

HERMES PAULO SANTOS DE OLIVEIRA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO DESGASTE EROSIVO E
ABRASIVO DE POLIURETANOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA
MINERADORA E PETROLÍFERA**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

2011

HERMES PAULO SANTOS DE OLIVEIRA

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO DESGASTE EROSIVO E
ABRASIVO DE POLIURETANOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA
MINERADORA E PETROLÍFERA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Sinésio D. Franco

UBERLÂNDIA - MG

2011

DEDICATÓRIA

A Deus por ter me sustentado
nos momentos difíceis de minha vida
Aos meus pais Antônio e Marlene;
a meus irmãos Hellen e Hernandes;
a minhas avós Emilia e Barbara;
e avôs Sebastião e Juvenil;
a família e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus dedico este trabalho “*Pois NELE foram criadas todas as coisas que há nos céus e na terra, visíveis e invisíveis, sejam tronos, sejam dominação, sejam principados, sejam potestades, tudo foi criado por ELE e para ELE (Colossenses 1:16)*”.

Aos meus pais Marlene e Antônio por sempre me incentivarem nos estudos e aos meus irmãos Hellen e Hernandes que me ajudaram nesta conquista. Aos meus queridos avôs Juvenil (*in memoriam*), Bárbara, Sebastião (*in memoriam*) e Emília. Aos meus tios, tias, primas e primos e toda a família que me motivaram neste caminho de estudos, até este momento.

Ao grande e brilhante professor orientador Sinésio pelos ensinamentos, pela dedicação e exemplo de profissionalismo a ser seguido, e, também, à sua esposa e professora Vera, meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos do LTAD que me ajudaram durante esta caminhada; Flávio, Henry, Fernando, Juliano, Jonata, Jonatas, Sandra, Camila, Douglas, Tiago, Lucas, Rafael, Rodrigo, Renato, Eduardo e Marcela meus agradecimento, pois deixaram minha caminhada mais divertida e alegre.

Aos meus queridos amigos mais chegados que irmãos; Alonso, Alessandro, Juliana e Ana Maria. Aos amigos companheiros da graduação Gabriel, Leonardo, Aurélio, Andre, Arthur, Vitor, Diego, Flávio entre outros que não são citados aqui. Ao colega de profissão André Lennon pelo apoio durante este trabalho.

Aos amigos professores da UFU que fizeram parte de minha formação em nível de graduação e pós-graduação, muito obrigado pelos ensinamentos. Aos professores Rafael Ariza Gonçalves (UFU) e Marcelo Camargo Severo de Macêdo (UFES) pela motivação durante todo este trabalho.

A Petropasy Tecnologia em Poliuretanos, especialmente ao Fábio C. dos Santos pela disponibilidade das amostras e recursos físicos para ensaios.

A CNPQ pelo suporte financeiro.

Finalmente, aos demais colegas não citados aqui, muito obrigado pelas horas de descontração.

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pag.
Figura 1.1	a) Imagem da evolução da PETROBRAS em exploração de águas profundas (www.petrobras.com.br , Maio/2007); b) Profundidade a ser vencida durante a exploração no pré-sal (www.diariodonordeste.globo.com , Fevereiro/2011).	1
Figura 1.2	Trechos de dutos flexíveis utilizados na exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos mostrando as diferentes camadas.	2
Figura 1.3	Peças com revestimentos de poliuretanos: a) Carretel; b) Curvas; c) Redução em Y e d) Redução (http://www.petropasy.com.br , Junho/2011).	4
Figura 2.1	Reações de obtenção do MDI (VILAR, 2004)	7
Figura 2.2	Reação de obtenção do TDI (VILAR, 2004)	8
Figura 2.3	a) Polímero Linear b) Polímero Ramificado (VILAR, 2004).	12
Figura 2.4	Representação Esquemática das Estruturas de PU's Segmentado Linear com o Efeito da Tensão Aplicada na Estrutura: a) Segmentos Flexíveis; b) Segmento Rígido e c) Segmento Flexível Cristalizado Pelo Esforço (VILAR, 2004).	14
Figura 2.5	Configuração mecânica do processo de desgaste abrasivo por: a) Deslizamento e b) Rolamento (RAMOS NETO, 2003).	16
Figura 2.6	Relação entre corte e sulcamento como função da relação entre o ângulo de ataque e ângulo de ataque crítico (ZUM GAHR, 1987).	17
Figura 2.7	Representação esquemática dos micromecanismo de desgaste proposto por ZUM GARH (1987) e modificado por FRANCO (1989): (a) Microsulcamento; (b) Microcorte e (c) Microlascamento.	18
Figura 2.8	Estrutura típica de um duto flexível (Souza et al.,2000).	19
Figura 2.9	Representação esquemática de uma plataforma flutuante e das diversas regiões caracterizadas na linha (KAYSER, 2003).	19
Figura 2.10	Linhas flexíveis submetidas a desgastes abrasivos severos em contato com o solo marítimo.	20
Figura 2.11	a Desgaste na linha flexível: a) Perda total do revestimento externo seguido de falha da tubulação por corrosão b) Perda total do revestimento externo.	20

