



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de *Risers* Flexíveis –**

**Proposição de uma Nova Metodologia de Teste**

**JULIANO OSÉIAS DE MORAES**

Uberlândia, 27 de setembro de 2005.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de *Risers* Flexíveis –  
Proposição de uma Nova Metodologia de Teste**

Dissertação apresentada  
à Universidade Federal de Uberlândia por:

**JULIANO OSÉIAS DE MORAES**

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco - (UFU) – Orientador  
Prof. Dr. José Daniel B. de Mello – (UFU)  
Dr. Luíz Cláudio de Marco Meniconi – (PETROBRAS/CENPES)

Uberlândia, 27 de setembro de 2005.

**FICHA CATALOGRÁFICA**

M827a      Moraes, Juliano Oséias, 1980 -  
              Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de *Risers*  
              Flexíveis – Proposição de Nova Metodologia de Teste / Juliano  
              Oséias de Moraes – Uberlândia, 2005.  
              142p. :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 – Teses. 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: 620.178.162 (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:** Juliano Oséias de Moraes

**NÚMERO DE MATRÍCULA:** 5031208-9

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Materiais e Processos de  
Fabricação

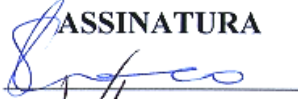
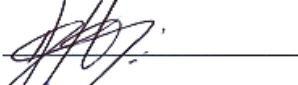
**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA:** NÍVEL MESTRADO

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:**

*“Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de  
Risers Flexíveis – Proposição de uma Nova  
Metodologia de Teste”*

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco

A Dissertação foi **APROVADA** em reunião pública, realizada na Sala 310, Bloco “1M”, Campus Santa Mônica, em 27 de setembro de 2005, às horas 13:30 horas, com a seguinte Banca Examinadora:

| NOME                                   |     | ASSINATURA                                                                           |
|----------------------------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco     | UFU |  |
| Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello | UFU |  |
| Dr. Luiz Cláudio de Marco Meniconi     | UFU |  |

Uberlândia, 27 de setembro de 2005.







## **Agradecimentos**

Ao meu Deus pela revelação do seu cuidado me mantendo com saúde e lucidez para a realização deste e de outros trabalhos.

Ao meu pai pelo caráter, idoneidade, apoio e confiança.

À minha mãe pelo amor, carinho e dedicação constate em toda minha carreira.

À minha irmã e família pelo incentivo.

Ao meu orientador, Prof. Sinésio Domingues Franco, pela competência e destreza na orientação.

Ao eng<sup>o</sup>. Marcelo Torres Piza Paes da Petrobras, pelas discussões e sugestões.

Ao Prof. Dr. Adriano Alves Pereira, à mestrandia Marcelle Alencar Urquiza, e aos graduandos Daniel Vieira e Maxwell Cury Júnior, pelo apoio na parte de projeto do controle eletrônico.

Ao amigo e doutorando Flávio José da Silva pela participação diária contribuindo em discussões e ensinamentos.

Ao amigo Mestre Francisco Francelino Ramos Neto pelo companheirismo e parceria nos estudos e discussões.

Ao engenheiro Teófilo Ferreira Barbosa Neto pelo apoio na fase de projeto e desenho do equipamento de desgaste (SIMMC) como aluno de Iniciação Científica.

Ao graduando Leonardo Resende Alves pelo auxílio como aluno de Iniciação Científica neste trabalho.

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

À secretaria Eunice Helena Nogueira por todo suporte.

Aos colegas e amigos do LTM e técnicos da oficina mecânica pela contribuição.

À Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho de mestrado e à CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e à Petrobras pela concessão de bolsa de mestrado e apoio financeiro.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.



## Sumário

|                                                           |           |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Capítulo I – Introdução.....</i>                       | <i>01</i> |
| <br><i>Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....</i>       | <i>07</i> |
| <br><b>2.1 – Tribologia.....</b>                          | <b>07</b> |
| 2.1.1 – Tipos de desgaste.....                            | 07        |
| 2.1.1.1 – Desgaste por abrasão.....                       | 08        |
| <br><b>2.2 – Materiais Poliméricos.....</b>               | <b>13</b> |
| 2.2.1 – Introdução.....                                   | 13        |
| 2.2.2 – Definições.....                                   | 13        |
| 2.2.3 – Classificação.....                                | 14        |
| 2.2.3.1 – Quanto à ocorrência.....                        | 14        |
| 2.2.3.2 – Quanto à natureza da cadeia.....                | 15        |
| 2.2.3.3 – Quanto à disposição espacial dos monômeros..... | 15        |
| 2.2.3.4 – Quanto à estrutura final do polímero.....       | 15        |
| 2.2.4 – O Poliuretano.....                                | 16        |
| 2.2.4.1 – Isocianatos.....                                | 17        |
| 2.2.4.2 – Polióis.....                                    | 18        |
| 2.2.4.3 – Agentes de cura.....                            | 19        |
| 2.2.5 – Tipos de poliuretanos (PU).....                   | 19        |
| 2.2.5.1 – Elastômeros de poliuretano.....                 | 19        |
| 2.2.6 – Estrutura dos PU's.....                           | 20        |

|                                                                                     |               |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 2.2.6.1 – Poliuretanos segmentados.....                                             | 21            |
| 2.2.6.2 – Efeito dos segmentos rígidos.....                                         | 22            |
| 2.2.6.3 – Efeito dos segmentos flexíveis.....                                       | 23            |
| 2.2.6.4 – Poliuretanos com ligações cruzadas.....                                   | 23            |
| 2.2.7 – Propriedades mecânicas de materiais poliméricos.....                        | 24            |
| 2.2.7.1 – Propriedades elásticas.....                                               | 24            |
| 2.2.7.2 – Resistência ao rasgo.....                                                 | 26            |
| 2.2.7.3 – Resiliência.....                                                          | 27            |
| 2.2.7.4 – Histerese.....                                                            | 27            |
| 2.2.7.5 – Dureza.....                                                               | 27            |
| 2.2.7.6 – Técnica de indentação-esférico-instrumentada (IEI).....                   | 28            |
| 2.2.8 – Resistência ao desgaste por partículas duras.....                           | 28            |
| <b>2.3 – Linhas Flexíveis.....</b>                                                  | <b>34</b>     |
| 2.3.1 – Descrição.....                                                              | 34            |
| 2.3.2 – Problema.....                                                               | 35            |
| 2.3.3 – Desgaste na região do TDP.....                                              | 37            |
| <br><i>Capítulo III – Procedimentos Experimentais.....</i>                          | <br><i>53</i> |
| <br>3.1 – Avaliação dos Mecanismos de Desgaste e Seleção dos Ângulos de Ataque...55 |               |
| 3.2 – Concepção e Construção da Infra-estrutura de Ensaio de Desgaste Abrasivo..... | 56            |
| 3.2.1 – Método proposto.....                                                        | 56            |
| 3.2.2 – Projeto e desenvolvimento do equipamento.....                               | 56            |
| 3.2.2.1 – Cuba de teste.....                                                        | 57            |

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.2.2 – Sistema de refrigeração.....                                      | 58        |
| 3.2.2.3 – Sistema de movimentação relativa entre calhas e penetradores..... | 58        |
| 3.2.2.4 – Sistema de controle.....                                          | 61        |
| 3.2.3 – Operacionalização do SIMMC.....                                     | 62        |
| <b>3.3 – Validação do Equipamento.....</b>                                  | <b>63</b> |
| <b>3.4 – Produção das Amostras.....</b>                                     | <b>63</b> |
| 3.4.1 – Material.....                                                       | 63        |
| 3.4.2 – Dimensões.....                                                      | 64        |
| <b>3.5 – Caracterização das Propriedades Mecânicas das Amostras.....</b>    | <b>65</b> |
| 3.5.1 – Ensaios de tração e alongamento.....                                | 65        |
| 3.5.2 – Ensaios de rasgamento.....                                          | 66        |
| 3.5.3 – Ensaios de dureza.....                                              | 67        |
| 3.5.4 – Ensaios de densidade.....                                           | 67        |
| 3.5.5 – Ensaios de resiliência.....                                         | 68        |
| 3.5.6 – Fratura frágil.....                                                 | 68        |
| 3.5.7 – Indentação-esférico-instrumentada.....                              | 69        |
| 3.5.8 – Ensaios de desgaste abrasivo DIN.....                               | 71        |
| <b>3.6 – Parametrização do Ensaio de Abrasão SIMMC.....</b>                 | <b>71</b> |
| 3.6.1 - Seleção da velocidade de teste.....                                 | 72        |
| 3.6.2 - Seleção da Carga de teste.....                                      | 72        |
| 3.6.3 - Seleção do número de ciclos de teste.....                           | 72        |
| 3.6.3.1 – Estudo do amaciamento.....                                        | 72        |
| <b>3.7 – Ensaios de Desgaste Abrasivo nas Amostras.....</b>                 | <b>73</b> |
| <b>3.8 – Análise Matemática dos Resultados.....</b>                         | <b>73</b> |

|                                                                                  |            |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>Caítulo IV – Resultados e Discussões.....</i>                                 | <i>75</i>  |
| <b>4.1 – Analise de Calhas via MEV.....</b>                                      | <b>75</b>  |
| <b>4.2 – Comparação da Análise de Campo com Resultados de Esclerometria.....</b> | <b>76</b>  |
| <b>4.3 – Infra-estrutura para Ensaio de Desgaste Abrasivo SIMMC.....</b>         | <b>77</b>  |
| 4.3.1 – Ensaio de validação do equipamento.....                                  | 78         |
| <b>4.4 – Ensaio de Caracterização das Amostras.....</b>                          | <b>79</b>  |
| 4.4.1 – Ensaio de dureza.....                                                    | 80         |
| 4.4.2 – Ensaio de tração e alongamento.....                                      | 81         |
| 4.4.3 – Ensaio de rasgamento.....                                                | 85         |
| 4.4.4 – Ensaio de resiliência.....                                               | 88         |
| 4.4.5 – Ensaio de densidade.....                                                 | 89         |
| 4.4.6 – Fratura frágil.....                                                      | 89         |
| 4.4.7 – Ensaio de indentação-esférico-instrumentada – IEI.....                   | 94         |
| 4.4.8 – Ensaio de abrasão DIN 53.516.....                                        | 98         |
| <b>4.5 – Parametrização do Ensaio SIMMC.....</b>                                 | <b>105</b> |
| 4.5.1 – Seleção da velocidade de teste.....                                      | 105        |
| 4.5.2 – Seleção da carga de teste.....                                           | 106        |
| 4.5.3 – Seleção do número de ciclos.....                                         | 110        |
| 4.5.4 – Estudo do <i>amaciamento</i> .....                                       | 110        |
| <b>4.6 – Ensaio de Desgaste – SIMMC.....</b>                                     | <b>112</b> |
| <b>4.7 – Análise Matemática dos Resultados.....</b>                              | <b>124</b> |

|                                                            |            |
|------------------------------------------------------------|------------|
| <i>Capítulo V – Conclusões.....</i>                        | <i>129</i> |
| <i>Capitulo VI – Sugestões para Trabalhos Futuros.....</i> | <i>133</i> |
| <i>Capitulo VII – Referências Bibliográficas.....</i>      | <i>135</i> |



## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1</b> - Representação esquemática e animação do movimento de uma linha flexível.....                                                                                                                                                                                                         | 02 |
| <b>Figura 1.2</b> - Equipamentos utilizados atualmente para avaliação do desgaste abrasivo em linhas flexíveis: a) esclerômetro pendular e b) abrasômetro DIN 53.516.....                                                                                                                                | 03 |
| <b>Figura 2.1</b> – Representação esquemática do a) desgaste abrasivo por deslizamento de partículas e b) desgaste abrasivo por rolamento de partículas.....                                                                                                                                             | 09 |
| <b>Figura 2.2</b> – Mecanismos de desgaste por abrasão.....                                                                                                                                                                                                                                              | 09 |
| <b>Figura 2.3</b> – Relação entre microcorte e microsulcamento em função da relação entre o ângulo de ataque e o ângulo de ataque crítico.....                                                                                                                                                           | 11 |
| <b>Figura 2.4</b> – Representação esquemática do efeito da dureza do abrasivo sobre a taxa de desgaste abrasivo (M1–material 1, M2–material 2 e PD – partícula dura).....                                                                                                                                | 12 |
| <b>Figura 2.5</b> – Demanda mundial de PU por região em 2000.....                                                                                                                                                                                                                                        | 16 |
| <b>Figura 2.6</b> – Estruturas de ressonância do grupamento isocianato, R representa um radical. ....                                                                                                                                                                                                    | 17 |
| <b>Figura 2.7</b> – Principais reações dos isocianatos.....                                                                                                                                                                                                                                              | 18 |
| <b>Figura 2.8</b> – Esquema de formações rígidas e flexíveis.....                                                                                                                                                                                                                                        | 22 |
| <b>Figura 2.9</b> – Efeito da tensão aplicada na estrutura do PU segmentado. a) Segmento flexível, b) Segmento rígido, c) segmento flexível cristalizado pelo esforço. Representações Esquemáticas das Estruturas de PU Segmentado Linear, segundo Bonart.....                                           | 23 |
| <b>Figura 2.10</b> – Propriedades Elásticas. a) Diagramas tensão x deformação; b) Curvas típicas de tensão x deformação: a - Material duro quebradiço; b - Material duro e resistente; c - Material elástico; d - Material macio e de baixa resistência mecânica; e - Material macio e resistente.. .... | 25 |

- Figura 2.11** – Resposta de um segmento a um esforço de tração. a) aplicação do esforço; b) desenovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis; c) alinhamento da parte cristalina; d) deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes; e) colapso do material com rompimento de ligações e macromoléculas.....26
- Figura 2.12** – Tipos de corpos de prova/resistência ao rasgo; a) Bastão; b) Calcas; c) Angular; d) Entalhe.....27
- Figura 2.13** – Diagrama esquemático que mostra a dobra do destacamento criada entre uma esfera de vidro e uma superfície plana de uma borracha natural.  $V_e$  é a velocidade deslizante da lente de vidro;  $F$  é a força tangencial ao avanço. O início da região de ângulo baixo do lado inverso da área de contato é representado pelo ponto  $N$ . Um micro-cume é formado na vizinhança da protuberância viscoelástica na borda principal perto do ponto  $K$ .....31
- Figura 2.14** – Esboço da resposta típica para um policarbonato. Influência do ângulo de ponta do cone  $\beta$ , nos tipos dos danos produzidos no riscamento.....33
- Figura 2.15** – Esquema submarino dos equipamentos do processo de extração de petróleo.....35
- Figura 2.16** – Linhas flexíveis na exploração de petróleo em águas profundas a) Representação esquemática e animação do movimento de uma linha flexível, I) plataforma móvel, II) “riser” em balanço, III) TDP, IV) riser apoiado no solo marinho. b) Foto de linha flexível com falha na camada externa.....36
- Figura 2.17** – Proteção das linhas flexíveis na forma de luvas bipartidas fabricadas em material polimérico,.....37
- Figura 2.18** – Vista geral das dimensões dos danos causados pela movimentação das LF na região do TDP, a) linha com capa externa de polietileno (PE), b) completa remoção do da capa externa, c) e d) linha com capa externa de poliamida.....38
- Figura 2.19** – Capa externa apresentando ruptura total da parede.....38
- Figura 2.20** – Calha do PU após 44 meses de uso na plataforma P-19; segmento mais significativamente desgastado na espessura (região indicada pela seta).....39

