sendo os respectivos ensaios conduzidos sobre a mesma lixa. A seguir a lixa era trocada. Verificou-se experimentalmente, que a degradação dos abrasivos nesses cinco ensaios sobre a mesma lixa era desprezível (ver Capítulo IV).

Durante todo o ensaio, as amostras permaneceram submersas em água a uma dada temperatura de teste escolhida (4, 25 ou 40°C), e mantida com tolerância de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. A refrigeração da cuba de teste foi assegurada mediante circulação forçada do fluido refrigerante, através de uma serpentina em cobre (detalhes, ver capítulo IV). As cargas utilizadas no ensaio (peso morto) foram de 5, 10 e 15 N. Como abrasivo foi utilizado lixa d'água de alumina com malha de 60 *mesh* (Carborundum Abrasivos).

3.4.1 Ensaios de validação do equipamento de ensaios desenvolvido

Com o objetivo de validar o equipamento construído no convênio Petrobras/UFU-LTM, foram realizados ensaios nas seguintes amostras: PU-03, PU-05, PE-01, PA-01, BO-06 e BO-04. Assim, foi feita uma comparação entre os ensaios realizados com e sem a rotação das amostras em torno do próprio eixo durante o ensaio. A temperatura selecionada neste teste foi de 4°C já que é esta a condição de trabalho das linhas flexíveis no fundo do mar. Como carga foram utilizados 5 N, conforme indicação da norma DIN 53.516.

3.4.2 Avaliação do efeito da carga e da temperatura

Com o objetivo de verificar o efeito da força normal e da temperatura de teste sobre o desempenho ao desgaste abrasivo, foram realizados ensaios com as cargas de 5, 10 e 15 N nas temperaturas de 4, 25 e 40°C. Este procedimento justifica-se no requerimento de avaliação do efeito da severidade do desgaste com a variação da carga. Por outro lado, a avaliação da temperatura visou acompanhar o efeito deste parâmetro nos resultados de desgaste.

Os materiais usados nestes testes foram: BO-04, BO-06, PA-01, PE-01, PU-03 e PU-01. Os materiais que normalmente apresentam rebarbas tiveram estes elementos retirados manualmente como mostrado no Capítulo IV.

3.4.3 Avaliação do efeito da porosidade do PU-01

Com o intuito de verificar o efeito da presença dos poros neste material, foi realizado um ensaio de desgaste comparativo entre amostras com e sem a presença dos referidos poros. Para tal, foi usada uma carga de 15 N e o ensaio foi realizado à temperatura de 25°C.

3.4.4 Avaliação comparativa das borrachas

Em continuidade ao processo de identificação e otimização de materiais alternativos aos PUs, foi apresentada pelo CENPES uma nova borracha (BO-03). Segundo o fabricante, este material possui características estruturais intermediárias às outras borrachas testadas (BO-06 e BO-04). Assim, para comparar o desempenho desta borracha com as demais já ensaiadas, foi usado o mesmo ensaio de desgaste (DIN 53.516). O ensaio foi realizado, primeiramente com carga de 5 N e, posteriormente, com as cargas de 10 e 15 N. A temperatura de ensaio foi mantida em 4°C para todas as condições.

3.5 *Ensaio de degradação estrutural induzida*

Pelo fato das linhas flexíveis estarem inseridas em um ambiente aquático marinho, há a possibilidade de que, alguns dos materiais analisados neste trabalho, venham sofrer algum dano estrutural devido à presença da água como agente hidrolisante, sobretudo na condição de alta pressão hidrostática. Assim, a hidrólise, fenômeno de despolimerização resultante da reação química entre íons da água no estado líquido ou gasoso (vapor) e as extremidades livres das cadeias de polímeros, pode levar alguns materiais poliméricos à falhas estruturais.

A presença do componente halogênico Cloro na constituição da água do mar pode vir atuar na degradação da cadeia polimérica dos PUs e no seqüestro de componentes superficiais das borrachas. A degradação da cadeia causa impreterivelmente redução de propriedades mecânicas e, pode levar a uma falha prematura do produto em uso, devido ao processo químico da hidrólise manifestada desde um inchamento, até a uma corrosão sob tensão (*stress crack corrosion*). Assim, nestas condições, uma redução na resistência à abrasão também pode ser observada.

Para avaliar experimentalmente a possível ocorrência de hidrólise nos materiais propostos, foi adotado o mesmo ensaio de desgaste usado na classificação dos materiais como recebidos.

3.5.1 Ensaio de hidrólise

Para simular as condições hidrostáticas de pressão experimentadas pelos revestimentos das linhas flexíveis, foram realizados ensaios de exposição de amostras dos materiais a ambiente submerso em água sob alta pressão.

Os procedimentos usados no ensaio de hidrólise são os descritos pela norma ASTM D 471 (1998). Esta norma provém métodos para a exposição de amostras de teste à influência de líquidos sob condições de tempo e temperatura bem definidos. A deterioração resultante é determinada medindo-se as mudanças em propriedades físicas, tais como: propriedades de tensão/deformação, dureza, e, mudanças na massa, volume, dimensão, etc., antes e depois da imersão das amostras no líquido de teste. Neste trabalho, a propriedade monitorada foi a resistência ao desgaste abrasivo.

A escolha do período de imersão depende da natureza do vulcanizado, da temperatura do teste, e do líquido a ser usado. Por razões econômicas e técnicas, a temperatura de exposição das amostras foi de cerca de 23°C, ou seja, temperatura ambiente. Assim, pela Tabela 3.2, o período de imersão previsto pela norma ASTM D 471, é de 125 dias. Para obter informação sobre a taxa de deterioração da resistência ao desgaste, foram feitas diversas ensaios de desgaste ao longo deste período. No total foram realizados cinco ensaios de desgaste entre o ensaio sem exposição à hidrólise e o realizado com 125 dias.

Tabela 3.2 – Períodos de imersão e temperatura de teste previstos pela norma ASTM D471

<i>Temperatura em °C</i>	<i>Período de imersão em horas (≈dias)</i>
-75 ±2	22 (≈1)
-55 ±2	46 (≈2)
-40 ±2	70 (≈3)
-25 ±2	166 (≈7)
-10 ±2	670 (≈28)
0 ±2	1006 (≈42)
23 ±2	2998 (≈125)
50 ±2	4990 (≈208)

A programação dos intervalos de retirada parcial foi realizada de maneira linearmente crescente. Assim, a curva cumulativa de tempo de ensaio consistiu-se em uma função de segundo grau (Figura 3.9). Além disso os intervalos, como mostrado na Tabela 3.3, foram tomados de maneira a coincidirem sempre em um mesmo dia da semana afim de facilitar o agendamento do ensaio. Uma outra justificativa para o aumento crescente do tempo, é que isso poderia permitir a detecção mais precisa do ponto de início de ocorrência de hidrólise caso esta ocorresse logo no início do ensaio.

Tabela 3.3 – Agendamento dos ensaios de hidrólise

<i>Retirada</i>	<i>Intervalo [dia]</i>	<i>Período acumulado [dia]</i>
0	0	0
1	7	7
2	14	21
3	21	42
4	28	70
5	35	105
X _f	20	125
6	42	147

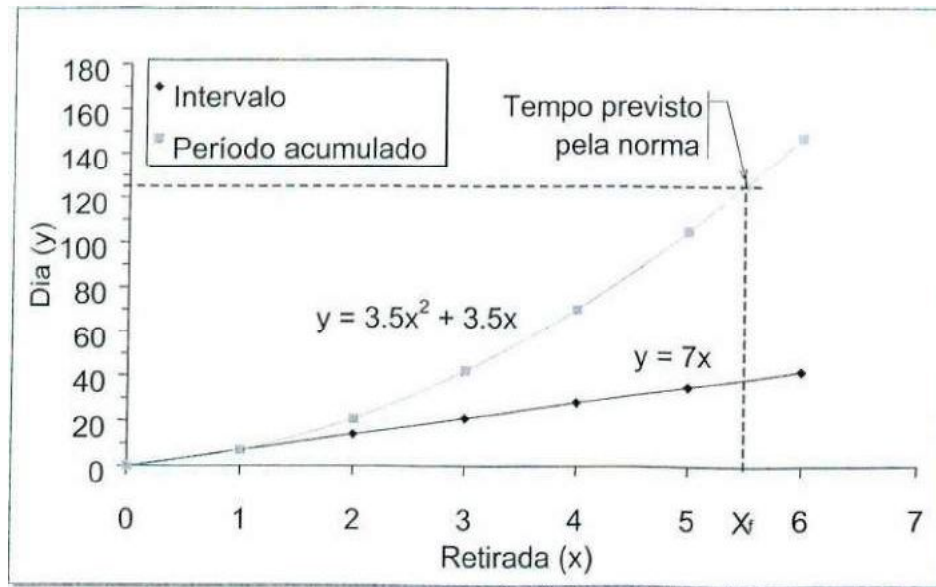


Figura 3.9 – Programação dos ensaios de hidrólise

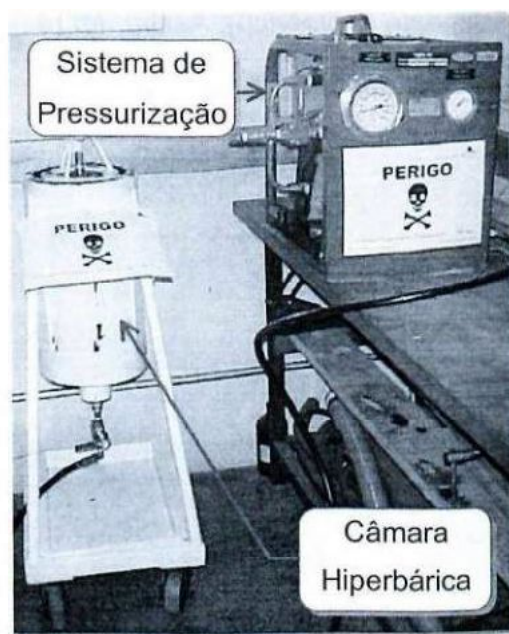
A simulação da pressão hidrostática experimentada pelas linhas flexíveis durante o trabalho foi feita através da utilização de uma câmara hiperbárica com capacidade 30 l de fluido e submetida a 200 bar (Figura 3.10-(a)). O líquido usado foi a água do mar sintética descrita pela norma ASTM D1141 (1998). Esta norma descreve a preparação de soluções contendo sais inorgânicos em proporções e concentrações para a água do mar sintética. Este procedimento justifica-se pelo fato de que a concentração da solução marinha pode variar com o local de coleta. Assim, a norma presta-se à produção de uma solução padronizada, cuja reprodutibilidade em laboratório, seja relativamente fácil. Os reagentes usados no ensaio de hidrólise e suas proporções são apresentados na Tabela 3.4. O pH da solução, como previsto pela norma, foi mantido em 8.2. O ajuste deste valor, quando a solução era preparada com a água disponível no LTM, foi feita através de adições de NaOH 0,1N.

Para evitar a degradação do sistema de recalque, a pressurização foi feita com água destilada. Assim, uma pequena quantidade desta água destilada era adicionada dentro da câmara, sem contudo, afetar significativamente o ambiente de ensaio.

As amostras, cilindros com diâmetro de 16 mm e altura máxima de 8 mm, foram inseridas na câmara acondicionadas por bolsas confeccionadas em material polimérico trançado (Figura 3.10-(b)). Desta forma, ficou assegurada a integridade de cada lote de amostras durante as retiradas parciais. O período de imersão total foi de 125 dias.

Tabela 3.4 – Composição química da água do mar sintética usada no ensaio de hidrólise (ASTM D1141)

Composto	Concentração [g/l]
NaCl	24,530
MgCl ₂	5,200
Na ₂ SO ₄	4,090
CaCl ₂	1,160
KCl	0,695
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003



(a)



(b)

Figura 3.10 – Ensaio de hidrólise: (a) câmara hiperbárica com seu respectivo sistema de pressurização e (b) acondicionamento das amostras de ensaio

3.5.2 Ensaios de desgaste

Com base nos resultados de desgaste na fase de classificação dos materiais, foi escolhida uma dada condição para avaliação do desgaste dos materiais levados à câmara

hiperbárica para o ensaio de hidrólise. Desta forma, os ensaios de desgaste nestas amostras foram realizados com 15 N de carga e 25°C. A escolha desta temperatura justifica-se pelo menor custo do ensaio, já que os resultados de desgaste anteriores indicaram uma impassibilidade ao efeito deste parâmetro. Já a carga de 15 N foi adotada por gerar uma condição de classificação mais segura dos materiais (como pode ser visto no estudo do efeito da carga no Capítulo IV). Os materiais usados neste teste foram: PU-03, PU-01, PE-02, PE-01, BO-06 e BO-04.

3.6 Caracterização da degradação do material da cinta metálica

A Figura 3.12 apresenta uma vista geral da montagem das luvas bipartidas sobre a linha flexível. Após o acoplamento trespassado das luvas, o fechamento dá-se pela utilização de cintas metálicas. Segundo as primeiras análises macroscópicas, o material das cintas após 44 meses de trabalho, apresentava problemas de redução de espessura e uma modificação no aspecto da superfície interna (no contato com o revestimento polimérico). Assim, foi realizada no LTM uma avaliação desta degradação da cinta metálica.

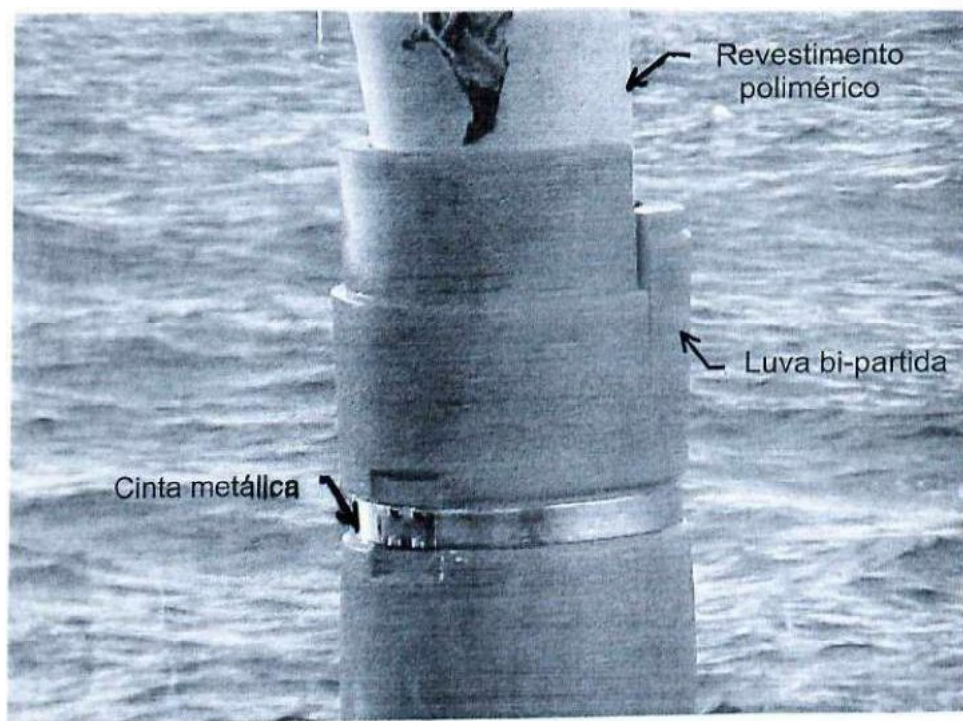


Figura 3.11 – Foto da montagem do revestimento sobre a linha flexível: (a) luvas bi-partidas e (b) conjunto cinta-revestimento

3.6.1 Análise da degradação superficial

Conforme o fabricante, o material da cinta metálica consiste em uma liga Inconel[®] 625 e suas características, segundo a norma ASTM B 443, são apresentadas na Tabela 3.5. A partir de observações macroscópicas do aspecto da superfície com marcas de desgaste e de regiões escurecidas, foi então feita uma caracterização destes eventos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta análise foi feita em segmentos retirados de uma cinta metálica após 44 meses de utilização (ver Figura 3.12-(a) e (b)).

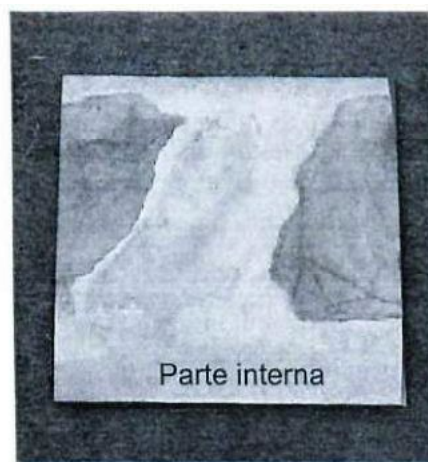
Com o propósito de avaliar a redução da espessura, seções transversais das cintas foram cortadas e embutidas à frio utilizando-se acrílico polimerizável. Assim, as seções foram inseridas internamente a um anel metálico e um outro em PVC conforme o arranjo mostrado na Figura 3.12-(c). Este procedimento foi necessário para garantir o perpendicularismo da face transversal da cinta e o seu eixo longitudinal. As faces de interesse foram preparadas metalograficamente com polimento final com pasta adiamantada de 1 μm e posteriormente perfiladas através de métodos de análise de imagem realizados em um NEOPHOT 21 da Carl Zeiss Jena.

Tabela 3.5 – Características da liga Inconel[®] 625 (ASTM B 443)

Liga	Especificação		Composição química							Dureza Vickers
	ASTM	Similar	Ni	Cr	Fe	Mo	Ti	Cu	Outros	
625	B 443	INCONEL [®] 625	58	21	5	9	0,4	.	Nb=3,5	279 Hv



(a)



(b)

Figura 3.12 – Continuação

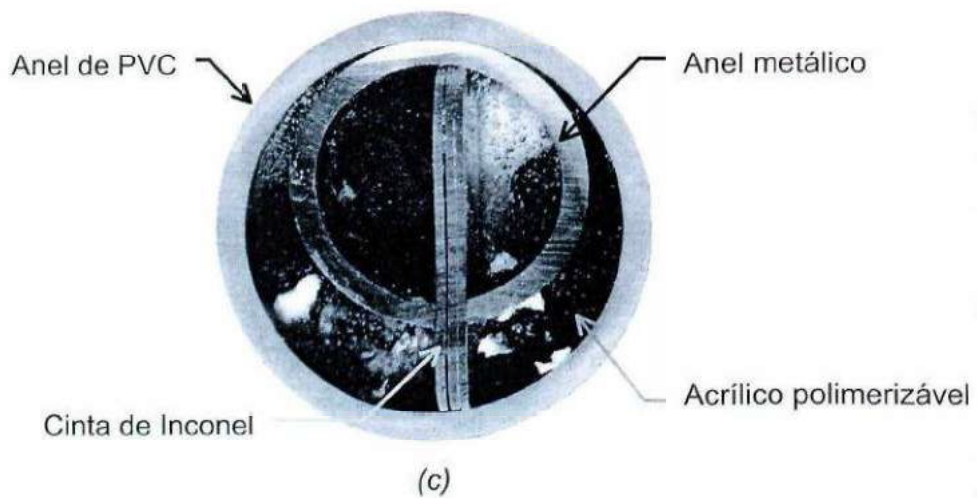


Figura 3.12 – Preparação das amostras da cinta metálica: (a) vista geral da cinta metálica, (b) segmento retirado para as análises e (c) embutimento à frio

3.6.2 Ensaio de desgaste

Como a posição da cinta metálica na montagem é externa ao revestimento polimérico, há uma exposição desta ao ambiente abrasivo. Assim, como ficou claro no item anterior, marcas de desgaste são observadas na superfície externa da cinta. Com o intuito de avaliar, de forma comparativa, o desempenho desse material em relação aos revestimentos poliméricos, foram realizados ensaios de desgaste abrasivo por deslizamento em um outro equipamento (Figura 3.13), que, todavia, reproduzia exatamente a mesma configuração de desgaste do abrasômetro DIN 53.516.

A utilização de um outro equipamento foi necessária já que, em função da notada maior resistência da liga metálica comparada aos polímeros, uma grande diferença na pressão de contato para o ensaio pino-sobre-cilindro, seria evidente.

Esse ensaio, portanto, foi realizado em um equipamento de pino-sobre-disco, em cuja configuração é mantida constante a pressão de contato. Assim, foi utilizado o abrasômetro múltiplo projetado e construído no LTM (FRANCO *et al.*, 1989). Os valores de velocidades do pino e do disco foram mantidos constantes durante todos os ensaios: 25 rpm (no sentido horário) e a velocidade linear média do pino sobre o disco foi de 110 mm/s. O comprimento de amostragem (distância de deslizamento) foi de 3,2 m.

A Figura 3.13 mostra a representação esquemática do equipamento de teste de abrasão por deslizamento utilizado. O funcionamento deste equipamento baseia-se na

utilização de um peso morto aplicado sobre a amostra que, por sua vez, desliza sobre uma lixa abrasiva, apoiada sobre um disco plano, perfazendo sobre este uma trajetória espiral. Desta maneira, o ensaio é realizado sempre na presença de abrasivos novos da lixa.

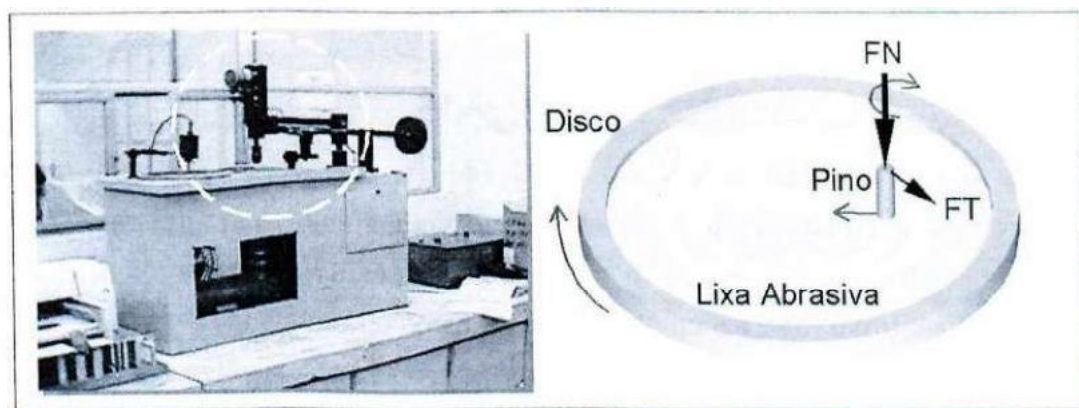


Figura 3.13 – Vista do equipamento abrasômetro pino-sobre-disco desenvolvido por FRANCO et al. (1989) e ilustrado por SILVA (1999)

A taxa de desgaste para este ensaio é calculada conforme a Equação (3.1).

$$W_e = \frac{m \cdot \psi}{A \cdot L_e} \quad (3.1)$$

onde: m – perda de massa [g], ψ - densidade [g/cm^3], A – área da seção transversal da amostra [m^2] e L_e – distância percorrida pela amostra sobre a lixa [m].

A pressão nominal de trabalho aplicada foi a mesma aplicada aos polímeros no abrasômetro DIN 53.516, supondo neste caso, uma força normal de teste de 15 N. Assim, as amostras com dimensões de 6 mm de diâmetro e aproximadamente 0,8 mm de espessura, foram submetidas a uma carga 214 gf (2,2 N).

Como elemento abrasivo foram utilizadas lixas de vidro com granulometria 100 *mesh* e lixa d'água de alumina com 60 *mesh*, sendo esta última a mesma usada nos ensaios dos polímeros. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. A retirada das amostras na forma de discos foi realizada a partir de segmentos da cinta metálicas através de eletroerosão. A seguir, esse disco foi colado em um pino de diâmetro de 6 mm e 20 mm de comprimento. Foram realizados 6 ensaios. A quantificação da perda de massa foi feita em uma balança eletrônica com resolução de 10^{-4} gramas e a taxa de desgaste foi determinada pela razão da perda de massa pela área da seção do pino e pelo comprimento de amostragem. Antes da

pesagem todas as amostras foram devidamente limpas em ultra-som em álcool etílico por 10 min.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Inspeção das linhas flexíveis

As imagens digitalizadas obtidas nas inspeções realizadas com ROVs pela Petrobras evidenciam que a condição de movimentação das linhas flexíveis leva a um nível de deslizamento muito intenso das linhas contra o depósito de detritos do fundo do mar (Figura 4.1-(a) e (b)). Esta movimentação pode conduzir à escavação de verdadeiras trincheiras, levando, inclusive ao encobrimento completo da linha (Figura 4.1-(c) e (d)). As Figuras 4.1-(e) e (f) mostram que, mesmo nesta inspeção com ROV, é possível observar a presença de riscos perpendiculares ao eixo axial das linhas.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1 - Continuação

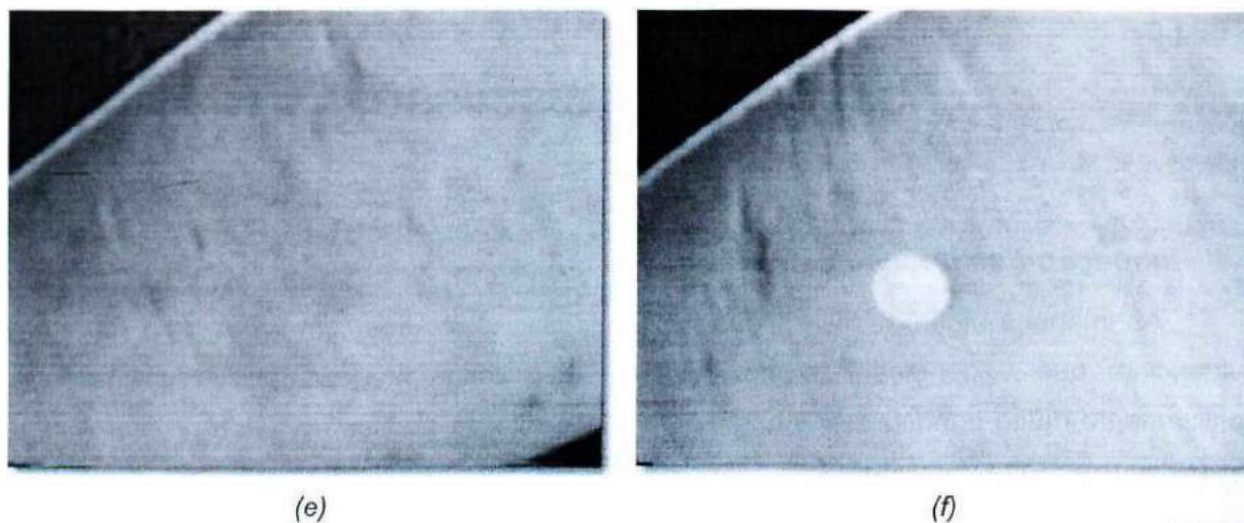


Figura 4.1 – Resultado da inspeção de linhas flexíveis posicionadas a 913 m de profundidade: (a) e (b) verificação da ocorrência de intensa movimentação das linhas, (c) escavação de “trincheiras” no fundo do mar (d) encobrimento total da linha, (e) evidência da ocorrência de riscamento da superfície e (f) detalhe de (e)

4.2 Caracterização do desgaste nas proteções das linhas flexíveis

4.2.1 Análise macroscópica das superfícies desgastadas

Observações macroscópicas do aspecto da superfície desgastada evidenciam a ocorrência de sulcos/riscos profundos nas laterais da linha (Figura 4.2-(a) e (b)) e grande redução de espessura na superfície inferior (geratriz) com a presença de indentações (Figura 4.2-(c) e (d)). A Figura 4.2 mostra ainda que a direção principal dos riscos é, de fato, perpendicular ao eixo longitudinal da linha. Isso sugere, que a principal solitação tribológica seja devido a uma movimentação perpendicular ao eixo longitudinal do duto, ou seja, o movimento responsável pela escavação de “trincheiras” no solo marinho.

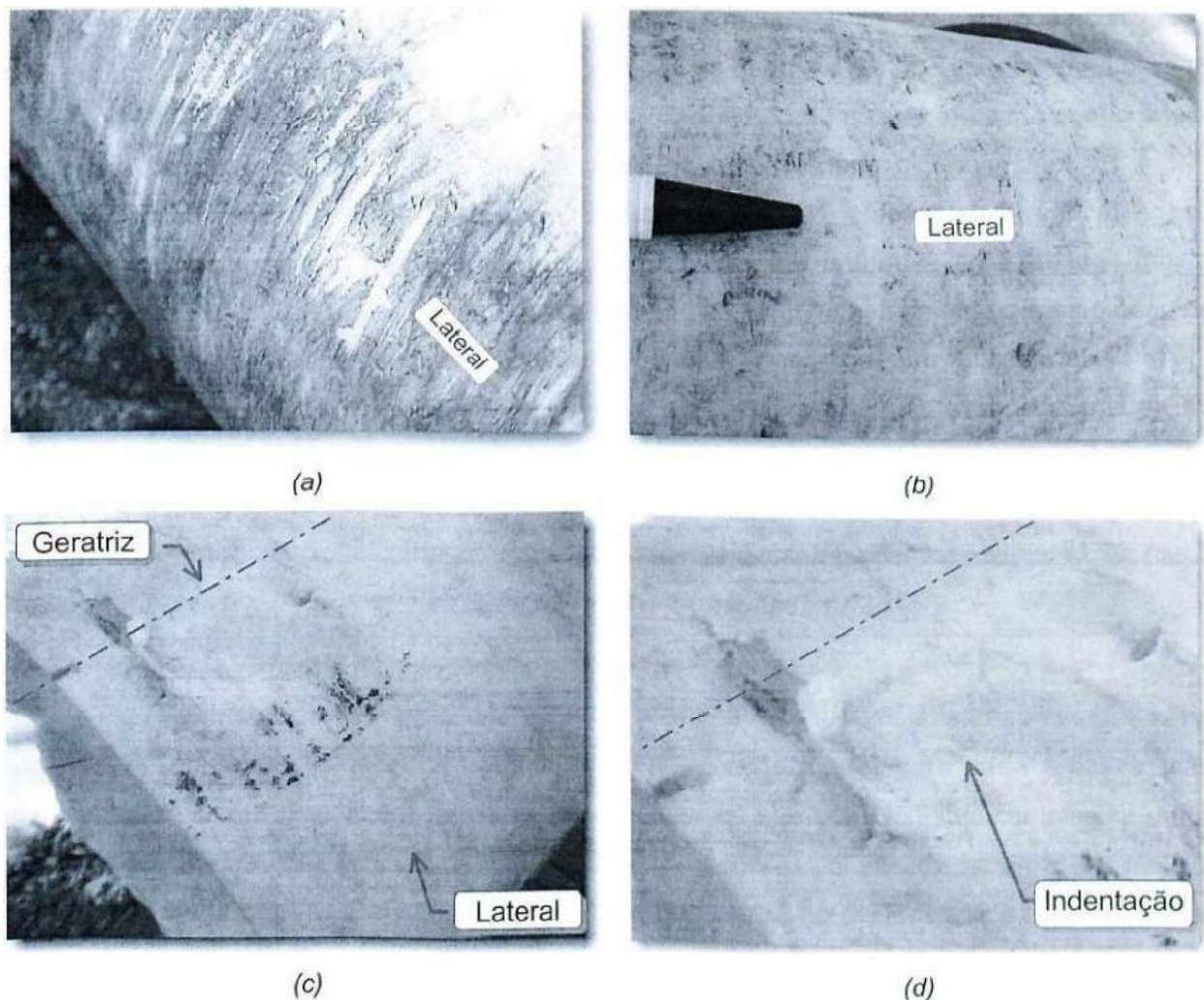


Figura 4.2 – Análise macroscópica dos revestimentos poliméricos desgastados: (a) e (b) presença de riscos nas regiões laterais, (c) presença de pequenas indentações na região inferior (geratriz) e (d) detalhe de (c)

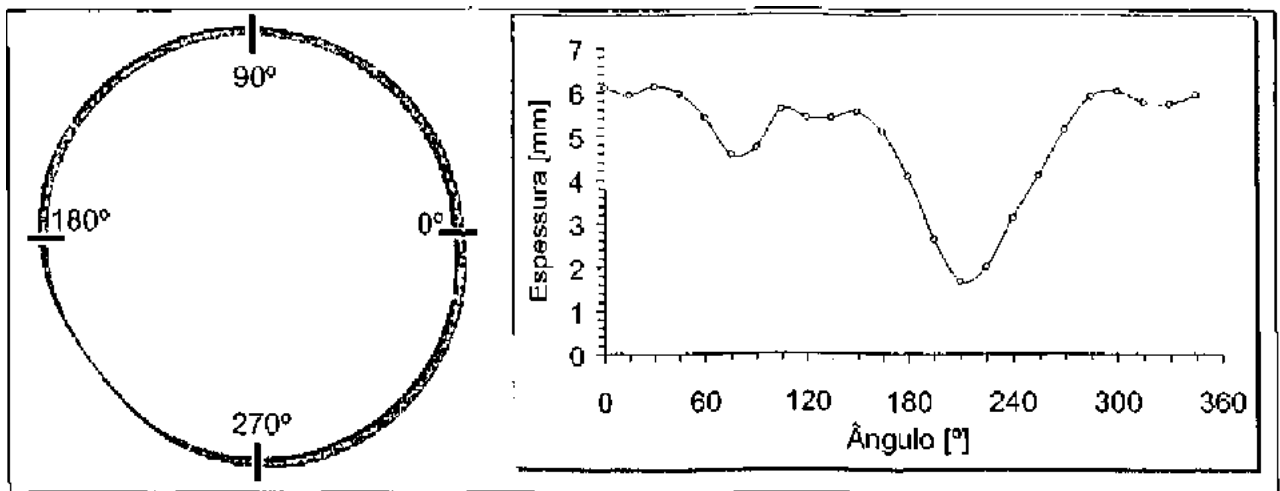
4.2.2 Quantificação do desgaste no revestimento

O resultados das medições da espessura de seções transversais de algumas amostras de linhas flexíveis são apresentadas na Figura 4.3. Observa-se uma considerável variação da espessura ao longo do perímetro: Na região superior, a espessura é da ordem de 6 mm, enquanto na inferior, onde se tem o maior desgaste, esse valor chega a ser inferior a 2 mm. A Figura 4.3-(a) e (b) evidencia dois grandes vales no gráfico de espessura em função do ângulo da seção. É razoável de se supor, que essa região corresponda à parte inferior que toca o solo marinho, ou seja, a geratriz da linha flexível. A Figura 4.3-(c), por sua vez, evidencia a ocorrência de três vales. A 135° tem-se a maior redução de espessura: De 7 para 1,58 mm isso porque, evidentemente, a linha trabalhou mais tempo com a geratriz nesta posição. Os outros

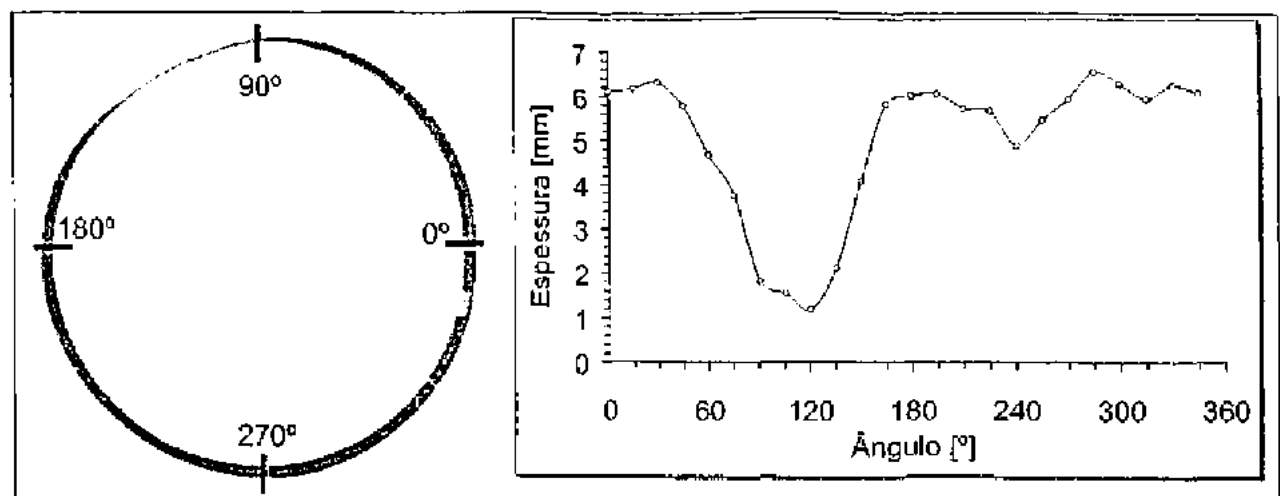
dois vales ocorrem a 225° e 300° , com espessuras de 3,60 e 3,90 mm, respectivamente. Como entre o primeiro e o segundo vale tem-se espessuras próximas a 6 mm, acredita-se que a linha tenha girado em torno do seu próprio eixo durante a operação.

Evidentemente, o aparecimento de mais de uma geratriz minimiza os problemas de desgaste nos revestimentos. No entanto, como este evento está normalmente associado a algum tipo de falha estrutural da linha flexível, este evento não representa, portanto, uma solução para o problema de desgaste da camada polimérica.

Vale ressaltar que, nos casos mais severos, todo o revestimento é destruído na região da geratriz. Assim, a estrutura metálica de sustentação mecânica da linha fica exposta tanto aos agentes abrasivos quanto ao processo corrosão (ver Figura 1.4). Nesta figura, nota-se, que além do grande risco de falha do sistema, a inspeção é dificultada pela ocorrência localizada desta perda total do revestimento polimérico.



(a)



(b)

Figura 4.3 - Continuação

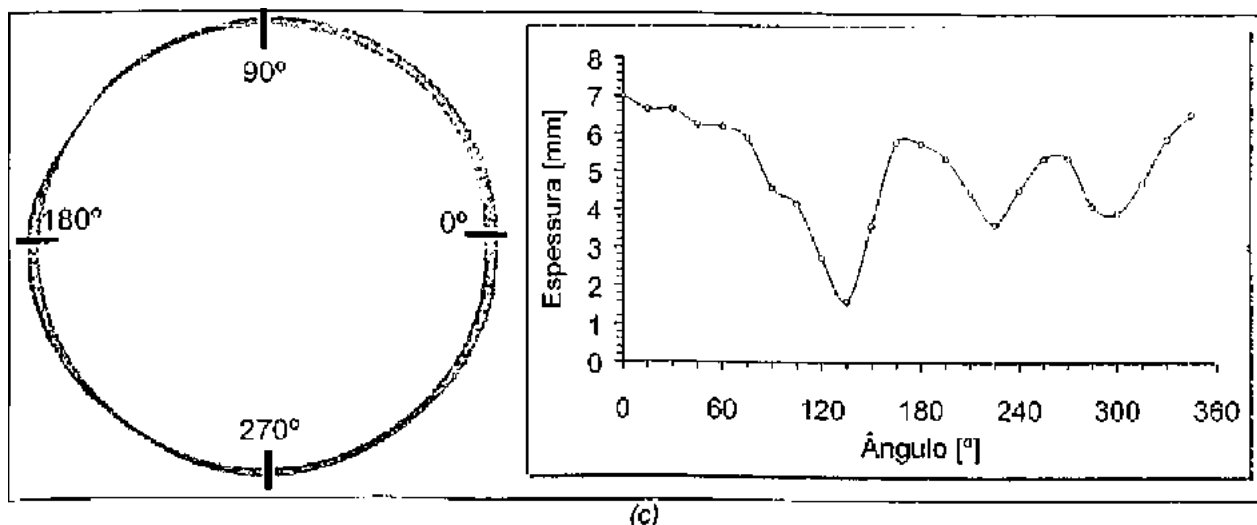


Figura 4.3 – Imagem digitalizada da seção transversal do segmento de poliamida 11 e sua respectiva medição: (a) amostra X1B, amostra X2B e (c) amostra X3B

Os resultados da avaliação dos eventos de topografia superficial são apresentados na Figura 4.4 (amostras localizadas na região lateral). Nesta figura, para cada amostra, são apresentadas a foto digitalizada e respectiva medição do seu perfil longitudinal. Nestes perfis são notados riscos com profundidades que podem chegar a valores da ordem de 1 mm de profundidade e largura de 8 mm. Em grande parte dos casos, há evidências de que os eventos de desgaste sejam gerados pela ação continuada de uma mesma protuberância abrasiva.

Na parte inferior (Figura 4.5), quando não há perda total do revestimento, nota-se uma seção de espessura bem mais delgada e com perfil mais regular que na região lateral. Não há evidência de eventos mensuráveis em escala macroscópica. Assim, apenas os valores de espessura são acessíveis. Para a amostra indicada na (Figura 4.5), a espessura mede cerca de 1,6 mm. Um melhor entendimento desta região é apresentado na análise da superfície de desgaste através Microscopia Eletrônica de Varredura, apresentada na seção seguinte.

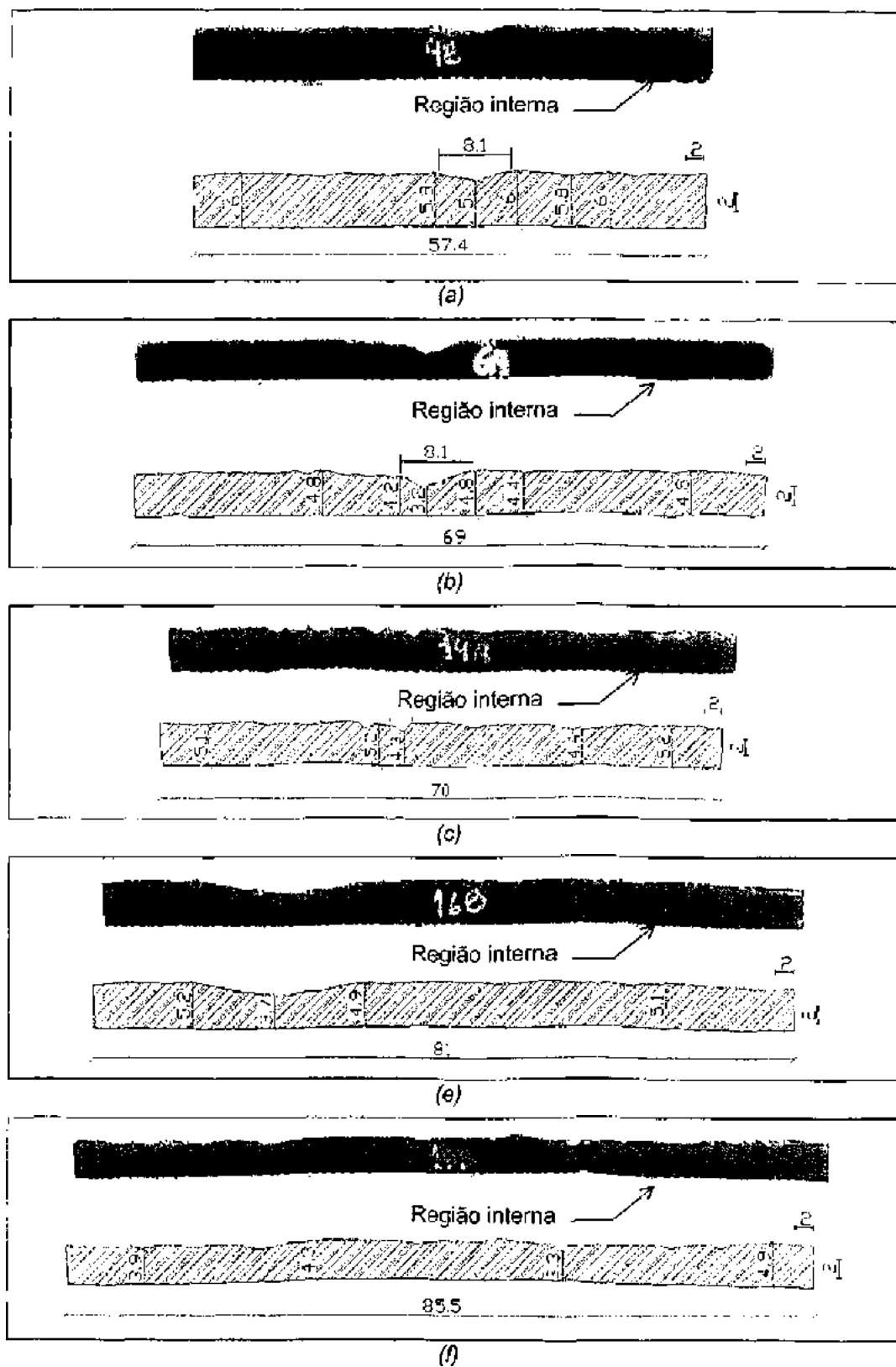


Figura 4.4 – Perfis paralelos ao eixo longitudinal da linha correspondentes à região lateral da linha flexível

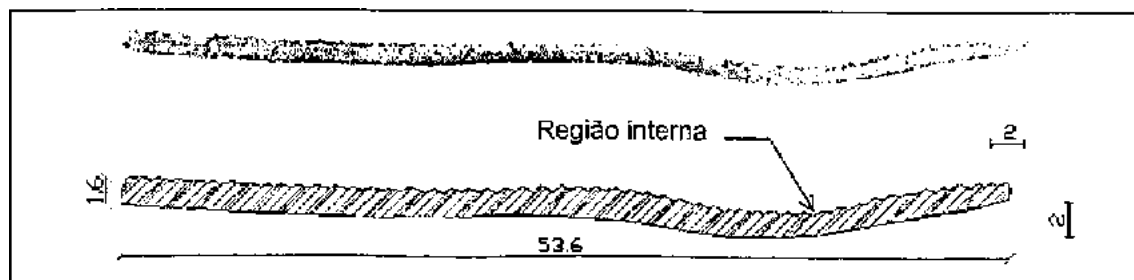


Figura 4.5 – Perfil paralelo ao eixo longitudinal da linha correspondente à região inferior da linha flexível (coincidente com a geratriz)

4.2.3 Análise microscópica das superfícies desgastadas

As imagens do aspecto topográfico típico da superfície desgastada obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura são apresentadas a partir da Figura 4.6 até a Figura 4.9. Fica evidente nestas figuras a presença de riscos e indentações profundas nas superfícies laterais, (Figura 4.6 e Figura 4.7). Nota-se, ainda, que partículas abrasivas encontram-se incrustadas na superfície do revestimento polimérico (Figura 4.6).