Figura 2.12	a) Proteção externa das linhas flexíveis feita através de luvas bipartidas confeccionadas com material polimérico (RAMOS NETO, 2003) b) Calha de PU após 44 meses de uso na plataforma P-19, sofrendo um maior desgaste na região apontada pela seta (FRANCO, 2002).	21
Figura 2.13	Resultado das propriedades mecânicas e de desgaste abrasivo DIN 53.516 (FRANCO et al., 2005).	23
Figura 2.14	Processo de riscamento utilizando um penetrador Rockwell C (FERREIRA, 2010).	25
Figura 2.15	Representação esquemática da ação erosiva de uma partícula sólida contra a superfície de uma peça ou componente (SILVA, 2008).	28
Figura 2.16	Representação esquemática dos mecanismos de erosão por partículas sólidas: (a) microcorte e/ou microsulcamento - baixos ângulos de incidência, (b) fadiga – altos ângulos e baixa velocidade, (c) deformação plástica – alto ângulo e média velocidade e (d) Fratura frágil (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001).	29
Figura 3.1	Geometria e dimensões dos corpos de prova adotadas no presente trabalho.	32
Figura 3.2	a) Estufa para secagem das amostras de PUs e b) dessecador.	33
Figura 3.3	Evolução da massa das amostras de PU em função do tempo de secagem em estufa. Formulação: a) 01; b) 03; c) 05; d) 07; e) 09; f) 11; g) 13; h) 15 e i) 17.	33
Figura 3.4	a) Representação esquemática do equipamento de erosão Jato SILVA (2008); b) Região de Teste e c) Vista geral do equipamento.	35
Figura 3.5	Equipamento Suga alocado no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste, com detalhe da região de teste.	37
Figura 3.6	Representação do equipamento SUGA utilizando na realização do teste de desgaste abrasivo.	38
Figura 3.7	Tabela de carregamento do equipamento SUGA, para um único contrapeso.	39
Figura 3.8	Imagens realizadas no MEV: a) Lixa 80 mesh e c) Lixa 220 mesh de mesmas ampliações; b) Lixa 80 mesh e d) Lixa 220 mesh de mesmas ampliações.	40
Figura 4.1	Gráfico comparativo entre a Dureza Shore A das formulações de PU's testadas neste trabalho comparadas com as Durezas Shore A do trabalho SANTOS , 2007.	42

Figura 4.2	Aspecto topográfico da Formulação 01 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da superfície desgastada b) presença de partículas brilhantes na superfície de desgaste.	47
Figura 4.3	Aspecto topográfico da Formulação 03 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral com aspecto de porosidade b) detalhe da região.	47
Figura 4.4	Aspecto topográfico da Formulação 05 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da região desgastada e b) detalhe da região de desgaste.	48
Figura 4.5	Aspecto topográfico da Formulação 07 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da superfície desgastada b) presença de partículas brilhantes na superfície desgastada.	48
Figura 4.6	Aspecto topográfico da Formulação 09 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da superfície desgastada com presença de bolhas b) presença de uma partícula incrustada em uma bolha.	49
Figura 4.7	Aspecto topográfico da Formulação 11 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da superfície desgastada b) detalhe de uma partícula engastada.	49
Figura 4.8	Aspecto topográfico da Formulação 13 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral do centro de desgaste com presença de partículas b) detalhe das partículas brilhantes.	50
Figura 4.9	Aspecto topográfico da Formulação 15 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da superfície desgastada b) detalhe da superfície desgastada.	50
Figura 4.10	Aspecto topográfico da Formulação 17 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) Vista geral da região desgastada b) Presença de partículas brilhantes.	51
Figura 4.11	Aspecto topográfico da Formulação 03 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da região central de desgaste, b) e c) vista geral da superfície do corpo de prova erodido d) detalhe da saída do fluxo jato.	52