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2.21</b> – Detalhes das geratrizes de calhas protetoras após 44 meses trabalhando na plataforma P-19, a) detalhes de riscos e indentações, b) geratriz com desgaste localizado e c) seção longitudinal do segmento com maior desgaste abrasivo, notar cotas em mm (espessura original de 40 mm)..... | 40 |
| <b>Figura 2.22</b> – Calha, PU, a) vista geral, b), c) e d) detalhes, MEV.....                                                                                                                                                                                                                                 | 41 |
| <b>Figura 2.23</b> – Superfície do PU após 44 meses de uso na região de riscos. a) vista geral, b) maior aumento, c) detalhe de “b”, d) e e) detalhes de “c”.....                                                                                                                                              | 42 |
| <b>Figura 2.24</b> – Calha, PU, região sem riscos, a) vista geral, b) c) e d) detalhes.....                                                                                                                                                                                                                    | 44 |
| <b>Figura 2.25</b> – Seção longitudinal mostrando que as microtrincas observadas na superfície desgastada estão confinadas à região sub-superficial.....                                                                                                                                                       | 45 |
| <b>Figura 2.26</b> – Evento gerado muito provavelmente pela indentação de asperidades duras contra o PU.....                                                                                                                                                                                                   | 45 |
| <b>Figura 2.27</b> – Superfície do PU após 44 meses de uso, aspecto de cortes.....                                                                                                                                                                                                                             | 46 |
| <b>Figura 2.28</b> – Equipamentos utilizados atualmente para avaliação do desgaste abrasivo em linhas flexíveis: a) Esclerômetro pendular e b) abrasômetro DIN 53.516.....                                                                                                                                     | 47 |
| <b>Figura 2.29</b> – Resultados de esclerometria pendular (energia específica em função do volume de material removido) para amostras de Poliamida (Nylon 11) utilizado em revestimento de linhas flexíveis, (FRANCO <i>et al.</i> , 2002). Ensaio realizado com amostras a 2°C.....                           | 49 |
| <b>Figura 2.30</b> – Resultados de esclerometria pendular (energia específica <i>versus</i> volume de material removido) para amostras em PU utilizados em calhas protetoras de linhas flexíveis. (FRANCO <i>et al.</i> , 2002). Ensaio realizado com amostras na temperatura de 2°C.....                      | 50 |
| <b>Figura 2.31</b> – Aparência típica de um risco em PU – Ref.; a) ângulo de ataque 52.5°, b) detalhe de a) e c) ângulo de ataque 95°.....                                                                                                                                                                     | 51 |
| <b>Figura 3.1</b> – Resumo das várias etapas adotadas no desenvolvimento do presente trabalho.....                                                                                                                                                                                                             | 53 |
| <b>Figura 3.2</b> – Regiões de desgaste em uma proteção de linha flexível retirada após 40 meses.....                                                                                                                                                                                                          | 55 |
| <b>Figura 3.3</b> – Penetradores utilizados nos ensaio de esclerometria pendular, confeccionados em WC-Co.....                                                                                                                                                                                                 | 55 |

|                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.4</b> – Equipamento de esclerometria múltipla, desenvolvido, projetado e construído no LTM (SIMMC).....                                                      | 57 |
| <b>Figura 3.5</b> – Cuba de teste. a) Detalhe do evaporador; b) Detalhe da fixação da amostra.....                                                                       | 57 |
| <b>Figura 3.6</b> – Sistema de Refrigeração: a) Compressor hermeticamente fechado e condensador; b) Controle e mostrador digital.....                                    | 58 |
| <b>Figura 3.7</b> – Movimento relativo para distribuição da região de desgaste.....                                                                                      | 59 |
| <b>Figura 3.8</b> – Sistema de movimentação do cilindro porta-amostras. a) Moto-redutor; b) Inversor de frequência.....                                                  | 60 |
| <b>Figura 3.9</b> – Vista mostrando sistema de acionamento do cilindro porta-amostra.....                                                                                | 60 |
| <b>Figura 3.10</b> – Sistema de revezamento dos penetradores, a) conjunto mesa de deslocamento, b) e c) disposição dos penetradores na chapa porta-penetradores.....     | 60 |
| <b>Figura 3.11</b> – Curva de distribuição do valor médio da extremidade truncada dos penetradores...                                                                    | 61 |
| <b>Figura 3.12</b> – Diagrama de blocos do sistema eletrônico de acionamento.....                                                                                        | 62 |
| <b>Figura 3.13</b> – a) Amostra para ensaio de abrasão SIMMC; b) Dimensão, cotas em mm.....                                                                              | 64 |
| <b>Figura 3.14</b> – a) Produção de placas para a retirada dos corpos de prova de tração, rasgamento e DIN 53.516; b) Dimensões, cotas em mm.....                        | 64 |
| <b>Figura 3.15</b> – a) Guilhotina e placa de poliuretano, b) Facas para corte e corpos de prova de rasgamento e tração, c) Máquina de tração EMIC, modelo MEM 2000..... | 66 |
| <b>Figura 3.16</b> – Corpo de prova de rasgamento tipo C, cotas em mm.....                                                                                               | 66 |
| <b>Figura 3.17</b> – a) Durômetro Shore A, b) Resiliômetro Maq test.....                                                                                                 | 68 |
| <b>Figura 3.18</b> – Esquema das amostras fraturadas.....                                                                                                                | 68 |
| <b>Figura 3.19</b> – Ensaio de IEI de uma amostra de PU.....                                                                                                             | 69 |
| <b>Figura 3.20</b> – Curva típica do ensaio de IEI para uma amostra de PU com carregamento, descarregamento e ajustes polinomiais de terceiro grau.....                  | 70 |
| <b>Figura 3.21</b> – a) Abrasômetro DIN 53.516 adaptado para ensaio submerso; b) Amostras do ensaio DIN 53.516.....                                                      | 71 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 4.1</b> – Fotos de MEV mostrando a superfície de calhas expostas em campo: a) vista geral de uma região desgastada, b) detalhes da formação de fragmentos de desgaste, c) detalhe de ruptura de uma “lingüeta” formada pela propagação de uma trinca e d) região onde houve o destacamento de um fragmento de desgaste, MEV.....      | 76 |
| <b>Figura 4.2</b> – Equipamento de esclerometria múltipla desenvolvido, projetado e construído no LTM. Abrasômetro SIMMC.....                                                                                                                                                                                                                   | 77 |
| <b>Figura 4.3</b> – Amostra a superfície desgastada durante um ensaio no SIMMC; amostra de PU – Ref. 250N, velocidade média de deslocamento 125 mm/s, imerso em água doce a 4°C.....                                                                                                                                                            | 78 |
| <b>Figura 4.4</b> – Aspecto da superfície desgastada durante um ensaio no SIMMC numa amostra de PU–Ref, 250N, velocidade média de deslocamento 125 mm/s, a) aspecto geral da região de contato com os penetradores e b) vale de um risco. As setas representam a direção de riscamento, MEV.....                                                | 79 |
| <b>Figura 4.5</b> – Aspecto da superfície desgastada durante um ensaio no SIMMC; amostra de PU–Ref. 250N, velocidade média de deslocamento 125 mm/s. b) região de início dos riscos, b) detalhe de um fragmento de desgaste, c) aspecto típico da superfície após a remoção de material e e) pico de desgaste com formação de trincas, MEV..... | 80 |
| <b>Figura 4.6</b> – Curvas Tensão/Deformação das amostras E-575A1.....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 83 |
| <b>Figura 4.7</b> – Curvas Tensão/Deformação das amostras E-585A1.....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 83 |
| <b>Figura 4.8</b> – Curvas Tensão/Deformação das amostras E-590A1.....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 84 |
| <b>Figura 4.9</b> – Curvas Tensão/Deformação das amostras E-595A1.....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 84 |
| <b>Figura 4.10</b> – Curvas Tensão/Deformação da amostra E-595A1 e E-590A1.....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 85 |
| <b>Figura 4.11</b> – Curvas Resistência ao rasgamento/Deformação das amostras E-575A1.....                                                                                                                                                                                                                                                      | 86 |
| <b>Figura 4.12</b> – Curvas Resistência ao rasgamento/Deformação das amostras E-585A1.....                                                                                                                                                                                                                                                      | 87 |
| <b>Figura 4.13</b> – Curvas Resistência ao rasgamento/Deformação das amostras E-590A1.....                                                                                                                                                                                                                                                      | 87 |
| <b>Figura 4.14</b> – Curvas Resistência ao rasgamento/Deformação das amostras E-595A1.....                                                                                                                                                                                                                                                      | 88 |
| <b>Figura 4.15</b> – Aspecto da região fraturada a -196°C; a) E-575A1, b) E-585A1; c) E-590A1 e d) E-595A1, MEV.....                                                                                                                                                                                                                            | 90 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.16</b> – Regiões características típicas de uma fratura em material amorfo na condição de fragilidade. a) representação esquemática de uma fratura iniciada na superfície/borda do material e b) observação no MEV da superfície de fratura de um policarbonato..... | 91  |
| <b>Figura 4.17</b> – Aspecto da região fraturada a -196°C; E-575A1. a) região de desenvolvimento de ramificações, b) detalhe da morfologia da superfície, MEV.....                                                                                                               | 92  |
| <b>Figura 4.18</b> – Aspecto da região fraturada a -196°C; E-585A1. a) região característica de desenvolvimento da fratura com visualização de ramificações primárias e secundárias, b) detalhe de uma região de ramificação, MEV.....                                           | 92  |
| <b>Figura 4.19</b> – Aspecto da região fraturada a -196°C; E-590A1. a) região característica de desenvolvimento da fratura com visualização de ramificações primárias e secundárias, b) detalhe da morfologia da superfície entre as ramificações primárias, MEV.....            | 93  |
| <b>Figura 4.20</b> – Aspecto da região fraturada a -196°C; E-595A1. a) região de desenvolvimento de espelho, b) detalhe da morfologia da superfície, MEV.....                                                                                                                    | 93  |
| <b>Figura 4.21</b> – Aspecto da região fraturada a -196°C. Detalhe das regiões de formato esférico de prováveis vazios para E-575A1, MEV.....                                                                                                                                    | 94  |
| <b>Figura 4.22</b> – Aspecto da fratura do PU–Ref fraturado a -196°C, MEV.....                                                                                                                                                                                                   | 95  |
| <b>Figura 4.23</b> – Curvas de indentação instrumentada. Carga versus profundidade. O gráfico retrata a repetibilidade nas curvas geradas nos três ensaios para o material E-585A1.....                                                                                          | 96  |
| <b>Figura 4.24</b> – Curva de indentação instrumentada característica carga versus profundidade para os materiais testados.....                                                                                                                                                  | 97  |
| <b>Figura 4.25</b> – Energia de deformação para o ensaio de indentação instrumentada. Ec – energia durante o carregamento, Ed – energia durante o descarregamento e Ec-Ed – histerese.....                                                                                       | 98  |
| <b>Figura 4.26</b> – Perda de volume médio nos ensaios de desgaste abrasivo segundo a norma DIN 53.516, com carga de 10 N, a seco, abrasivo 60 mesh, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                                                                                        | 100 |
| <b>Figura 4.27</b> – Resultado do ensaio DIN 53.516, com carga de 15N, submerso em água a 25°C. Desvio padrão para quatro amostras, SiC, 60 mesh.....                                                                                                                            | 101 |
| <b>Figura 4.28</b> – Aspecto da superfície de desgaste para ensaio DIN 53.516, 15 N, submerso. a) E-575A1, b) E-585A1, E-590A1 e d) E-595A1, amostras inclinadas de 30°, MEV.....                                                                                                | 102 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.29</b> – Amostra E-575A1, ensaio DIN 53.516, carga de 15N, submerso em água a 25°C. a) aspecto geral, b) detalhe de a), MEV.....                                                                                                                                       | 103 |
| <b>Figura 4.30</b> – Amostra E-585A1, ensaio DIN 53.516, carga de 15N, submerso em água a 25°C. a) aspecto geral, b) detalhe de a), MEV.....                                                                                                                                       | 103 |
| <b>Figura 4.31</b> – Amostra E-590A1, ensaio DIN 53.516 carga 15N/submerso em água. a) aspecto geral, b) detalhe de uma trinca, MEV.....                                                                                                                                           | 104 |
| <b>Figura 4.32</b> – Amostra E-595A1, ensaio DIN 53.516 carga 15N/submerso em água. a) aspecto geral, b) detalhe topográfico, MEV.....                                                                                                                                             | 104 |
| <b>Figura 4.33</b> – Amostra de PU-Ref, ensaio DIN 53.516 carga 15N/submerso em água. a) aspecto geral, b) detalhe de uma região de trinca e de um corte, MEV.....                                                                                                                 | 105 |
| <b>Figura 4.34</b> – Aspecto macroscópico de amostras de PU-Ref ensaiadas no SIMMC; a) Velocidade média de deslocamento 63 mm/s (15 Hz no inversor), ausência de vibração; b) Velocidade média de deslocamento 126 mm/s (30 Hz no inversor), com vibração.....                     | 106 |
| <b>Figura 4.35</b> – Ensaio SIMMC investigação da carga. Material E-585A1, cargas de 500N, 650N e 800N, velocidade média de deslocamento 83 mm/s.....                                                                                                                              | 107 |
| <b>Figura 4.36</b> – Aspecto macroscópico de uma amostra confeccionada em E-585A1, ensaiada no SIMMC, carga de 500 N, velocidade média de deslocamento 83 mm/s; a) vista geral após 2000 ciclos; b) perfil após 2000 ciclos; c) início da região de desgaste após 4000 ciclos..... | 108 |
| <b>Figura 4.37</b> – Aspecto macroscópico de amostra de E-585A1 ensaiada no SIMMC, carga de 650N, velocidade média de deslocamento 83 mm/s; a) vista geral após 2000 ciclos; b) detalhe de a); c) início da região de desgaste após 4000 ciclos.....                               | 109 |
| <b>Figura 4.38</b> – Aspecto macroscópico de amostra de E-585A1 ensaiada no SIMMC, carga de 800N, velocidade média de deslocamento 83 mm/s; a) vista geral após 2000 ciclos; b) detalhe de a); c) início da região de desgaste após 4000 ciclos.....                               | 110 |
| <b>Figura 4.39</b> – Evolução da perda de massa acumulada no ensaio SIMMC, material PU-Ref, 350N, velocidade média de deslocamento 63 mm/s.....                                                                                                                                    | 111 |
| <b>Figura 4.40</b> – Dinâmica da perda de massa no ensaio SIMMC, material E-585A1, 350N, velocidade média de deslocamento 83 mm/s.....                                                                                                                                             | 111 |
| <b>Figura 4.41</b> – Taxa de desgaste para os vários materiais testados. Ensaio SIMMC, 500N, velocidade média de deslocamento 83 mm/s, 1000 ciclos.....                                                                                                                            | 113 |

|                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.42</b> – Aspecto típico de superfície desgastada após o ensaio SIMMC para a mostra E-575A1. a) aspecto geral; b) detalhe de uma trinca; c) detalhe de uma região com destacamento de material; d) detalhe de “c”, MEV.....        | 114 |
| <b>Figura 4.43</b> – Aspecto típico de superfície desgastada após o ensaio SIMMC para a mostra E-585A1. a) vista geral; b) detalhe dos sulcos no material; c) vales dos sulcos; d) detalhe de “c”, MEV.....                                   | 115 |
| <b>Figura 4.44</b> – Aspecto típico de superfície desgastada após o ensaio SIMMC para a mostra E-590A1. a) vista geral; b) detalhe dos sulcos no material; c) detalhe de um vale; d) detalhe de “c”, MEV.....                                 | 116 |
| <b>Figura 4.45</b> – Aspecto típico de superfície desgastada após o ensaio SIMMC para a mostra E-595A1. a) vista geral; b) detalhe de “a”; c) detalhe de um vale; d) detalhe da superfície do material, MEV.....                              | 117 |
| <b>Figura 4.46</b> – Aspecto típico de superfície desgastada após o ensaio SIMMC para a mostra PU-Ref. a) vista geral; b) detalhe dos sulcos no material; c) detalhe de trincas em um vale; d) detalhe de da superfície do material, MEV..... | 118 |
| <b>Figura 4.47</b> – Correlação entre os valores dos módulos à tração e o desgaste obtido no ensaio SIMMC.....                                                                                                                                | 120 |
| <b>Figura 4.48</b> – Correlação entre os valores de resistência ao rasgamento e o desgaste obtido no ensaio SIMMC.....                                                                                                                        | 120 |
| <b>Figura 4.49</b> – Correlação entre os valores de alongamento máximo no rasgamento e o desgaste obtido no ensaio SIMMC.....                                                                                                                 | 121 |
| <b>Figura 4.50</b> – Correlação entre os valores de dureza Shore A e o desgaste obtido no ensaio SIMMC.....                                                                                                                                   | 122 |
| <b>Figura 4.51</b> – Correlação entre os valores de resistência à tração e o desgaste obtido no ensaio SIMMC.....                                                                                                                             | 123 |
| <b>Figura 4.52</b> – Correlação entre os valores de alongamento máximo na tração e o desgaste obtido no ensaio SIMMC.....                                                                                                                     | 123 |
| <b>Figura 4.53</b> – Correlação entre os valores de histerese (IEI) e o desgaste obtido no ensaio SIMMC.....                                                                                                                                  | 124 |

- Figura 4.54** – Resultados de todos os ensaios para as amostras testadas. Cada valor representa a média para o número de ensaios determinado pela norma seguida. No caso dos ensaios de desgaste DIN, seis repetições, no ensaio SIMMC quatro repetições.....126
- Figura 4.55** – Correlação entre os valores de desgaste calculados numericamente através das propriedades mecânicas e os valores obtidos nos ensaios SIMMC.....128
- Figura 6.1** – Esquema de mudança de movimentação do conjunto de penetradores para que exista uma diminuição do tamanho dos picos e vales formados durante o ensaio.....133
- Figura 6.2** – Vista geral de uma calha testada com a nova cinemática do SIMMC, ou seja, 1.000 ciclos de pré-teste e 1.000 ciclos de teste. Notar remoção uniforme de material.....134