A superfície inferior da linha, região com maior redução da espessura, apresenta-se mais lisa em relação às laterais (Figura 4.8-(b)). Neste caso, nota-se a presença de pequenos riscos na direção longitudinal indicando que também há movimentação da linha neste sentido. Tanto nas laterais quanto na região inferior, a presença de trincas evidencia a ocorrência de fadiga do material do revestimento. A Figura 4.9 apresenta alguns fenômenos que levam à formação de microfragmentos de desgaste em regiões solicitadas por uma combinação de indentações, deslizamento e deformação cíclica.

Considerando o fato de que a região inferior é a mais solicitada, é razoável supor, que os elementos geradores dos riscos nas regiões laterais, provavelmente rochas, ocorram também na parte inferior. Acredita-se, que após a formação desses riscos, haja uma ação abrasiva menos agressiva, porém contínua, dos fragmentos menores, bem como dos grãos de areia. Portanto, este aspecto geral pode estar associado à evolução do tribossistema. Assim, o desgaste provavelmente inicia-se com forte riscamento da superfície e, pela própria cinética do fenômeno, os elementos abrasivos acabam fragmentando-se, levando a ocorrência de risco menores e de indentações múltiplas na parte inferior da linha.

Em ensaios realizados em polímeros de cabos submarinos, LARSEN-BASSE e TADJVAR (1988), verificaram que a taxa de desgaste gerada por abrasivos, mesmo que fraturados devido a ação dos cabos, é muito superior ao desgaste gerado por abrasivos constituídos à base de areia. No presente caso, acredita-se que a fragmentação dos elementos

abrasivos seja um gerador de novas arestas cortantes e, não obstante à redução do tamanho, continuam promovendo um desgaste significativo.

Grande parte destas linhas estão instaladas em regiões cuja estrutura é composta por rochas carbonáceas. Estas rochas são resultantes da acumulação de restos mortais de organismos vivos ou, de detritos da sua atividade, com a ocorrência da preservação de partes orgânicas (I.G.M., 2001). O aspecto topográfico destas formações rochosas é um item bastante importante na determinação da agressividade dos eventos de desgaste em função da movimentação das linhas contra sua superfície. A Figura 4.10 apresenta o aspecto topográfico típico de um revestimento polimérico externo de linhas flexíveis, que trabalhou em uma região com solo fundamentalmente do tipo carbonáceo. Neste caso, há a ocorrência de eventos típicos de adesão, inclusive apresentando perfil de desgaste semelhante aos descritos por SCHALLAMACH (1971). Estes eventos são, muito provavelmente, gerados por formações rochosas de superfície lisa ou, ainda, por protuberâncias de geometria suave das rochas. Assim, os eventos típicos de desgaste observados, vão desde riscamento a adesão. Todavia, principalmente nas linhas que operam em solos com partículas parcialmente livres, os eventos de riscamento parecem ser determinantes na falha do componente (Figura 4.6 a Figura 4.9).

Assim, procurou-se reproduzir o riscamento em escala laboratorial. Para tal, foram realizados ensaios de desgaste abrasivo em diferentes materiais poliméricos com o propósito de simular a degradação em função da ação agressiva do ambiente abrasivo encontrado do fundo do mar. Os resultados são apresentados nas sessões seguintes.

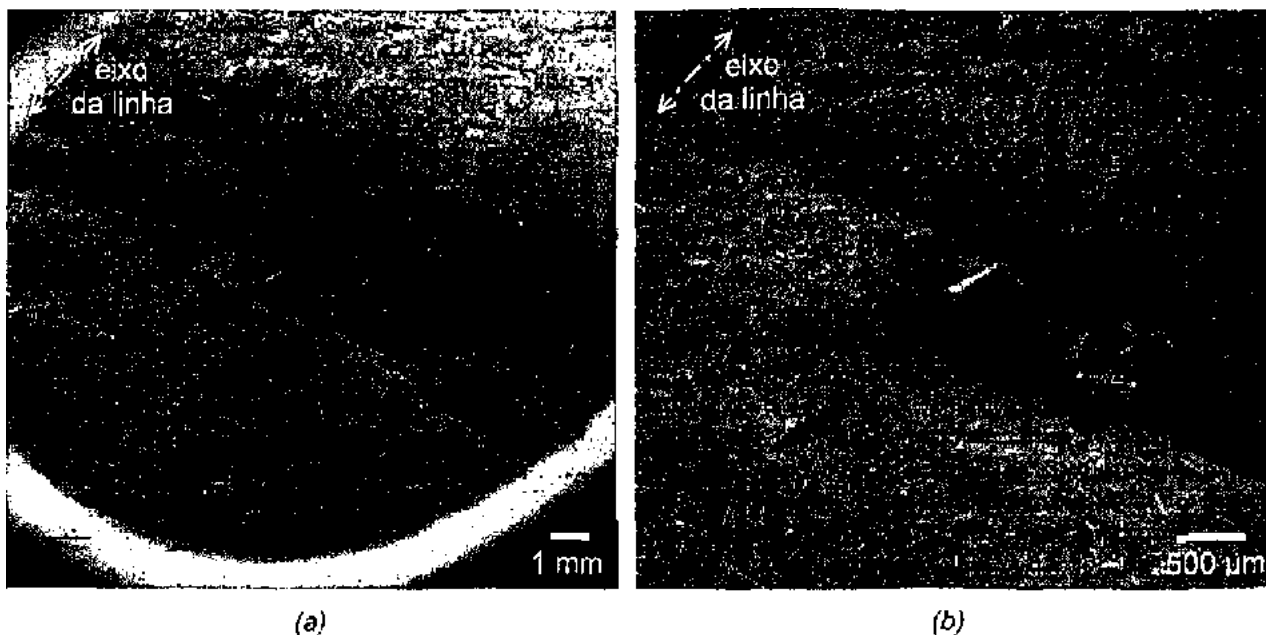


Figura 4.6 – Superfície de desgaste da **região lateral** da capa externa de PA 11: (a) vista geral e (b) detalhe da partícula abrasiva incrustada e a presença de trincas

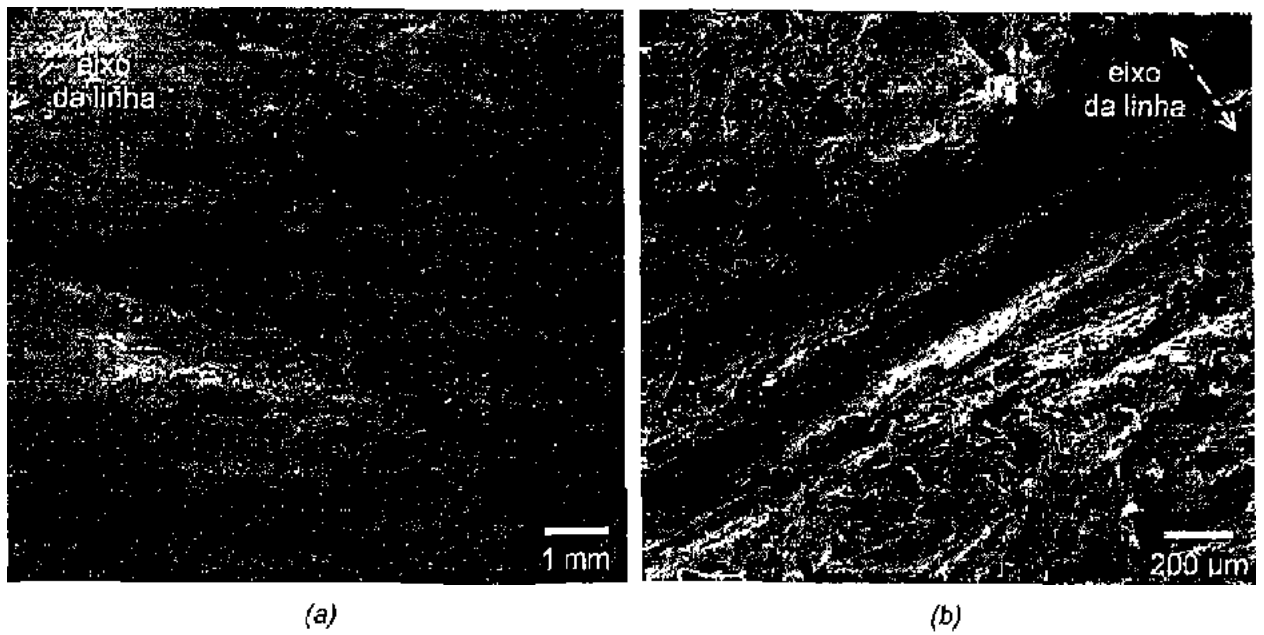


Figura 4.7 – Superfície de desgaste da **região lateral**: (a) vista geral e (b) detalhe

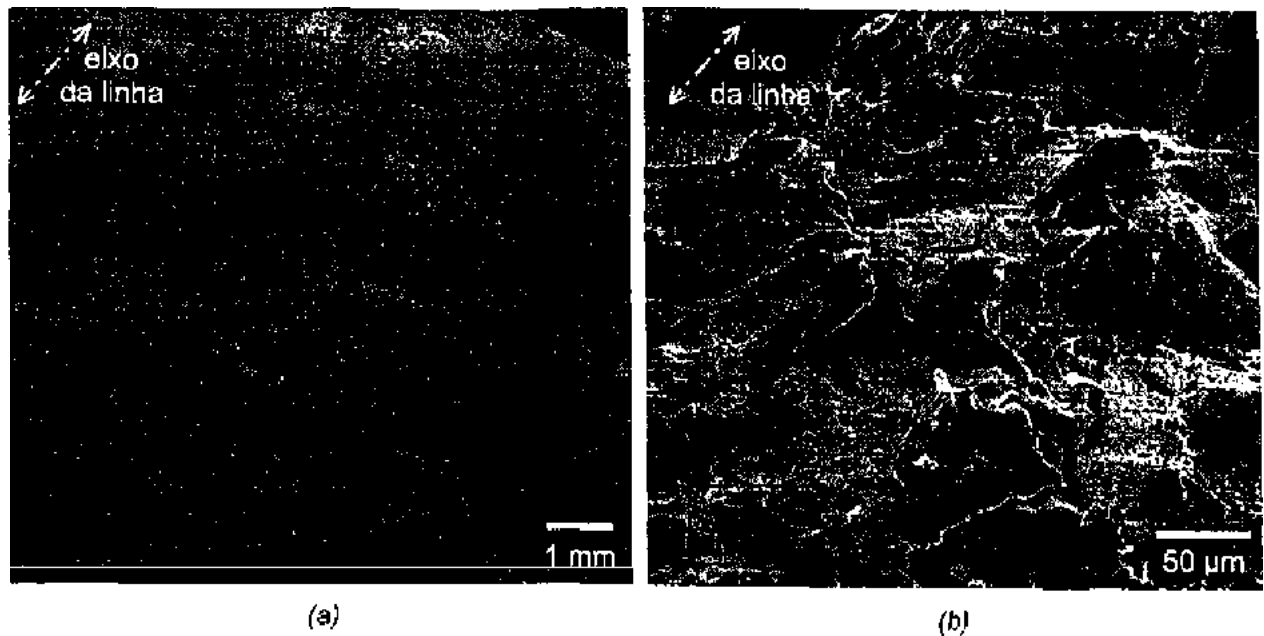


Figura 4.8 – **Superfície inferior** do revestimento desgastado: (a) sulcos com menores dimensões e (b) ampliações para verificação dos microeventos de desgaste

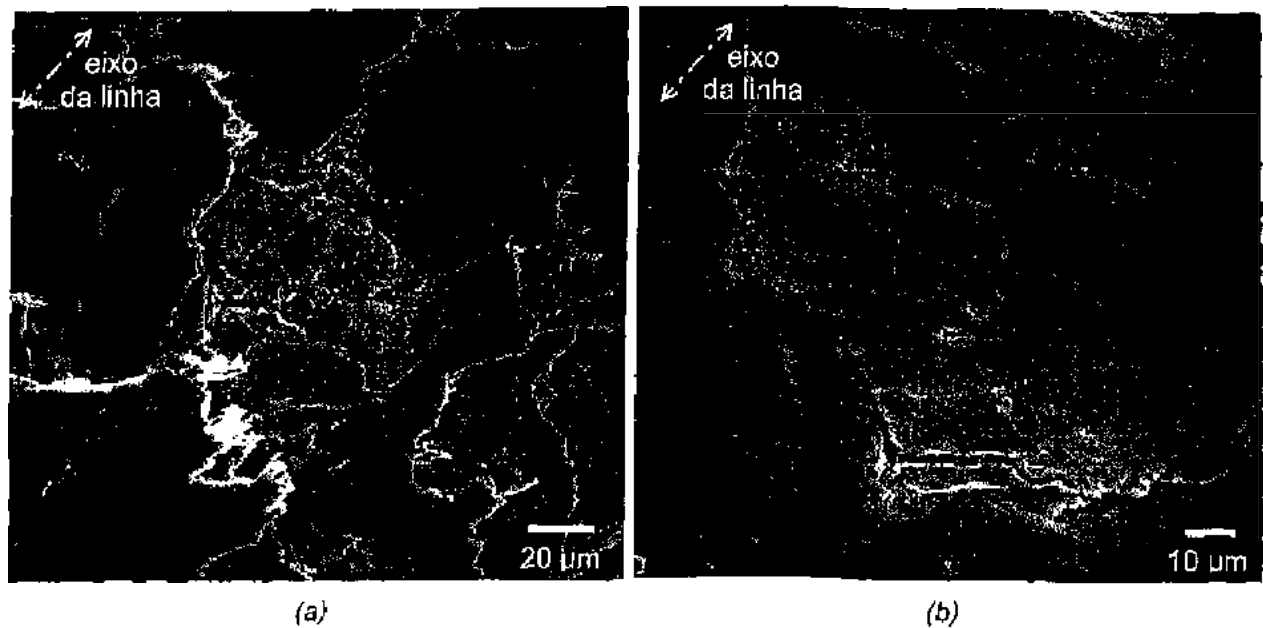


Figura 4.9 – Superfície inferior do revestimento: (a) detalhes próximo ao risco da figura anterior e (b) formação de fragmentos de desgaste

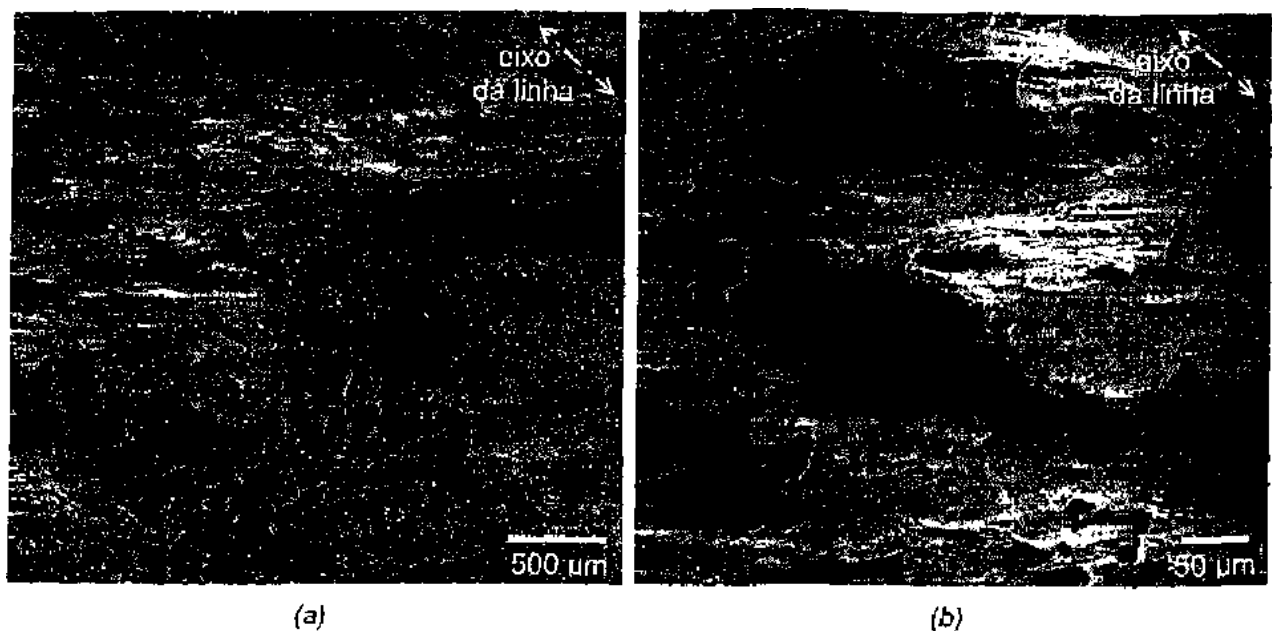


Figura 4.10 – Amostra de PA 11 apresentando eventos típicos de desgaste por deslizamento em revestimento de linha flexível após operação em leito marinho eminentemente carbonáceo

4.3 Materiais

4.3.1 Caracterização estrutural dos materiais

A seguir são apresentados os resultados de caracterização de alguns materiais usados nos ensaios. As amostras usadas foram: PU-01, PU-03, BO-04, BO-06, PE-01 e PE-02. A apresentação dos resultados foi realizada de forma compacta visando, sobretudo, a melhor compreensão dos resultados através da comparação entre os diversos materiais analisados.

4.3.1.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 4.11 mostra o comportamento térmico das amostras avaliadas neste ensaio. O procedimento adotado de aquecer, resfriar e aquecer novamente as amostras visa eliminar seu histórico térmico em função do processo de fabricação, e impor uma taxa de cristalização comum para todas as amostras, permitindo assim uma comparação mais fiel entre elas.

Na Figura 4.11-(a) observa-se que a amostra de PU-01 apresenta uma mudança de inclinação da linha base, por volta de $-54,7^{\circ}\text{C}$. Estas mudanças, ocorrendo com absorção de calor (processo endotérmico) estão associadas a temperatura de transição vítrea do polímero (T_v). Esta temperatura marca a mudança de um comportamento frágil (abaixo de T_v) para um comportamento dúctil (acima de T_v). Assim a amostra de PU-01 apresenta T_v de $-54,7^{\circ}\text{C}$. Não foi observada nenhuma outra transição térmica na faixa de temperatura analisada.

Semelhante à amostra de PU-01, a amostra de PU-03 apresenta somente a temperatura de transição vítrea no intervalo de temperatura analisado (Figura 4.11-(b)). O valor de T_v é de $-57,3^{\circ}\text{C}$, medido no ponto de *onset*.

A amostra de BO-04 apresenta temperatura de transição vítrea igual a $-57,7^{\circ}\text{C}$, medida no ponto de *onset* (Figura 4.11-(c)). Observa-se ainda a ocorrência de um processo endotérmico, cuja temperatura de pico deste processo é de 149°C . Presume-se, que este processo pode estar associado à fusão de algum componente da borracha. Nenhuma outra transição térmica característica foi observada no intervalo de temperatura analisado.

A temperatura de transição vítrea da BO-06 é igual a $-16,1^{\circ}\text{C}$ conforme mostra a Figura 4.11-(d). Ainda de acordo com esta figura, a amostra BO-06 não apresenta outra transição térmica característica no intervalo de temperatura analisado.

A Figura 4.11-(e) mostra duas curvas de fluxo de calor em função da temperatura para a amostra de PE-01. A primeira delas, situada na parte superior da figura, representa o resfriamento da amostra a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A outra curva, situada na parte inferior do gráfico, representa o segundo aquecimento, realizado também a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Durante o resfriamento, a amostra de PE-01 Figura 4.11-(e) exibe um pico exotérmico a 109,8°C, devido à cristalização do material. A entalpia envolvida na cristalização do material polimérico é de 57,88 J/g. A cristalização originada no resfriamento é destruída no segundo aquecimento. O pico relacionado com a fusão do polímero ocorre a 132,2°C e a entalpia associada a fusão do material é de -56,19 J/g. O valor negativo de entalpia indica que o processo absorve calor (processo endotérmico).

O procedimento de análise da curva de DSC para a amostra de PE-02 é semelhante ao adotado para a amostra de PE-01 (Figura 4.11-(f)). No resfriamento (parte superior da figura), a amostra de PE-02 apresenta cristalização por volta de 107,2°C e a entalpia de cristalização é da ordem de 151 J/g. No segundo resfriamento (porção inferior da figura) a amostra apresenta um vale endotérmico a 142°C e a entalpia de fusão é de -152 J/g. Pode-se observar que as entalpias de cristalização e fusão da amostra de PE-02 são aproximadamente 2,5 vezes maiores que as determinadas na amostra de PE-01. Isto mostra que a amostra de PE-02 é mais cristalina que a amostra de PE-01.

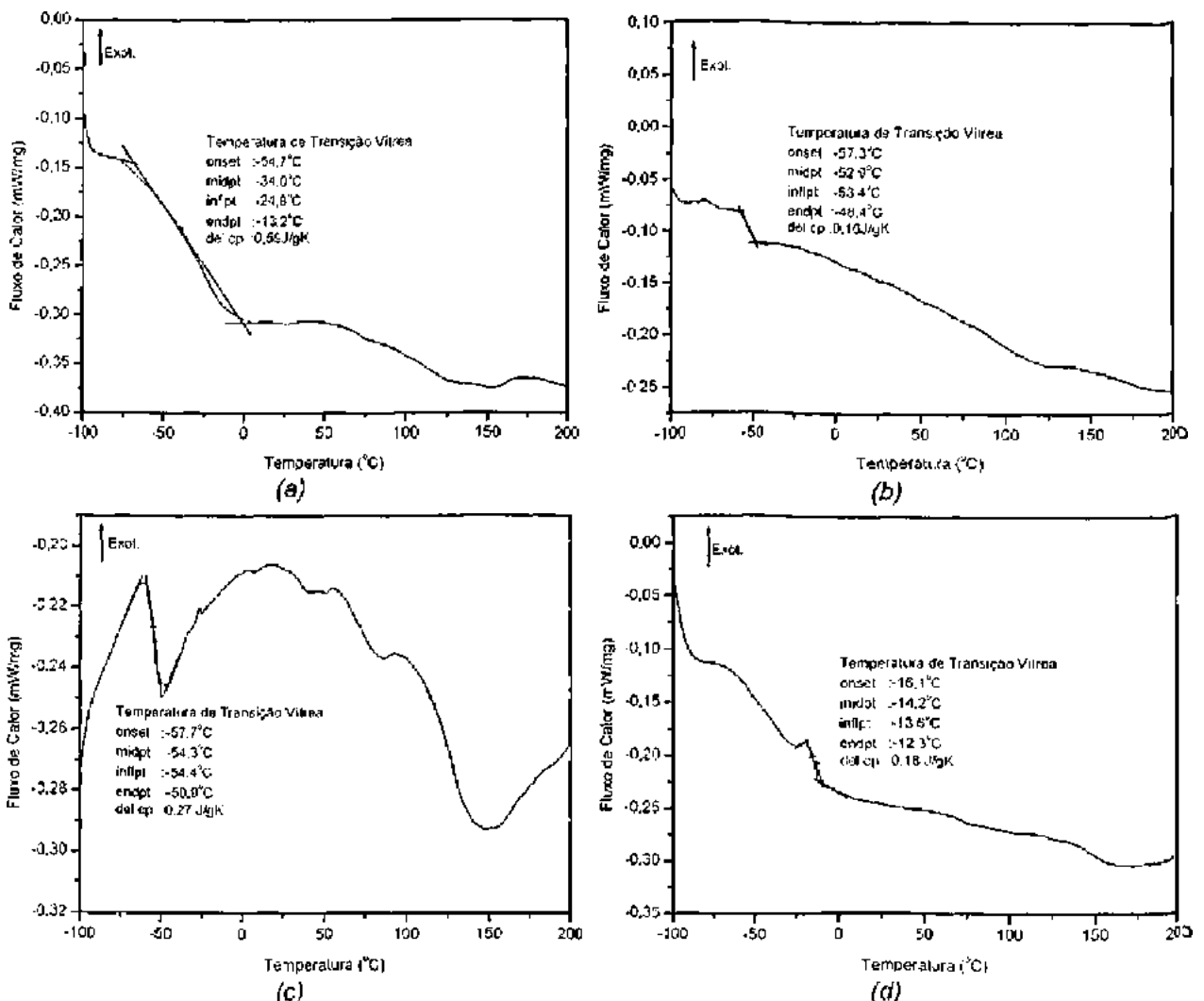


Figura 4.11 - Continuação

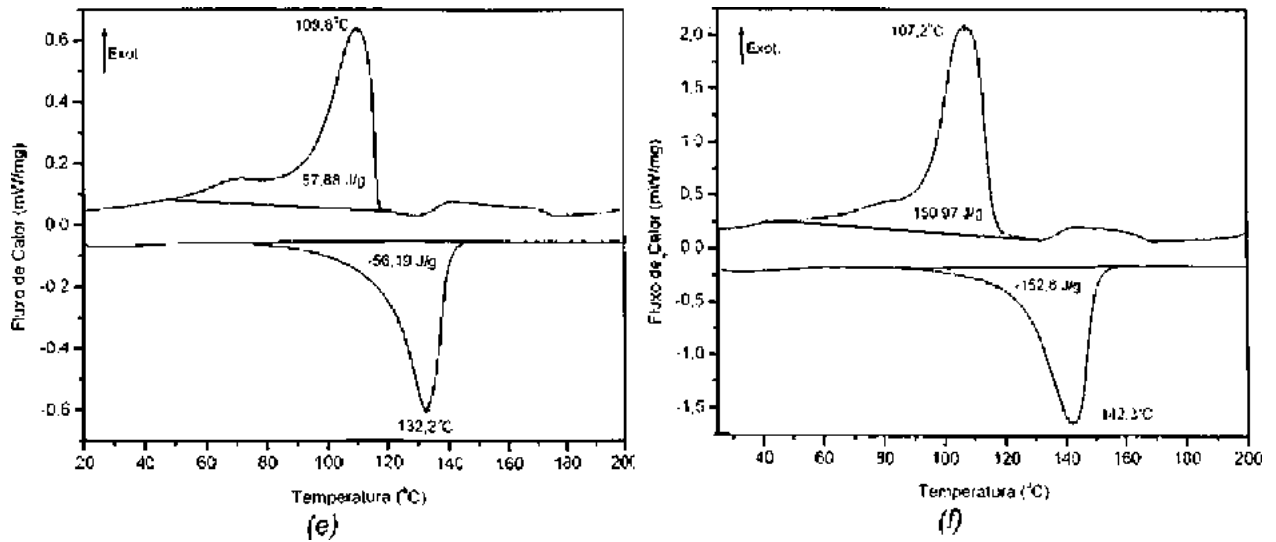


Figura 4.11 – Comportamento térmico avaliado por DSC: (a) PU-01, (b) PU-03, (c) BO-04, (d) BO-06, (e) PE-01 e (f) PE-02

4.3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho das amostras são apresentados na mostrado na Figura 4.12. A análise foi realizada com o líquido obtido da pirólise da amostra.

As bandas de absorção foram enumeradas da esquerda para a direita e a identificação dos possíveis grupamentos químicos responsáveis por estas absorções em função do número de onda é apresentada sob a forma de tabelas.

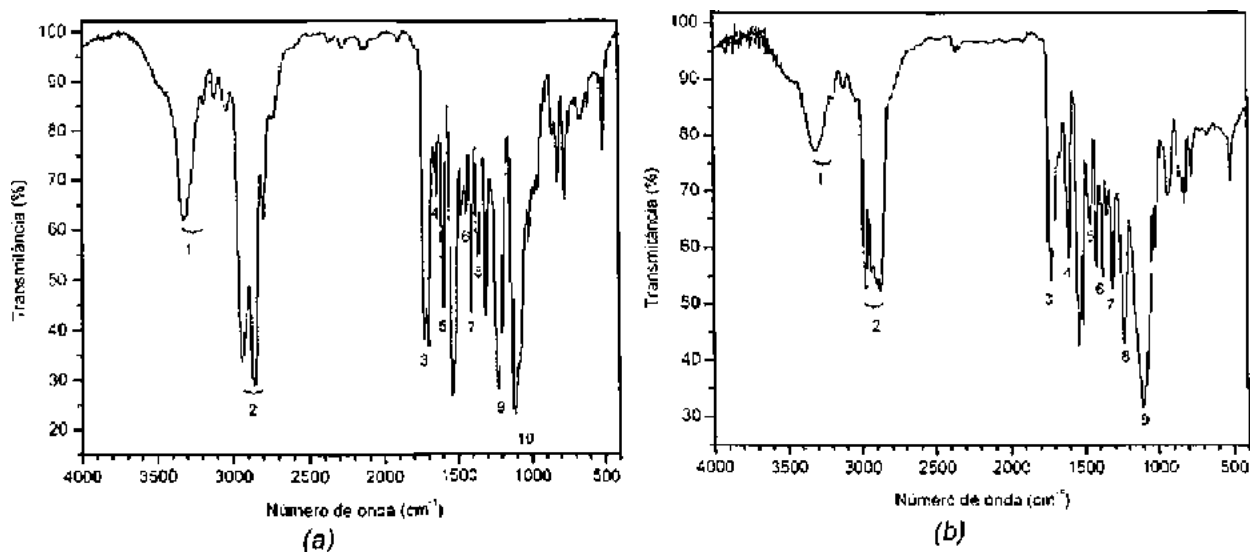


Figura 4.12 - Continuação

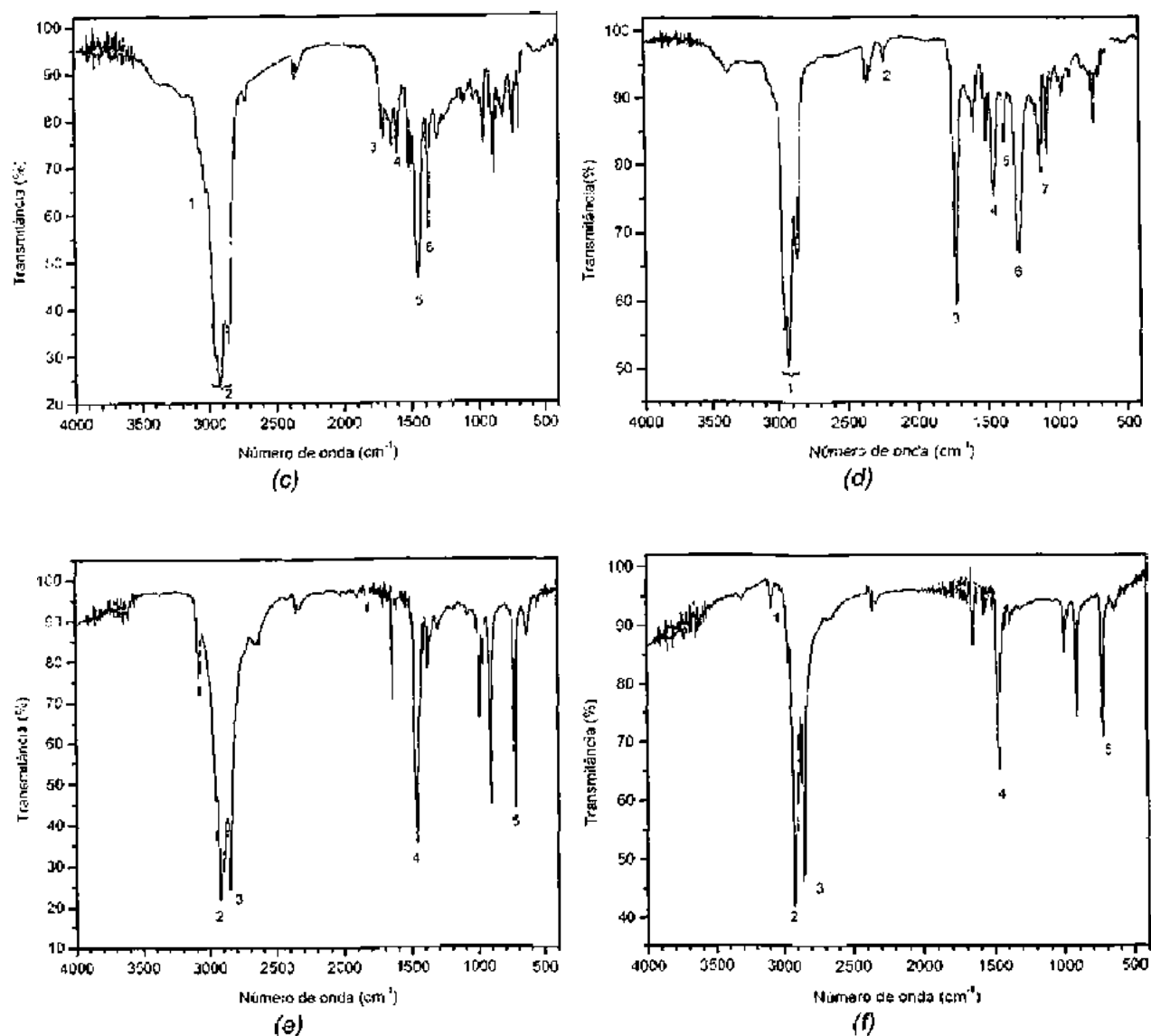


Figura 4.12 – Espectro de Infravermelho: (a) PU-01, (b) PU-03, (c) BO-04, (d) BO-06, (e) PE-01 e (f) PE-02

Para a amostra de PU-01 os resultados da Figura 4.12-(a) são apresentados na Tabela 4.1. Observam-se bandas de absorção de C-H alifáticos (metila e metileno) entre 2980 – 2870 cm^{-1} . Grupos carbonila de éter absorvem entre 1750 – 1715 cm^{-1} . Esta absorção, em conjunto com as absorções a 1223 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} , caracteriza grupamentos éter. Grupamentos aminas absorvem a 3300 cm^{-1} e a 1597 cm^{-1} . Grupos amida (N-C=O) absorvem a 1647 cm^{-1} . A presença destes grupamentos indica que o polímero analisado é um poliuretano (PU) da classe dos poliéteres alifáticos.

Tabela 4.1 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de PU-01 em função das bandas de absorção

N.º do pico	N.º de onda [cm^{-1}]	Grupamento característico
1	3317	Deformação axial de N-H
2	2941-2745	Deformação axial de C-H alifáticos <ul style="list-style-type: none"> - 2941 – assimétrica de CH_2 - 2921 – assimétrica de CH_3 - 2857 – simétrica de CH_2 - 2796 – simétrica de CH_3
3	1731	Deformação axial de $-\text{C}=\text{O}$ de éter
4	1647	Deformação axial de $-\text{C}=\text{O}$ de amida
5	1597	Deformação angular de N-H
6	1480	Deformação angular simétrica no plano de CH_2
7	1413	Deformação angular no plano de C-O-H
8	1310	Deformação angular simétrica no plano de CH_3
9	1223	Deformação axial de C-C(=O)-O de éter
10	1110	Deformação axial assimétrica de O-C-C de éter

A Figura 4.12-(b) mostra o espectro no infravermelho da amostra de PU-03 e a Tabela 4.2 a identificação dos possíveis grupamentos químicos responsáveis pelas bandas de absorção.

Observam-se bandas de absorção de C-H alifáticos (metila e metileno) entre 2980 - 2870 cm^{-1} . Grupos carbonila de éter absorvem entre 1750 - 1715 cm^{-1} . Esta absorção, em conjunto com as absorções a 1224 cm^{-1} e 1107 cm^{-1} , caracteriza os grupamentos éter. Grupamentos aminas absorvem a 3300 cm^{-1} e a 1597 cm^{-1} . Portanto, igualmente à amostra de PU-01, a presença destes grupos indica que o polímero analisado (PU-03) é um poliuretano do grupo dos poliéteres alifáticos.

Tabela 4.2 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de PU-03 em função de suas bandas de absorção

N.º do pico	N.º de onda [cm^{-1}]	Grupamento característico
1	3312	Deformação axial de N-H
2	2971-2871	Deformação axial de C-H alifáticos - 2971 – assimétrica de CH_2 - 2921 – assimétrica de CH_3 - 2894 – simétrica de CH_2 - 2871 – simétrica de CH_3
3	1728	Deformação axial de -C=O de éter
4	1598	Deformação angular de N-H
5	1453	Deformação angular simétrica no plano de CH_2
6	1413	Deformação angular no plano de C-O-H
7	1373	Deformação angular simétrica no plano de CH_3
8	1224	Deformação axial de C-C(=O)-O de éter
9	1107	Deformação axial assimétrica de O-C-C de éter

O espectro de infravermelho para amostra de BO-04 é mostrado na Figura 4.12-(c) e os seus grupamentos típicos resumidos na Tabela 4.3.

A amostra de BO-04 apresenta, em sua estrutura química, grupos CH_2 e CH_3 , além de C=C. Possivelmente, a amostra analisada é um poliisopreno, podendo ser sintético (IR) ou natural (NR). Grupos carbonila podem ter sido gerados durante a pirólise da amostra.

Tabela 4.3 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de BO-04 em função de suas bandas de absorção

N.º do pico	N.º de onda [cm^{-1}]	Grupamento característico
1	3021	Deformação axial de C-H Dupla ligação
2	2970-2853	Deformação axial de C-H alifáticos - 2970 – assimétrica de CH_2 - 2923 – assimétrica de CH_3 - 2870 – simétrica de CH_2 - 2853 – simétrica de CH_3
3	1708	Deformação axial de $-\text{C}=\text{O}$
4	1603	Deformação axial de $-\text{C}=\text{C}$
5	1452	Deformação angular simétrica no plano de CH_2
6	1373	Deformação angular simétrica no plano de CH_3

O espectro no infravermelho da amostra de BO-06 pode ser visto Figura 4.12-(d). A partir destes resultados sumarizados na Tabela 4.4, pode-se dizer que a presença do grupamento nitrila ($-\text{C}\equiv\text{N}$) indica que o material analisado pode ter sido moldado em borracha nitrilica ou NBR. A característica marcante desta borracha seria sua alta resistência química. O teor do grupamento nitrila altera a polaridade do material, bem como sua resistência a solventes polares ou apolares. Grupamentos carbonila podem ser resultado da pirólise do material.

Tabela 4.4 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de BO-06 em função de suas bandas de absorção

N.º do pico	N.º de onda [cm^{-1}]	Grupamento característico
1	2956-2859	Deformação axial de C-H alifáticos - 2956 – assimétrica de CH_2 - 2928 – assimétrica de CH_3 - 2872 – simétrica de CH_2 - 2859 – simétrica de CH_3
2	2236	Deformação axial de nitrilas ($-\text{C}\equiv\text{N}$)
3	1725	Deformação axial de $-\text{C}=\text{O}$
4	1459	Deformação angular simétrica no plano CH_2
5	1379	Deformação angular simétrica no plano de CH_3
6	1274	Deformação axial simétrica de $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ de éster
7	1124	Deformação axial as de $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ de éster

O espectro no infravermelho da amostra de PE-01 pode ser visto na Figura 4.12-(e). A Tabela 4.5 apresenta os possíveis grupamentos químicos responsáveis pelas bandas de absorção observadas.

Tabela 4.5 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de PE-01 em função de suas bandas de absorção

<i>N.º do pico</i>	<i>N.º de onda [cm⁻¹]</i>	<i>Grupamento característico</i>
1	3076	Deformação axial de C-H (dupla ligação)
2	2915	Deformação axial assimétrica de CH ₂
3	2847	Deformação axial simétrica de CH ₂
4	1462	Deformação angular simétrica no plano de CH ₂
5	720	Deformação angular de CH ₂ em seqüências maiores que 4 grupos

A interpretação do espectro indica que o material polimérico analisado é um polietileno. A banda de absorção observada a 720 cm⁻¹ é característica do grupo CH₂, porém em seqüências maiores que 4 grupos, sendo claramente observadas em espectros no infravermelho de polietilenos.

A análise conjunta dos resultados de DSC e FTIR indica que o polímero estudado é um polietileno. Polietilenos de alta densidade (PEAD) normalmente apresentam temperatura de fusão por volta de 130 – 135°C. Entretanto, a entalpia associada à fusão é bem maior que os valores encontrados por DSC.

A Figura 4.12-(f) mostra o espectro no infravermelho da amostra de PE-02. A Tabela 4.6 apresenta os possíveis grupamentos químicos responsáveis pela bandas de absorção apresentadas nesta figura. A interpretação do espectro indica que o material polimérico analisado é um polietileno de alta densidade.