Figura 4.12	Aspecto topográfico da Formulação 07 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a), b) e c) vista geral da superfície do corpo de prova erodido d) detalhe dos defeitos e incrustação de partículas abrasivas.	53
Figura 4.13	Aspecto topográfico da Formulação 17 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da região central de desgaste; b) bolhas ocasionadas durante a fabricação; c) e d) detalhe de partículas de abrasivo incrustadas.	54
Figura 4.14	Imagens da superfície erodida da Formulação 03 a) calota de desgaste em 3D; b) perfil do desgaste e c) análise da quantidade de volume perdido pelo material.	56
Figura 4.15	Imagens da superfície erodida da Formulação 07 a) região de desgaste; b) perfil de desgaste e c) análise da quantidade de volume perdido pelo material.	57
Figura 4.16	Imagens da superfície erodida da Formulação 17 a) região de desgaste; b) perfil do desgaste e c) análise da quantidade de volume perdido pelo material.	58
Figura 4.17	Amostras de PU's ensaiadas com 6000 ciclos no equipamento SUGA (16,34 N e 80 mesh) das seguintes Formulações: a) 01; b) 03; c) 05; d) 07; e) 09; f) 11; g) 13; h) 15; i) 17 e j) Amostra não ensaiada para referência.	62
Figura 4.18	Comportamento das taxas de desgaste abrasivas das Formulações de PU's testados em função do número de ciclos (16,34N e 80 mesh), no equipamento SUGA.	64
Figura 4.19	Resultado do ensaio de desgaste abrasivo realizado no equipamento SUGA, com carga de 16,34N e partículas abrasivas de SiO ₂ 80 mesh.	65
Figura 4.20	Taxa média de desgaste [g/min.] (AMARAL, 2010).	66
Figura 4.21	Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (MDI) com diferentes e b) Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (TDI) com diferentes Polióis.	68
Figura 4.22	Taxa de desgaste abrasiva do Polioliol (PPG) com diferentes Isocianato.	69
Figura 4.23	Taxa de desgaste abrasiva do Polioliol (PTMEG + PPG) com diferentes Isocianato.	69
Figura 4.24	Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (PTMEG) com diferentes Polióis.	70

Figura 4.25	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 01 a) e b) Região central do desgaste; c) Detalhe da formação de fragmento de desgaste e d) Detalhe de início de trinca e local de fragmento removido.	75
Figura 4.26	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 03 a) e b) Região central do desgaste; c) Partícula estranha no centro da imagem e d) Detalhe de uma partícula abrasiva incrustada.	72
Figura 4.27	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 05 a) e b) Região central do desgaste; c) Remoção e/ou formação de fragmento de desgaste d) Formação de fragmento de desgaste.	73
Figura 4.28	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 07 a) Defeito de fabricação na região central do desgaste; b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo de desgaste microcorte e d) Detalhes do destacamento e/ou formação de fragmento de desgaste.	74
Figura 4.29	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 09 a) Defeito de fabricação na região de desgaste; b) Região central do desgaste; c) Detalhe do defeito de fabricação e d) Detalhe do fragmento de desgaste e do microcorte.	75
Figura 4.30	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 11 a) Defeito de fabricação na região central do desgaste; b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo microcorte e d) Detalhe do início de uma trinca.	76
Gráfico 4.31	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 13 a) e b) Região central do desgaste; c) e d) Maiores ampliações da superfície desgastada.	77
Figura 4.32	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 15 a) e b) Região central do desgaste; c) e d) Maiores ampliações da superfície desgastada.	78
Figura 4.33	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 17 a) e b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo microcorte e d) Detalhe do fragmento de desgaste removido e/ou em formação.	79
Figura 4.34	Amostras de PU's ensaiadas com 6000 ciclos no equipamento SUGA (16,34 N e 220 mesh) das seguintes formulações: a) 01; b) 03; c) 05; d) 07; e) 09; f) 11; g) 13; h) 15; e i) 17.	82
Figura 4.35	Comportamento da taxa de desgaste abrasiva de todas as formulações testadas em função do número de ciclos (16,34N e 220 mesh), no equipamento SUGA.	83

Figura 4.36	Resultado do ensaio de desgaste abrasivo realizado no equipamento SUGA, com carga de 16,34N, SiO ₂ 220 mesh.	84
Figura 4.37	Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (MDI) com diferentes Polióis.	85
Figura 4.38	Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (TDI) com diferentes Polióis.	85
Figura 4.39	Taxa de desgaste abrasiva do Poliol (PPG) com diferentes Isocianato.	86
Figura 4.40	Taxa de desgaste abrasiva do Poliol (PTMEG + PPG) com diferentes Isocianato.	86
Figura 4.41	Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (PTMEG) com diferentes Polióis.	87
Figura 4.42	Resultados obtidos nos ensaios de desgaste abrasivo no SUGA com carregamento de 16,34 N e partículas abrasivas de 80 e 200 mesh.	88
Figura 4.43	Perda de massa medida nos ensaios de desgaste abrasivo segundo a norma DIN 53.516 dos PU's testados (SANTOS, 2007).	89
Figura 4.44	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 01 a) Região central do desgaste; b) Fragmento de desgaste na região central; c) e d) Detalhes da região com maiores ampliações.	90
Figura 4.45	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 03, a) e b) Região central do desgaste; c) e d) Detalhe da região desgastadas com maiores ampliações.	91
Figura 4.46	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 05 a) e b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo microcorte e d) Detalhe de fragmento de desgaste e abrasivo incrustado.	92
Figura 4.47	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 07 a) e b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo microcorte e d) Detalhe da formação de fragmento de desgaste.	93
Figura 4.48	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 09, a) e b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo microcorte e d) Maior ampliação da região desgastada.	94