## Índice de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 3.1</b> – Constituição dos poliuretanos MDI's poliéteres testados.....                                                                                                                                                                     | 63  |
| <b>Tabela 3.2</b> – Parâmetros do processo de fabricação das placas e calhas.....                                                                                                                                                                    | 65  |
| <b>Tabela 4.1</b> – Resultados do ensaio de dureza Shore A para os PU's produzidos.....                                                                                                                                                              | 81  |
| <b>Tabela 4.2</b> – Resultados do ensaio de tração.....                                                                                                                                                                                              | 82  |
| <b>Tabela 4.3</b> – Resultados do ensaio de rasgamento, segundo a norma ASTM D624.....                                                                                                                                                               | 86  |
| <b>Tabela 4.4</b> – Resultados do ensaio de resiliência, segundo a norma DIN 53.512.....                                                                                                                                                             | 88  |
| <b>Tabela 4.5</b> – Resultados do ensaio de densidade, obtidos segundo a norma ASTM D1817.....                                                                                                                                                       | 89  |
| <b>Tabela 4.6</b> – Energia de deformação para o ensaio de indentação instrumentada comparada com outras propriedades mecânicas. <b>Ec</b> energia durante o carregamento, <b>Ed</b> energia durante o descarregamento e <b>Ec-Ed</b> histerese..... | 97  |
| <b>Tabela 4.7</b> – Perda de volume médio nos ensaios de desgaste abrasivo DIN 53.516.....                                                                                                                                                           | 99  |
| <b>Tabela 4.8</b> – Taxa de desgaste para o ensaio SIMMC.....                                                                                                                                                                                        | 119 |



## Siglas e Abreviaturas

|       |   |                                                              |
|-------|---|--------------------------------------------------------------|
| ASTM  | – | <i>American Society for Testing and Materials</i>            |
| AISI  | – | <i>American Iron and Steel Institute</i>                     |
| BD    | – | Butano Diol                                                  |
| DIN   | – | <i>Deutsche Industrie-Norm</i> (Norma Alemã)                 |
| IEI   | – | Técnica de Indentação-esférico-instrumentada                 |
| IGBT  | – | <i>Insulated Gate Bipolar Transistor</i>                     |
| IRHD  | – | <i>International Rubber Hardness Degree</i>                  |
| ISO   | – | <i>International Organization for Standardization</i>        |
| MEV   | – | Microscopia Eletrônica de Varredura                          |
| MDI   | – | Difenil-Metano-Diisocianato                                  |
| MOCA  | – | 4,4'-metileno-bis-(orto-cloroanilina)                        |
| NBR   | – | Norma Brasileira                                             |
| OECD  | – | <i>Organization for Economic Corporation and Development</i> |
| PA    | – | Poliamida                                                    |
| PE    | – | Polietileno                                                  |
| PIC   | – | Circuito Integrado Programável                               |
| PMMA  | – | Poli(metacrilato de metila)                                  |
| PPG   | – | Poli (óxido de Propileno) Glicol                             |
| PTMEG | – | Poli (óxido de Tetrametileno) Glicol                         |
| PU    | – | Poliuretano                                                  |
| PVC   | – | Policloreto de Vinila                                        |
| PWM   | – | <i>Pulse Width Modulation</i>                                |

|       |   |                                                      |
|-------|---|------------------------------------------------------|
| SCR   | – | <i>Steel Catenary Risers</i>                         |
| SIMMC | – | Simulador de Interações Marítimo-Mecânicas em Calhas |
| TDI   | – | Tolueno Diisocianato                                 |
| TDP   | – | <i>Touch Down Point</i>                              |
| TPU   | – | Poliuretanos Termoplásticos                          |

## Nomenclaturas

### Símbolos latinos

|           |                                                                           |   |                      |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------|---|----------------------|
| C         | – Circuito                                                                | – | –                    |
| $d$       | – Distância percorrida durante o ensaio de desgaste abrasivo              | – | [m]                  |
| $e$       | – Energia específica de riscamento                                        | – | [J/cm <sup>3</sup> ] |
| $E_c$     | – Energia de deformação durante o carregamento no ensaio de indentação    | – | [J]                  |
| $E_d$     | – Energia de deformação durante o descarregamento no ensaio de indentação | – | [J]                  |
| $E_{nm}$  | – Vetor de propriedades para cada material                                | – | –                    |
| $E_c-E_d$ | – Histerese                                                               | – | [J]                  |
| F         | – Força                                                                   | – | [N]                  |
| $G_{IC}$  | – Tenacidade à fratura                                                    | – | [MPa√m]              |
| H         | – Dureza                                                                  | – | [Shore A, HV]        |
| $h$       | – Espessura do corpo de prova                                             | – | [mm]                 |
| $h$       | – Profundidade de penetração no ensaio de indentação                      | – | [μm]                 |
| $h_{max}$ | – Profundidade máxima de penetração no ensaio de indentação               | – | [μm]                 |
| $L$       | – Largura da seção útil do corpo de prova                                 | – | [mm]                 |
| m         | – Massa                                                                   | – | [g]                  |
| $n$       | – Número de curvas para cada amostra                                      | – | –                    |
| $P(h)$    | – Polinômio de ajuste sobre a curva de carga x profundidade               | – | [N*μm, J]            |
| PM        | – Peso molecular                                                          | – | –                    |
| P         | – Força axial                                                             | – | [N]                  |

|           |                                            |   |                      |
|-----------|--------------------------------------------|---|----------------------|
| $T_g$     | – Temperatura de transição vítrea          | – | [°C]                 |
| $t$       | – Espessura                                | – | [mm]                 |
| $V_e$     | – Velocidade deslizante                    | – |                      |
| $W$       | – Taxa de desgaste                         | – | [mm <sup>3</sup> /m] |
| $W_{num}$ | – Taxa de desgaste calculada numericamente | – | [mm <sup>3</sup> /m] |

### Símbolos Gregos

|               |                    |   |                      |
|---------------|--------------------|---|----------------------|
| $\alpha$      | – Ângulo de ataque | – | [°]                  |
| $\beta$       | – Ângulo do cone   | – | [°]                  |
| $\varepsilon$ | – Deformação       | – | [m, $\mu$ m]         |
| $\sigma$      | – Tensão de tração | – | [MPa]                |
| $\rho$        | – Densidade        | – | [g/mm <sup>3</sup> ] |

Moraes, J. O., 2005, "Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de *Risers* Flexíveis – Proposição de uma Nova Metodologia de Teste", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

## Resumo

Nos últimos anos, a extração de petróleo em águas profundas pela Petrobras tem sido expandida progressivamente. Uma das formas de extração do petróleo nessa condição é através de plataformas móveis, que são conectadas aos poços através de linhas flexíveis, também chamadas de *risers*. Esses componentes são constituídos por um complexo sistema de camadas concêntricas, sendo os revestimentos (interno e externo) confeccionados em polímeros. Recentemente, constatou-se que, no ponto de início do contato da tubulação com o fundo do mar (*Touch Down Point* - TDP), as linhas flexíveis experimentam um progressivo desgaste por abrasão. Para reduzir esse problema, esses componentes vêm sendo revestidos externamente com luvas bipartidas em poliuretano. Estes revestimentos são caracterizados por elevada inércia química, boa resistência mecânica, aliadas à flexibilidade necessária à estrutura. Assim, o desgaste abrasivo dessas linhas foi reduzido, necessitando, todavia, de otimizações adicionais. Atualmente, a avaliação do desempenho destes materiais vem sendo feita através de ensaios de desgaste abrasivo normatizados pela DIN 53.516 e de ensaios de esclerometria pendular, ambos a 4°C. No presente trabalho, foi desenvolvido um equipamento e uma metodologia de ensaio de desgaste abrasivo, baseada no princípio da esclerometria pendular, capaz de facilitar a seleção e classificação de materiais para essa aplicação. As condições de desgaste existentes no fundo do mar foram simuladas reproduzindo satisfatoriamente os micromecanismos de desgaste observados na prática. A falha nesses materiais é basicamente por microtrincas, e muito provavelmente, propriedades que reprimam esse fenômeno, colaboram para uma maior resistência ao desgaste abrasivo. Pôde-se notar que materiais que têm um bom desempenho ao desgaste abrasivo têm uma boa capacidade de alongamento durante o rasgo e uma alta resiliência, somados a uma boa resistência ao rasgamento. Propôs-se, ainda, uma correlação entre desgaste abrasivo e as respectivas propriedades mecânicas de cinco tipos de poliuretanos. A equação obtida mostrou não existir uma relação linear entre esses resultados.

---

Palavras-chave: Desgaste abrasivo, polímeros, linhas flexíveis, propriedades mecânicas.



Moraes, J.O., 2005, "Abrasive Wear Resistance of Flexible Riser Protection Layers - Proposal of a New Test Methodology", M.Sc. Dissertation, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

### **Abstract**

The oil and gas extraction in deep waters by Petrobras has been expanded progressively in the recent years. In this condition, oil and gas can be extracted by Jacket type and semi-submersible platforms, which are connected to the wells through flexible risers. These components are constituted of a multilayer system with internal and external coatings made of polymers. On inspection of these risers, scratches and a significant reduction of the riser protection layer were observed. These damages were found to be related to the relative movement of the pipe in the area of the touchdown point (TDP). In order to reduce this problem the risers have been coated externally with plaques of polyurethane. High chemical inertia and good mechanical and abrasion resistance characterize these materials. Besides, they allow the riser to have a good flexibility. Thus, the abrasive wear of these risers was reduced. However, optimizations still must be reached. Currently, the abrasive wear resistance of these materials is evaluated by means of abrasive wear tests according to the DIN 53.516 norm and the single-pass scratching technique, both at a temperature of 4°C. The latter one is appropriate for testing polymeric riser protections but it does not simulate the repetitive action of hard particles acting against the plaques. In the present work, a new test rig for abrasive wear testing is presented, which is based on multiple interactions between indenters and plaques. So, the deep water wear conditions were simulated and the wear micromechanisms of different polyurethane materials were observed to be similar to those of field application. The wear rate results showed that wear in these materials is basically due to microcracking. It was also noticed that materials with a good wear performance have a high tearing elongation and strength and a high resilience. A correlation between abrasive wear and mechanical properties of five different types of polyurethane was proposed. The obtained equation showed no linear relation with these results, suggesting that terms of higher degree may be important.

---

Key words: Abrasive wear, polymers, flexible risers, mechanical properties.



# Capítulo I

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 23 anos, a Petrobras, pioneira no uso do conceito de produção flutuante, enfatizou sempre a inovação e o aperfeiçoamento, com base em sua experiência profissional. Para alcançar estes resultados, a Petrobras vem empreendendo grandes esforços no sentido de descobrir novas reservas em águas profundas, bem como, viabilizar a exploração das mesmas. A empresa planeja alcançar, em 2006, uma produção de 1,9 milhão de barris de óleo por dia, com cerca de 70% provenientes de águas profundas e ultraprofundas. Além disso, é provável que a maioria das novas descobertas esteja localizada em águas ultraprofundas. ([www.petrobras.com.br](http://www.petrobras.com.br), março/2005).

A extração do petróleo, nestas condições, tem sido feita através de plataformas móveis que são conectadas aos poços através de linhas rígidas ou flexíveis, também chamadas *risers*. As linhas rígidas são formadas por tubos de aço que são emendados e lançados em catenária (*Steel Catenary Risers – SCR*). As linhas flexíveis, também lançadas em catenária, são dutos fabricados em grandes extensões, constituídos por várias camadas.

Constatou-se recentemente, que as linhas flexíveis ao tocarem o fundo do mar experimentam um progressivo desgaste por abrasão. Esse desgaste é mais acentuado no ponto de início do contato da tubulação com o fundo do mar (*Touch Down Point – TDP*, **figura 1.1**). Isso se deve basicamente à movimentação da plataforma e às correntes marinhas, que determinam uma movimentação do duto em relação ao relevo marinho (KAYSER JR., 2003). Para reduzir esse problema, as linhas flexíveis vêm sendo revestidas externamente com materiais poliméricos na forma de luvas bipartidas.

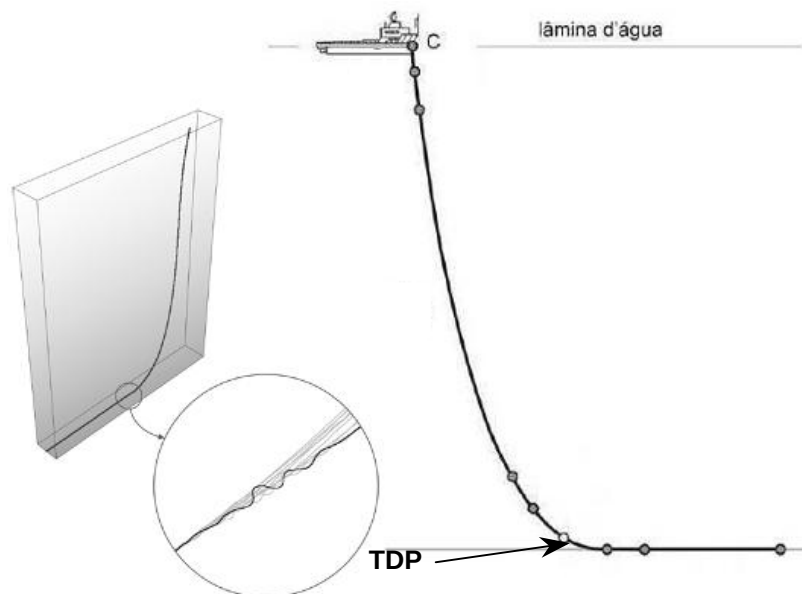


**Figura 1.1** - Representação esquemática e animação do movimento de uma linha flexível (KAYSER JR., 2003).

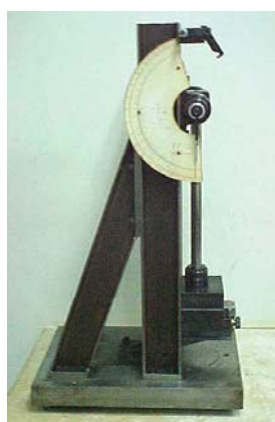
A troca desses componentes de exploração de petróleo é um processo demorado, complexo e oneroso. Outro aspecto é o tempo de parada de produção que contribui para o aumento dos custos operacionais. Neste contexto, o aumento da resistência ao desgaste, contribuindo para uma vida maior destes componentes para exploração de petróleo, é de grande importância e está diretamente relacionado à lucratividade das companhias de exploração de petróleo (WANG *et al.*, 1998).

Como material da capa externa ou proteções das linhas flexíveis, a Petrobras tem utilizado Nylon 11 (PA), Polietileno (PE) e Poliuretano (PU) com diferentes valores de dureza.

Estes materiais têm sido estudados em situações onde predomina a abrasão e os resultados mostram um bom desempenho (THORP, 1982; MANO, 1991; VILAR, 2002; BUDINSKI, 1997), além de serem resistentes à corrosão. Seus desempenhos com relação ao desgaste são dependentes de fatores como: estrutura química (ARCHONDOULI *and* KALFOGLOU, 2001; LARSEN-BASSE *and* TADJVAR, 1988), quantidade de ligações cruzadas (BECK *and* TRUSS, 1998), peso molecular (FALKNER *et al.*, 1983), resistência ao impacto (BRISCOE, 1981) e outros. Além disso, outros fatores como hidrólise, oxidação e degradação por microorganismos podem influenciar diretamente seu desempenho (FALKNER *et al.*, 1983; BRISCOE, 1981; MOTA, 2002). Portanto, é necessário explorar as condições ótimas de fabricação, bem como outros materiais, como algumas borrachas desenvolvidas por fabricantes nacionais que também apresentam

potencial de aplicação nesse tribosistema (Petróleo Brasileiro S.A., 2003; FRANCO, 2001).

Anteriormente, a avaliação do desempenho destes materiais vem sendo feita em duas abordagens: através de ensaios de desgaste abrasivo normatizados pela DIN 53.516 à temperatura de 4°C (RAMOS NETO, 2003) e com ensaios de esclerometria pendular também a 4°C, ambos com o propósito de simular os eventos de desgaste que ocorrem no fundo do mar (FRANCO, 2001) **figura 1.2**. A comparação dos resultados desses ensaios com amostras de material utilizado em campo revelam semelhança entre os mecanismos de desgaste.



a)



b)

**Figura 1.2** - Equipamentos utilizados atualmente para avaliação do desgaste abrasivo em linhas flexíveis: a) Esclerômetro pendular e b) abrasômetro DIN 53.516.

Desta forma, pôde-se determinar os parâmetros de teste que reproduzem os mecanismos de desgaste abrasivo em águas profundas (FRANCO, 2002; PAES *et al.*, 2002). Porém, em ambos os ensaios, existem limitações que dificultaram sua execução, análise e/ou transposição de resultados. Apesar dos ensaios de esclerometria pendular e abrasometria DIN 53.516 reproduzirem os mecanismos de desgaste das capas de proteção de linhas flexíveis, eles requerem a retirada de amostras com geometrias e topografias específicas, e, no caso da esclerometria, os baixos valores de perda de massa inerentes ao ensaio tornam sua análise delicada, uma vez que as amostras têm que ser levadas a uma estufa para a total retirada da água. Isso eleva o tempo de duração dos ensaios. Para a esclerometria pendular, esse tempo pode chegar a três dias nas borrachas já testadas.