Tabela 4.6 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes na amostra de PE-02 em função do número de onda

<i>N.º do pico</i>	<i>N.º de onda [cm⁻¹]</i>	<i>Grupamento característico</i>
1	3076	Deformação axial de C-H (dupla ligação)
2	2915	Deformação axial assimétrica de CH ₂
3	2847	Deformação axial simétrica de CH ₂
4	1462	Deformação angular simétrica no plano de CH ₂
5	718	Deformação angular de CH ₂ em seqüências maiores que 4 grupos

4.3.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de massa residual (%) em função da variação de temperatura, obtidas empregando-se análise termogravimétrica (TGA), são apresentadas na Figura 4.13. Os pontos-chave destas curvas enumerados de 1 a 4 estão sumarizados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Resultados de massa residual em função da temperatura (TGA)

Material	Variável	Ponto			
		1	2	3	4
PU-01	T [°C]	270	480	625	850
	MR _{TGA} [%]	98,0	11,0	7,0	1,8
PU-03	T [°C]	243	425	600	850
	MR _{TGA} [%]	98,0	10,0	5,0	4,9
BO-04	T [°C]	100	490	580	600
	MR _{TGA} [%]	98,0	27,0	26,0	19,6
BO-06	T [°C]	170	520	585	615
	MR _{TGA} [%]	98,0	33,5	32,0	2,6
PE-01	T [°C]	390	515	600	2
	MR _{TGA} [%]	98,0	2,9	2,3	0,5
PE-02	T [°C]	350	530	850	850
	MR _{TGA} [%]	98,0	0,4	0,4	0,4

onde: MR_{TGA} – Massa residual percentual [%] e T – temperatura [°C]

A amostra de PU-01 (Figura 4.13-(a)) não apresenta qualquer perda de massa até por volta de 270°C. A partir desta temperatura ocorre uma diminuição acentuada em sua massa até por volta de 480°C. Entre 480°C e 850°C a redução na massa da amostra continua, porém de forma menos acentuada. Assim, no intervalo de temperatura analisado (entre 270°C e 850°C) a amostra de PU-01 perde 98,3% de sua massa inicial devido a degradação/decomposição da fração orgânica (polímero). O teor de resíduo, composto principalmente por cargas e reforços inorgânicos, representa 1,8% em massa. Portanto, a amostra de PU-01 é constituída por 98,3% de material orgânico (polímero) e 1,8% de resíduo (cargas inorgânicas).

A amostra de PU-03 (Figura 4.13-(b)) não exibe perda de massa até 243°C. A partir deste ponto ocorre uma acentuada perda de massa até por volta de 425°C. A amostra exibe uma contínua perda de massa até 850°C, atingindo uma perda de 95,1% de sua massa inicial. Esta perda de massa se deve a degradação/decomposição da fração orgânica da amostra de

PU-03, composta principalmente pelo polímero (PU). O teor de resíduo, composto por material inorgânico, é de 4,9%.

A perda de massa na amostra de BO-04 (Figura 4.13-(c)) inicia-se por volta de 100°C. Entretanto, observa-se uma perda acentuada de massa entre 320°C e 490°C, representando uma perda de 72,9% da massa inicial da amostra. Esta diminuição pode estar associada à degradação e decomposição da fase orgânica da amostra, constituída principalmente pelo material polimérico (decomposição do polímero). Observa-se um segundo patamar, em seguida uma nova perda de massa de 19,6%. Deve-se ressaltar, que em 550°C alterou-se a atmosfera do forno de aquecimento para oxidante e a porcentagem de 19,6% corresponde ao teor de negro de fumo da amostra. O teor do resíduo, composto por cargas inorgânicas, é de 7,5%. Portanto, a amostra de BO-04 é constituída por 72,9% de material orgânico, 19,6% de negro de fumo e 7,5% de resíduo (cargas inorgânicas).

Na Figura 4.13-(d) observam-se duas regiões distintas, caracterizadas por significativas reduções de massa da amostra de BO-06. Na primeira região, que corresponde ao intervalo de temperatura entre 170°C – 520°C, a amostra perde 66,5% de sua massa original. Isto se deve à degradação ou decomposição da fração orgânica, constituída pela borracha nitrílica. Na segunda região, entre 585°C e 615°C, a perda de massa é de 30,9%. Em 550°C alterou-se a atmosfera do forno de aquecimento, de inerte para oxidante e, a porcentagem de 30,9% corresponde ao teor de negro de fumo da amostra. O teor do resíduo, composto por cargas inorgânicas, é de 2,6%. Portanto a amostra de BO-06 é constituída por 66,5% de material orgânico (polímero), 30,9% de negro de fumo e 2,6% de resíduo (cargas inorgânicas).

A amostra de PE-01 (Figura 4.13-(e)) apresenta uma acentuada perda de massa no intervalo de 390°C – 530°C. A perda de massa, referente ao material polimérico, é de 97,1%. Por se tratar de uma amostra de cor negra, em 550°C a atmosfera do forno foi alterada de inerte para oxidante e, a perda de 2,3% é relativa ao teor de negro de fumo na amostra. A porcentagem de resíduo determinada nesta amostra foi de 0,5%.

A amostra de PE-02 (Figura 4.13-(f)) apresenta uma grande perda de massa, entre 350°C e 530°C. Esta perda de massa representa 99,6% da massa inicial e, indica que a amostra de PE-02 é constituída somente pelo polímero, sem a adição de cargas ou reforços inorgânicos. O teor de resíduo está por volta de 0,4%. Com teor tão baixo de resíduo, não foi realizada a análise MEV/EDS.

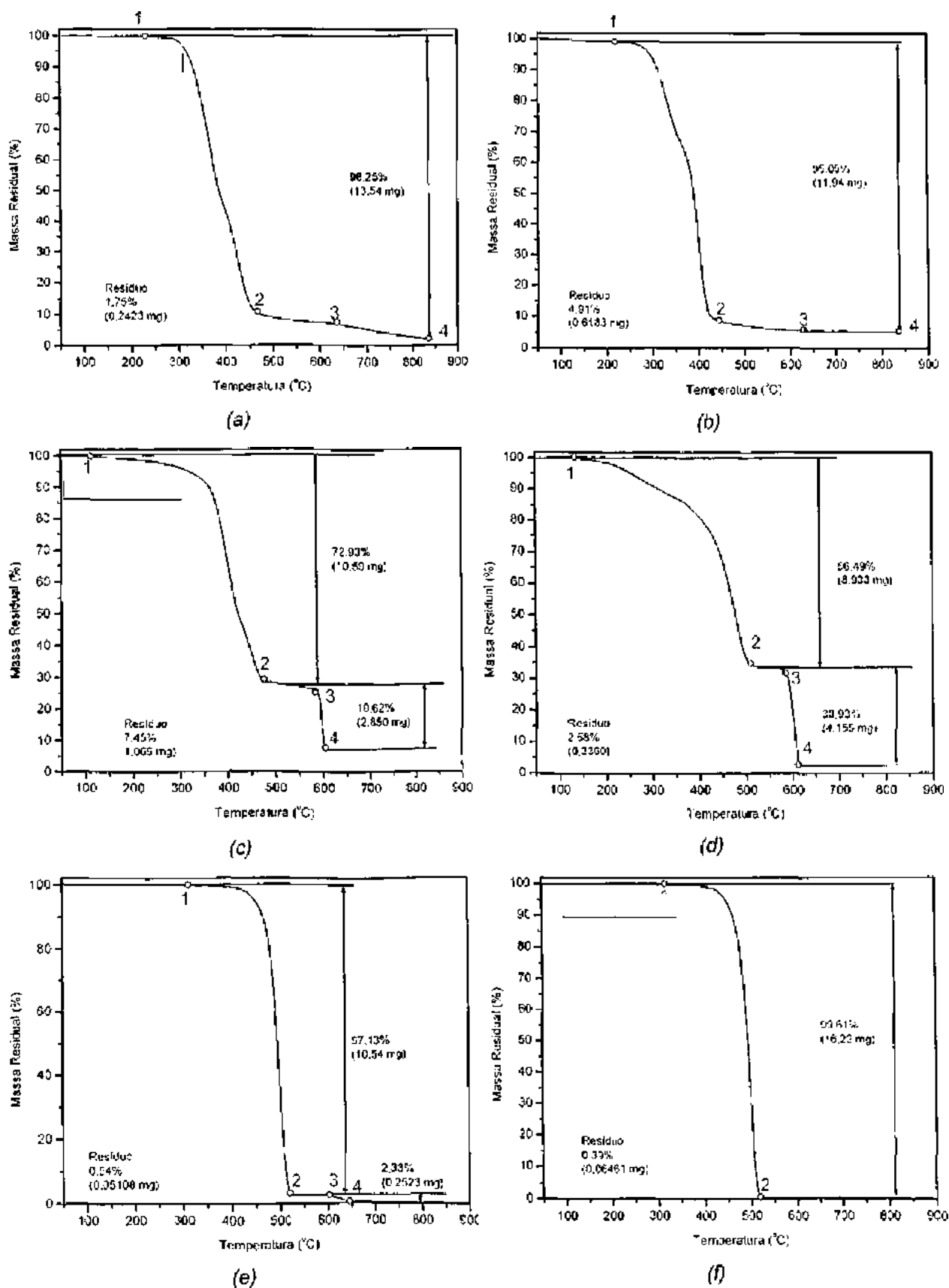


Figura 4.13 – Curvas de massa residual (%) em função da temperatura: (a) PU-01, (b) PU-03, (c) BO-04, (d) BO-06, (e) PE-01 e (f) PE-02

4.3.1.4 Composição química (MEV - EDS)

Nesta análise, as amostras foram avaliadas na forma de discos de $\phi 16 \times 8$ mm, bem como sob a forma de seus resíduos (cargas inorgânicas) obtidos das Análises Termogravimétricas (TGA).

A Figura 4.14 mostra, na coluna da esquerda, uma foto obtida no MEV, representativa da superfície da amostra como recebida, bem como o espectro geral de EDS da mesma. Nestas fotos é possível observar a presença de inclusões inorgânicas na superfície de algumas amostras. Na coluna da direita desta figura, estão representadas as fotos obtidas no MEV dos resíduos das amostras, e sua respectiva análise global de composição.

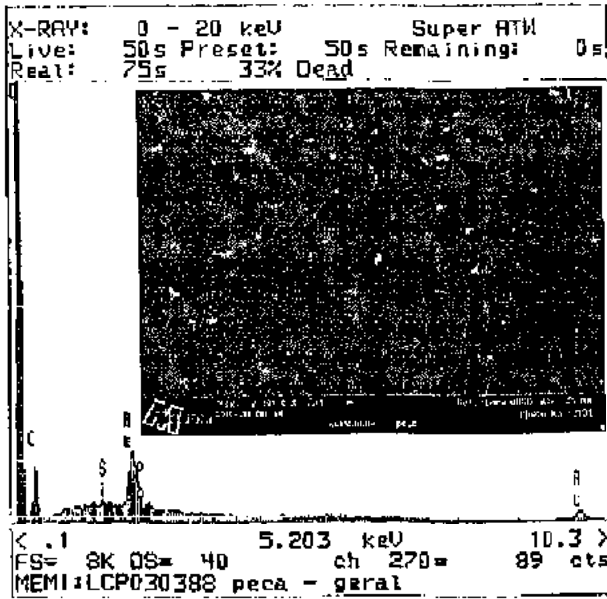
Em linhas gerais, na peça de PU-01 (Figura 4.14-(a)), foram identificados Si (silício) e Sb (antimônio). O resíduo deste material (Figura 4.14-(b)) é rico nos seguintes elementos: Pb (chumbo), Cr (cromo), Al (alumínio), Mg (manganês) e O (oxigênio). Possivelmente, o elemento Pb está associado ao elemento Ba. Foram encontrados também traços de Sb (antimônio).

O espectro de EDS da peça de PU-03 (Figura 4.14-(c)) mostra que esta carga inorgânica é composta por algum tipo de aluminossilicato (provavelmente caulim ou feldspato) e substâncias contendo Pb (chumbo), Cr (cromo) e Ca (cálcio). Os resultados de EDS dos resíduos (Figura 4.14-(d)) indicam que a carga principal é, de fato, composta por um aluminossilicato, estando associado os seguintes elementos: Pb (chumbo), Cr (cromo), Sb (antimônio) e Ba (bário). Corantes e pigmentos podem conter estes tipos de elementos.

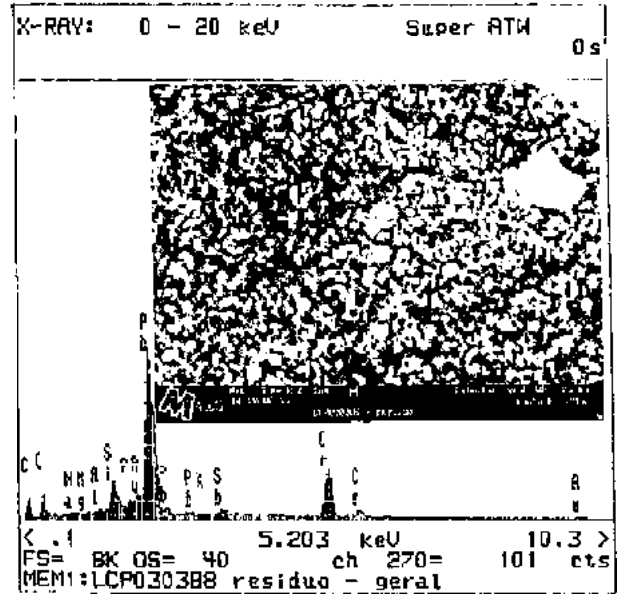
As fibras observadas na foto do MEV da amostra de BO-04 (Figura 4.14-(e)) são de origem orgânica. Nesta amostra foram detectados os seguintes elementos: Zn (zinco), Si (silício), O (oxigênio) além de S (enxofre). A carga inorgânica pode ser uma mistura de SiO_2 com ZnO , ou até mesmo uma microssilica com ZnO . O espectro de EDS do resíduo da amostra de BO-04 (Figura 4.14-(f)) apresenta os seguintes elementos químicos: Zn (zinco), Mg (manganês), Al (alumínio), Si (silício), P (fósforo), K (potássio), Ca (cálcio) e Ti (titânio).

A superfície da peça de BO-06 pode ser visualizada na Figura 4.14-(g). A partir do espectro de EDS foram encontrados os seguintes elementos: Zn (zinco), S (enxofre) e cargas inorgânicas. A presença destas fibras orgânicas pode ser melhor visualizada nas micrografias do resíduo desta amostra na Figura 4.14-(h). Nos resíduos foram encontrados os mesmos elementos da peça.

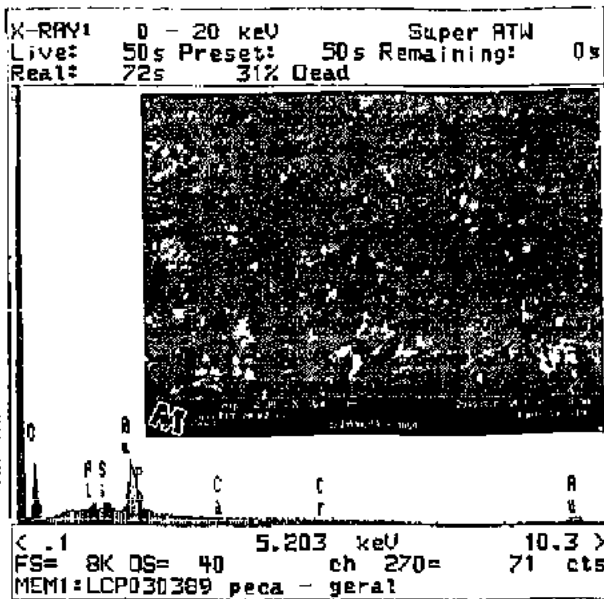
Para o PE-01 e PE-02, a microscopia eletrônica de varredura não foi realizada uma vez que o teor de carga inorgânica encontrada nestas amostras, nos resultados de TGA, foi muito baixo.



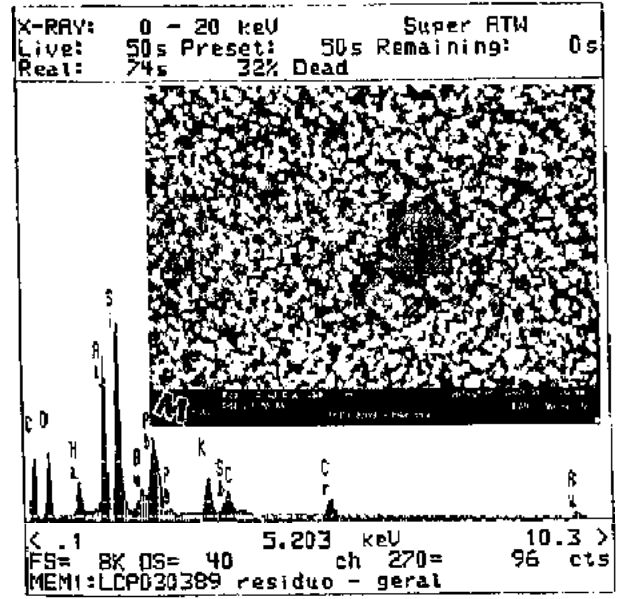
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.14 - Continuação

W19107504

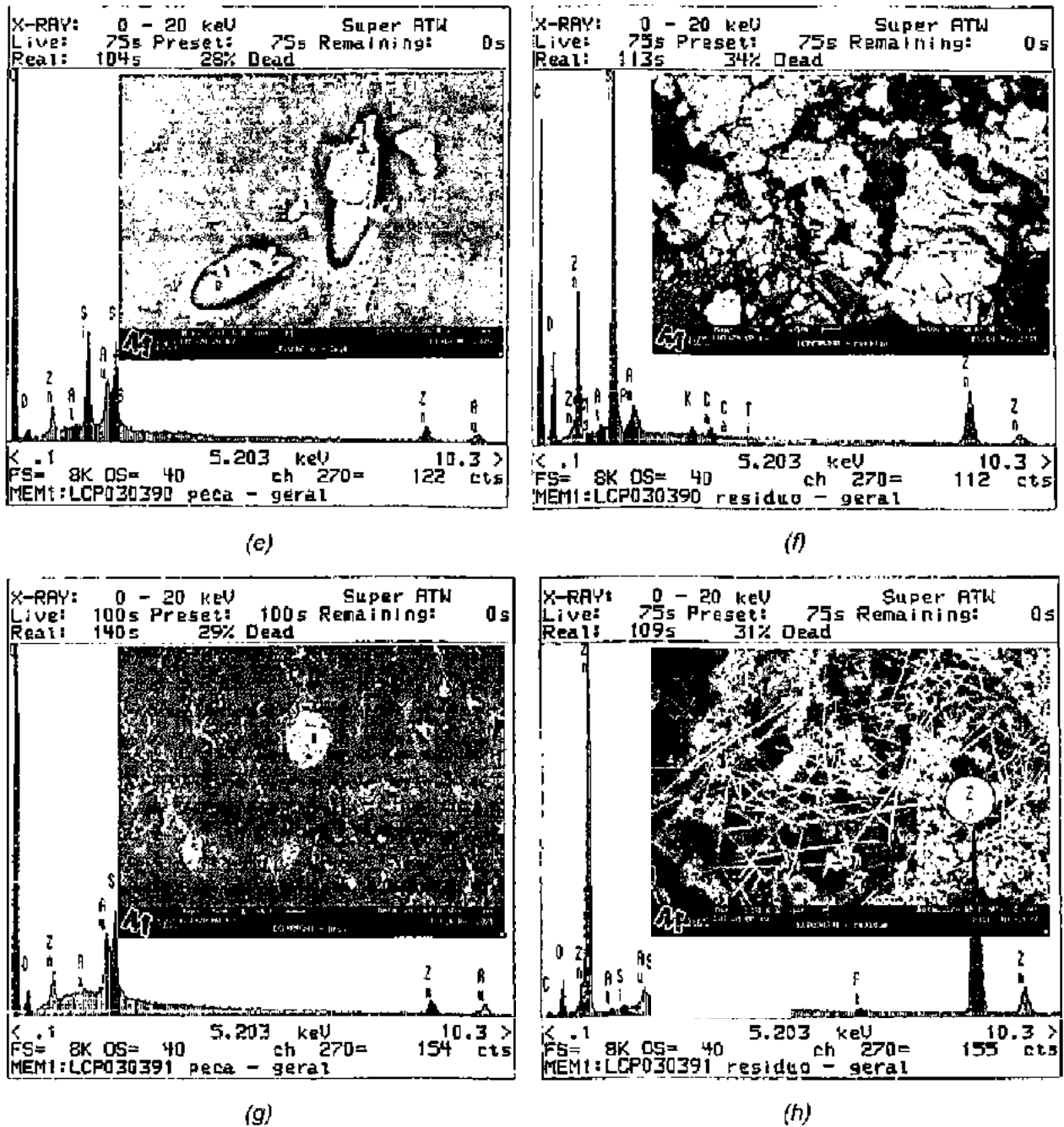


Figura 4.14 – Espectros de EDS: (a) PU-01 – peça, (b) PU-01 – resíduos, (c) PU-03 – peça, (d) PU-03 – resíduos (e) BO-04 – peça, (f) BO-04 – resíduos, (g) BO-06 - peça e (h) BO-06 - resíduos

A seguir, na Tabela 4.8, são sumarizados os resultados de todas as análises de caracterização estrutural realizadas nos materiais. Nota-se que a identificação precisa dos materiais nem sempre é possível, uma vez que as técnicas utilizadas apenas indicam, com certa probabilidade, a que grupo de materiais pertencem. Estes grupamentos indicados podem estar contidos em uma vasta quantidade de outros polímeros. Além disso, outras propriedades

típicas, como temperaturas de transição, por si só, não identificam um determinado polímero. Desta forma, as informações contidas nestes resultados devem ser interpretadas a partir de outras informações acerca dos materiais, tais como: histórico do processos de fabricação, finalidade de uso do material, propriedades mecânicas, etc.

Tabela 4.8 – Sumário dos resultados dos ensaios de caracterização estrutural dos polímeros

Amostras	DSC T_v [°C]	TGA T_d [°C]	FTIR Grupamentos funcionais	MEV-EDS	
				Cargas Inorgânicas	
				Elementos	Percentual
PU-01	-54,7	270	Grupamentos alifáticos de C-H Grupo carbonila de éter (-C=O) Grupo amida (N-C=O)	Pb, Cr, Al, Mg, Si, O e Sb	1,8%
PU-03	-57,3	243	Grupamentos alifáticos de C-H Grupo carbonila de éter (-C=O) Grupo amida (N-C=O)	Pb, Cr, Al, O, Sb e Ba	4,9%
BO-04	-57,7	100	Grupamentos CH_2 , CH_3 , C=O	Zn, Si, O e S	7,5%
BO-06	-16,1	170	Grupamentos CH_2 e CH_3 Grupamento nitrila (-C≡N)	Zn, O, S	2,6%
PE-01	-	390	Grupamentos CH_2 maiores que 4	-	0,5%
PE-02	-	350	Grupamentos CH_2 maiores que 4	-	0,4%

onde: T_v – temperatura de transição vítrea, T_d – temperatura de degradação (início da queima ou perda de massa)

A Tabela 4.9 mostra alguns dados apresentados pelos fornecedores de alguns materiais testados. Para o caso das borrachas (BO-04 e BO-06), grande parte das informações sobre seus componentes foram fornecidas. Estes dados estão em concordância com a análise de composição dos materiais.

Para os polietilenos, a sua denominação usual foi dada pelo CENPES. Assim sendo, estes dados são coerentes com a avaliação da estrutura molecular destes materiais. Pela baixa quantidade de resíduos inorgânicos, acredita-se que não há a presença de outras fases nestes materiais e seu comportamento deve ser compatível à sua estrutura monolítica.

Tabela 4.9 – Propriedades típicas dos materiais fornecidas pelos fabricantes

Amostras	Descrição do Material [*]	Propriedades [*]	
		Dureza [Shore A]	Densidade [g/cm ³]
PU-03	Poliuretano elastomérico	80 a 85	1,12
PU-01	Poliuretano elastomérico com estabilizante de raios ultra-violeta	85	1,13
BO-04	Borracha natural (SBR) + negro de fumo + sílica + fibra de aramida	-	1,00
BO-06	Borracha nitrílica carboxilada (XNBR) + Negro de fumo + fibras de aramida	-	1,06
PE-01	Poliétileno de baixa densidade	-	-
PE-02	Poliétileno de ultra-alto peso molecular	-	-

* Dados fornecidos pelos fabricantes.

4.3.2 Caracterização dos demais materiais

A caracterização de alguns lotes dos materiais usados neste trabalho já havia sido realizada anteriormente por FERREIRA *et al.*, (2001). Neste caso, os dados referentes ao PU-05 e à PA-01 provêm do trabalho desses autores. A Tabela 4.10 sumariza as principais conclusões subtraídas a partir de testes analíticos realizados com estes dois materiais.

No caso da PA-01, esses autores concluíram, que se tratava de uma PA 11. Semelhantemente aos polietilenos analisados na seção anterior, este material apresentava baixo teor de resíduos inorgânicos (Tabela 4.10) e, também não havia evidência de outras fases neste material.

O PU-05, segundo informações do CENPES, tratava-se de um revestimento que fora aplicado em algumas linhas, sob a condição experimental. No caso, o polímero apresentou falha muito prematura (apenas 30 meses de trabalho) e, daí, o motivo da investigação acerca deste material. Além disso, as amostras que foram analisadas apresentavam uma forte evidência de degradação, muito provavelmente devido à hidrólise. Segundo os autores do trabalho, a caracterização da real estrutura deste polímeros foi extremamente dificultada por este alto nível de degradação. A análise do espectro de infravermelho mostrou que o material pode ser um poliuretano do grupo dos poliéteres.

Tabela 4.10 – Caracterização da poliamida (PA-01) e do PU-05 (FERREIRA et al., 2001)

Material	T_m [°C] (DSC)	% de resíduos (TGA)	Composição
PA-01	180	2	PA-01 11
PU-05	-	15	PU - poliéter

4.3.3 Caracterização quantitativa dos poros do PU-01 e do PU-05

As características dos poros encontrados em um dos lotes de amostras do PU-01 podem ser visualizadas na Figura 4.15. Nota-se que, a partir da fratura frágil do material, os poros possuem uma distribuição bastante uniforme ao longo de todo o volume do material. A Figura 4.15 mostra ainda que a geometria esférica destes poros também é bastante regular.

O aspecto da superfície interna sugere que estes vazios podem ser provenientes da formação de bolhas durante o processo de fabricação. Este efeito, muitas vezes é requerido quando se deseja gerar uma expansão volumétrica do material como no caso da produção de espumas. Não se pode precisar, no entanto, se este efeito foi de fato resultado de um ato deliberado.

No caso do PU-05, os poros de tamanho reduzido, são mostrados na Figura 4.16. Diferentemente do PU-01, os poros deste material apresentam uma forma menos regular.

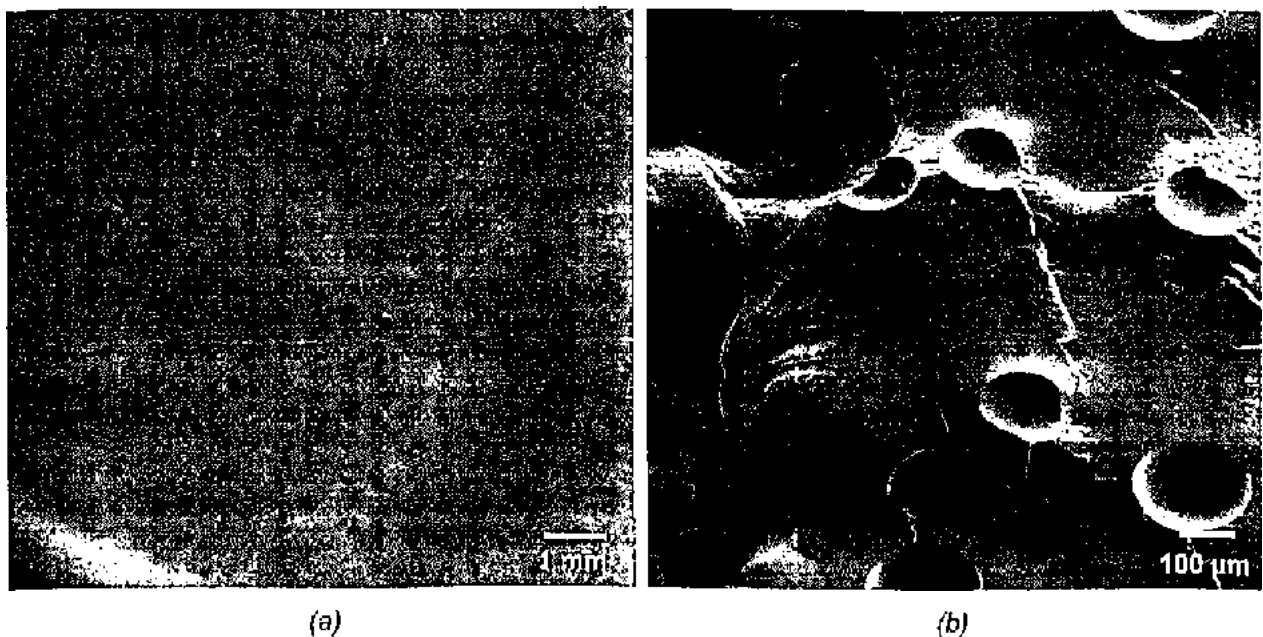


Figura 4.15 - Continuação

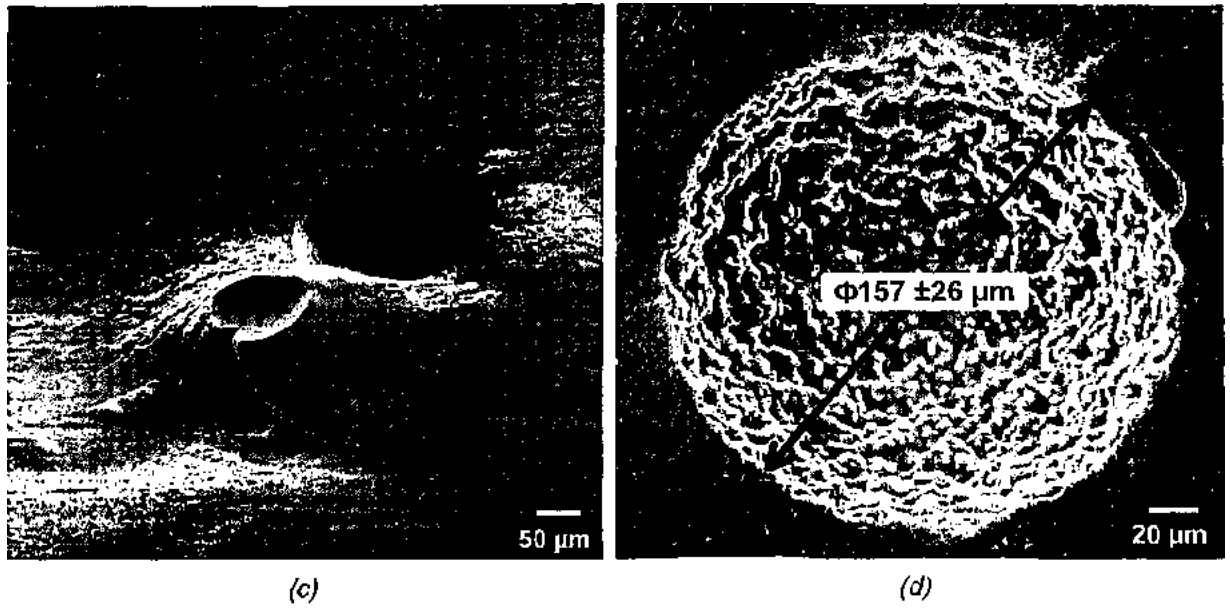


Figura 4.15 – Amostra de PU-01 apresentando poros: (a) vista geral da superfície retificada da amostra e (b) detalhe dos poros a partir da fratura frágil da amostra (-196°C), (c) detalhe dos poros (b) e (d) detalhe da medição do diâmetro e aspecto topográfico da superfície interna do poro

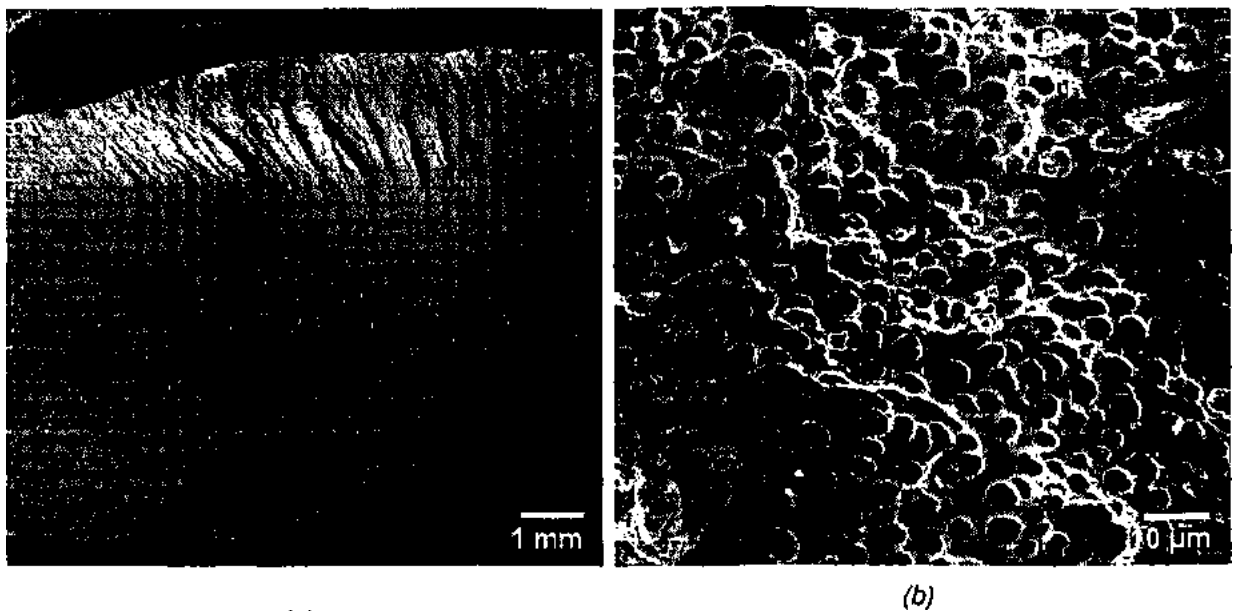


Figura 4.16 – Continuação

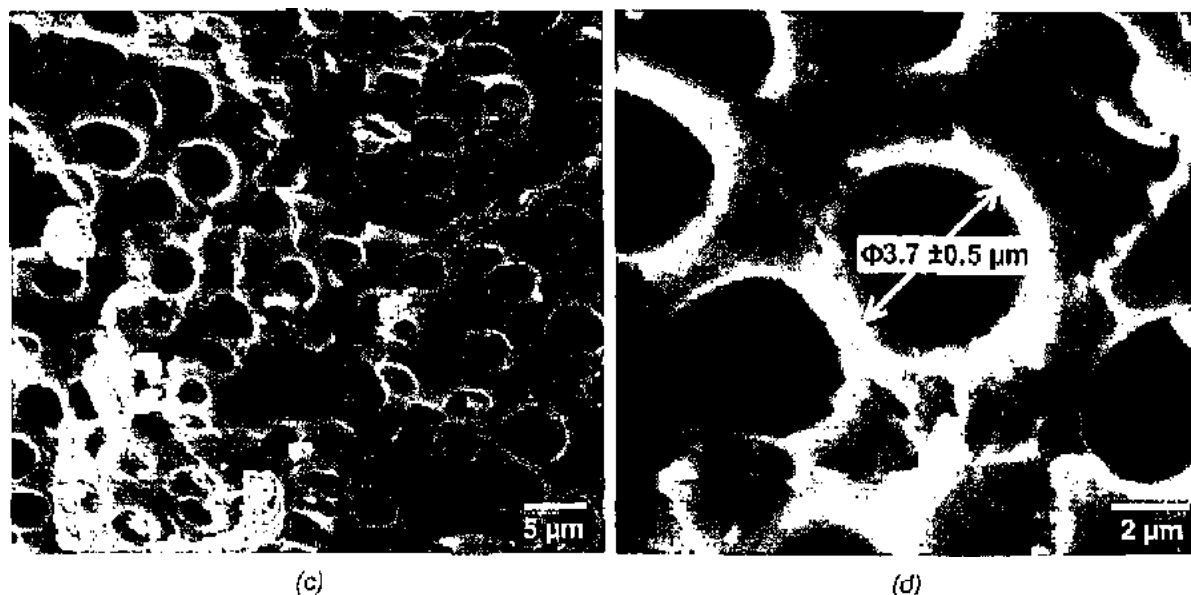


Figura 4.16 – Fratura frágil do PU-05: (a) vista geral, (b) e (c) detalhes e (d) medição do tamanho do poro

A Tabela 4.11 apresenta as medições do tamanho dos poros tanto do PU-01 quanto do PU-05. O PU-01 apresenta tamanho de poro médio de 157 μm , enquanto o PU-05 os poros apresentam tamanhos médios da ordem de 3,7 μm . Já a Figura 4.17 apresenta os resultados da porosidade (fração volumétrica de poros - FV_p) medida destes poliuretanos. O gráfico distribuição normal mostra que a porosidade no PU-05 é bastante considerável. Enquanto o PU-01 apresenta porosidade de cerca de 8.9% para o PU-05 a porosidade chega 44%. Este valor é quase 5 vezes maior que o primeiro. A partir destes resultados, é possível dizer que a porosidade destes materiais possui origem distinta. Esta proposição é sustentada no fato de que os poros se diferenciam drasticamente, tanto em tamanho quanto na forma geométrica.

Tabela 4.11 – Medição do tamanho dos poros

Material	Tamanho dos poros [μm]										μ - Média	σ - Desvio
												[μm]
PU-05	3,6	3,35	3,7	3,05	4,34	4,05	2,82	4,23	4,06	3,52	3,7	0,5
PU-01	134	183	109	162	141	187	176	169	130	176	157	26

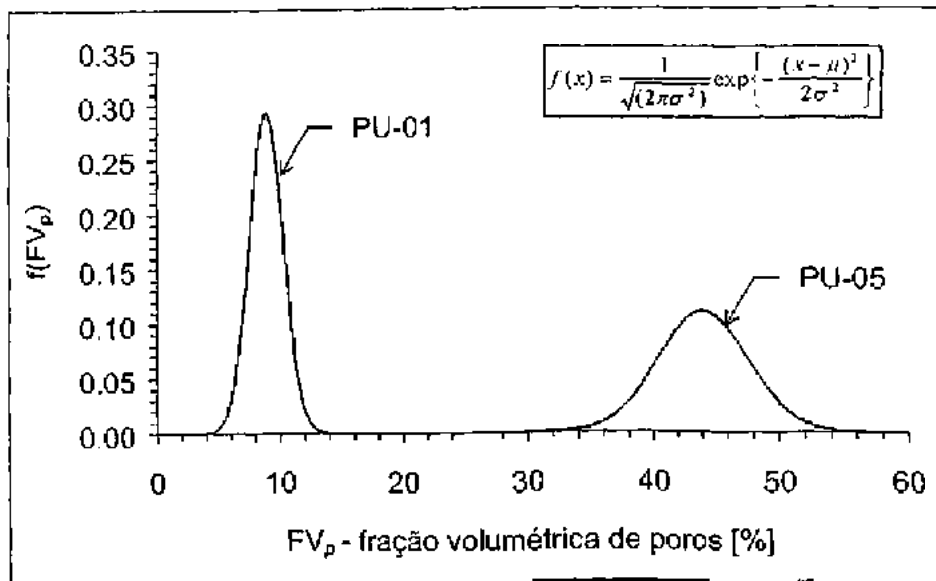


Figura 4.17 – Distribuição normal da porosidade no PU-01 e no PU-05

4.3.4 Caracterização quantitativa das fibras nas borrachas

A Figura 4.18 apresenta a superfície das borrachas fraturadas a -196°C . Observa-se que BO-06 apresenta um aspecto distinto das demais borrachas. Neste caso, além das fibras apresentarem um aspecto mais liso, é possível observar que as mesmas sofrem arrancamento da matriz em função da ruptura abrupta. Este fato evidencia que a interface fibra-matriz para este material é menos concisa que nas outras borrachas. Este detalhe pode ainda ser observado na Figura 4.19, onde fica evidente que as fibras da BO-06 permanecem com aspecto praticamente intacto. Enquanto isso, as outras borrachas apresentam sinais de desfibramento e ruptura drástica das fibras já que, aparentemente, as forças da interface nestas são altas.

A medição do diâmetro das fibras não é uma tarefa muito evidente já que as mesmas encontram-se, em sua maioria, parcialmente destruídas. Mesmo assim, a partir de medições em várias amostras e representadas na Figura 4.19, é possível dizer que as fibras apresentam praticamente um mesmo diâmetro médio. No caso da BO-03, há uma ligeira tendência dos diâmetros das fibras apresentarem-se maiores.

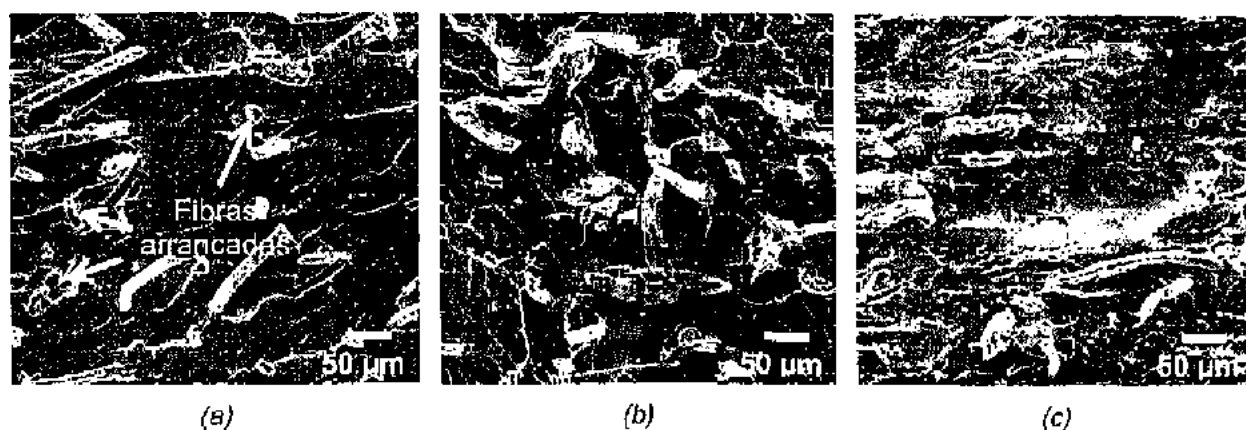


Figura 4.18 – Aspecto geral das fibras nas borrachas após fratura frágil realizada a -196°C : (a) BO-06, (b) BO-03 e (c) BO-04

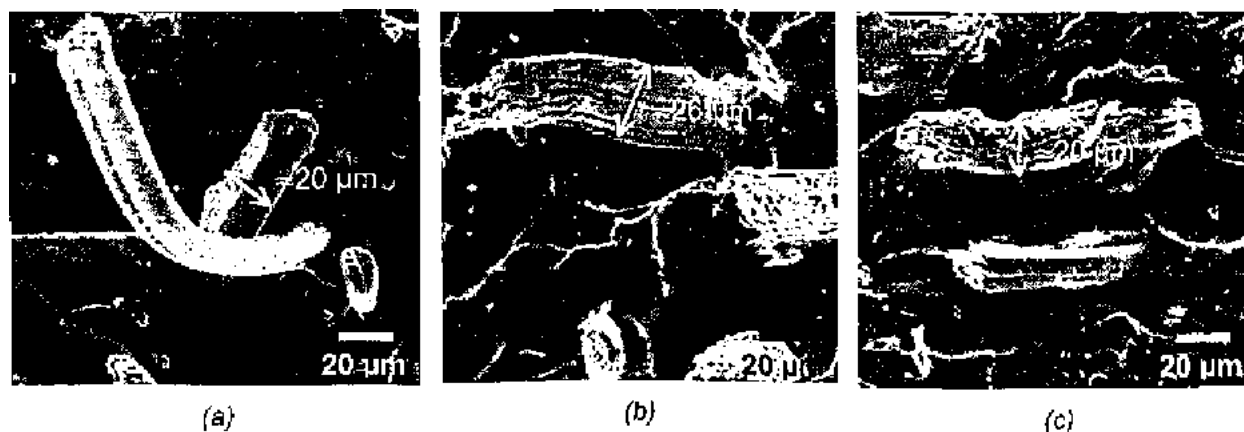


Figura 4.19 – Detalhe das fibras nas borrachas após fratura frágil realizada à -196°C : (a) BO-06, (b) BO-03 e (c) BO-04

Os resultados de medição da densidade de fibras são apresentados na Tabela 4.12 e a distribuição normal é ilustrada graficamente através da Figura 4.20. Estes valores mostram que a BO-04 e a BO-06 apresentam praticamente a mesma quantidade de fibras (129 e 135 fibras/ mm^2 , respectivamente). Já a BO-03 apresenta uma fração de fibras notadamente maior que as demais (na ordem de 200 fibras/ mm^2). Este valor representa cerca de 150% da quantidade de fibras das outras duas borrachas e, com certeza, deverá refletir em diferenças nos ensaios de desgaste.