Figura 4.49	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 11 a) e b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo microcorte e d) Detalhes da formação de fragmento de desgaste.	95
Figura 4.50	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 13 a) e b) Região central do desgaste; c) e d) Maiores ampliações da superfície desgastada.	96
Figura 4.51	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 15 a) e b) Região central do desgaste; c) e d) Maiores ampliações da superfície desgastada.	97
Figura 4.52	Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 mesh) da Formulação 17 a) e b) Região central do desgaste; c) e d) Detalhes do micromecanismo microcorte.	98
Figura 4.53	Módulo de Tração com 100% de Deformação dos poliuretanos testados em função da Taxa de Desgaste Abrasiva obtida no SUGA para as duas lixas: 80 e 220 mesh.	100
Figura 4.54	Módulo de Tração com 300% de Deformação dos poliuretanos testados em função da Taxa de Desgaste Abrasiva obtida no SUGA para as duas lixas: 80 e 220 mesh.	100
Figura 4.55	Tensão na Ruptura dos poliuretanos testados em função da Taxa de Desgaste Abrasiva obtida no SUGA para as duas lixas: 80 e 220 mesh.	101
Figura 4.56	Alongamento dos poliuretanos testados em função da Taxa de Desgaste Abrasiva obtida no SUGA para as duas lixas: 80 e 220 mesh.	101
Figura 4.57	Resistência ao Rasgo dos poliuretanos testados em função da Taxa de Desgaste Abrasiva obtida no SUGA para as duas lixas: 80 e 220 mesh.	102
Figura 4.58	Dureza dos poliuretanos testados em função da Taxa de Desgaste Abrasiva obtida no SUGA para as duas lixas: 80 e 220 mesh.	102
Figura 4.59	Resiliência dos poliuretanos testados em função da Taxa de Desgaste Abrasiva obtida no SUGA para as duas lixas: 80 e 220 mesh.	103
Figura 4.60	Modelo de desgaste proposto utilizando propriedades mecânicas de primeira ordem correlacionadas com a Taxa de Desgaste obtida no SUGA da lixa 80 mesh e 16,34N.	104
Figura 4.61	Modelo de desgaste proposto utilizando propriedades mecânicas de primeira ordem correlacionadas com a Taxa de Desgaste obtida no SUGA da lixa 220 mesh e 16,34N.	105

Figura 4.62	Modelo de desgaste proposto com propriedades mecânicas quadráticas, correlacionado com a Taxa de Desgaste obtida no SUGA da lixa 80 mesh e 16,34N.	106
Figura 4.63	Modelo de desgaste proposto com propriedades mecânicas quadráticas, correlacionado com a Taxa de Desgaste obtida no SUGA da lixa 220 mesh e 16,34N.	107
Figura 4.64	Modelo de desgaste proposto com propriedades mecânicas de primeira, segunda ordem e produtos cruzados, correlacionado com a Taxa de Desgaste obtida no SUGA lixa 80 mesh e 16,34N.	108
Figura 4.65	Modelo de desgaste proposto com propriedades mecânicas de primeira, segunda ordem e produtos cruzados, correlacionado com a Taxa de Desgaste obtida no SUGA lixa 220 mesh e 16,34N.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Composição química das formulações selecionadas e testadas neste trabalho (SANTOS, 2007).	31
Tabela 4.1	Dureza Shore A das formulações de PU's testados.	41
Tabela 4.2	Dureza Shore A dos PU's SANTOS, 2007.	41
Tabela 4.3	Resumo das propriedades obtidas nos ensaios de tração, segundo a norma ASTM D-412 (SANTOS, 2007).	43
Tabela 4.4	Resultado de resistência ao rasgo dos PU's (SANTOS, 2007).	44
Tabela 4.5	Resultado de resiliência dos PU's (SANTOS, 2007).	44
Tabela 4.6	Taxas de desgaste médias obtidas nos ensaios SIMMC; ensaios realizados a 4 °C, com exceção da formulação de número 9, que foi testada à temperatura ambiente.	45
Tabela 4.7	Tabela de resultados do ensaio de erosão realizados no equipamento Jato com uma velocidade de impacto de 15 m/s e concentração de 9% com ângulo de incidência de 90°.	47
Tabela 4.8	Resultados de absorção de água dos PU's - ASTM D-570 (DOS SANTOS, 2007).	55
Tabela 4.9	Densidade dos PU's (DOS SANTOS, 2007).	55
Tabela 4.10	Taxas de desgaste abrasivas das Formulações de PU's testados (16,34N e 80 mesh), no equipamento SUGA.	65
Tabela 4.11	Resultados do ensaio de desgaste abrasivo no SUGA (16,34 N, 220 mesh).	83