Foi observado, também, que existe um comportamento diferenciado relacionado ao tamanho do evento do risco (profundidade de penetração) e energia específica necessária para remoção de matéria em alguns materiais. PAES *et al.*, (2002) e o autor deste trabalho constataram

em ensaios de esclerometria pendular em polímeros, que a quantidade de energia por volume necessária para remover pequenos volumes de matéria é maior que para grandes volumes.

Dada a importância econômica e ambiental que o assunto representa para a exploração de petróleo em águas profundas (Petróleo Brasileiro S.A., 2003; FRANCO, 2001), justifica-se um trabalho que venha gerar conhecimento nesse assunto, bem como contribuir com o projeto da Petrobras.

Assim, esse trabalho tem como objetivo geral estudar o comportamento tribológico de calhas de alguns tipos de Poliuretano, utilizadas na proteção de *risers*. Nessa direção, pretende-se desenvolver, projetar e construir um equipamento com base nos resultados obtidos anteriormente (FRANCO, 2002; PAES *et al.*, 2002), capaz de reproduzir os mecanismos de desgaste, em um tempo relativamente curto e de forma confiável. Pretende-se ainda, que esse equipamento permita a quantificação da resistência ao desgaste de calhas poliméricas na escala 1:1, ou seja, sem a necessidade de remoção de amostras.

Nesse estudo deverá ser proposta uma nova metodologia para avaliar esses componentes.

A nova metodologia basear-se-á no princípio da esclerometria (penetradores riscando a superfície da amostra). O novo equipamento deverá permitir ainda adicionar uma característica de multiplicidade dos eventos de riscamento, e assim, poder aumentar a quantidade de material removido em cada ensaio. Isso deverá ser obtido através da realização de ensaios alternados de riscamento. O ensaio proposto consiste em fixar uma amostra de calha em tamanho comercial sobre um cilindro que trabalha em movimento alternado de rotação. Sobre a amostra está um conjunto de penetradores com geometria conhecida. Sobre esse conjunto será aplicada uma carga através de um braço rotulado e peso morto. A disposição destes penetradores promoverá, com a movimentação relativa, um desgaste uniforme numa região com largura de 60 mm. O ensaio deverá ser realizado de forma submersa em uma cuba com água refrigerada a 4°C.

Os resultados deste trabalho ampliam o estado atual do conhecimento nos seguintes aspectos:

- Desgaste abrasivo de polímeros;
- Metodologia de ensaios de desgaste abrasivo;
- Existência de alguma correlação entre propriedades mecânicas e resistência ao desgaste.

Esta dissertação está subdividida em capítulos, como descrito a seguir:

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica, com apresentação de conhecimentos teóricos necessários ao bom entendimento deste trabalho. Nesta revisão são abordados basicamente dois assuntos, propriedades mecânicas e tribológicas de materiais poliméricos e desgaste abrasivo, este último englobando conceitos básicos, desgaste e mecanismos de desgaste. No capítulo 3 são descritos, detalhadamente, os procedimentos experimentais, os testes realizados e o equipamento desenvolvido e projetado neste trabalho. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados. Na sequência, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões que puderam ser tiradas até o presente estágio do trabalho. Por fim, apresentam-se no capítulo 6 sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas, utilizadas neste trabalho, são apresentadas no capítulo 7.



## Capítulo II

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – Tribologia

“A tribologia é a ciência e tecnologia de superfícies que estuda a interação de superfícies em movimento relativo, e de práticas relacionadas”, (JOST, 1966). Ela se firma na investigação científica dos três pilares: atrito, lubrificação e desgaste. Atrito e desgaste não são propriedades intrínsecas dos materiais, mas sim características dos sistemas de engenharia chamados de tribosistemas. Cada tribosistema oferece condições distintas, que refletirão no comportamento tribológico – atrito e desgaste.

O atrito é a resistência ao movimento relativo. Surge de interações dos sólidos na área real de contato e depende do par de materiais em contato e do tribosistema, (ZUM GAHR, 1987).

O desgaste, por sua vez, é definido como sendo a perda progressiva de matéria da superfície de um corpo como consequência do movimento relativo de um segundo corpo sobre o primeiro. Estatísticas realizadas em países desenvolvidos indicam que de 1 a 5% do PIB são gastos pela ação direta ou indireta do desgaste (CZICHOS, 1992).

É importante ressaltar duas características do desgaste. Uma delas é o caráter sistêmico e a outra o fato de ser um fenômeno superficial. Portanto, em tribologia, o foco está principalmente na superfície dos componentes. O substrato também exerce papel importante, pois é ele que fornece a sustentação à camada superficial do material, porém, é na superfície onde o fenômeno de interesse em tribologia se manifesta.

##### 2.1.1 – Tipos de Desgaste

Na literatura técnica sobre desgaste são encontradas diversas classificações para os diferentes tipos de desgastes. LUDEMA (1996) relaciona 34 diferentes termos ao discutir a nomenclatura sobre desgaste. Para efeito de classificação podem-se dividir os principais tipos de desgaste com base nos respectivos mecanismos. Assim, tem-se:

- Desgaste por deslizamento ou adesivo;

- Desgaste por abrasão ou abrasivo;
- Desgaste por erosão ou erosivo;
- Desgaste por fadiga de contato;
- Desgaste por triboreação.

O desgaste por abrasão é o mais importante para este trabalho, sendo, por isso, o único aqui abordado.

#### 2.1.1.1 – Desgaste por abrasão

O desgaste abrasivo é tido como um dos principais responsáveis pela degradação de peças e componentes nos diversos ramos da indústria e, indubitavelmente, é o que se encontra com maior frequência (EYRE, 1976; MISRA and FINNIE, 1982). Segundo (EYRE, 1976), este tipo de desgaste é responsável por 50% das falhas, o que lhe confere grande importância econômica.

Uma definição mais formal de desgaste abrasivo foi dada pela OECD (Organization for Economic Corporation and Development – OECD), na qual o desgaste abrasivo é definido como “A perda de matéria devido ao movimento relativo de duas superfícies e decorrente da ação de:

- Asperidade duras em uma das superfícies;
- Partículas abrasivas livres entre as duas superfícies;
- Partículas abrasivas engastadas em uma das superfícies”.

O desgaste abrasivo ocorre por ação de partículas duras pressionadas e deslizando sobre uma ou várias superfícies.

Baseada na configuração mecânica atuante no sistema pode-se distinguir duas condições básicas de desgaste abrasivo. A primeira é denominada “por deslizamento”, quando uma das superfícies tem partículas duras protuberantes (**figura 2.1a**) e deslizam sobre a outra. A segunda é denominada “por rolamento”, quando as partículas são livres para rolar e deslizar entre as duas superfícies, **figura 2.1b** (HUTCHINGS *et al.*, 1996).

A taxa de desgaste é normalmente menor nesse último caso. Eventualmente, um processo “por rolamento” pode se transformar num “por deslizamento”, se a partícula dura penetrar e ficar engastada numa das superfícies (usualmente a mais mole) HUTCHINGS *et al.*, 1996. Neste último caso, a maior taxa de desgaste geralmente ocorre na superfície de maior dureza.

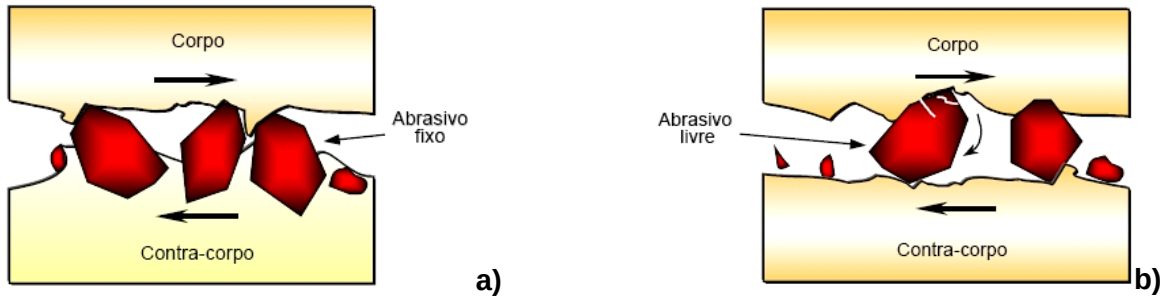


**Figura 2.1** – Representação esquemática do a) desgaste abrasivo por deslizamento de partículas e b) desgaste abrasivo por rolamento de partículas.

O desgaste produzido por uma partícula abrasiva pode ser provocado basicamente por três micromecanismos, quais sejam: microcorte, microfadiga, causado por um microsulcamento repetido, ou por um microlascamento, se a superfície se comporta de forma frágil. A **figura 2.2** ilustra esses micromecanismos (ZUM GAHR, 1987).

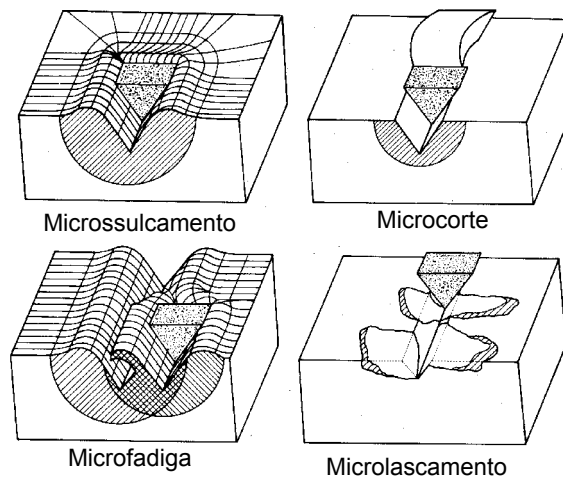


**Figura 2.2** – Micromecanismos de desgaste por abrasão, (ZUM GAHR, 1987).

O microsulcamento é caracterizado por uma forte deformação plástica do material devido à ação da partícula dura. O material deformado plasticamente é acumulado nas laterais do sulco. Mediante sucessivas deformações plásticas geradas pelo microsulcamento, surgem trincas e/ou delaminação, que acabam por resultar na formação de microfragmentos de desgaste.

Com o aumento da força normal atuante na partícula dura ou asperidades, ou ainda da dureza do material, o microcorte começa a aumentar sua participação no processo. Esse micromecanismo caracteriza-se pela formação de microcavacos à frente da partícula dura.

O microsulcamento e o microcorte são mecanismos dominantes em sistemas que têm comportamento dútil. A proporção de desgaste em função do volume deslocado durante o corte, isto é, a razão de microsulcamento para microcorte, depende das características do abrasivo, tais como: sua natureza, forma, ângulo crítico, orientação e inclinação da face de contato (SEDRICKS E MULHEARN, 1964).

Acima de uma carga crítica, uma alta concentração de tensões é imposta pelas partículas abrasivas, e, especialmente, em sistemas com comportamento frágil, surge como mecanismo o microtrincamento. Nestes casos, grandes fragmentos de desgaste são desprendidos da superfície devido à formação e propagação de trincas.

Além desses submecanismos, pode-se citar a indentação no desgaste envolvendo partículas duras e livres para rolar entre o corpo e o contra-corpo. Neste caso, as superfícies experimentam um processo de indentação múltipla, que gera nos sistemas dúteis uma forte deformação plástica, antes do surgimento dos primeiros fragmentos de desgaste. Nos sistemas frágeis, ou em fases duras, a deformação plástica ocorre em menor intensidade, e por isso, microtrincas podem surgir, levando o processo ao microlascamento (SZUDER, 1977 e DE MELLO *et al.*, 1994).

O estudo do desgaste abrasivo pode ser abordado de duas formas: a análise local e a análise global.

A abordagem local estuda parâmetros e aspectos do desgaste abrasivo na interação de uma única partícula com a superfície. A abordagem global analisa condições de desempenho similares às de sua vida útil, quando submetido à abrasão (MISRA *and* FINNIE, 1980).

Na análise global, fazem-se duas avaliações do sistema, uma antes e uma depois de um ensaio abrasivo, e as modificações são atribuídas ao processo experimentado pela amostra (MISRA *and* FINNIE, 1980).

Na análise local, duas técnicas são utilizadas: a esclerometria e a indentação.

O princípio da esclerometria é um penetrador (elemento de geometria conhecida) movimentando-se sobre a superfície da amostra. Parâmetros como carga, profundidade, e outros são analisados e transcrevem informações para o estudo do desgaste. Assume-se que, no caso do desgaste abrasivo, a degradação é decorrente de um processo de riscamento múltiplo, (DE MELLO, 1983; LAMY, (1982).

Em abordagens locais é de grande importância a configuração do penetrador. Por mais que sua geometria seja simplificada, ele representa a partícula abrasiva. Esta modelização, ainda que distante da realidade, facilita sobremaneira a compreensão de fatores atuantes no desgaste abrasivo, (ZUM GAHR, 1981).

Um parâmetro geométrico do elemento riscante que tem grande influência no mecanismo de desgaste é o ângulo de ataque. Ele é o ângulo formado entre a superfície frontal do penetrador e a superfície da amostra, (LAWN *and* FULLER, 1975, MULHEARN *and* SAMUELS, 1962, SEDRIKS *and* MULHEARN, 1964). Na **figura 2.3** esse ângulo está representado como  $\alpha$ .

Segundo esses autores, o material da superfície é removido por microcorte quando o ângulo de ataque da partícula dura é maior que um valor crítico. A **figura 2.3** correlaciona este ângulo de ataque de uma partícula dura com a taxa de desgaste. Dessa figura percebe-se, que, quanto menor o ângulo de ataque, maior a tendência de se ter o micromecanismo de microsulcamento, e, conseqüentemente, menores taxas de desgaste. Do mesmo modo, nota-se, que, quanto maior o ângulo de ataque da partícula abrasiva, maior a probabilidade de se ter o microcorte como micromecanismo de desgaste. A transição entre microcorte e microsulcamento depende das propriedades do material riscado e de condições operacionais. Uma variável de grande influência nessa transição é o ângulo de ataque. Observado pelo autor deste trabalho e colaboradores em (FRANCO, 2002).

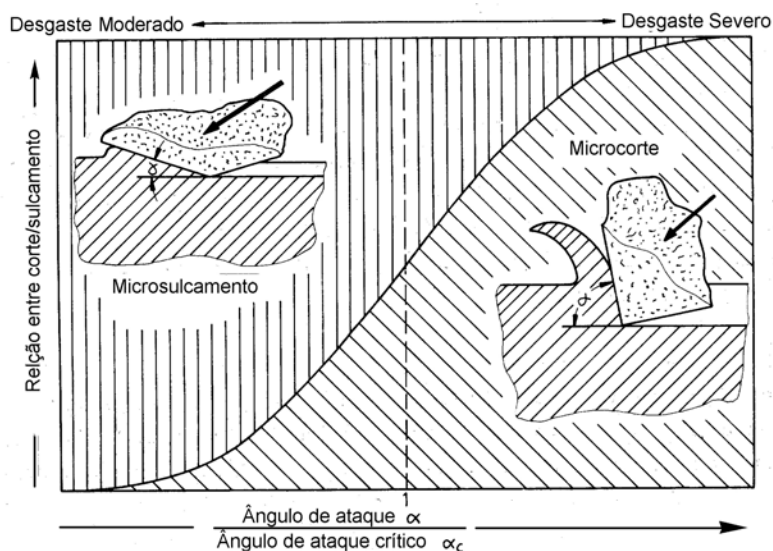


**Figura 2.3** – Relação entre microcorte e microsulcamento em função da relação entre o ângulo de ataque e o ângulo de ataque crítico (ZUM GAHR, 1987).

Outros fatores que influenciam a taxa de desgaste são a dureza relativa da partícula e a sua geometria (tamanho e angulosidade).

A **figura 2.4** apresenta, para dois materiais, a variação da taxa de desgaste abrasivo frente à dureza do abrasivo  $H_A$ . Nesse gráfico são notadas três regiões de desgaste, a saber: desgaste moderado, desgaste severo e transição (WAHL, 1951; WELLINGER *and* UETZ, 1955; UETZ *and* FÖHL, 1969).

HUTCHINGS (1992) também encontrou que partículas com durezas menores que a da superfície analisada causam muito menos desgaste que partículas de maior dureza. Para partículas significativamente mais duras, o valor exato dessa dureza tem menor influência. A taxa de desgaste é muito sensível se a razão entre a dureza do abrasivo e a da superfície é próxima de um.

Na prática, a relação de durezas  $H_M / H_A$  deve ser superior a 1,3 para se garantir uma operação na região de desgaste moderado. Para relações  $H_M / H_A$  iguais a 1,0 ou imediatamente menores que 1,0, as taxas de desgaste aumentam rapidamente. Este regime de desgaste é comumente conhecido como regime de transição. O último regime de desgaste é conhecido como regime severo. Este é caracterizado por altas taxas de desgaste, sendo também, como o regime moderado, pouco sensível a mudanças nos valores da relação  $H_M / H_A$ .