Tabela 4.12 – Medição da densidade de fibras nas borrachas

Amostra	N.º de fibras					Média	Desvio padrão	d_f [fibras/mm ²]	Desvio padrão
BO-06	29	26	20	30	32	27,4	4,7	135,3	23,1
BO-03	40	35	39	41	48	40,6	4,7	200,5	23,3
BO-04	31	23	25	23	29	26,2	3,6	129,4	17,9

onde: d_f – densidade de fibras (n.º. de fibras/área amostrada): área amostrada = 0.20 mm²

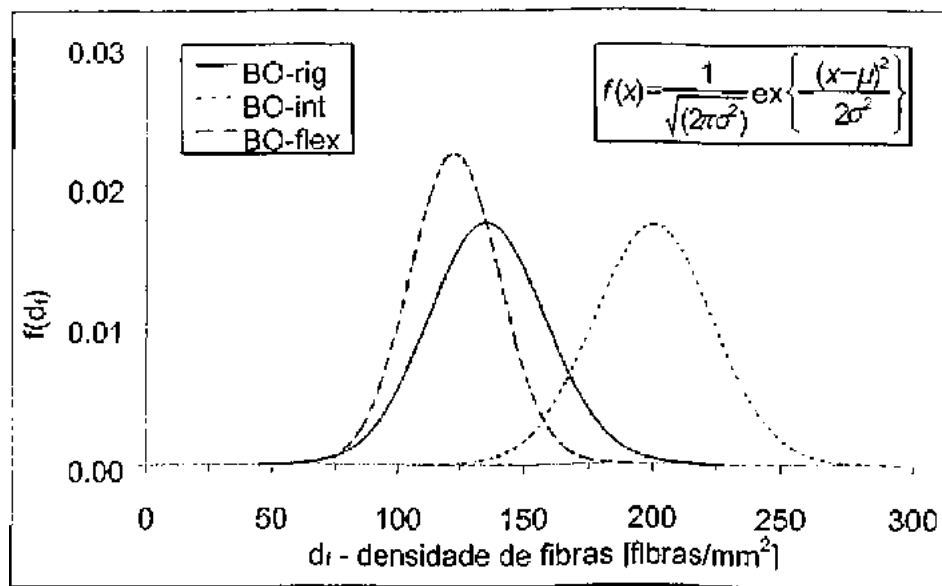


Figura 4.20 – Distribuição normal da fração de fibras nas amostras de borracha

4.3.5 Determinação de propriedades dos materiais – Dureza Shore e Densidade

A Tabela 4.13 apresenta valores de propriedades mecânicas dos polímeros analisados. A dureza foi medida a 4, 22 e 40°C. A dureza da poliamida, do PE-01 e do PU-05 foi medida na escala Shore-D. Para que fossem comparáveis entre si, os resultados de dureza dos polímeros foram medidos em uma mesma escala (Shore-D) e apresentados na Figura 4.21.

Nota-se dessas figuras, que os valores de dureza são ligeiramente aumentados com a redução da temperatura (4°C), sendo esse aumento da ordem de 10%. Essa alteração da dureza com a temperatura pode, em princípio, resultar em alterações de comportamento tribológico, justificando, desta forma, a realização de ensaios de desgaste abrasivo nas temperaturas de 4, 22 e 40°C.

Os valores de densidade apresentados são muito semelhantes e próximos do valor unitário. A diferença máxima identificada foi de 12%. Assim, valores de perda de massa ou de volume, deverão indicar a mesma classificação para os diversos materiais.

Tabela 4.13 – Dureza Shore e densidade dos polímeros estudados

Materiais	Densidade [g/cm ³]	Shore-A			Shore-D		
		4°C	22°C	40°C	4°C	22°C	40°C
BO-04	1,13	61±0,9	58±0,9	-			
BO-03	1,05	64±0,8	60±0,5	-			
BO-06	1,06	70±0,3	66±0,6	-			
PA-01	1,00				63±0,6	59±0,8	58±1,5
PE-02	1,00				69±0,8	66±0,9	66±0,9
PE-01	1,00				65±0,9	63±0,8	61±2,1
PU-03	1,12	72±0,3	65±1,0	-			
PU-01	1,13	75±0,6	72±0,8	-			
PU-05	1,10				39±2,1	26±1,5	-

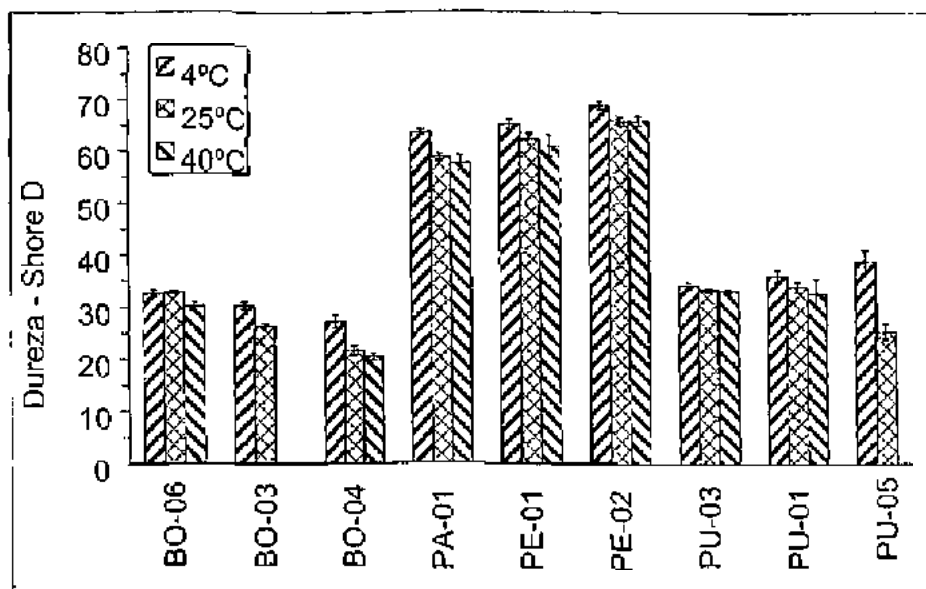


Figura 4.21 – Efeito da temperatura na dureza Shore-D dos polímeros

4.4 Ensaios de desgaste

4.4.1 Pesagem das amostras

A Figura 4.22 apresenta a curva de estabilização do processo de secagem das amostras do ensaio de desgaste. Para este levantamento foram usadas as amostras: PU-03, PE-01, PA-01, BO-04 e BO-06. Nota-se, que nos primeiros 15 minutos de secagem, as amostras de polietileno já estão com a massa estabilizada. Para os demais materiais, a estabilização se dá a partir da primeira meia hora de secagem. Com base nestes resultados, foi adotado 2 horas como tempo para secagem para todas as amostras.

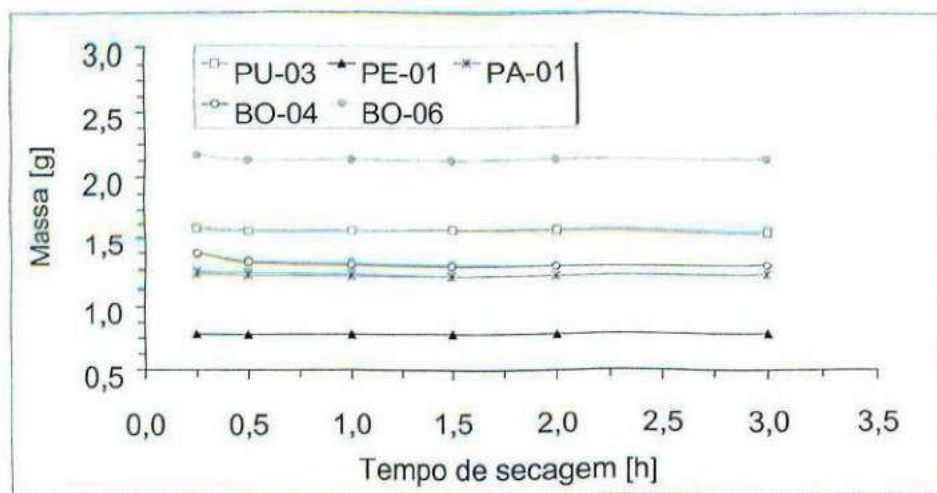


Figura 4.22 – Levantamento do tempo de secagem das amostras

4.4.2 Desenvolvimento do equipamento de ensaio de desgaste

O abrasômetro construído para a realização dos ensaios de desgaste está em conformidade com a norma DIN 53.516. Este equipamento é especificamente destinado ao estudo da resistência à abrasão de elastômeros. Como exemplos de materiais testados nesse equipamento citam-se: solas de sapatos, borrachas para pneumáticos, correias de transportadores, etc. Basicamente, o equipamento foi proposto com a finalidade de comparar o desempenho de diferentes materiais, destinado à proteção de linhas flexíveis.

Considerando que as propriedades dos polímeros são fortemente influenciadas pela temperatura de trabalho e que a temperatura no fundo do mar é de cerca de 4°C, foi desenvolvido um equipamento capaz de realizar ensaios segundo a norma citada e, com adicional habilidade de realização de ensaios em diferentes temperaturas de teste. Além disso,

procurou-se prover o equipamento de facilidades no sentido de se minimizar os custos com material de consumo e tempo de teste.

A Figura 4.23 apresenta o desenho de conjunto do equipamento desenvolvido bem como seus principais componentes. O equipamento, assim desenvolvido, permite a simulação de diversas condições de teste as quais não podem ser realizadas com a configuração prevista pela norma DIN 53.516. A opção da rotação das amostras em torno do eixo, por exemplo, é **desejável quando nas amostras há comportamento anisotrópico do polímero**. A possibilidade **de realização de ensaios via submersa evita problemas com a formação e estabilidade de um filme na superfície abrasiva da lixa**. Por outro lado, o controle **da temperatura possibilita a verificação deste parâmetro no comportamento dos materiais poliméricos**. Além disso, a possibilidade de aplicação de diferentes tipos de carga permite a simulação de diversos níveis de severidade do desgaste.

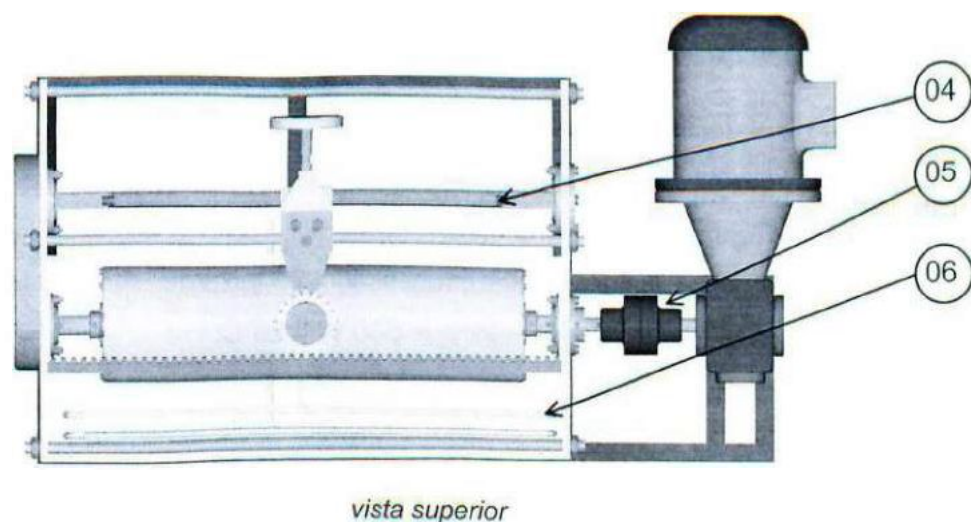
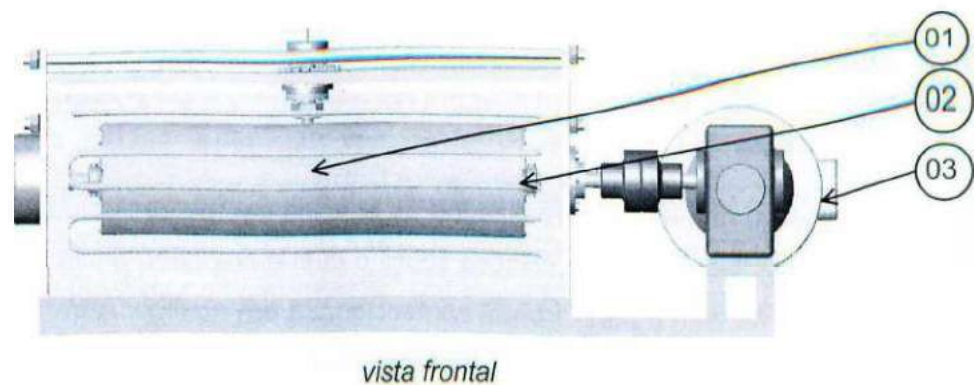
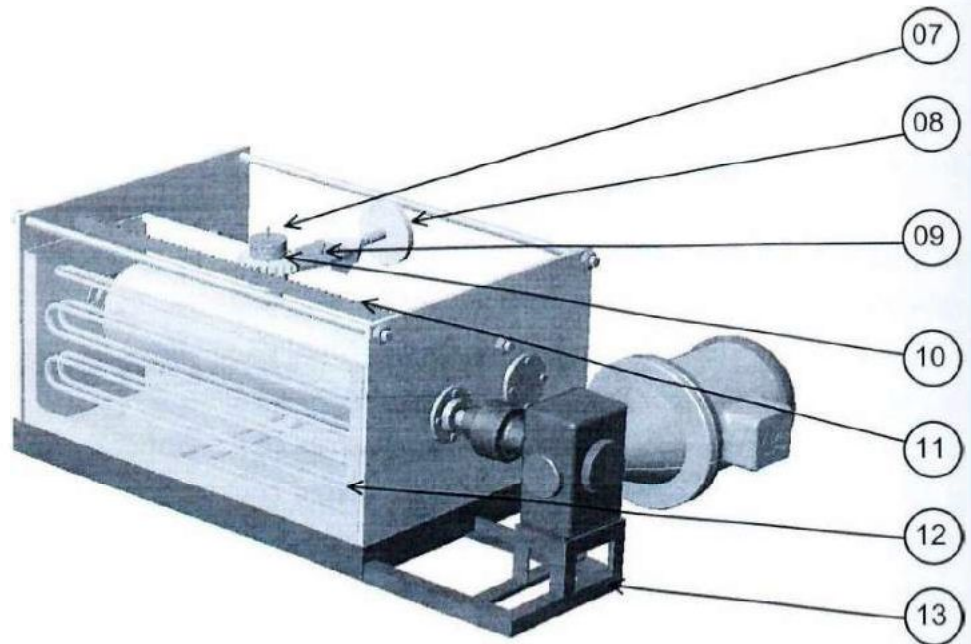


Figura 4.23 - Continuação



vista isométrica

Figura 4.23 – Equipamento de desgaste desenvolvido: (1) amostra, (2) cilindro, (3) motor-reductor, (4) fim de curso, (5) acoplamento elástico, (6) serpentina, (7) peso morto, (8) contrapeso, (9) braço, (10) pinhão, (11) cremalheira, (12) cuba e (13) base do equipamento

Com o objetivo de permitir a realização de ensaios em meios fluidos e em temperaturas abaixo e acima da ambiente, todo o cilindro sobre o qual é colocada a lixa abrasiva foi envolto por uma cuba metálica com a parte frontal confeccionada em acrílico. A transparência na parte frontal permite o acompanhamento visual do desgaste ao longo de todo o percurso. A refrigeração do fluido é garantida através de um banho termostatizado como mostrado na vista geral do equipamento, Figura 4.24. As características básicas do banho são apresentadas a seguir:

- banho de aquecimento em aço inoxidável;
- indicação digital da temperatura, com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$;
- bomba de água em bronze fundido;
- controlador de temperatura microprocessado, na faixa de -10 a $99,9^{\circ}\text{C}$;
- capacidade de refrigeração maior que 500 W a 20°C ;
- compressor de 1 CV ;
- aquecimento de 1.000 W ;
- alimentação 220 V , monofásica.

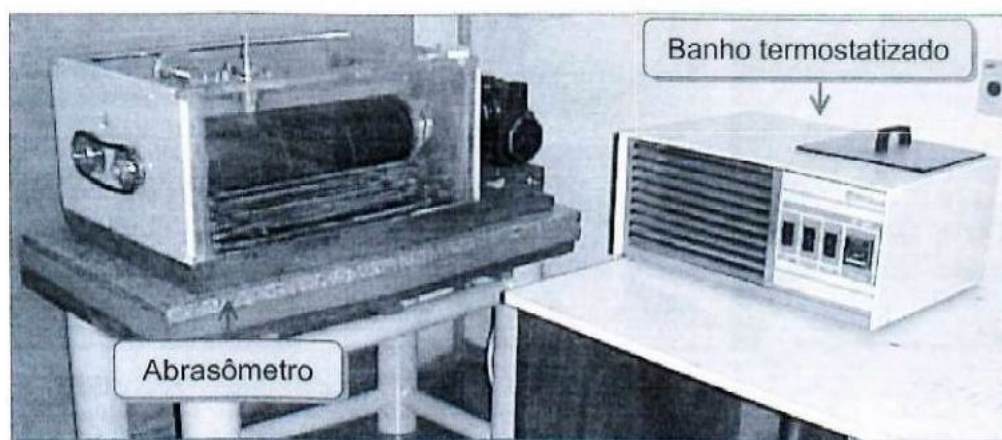


Figura 4.24 – Vista geral do abrasômetro DIN 53.516 construído acompanhado do sistema de refrigeração

A aplicação de carga é efetuada através de peso-morto, tornando possível assim a utilização de diferentes cargas de teste, como mostrado na Figura 4.25-(a) e (c). Com o objetivo de tornar o equipamento mais versátil, foi desenvolvido um sistema, que permite a realização de ensaios com rotação da amostra. Os ensaios sem rotação são realizados com a remoção da cremalheira (Figura 4.25-(a) e (b)). Estes aspectos técnicos do equipamento, após a confecção e montagem das diversas peças, são mostrados na Figura 4.26.

A refrigeração da cuba de teste é assegurada pela circulação forçada do fluido através de uma serpentina em Cobre, como mostrado na Figura 4.26-(a). No sentido de minimizar perdas térmicas durante o ensaio, foram adicionados elementos de isolamento nas paredes da cuba bem como nas tubulações que ligam o banho termostaticado ao abrasômetro.

As características técnicas do equipamento desenvolvido, projetado e construído no Laboratório de Tribologia e Materiais da Universidade Federal de Uberlândia são sumarizadas na Tabela 4.14.

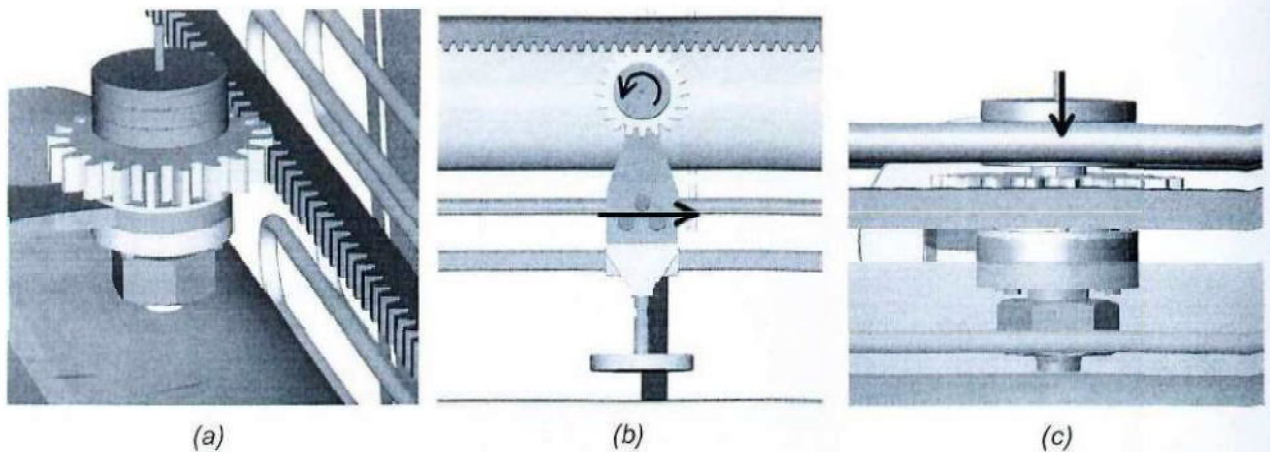


Figura 4.25 – Detalhe do sistema de rotação da amostra e aplicação de carga do equipamento projetado: (a) vista isométrica, (b) vista superior e (c) vista frontal

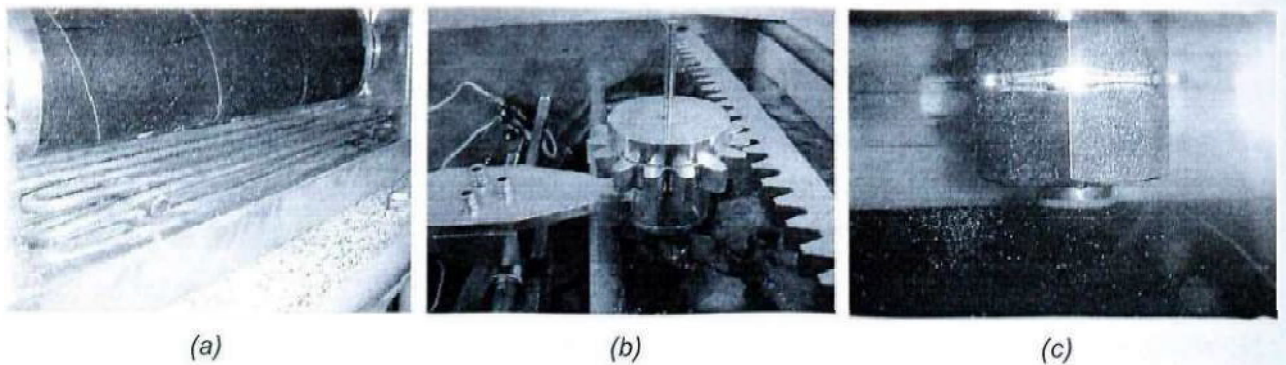


Figura 4.26 – Aspectos técnicos do equipamento construído: (a) serpentina, (b) mecanismo de rotação da amostra e (c) detalhe da amostra durante o ensaio

Para a retirada das amostras, foi desenvolvida uma ferramenta específica. A geometria, também prevista pela norma DIN 53.516, é mostrada na Figura 4.27-(a). Para adequar o projeto desta ferramenta ao de uma trepanadora de alta precisão no controle da rotação e já disponível no LTM, foi proposto um sistema de acoplamento roscado com sistema cônico adicional de centragem da peça no eixo do equipamento. A ferramenta desenvolvida é mostrada na Figura 4.27-(b). A geometria de corte da ferramenta é a mesma sugerida pela norma.

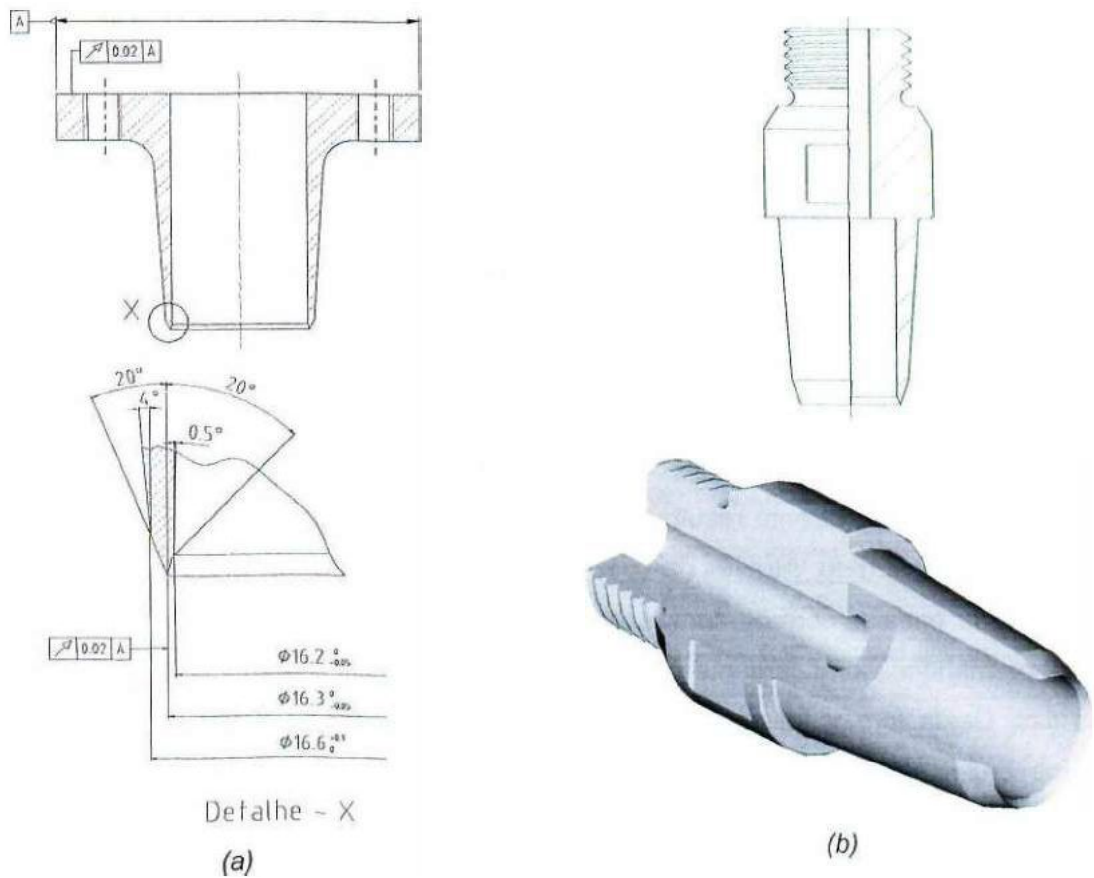


Figura 4.27 – Ferramenta de retirada das amostras: (a) geometria prevista pela norma DIN 53.516 e (b) geometria desenvolvida

Tabela 4.14 – Características técnicas do abrasômetro DIN 53.516

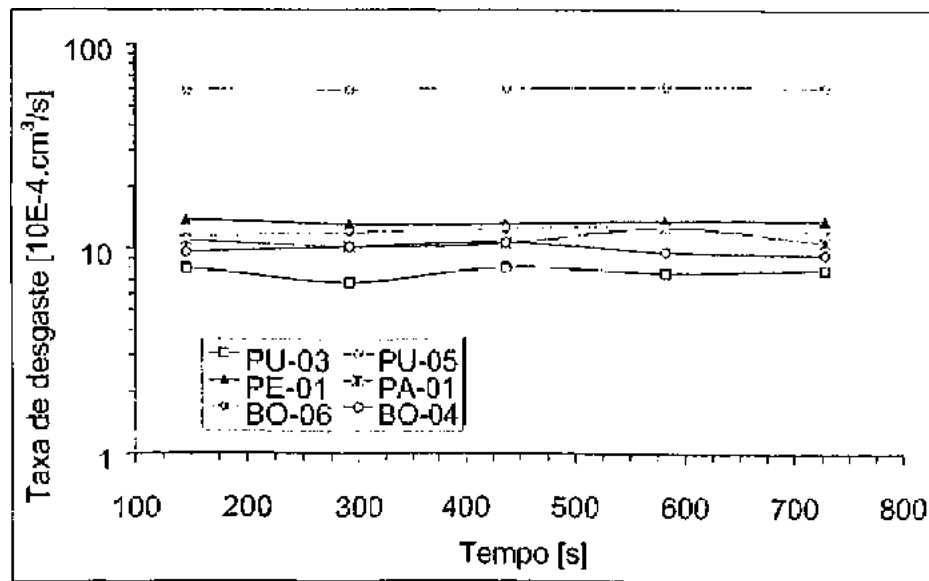
Item	Características
Diâmetro do cilindro	150 mm
Velocidade de rotação do motor	42 rpm
Distância de teste	40 m
Carga de teste	Até 20 N
Avanço linear da amostra por volta do cilindro	4,2 mm/volta
Diâmetro da amostra	16 mm
Espessura da amostra	6 a 16 mm
Retirada de amostras	Ferramenta com revestimento de Cromo duro
Tensão de alimentação do moto-redutor	220 V, 60 Hz, trifásico
Potência do motor	1 CV
Temperatura de trabalho	-2 a + 80°C
Fixação da lixa	Não requer o uso de fita adesiva dupla face

Desta forma, através do desenvolvimento do presente trabalho, foi desenvolvido, projetado e construído um abrasômetro DIN 53.516 versátil e com características não encontradas nos equipamentos disponíveis no mercado. Adicionalmente às condições prescritas pela norma, a possibilidade de giro da amostras, de realização de ensaios com variação da carga, de ensaios em ambiente submerso e com controle da temperatura tornam o equipamento muito mais versátil.

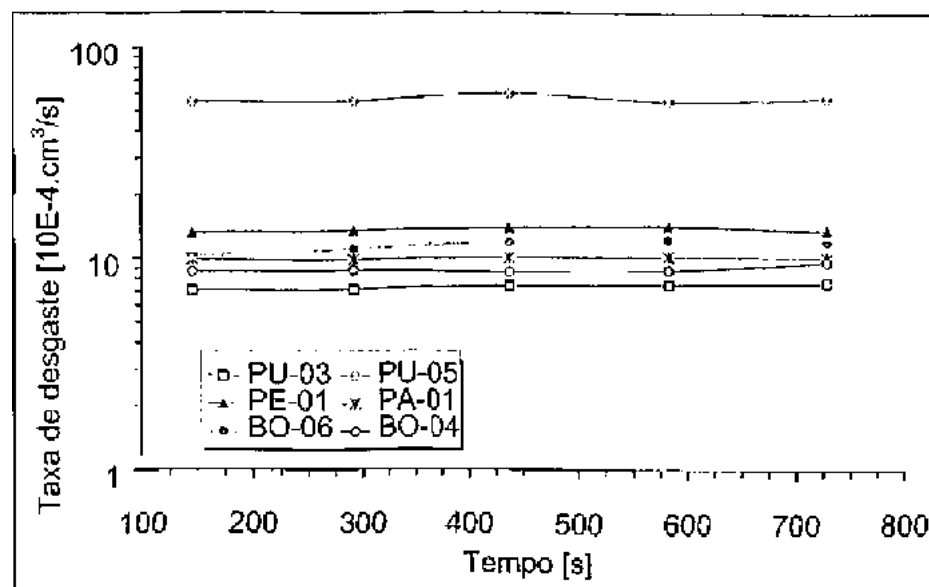
4.4.3 Ensaios de validação do equipamento de ensaios desenvolvido

A Figura 4.28 apresenta resultados de desgaste obtidos a partir de ensaios realizados no abrasômetro construído. Através da utilização de um sistema de engrenagem/cremalheira é possível realizar ensaios com ou sem a rotação da amostra. Dessa figura, nota-se que a taxa de desgaste permaneceu praticamente constante durante a realização de cinco testes sobre a mesma lixa. Desta forma, foi garantida a repetibilidade associada a um custo relativamente baixo dos ensaios. Além disso, ressalta-se o fato de que o equipamento desenvolvido encontra-se dentro dos requisitos da norma DIN 53.516 e, na versão construída, dispensa o uso de fitas adesivas para a fixação da lixa. Este fato contribui ainda mais para a redução dos custos do ensaio, quer seja pelo melhor aproveitamento da lixa ou pelo reduzido tempo de recorte e instalação da mesma.

A rotação das amostras em torno do próprio eixo durante o ensaio permite o desenvolvimento de eventos de desgaste distribuídos de forma aleatória. Isso é particularmente interessante na reprodução em laboratório de configurações específicas de desgaste. Além disso, torna-se possível a eliminação de defeitos introduzidos por eventual orientação microestrutural do material investigado. Da Figura 4.29, pode-se notar que a rotação da amostra levou a um pequeno aumento nas taxas de desgaste, sem contudo, alterar a classificação dos materiais testados. Desta forma, foi adotada a metodologia de não rotação da amostra, uma vez que o tribossistema em questão, linhas flexíveis/leito marinho, apresenta, tipicamente riscos/sulcos paralelos. Assim, a não rotação da amostra reproduz uma configuração mais próxima da realidade.



(a)



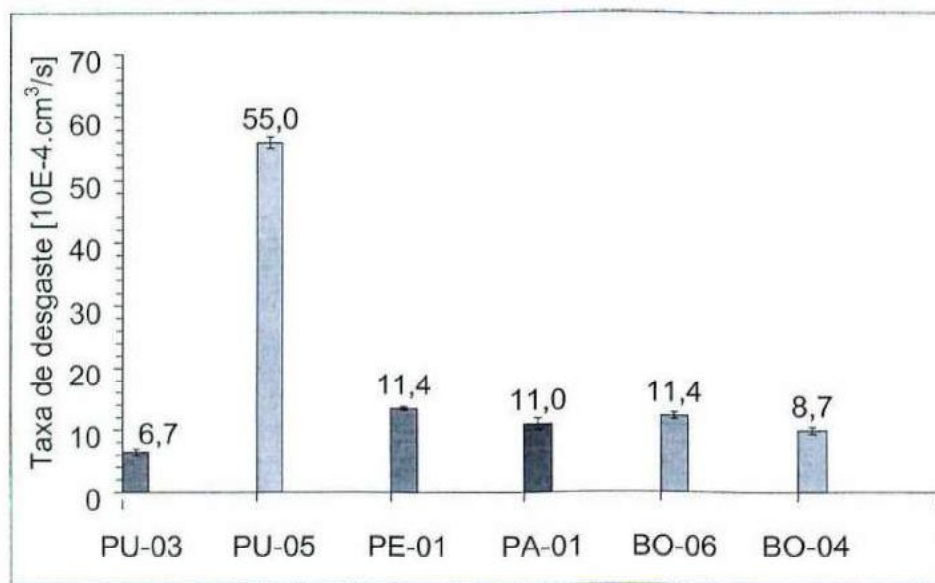
(b)

Figura 4.28 – Efeito da rotação da amostra e reutilização do abrasivo na taxa de desgaste para ensaios com carga de 5 N e 4°C: (a) amostra com rotação e (b) amostra sem rotação

Dos resultados da Figura 4.28 foram determinadas as médias e os desvios-padrões das taxas de desgaste para os diferentes polímeros (Figura 4.29). O PU-05 apresenta uma taxa de desgaste consideravelmente superior às medidas nas demais amostras. Esse resultado coincide com o observado em campo: proteções de linhas flexíveis confeccionadas em PU-05 apresentaram um desempenho muito inferior aos de outros materiais, tais como: PE, PA e PU. Com base nesses ensaios, sugere-se a não utilização desse material como revestimento anti-

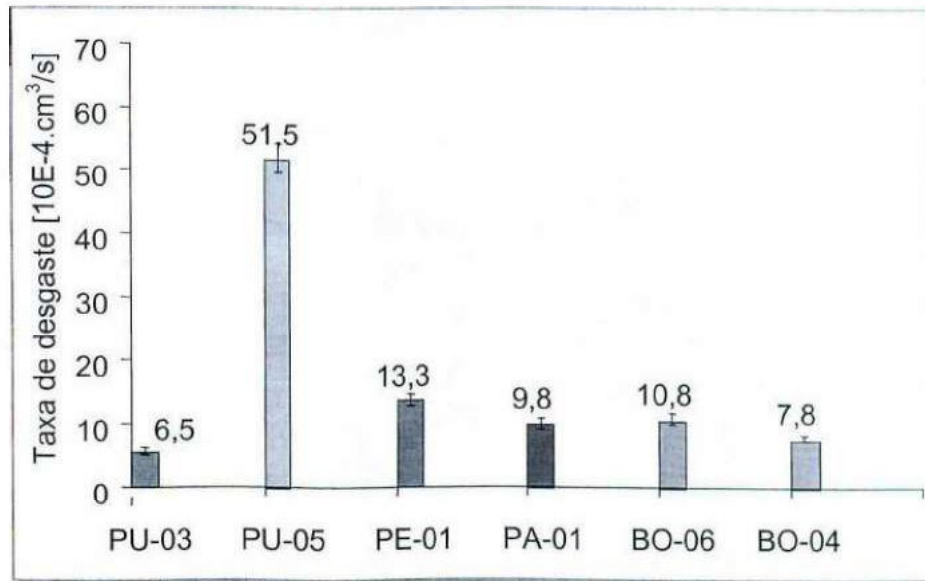
desgaste de linhas flexíveis. Desta forma, dado o baixo desempenho, este material foi excluído das etapas posteriores do trabalho.

A Figura 4.29 mostra que o desempenho do PU-03 foi muito superior ao do PE-01. A BO-06 e a PA-01 apresentam um desempenho similar, considerados os respectivos desvios-padrões. Por outro lado, a BO-04 apresenta uma taxa de desgaste menor em relação à verificada nos dois últimos polímeros citados (PA-01 e BO-06), mas sua taxa de desgaste é superior à observada no PU-03. Assim, pode-se inferir, com base nos resultados da Figura 4.29, que a BO-04 pode representar uma alternativa ao PU-03. Essa mesma tendência pôde ser notada nos ensaios de esclerometria pendular realizados nos mesmos materiais por FRANCO *et al.* (2002).



(a)

Figura 4.29 - Continuação



(b)

Figura 4.29 – Efeito da rotação da amostra na classificação dos materiais para ensaios com carga de 5 N e 4°C: (a) amostra com rotação e (b) amostra sem rotação (c/ rebarbas)

A Figura 4.30 mostra o aspecto superficial das amostras após a realização dos ensaios com uma força normal de 5 N. Observa-se que as amostras de poliamida, bem como as de polietileno apresentam uma grande quantidade de rebarbas, praticamente desprendidas da região de saída do abrasivo na amostra. Todavia, este material não era removido com a limpeza ultra-sonora. Assim, considerando que essas rebarbas estavam praticamente soltas. Adotou-se como procedimento experimental a remoção manual das mesmas antes da pesagem. Ressalta-se aqui, que, para isso, nenhum instrumento cortante foi utilizado. Como resultado desse procedimento, pôde-se obter um menor desvio padrão nos resultados e uma maior capacidade de classificação do desempenho das amostras mediante esse tipo de ensaio de desgaste abrasivo (Figura 4.31).

Uma comparação entre as formas de apresentação dos resultados de desgaste adotadas é feita na Figura 4.32. Neste caso, apesar das pequenas diferenças de densidade dos materiais, a classificação entre eles é mantida. Todavia, os resultados de desgaste são apresentados na forma de perda de volume por unidade de tempo, pois, assim, tem-se um parâmetro independente da densidade dos materiais testados.