LISTA DE SIMBOLOS

ASTM	America Society For Testing And Materials
BD	Butanodiol
BDO	Butanodiol
BO	Borrachas
BV	Borracha Vulcanizada
ETHACURE	Toluene Diamine
HQEE	Hidroquinona
IPT	Instituto de Pesquisa Tecnológica
LTAD	Laboratório de Tecnologia Em Atrito E Desgaste
MBOCA	Methylene-Bisortho Chloro
MDI	Difenil Metano Diisocianato
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MOCA	Metileno-Bis-(Orto-Cloroanilina)
NCO	Cianato
NDI	Naftaleno Diisocianato
PA	Poliamida
PAN	Poliacrilonitrila
PE	Polietilenos
PET	Poliéster
PPG	Polioxipropileno Glicol
PPG	Polioxipropileno Glicol
PTMEG	Politetrametileno Éter Glicol

PU's	Poliuretanos
SIMMC	Simulados de Interações Marítimas e Mecânicas em Calhas
TDI	Tolueno Diisocianato
TDP	Touch Dow Point
TM	Ponto de Fusão
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
α	Ângulo de Ataque
σ_c	Tensão Crítica

SUMÁRIO

<i>Capítulo I – Introdução.....</i>	<i>01</i>
<i>Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....</i>	<i>05</i>
2.1 – Poliuretanos.....	05
2.1.1 – Constituição de PU's.....	06
2.1.2 – Tipos de PU's.....	10
2.1.3 – Propriedades Mecânicas e Estruturais de PU's.....	12
2.2 – Desgaste Abrasivo de PU's.....	15
2.2.1 – Aplicações de PU's em Situações com Predominância da Abrasão.....	18
2.2.2 – Efeito das Propriedades Mecânicas e Estruturais na Resistência a à Abrasão de PU's.....	22
2.2.3 – Avaliação da Abrasão em PU's - Esclerometria.....	25
2.3 – Desgaste Erosivo de PU's.....	27
<i>Capítulo III – Procedimentos Experimentais.....</i>	<i>31</i>
3.1 – Produção das Amostras.....	31
3.2 – Determinação dos Tempos de Secagem das Amostras de PU's.....	32
3.3 – Ensaio de Desgaste Erosivo.....	35
3.4 – Ensaio de Dureza.....	36
3.5 – Ensaio de Desgaste Abrasivo.....	37
<i>Capítulo IV – Resultados e Discussões.....</i>	<i>41</i>
4.1 – Caracterização Estrutural e Propriedades Mecânicas das Amostras.....	41
4.2 – Desgaste Erosivo.....	46
4.3 – Desgaste Abrasivo.....	61
4.3.1 – Desgaste Abrasivo utilizando lixa 80 mesh.....	61
4.3.2 – Desgaste Abrasivo utilizando lixa 220 mesh.....	81
4.4 – Proposição de Modelos de Desgaste.....	99
<i>Capítulo V – Conclusões.....</i>	<i>110</i>
<i>Capítulo VI – Trabalhos Futuros.....</i>	<i>112</i>
<i>Capítulo VII – Referências Bibliográficas.....</i>	<i>113</i>

OLIVEIRA, H.P.S. **Contribuição ao Estudo do Desgaste Erosivo e Abrasivo de Poliuretanos Utilizados na Indústria Mineradora e Petrolífera**. 2011. 148 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