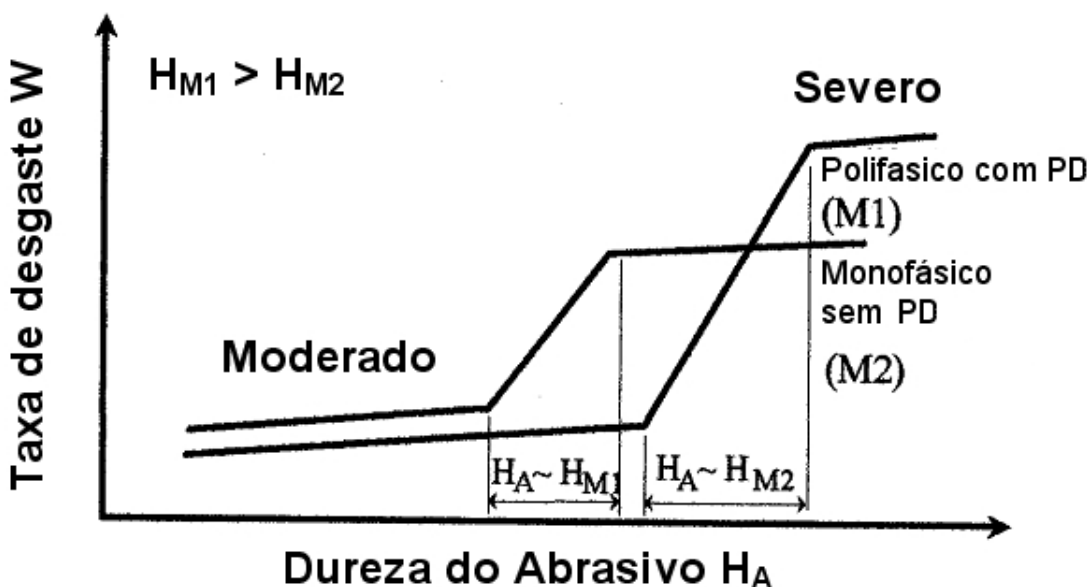


**Figura 2.4** – Representação esquemática do efeito da dureza do abrasivo sobre a taxa de desgaste abrasivo (M1–material 1, M2–material 2 e PD – partícula dura).

## 2.2 – Materiais Poliméricos

### 2.2.1 – Introdução

Existem inúmeras vantagens de se usar polímeros como materiais de engenharia. Graças às suas propriedades de isolamento elétrico e térmico, sua estabilidade química em meios diversos e, relativa facilidade de processamento, eles substituem ligas metálicas de alto desempenho ou cerâmicos. A resistência à corrosão é uma das características mais marcantes dos polímeros.

Uma de suas aplicações, como substrato ou revestimento, se dá em ambientes marinhos, onde a utilização de aço comum é comprometida pela corrosão acentuada. Nessas aplicações, a concorrência dos materiais poliméricos com ligas metálicas de bom desempenho à corrosão está vinculada à resistência mecânica e ao custo.

Há de se convir, que existem limitações à sua utilização, porém ainda resta uma larga faixa, onde sua utilização não deixa dúvidas. Porém, nesses últimos tempos, os grandes avanços na direção de otimizar propriedades mecânicas desses materiais têm modificado a proporção de sua utilização em relação aos metais na indústria em geral.

### 2.2.2 – Definições

Polímeros são macromoléculas formadas a partir de moléculas menores, os monômeros. A palavra Polímero vem do grego *poly* = muitos e *meros* = partes. O processo de transformação desses monômeros, formando o polímero, é chamado polimerização. A massa molecular de um polímero varia muito, sendo que em uma porção de material polimerizado existem moléculas maiores e menores; dessa forma fala-se sempre em massa molecular média. Por exemplo:

- Celulose:  $(C_6H_{10}O_5)_n$  onde,  $n$  varia de aproximadamente de 1500 a 3000.
- Polietileno:  $(CH_2CH_2)_n$  onde,  $n$  varia de aproximadamente de 2000 a 10000, ou mais no caso de polietilenos de ultra-alta-densidade.

Na fabricação de um polímero, a substância inicial constitui o monômero, e sua repetição 2, 3, ...,  $n$  vezes, da origem ao dímero, trímero, ..., polímero, respectivamente. Teoricamente, a reação de polimerização pode prosseguir infinitamente, dando origem a uma molécula de massa

molecular infinita. Fatores práticos, no entanto, limitam a continuação da reação. A ligação entre monômeros é feita através de pontos reativos, isto é, átomos ou grupos de átomos do monômero capazes de efetuar uma ligação química, seja pelo rompimento de insaturações ou pela eliminação de moléculas simples ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc.). Se existir três ou mais pontos reativos no monômero o polímero será tridimensional.

Como consequência dessa formação molecular, as propriedades dessas macromoléculas ganham características próprias, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Todos os polímeros são intrinsecamente tenazes, desde que seu peso molecular seja suficientemente elevado, formando uma rede física substancial, (MEIJER *et al.*, 2000; WU, 1990; HAWARD, 1993).

Desta forma, suas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou outras; a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm papel importante. Pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, ao lado de forças de Van der Waals, atuando nessas macromoléculas no estado sólido, criam resistência muito maior do que no caso de moléculas de cadeia curta. Em solução, essas interações entre moléculas de alto peso molecular acarretam um pronunciado aumento da viscosidade, que não se observa com micromoléculas. Da mesma maneira, a evaporação do solvente dessas soluções viscosas resulta na formação de filmes, enquanto que soluções de substâncias sólidas de baixo peso molecular geram cristais em pó, (MANO, 1991).

### 2.2.3 – Classificação

#### 2.2.3.1 – Quanto à ocorrência

Quanto à sua ocorrência, os polímeros podem ser classificados em:

Naturais – são polímeros que já existem na natureza. Dentre os mais importantes estão os carboidratos, as proteínas e os ácidos nucleicos.

Sintéticos – são polímeros fabricados pelo homem, a partir de moléculas simples. Dentre eles estão os poliuretanos, as poliamidas, os polietilenos, o PVC (Policloreto de vinil), etc.

### 2.2.3.2 – Quanto à natureza da cadeia

Polímeros de cadeia homogênea – quando o esqueleto da cadeia é formado apenas por átomos de carbono.

Polímeros de cadeia heterogênea – quando no esqueleto da cadeia existem átomos diferentes de carbono (heteroátomos).

### 2.2.3.3 – Quanto à disposição espacial dos monômeros

Polímero Tático – quando as unidades monoméricas dispõem-se ao longo da cadeia polimérica segundo certa ordem, ou seja, de maneira organizada. Os polímeros táticos podem ainda ser divididos em isotáticos e sindiotáticos. Nos polímeros isotáticos, os monômeros distribuem-se ao longo da cadeia, de tal forma, que unidades sucessivas, após rotação e translação podem ser exatamente superpostas. Nos polímeros sindiotáticos, a rotação e translação de uma unidade monomérica, em relação à seguinte, reproduz a imagem especular desta última.

Polímero Atático – quando as unidades monoméricas dispõem-se ao longo da cadeia polimérica ao acaso, ou seja, de maneira desordenada.

### 2.2.3.4 – Quanto à estrutura final do polímero

Polímero linear – quando a macromolécula é um encadeamento linear de átomos.

Ex: Polietileno       $\dots(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)\dots$

Mesmo que a cadeia apresente ramificações, se estas ramificações não estão ligadas a uma cadeia vizinha, o polímero continua sendo considerado linear.

Ex: Borracha sintética (neopreno)       $\dots[-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-}]\dots$

Os polímeros lineares dão origem a materiais termoplásticos, isto é, plásticos que podem ser amolecidos pelo calor infinitas vezes e, ao resfriarem, voltam a apresentar propriedades muito próximas das iniciais.

Polímeros tridimensionais – Quando a macromolécula se desenvolve em todas as direções, isto é, há uma ligação entre cadeias adjacentes, através de átomos localizados ao longo da cadeia. Esses polímeros dão origem a materiais termofixos ou materiais termoendurecíveis. No primeiro caso, pelo menos a última fase de produção da macromolécula deve ser feita

simultaneamente com a modelagem do objeto desejado, pois uma vez pronto, esses polímeros não podem ser novamente amolecidos pelo calor. Um aquecimento excessivo causará a decomposição até a queima do material sem seu amolecimento. Conseqüentemente, esses polímeros não podem ser reaproveitados industrialmente na modelagem de novos objetos. Os polímeros termoendurecíveis, quando prontos, só podem ser fundidos uma vez, pois, durante a fusão, as moléculas reagem entre si, aumentando a massa molecular do polímero e este, endurecendo, torna-se insolúvel e infusível.

#### 2.2.4 – O Poliuretano

Os Poliuretanos (PU's) foram desenvolvidos por Otto Bayer, em 1937, sendo as matérias-primas utilizadas na produção derivadas de petróleo. São produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliol e outros reagentes como: agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes (estabilizadores e controladores de reação), cargas, agentes antienvelhecimento, corantes & pigmentos, retardantes de chama, desmoldantes, etc. Esta flexibilidade possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, e faz com que os PU's ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho, (VILAR, 2004).

Atualmente, os PU's ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Os maiores centros consumidores são América do Norte, Europa e o Continente Asiático, **figura 2.5** – (VILAR, 2002). A grande versatilidade deste material vinculada à relativa facilidade de processamento contribui para que tome parcela no quadro de materiais de engenharia.

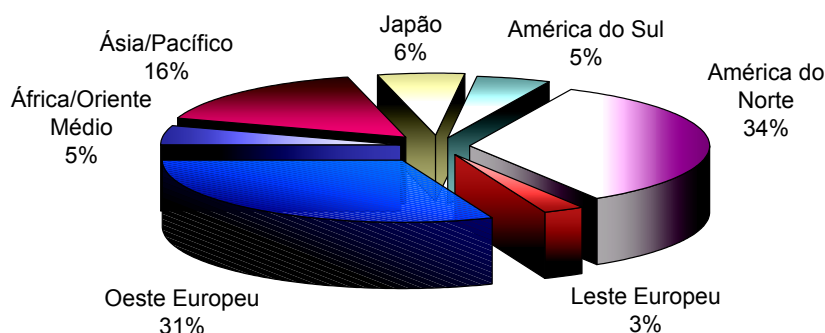


**Figura 2.5** – Demanda mundial de PU por região em 2000 (VILAR, 2002).

Existem diversos tipos de fabricações e aplicações do poliuretano, sendo uma delas em aplicações envolvendo desgaste abrasivo.

A poliuretana é obtida a partir do diisocianato de parafenileno e do etilenoglicol (1,2-etanodiol). Possui resistência a abrasão e ao calor, sendo utilizado em isolamentos, revestimentos internos de roupas, aglutinantes de combustível de foguetes e em pranchas de surfe (VILAR, 2002). Quando expandido a quente com injeção de gases, forma uma espuma cuja dureza pode ser controlada de acordo com a finalidade.

#### 2.2.4.1 – Isocianatos

A observação da estrutura eletrônica do grupo isocianato indica que são possíveis as estruturas de ressonância da **Figura 2.6**. A densidade de elétrons é menor no átomo de carbono, intermediária no nitrogênio e maior no oxigênio. Nos PU's, a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico (substância com elétrons disponíveis, liga a uma parte positiva, deficiente de elétrons da molécula.) contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico (substância com falta de elétrons, íon positivo, liga a uma parte da molécula com excesso de elétrons.) e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio. Grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem, e por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estérico (interferência ou inibição de uma reação, devido ao tamanho de uma ou de outra parte reativa) tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogênio ativo provocam diminuição na reatividade, (VILAR, 2002).

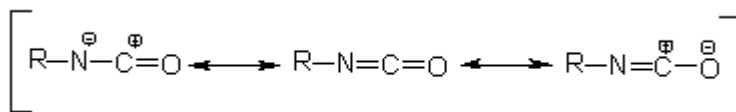


**Figura 2.6** – Estruturas de ressonância do grupamento isocianato, R representa um radical, VILAR (2002).

Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos. Os compostos hidroxilados podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade.

Existem vários isocianatos e os mais conhecidos são os TDI's (tolueno diisocianato) e os MDI's (difetil metano diisocianato).

Na tecnologia dos PU's existem cinco reações principais dos isocianatos com: (1) polióis, formando poliuretanos; (2) aminas, dando poliuréias; (3) água, originando poliuréia e liberando gás carbônico que é o principal agente de expansão nas espumas de PU; (4) grupos uretano e (5) uréia, resultando na formação de ligações cruzadas alofanato e biureto, respectivamente, **figura 2.7**.

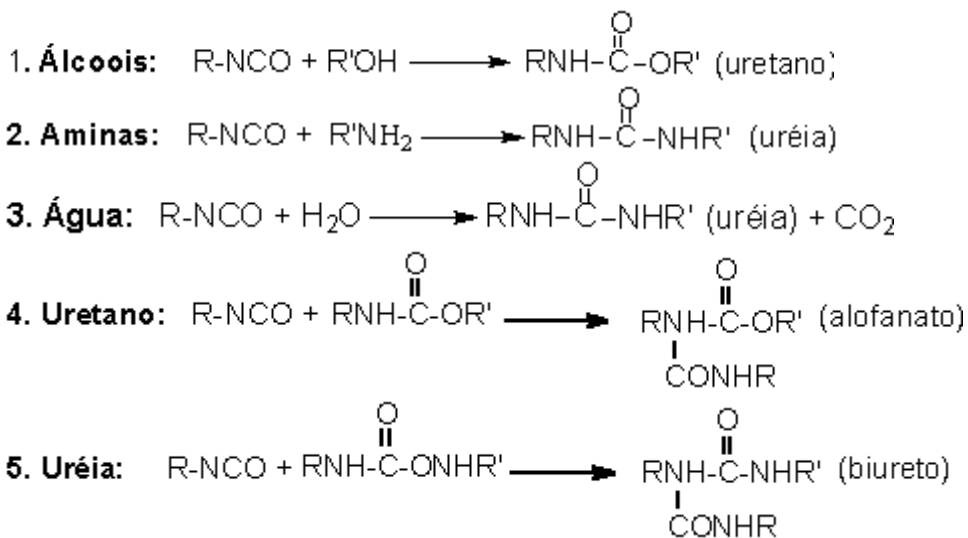


**Figura 2.7** – Principais reações dos isocianatos, (VILAR, 2002).

#### 2.2.4.2 – Polióis

Os polióis podem ser dos seguintes tipos:

Polióis Poliéteres – os polióis poliéteres mais utilizados em elastômeros de PU são o poli (óxido de tetrametileno) glicol (PTMEG) e o poli (óxido de propileno) glicol (PPG).

PTMEG's – os elastômeros de PU feitos com PTMEG's tem melhores propriedades mecânicas do que os fabricados com PPG's. Este fato pode ser atribuído pela funcionalidade 2,0 e pela ausência do impedimento estérico, resultando em elevadas propriedades, como tensão de ruptura, abrasão e resistência ao rasgo (VILAR, 2002).

PPG's – os PPG's são polióis de baixa viscosidade e melhores características de processabilidade. Todavia as propriedades mecânicas desses elastômeros de PU normalmente são inferiores, devido aos grupos metila, que dificultam o alinhamento dos segmentos flexíveis (VILAR, 2002).

Polióis Poliésteres – os polióis poliésteres apresentam certas vantagens sobre os poliéteres, como resistência estrutural a óleos, solventes e oxigênio. Além disso, a resistência ao

rasgo e ao corte dos elastômeros de PU a base de poliol poliéster é significativamente maior que os fabricados com PPG's. Por outro lado, o grupo éster é sensível à hidrólise (VILAR, 2002).

#### 2.2.4.3 – Agentes de Cura

Os agentes de cura mais comuns são:

Diaminas – as diaminas são muito usadas como extensores de cadeias nos pré-polímeros a base de TDI e nos sistemas de MDI de cura rápida. Devido ao maior tempo de processamento, são empregados sistemas a base de pré-polímeros de TDI, curados normalmente com a diamina 4,4'-metileno-bis-(orto-cloroanilina) MOCA.

Dióis – o 1,4-butanodiol é um líquido com ponto de fusão de 20°C, usado principalmente em elastômeros à base de MDI. Com esses diisocianatos, ao contrário do que ocorre com o TDI, o 1,4-butanodiol forma PU's com segmentos rígidos bem cristalizados que exibem elevadas propriedades mecânicas.

#### 2.2.5 – Tipos de Poliuretanos (PU)

Os Poliuretanos podem ser processados de diversas formas, cada uma com sua aplicação e vantagem. As formas de aplicação mais conhecidas são: as espumas flexíveis e rígidas, o poliuretano moldado, adesivos, revestimentos em pó, dispersões aquosas de PU (PUD's) e elastômeros de poliuretano.