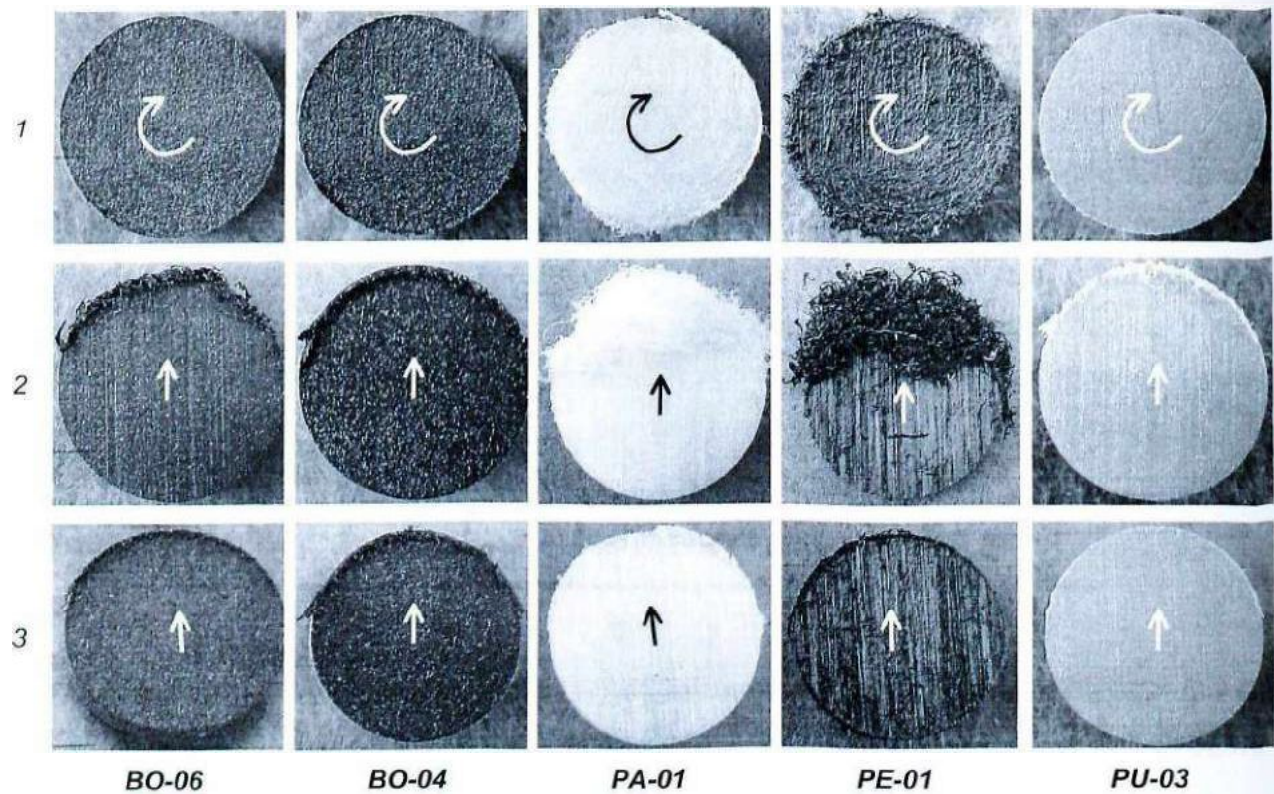


Figura 4.30 – Efeito da rotação no aspecto da superfície desgastada das amostras: 1 - ensaio com rotação, 2 - ensaio sem rotação e 3 - amostras com retirada manual das rebarbas

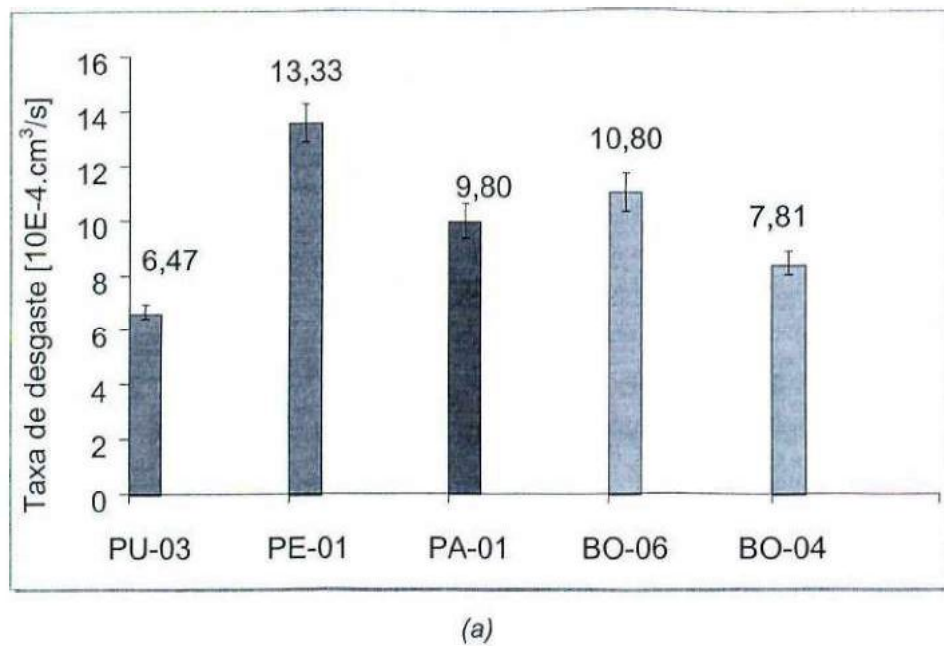
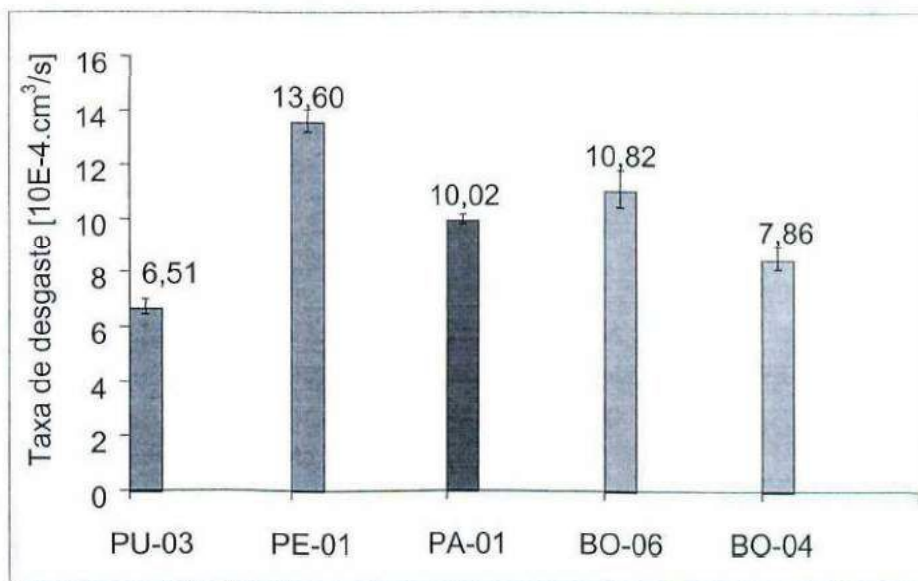
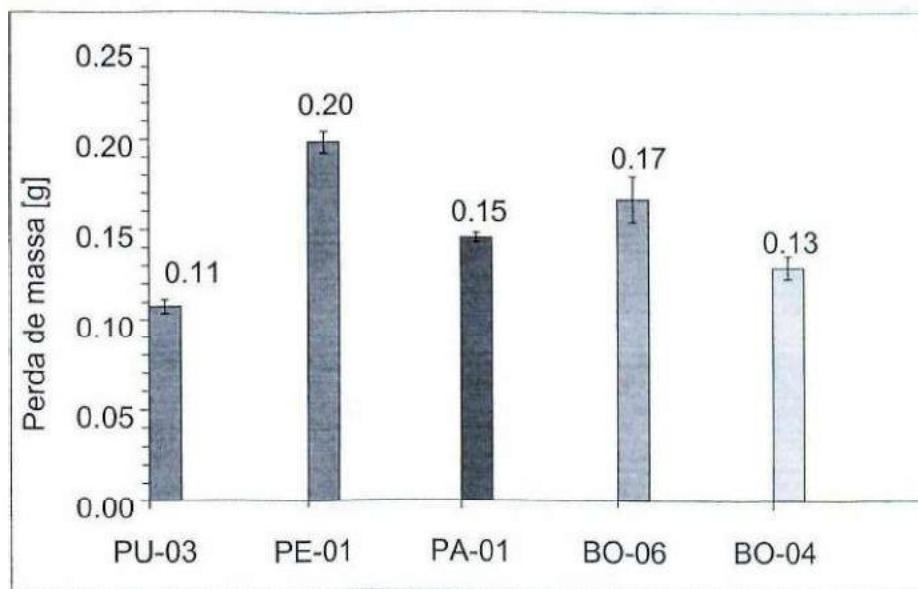


Figura 4.31 – Continuação



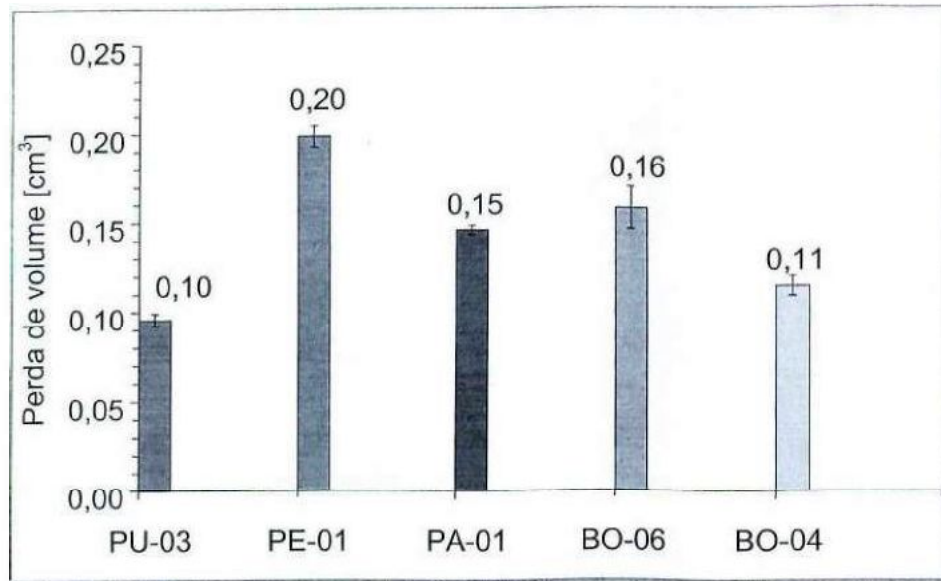
(b)

Figura 4.31 – Efeito da retirada das rebarbas das amostras nos resultados de desgaste para ensaios com carga de **5 N** e **4°C**: (a) Sem retirada das rebarbas e (b) com retirada das rebarbas

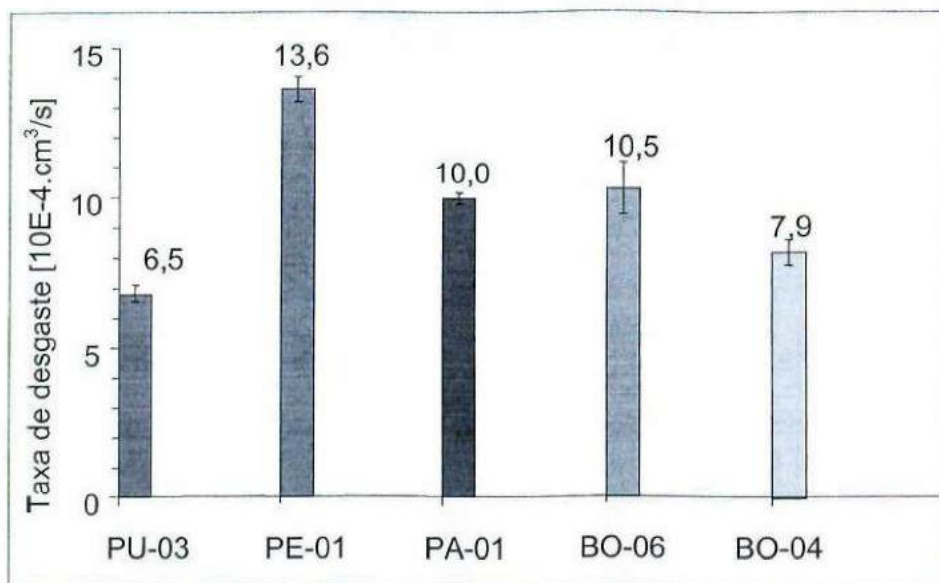


(a)

Figura 4.32 - Continuação



(b)



(c)

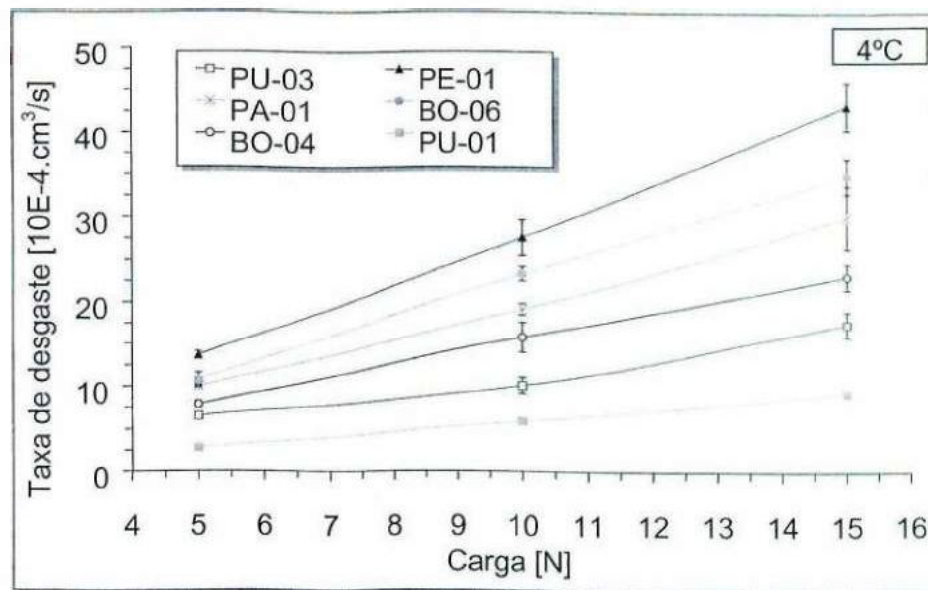
Figura 4.32 – Efeito formas de apresentação dos resultados adotadas para ensaios com carga de 5 N e 4°C: (a) perda de massa, (b) perda de volume e (c) taxa de desgaste

4.4.4 Efeito da carga de teste

Os resultados do efeito da carga de testes são apresentados na Figura 4.33. Para todas as temperaturas de teste, sempre há um aumento da taxa de desgaste com o aumento da carga de teste para todos os materiais. Nota-se ainda, que este comportamento, para a faixa de carga analisada, obedece uma relação aproximadamente linear.

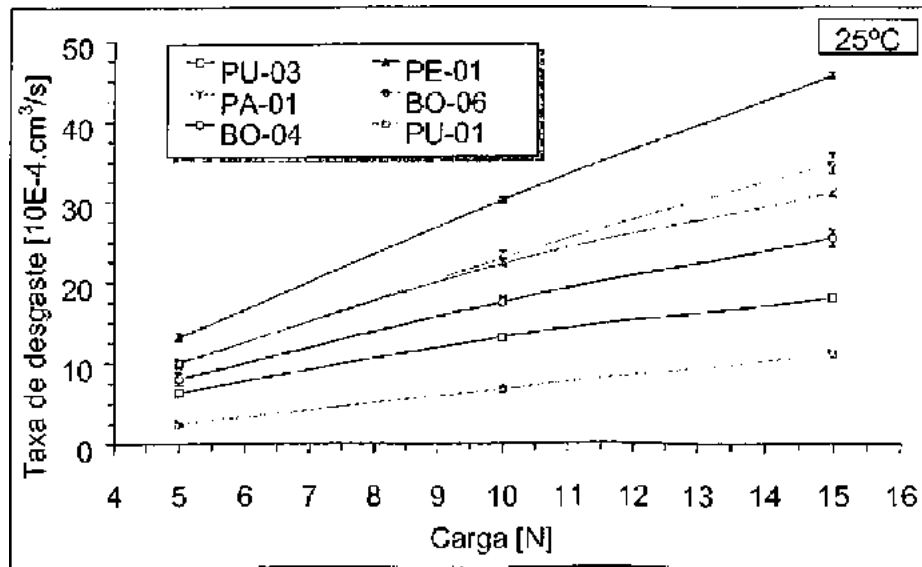
Destes ensaios de desgaste abrasivo em função da carga de teste, nota-se ainda um desempenho da amostra de BO-04 superior aos das amostras de PE-01, de PA-01 e BO-06. Todavia, os poliuretanos PU-01 e PU-03 apresentam-se como materiais superiores à BO-04. A superioridade do PU-01 é ainda maior à medida em que se aumenta a carga de teste. Este comportamento pode ser observado em todas as temperaturas analisadas e estão em conformidade com os resultados previstos por HARSHA *et al.*, 2003.

Excetuando-se em algum caso, em que em determinados trechos do gráfico, a BO-06 e a poliamida (PA-01) se confundem, de forma geral, pode-se afirmar que a classificação dos materiais é sempre mantida. Assim, a ordem decrescente de resistência ao desgaste é dada por: PU-01 > PU-03 > BO-04 > PA-01 > BO-06 > PE-01. Neste sentido, no que tange à resistência ao desgaste abrasivo por deslizamento, a utilização do PU-01 na confecção de revestimentos de proteção de linhas flexíveis, é concludentemente recomendada.

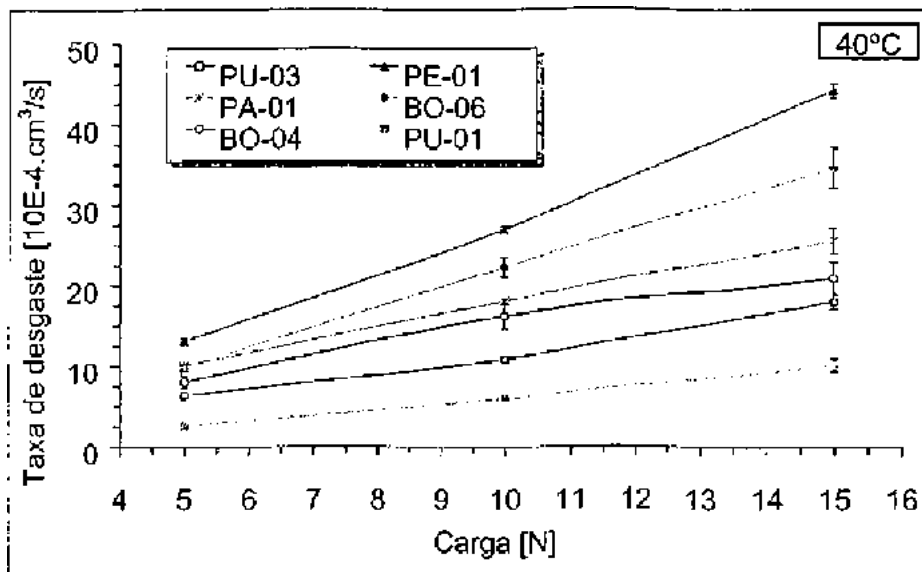


(a)

Figura 4.33 - Continuação



(b)



(c)

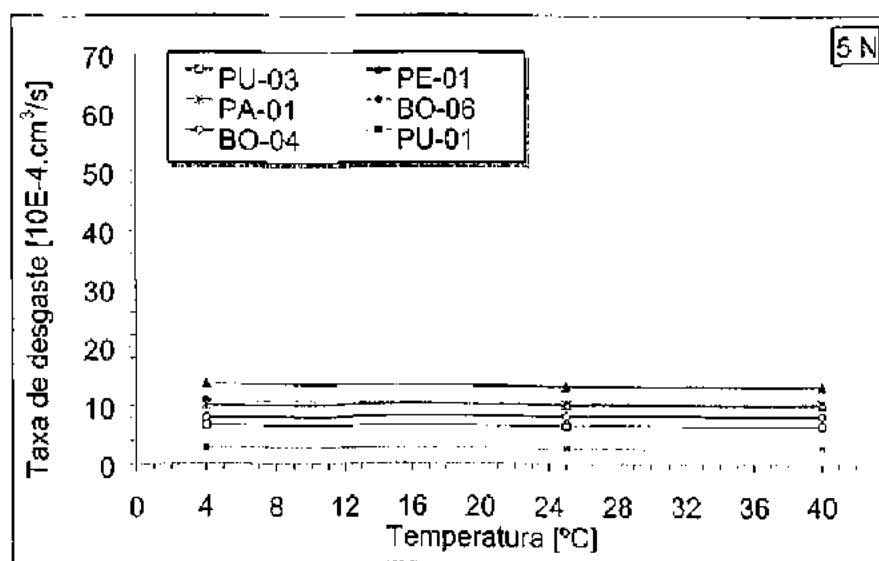
Figura 4.33 – Efeito da carga de teste na perda volumétrica: (a) 4°C, (b) 25°C e (c) 40°C

4.4.5 Efeito da temperatura de teste

A influência da temperatura nos resultados de desgaste é apresentada na Figura 4.34. Para alguns materiais, há uma ligeira queda da taxa de desgaste a 40°C, que, todavia, situa-se dentro do domínio dos seus desvios padrões. Portanto, a partir destes resultados, pode-se dizer que, para as condições, usadas no ensaio, não há uma evidente influência da temperatura na taxa de desgaste. Além disso, é observado que a classificação dos diversos

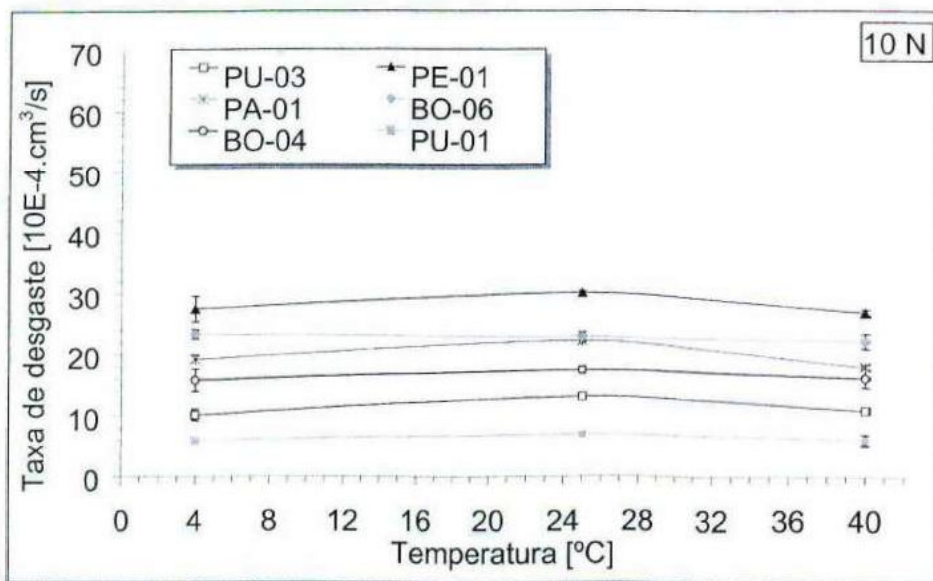
materiais se mantêm para todas as condições como pôde ser visto na avaliação do efeito da carga de teste. Os resultados conjugados da influência, tanto da temperatura quanto da carga na taxa de desgaste, são apresentados na Figura 4.35. Neste gráfico é possível analisar a relação simultânea destas duas variáveis.

No que tange à resultados de literatura, normalmente o aumento da temperatura leva a um aumento na taxa de desgaste (UCHIYAMA *et al.*, 1993). Todavia, para os resultados em questão, o aumento de temperatura é, evidentemente, insuficiente para gerar modificações estruturais nos polímeros e conseqüente modificação na sua resistência ao desgaste. A análise termogravimétrica dos materiais mostra que as transformações estruturais, tanto a temperatura de transição vítrea (T_v) quanto a temperatura de amolecimento (T_m), ambas estão distantes das temperaturas utilizadas nos testes.

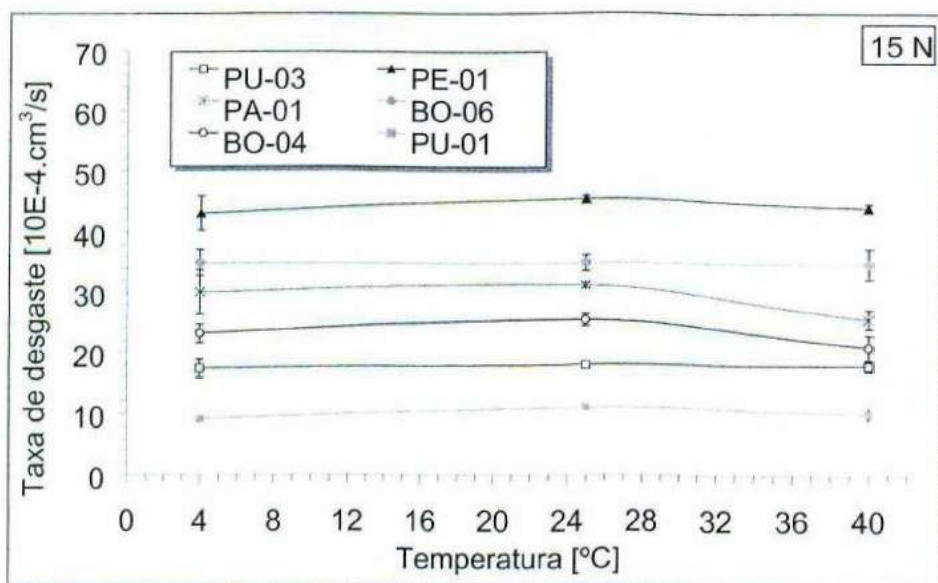


(a)

Figura 4.34 - Continuação



(b)



(c)

Figura 4.34 – Efeito da temperatura na taxa de desgaste: (a) carga de 5 N, (b) carga de 10 N e (c) carga de 15 N

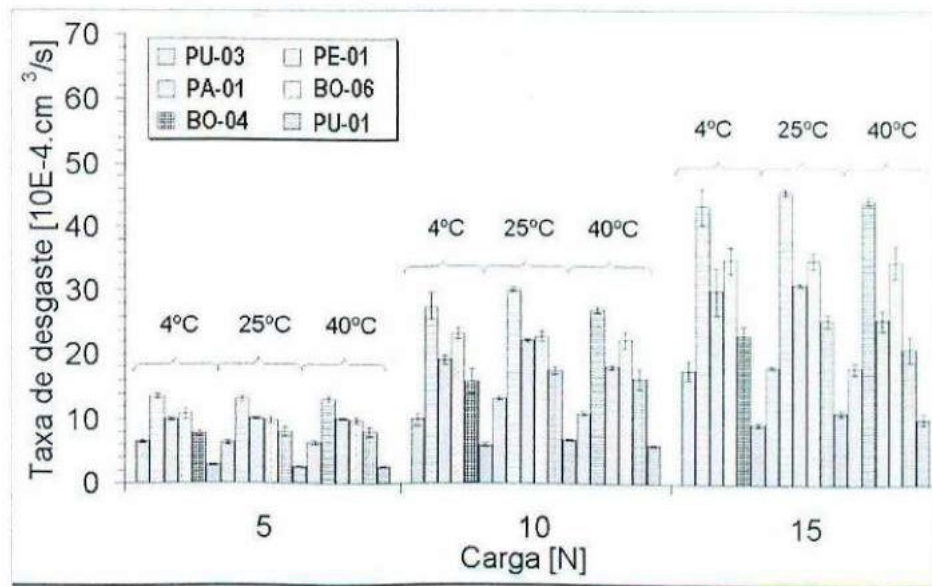


Figura 4.35 – Efeito da carga e da temperatura na taxa de desgaste

4.4.6 Avaliação do efeito da porosidade no desempenho do PU-01

Os resultados mostram que, a presença de poros leva a uma redução na taxa de desgaste (Figura 4.36). Uma análise do aspecto da superfície desgastada, comparando-se as duas amostra (com e sem poros), é mostrada na (Figura 4.37).

Nota-se, que a presença dos poros modifica os eventos de retirada de material da superfície próxima à cratera. Neste caso, é observado uma saliência remanescente na superfície desgastada devido à recuperação elástica do material, o que pode, em princípio, justificar a redução na taxa de desgaste.

No entanto, os vazios podem facilitar o processo de formação de trincas, e, conseqüentemente, de fragmentos de desgaste, nas regiões próximas aos vazios. Portanto, a presença de poros nas dimensões em questão pode resultar em aspectos positivos e negativos.

Assim, na continuidade do trabalho, foi adotado apenas o lote que não apresentava porosidade. Trabalhos futuros deverão, todavia, investigar com maiores detalhes os efeitos da porosidade no desempenho deste material.

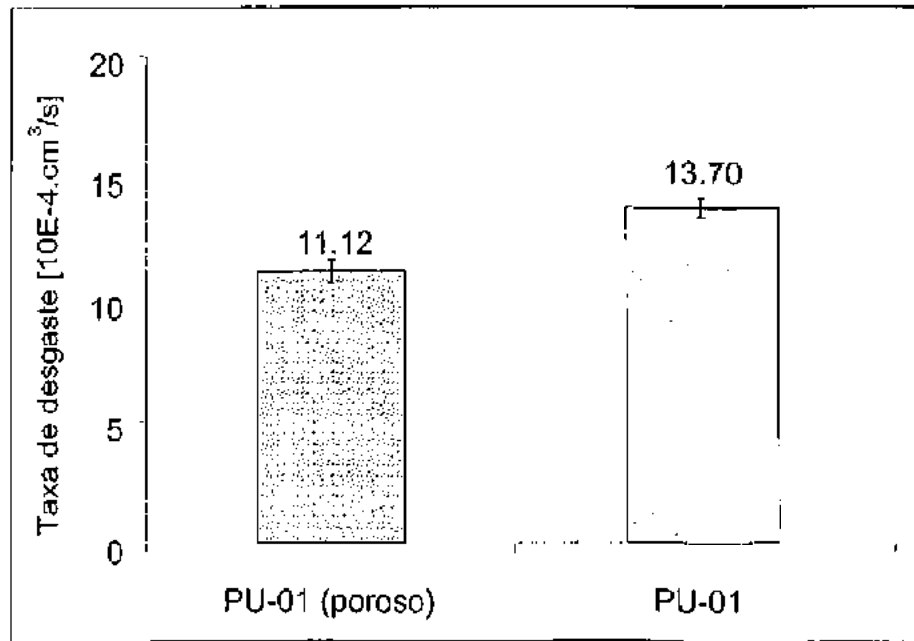


Figura 4.36 – Efeito da presença de poros na taxa de desgaste do PU-01 para ensaios com carga de 15 N e 25°C

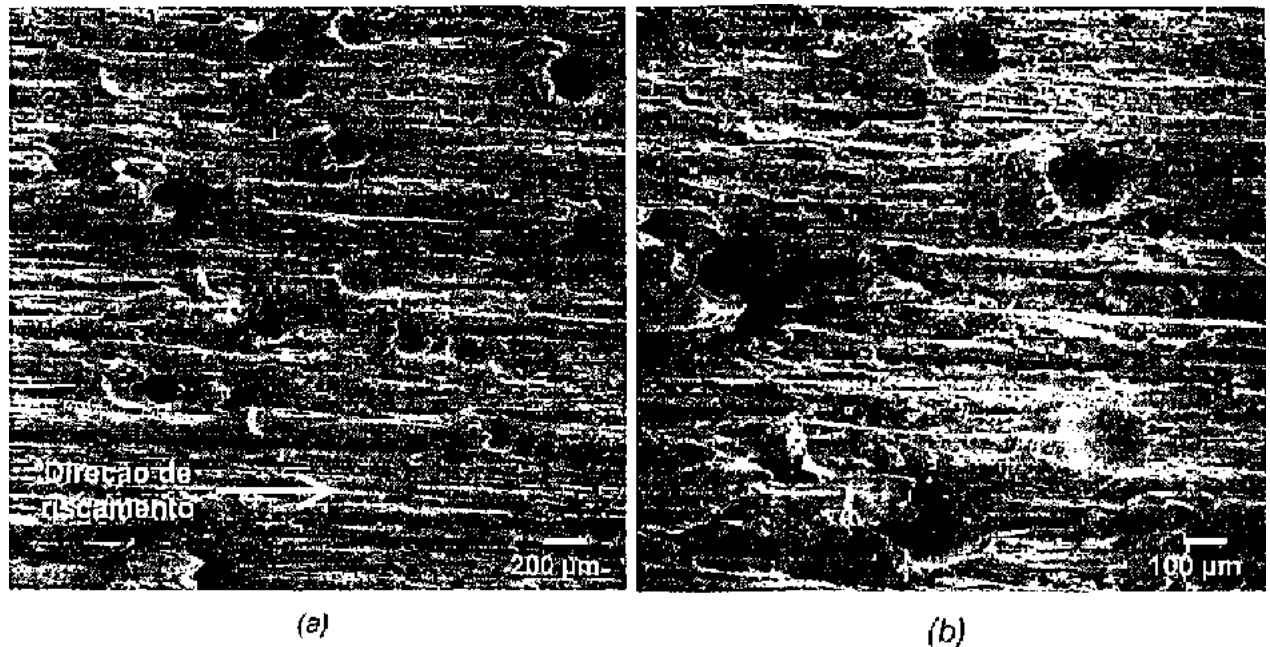


Figura 4.37 - Continuação

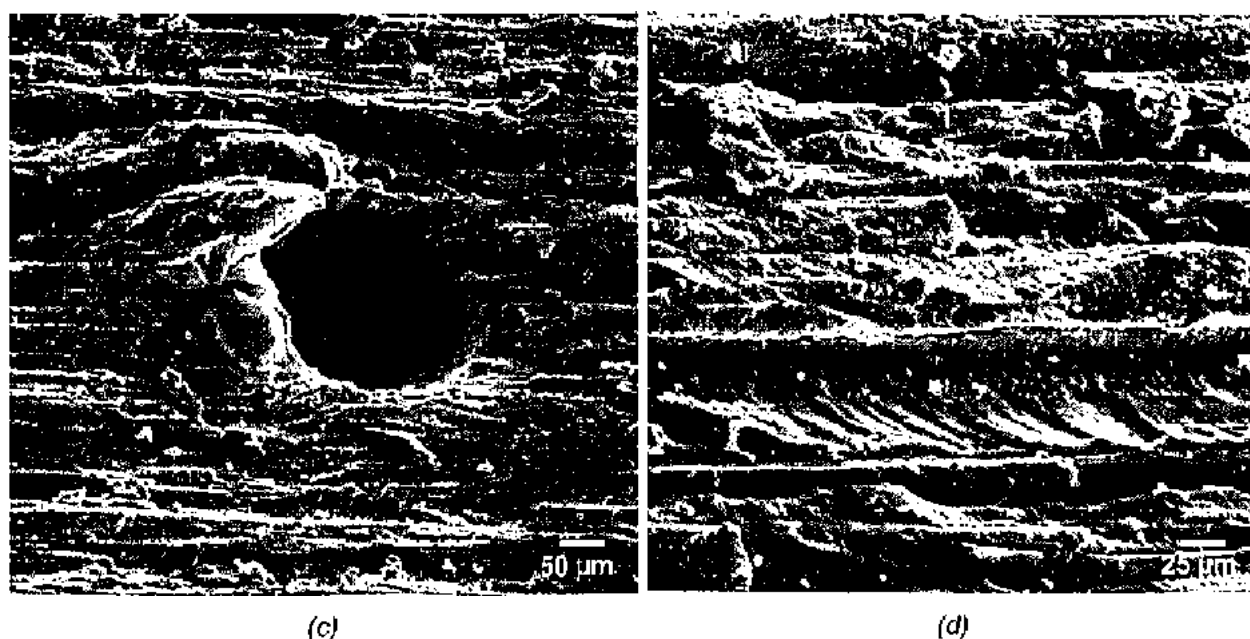


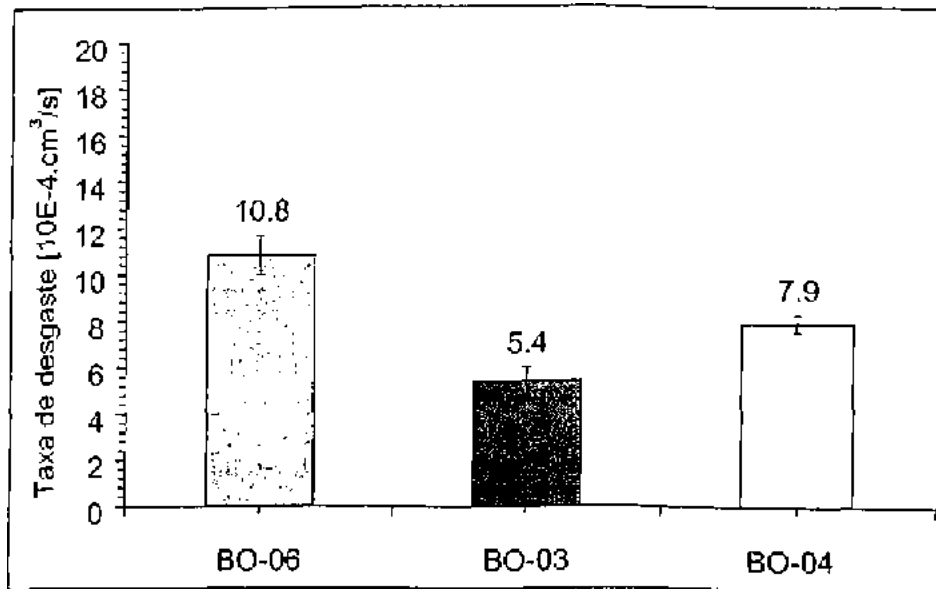
Figura 4.37 – Efeito da porosidade no desgaste da amostra de PU-01: (a) vista geral do desgaste na amostra com poros, (b) e (c) detalhes da superfície desgastada (com poros) e (d) superfície desgastada (sem poros)

4.4.7 Avaliação comparativa do desempenho das borrachas

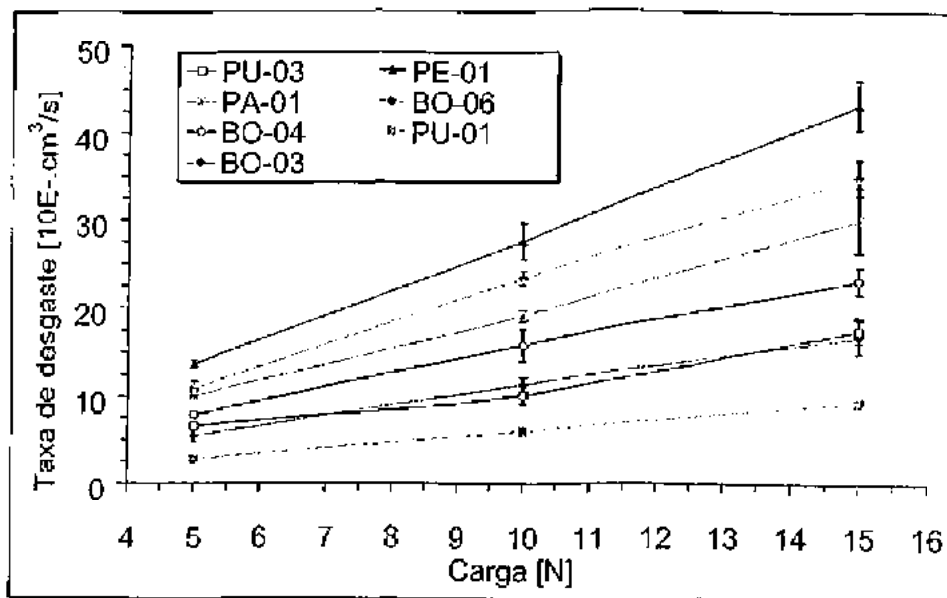
Os resultados de desgaste preliminares, realizados nas três borrachas disponíveis, com carga de 5 N, são apresentados na Figura 4.38-(a). Nesta condição, fica evidente que o desempenho da nova borracha (BO-03), inserida ao montante de amostras, é notadamente superior ao da BO-06 e ao da BO-04.

Com base nos resultados anteriores, foram realizados ensaios de verificação do efeito da carga no desempenho deste material. Estes resultados são mostrados na Figura 4.38-(b). Nota-se que as taxas de desgaste obtidas na BO-03 aproximam-se do valor obtido pelo PU-03. Observa-se ainda que esta tendência deste desempenho é mantida para toda a faixa de cargas utilizadas no ensaio. Este comportamento, pode ser associado à análise quantitativa das fibras. Em relação às duas outras borrachas, a BO-03 apresentou uma fração de fibras cerca de 150% maior. Além disso, tanto a resina de BO-03 quanto a de BO-04, apresentaram uma boa aderência da resina com as fibras. Neste caso, este fato também deve ter contribuído para os seus melhores desempenhos frente à BO-06. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de CHAND *et al.* (2000) em que a adição de fibras na estrutura do material resultou num aumento da resistência ao desgaste abrasivo.

Desta forma, tanto a BO-04 quanto a BO-03, sobretudo a última, são materiais que surgem como fortes candidatos a serem aplicados como revestimento de linhas flexíveis e, neste caso, com possibilidade de substituição dos poliuretanos utilizados atualmente.



(a)



(b)

Figura 4.38 – Avaliação comparativa da nova borracha à 4°C: (a) comparação do desempenho das borrachas a 5 N e (b) efeito da carga de teste na taxa de desgaste mostrando o desempenho da BO-03 em relação aos demais materiais

4.4.8 Correlação dos resultados de desgaste com propriedades mecânicas dos polímeros

De forma geral, os resultados obtidos no abrasômetro DIN 53.516 nas diversas temperaturas e cargas de ensaio não apresentam uma correlação direta com os resultados de dureza. Este fato está bem evidenciado na Figura 4.39.

Alguns trabalhos, no entanto, vêm usando a microscopia eletrônica como ferramenta para elucidação dos fenômenos de desgaste. HARSHA *et al.* (2002), BÖHM *et al.* (1990) e HARSHA *et al.* (2003) obtiveram boas correlações entre os mecanismos de desgaste e o desempenho dos materiais.

Assim, na tentativa de investigar melhor os resultados obtidos no presente trabalho, as amostras ensaiadas no abrasômetro DIN 53.516 foram analisadas no que tange aos respectivos mecanismos de desgaste.

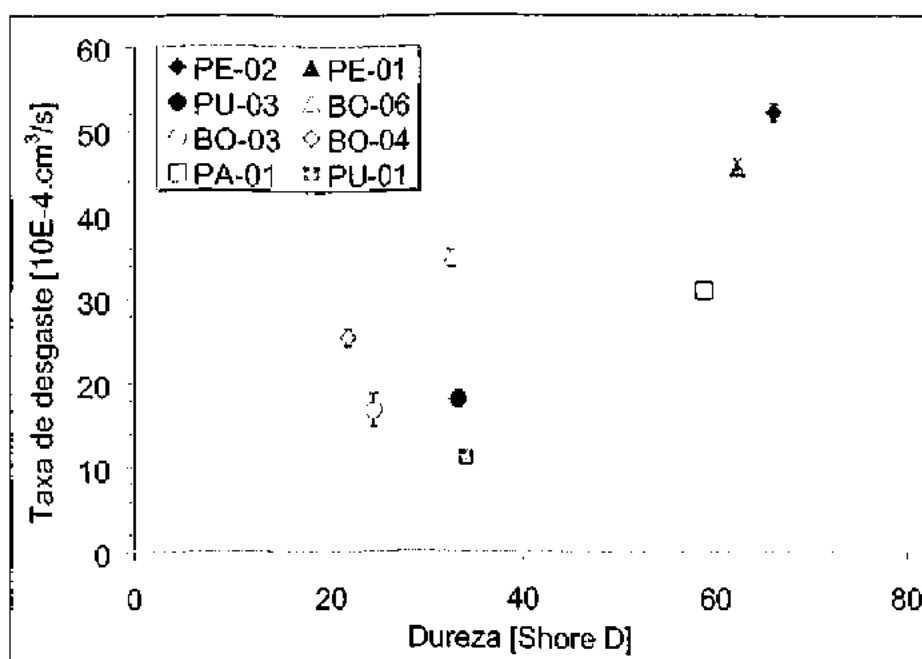


Figura 4.39 – Correlação entre a taxa de desgaste e a dureza Shore dos materiais testados

4.4.9 Análise dos mecanismos de desgaste

A partir da Figura 4.40 até a Figura 4.45 são apresentados os mecanismos de desgaste constantes nas amostras ensaiadas com carga de 5 N e temperatura de 4°C. As análises conduzidas no MEV são referentes aos ensaios realizados com rotação das amostras.

Estes resultados mostram que o PU-05 é muito facilmente riscado (Figura 4.40). Os riscos produzidos pela lixa interagem entre si, gerando fragmentos de desgaste, que podem ser

facilmente removidos da amostra. Esse comportamento justifica o baixo desempenho apresentado por esse material quando aplicado como revestimento de linhas flexíveis. Além disso, segundo a análise de composição estrutural deste material, as amostras apresentavam alto nível de degradação (FERREIRA *et al.*, 2001). Neste caso, as propriedades originais do polímero podem ter sido grandemente afetadas e isso levou rapidamente à sua falha devido à perda de espessura pelo desgaste.

A alta porosidade medida neste material, também parece contribuir significativamente para o seu baixo desempenho. A interação das trincas, advindas da ação das partículas abrasivas, com o grande número de descontinuidades do material (cerca de 44% do volume do material) aliada à baixa tenacidade do polímero levam a seu fácil corte quando da passagem das arestas abrasivas.

A BO-04, por sua vez, apresenta poucas evidências de riscos (ver Figura 4.41). A BO-06 apresenta, entretanto, alguns riscos, onde, freqüentemente, nota-se a presença de fibras, que são rompidas durante a ação das partículas abrasivas (Figura 4.42). Pode-se notar ainda a remoção dessas fibras do material durante o desgaste. Esta baixa adesão das fibras na BO-06 pôde ser observada na Figura 4.18 na análise quantitativa das fibras. Neste caso, acredita-se que o destacamento das fibras possa levar ao corte prematuro da borracha, fato esse que pode contribuir significativamente para a redução da resistência ao desgaste. Essa suposição é baseada nos aspectos superficiais apresentados pela figura Figura 4.42-(b).

O PE-01 e a poliamida (PA-01) apresentam mecanismos de desgaste caracterizados por microcorte e microsulcamento profundos. Neste caso há grande formação de fragmentos na lateral do sulco. Esses fragmentos permanecem em boa parte aderidos à superfície, como mostrado através da Figura 4.43 e da Figura 4.44.

Já no PU-03 os mecanismos de desgaste são caracterizados por microcorte e microtrincamento (Figura 4.45). Esse comportamento sugere, que, neste ensaio, ângulos de ataque das partículas abrasivas da lixa, próximos ou superior a 75° devem estar presentes, pois, como apresentado nos ensaios de esclerometria pendular (FRANCO *et al.*, 2002), esse ângulo gera, basicamente, o mecanismo de corte no PU-03.

Para este material, a grande diferença observada com relação aos demais, é a escala com que são observados os eventos de desgaste. Assim, a dimensão dos eventos de desgaste é muito menor que nos outros materiais. Este comportamento certamente está associado à arranjo molecular deste material. Como visto no capítulo de revisão bibliográfica, a presença concomitante de segmentos rígidos e flexível neste material, atendem alguns requisitos da alta resistência ao desgaste, aliando tanto boa resistência mecânica a uma razoável capacidade de deformação.