Em maio, de 2011, teve início a produção de petróleo na área de Tupi, é uma das jazidas do pré-sal que pode mudar o perfil das reservas da PETROBRAS. O transporte do petróleo é realizado por dutos flexíveis compostos de multicamadas de materiais metálicos e poliméricos, os quais ligam o poço de exploração à plataforma. Esta tubulação, ao tocar o solo marítimo na região do TDP, experimenta um processo de desgaste severo. Uma tecnologia, adotada pela companhia nos últimos anos, é a proteção dos dutos flexíveis na região do TDP por calhas bipartidas de elastoméricos de poliuretanos. Este trabalho tem como objetivo avaliar e classificar elastômeros de poliuretanos ao desgaste abrasivo e erosivo comuns nas indústrias petrolíferas e de mineração. A avaliação ao desgaste abrasivo e erosivo foi realizada através de nove formulações de poliuretanos com diferentes matérias primas, póliois e isocianato. Os corpos de provas foram submetidos ao teste de dureza para a caracterização e, concluiu-se que não houve divergências das amostras de trabalhos anteriores realizados por SANTOS em 2007, os quais possuíam as mesmas formulações químicas. O ensaio de desgaste erosivo foi realizado no equipamento Jato, porém, não foi possível captar a perda de massa pelas técnicas gravimétrica e a do volume teórico perdido; ficou mascarado o resultado devido a irregularidades superficiais. O desgaste abrasivo foi realizado no equipamento Suga por duas lixas abrasivas com granulometrias de 80 e 220 *mesh*. Na configuração da lixa abrasiva 80 *mesh*, houve a formação de três grupos distintos de materiais que comportaram-se de maneira distinta ao desgaste abrasivo. Contudo no ensaio de desgaste, utilizando uma lixa abrasiva de 220 *mesh*, foi observado grupos discretos de materiais, comportando-se de maneira diferente ao desgaste abrasivo. Nas imagens realizadas no microscópio eletrônico de varredura, notou-se que o micro mecanismo predominante de desgaste foi o microcorte e, ainda, a presença de microtrincas e o destacamento de fragmentos, através de fratura frágil, e algumas imagens apresentaram o padrão de Schallamach. Outra etapa deste trabalho procurou correlacionar as propriedades mecânicas com a taxa de desgaste abrasiva, sugerindo modelos de desgastes teóricos que se aproximam dos obtidos no equipamento Suga.

Palavras-chave: Erosão, abrasão, poliuretanos.

OLIVEIRA, H.P.S. **Contribution to Study of Erosive and Abrasive Wear of Polyurethane Used in Petroleum and Mining Industry.** 2011. 148 p. Master of Science Dissertation, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Abstract

In may of 2011 has begun the production of oil in the Tupi area, which is one of the pre-salt deposits that can change the profile of PETROBRÁS deposits. The transportation of the oil is performed by flexible ducts formed by a multi-layer of metallic and polymeric materials, witch connect the exploration well to the platform. This ducts, when touching the maritime soil of TDP suffers a sever wear process. One technology adopted by the company in recent years is flexible ducts protections in the TDP area performed by split gutters of polyurethane elastomer. This paper work has as goal to classify and evaluate the polyurethane elastomer to the abrasive and erosive wear witch are commons in the oil and mining industry. The evaluations of the abrasive and erosive wear were performed trough nine different polyurethanes with different raw materials, polyols and isocyanates. The specimens were submitted to the hardness test for characterization and one conclusion was that they were not different from the previous paper work done by SANTOS in 2007, which has the same chemicals formulations. The erosive wear test was conducted at Jet impingement, but it was not possible to capture the mass loss by gravimetric techniques and the theoretical volume lost was the result masked due to surface irregularities. The abrasive wear test was performed in the SUGA equipment by two sandpaper with 80 and 220 mesh. In the 80 mesh abrasive sandpaper, incur the formation of three different groups of materials that behaved in different manner in the abrasive wear. In the endurance test using an abrasive pad of 220 mesh was observed discrete groups of materials behaving differently to abrasive wear. In the images taken by the electronic sweep microscope was noted that the predominant micro-mechanism of wear was the micro-cut and, also, and detachment of fragments through brittle fracture and some images showed the Schallamach pattern. Another stage of this paperwork tried to correlate the mechanical properties to the abrasive wear taxes, suggesting theoretical wear models that approximates from the ones obtained with the SUGA equipment.

Key words: Erosion, abrasion, polyurethane.

Capítulo I

1. Introdução

Em maio de 2011 iniciou-se a produção de petróleo na área de Tupi, uma das jazidas do pré-sal que pode mudar o perfil das reservas da PETROBRAS, que em sua maior parte, é de petróleo pesado, reduzindo a importação de óleo leve e gás natural. Estima-se que durante a produção piloto a região do pré-sal poderá atingir 100.000 barris/dia em 2012 (www.petrobras.com.br, Fevereiro/2011).

A Figura 1.1-a mostra o avanço da exploração do petróleo pela Petrobras nos últimos anos, em que se atingiu poços em uma profundidade de 1.886 [m] em 2003. O novo desafio da Petrobras é a exploração do pré-sal, que consiste em vencer uma coluna de água a qual poderá chegar a 2.000 [m] de profundidade, além de outra camada a ser perfurada que varia de 7.000 a 8.000 [m] composta de: pós-sal, sal e pré-sal como apresentado no item “b” da Figura 1.1.