##### 2.2.5.1 – Elastômeros de Poliuretano

Os elastômeros de PU são empregados como materiais de engenharia e reconhecidos pelas excelentes propriedades, como resistência mecânica, resistência à abrasão e resistência a óleos, aliada à elevada resiliência. Eles são usados em aplicações como molas, lençóis, tarugos, rodas, réguas para guilhotinas, gaxetas, luvas, coxins, acoplamentos, cilindros de impressão, cintas, rolos para siderurgia e peças para mineração.

Os elastômeros podem ser de dois tipos, a saber:

Termoplásticos (TPU) – trata-se de um plástico de engenharia com reação reversível, ou seja, que pode ser processado por várias vezes, com reciclagem e novas conformações. Seu processamento é feito através de aquecimento, fusão, injeção, extrusão, prensagem ou

compactação. A cada processo ou ciclo perdem-se algumas propriedades e em geral a sua aplicação é menos exigida.

Termofixos – trata-se de um plástico de engenharia com reação irreversível, ou seja, após ser processado com seu devido balanço estequiométrico definido, sua cadeia carbônica é fechada através de um bloqueio eletrônico, definindo suas propriedades físicas e químicas.

Os polímeros e/ou copolímeros podem ser misturados, obtendo-se blendas poliméricas. Quando miscíveis, as propriedades das blendas derivam das propriedades dos polímeros individuais, embora uma ação sinérgica possa vir a ocorrer, (ARCHONDOULI *et al.*, 2001). De acordo com a aplicação, pode-se preparar diferentes blendas, de distintas composições, resultando em polímeros com diferentes propriedades físico-químicas. Produtos industriais incluem homopolímeros, copolímeros, blendas homogêneas e blendas heterogêneas.

#### 2.2.6 – Estrutura dos PU's

Dependendo da preparação de cada PU (isocianatos e agente de cura), podem ser encontradas configurações com propriedades correspondentes às das poliamidas de estruturas semelhantes, até PU's com estruturas amorfas, rígidas e transparentes de pouca estabilidade em temperaturas elevadas. Por outro lado, têm-se as propriedades dos PU's formados por segmentos flexíveis, obtidos pela reação de polióis lineares e difuncionais com a quantidade estequiométrica de diisocianatos. Estes produtos são amorfos e exibem propriedades elastoméricas. As forças intermoleculares são, essencialmente, as dos segmentos oriundos dos polióis e a dureza e resistência mecânica são baixas, (BOUFI *et al.*, 1995). Estes produtos têm uma única fase e não apresentam estruturas segmentadas distintas.

Porém, existe uma configuração de excelentes propriedades, formada por uma estrutura segmentada composta por segmentos rígidos e segmentos flexíveis.

Os PU's segmentados são formados pela reação de um poliól, um diisocianato e um extensor de cadeia, que pode ser glicol, diamina ou água. Estes PU's representam uma classe de produtos, caracterizados por sua estrutura segmentada (blocos poliméricos) e constituída de duas ou mais fases poliméricas distintas. Esta estrutura segmentada é a responsável pelas excelentes propriedades destes polímeros.

(TROFIMOVICH *et al.*, 1987) estudaram a influência da estrutura dos poliuretanos no desgaste por deslizamento. TPU's MDI, BD (Butano Diol) e várias combinações de poliéster foram testados e encontrou-se que uma concentração de BD entre 40% e 60% produz um segmento

duro de ótimas propriedades de desgaste por deslizamento. Foi proposto que nesta faixa ótima os blocos duros formaram uma rede com fases rígidas, ao contrário de blocos individuais que foram encontrados em PU's com baixas concentrações de BD.

#### 2.2.6.1 – Poliuretanos Segmentados

A configuração e composição dos componentes dos poliuretanos acabam por formar dois segmentos bem distintos: um flexível e outro rígido.

Segmentos Flexíveis - Os segmentos flexíveis controlam as propriedades de flexibilidade em temperaturas baixas e a resistência química a solventes e intempéries, e usualmente são formados pela reação do diisocianato com polióis poliésteres ou poliéteres, como nos elastômeros fundidos.

Segmentos Rígidos - A escolha do extensor de cadeia e do diisocianato determina as características do segmento rígido e numa larga extensão as propriedades físicas dos TPU. São formados pela reação do diisocianato com grupo uretano.

Existe uma incompatibilidade devido à polaridade entre os segmentos rígidos (polares) e os flexíveis (apolares). Como consequência dessa diferença de energia coesiva ocorre uma separação de fases, formando microfases unidas por ligações covalentes.

Quanto maior for a diferença de polaridade entre os segmentos flexíveis e rígidos, maior será esta segregação. Assim, a segregação será maior nos PU's de hidrocarbonetos, seguida dos de poliéter e menor nos de poliéster. A matriz polimérica consiste de segmentos flexíveis enovelados e de segmentos rígidos agrupados e fixados por interações físicas, **figura 2.8A**.

Dependendo da natureza e tamanho dos segmentos rígidos e do grau de segregação, são formadas zonas tridimensionais, arranjadas espacialmente e predominantemente amorfas, e no caso de resfriamento bastante lento e de comprimento suficiente dos segmentos rígidos, podem ser formados microcristalitos, **figura 2.8B**. As ligações secundárias dependem da proximidade e do arranjo espacial entre os segmentos rígidos, e são principalmente pontes de hidrogênio entre os grupos uretânicos adjacentes. Outra interação importante é a existente entre os elétrons p dos anéis aromáticos dos isocianatos (VILAR, 2002).

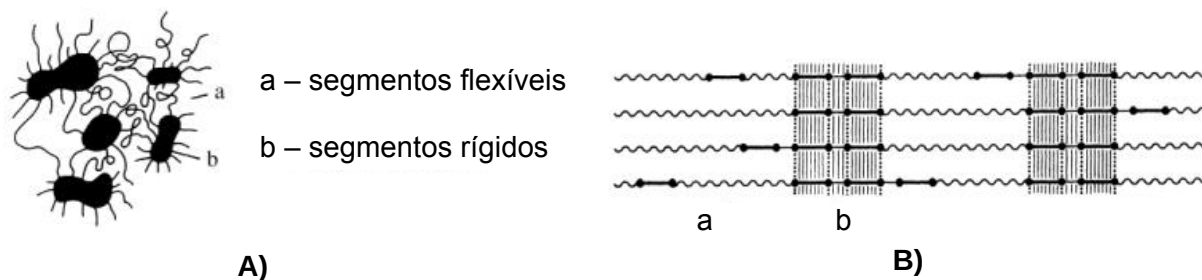


**Figura 2.8** – Esquema de formações rígidas e flexíveis, VILAR (2002).

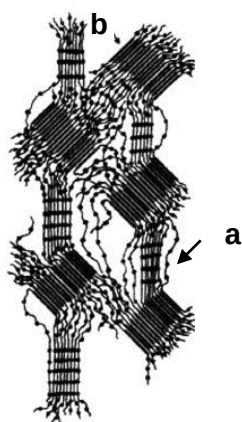
#### 2.2.6.2 – Efeito dos segmentos rígidos

A configuração da estrutura segmentada promove interações entre as cadeias e, conseqüentemente, produz propriedades termomecânicas substancialmente diferentes das apresentadas pelos produtos com ligações cruzadas, VILAR (2002).

O produto final é um material que une alta resistência mecânica e mobilidade molecular. Assim, a deformação em resposta a solicitações mecânicas envolve mudança de orientação e de mobilidade das estruturas dentro dos domínios dos segmentos rígidos, dependendo da temperatura. Neste processo, as pontes de hidrogênio iniciais são rompidas e outras, energeticamente mais favoráveis, são formadas. Ocorre então, uma mudança na estrutura do PU na direção da tensão aplicada, **figura 2.9**. Como conseqüência, a tensão é mais bem distribuída e como resultado, a resistência do material é aumentada. Este efeito contribui para o aumento da tensão de ruptura, alongamento, resistência ao rasgo e deformações permanentes.

A estabilidade térmica provém dos segmentos rígidos, ou seja, se a faixa de fusão destes segmentos está abaixo da temperatura de decomposição do material ele se comportará como um termoplástico. Assim, acima do ponto de fusão dos segmentos rígidos o PU linear forma um líquido homogêneo viscoso que pode ser processado como termoplástico. Todavia, muitas vezes a faixa de fusão é acima de 250°C e superior à temperatura de decomposição do PU, o que significa que mesmo PU's lineares podem não ser termoplástico.

I - Estrutura relaxada (s/ esforço)



II - Estrutura estirada



**Figura 2.9** – Efeito da tensão aplicada na estrutura do PU segmentado. a) Segmento flexível, b) Segmento rígido, c) segmento flexível cristalizado pelo esforço, segundo Bonart (UETZ, 1986).

#### 2.2.6.3 – Efeito dos segmentos flexíveis

A natureza química e o tamanho dos segmentos flexíveis controlam as propriedades de flexibilidade e resistência a solventes a baixas temperaturas, (VILAR, 2002).

Já a temperatura de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) é função do grau de segregação entre as fases dos segmentos rígidos e flexíveis. Pela solvatação seletiva de PU's aromáticos e de segmentos poliéster, com diferentes solventes, foi possível demonstrar que uma associação dos segmentos rígidos no estado sólido (domínio dos segmentos rígidos) é um pré-requisito para a existência de uma temperatura de transição elevada, (VILAR, 2002).

O aumento do comprimento das cadeias dos segmentos flexíveis e o decréscimo do teor de segmentos rígidos, bem como a linearidade das cadeias do PU, favorecem a cristalização da fase flexível.

#### 2.2.6.4 – Poliuretanos com ligações cruzadas

Ligações entre grupos isocianatos residuais com grupamentos uréia e uretano formando ligações cruzadas biureto e alofanato modificam drasticamente as propriedades dos PU's. Outras formas de se formar ligações cruzadas é através de álcoois ou animas, tri ou poli-funcionais. Enquanto o alongamento e as taxas de deformações permanentes decrescem com o aumento da densidade de ligações cruzadas, a tensão de ruptura inicialmente cresce, mas depois decresce,

(VILLAR, 2004). Quando um PU linear segmentado é reticulado os efeitos das ligações cruzadas predominam sobre os efeitos oriundos da segregação de fases.

Em situações onde o número de ligações cruzadas é grande, a fixação espacial da estrutura pode impedir a segregação dos domínios rígidos.

## 2.2.7 – Propriedades mecânicas de materiais poliméricos

A avaliação das propriedades mecânicas de materiais poliméricos é geralmente realizada por meio de ensaios, que na maioria dos casos indicam dependências de tensão-deformação. Porém, esses ensaios são insuficientes para descrever materiais poliméricos também a nível molecular.

Para esses materiais, as propriedades mais importantes são aquelas decorrentes de processos de grandes deformações e relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese.

Essas propriedades são afetadas diretamente por parâmetros, tais como: temperatura, quantidade de deformação reversível dentre outros que interagem entre si, determinando a resposta final do material a deformação.

### 2.2.7.1 – *Propriedades elásticas*

A dificuldade com que as cadeias se movem uma em relação às outras é um fator determinante para que haja maior ou menor alongamento, além de interferir na força necessária para que haja deformação. Polímeros com ligações cruzadas possuem maior resistência, porém devido à sua rede tridimensional são mais quebradiços. Elastômeros se alongam mais antes da ruptura, (VILLAR, 2004).

A estrutura dos polímeros pode influenciar diretamente a resistência à tração, bem como propriedades de alongamento.

As propriedades elásticas são avaliadas através de testes, onde um corpo de prova padrão é estendido a uma velocidade padrão constante até a sua ruptura (ASTM D 412). Durante a aplicação da carga podem ser medidos os módulos de deformação relacionados com a porcentagem de alongamento, muito utilizados na avaliação de elastômeros. Durante a ruptura são colhidos a carga máxima e o alongamento máximo do material, e a resistência à tração é avaliada

pela carga aplicada por unidade de área durante a sua ruptura, sendo a área a seção do corpo de prova durante o início do teste, **figura 2.10a**.

Em uma curva tensão *versus* deformação, pode-se observar uma parte inicial em linha reta, onde o material exibe perfeita elasticidade, nessa fase existe um desenovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Extensão posterior do polímero acarreta deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, podendo resultar em deformações permanentes, **figura 2.10b**.

A **figura 2.11** mostra, a nível molecular, a resposta de um material polimérico com regiões cristalinas e amorfas a um esforço de tração.

A deformação se processa em regiões seqüenciais de acordo com os níveis energéticos das uniões. Assim, regiões com energia de ligação mais baixa (interações dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, etc.) são as primeiras a permitirem movimentação das macromoléculas, até deformações envolvendo altas energias e rompimento de ligações nas cadeias.

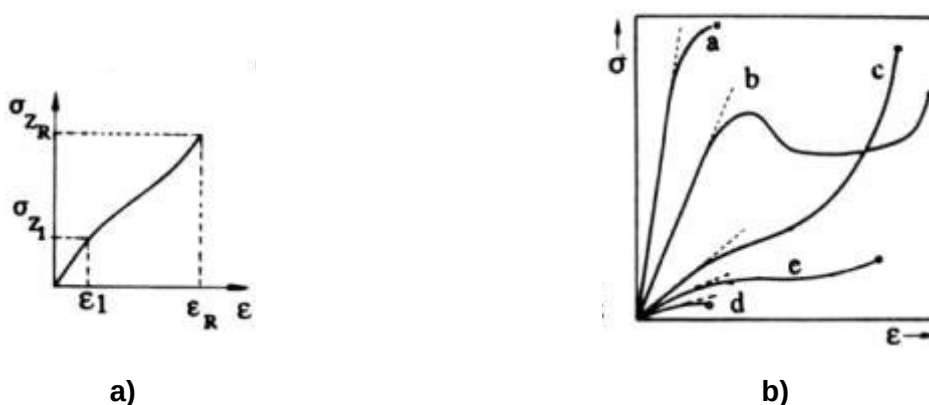


**Figura 2.10** – Propriedades Elásticas. a) Diagramas tensão x deformação; b) Curvas típicas de tensão x deformação: a - Material duro quebradiço; b - Material duro e resistente; c - Material elástico; d - Material macio e de baixa resistência mecânica; e - Material macio e resistente, (VILAR, 2002).

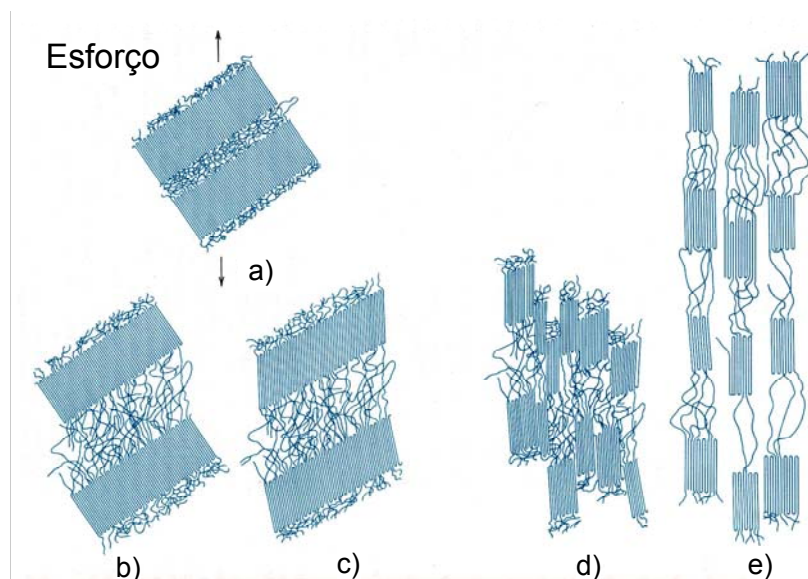


**Figura 2.11** – Resposta de um segmento a um esforço de tração. a) aplicação do esforço; b) desenovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis; c) alinhamento da parte cristalina; d) deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes; e) colapso do material com rompimento de ligações e macromoléculas, (SILVA, 2003).

A resistência à deformação estará, então, vinculada à proporção de fases cristalina e amorfa e a existência de ligações cruzadas, que impedem movimentação de estruturas enoveladas.

#### 2.2.7.2 – Resistência ao rasgo

O teste de resistência ao rasgo para elastômeros é descrito pela norma ASTM D 624. Um corpo de prova com geometria específica é tracionado, de forma que a força aplicada é distribuída apenas em uma linha, **Figura 2.12**. O teste mede a energia necessária para rasgar o corpo de prova numa velocidade específica de separação. Nesse teste, a velocidade de estiramento é de grande influência no resultado final, visto que, a energia necessária está associada a propriedades viscoelásticas do material.