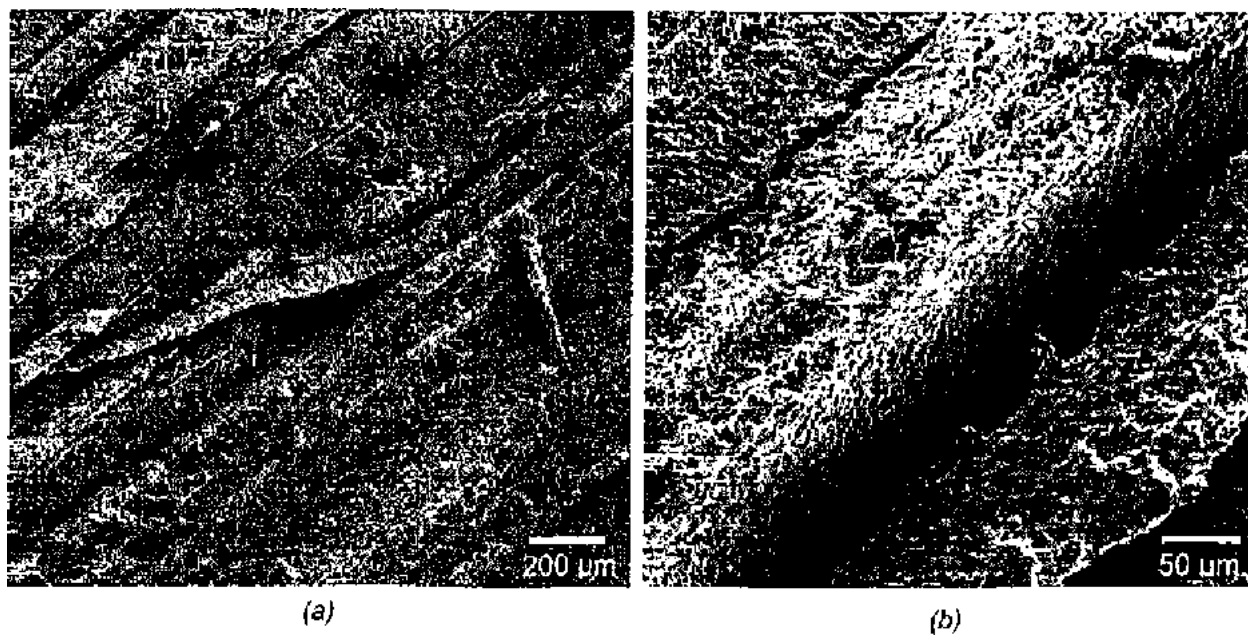


Figura 4.40 – Amostra de PU-05, 5 N e 4°C: (a) vista geral (60X) e (b) detalhe (230X)

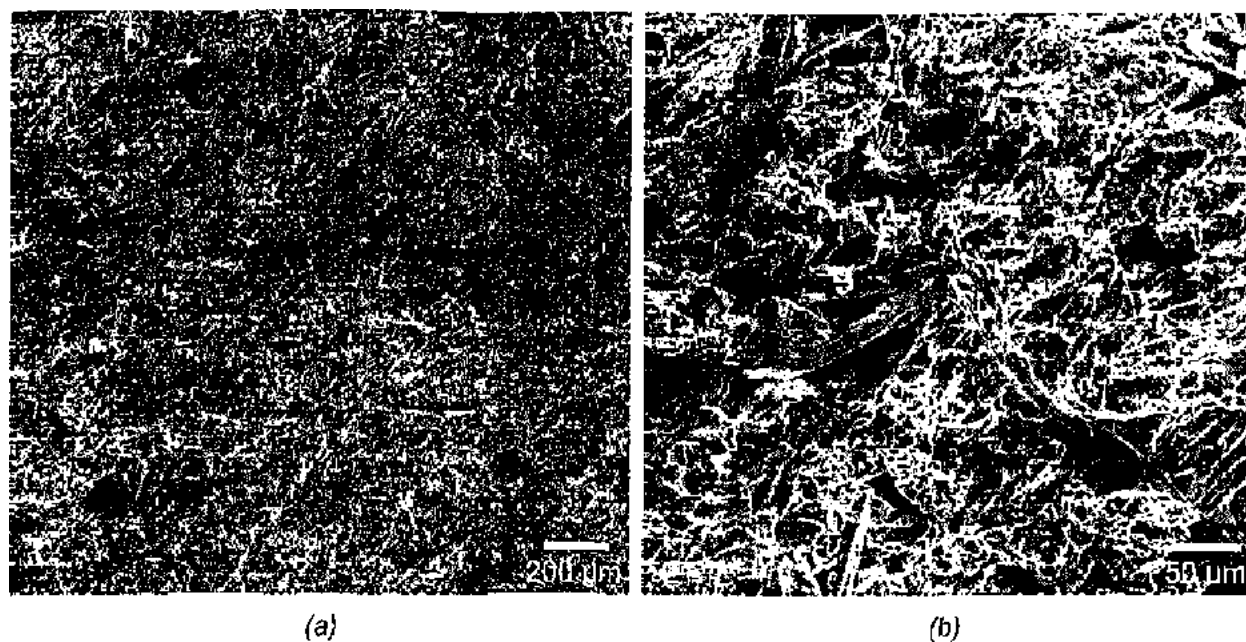


Figura 4.41 – Amostra de BO-04, 5 N e 4°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

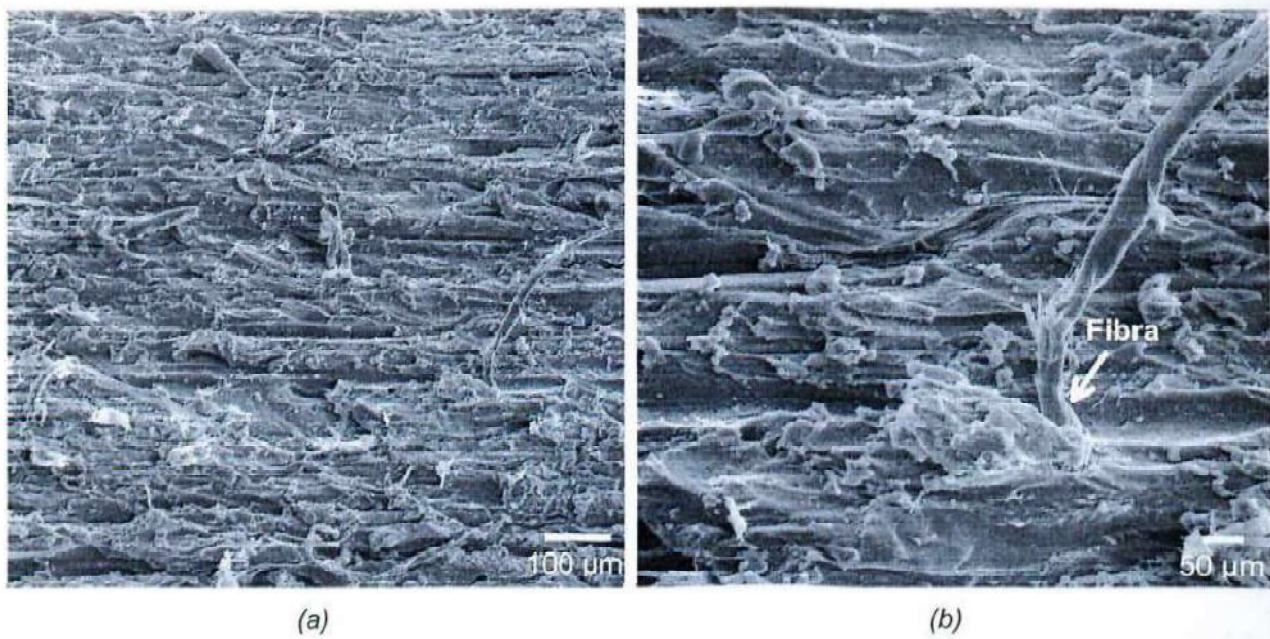


Figura 4.42 – Amostra de BO-06, 5 N e 4°C: (a) vista geral (100X) e (b) detalhe (300X)

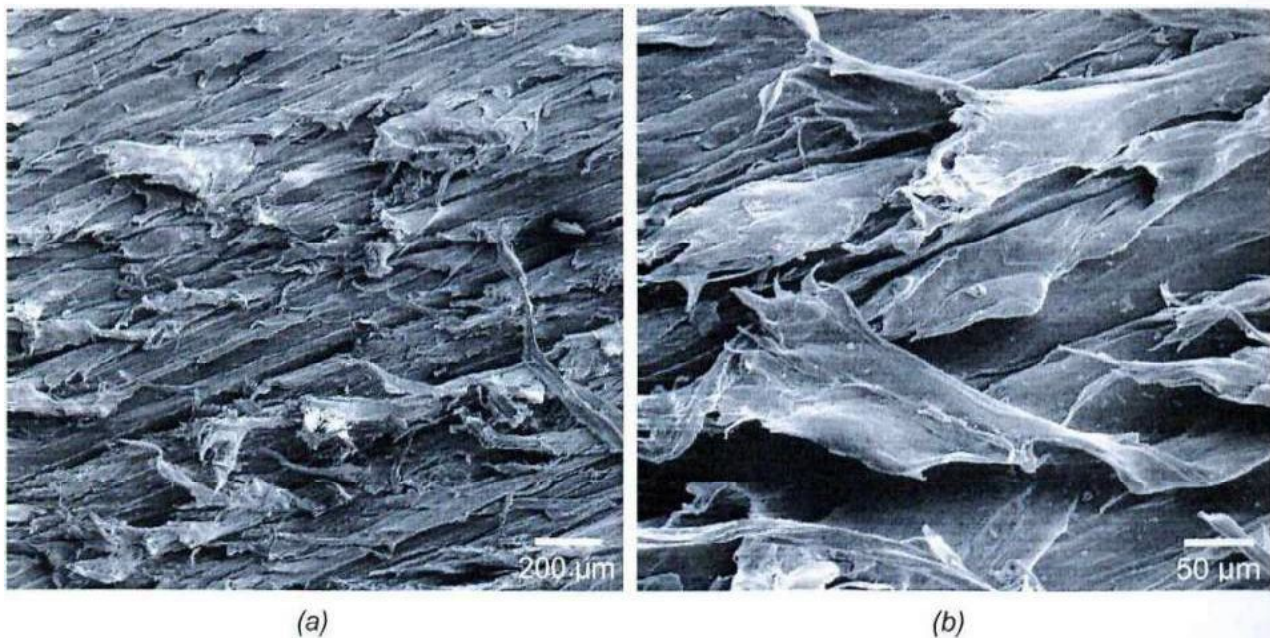


Figura 4.43 – Amostra de PE-01, 5 N e 4°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

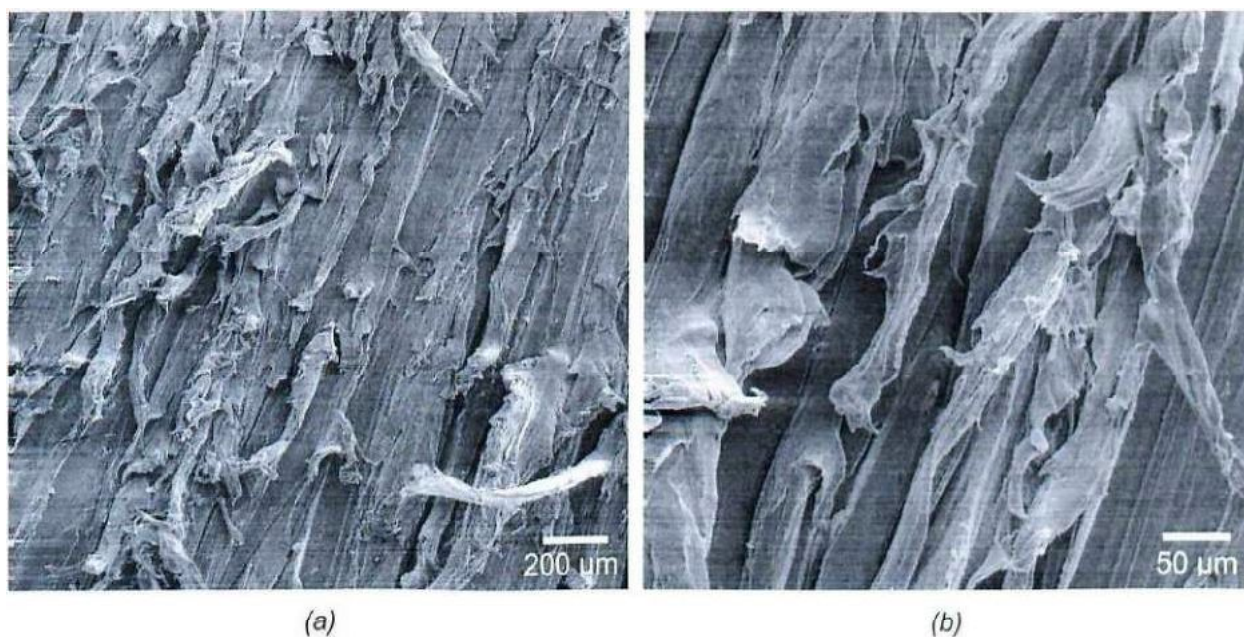


Figura 4.44 – Amostra de PA-01, 5 N e 4°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

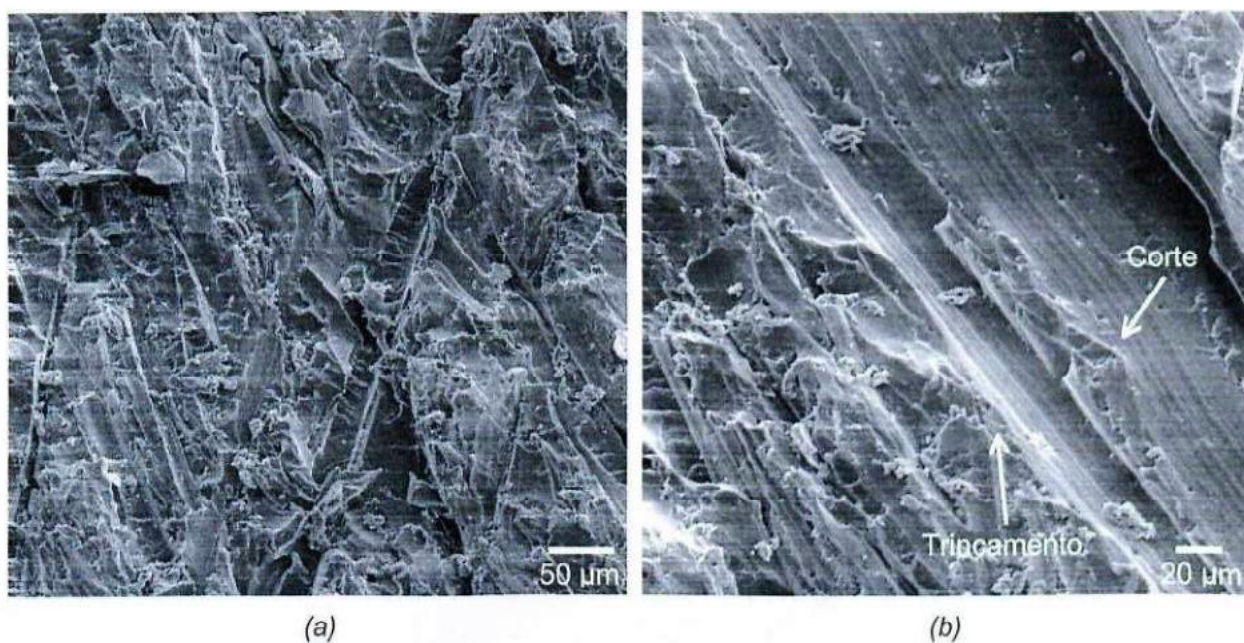


Figura 4.45 – Amostra de PU-03, 5 N e 4°C: (a) vista geral (200X) e (b) detalhe (350X)

4.4.9.1 Efeito da temperatura nos mecanismos de desgaste

A partir da Figura 4.46 até a Figura 4.51 são apresentados os mecanismos de desgaste das amostras ensaiadas com carga de 5 N e temperatura de 40°C. Ressalta-se, no entanto, que nestes ensaios não houve rotação das amostras durante o ensaio. Desta forma, é possível observar pequenas modificações no aspecto do material remanescente do desgaste sobre a amostra. Comparando estas figuras com as figuras da sessão anterior (análise dos mecanismos de desgaste), a rotação da amostra leva a uma modificação constante da direção de riscamento. Desta forma, a interação dos novos sulcos em processamento, com os anteriores em direção distinta, leva à segmentação das protuberâncias das amostras e/ou do material remanescente do desgaste no passo anterior. Esta observação condiz com o fato de que, com a rotação, as taxas de desgaste tendem a ser levemente maiores do que com a amostra fixa.

A despeito do efeito da rotação da amostra não há significativa modificação dos mecanismos básicos de desgaste com o aumento da temperatura. Assim, a sutileza do efeito do giro, justifica o fato da não observância de modificações significativas na classificação dos materiais.

O PU-01 mostrado na Figura 4.51 e adicionado ao conjunto de ensaios só nesta etapa, apresenta um aspecto da superfície muito similar ao PU-03. Os mecanismos atuantes são o microcorte e o microtrincamento. É possível notar, ainda, que as dimensões dos eventos de microcorte para o PU-03 (Figura 4.50) são ligeiramente maiores. Este fato justifica, portanto, o melhor desempenho do PU-01.

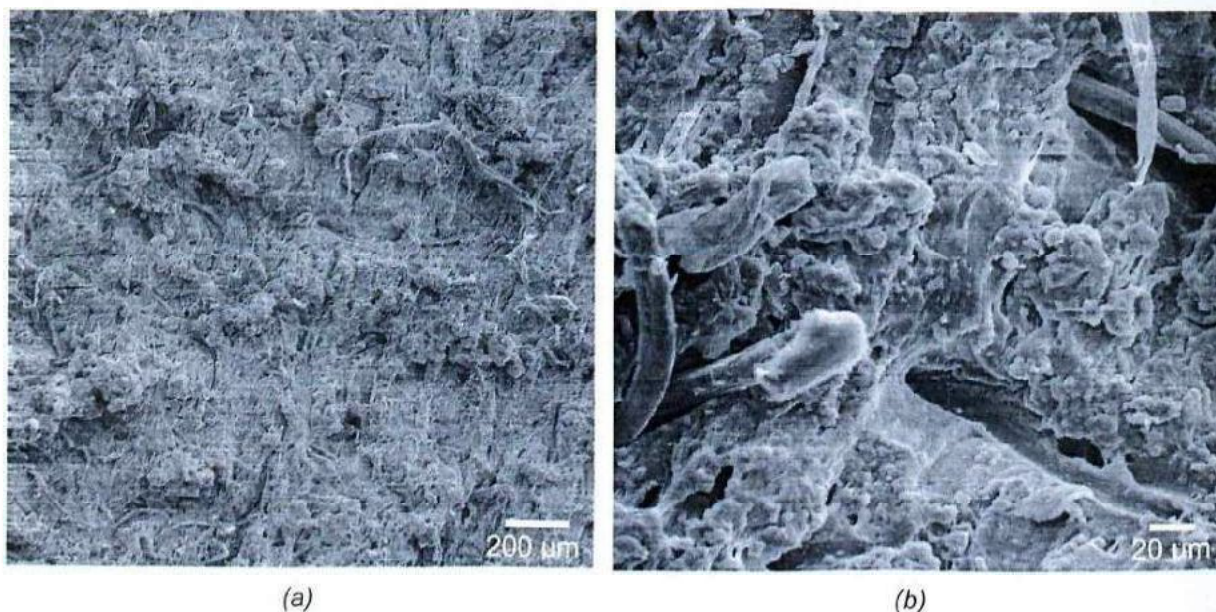


Figura 4.46 – Amostra de BO-04, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (350X)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
BIBLIOTECA

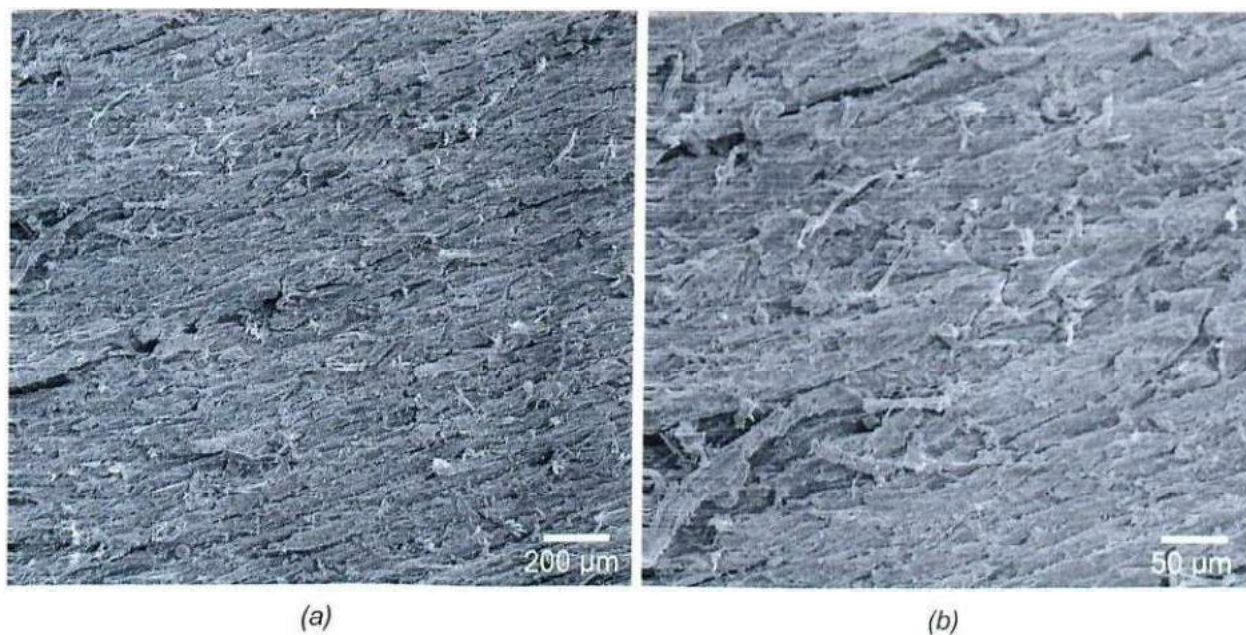


Figura 4.47 – Amostra de BO-06, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50x) e (b) detalhe (100X)

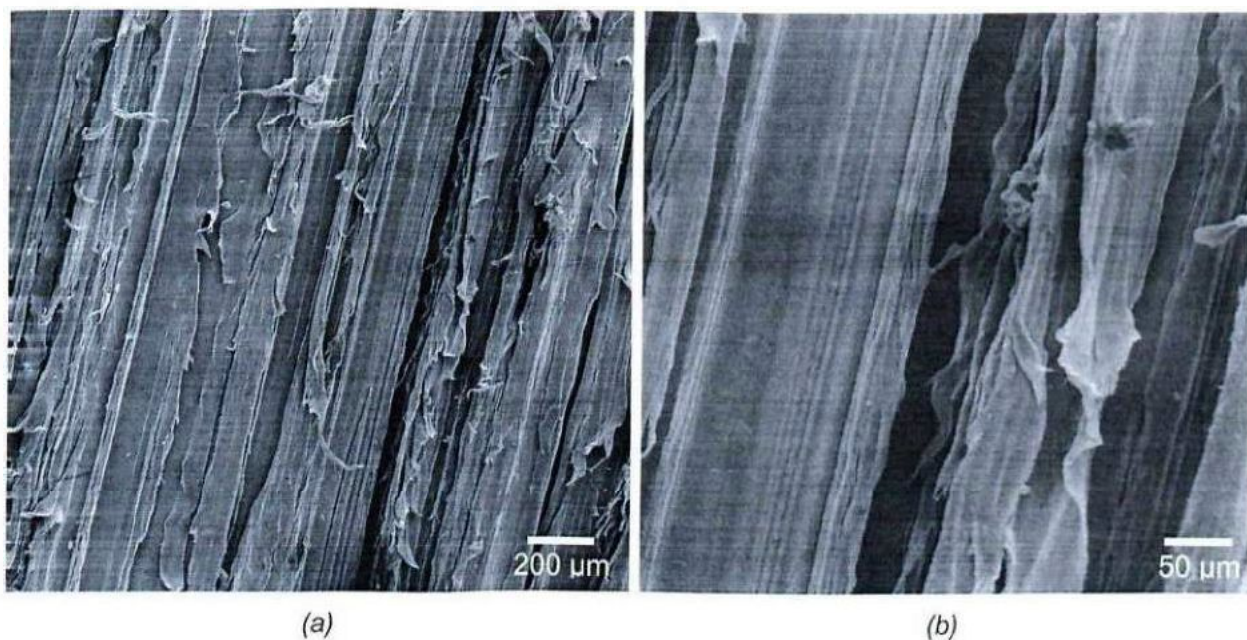


Figura 4.48 – Amostra de PE-01, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

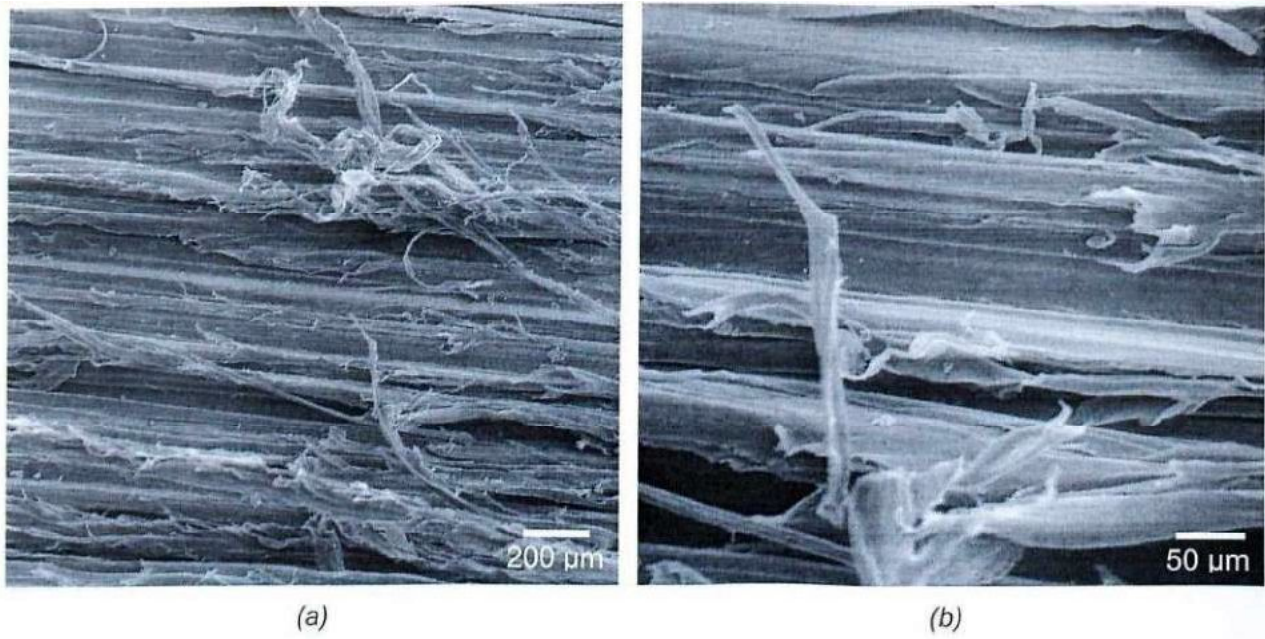


Figura 4.49 – Amostra de PA-01, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

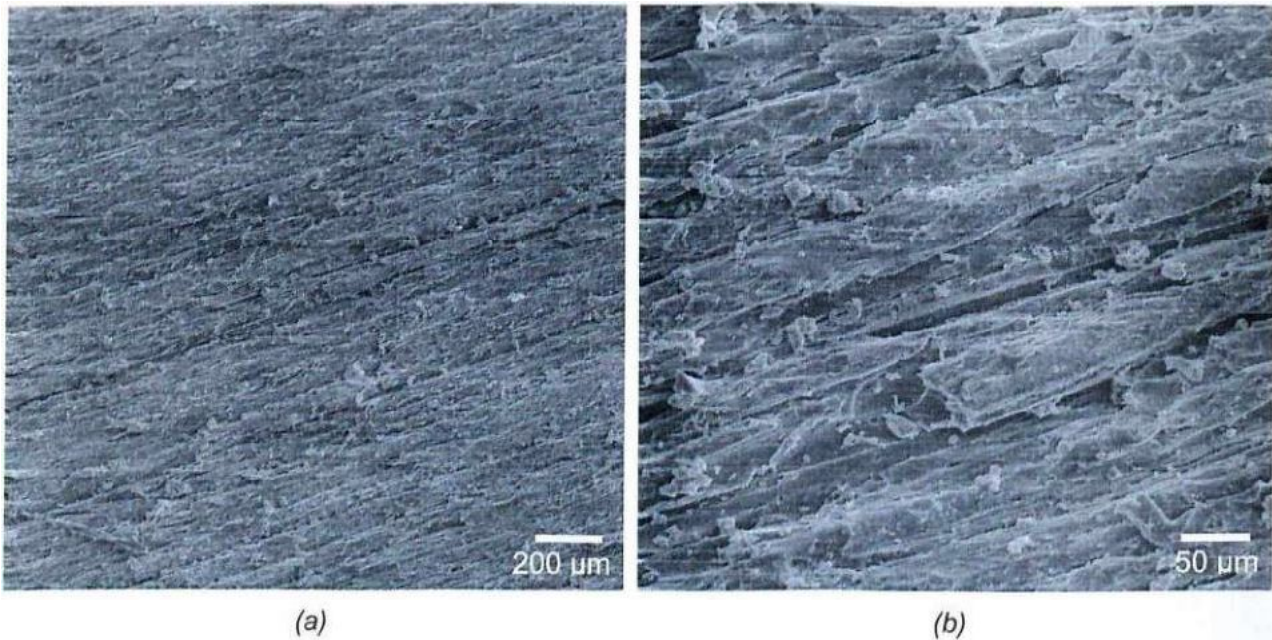


Figura 4.50 – Amostra de PU-03, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

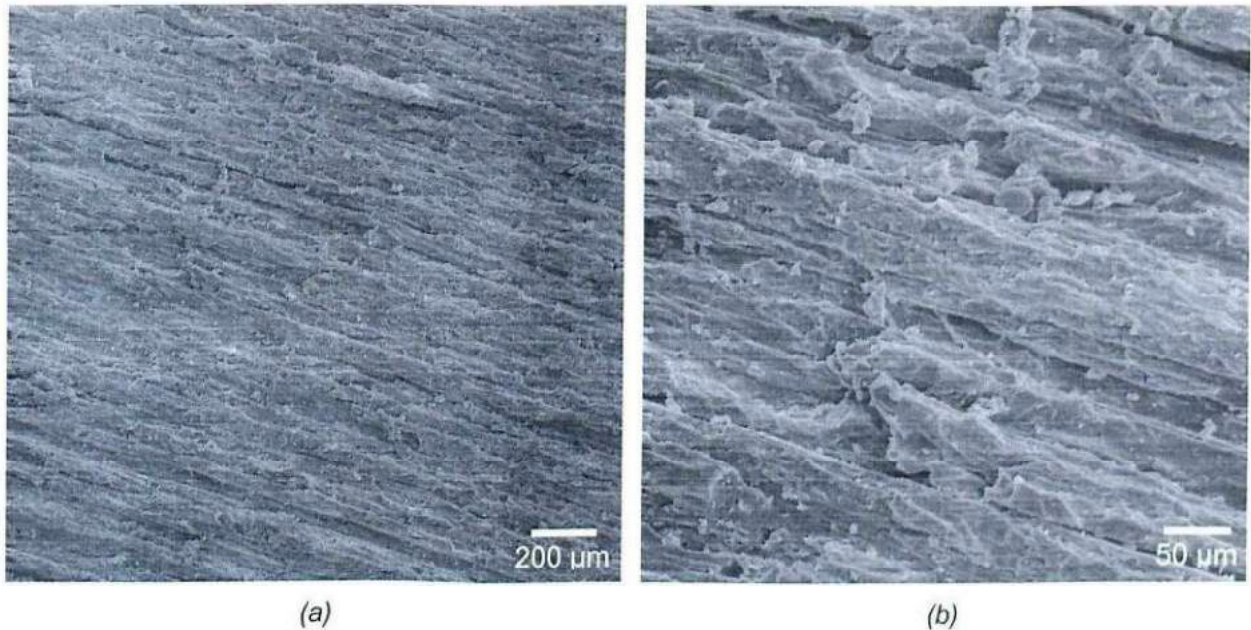


Figura 4.51 – Amostra de PU-01, 5 N e 40°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

4.4.9.2 Efeito da carga de teste

A partir da Figura 4.52 até a Figura 4.56 são apresentados os mecanismos de desgaste das amostras ensaiadas com carga de 15 N e temperatura de 25°C (amostras sem rotação). Considerando que a 40°C não houve modificações nos mecanismos de desgaste, supõe-se que todas as modificações ocorridas nos eventos de desgaste neste ensaio, realizado a 25°C, seja devido à carga de teste.

No caso da BO-04 que não apresenta sulcos/riscos nos ensaios com carga de 5 N (Figura 4.41), é possível notar que o nível de degradação de sua segunda fase (as fibras) é incrementada quando o ensaio é realizado com 15 N (Figura 4.52). Assim, com um nível maior de destruição das fibras pela ação dos abrasivos, a matriz passa a apresentar pequenos riscos (ver Figura 4.52-(b)). Para a BO-06, nota-se que há também um aumento do nível de degradação das fibras com o aumento da carga (Figura 4.53). E, neste último caso, os eventos de desgaste apresentam-se mais profundos. Fica claro, portanto, que as propriedades mecânicas das fibras e da sua coesão com a matriz, nesta situação de alta carga, são fatores ainda mais determinantes na resistência ao desgaste destes materiais compostos. A presença de uma fase constituída de material de alta resistência mecânica (aramida), têm um papel importante na geração de mecanismos de empecimento da ação das partículas ou protuberâncias abrasivas durante o desgaste.

Para os demais materiais, nota-se que, no caso em que é possível observar sulcos/riscos de desgaste, estes eventos são ligeiramente incrementados com o aumento da carga. Assim, mesmo com a observância dos mesmos mecanismos básicos de desgaste, a escala destes é, via de regra, aumentada. Justifica-se assim, o aumento da taxa de desgaste devido ao aumento da carga de teste. Além disso, coerentemente com as taxas de desgaste, a diferença entre a escala dos eventos de desgaste entre os materiais quando ensaiados com 15 N de carga, é maior. Neste caso, justifica-se o maior aumento da diferença entre os materiais à medida que se aumenta a carga de teste (ver Figura 4.33).

A observação do aspectos da superfície desgastada do PU-03 (Figura 4.55) e do PU-01 (Figura 4.56), confirma que, de fato, os microcortes do primeiro são mais profundos. Este fato condiz com o pior desempenho do PU-03 frente ao PU-01. Todavia, nenhuma outra correlação pode ser feita com os materiais já que, na análise estrutural, as informações não distinguem estes dois materiais. As durezas, por sua vez, são praticamente idênticas nos dois materiais e nenhuma alteração significativa nesses valores é notada na faixa de 4 a 40°C (Figura 4.21).

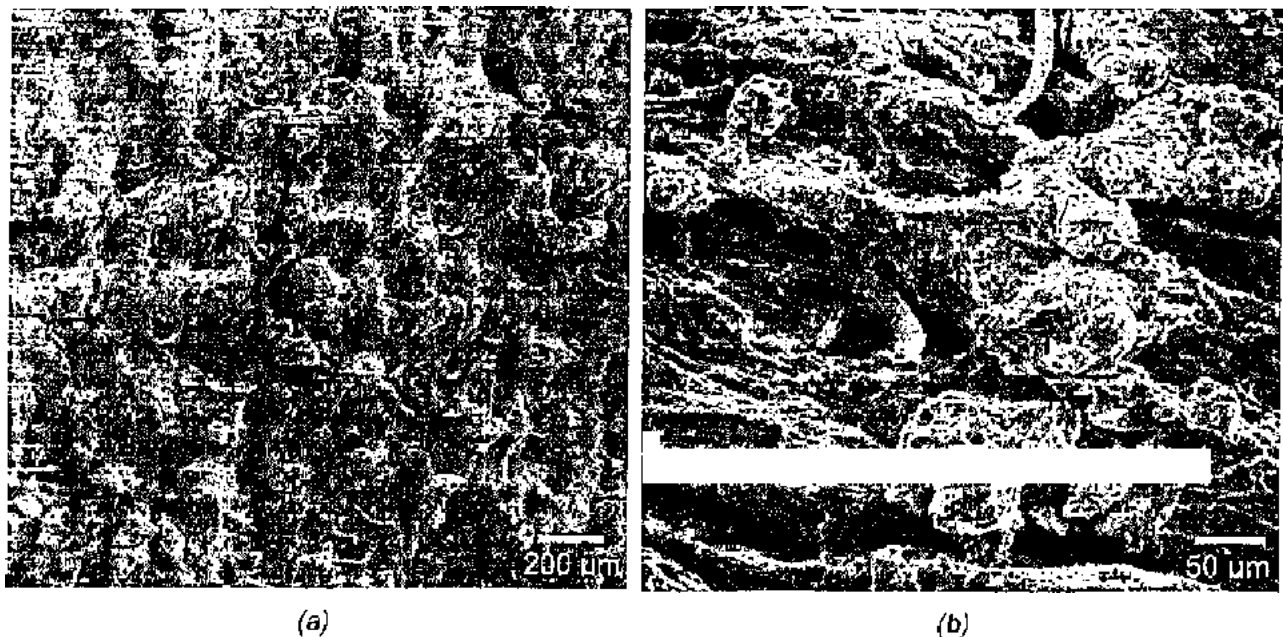


Figura 4.52 – Amostra de BO-04, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

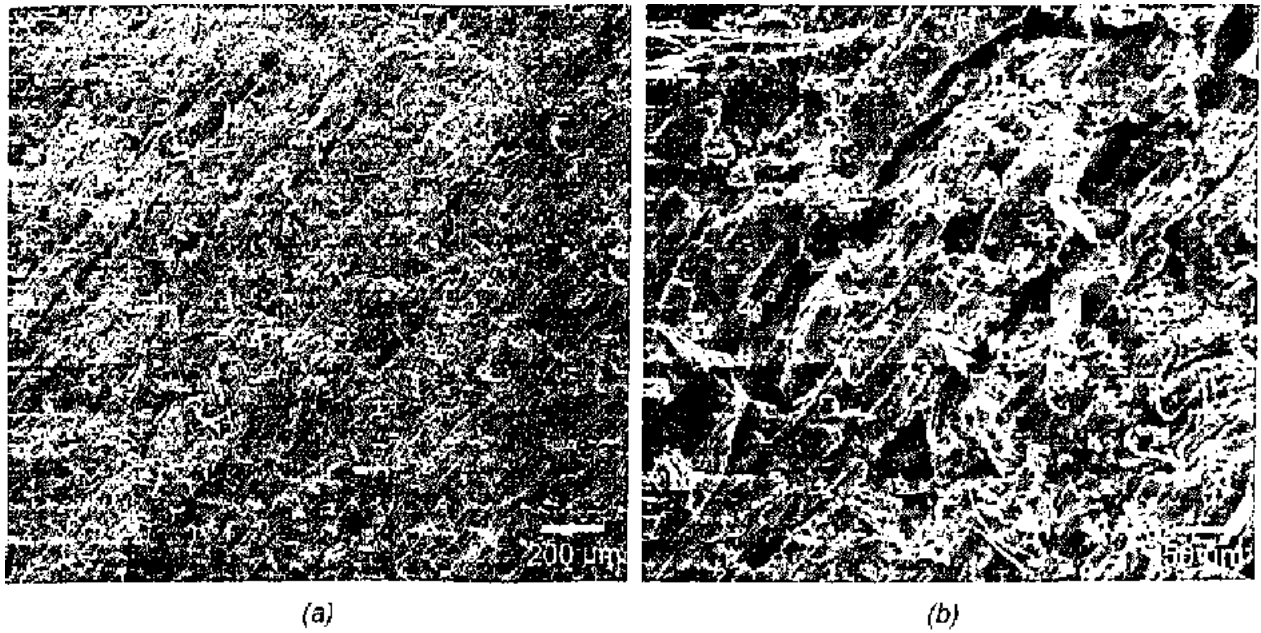


Figura 4.53 – Amostra de BO-06, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

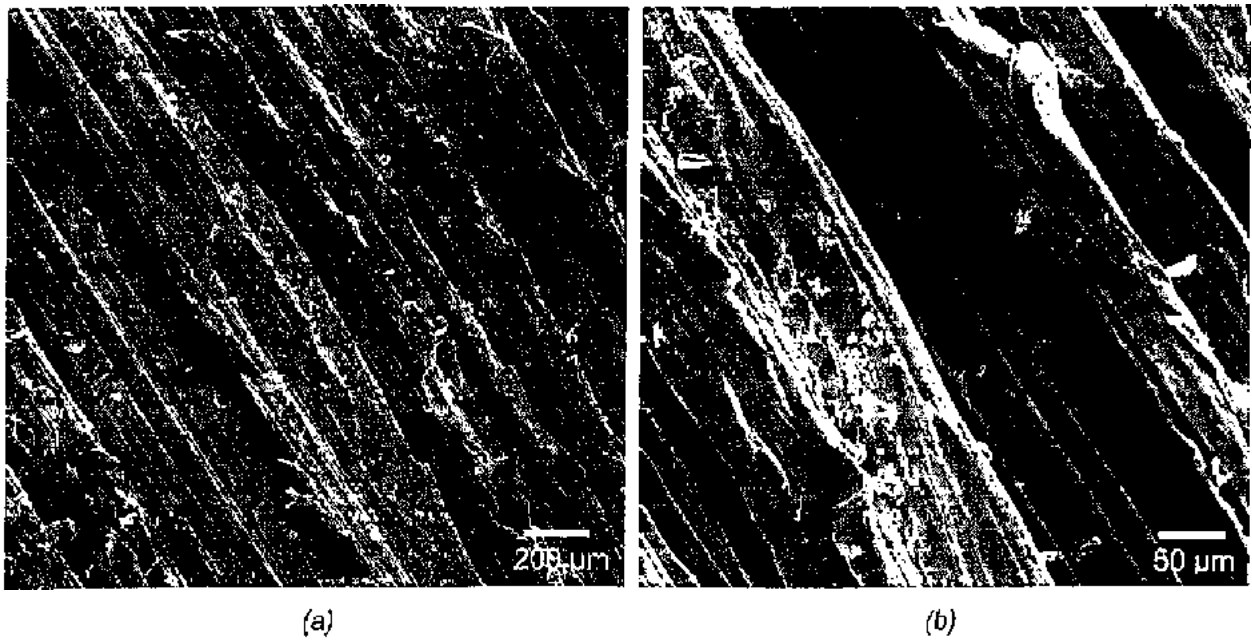


Figura 4.54 – Amostra de PE-01, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

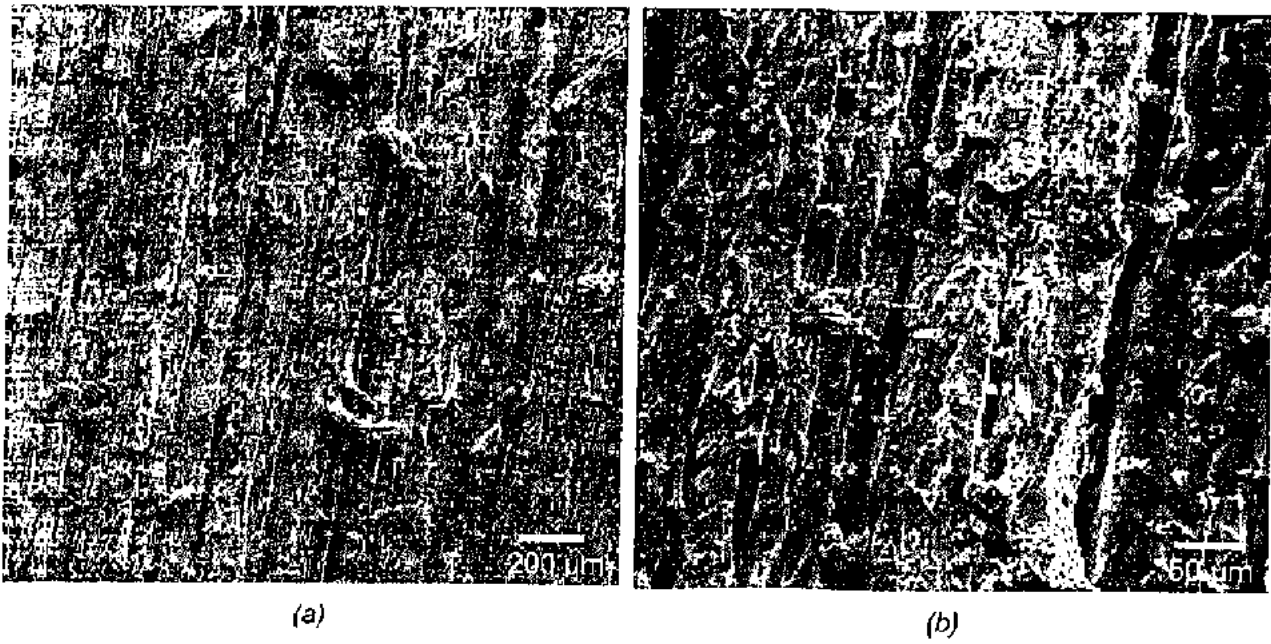


Figura 4.55 – Amostra de PU-03, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

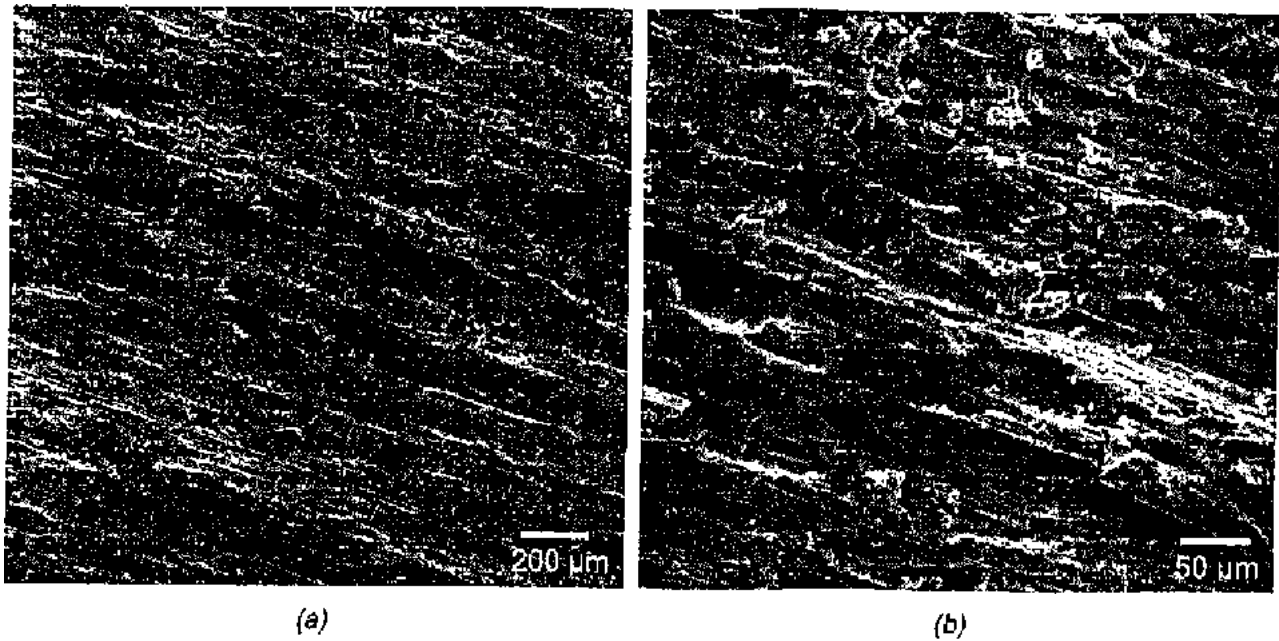


Figura 4.56 – Amostra de PU-01, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

4.5 Ensaios de degradação estrutural induzida

4.5.1 Ensaios de hidrólise e desgaste

Após 125 dias, em ambiente com água do mar sob alta pressão (200 bar), quase nenhuma alteração macroscópica foi observada nas amostras. A Figura 4.57 mostra o aspecto das amostras antes do ensaio e após a retirada da câmara hiperbárica. De forma geral, os materiais negros, sobretudo as borrachas, tendem a um clareamento. Este comportamento pode ser devido à perda de pigmentação, cuja presença é sugerida através dos ensaios de caracterização estrutural dos polímeros (ver sessão 4.3.1).