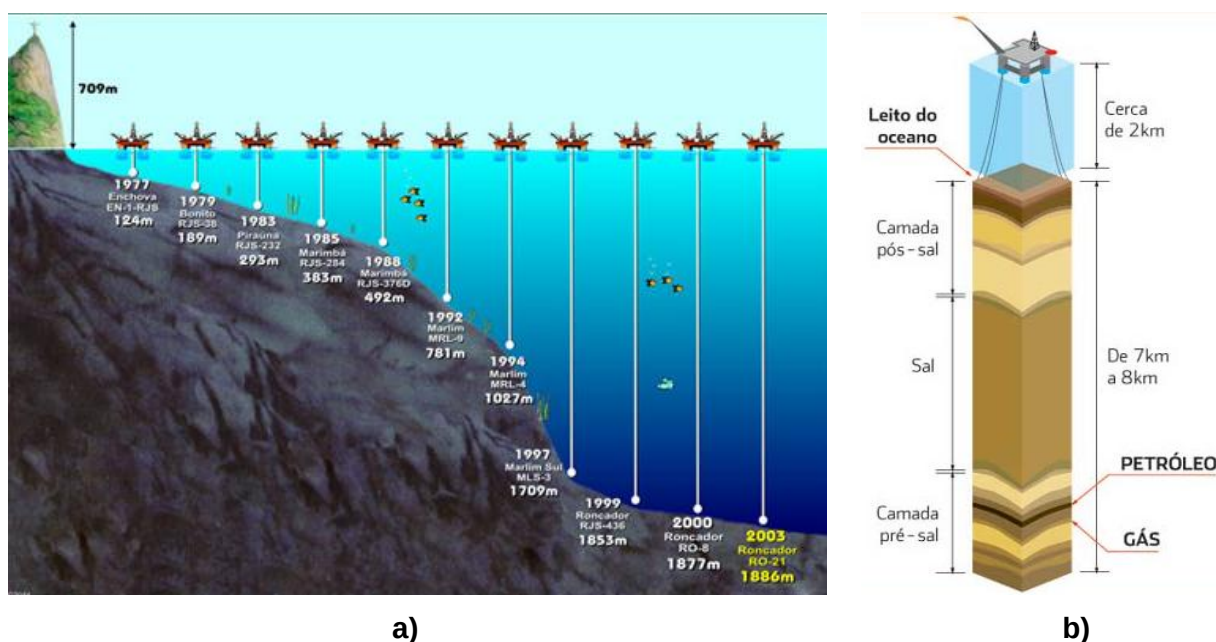


Figura 1.1 – a) Imagem da evolução da PETROBRAS em exploração de águas profundas (www.petrobras.com.br, Maio/2007); b) Profundidade a ser vencida durante a exploração no pré-sal (www.diariodonordeste.globo.com, Fevereiro/2011).

A exploração da camada do pré-sal só é possível devido ao desenvolvimento tecnológico da companhia nas últimas décadas em perfurações em águas ultraprofundas, juntamente com o desenvolvimento dos sistemas de bombeamento e transporte de petróleo.

Uma das tecnologias incorporadas ao sistema de transporte de petróleo, especificamente nos dutos de interligação dos poços de exploração até a plataforma, foi a adoção de calhas para proteger estes dutos.

A adoção de calhas protetoras foi necessário ao constatar que os dutos ao tocarem o leito marinho, na região do TDP (*Touch Dow Point*), experimentam um severo processo de desgaste abrasivo, ocasionando o aumento do risco de falhas, levando a vazamentos, parada de produção e graves danos ambientais.

Esses dutos recebem o nome de dutos flexíveis, com a função do transporte de óleo e gás do poço, bem como produtos necessários ao aumento da produtividade dos mesmos, tornando-os um componente (equipamento) vital na produção petrolífera brasileira. Os dutos possuem grandes vantagens, pois são facilmente lançados ao mar pelos navios lançadores e de fácil acomodação no leito marinho. A estrutura do duto flexível mostrado na Figura 1.2, é composta por camadas de aços enroladas helicoidalmente e de camadas homogêneas de termoplásticos com diferentes geometrias e materiais.



Figura 1.2 - Trechos de dutos flexíveis utilizados na exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos, mostrando as diferentes camadas.

As calhas protetoras utilizadas nos dutos flexíveis são confeccionadas em materiais poliméricos, que em contato com o leito marítimo sofrem desgaste abrasivo, porém, realizam a proteção dos dutos. Estas calhas têm como objetivo proteger os dutos flexíveis, aumentando sua vida útil, reduzindo gastos com reparo, substituição e manutenção.

Com o objetivo de classificar materiais poliméricos para a confecção de calhas protetoras, RAMO NETO, em 2003, realizou testes em nove materiais para avaliar o desempenho destes, frente a esse tipo de desgaste ocorrido nos dutos flexíveis. Para isto, utilizou um ensaio abrasométrico, que atende à norma DIN 53.516. Outro trabalho realizado por MORAIS em 2005 desenvolveu um equipamento SIMMC (Simulados de Interações Marítimas e Mecânicas em Calhas) para também testar e classificar materiais que compõem

as calhas protetoras da linha flexível. As calhas ensaiadas nesse equipamento são de mesma dimensão de uma das geometrias utilizadas como revestimento dos dutos flexíveis.