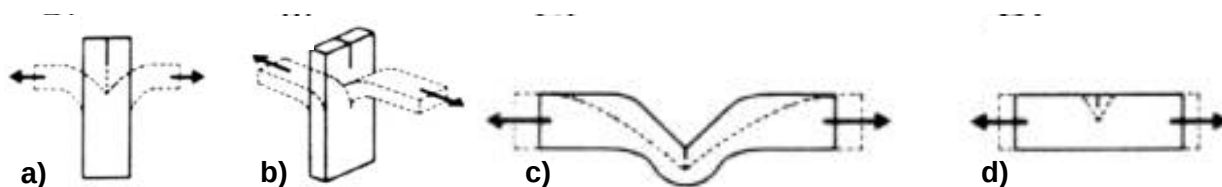


**Figura 2.12** – Tipos de corpos de prova para ensaios de resistência ao rasgo; a) Bastão; b) Calcas; c) Angular; d) Entalhe, (VILAR, 2002).

#### 2.2.7.3 – Resiliência

A resiliência de um material polimérico pode ser determinada através de um teste segundo a norma ASTM D 2632 e é a medida da quantidade de energia devolvida após a deformação por aplicação de uma tensão. Para um elastômero e espumas flexíveis, esse valor é determinado pela quantidade de energia devolvida após o impacto do material com uma massa conhecida, sendo medida pelo ricochete resultante. Essa medida é dada de forma percentual.

#### 2.2.7.4 – Histerese

A histerese pode ser medida pela perda de energia durante um ciclo de deformação e recuperação do material (ASTM D 2231). Ela é um fenômeno observado em alguns materiais, onde certas propriedades, em determinado estado, dependem de estados anteriores.

Mesmo que o material seja elástico, são freqüentes as situações em que as curvas de deformação e de relaxamento não coincidem. O valor da energia por unidade de volume pode ser determinado a partir da área entre as curvas de tensão em função da deformação (MÜTZENBERG *et al.*, 2004).

#### 2.2.7.5 – Dureza

A dureza mede a resistência à penetração, ou ao risco em um material. Para a caracterização da dureza dos PU's sólidos é normalmente utilizado o teste de dureza na escalas Shore A e Shore D, (ASTM D 2240).

Várias são as modificações estruturais que interferem na medida do valor da dureza. Ligações cruzadas, aumento das forças coesivas intramoleculares, teor de segmentos rígidos em PU's, etc. (VILLAR, 2004).

#### 2.2.7.6 – Técnica de Indentação-Esférico-Instrumentada (IEI)

A Indentação-Esférico-Instrumentada (IEI) é uma metodologia de teste baseada na penetração cíclica de um corpo esférico na superfície do material com monitoramento constante da carga e da profundidade, (CARDOSO *et al.*, 2005).

A profundidade de indentação é monitorada e sua aquisição é feita de forma constante e associada à carga que gerou aquela deformação.

A técnica permite, através de carregamentos e descarregamentos parciais, obter propriedades mecânicas em metais, tais como dureza, limite de escoamento, limite de resistência, etc., (CARDOSO, 2004).

No caso de polímeros, o acesso a essas propriedades ainda não está consolidado. Neste trabalho foi utilizada a técnica para buscar uma correlação entre curva tensão-deformação e as propriedades tribológicas.

A área sob a curva da tensão-deformação pode ser considerada uma medida para a tenacidade, (MERGLER *et al.*, 2005).

#### 2.2.8 – Resistência ao desgaste por partículas duras

Materiais como poliuretano e polietileno têm sido estudados e demonstram um bom desempenho em situações de abrasão, (THORP, 1982; Mano, 1991; VILAR, 2002; BUDINSKI, 1997; FRANCO, 2001, 2002; RAMOS NETO, 2003).

Uma das aplicações recentes, onde a sua utilização tem gerado bons resultados, é na exploração de petróleo em águas profundas. Nessa condição, a utilização de materiais poliméricos devido à sua resistência à corrosão em água do mar é de vital importância, porém, propriedades de resistência ao desgaste abrasivo e resistência mecânica são necessárias.

Vários autores tentaram correlacionar resistência ao desgaste erosivo com propriedades mecânicas dos polímeros, porém, pouca informação pode ser encontrada na literatura correlacionando essas propriedades e resistência ao desgaste abrasivo. A seguir são

apresentados alguns resultados obtidos em situações envolvendo desgaste abrasivo e erosivo em polímeros.

RATNER *et al.* (1964) encontraram uma dependência direta do desgaste abrasivo com o coeficiente de atrito e carga aplicada e uma relação inversamente proporcional ao produto entre a dureza, a tensão de ruptura e a deformação máxima. FRIEDRICH *and* CYFFKA (1985) conseguiram uma boa correlação direta com um fator de probabilidade à fratura e a dureza, e inversamente proporcional à energia de fratura. (BRISCOE, 1981) aplicou uma relação semelhante em vários polímeros e observou que a taxa de desgaste é inversamente proporcional à tensão de ruptura ( $\sigma_u$ ) multiplicada pela deformação de ruptura ( $\epsilon_u$ ). Esse produto é a área abaixo do gráfico e dá uma idéia de energia de fratura.

FRIEDRISH (1986) estudou o desgaste erosivo em superfícies poliméricas por bombardeamento de esferas de aço e encontrou que uma boa indicação de um material resistente à erosão foi dada pela relação  $H/G_{IC}$  onde, H é a dureza e  $G_{IC}$  é a tenacidade à fratura. Quanto maior o valor dessa fração menor a resistência ao desgaste.

SOUTHERN *and* THOMAS (1978) modelaram a abrasão em lâminas de borrachas usando uma aproximação do mecanismo de fratura baseado na equação de Paris, usada amplamente para descrição de problemas de propagação de fraturas por fadiga. ARNOLD *and* HUTCHINGS, 1992 estenderam essa aproximação para estudo do desgaste erosivo em elastômeros. Eles desenvolveram uma expressão que correlaciona taxa de desgaste, tamanho do abrasivo, velocidade do abrasivo, elasticidade, ângulo de impacto e propriedades de atrito e fratura do elastômero.

Essa expressão tem dado um bom resultado qualitativo, concordando com os resultados experimentais, mas de uma maneira mais relevante, enfatizam a importância do mecanismo de geração de trincas no processo de desgaste.

Outros trabalhos têm complementado estudos com alguns tipos de poliuretano e suas estruturas de cadeia.

LI *and* HUTCHINGS, 1990 estudaram poliuretanos a base de éster com dureza nominal de 20 a 90 IRHD (International Rubber Hardness Degree). Esses materiais foram testados quanto à erosão e encontrou-se que, para materiais de mesma resiliência, aumento de dureza acarretava em aumento da taxa de desgaste erosivo. Os mecanismos de erosão eram similares ao mecanismo de fadiga de erosão observado para outros elastômeros.

KURACHENKOV *et al.* (1990) avaliaram diversos poliuretanos quanto à resistência à abrasão, e observaram que materiais de menor dureza foram altamente elásticos, com

deformações elastoplásticas na superfície. O aumento da dureza introduziu microcorte aumentando o desgaste, enquanto que sólidos que se ajustam à penetração do abrasivo na superfície têm melhor desempenho.

HUTCHINGS *et al.* (1987) estudaram a erosão em borrachas e em um poliuretano e encontraram uma relação entre a resistência ao desgaste e a resiliência, isso foi atribuído a absorção de uma parcela da quantidade da energia cinética da partícula erosiva pela borracha. Materiais com alta resiliência têm boa resistência ao desgaste e apresentam o padrão de abrasão de Shallamach, enquanto os de baixa resiliência não, sendo fundamental a análise dos mecanismos de desgaste (BECK *and* TRUSS, 1998).

HUTCHINGS (1992) sugeriu que, talvez, devido à significativa deformação elástica durante o teste de dureza em polímeros, provavelmente mais importante sejam os mecanismos de desgaste que podem envolver trincas de fadiga, ao contrário de processos de deformação plásticas observados em metais.

Partido, então, para uma análise dos mecanismos que atuavam nos processos de desgaste abrasivo em polímeros, BRISCOE (1981) classificou o desgaste em dois tipos: desgaste coesivo, que inclui a abrasão e fadiga superficial, e desgaste interfacial que inclui a adesão e a reação triboquímica. A abrasão e a fadiga de contato são influenciadas pela resistência coesiva ou tenacidade do material.

Desta forma, verificou que o desgaste abrasivo em materiais poliméricos ocorre segundo dois mecanismos bem distintos: a deformação plástica e o microcorte da superfície e a deformação elástica convergindo em desgaste por fadiga. A deformação plástica e microcortes são gerados através de protuberâncias afiadas das superfícies do abrasivo (particularmente em polímeros rígidos) e o resultado é o surgimento de riscos longitudinais no sentido do deslizamento na superfície desgastada. Já a deformação elástica é proveniente da interação de asperidades arredondadas das partículas duras, particularmente em elastômeros, e perfis na forma de escamas, perpendiculares a direção de deslizamento podem ser observados, THORP (1982).

Esses perfis foram observados primeiramente por SCHALLAMACH (1971) e posteriormente, abordados por (SOUTHERA *and* THOMAS, 1978; BHOWMICK, 1982; UCHIYAMA *and* ISHINO, 1992), onde um padrão de sulcos perpendiculares à direção de deslizamento é formado na passagem do abrasivo. O estudo deste padrão de desgaste abrasivo estabeleceu que microtrincas são iniciadas devido ao forte atrito na interface do abrasivo e da superfície do material. Inicialmente essas trincas crescem para o interior do material, mas quando a dobra de

deformação cresce, a trinca se propaga para cima na região próxima de menor carga, com crescimento e destacamento.

KOUDINE *et al.* (1997) demonstraram o comportamento destes perfis de desgaste abordados por Schallamach estudando diagramas da evolução do espaço-tempo de seções transversais da área de contato de uma esfera de vidro deslizando contra a superfície de um elastômero. Foram estudados os mecanismos de deslizamento a níveis microscópicos, **figura 2.13**. Existe uma velocidade crítica de deslizamento do penetrador esférico a partir da qual uma dobra começa a ser formada através da área de contato, como uma onda do destacamento. Essas pequenas dobras podem ser observadas em toda área de contato (da zona de compressão à zona de tração), espaçadas de forma regular, (KOUDINE *et al.*, 1997).

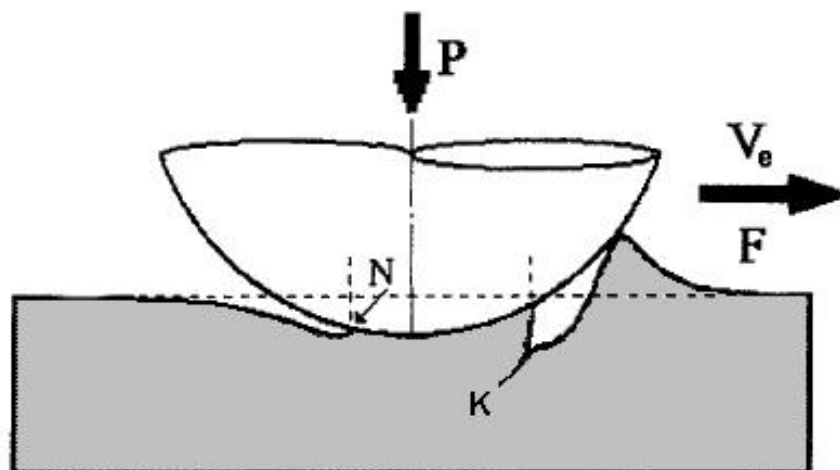


**Figura 2.13** – Diagrama esquemático mostrando perfil criado entre uma esfera de vidro e uma superfície plana de uma borracha natural.  $V_e$  é a velocidade de deslizamento da esfera de vidro;  $F$  é a força tangencial. O início da região de baixo ângulo do lado oposto ao contato é representado pelo ponto  $N$ . Um micro-cume é formado na vizinhança da protuberância viscoelástica na borda principal, próximo ao ponto  $K$ , (KOUDINE *et al.*, 1997).

O tempo é uma variável que pode influenciar significativamente as modalidades da deformação por isso a velocidade de solicitação pode ter uma influência direta na resposta de um material polimérico. (MEIJER *et al.*, 2000) mostrou que para o policarbonato existe falha de maneira frágil quando o mesmo é testado sob circunstâncias do impacto.

Na indentação, as variações principais no comportamento elástico e plástico são aparentes, ou seja, a recuperação elástica está ligada ao tempo. Como exemplo, o policarbonato mostra uma

recuperação completa após aproximadamente três semanas; PMMA recupera-se em três dias, enquanto o poliestireno se recupera em aproximadamente 30 minutos, (MEIJER *et al.*, 2000).

Para abordagens de riscamento, o comportamento observado parece ser efeitos de respostas adiabáticas ao carregamento, mesmo nas velocidades deslizantes mais modestas de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  ou menos, por exemplo, (BISCOE, 1998). Um aumento na velocidade de riscamento geralmente realçará a dutilidade, ou suprimirá ao menos as respostas frágeis, ou melhor, que promova ruptura frágil, (BISCOE *et al.*, 1996).

Além disso, métodos de riscamento correspondem mais diretamente à deformação produzida por asperidades na prática, (BRISCOE, 1998). Ele estudou, para um policarbonato, variáveis experimentais que influenciavam na resposta do sistema, como: o ângulo de ponta do elemento riscante ( $\beta$ ), a carga e a profundidade da penetração, o estado da lubrificação interfacial e a velocidade de deslizamento.

Encontrou-se que a tensão imposta influencia diretamente à resposta elastoplástica (excluindo outros efeitos tais como o tempo e a temperatura). Também foi mostrado que existem vários regimes de deformação produzidos por geometrias de penetradores em cargas normais diferentes, variando em comportamentos dútil e frágil.

Fixando uma carga e variando o ângulo de ataque ( $\alpha$ ) Briscoe observou a mudança na natureza dos danos na superfície de um Policarbonato. A **figura 2.14** apresenta um resumo da relação entre ângulo de ataque e danos superficiais gerados a partir de MEV das superfícies testadas nas várias condições de ângulo de ataque.

Para valores baixos de ângulos de ataque não há nenhuma deformação permanente mensurável. Aumentos adicionais induzem alisamento das asperidades e depois os processos de sulcamento. Os estágios finais do aumento progressivo no ângulo de ataque induzem uma variedade de rasgos na superfície que são acompanhados por processos dúteis e frágeis de arranque de material.

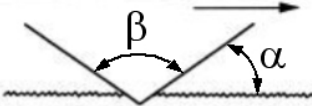
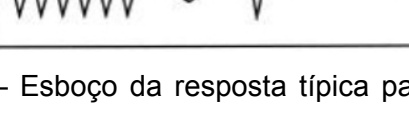
| Corte Transversal                                                                   | Dano Superficial  | $\beta$ | $\alpha$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------|----------|
|    | Resposta Elástica | 180°    | 0°       |
|    | Alisamento        | 150°    | 15°      |
|    | Sulcamento        | 120°    | 30°      |
|    | Corte + Trincas   | 90°     | 45°      |
|   |                   | 60°     | 60°      |
|  |                   | 30°     | 75°      |
|  | Lascamento        | 0°      | 90°      |

**Figura 2.14** – Esboço da resposta típica para um policarbonato. Influência do ângulo de ponta do cone  $\beta$ , nos tipos dos danos produzidos no riscamento, (BRISCOE, 1998), modificado.

Estudos realizados por MARDEL *et al.* (1994) em blendas, indicam que existe uma relação entre separação de fases e resistência ao desgaste. Fundindo TPU's em temperaturas acima de 100°C, aumenta-se a separação de fases duras e moles e observa-se uma melhora nas propriedades de desgaste.

RAMOS NETO (2003) estudou o desgaste abrasivo em materiais de proteção de linhas flexíveis utilizadas na condução de petróleo por meio de um abrasômetro DIN 53.516. Ele observou no estudo dos mecanismos de desgaste que o microcorte e o microsulcamento levam a maiores taxas de desgaste quando comparados com o microlascamento.

## 2.3 – Linhas Flexíveis

Nos últimos 23 anos, a Petrobras, pioneira no uso do conceito de produção flutuante, enfatizou a inovação e o aperfeiçoamento, com base em sua experiência profissional. Para alcançar melhores resultados, a Petrobras vem empreendendo grandes esforços no sentido descobrir novas reservas em águas profundas (de 300 a 1500 m de profundidade), bem como, viabilizar a exploração das mesmas. A empresa planeja alcançar, em 2006, uma produção de 1,9 milhão de barris de óleo por dia, com cerca de 70% provenientes de águas profundas e ultraprofundas (a partir de 1550 m de lâmina d'água). Além disso, é provável que a maioria das novas descobertas esteja localizada em águas ultraprofundas. (www.petrobras.com.br, março/2005).

A extração do petróleo, nestas condições, tem sido feita através de plataformas móveis que são conectadas aos poços através de linhas rígidas ou flexíveis, também chamadas *risers*. As linhas rígidas são formadas por tubos de aço que são emendados e lançados em catenária (*steel catenary risers* – SCR). As linhas flexíveis, também lançadas em catenária, são dutos fabricados em grandes extensões, constituídos por várias camadas.