A amostra de PU-03, no entanto, apresentou um escurecimento superficial. Em princípio, este fenômeno poderia estar associado a trocas de pigmentos entre os materiais, uma vez que todos experimentaram o mesmo ambiente durante o ensaio de hidrólise. Todavia, pelo fato de não se observar nenhuma alteração de mesma natureza no outro poliuretano (PU-01), acredita-se que o fenômeno possa estar associado a eventos de degradação estrutural do polímero via hidrólise.

Os mecanismos de desgaste das amostras hidrolisadas observados macroscopicamente (Figura 4.57-DD) não sofreram praticamente nenhuma alteração quando comparados com os resultados anteriores mostrados na Figura 4.30.

Os resultados de desgaste nestas amostras são apresentados na Figura 4.58. Nota-se que, inicialmente, apenas as amostras de BO-04 apresentaram um leve aumento na taxa de desgaste, comportamento esse que pode ser atribuído muito mais a fenômenos de dispersão das amostras do que a eventos de hidrólise. Essa afirmação baseia-se no fato de que, da segunda retirada de amostras da câmara hiperbárica, todos os materiais apresentam comportamento similar, ou seja, não apresentaram significativa variação na taxa de desgaste ao em função do tempo de hidrólise.

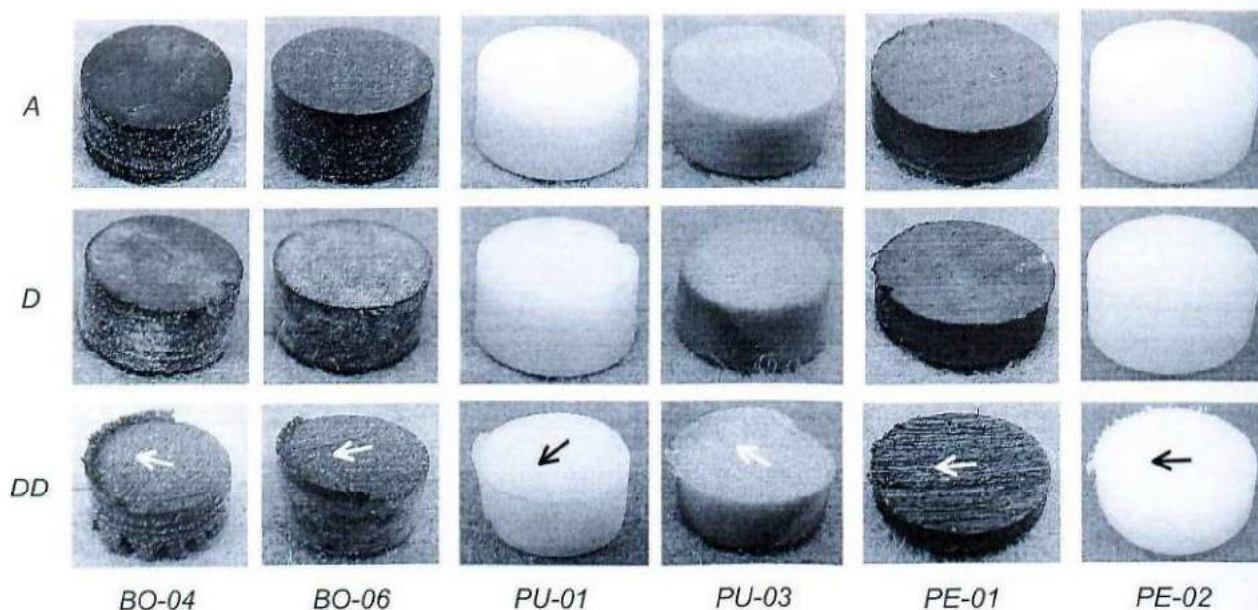


Figura 4.57 – Comparação do aspecto das amostras no ensaio de hidrólise: A – antes do ensaio de hidrólise, D – depois do ensaio de hidrólise e DD – depois dos ensaios de hidrólise e desgaste

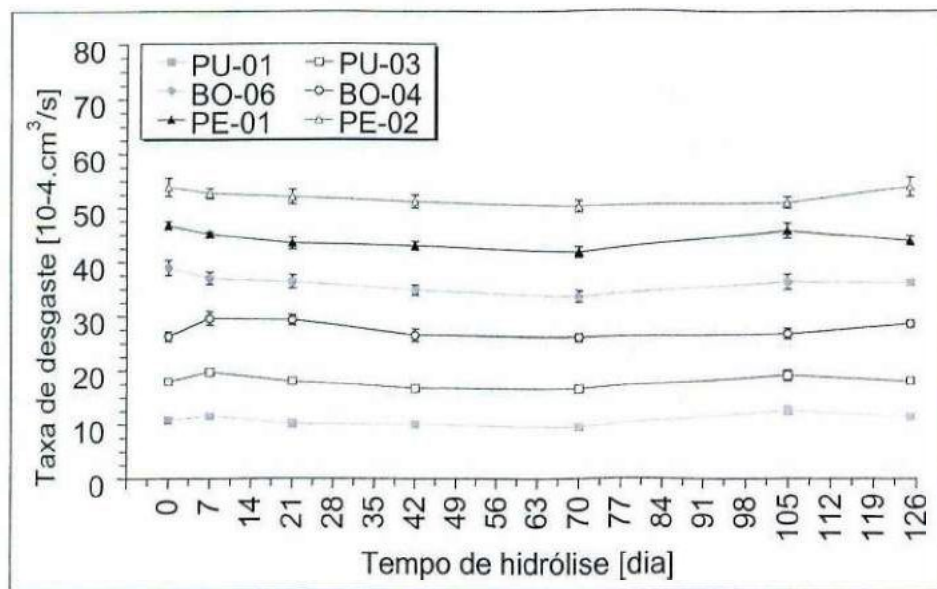


Figura 4.58 – Evolução da taxa de desgaste realizado nas amostras após o ensaio de hidrólise

Para avaliar os resultados de degradação induzida, considerou-se que o processo de hidrólise seja um fenômeno cuja evolução possa ser representada por um polinômio de primeiro grau. Desta forma, o comportamento deste fenômeno pode ser expresso conforme a Equação (4.1).

$$W = \alpha_h \cdot t + \beta_h \quad (4.1)$$

onde W é a taxa de desgaste; α_h é a constante de desgaste devido à hidrólise e β_h a constante de desgaste.

O ajuste dos pontos referentes à taxa de desgaste após o ensaio de hidrólise através de polinômio de 1º grau, pode ser observado na Figura 4.59. Os valores das constantes α_h e β_h para cada material são sumarizados na Tabela 4.15.

Destes resultados nota-se, que os valores de α_h são muito pequenos e tendem a zero. Isto indica que, para as condições ensaiadas, não houve significativa modificação na resistência ao desgaste ao longo de todo o ensaio de hidrólise. Os valores de β_h mostram ainda que a taxa de desgaste constante é aproximadamente a mesma apresentada pela Figura 4.60, cujos valores são dados pela média de todos os ensaios de desgaste realizados ao longo deste experimento.

Assim sendo, estes resultados mostram que, para as condições impostas aos polímeros, não houve degradação via hidrólise, que fosse capaz de gerar significativa mudança no comportamento ao desgaste abrasivo. Além disso, as pequenas modificações visuais observadas (mudança na coloração na Figura 4.57), não refletiram em modificações nos ensaios de desgaste. Isso pode estar associado ao fato de que os eventos de degradação tenham ocorrido apenas na superfície. Assim, já nos primeiros passos do ensaio de desgaste, cuja configuração pode ser considerada extremamente severa, os efeitos de fenômenos superficiais não são mais percebidos.

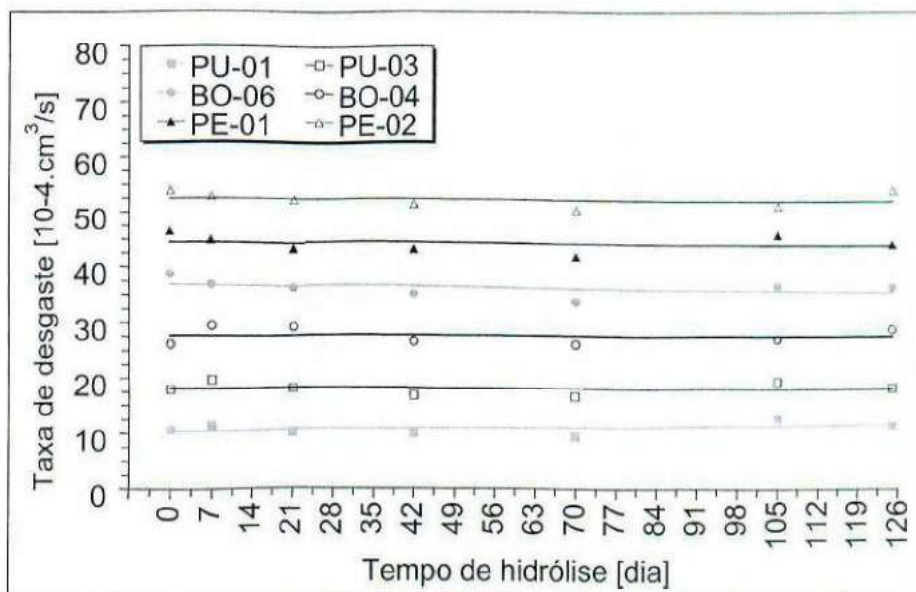


Figura 4.59 – Ajuste dos resultados de desgaste através de equações de primeiro grau

Tabela 4.15 – Valores de α_h e β_h da Equação (4.1) para os materiais testados após ensaio de hidrólise

Material	α_h	β_h
PE-02	-0,005	52,4
PE-01	-0,008	44,7
BO-06	-0,015	39,2
BO-04	-0,004	31,4
PU-03	-0,002	20,4
PU-01	0,008	11,8

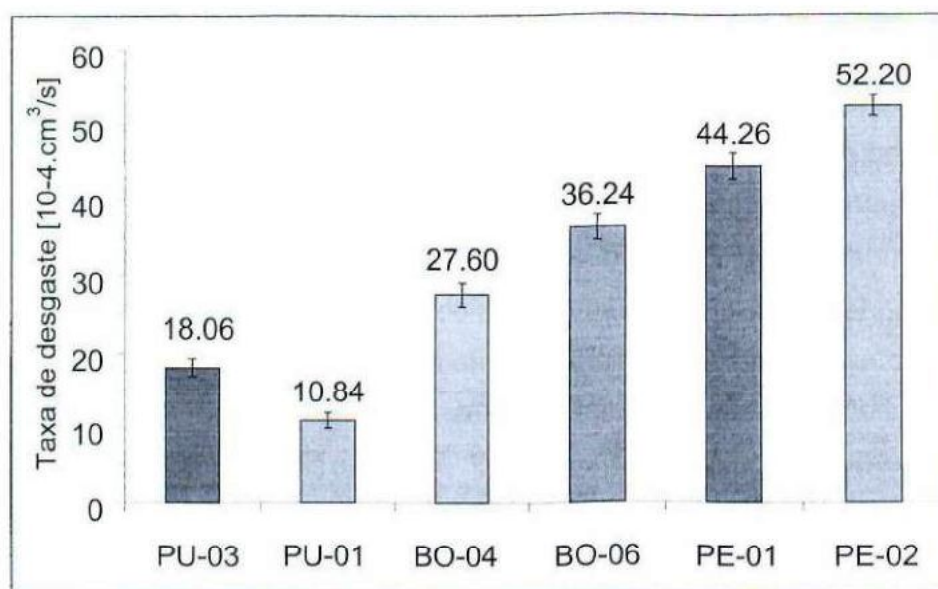


Figura 4.60 – Classificação dos diversos materiais após todos os ensaios de hidrólise

A impassibilidade dos materiais testados à influência degradante da hidrólise pode ser associada ao fato de que a maioria dos materiais, possuem uma alta inércia química. Materiais como os polietilenos e as poliamidas são reconhecidamente resistentes à hidrólise (BLASS, 1988).

Por outro lado, materiais como os poliuretanos podem ser susceptíveis de degradação via hidrólise. Segundo GORNI (2000), dentre as duas classes principais de poliuretanos termoplásticos, os ésteres são caracteristicamente mais tenazes, porém podem sofrer hidrólise.

A outra classe, os éteres, são caracteristicamente menos tenazes e podem sofrer ataque químico porém estão muito menos sujeitos à biodegradação e a hidrólise.

FAULKNER *et al.*, (1983) realizaram ensaios de envelhecimento de poliuretanos (poliésteres) em ambientes contendo metanol e água (1 atm e 25°C). Os seus resultados mostram que, a presença da água, sobretudo com quantidades crescentes de metanol, levam a uma clivagem da cadeia molecular do polímero. Neste caso, o efeito da degradação das propriedades mecânicas à tração era notável já a partir dos primeiros dias de ensaio.

Como os poliuretanos testados foram identificados como sendo pertencentes ao grupo dos poliésteres, não era mesmo de se esperar a ocorrência de hidrólise. Todavia, o fato do PU-03 apresentar uma modificação em sua coloração, sugere que este fenômeno deve ser melhor investigado através de ensaios de exposição de longa duração.

As borrachas também poderiam, em princípio, sofrer alguma degradação via "seqüestro" de alguns de seus compostos em função do componente halogênico Cl, mas, talvez a presença de agentes estabilizantes, como o negro de fumo, possam ter contribuído para o bom desempenho destes materiais. Da mesma forma que os poliuretanos, a degradação pode ter sido apenas superficial. Assim, estes materiais também deverão fazer parte do conjunto de amostras a serem expostas a ensaio de hidrólise de longa duração.

Os resultados de desgaste da amostra PE-02, adicionada ao grupo de materiais anteriormente testados, mostram que, para esta condição de desgaste, este material não possui um bom desempenho. Para a condição de carga de 15 N, o material apresentou o pior desempenho, com taxas de desgaste maiores até que a outra amostra de polietileno (PE-01). Este fenômeno pode ser explicado pelos resultados de análise de composição dos materiais. As amostras PE-01 e PE-02, são respectivamente polietilenos de baixa e de alta densidade. Ambos são caracterizados por longas cadeias lineares com fracas ligações entre si. Assim, quando da ação da partícula abrasiva, estes materiais são facilmente riscados levando a altas taxas de desgaste. O pior desempenho do polietileno de ultra-alto peso molecular (PE-02) pode ainda ser devido ao fato de que, no seu processo de obtenção, as baixas pressões geram uma estrutura com longas cadeias lineares e poucas ramificações, fato este que leva a uma baixa resistência ao cisalhamento das cadeias. Caso contrário ocorre com o polietileno de baixa densidade (PE-01) obtido em pressões bem maiores e, conseqüentemente, apresenta uma quantidade razoável de ramificações, daí o seu melhor desempenho.

Ressalta-se aqui, que o comportamento tanto do PE-02 quanto do PE-01 assemelham-se muito ao comportamento da poliamida (PA-01), cuja configuração molecular tem características semelhante às dos polietilenos. Alguns trabalhos na literatura (MARCUS, *et al.*, 1994 e THORP, 1982) mostram resultados de desgaste destes materiais, contudo quando são aplicáveis a condições de deslizamento, como nos mancais de deslizamento. Assim, o baixo

coeficiente de atrito, requeridos nas situações de deslizamento, é conseguido graças as baixas forças de ligação entre as longas cadeias lineares de ligações covalentes e ao baixo grau de ramificação da cadeia destes materiais da família de polietilenos.

4.5.2 Mecanismos de desgaste após o ensaio de hidrólise

O aspecto da amostras desgastadas obtido através de análises no MEV são apresentados da Figura 4.61 até a Figura 4.66. Estes resultados são referentes aos ensaios de desgaste realizados nas amostras após ensaio de hidrólise com período de imersão de 125 dias. Os ensaios de desgaste foram todos realizados sob carga de 15 N e temperatura de 25°C.

Comparando-se as superfícies destas amostras com as não hidrolisadas (Figura 4.52 a Figura 4.56), não se observa nenhuma modificação significativa nos mecanismos de desgaste. Estes resultados estão em concordância com os resultados de desgaste apresentados na sessão anterior, uma vez que nenhuma alteração nas taxa de desgaste abrasivo foi detectada.

No caso do PE-02 (Figura 4.64), adicionado ao montante de materiais somente nesta etapa do trabalho, nota-se que os mesmos mecanismos de desgaste do PE-01 (microsulcamento e microcorte profundos) estão presentes. O aspecto mais liso e profundo dos sulcos de desgaste, quando comparado ao do PE-01, mostram que o PU-05 é mais facilmente desgastado.

O aspecto topográfico das amostras desgastadas após ensaio de hidrólise é apresentado a partir da Figura 4.61 até a Figura 4.66. Coerentemente com a não ocorrência efetiva de degradação estrutural dos polímeros, não se observa modificação nos mecanismos de desgaste como foi mostrado da Figura 4.52 até a Figura 4.56.

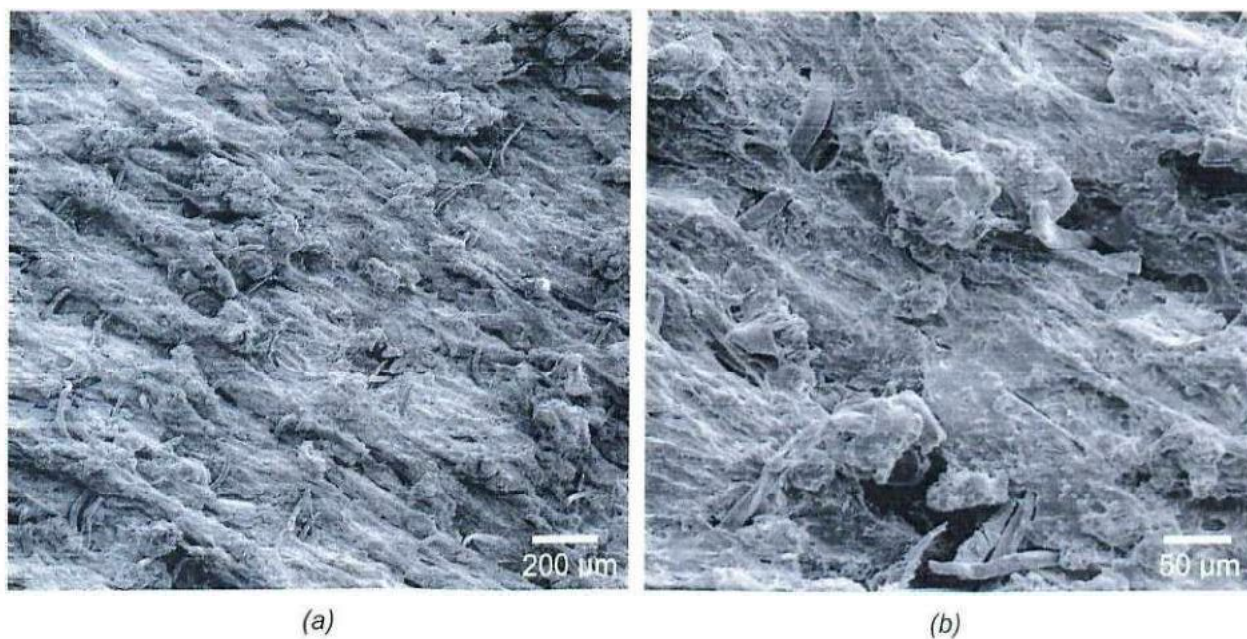


Figura 4.61 – Amostra de BO-04, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

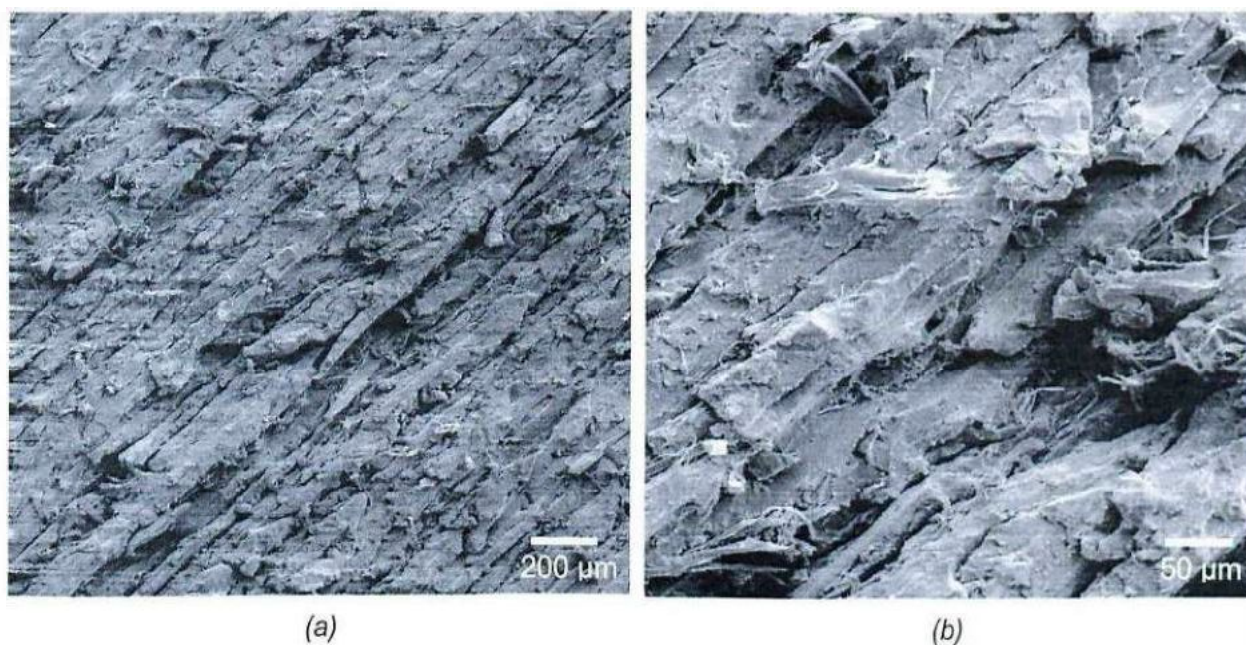


Figura 4.62 – Amostra de BO-06, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

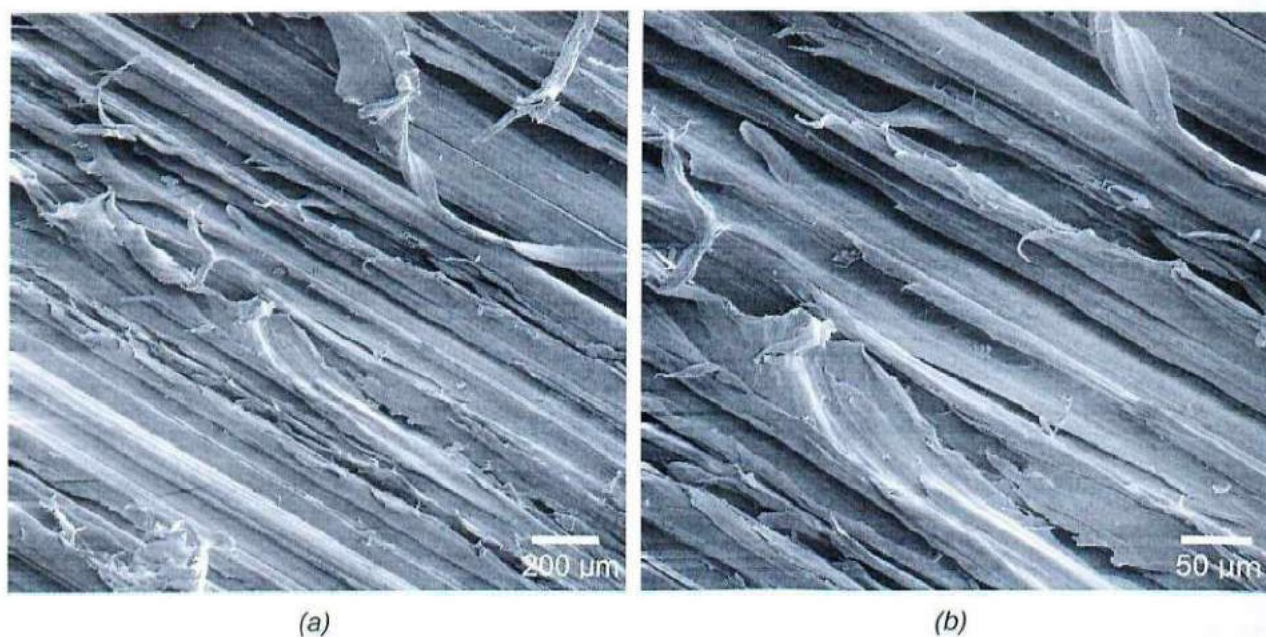


Figura 4.63 – Amostra de PE-01, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

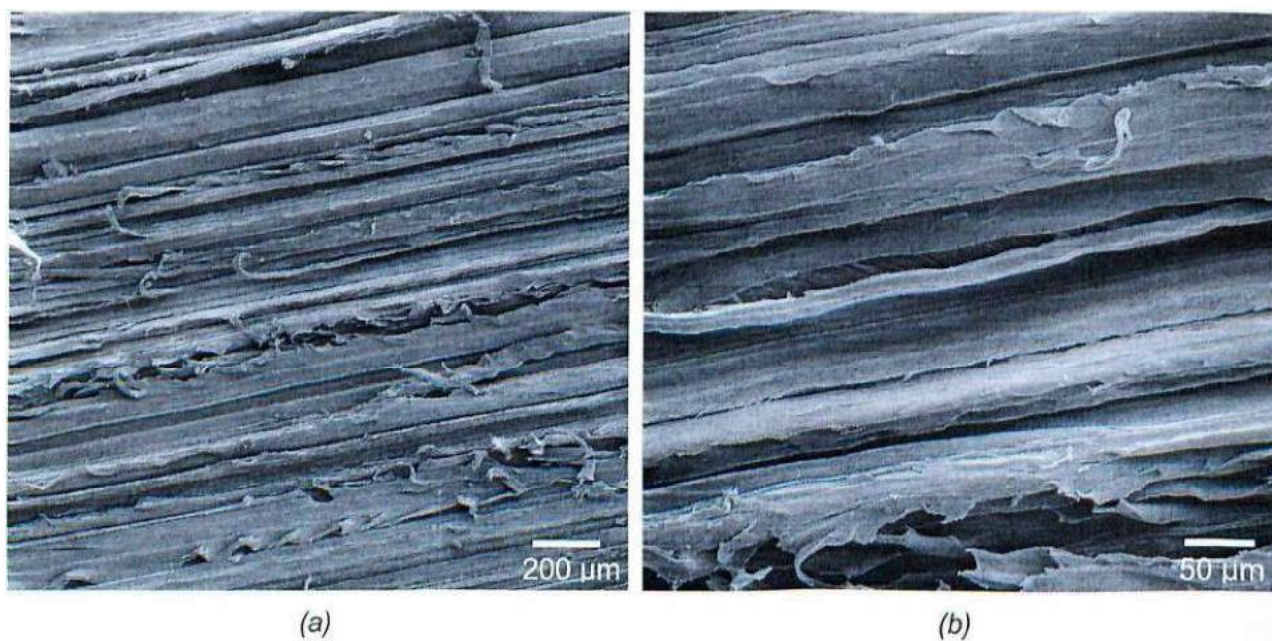


Figura 4.64 – Amostra de PE-02, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

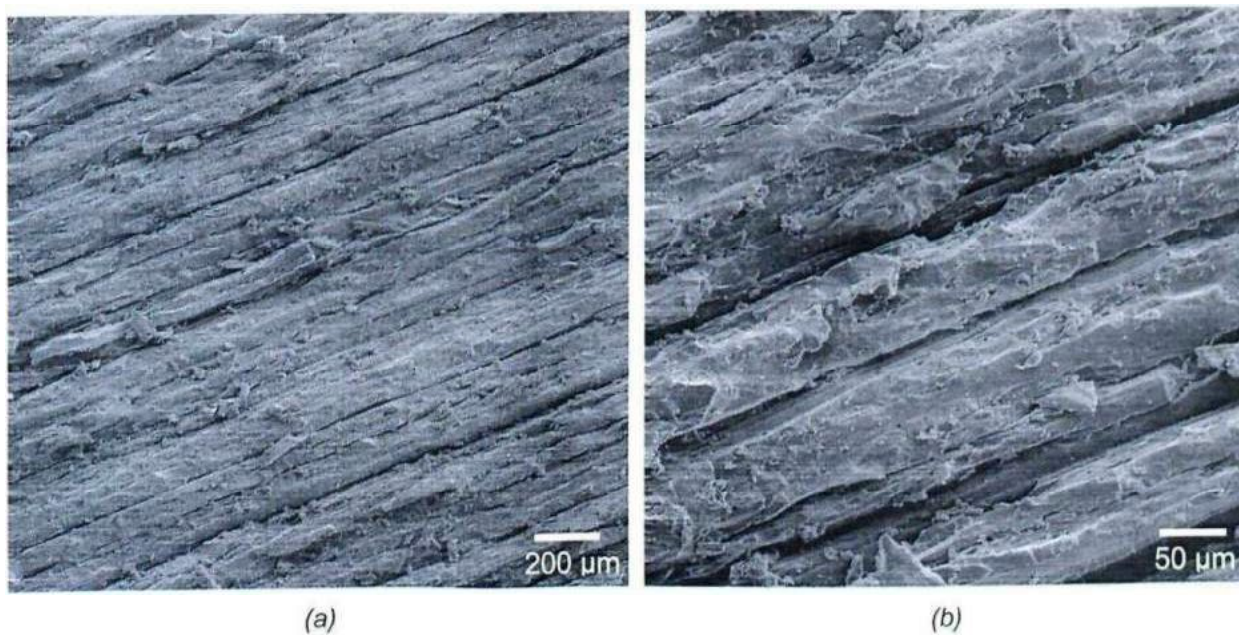


Figura 4.65 – Amostra de PU-03, MEV, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

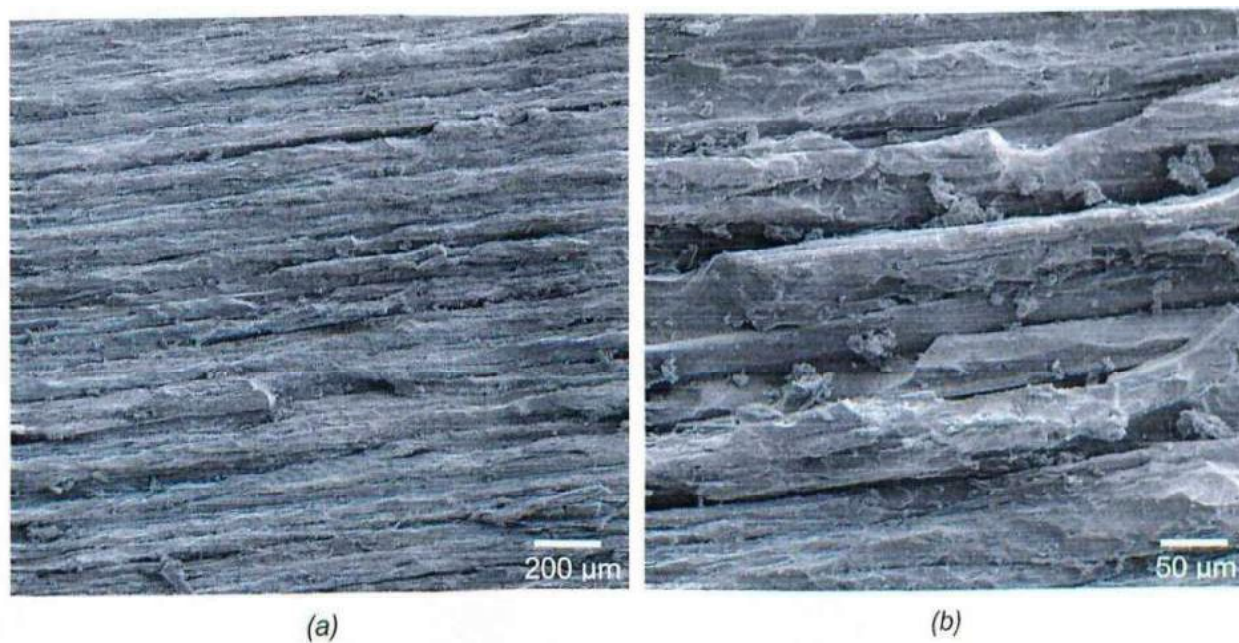


Figura 4.66 – Amostra de PU-01, 15 N e 25°C: (a) vista geral (50X) e (b) detalhe (200X)

4.6 Caracterização da degradação do material da cinta metálica

4.6.1 Análise da degradação superficial

A Figura 4.67-(a) apresenta uma vista geral das cintas de Inconel[®]625 após 44 meses de trabalho. Na região da geratriz são notadas macroimpressões e riscos gerados pela interação da linha com detritos no fundo do mar.

A Figura 4.67-(b) apresenta essas macroimpressões vistas ao MEV em pequenos aumentos. Nenhuma perfuração ou dano mais severo é observado na cinta metálica. Aparentemente estas marcas incutidas na superfície externa não geram, em primeiro momento, significativa alteração na sua resistência mecânica. Entretanto, acredita-se que, com a ocorrência cíclica destes eventos, tanto o processo de corrosão, quanto de abrasão, podem ser acelerados.

Na Figura 4.67-(b) e (c) nota-se que, a superfície externa da cinta, exposta à ação abrasiva, apresenta-se com riscos transversais ao eixo longitudinal da linha. Algumas microindentações também podem ser observadas. Em outras microrregiões é notável a presença de cavidades, que dificilmente teriam sido geradas pela ação de partículas abrasivas. Acredita-se, que essas cavidades (visíveis em escuro e indicadas na Figura 4.67-(c)) sejam resultantes da ação corrosiva da água do mar. Ressalta-se, no entanto, que essas cavidades aparecem com pouca frequência, quer seja pelo fato de surgirem em pequena quantidade quer pela sua "camuflagem" em função da abrasão.

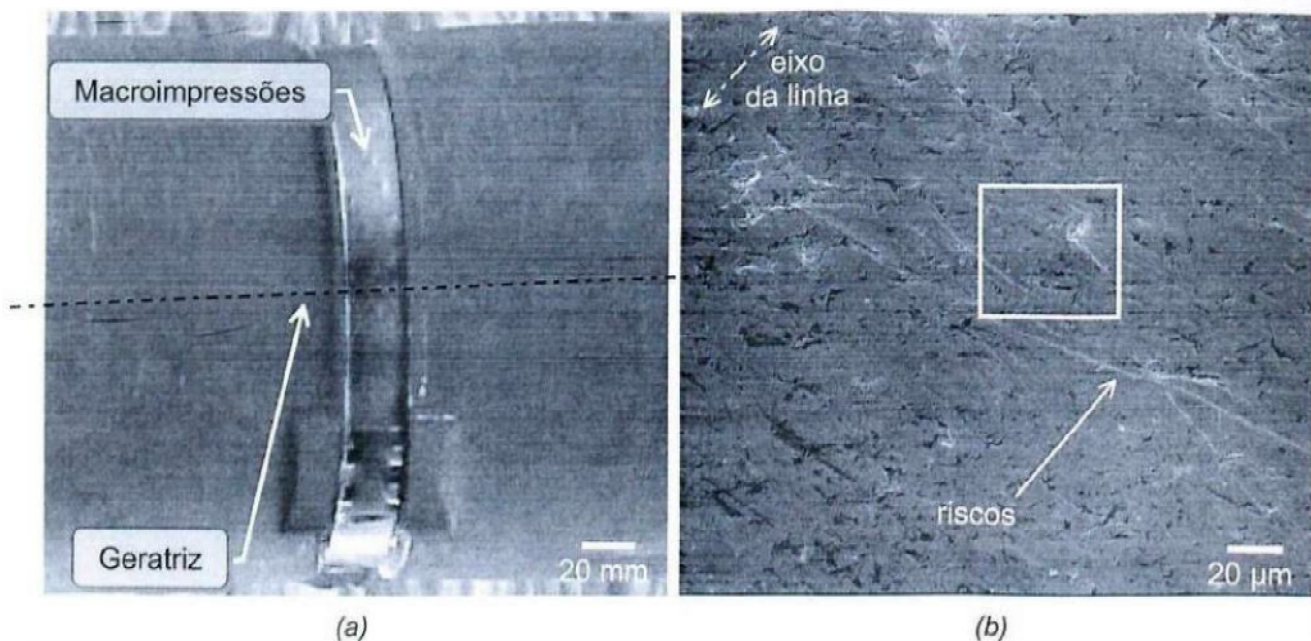


Figura 4.67 - Continuação

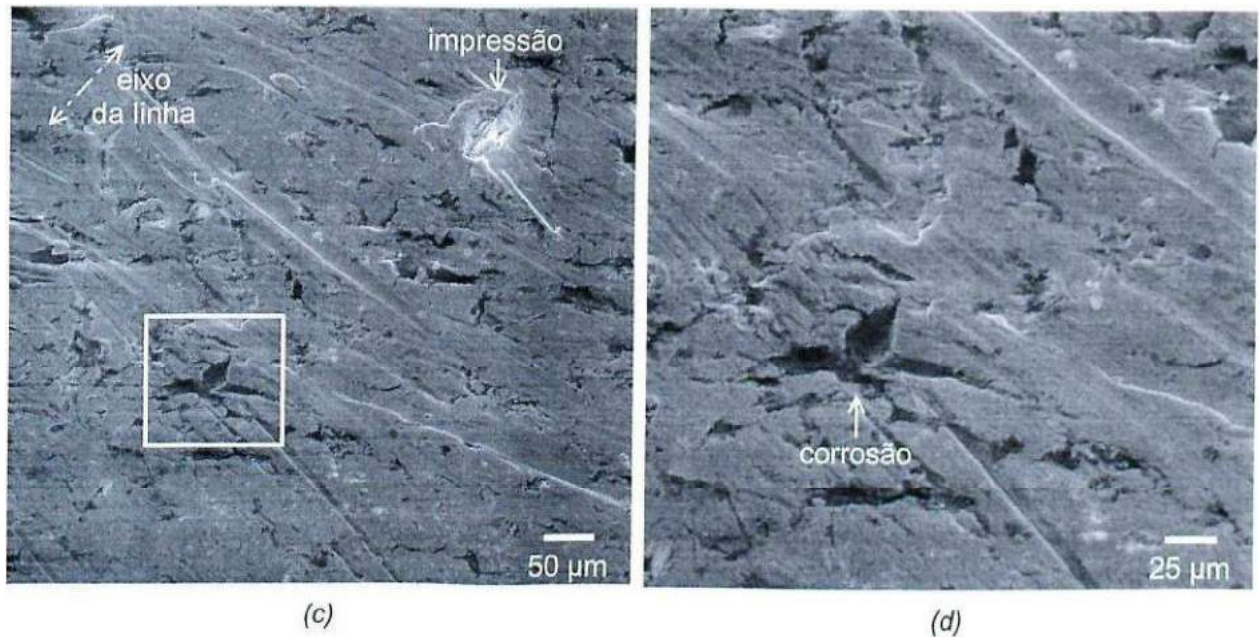


Figura 4.67 – Superfície externa da cinta metálica após 44 meses de trabalho: (a) vista geral, (b) detalhe do riscamento, (c) detalhe de (b) e (d) detalhe de (c)

A face interna da cinta apresenta, em algumas regiões, uma alteração do aspecto metálico original mesmo quando observadas de forma macroscópica (Figura 4.68-(a)). Quando observadas no MEV, nota-se, que a região interna da cinta apresenta um aspecto superficial mais rugoso que nas suas bordas (Figura 4.68-(b)). Com maiores aumentos, esta região central apresenta uma grande quantidade de cavidades típicas de processos de corrosão (Figura 4.68-(c)) e parece atacar preferencialmente os contornos de grão.

Visto que este fenômeno que ocorre na região central da cinta é comum para a maioria das segmentos analisados, acredita-se que a corrosão tenha sido gerada pela falta de renovação da água do mar na interface com o revestimento polimérico.

Esse tipo de corrosão é conhecido por corrosão por fresta (DE CASTRO, 1999). Ela ocorre em locais em que as duas superfícies estão em contato, ou muito próximas (0,025 a 0,1 mm). Devido à tensão superficial da água, esta se aloja nas fendas disponíveis e tende a causar pilhas de aeração diferencial, onde a concentração de oxigênio nas bordas é superior à concentração na região mais interna da fenda, fazendo dessa uma região anódica. Como consequência, o processo de corrosão se concentra na parte mais profunda da fresta, dificultando o acesso e o diagnóstico.

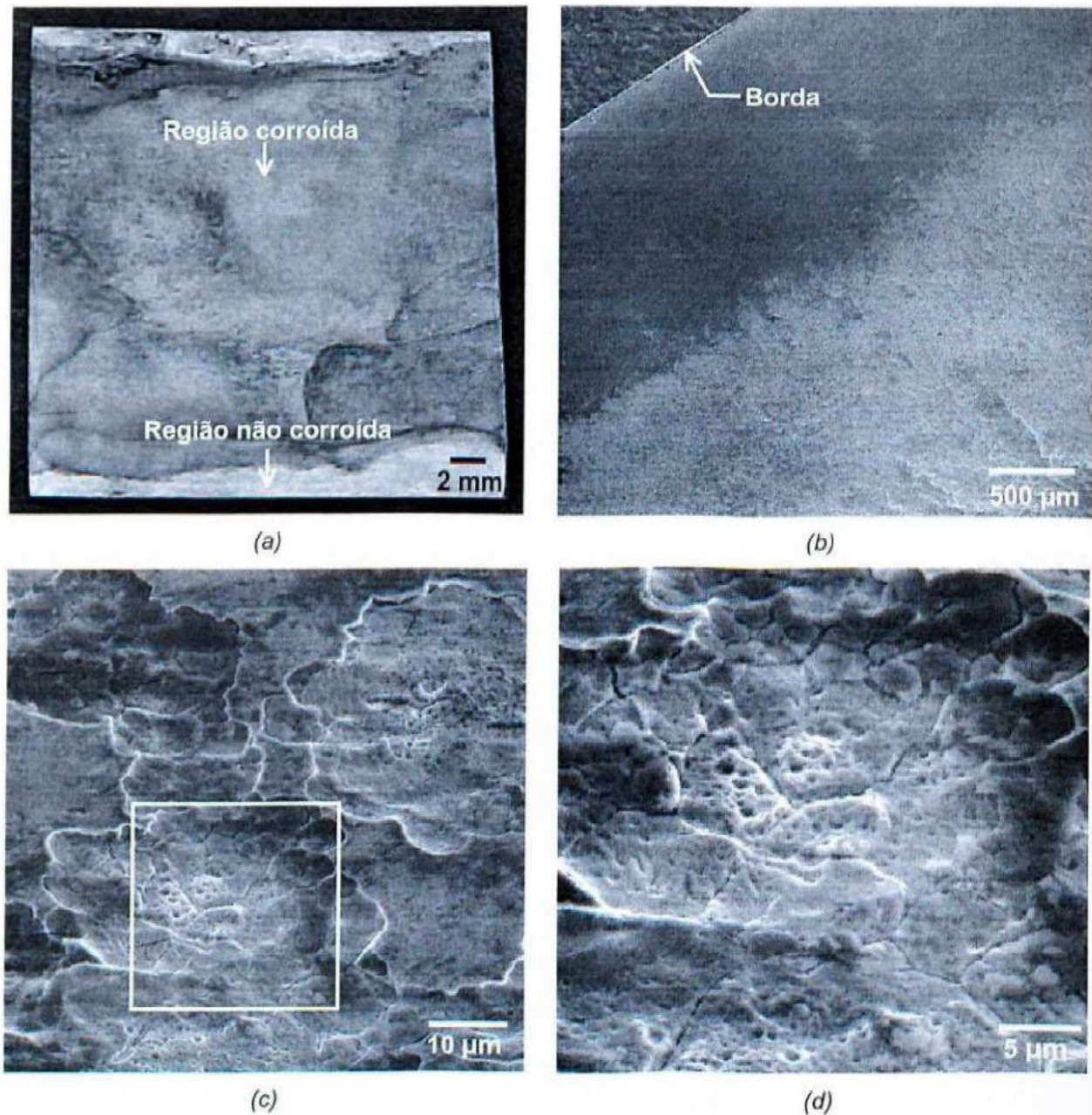
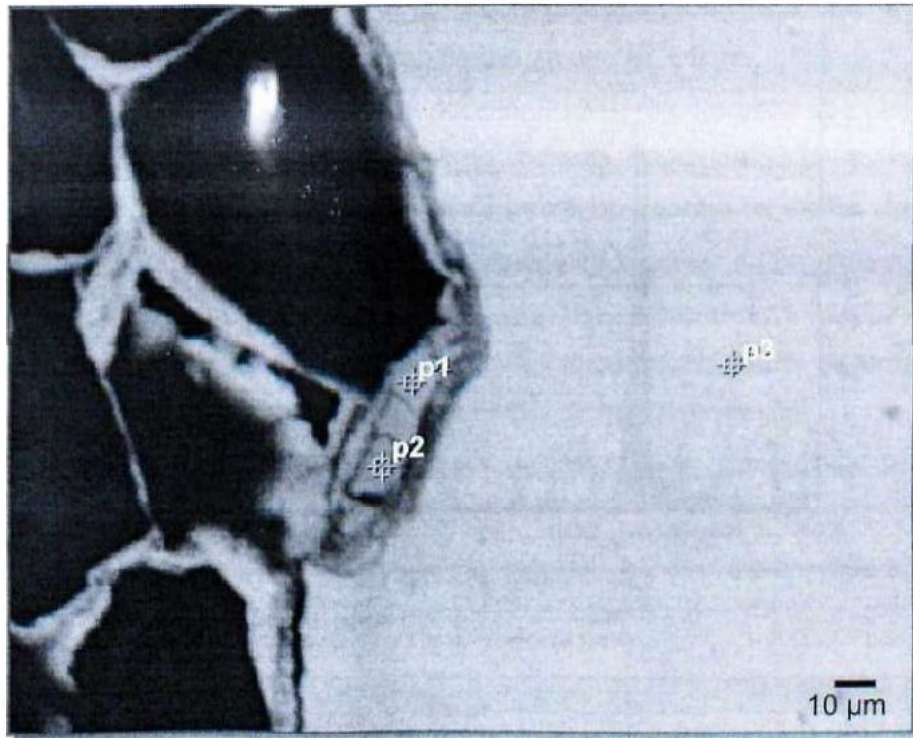
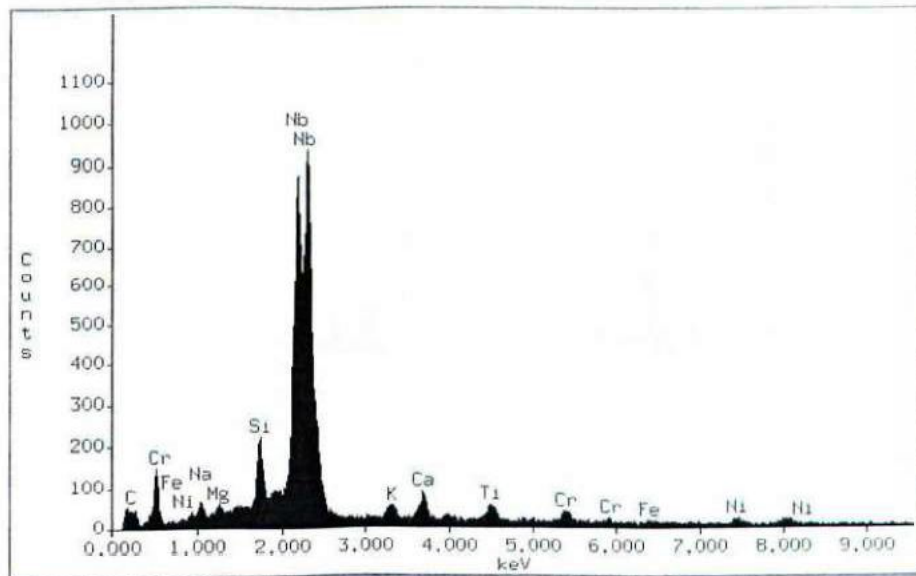


Figura 4.68 – Face interna da cinta metálica após 44 meses de utilização: (a) vista geral, (b) detalhe da gradação da corrosão, (c) cavidades formadas pela corrosão e (d) detalhe de (c)

A Figura 4.69 apresenta análises de composição química da zona afetada pela corrosão. A indicação das microrregiões da interface entre a zona corroída (p1 e p2) e a zona íntegra (p3) é dada na Figura 4.69-(a). Diferentemente do ponto p3, o espectro de raios-x dos pontos p1 e p2 indica elevadas concentrações de nióbio (Nb). Isso pode estar associado à formação de carbonetos de Nb. Como pôde ser visto na Tabela 3.5, a liga Inconel 625 apresenta teores de Nióbio da ordem de 3,5% em peso em sua constituição original.

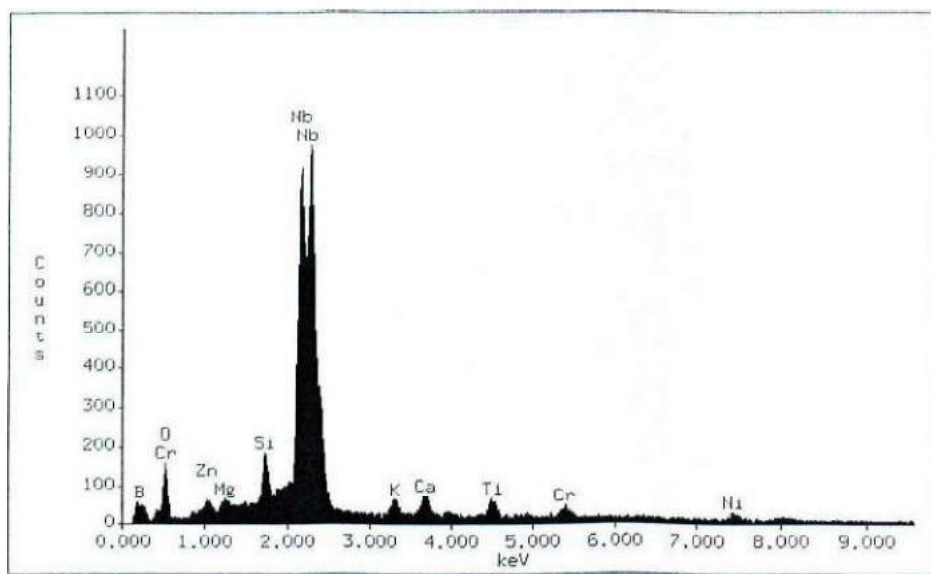


(a)

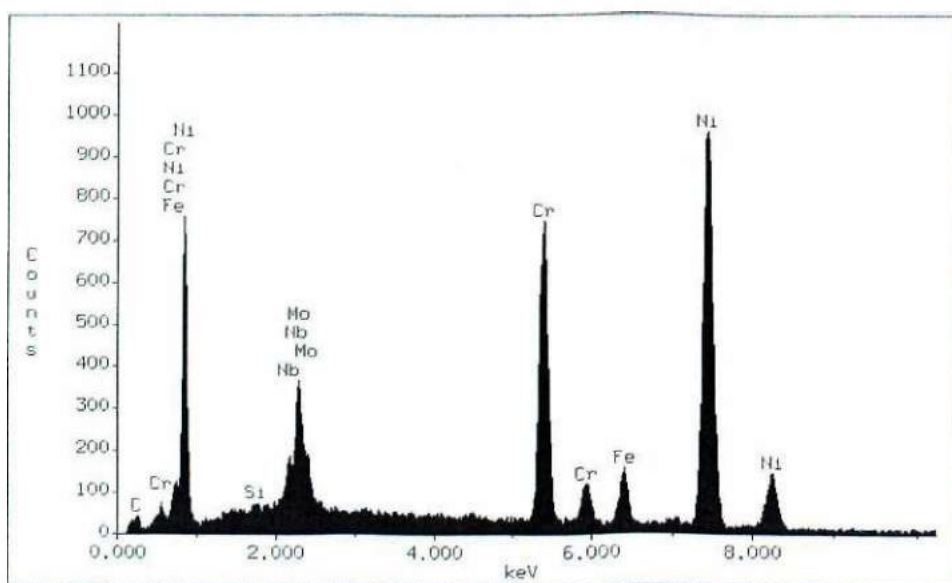


(b)

Figura 4.69 - Continuação



(c)



(d)

Figura 4.69 – Composição química de microrregiões da cinta metálica com corrosão: (a) indicação das microrregiões, (b) p1, (c) p2 e (d) p3

A Figura 4.70 apresenta uma das seções transversais da cinta analisada. Observam-se algumas cavidades na face interna confirmando a existência de corrosão. A redução na espessura devido à ação corrosiva e abrasiva nesta cinta pode ser acompanhada através da Tabela 4.16. Na região sem corrosão e abrasão tem-se uma espessura média de 809 ± 4 mm. Esse valor coincide com o valor nominal da espessura da cinta de Inconel, que é de cerca de

0,80 mm. Com a ação abrasiva contra a lama marinha agindo na face externa, tem-se uma pequena redução na espessura para valores da ordem de $782 \pm 9 \mu\text{m}$.

Já nos casos onde o efeito tanto da abrasão quanto da corrosão são considerados, as reduções na espessura são incontestavelmente maiores. Nos pontos de maior corrosão, a espessura atingiu valores da ordem de $612 \pm 23 \mu\text{m}$. Nota-se, que os efeitos da corrosão por fresta são preocupantes, já que a redução na espessura deve-se muito mais a este fator do que a própria abrasão na face externa da cinta.

Desta forma, reforça-se a necessidade de implementação de um sistema de proteção da cinta contra os efeitos da abrasão e, sobretudo, contra a corrosão, ou da aplicação de materiais com espessuras maiores.

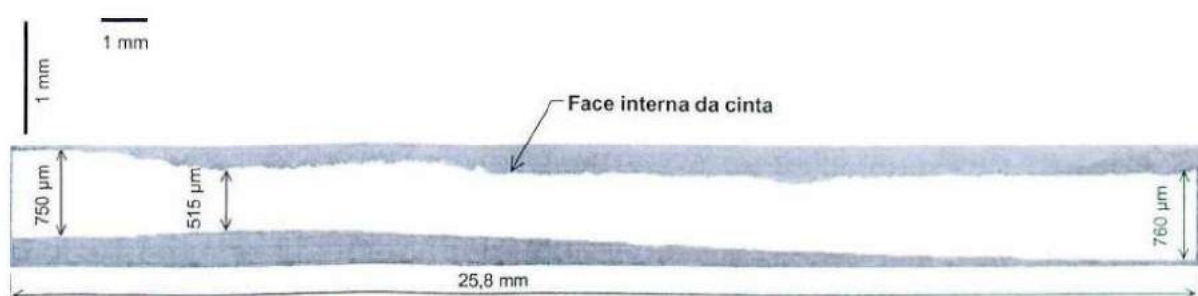


Figura 4.70 – Seção transversal da cinta metálica apresentando forte corrosão por fresta (anamorfose da figura = 2,5)

Tabela 4.16 – Medições da espessura da cinta metálica após 44 meses de uso

Amostra	Corrosão	Desgaste abrasivo	Espessura média [μm]
2.4 [*]			809 ± 4
2.4I ^{**}		✓	782 ± 9
1.2A ^{***}	✓	✓	763 ± 6
1.2C ^{***}	✓	✓	757 ± 5
1.2F ^{***}	✓	✓	769 ± 3
5.6C ^{***}	✓	✓	684 ± 12
5.6D ^{***}	✓	✓	697 ± 7
5.6E ^{***}	✓	✓	612 ± 23

* - Amostra retirada na região de fixação sem sinais de corrosão e desgaste por abrasão

** - Amostra retirada fora da geratriz, isto é, sem abrasão, porém com evidências de corrosão

*** - Amostra retirada na geratriz e com evidências tanto de abrasão quanto de corrosão

4.6.2 Ensaio de desgaste

Os resultados do desgaste abrasivo nas amostra de Inconel[®] 625, tomados após a estabilização da taxa de desgaste, resultaram em uma taxa de desgaste média de $1,35 \pm 0,134$

$\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{m}$ e $2,34 \pm 0,066 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{m}$ para a lixa de vidro e para a alumina, respectivamente (Tabela 4.17). Esta tabela mostra ainda o resultado do cálculo da taxa de desgaste específica dos polímeros conforme a Equação 3.1. O gráfico de barras mostrado na Figura 4.71 apresenta os resultados comparativos dos polímeros com a cinta metálica. A taxa de desgaste, cerca de 5,3 vezes menor que o melhor polímero (PU-01) para uma lixa de alumina praticamente idêntica, mostra que na condição abrasiva, a superioridade da liga Inconel® 625 em relação aos demais materiais é bastante grande. Apesar do desgaste observado no fundo do mar não ser o parâmetro aparentemente determinante no fim de vida da cinta, ressalta-se que a espessura da cinta é muito menor que a da proteção polimérica da linha. Assim, para espessuras não adequadamente projetadas, a ação conjunta da abrasão e da corrosão podem levar a falha do sistema a longo prazo. Este problema pode ser ainda ser mais grave a medida que revestimentos poliméricos de alta resistência ao desgaste sejam desenvolvidos e empregados na proteção das linhas flexíveis.

Tabela 4.17 – Taxa específica do desgaste abrasivo por deslizamento no equipamento pino-sobre-disco a partir da aplicação da carga de 210 gf

	PU-03	PE-01	PA-01	BO-06	BO-04	PU-01	Inconel (vidro)	Inconel (alumina)
Taxa de desgaste [$\text{cm}^3/\text{m}^2.\text{m}$]	20,26	53,6	41,68	44,79	37,19	11,83	1,35	2,34
Desvio-padrão	2,05	1,28	0,42	2,67	1,96	0,43	0,13	0,07

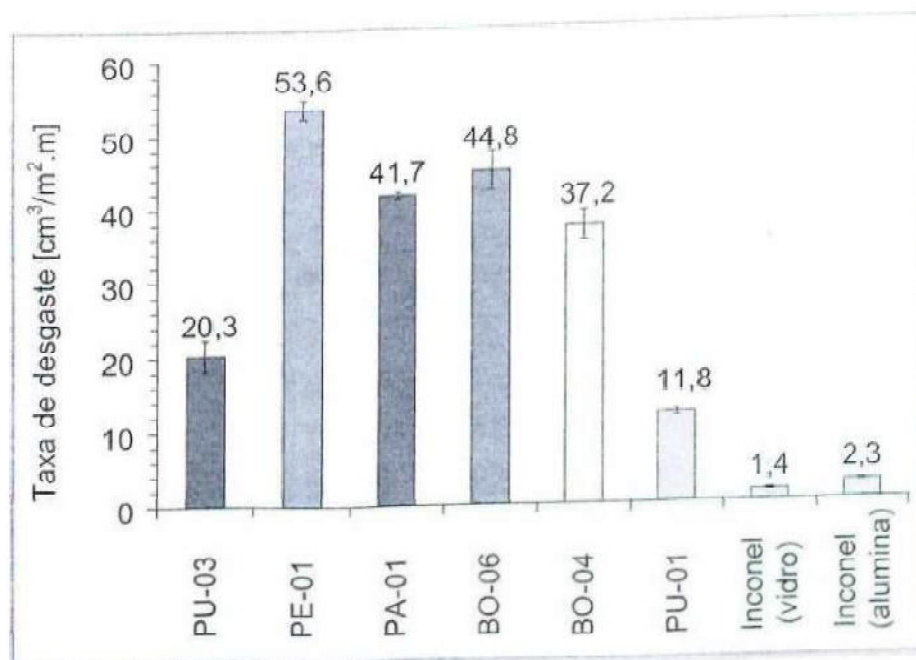


Figura 4.71 – Comparação da taxa de desgaste específica dos polímeros com a liga de Inconel 625

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BOGOTÁ
BIBLIOTECA

Capítulo V

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisadas imagens da inspeção de linhas flexíveis e componentes da cadeia produtiva do petróleo. Foram ainda analisados os mecanismos de desgaste operantes em revestimentos desgastados de linhas protegidas com poliamida 11.

Para avaliar o desempenho de diferentes materiais poliméricos com relação à abrasão foi construído um abrasômetro segundo a norma DIN 53.516. No total, foram testados nove materiais sendo uma poliamida (PA-01), três borrachas (BO-06, BO-03 e BO-04), dois polietilenos (PE-01 e PE-02) e três poliuretanos (PU-05, PU-03 e PU-01). A caracterização estrutural dos materiais foi feita através de várias técnicas exploratórias quais sejam: DSC, FTIR, TGA e MEV-EDS. Além disso, foram realizados ensaios de degradação induzida em câmara hiperbárica contendo água do mar a 200 bar. Após cada um dos sete períodos compreendidos entre 125 dias de exposição, as amostras foram submetidas a ensaios de desgaste.

Adicionalmente, foi realizada uma análise da degradação observada na cinta metálica que fixa os revestimentos poliméricos atualmente aplicados às linhas na região do TDP.

Dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- i - A partir da observação do ambiente onde estão inseridas as linhas flexíveis, ficou evidente que o desgaste do revestimento polimérico é devido ao fenômeno de movimentação relativa deste contra abrasivos e/ou protuberâncias duras contidos na camada de detritos do fundo do mar;
- ii - A observação dos mecanismos de desgaste atuantes nos revestimento de poliamida 11 apresentam nas laterais riscos de dimensões consideráveis, com profundidade de até 1, mm e largura de até 8 mm. Na região inferior (geratriz), onde foi observada a maior redução de espessura do revestimento de poliamida 11, tem-se uma topografia menos rugosa, contendo riscos de menores dimensões. Tanto nas laterais quanto na parte inferior foram observadas pequenas trincas, geradas provavelmente pela intensa deformação plástica e pela ação de carregamentos cíclicos durante a abrasão. Perfis na forma de escamas também puderam ser observados, e foram tomados como resultantes da ação contra superfícies de topografia suave. Além desses mecanismos, foram observadas ainda indentações e incrustações de partículas abrasivas. Destes

eventos, foram tomados os riscos profundos como os prescritores da falha do material polimérico;

- iii - Dos ensaios de caracterização estrutural dos materiais e dos dados fornecidos pelos fabricantes, pôde-se concluir que, os poliuretanos são pertencentes ao grupo dos poliéteres. Neste caso, não foi possível a elucidação de detalhes mais específicos sobre estes materiais. Para as borrachas, os resultados estão em concordância com os dados fornecidos pelo fabricante. A diferença básica entre a composição destes materiais é que, em um deles a matriz é composta por borracha natural (BO-04) e, no outro (BO-06), é composta por borracha sintética. Para os polietilenos, os resultados, também em concordância com os dados fornecidos pelos fabricantes, mostram que a composição é basicamente formada pelas suas resinas monolíticas. Segundo dados de FERREIRA *et al.* (2001) a poliamida ensaiada pode mesmo ser uma PA 11 sem significativas adições de outros aditivos. Ainda sobre os mesmos autores, no caso do PU-05 trata-se de um poliuretano pertencente ao grupo dos poliéteres e, no estado analisado, encontrava-se com fortes indícios de degradação;
- iv - O abrasômetro DIN 53.516 construído permite variar parâmetros de teste, tais como: carga, temperatura de teste de -2 a +80°C com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, tamanho e tipo do abrasivo e rotação da amostra, além de permitir a realização do ensaio via submersa. Grande parte destas características não estão disponíveis em nenhum equipamento disponível do mercado;
- v - Dos resultados obtidos com a abrasometria DIN 53.516, conclui-se que o PU-05 apresenta um desempenho cerca de 8 vezes inferior ao observado no PU-03. Além disso, os polietilenos (PE-02 e PE-01), a BO-06 e a poliamida (PA-01) não apresentaram bons desempenhos. Neste caso, excetuando-se o PU-03 citado, sugere-se a não utilização destes materiais mencionados na proteção de linhas flexíveis;
- vi - Para as condições de testes usadas, observou-se que a temperatura praticamente não tem efeito na taxa de desgaste dos materiais testados. Os materiais que apresentaram uma tendência de queda, todavia apresentaram grande desvio nos resultados. O fato da não influência da temperatura nos resultados foi extremamente importante no que tange aos custos dos ensaios realizados em etapas posteriores do trabalho;

- vii - Os ensaios de degradação induzida (hidrólise) mostraram que, praticamente, não há alteração no aspecto visual das amostras. Da mesma forma, os ensaios de desgaste mostram que, para as condições avaliadas, não há influência da exposição dos materiais à água do mar, sob alta pressão, na taxa de desgaste;
- viii - Assim, a partir de todos os ensaios de desgaste realizados, a classificação decrescente de desempenho dos materiais é a seguinte: PU-01 > PU-03 > BO-03 > BO-04 > PA-01 > BO-06 > PE-01 > PE-02 >> PU-05;
- ix - Os estudos referentes aos mecanismos de desgaste observados nas amostras ensaiadas mostram, de forma geral, que o microsulcamento e o microcorte levam a maiores taxas de desgaste quando comparado ao microtrincamento. Além disso, de forma genérica, as escalas com que estes eventos ocorrem determinam a classificação dos materiais;
- x - A análise conduzida nas cintas de Inconel, após uma aplicação de 44 meses, mostrou na parte externa claras evidências de abrasão (microsulcos e indentações, com predominância do primeiro micromecanismo). Há ainda evidências de alguma corrosão associada ao processo abrasivo, que, todavia, não são preocupantes. Na parte interna da cinta há, porém, fortes evidências de corrosão por fresta, que conduzem a reduções significativas na espessura da cinta. Em alguns locais, foram medidas reduções na espessura de quase 40% da espessura total da mesma;
- xi - Mediante a realização de ensaios de desgaste abrasivo no material da cinta de fixação dos revestimentos atualmente usados, pode-se concluir que, nas condições de teste avaliadas, a taxa de desgaste do material da cinta é cerca de 5,3 vezes menor ao observado no PU-01 (melhor desempenho entre os polímeros). Conclui-se, portanto, que esforços devem ser despendidos no sentido de gerar uma proteção contra a corrosão ou utilizar espessuras maiores nas cintas;
- xii - Assim sendo, o trabalho realizado mostrou que a metodologia adotada foi bem representativa dos eventos de desgaste observados nos revestimentos poliméricos. Além disso, os resultados em concordância com os resultados de campo, mostram o alto potencial de aplicação de novos materiais para aplicação na proteção anti-desgaste das linhas flexíveis.

Capítulo VI

TRABALHOS FUTUROS

Com objetivo de correlacionar os resultados de desgaste com propriedades mecânicas dos materiais estudados, serão realizados ensaios mecânicos tais como: flexão, tração e indentação instrumentada. Além disso, deverão ser realizados ensaios de desgaste em um novo equipamento em desenvolvimento no Laboratório de Tribologia e Materiais (Multiesclerômetro). Neste ensaio, pretende-se reproduzir, de forma mais fiel, os mecanismos de desgaste observados nos revestimentos das linhas flexíveis ao longo do trabalho.

Na continuação da otimização de materiais, pretende-se ainda a inserção de novos polímeros ao montante daqueles que já haviam apresentado bons resultados.

Tendo em vista algumas modificações visuais em algumas amostras do ensaio de hidrólise, todavia não detectadas pelo ensaio de desgaste, pretende-se a realização de ensaio de hidrólise de longa duração no sentido de se esclarecer estas dúvidas.

Ainda em continuidade a este trabalho, serão avaliados os mecanismos de desgaste operantes em linhas flexíveis protegidas com novos materiais. Pretende-se avaliar tanto novas imagens produzidas por ROV destas linhas, quanto dos mecanismos de desgaste atuantes nestes revestimentos.

No que tange ao aspecto estrutural de novos materiais com potencial de aplicação, pretende-se ainda a realização de ensaios de flexão das linhas durante o lançamento em alto-mar.

158

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

- ASKELAND, D. R., 1988, "The Science and Engineering of Materials", VNR International, SI Edition, 455p.
- ASTM B443, "Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy (UNS N06625) and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy (UNS N06219)".
- ASTM D 1141, 1998, "Standard Practice for the preparation of Substitute Ocean Water".
- ASTM D 471, 1998, "Standard Test Method for Rubber Property-Effect of Liquids".
- AXÉN, N., and ZUM GAHR, K. H., 1992, "Abrasive wear of TiC-steel composite clad layers on tool steel", *Wear*, 157, 189-201.
- BALMORAL Group, 2002, "Balmoral Composites", Tech Inf., doc. n.: BEP-FLEX-0501 Rev 3.0.
- BARBOSA, C. H., KÜHNER, G., LIMA, E. A., VELLASCO, M. e PACHECO, M. A., 2002, "Aplicação de Redes Neurais MLP na Compensação de Distorções em Medidas com Células de Carga Efetuadas em Navios Lançadores de Linhas Flexíveis", XIV Congresso Brasileiro de Automática, Natal-RN.
- BELY, V. A., SVIRIDENOK, A. I., PETROKOVETS, M. I. and SAVKIN, V. G., 1982, "Friction and wear in Polymer-Based Materials", Pergamon Press, Oxford.
- BERNS, H., 2003, "Comparison of wear resistant MMC and white cast iron", *Wear* 254, 47-54.
- BHANSALI, K.J. and MEHRABIAN, R., 1982, "Abrasive wear of aluminum-matrix composites", *Journal of metals*, 34, 30-34.
- BILLMEYER JR, F. W., 1984, "Textbook of polymer science", 3. ed. Nova York, John Wiley & Sons.
- BLANCHET, T. A. and KENNEDY, F. E., 1992, "Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites", *Wear* 153, 229-243.
- BLASS, A., 1988, "Processamento de Polímeros", Ed. da UFSC.
- BÖHM, H., BETZ, S. and BALL, A., 1990, "The wear resistance of polymers", *Tribology Int.* 23, 399-406.
- BRISCOE, B., 1981, "Wear of Polymers, an essay on fundamental aspects.", *Trib. Int.*, 14, 4, 231-243.
- BUDINSKI, K. G., 1997, "Resistance to Particle Abrasion of Selected Plastics", *Wear* 203-204, 302-309.
- CHAND, N., NAIK, A. and NEOGI, S., 2000, "Three-Body Abrasive Wear of Short Glass Fiber Polyester Composite", *Wear* 242, 38-46.

- COSTA, J. T., 2001, "Reaproveitamento de Sucata de Pneus. Inviabilidade Técnica ou Econômica?", *Limpeza Urbana* n.º 56, p. 24-30 – ABLP – Associação Brasileira de Limpeza Pública.
- CRANE, F. A. A., CHARLES, J. A. and FURNESS, J. A. G., 1997, "Selection and Use of Engineering Materials", Butterworth/Heinemann, 3th edition, Oxford.
- CRP Group Inc., 2003, "Subsea Buoyancy", Technical ref.: SBP 04/03.
- DE CASTRO, E. M. C., 1999, "Patologia dos Edifícios em Estrutura Metálica", Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Ouro Preto.
- DIN 53.516, 1987, "Testing of rubber and elastomers: Determination of abrasion resistance".
- DE MELLO, J. D. B., 1983, "Structure Metallurgique et Caracterization de l'Abrasion", Tese de Doutorado, L'Institute National Polytechnique de Grenoble.
- DOWSON, D., CHALLEN, J. M., HOLMES, K. and ATKINSON, J. R., 1978, "The Influence of Counterface Roughness on the Wear of Polyethylene, in the Wear of Non-metallic Materials.", *Mech. Eng. Publ.*, London, pp 99-102.
- ELEICHE, M. M. and AMIN, G. M., 1983, "The Effect of Molecular Orientation Through Uniaxial Prestraining in PVC and PC on their Friction and Wear Characteristics", *Wear of Materials 1983*. Ludema, K.C., ed, ASME, New York, pp.571-575.
- EVANS, D. C. and LANCASTER, J. K., 1979, "The wear of polymers". In D. Scott (ed.), "Treatise on Materials Science and Technology", Vol. 13, Academic Press, New York, pp. 85-140.
- EVANS, D. C., 1978, "Polymer-fluid interactions in relation to wear", Paper III, *Wear of non-metallic materials*. In D. Dowson, M. Godet and C. M. Taylor (eds.), *Proc. 3rd Lee&-Lyon Symp, on Tribology*, Sept. 1976, MEP, London, 47-55.
- EYRE, T. S., 1966, "Wear Characteristics of Metals", *Tribology International*. (10) 203-212.
- FAULKNER, D. L., WYZGOSKI, M. G. and MYERS JR, M.E., 1983, "Polyurethane Aging in Water Methanol Enviroments", *American Chemical Society* 11, 173-191.
- FERREIRA, M., REBELLO, J. M. A. e TELLES, B., 2002, "Caracterização de Materiais Poliméricos Utilizados como Revestimento Externo de Dutos Flexíveis (Risers, Flow Line, TDP)", Relatório técnico n.º: PEMM-2656.
- FRANCO, S. D., 1989, "Contribuição ao Estudo do Desgaste Abrasivo de Materiais Polifásicos", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, MG, Brasil, 115 p.
- FRANCO, S. D., *et al.*, 2002, "Evaluation of Abrasive Wear of Polymeric Materials Using Single-Pass Pendulum Scratching", *Proceedings of OMAE '02 21th International Conference on Offshore Mechanics and Artic Engineering* June 23–28, Oslo, Norway.

- FRANCO, S. D., ZUMPARO JR, P. e DE MELLO, J. D. B., 1989, "Desenvolvimento e Avaliação de um Abrasômetro a Dois e a Três Corpos", Anais do I seminário Sobre Materiais Resistentes ao Desgaste. São Paulo, 47-62.
- FRANCO, S. D., MÂSCIA, R., RAMOS NETO, F. F. e DE SOUZA, R. J., 2002, "Avaliação da Resistência ao Desgaste Erosivo de Ligas de Ferrosas Usadas em Sistemas de Bombeamento de Lama Contendo Cassiterita", Anais do II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, João Pessoa - PB.
- FRIEDRICH, K. and CYFFKA, M., 1985, "On the wear of reinforced thermoplastics by different abrasive papers", *Wear* 103, 333-344.
- FRIEDRICH, K., LU, K. and HAGER, A. M., 1995, "Recent advances in polymer composites's tribology", *Wear* 190,139-144.
- GORNI, A. A., 2000, "Elastômeros Termoplásticos à Base de Poliuretano", *Plástico Industrial*, 42-59.
- GUITIÁN, R., 1995, "Plástico Moderno", São Paulo, n° 257, agosto, p. 45-48.
- GUZZO, P. L. RASLAN, A. A. and DE MELLO J. D. B., 2003, "Ultrasonic abrasion of quartz crystals", *Wear* 255, 67-77.
- HARPER, C. A., 1975, "Handbook of Plastics and Elastomers", Ed. McGraw-Hill Book Co. Maryland, E.U.A.
- HARSHA, A. P. and TEWARI, U. S., 2002, "Tribop performance of polyaryletherketone composites", *Polymer Testing* 21, 697-709.
- HARSHA, A. P. and TEWARI, U. S., 2003, "Two-body and three-body abrasive wear behaviour of polyaryletherketone composites", *Polymer Testing* 22, 403-418.
- HORNBOGEN, E. and SHÄFER, K., 1993, "Reibung und Verschleiß thermo-plastischer Kunststoffe", Zum Gahr, K.-H. ed. DGM, Oberusel, pp203-204.
- HUTCHINGS, I. M., 1992, "Tribology Friction and Wear of Engineering Materials", Arnold, London, p. 273.
- HUTCHINGS, I. M., AXÉN, N. and JACOBSON, S., 1996, "A model for the friction of multiphase materials in abrasion", *Trib. Int.* 29, 467-475.
- HUTCHINGS, I. M., DEUCHAR, D. W. T. and MUHR, A. H., 1987, *J. Mater. Sci.* 22, 4071-4076
- I.G.M - Instituto Geológico e Mineiro, 2001, "Litoteca de Portas Abertas", Versão Online no site do IGM
- JOHN RAJESH, J., BIJWE, J. and TEWARI, U. S., 2002, "Abrasive wear performance of various polyamides", *Wear* 252, 769-776.
- JOST, H. P., 1966, "Lubrication (Tribology) - A Report of the Present Position and Industry's Needs" Dep. of Education and Science, H.M. Stationary Office, London.
- JOST, H. P., 1975, "Economic Impact of Tribology", *Mechanical Engineering*. (97):26-33.

- KHRUSCHOV, M. M. and BALICHEV, M. A., 1958, "Resistance to Abrasive Wear of Structurally Heterogeneous Materials", *Friction and Wear in Machinery*, 12, 5-24.
- KHRUSCHOV, M. M., 1974, "Principles of abrasive wear", *Wear* 28, 69-88.
- LANCASTER, J. K., 1984, "Composites for increased wear resistance: Current achievements and future prospects", *NASA Conf. Publ. No. 2300, Vol.1*, pp.333-355.
- LARSEN-BASSE, J. and TADJVAR, A., 1988, "Slurry Abrasion of Polymers under Simulated Submarine Conditions", *Wear* 122,135-149.
- LEE, G. Y., DHARAN, C. K. H., and RITCHIE, R. O., 2002, "A physically-based abrasive wear model for composite materials", *Wear* 252, 322-331.
- LORENZ, J., 1990, "Biostabilizers". In: GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. (Ed.). "Plastics additives handbook". Munique: Hanser, p. 791-810.
- LUND, H. F. , 1993, "Recycling Handbook", New York, McGraw – Hill, Cap 18
- MARCUS, K. and ALLEN, C., 1994, "The sliding wear of ultrahigh molecular weight polyethylene in an aqueous environment", *Wear* 178, 17-28.
- MISRA, A. and FINNIE, J., 1982, "A Review of the Abrasive Wear of Metals", *Trans. of the ASME*. (104): 94-101.
- MONTENEGRO, R. S. P., ZAPORSKI, J. e RIBEIRO, C. M, 1996, "Polietileno de Alta Densidade (PEAD) - Relato Setorial", Área de Operações Industriais 1 - AO1.
- MUNARO, M., 2000, "Avaliação da Degradação do Polietileno, Empregado em Equipamentos para Distribuição de Energia Elétrica, Através da Temperatura de Oxidação Medida por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- PAUL, D. R. and NEWMAN, S., 1978, "Polymer Blends", Academic Press, San Diego, 110 pp.
- POHL, M.; 1989, "Mechanisms of Wear", Seminário-Escola Politécnica da USP-EPUSP, São Paulo, 67p.
- RAMOS NETO, F. F., MÁSCIA, R., BARBOSA NETO, T. F., e FRANCO, S.D., 2003, "Desgaste Abrasivo a Três Corpos de Aços-Ferramenta Utilizados na Extração da Cassiterita", *Anais do 58º Congresso da ABM, Rio de Janeiro – RJ*.
- RATNER, S. B., 1967, "Comparison of the Abrasion of Rubbers and Plastics", *Abrasion of Rubber*. Edited by D. I. James, Maclaren and Son Ltd, London, UK; Palmerston Pub. Co. Inc., NY. English Translation, 23-73.
- RATNER, S. N., FARBEROVA, I. I., RADYNKEVICH, O. V. and LURE, E. G., 1964, "Correlations between wear resistance and other mechanical properties", *Sov. Plast.* 7, 37-45.

- SANTOS, M. M. M., e MELLO NETO, M. G., 2000, "Perspectivas da Indústria Fornecedora do Setor de Petróleo", Área de Operações Industriais 2 - AO2 - Gerência Setorial de Bens de Capital N.º 33.
- SCHALLAMACH, A., 1971, "How does rubber slide?", *Wear* (17) 301-312.
- SCHAPER, H., ENGEL, L. KLINGELE H. and EHRCNSTEIN, G.W. (eds.), 1981, "An Atlas of Polymer Damage", Wolf.
- SILVA, F.J., 1999, "Influência do Tratamento Criogênico no Desempenho de Ferramentas de Aço-Rápido", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG
- STEWART, M. P., 1978, "Friction and Wear of PTFE Composites", Ph.D. Thesis. University of Cambridge.
- TANAKA, K., 1980, "Friction and wear of semicrystalline polymers sliding against steel under water lubrication", *Trans ASME J. Lubr. Technol.*, 102, 526-533.
- TANAKA, K., 1986, "Effects of various fillers on the friction and wear of PTFE-based composites", In K. Friedrich (ed.), *Friction and Wear of Polymer Composites*, Composite Materials Series, Vol.1, Elsevier, Amsterdam, pp. 137-174.
- THORP, J. M., 1982, "Abrasive wear of some commercial polymers", *Trib. Int.*, 59-68.
- UCHIYAMA, Y., UEZI, Y., KUDO, A. and KIMURA, T., 1993, "Effect of temperature on the wear of unfilled and filled liquid crystal polymers", *Wear*, 162-164, 656-661.
- Uetz, H., 1986, "Abrasion und Erosion", Carl Hanser Verlag, München, 831 pp.
- VAN VLACK, L. H., 1984, "Princípios de Ciência dos Materiais", Tradução da 4ª Ed. Campus Ltda, RJ.
- VILAR, W. D., 2002, "Química e Tecnologia dos Poliuretanos", 3ª edição.
- WHITE, J. R. and TURNBULL, 1994, "A. Review. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling", *Journal of Materials Science*, Londres, v. 29, p. 584-613.
- YABUKI, A., SUGITA, K., MATSUMURA, M., HIRASHIMA, M. and TSUNAGA, M., 2000, "The anti-slurry erosion properties of polyethylene for sewerage pipe use", *Wear* 240, 52-58
- ZHANG, S. W., 1992, "Wet Abrasion of Polymers", *Wear* (158) 1-13.
- ZUM GAHR, K. -H., 1987, "Microstructure and wear of materials", Tribology series 10, Elsevier Science Publishers.
- ZUM GAHR, K. -H., 1985, "Abrasive wear of two-phase metallic materials with coarse microstructure", in: Ludema (ed), *Int. Conf. on Wear of Materials*, American Society of Material Engineering, Vancouver, 793 p.