### 2.3.1 – Descrição

Linhas flexíveis são elementos que conectam as plataformas aos poços e são responsáveis por levar o óleo até à plataforma. Esses componentes são constituídos por um intrincado sistema de camadas concêntricas que intercalam variados materiais com funções distintas. Existem outros componentes intermediários como *manifold* e Árvore de Natal, que também estão conectados através de linhas de fluxo (*flowlines*). O *manifold* é instalado no fundo do mar para coletar a produção de petróleo e depois redirecioná-la para uma Unidade de Produção Estacionária. Árvore de Natal é instalada na cabeça de cada poço perfurado e controla o fluxo de óleo e/ou gás, **figura 2.15.**

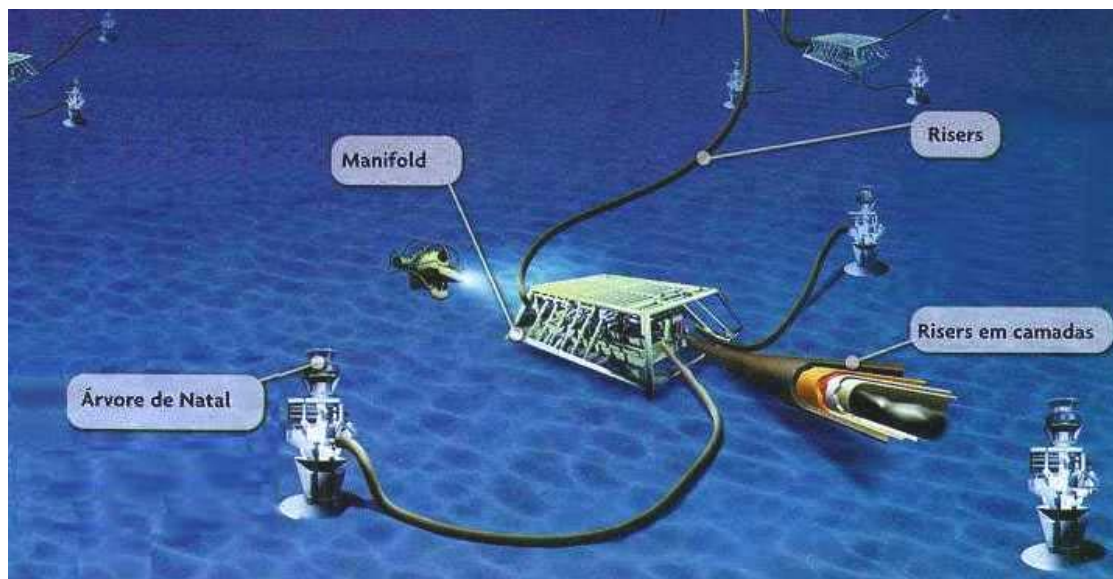


**Figura 2.15** – Esquema submarino dos equipamentos do processo de extração de petróleo, *Veja* 2002.

### 2.3.2 – Problema

Constatou-se recentemente, que as linhas flexíveis ao tocarem o fundo do mar experimentam um progressivo desgaste por abrasão. Esse desgaste é mais acentuado no ponto de início do contato da tubulação com o fundo do mar: *Touch Down Point* – TDP, **figura 2.16**. Isso se deve basicamente à movimentação da plataforma e às correntes marinhas, que determinam uma movimentação do duto em relação ao relevo marinho (KAISER JR., 2003).

Como material da capa externa ou proteção das linhas flexíveis, a Petrobras tem utilizado Nylon 11 (PA), Polietileno (PE) e Poliuretano (PU) com diferentes valores de dureza. Estes materiais têm sido estudados e demonstram bom desempenho em situações de abrasão, além de serem resistentes à corrosão (THORP, 1982; MANO, 1991; VILAR, 2002; BUDINSKI, 1997). Suas propriedades de desgaste são dependentes de fatores como: estrutura química (ARCHONDOULI and KALFOGLOU, 2001; LARSEN-BASSE and TADJVAR, 1988), quantidade de ligações cruzadas (BECK and TRUSS, 1998), peso molecular (FALKNER et al., 1983), resistência ao impacto (BRISCOE, 1981) e outros. Além disso, outros fatores como a hidrólise, oxidação e degradação por microorganismos podem influenciar diretamente seu desempenho (FALKNER et al., 1983; BRISCOE, 1981; MOTA, 2002). Portanto, é necessário explorar as condições ótimas de fabricação, bem como outros materiais, como algumas borrachas desenvolvidas por fabricantes

nacionais que também apresentam potencial de aplicação nesse tribosistema (Petróleo Brasileiro S.A., 2003; FRANCO, 2001).

Para reduzir esse problema, as linhas flexíveis vêm sendo revestidas externamente com materiais poliméricos na forma de luvas bipartidas, **figura 2.17**, RAMOS NETO (2003).

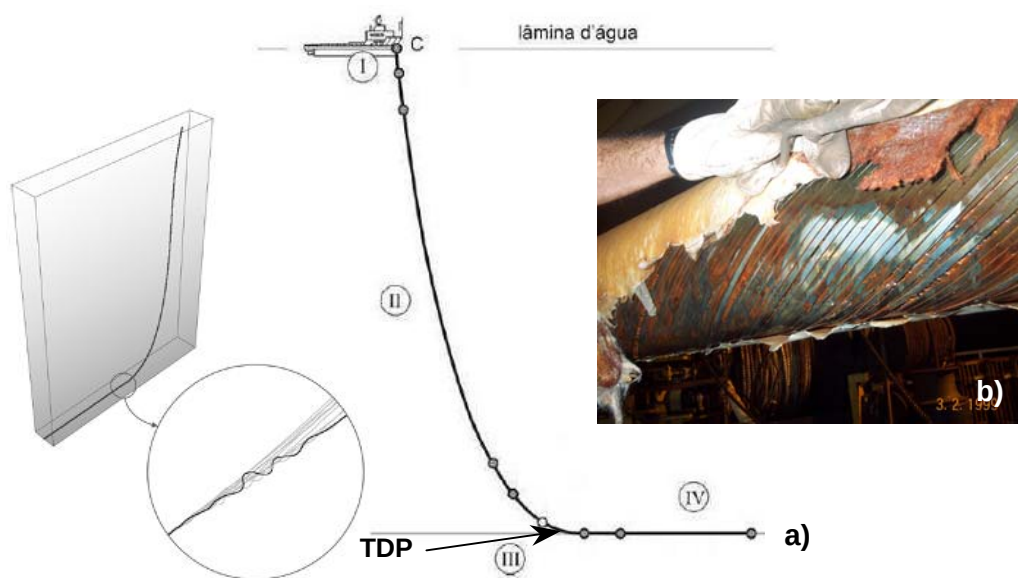


**Figura 2.16** – Linhas flexíveis na exploração de petróleo em águas profundas. a) Representação esquemática e animação do movimento de uma linha flexível, I) plataforma móvel, II) “riser” em balanço, III) TDP, IV) riser apoiado no solo marinho. (KAISER JR, 2003). b) Foto de linha flexível com falha na camada externa.

A troca desses componentes de exploração de petróleo é um processo demorado, complexo e oneroso. Outro aspecto é o tempo de parada de produção que contribui para o aumento dos custos operacionais. Neste contexto, o aumento da resistência ao desgaste, contribuindo para uma vida maior destes componentes para exploração de petróleo, é de grande importância e está diretamente relacionado à lucratividade das companhias de exploração de petróleo.

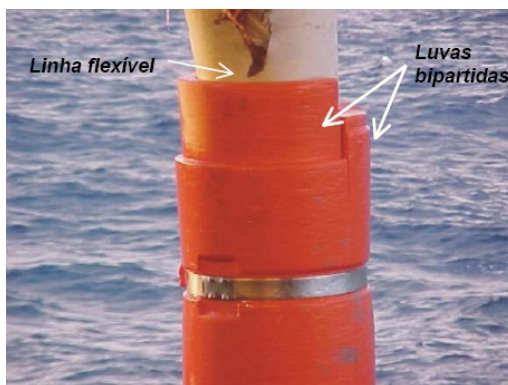


**Figura 2.17** – Proteção das linhas flexíveis na forma de luvas bipartidas fabricadas em material polimérico, (RAMOS NETO, 2003).

### 2.3.3 – Desgaste na região do TDP

Devido à interação das linhas flexíveis (LF) com solo marinho, que contem também areia, há uma forte redução da espessura na parte inferior (geratriz). Os mecanismos de desgaste foram analisados em amostras removidas após 40 meses de operação de uma LF com capa externa de Poliamida, correspondente à região de TDP, (poço Marlin 37, plataforma P-19, linha de injeção de água,  $\phi$  6 polegadas).

A análise dos mecanismos de desgaste de restos de uma capa externa de LF protegida com Poliamida por PAES *et al.*, (2001) evidenciou riscos pronunciados nas laterais. Na parte inferior, esses riscos são menos profundos. Além do riscamento foram verificadas indentações e pequenas trincas geradas pela intensa deformação plástica do material na interação com o abrasivo. Há evidências ainda de rotação da LF durante a operação.

Como podem ser notados da **figura 2.18**, os riscos gerados pela solicitação tribológica apresentam-se perpendiculares ao eixo principal da linha. A **figura 2.19** apresenta um segmento da capa externa de Poliamida aplicado a uma das linhas em questão.



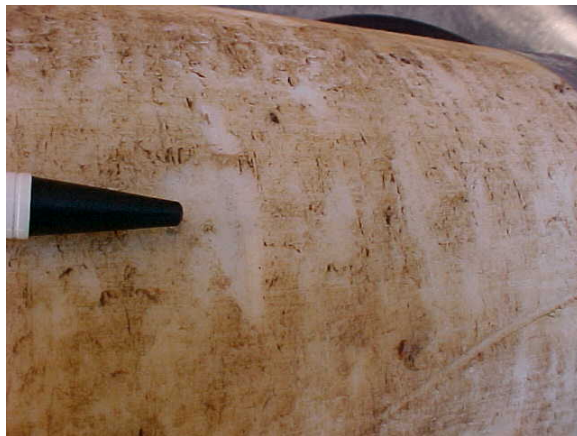
a)



b)



c)



d)

**Figura 2.18** – Vista geral das dimensões dos danos causados pela movimentação das LF na região do TDP, a) linha com capa externa de polietileno (PE), b) completa remoção da capa externa, c) e d) linha com capa externa de Poliamida, FRANCO, (2001).



**Figura 2.19** – Capa externa apresentando ruptura total da parede, FRANCO, (2001).

Também foram analisados segmentos de calhas protetoras fabricadas com um PU de dureza 85 Shore A. Essas amostras foram retiradas após 44 meses de uso na plataforma P-19. Um segmento dessa proteção pode ser observada na **figura 2.20**, FRANCO, (2002).



**Figura 2.20** – Calha do PU após 44 meses de uso na plataforma P-19; segmento mais significativamente desgastado na espessura (região indicada pela seta), FRANCO, (2002).

De forma geral, nota-se que as calhas apresentam-se praticamente inalteradas em suas dimensões originais na geratriz, e, portanto, em excelente estado. Alguns riscos com comprimento de até 60 mm foram observados, não comprometendo, todavia, as funções de proteção da calha. A **figura 2.21** apresenta alguns desses riscos com maior aproximação, onde se nota a presença de pequenas marcas transversais à direção de riscamento. Nessa foto observa-se ainda a presença de indentações ou impressões geradas por partículas duras do solo marinho. Contudo, a contribuição desse mecanismo de degradação parece ser pequena para a perda localizada de material. Essa constatação fica evidente na **figura 2.21b**. A redução de espessura nos dois segmentos focados pela fotografia é significativa e foi gerada basicamente por um processo de riscamento. Isso corrobora a hipótese de que os materiais utilizados na confecção de calhas protetoras de linhas flexíveis possam ser razoavelmente classificados com relação à abrasão através de ensaios de esclerometria pendular. A máxima redução na espessura chegou a aproximadamente 18%, como mostrado na análise da seção longitudinal da região mais desgastada da calha mostrada na **figura 2.21c**.

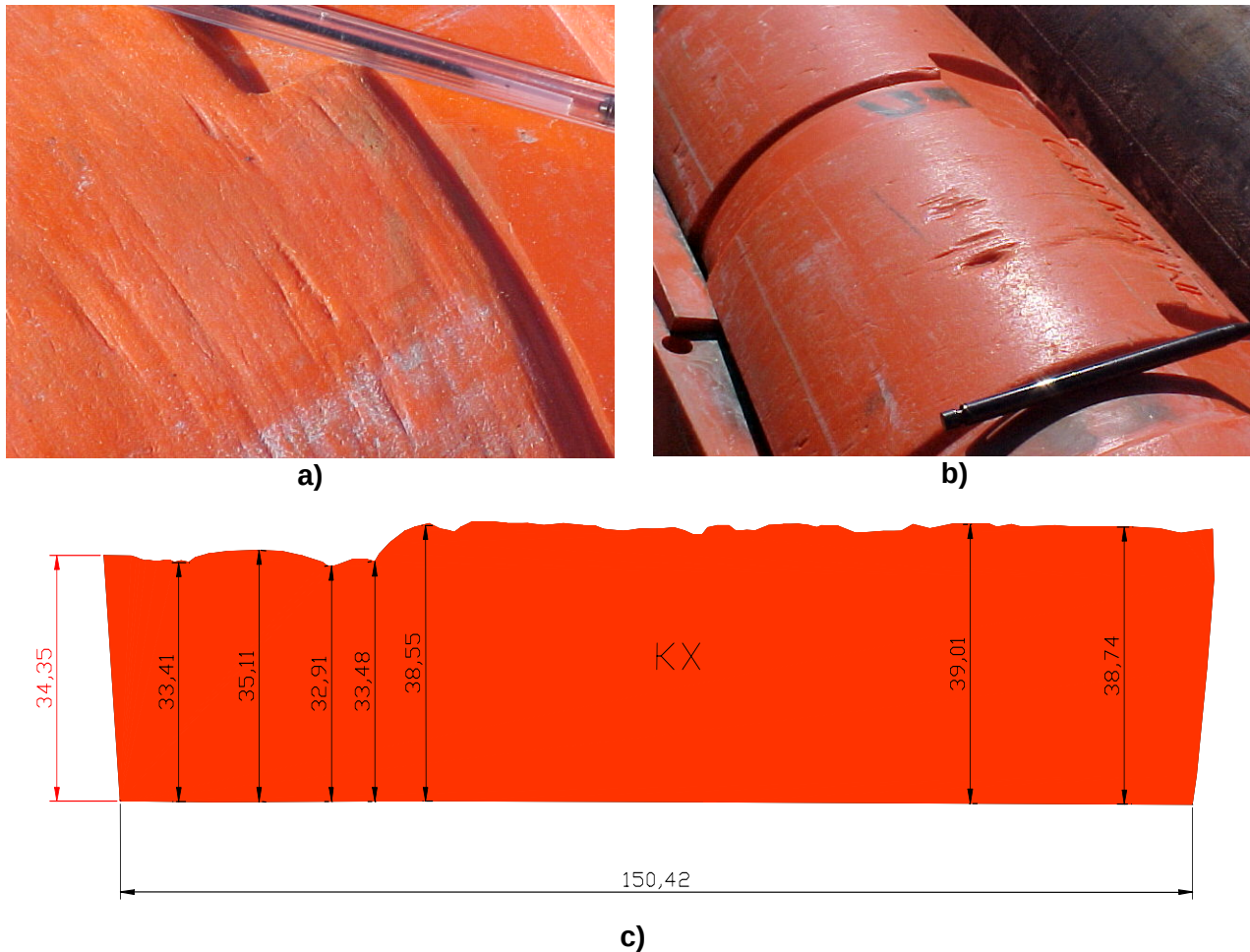


**Figura 2.21** – Detalhes das geratrizes de calhas protetoras após 44 meses trabalhando na plataforma P-19, a) detalhes de riscos e indentações, b) geratriz com desgaste localizado e c) seção longitudinal do segmento com maior desgaste abrasivo, notar cotas em mm (espessura original de 40 mm), FRANCO, (2002).

Os mecanismos de desgaste a nível microscópico foram analisados em regiões contendo riscos, indentações, trincas, etc. Ou seja, uma vasta quantidade de amostras foi observada, de tal forma que todos os fenômenos ocorrentes pudessem ser analisados.

A **figura 2.22** apresenta o aspecto típico de um risco observado na amostra da calha. O risco apresenta-se relativamente liso sem evidências de deformação plástica. Além disso, nota-se, especialmente na parte superior da **figura 2.22a** depressões dispostas de forma perpendicular à direção de riscamento e, aparentemente, igualmente espaçadas. Em maiores aumentos, observa-se que a superfície dessas amostras foi gerada através da propagação de trincas de forma frágil, ou seja, constituídas de superfícies relativamente lisas, como mostrado na **figura 2.22c**.