SANTOS (2007) realizou, também, no equipamento SIMMC, a classificação de dezoito formulações de poliuretanos; nove deles continham lubrificantes. O desgaste produzido nestas formulações foi realizado por penetradores de WC-Co. Conclui-se que a adição de lubrificantes não contribuiu de forma significativa para o aumento da resistência ao desgaste abrasivo.

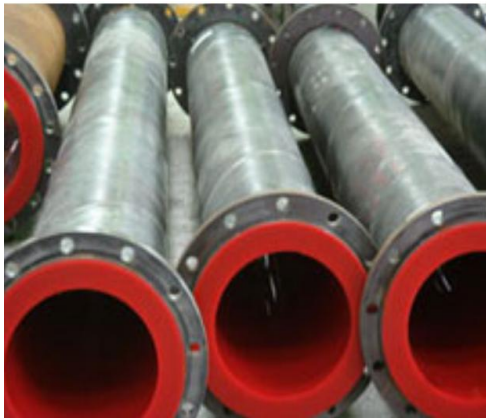
Nesse trabalho testou-se nove poliuretanos de mesma formulação química aos encontrados no trabalho de SANTOS (2007), porém, sem adição de lubrificantes. O equipamento utilizado para o ensaio de desgaste abrasivo nesse trabalho foi o SUGA do LTAD (Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste), utilizando duas lixas abrasivas com granulometria de 80 e 220 *mesh* e um carregamento de 16,34 [N].

A justificativa da utilização dessas duas configurações de ensaio laboratorial é a de aproximar com a encontrada na região do tribo sistema (calhas protetoras e solo marítimo). Pois, boa parte do solo marítimo é composta de partículas abrasivas de sílica, ou seja, areia com diferentes dimensões e geometrias que entrando em contato com os dutos flexíveis ocasionam desgastes severos, melhor detalhado no Capítulo II deste trabalho.

Outra etapa deste trabalho consistiu em testar os mesmos materiais poliméricos utilizados na confecção das calhas protetoras, para fazer frente a outro tipo de desgaste: o erosivo; de muitas similaridades com o abrasivo.

Após estas formulações possuírem um excelente desempenho ao desgaste abrasivo como visto por SANTOS em 2007, espera-se um desempenho semelhante frente ao desgaste erosivo. Na Figura 1.3 são mostradas peças revestidas com poliuretanos na proteção de equipamentos e componentes ao desgaste erosivo da indústria mineradora.

O objetivo deste trabalho é: a) avaliar o desempenho de PU's usados na indústria do petróleo em condições de abrasão causada por areia de diferentes granulometrias, b) correlacionar os resultados de abrasão com propriedades mecânicas dos PU's estudados e c) avaliar o comportamento desses PU's mediante condições de erosão.



a)



b)



c)



d)

Figura 1.3 – Peças com revestimentos de poliuretanos: a) Carretel; b) Curvas; c) Redução em Y e d) Redução (<http://www.petropasy.com.br>, Junho/2011).

Este trabalho foi organizado com a seguinte estrutura: no Capítulo II é realizada uma revisão bibliográfica; no Capítulo III são apresentados as metodologias de teste e os procedimentos experimentais dos ensaios realizados; no Capítulo IV são mostrados os resultados e as discussões; no Capítulo V são mostradas as principais conclusões, e por fim, no Capítulo VI são sugeridos alguns trabalhos futuros.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Poliuretano

Uma classe razoavelmente versátil dos polímeros é a dos poliuretanos caracterizados pela ligação - NH - CO - O -. Estes polímeros podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero (CANEVAROLO JR, 2006).

Durante a produção de poliuretanos é possível obter materiais de inúmeras durezas devido à utilização de matérias primas afins. Consequentemente, durezas podem ser obtidas como as de um polímero natural (borracha) com um alto módulo de elasticidade e também classes mais duras como os plásticos.

A cadeia macromolecular segmentada e a morfologia de domínios de duas fases, responsáveis pelas propriedades físicas, podem ser mudadas pela variação das matérias-primas escolhidas no processo de fabricação. Modificações nos polímeros são obtidas pela incorporação de fibras, e os produtos reforçados com fibra de vidro atingem alta resistência mecânica, fazendo com que os elastômeros sólidos de PU's (Poliuretanos) possam ser obtidos com módulo semelhante ao de materiais como a borracha, elastômeros termoplásticos, poliésteres, poliamidas, polietileno, policarbonato, etc. (VILAR, 2004).

A fantástica habilidade dos elastômericos de se deformarem e retornarem elasticamente as suas posições originais, quando comparado com os polímeros frágeis e os plásticos. É resultado das ligações cruzadas no polímero, que proporcionam uma força para que as cadeias moleculares retornem as suas posições originais às suas conformações não deformadas (antes do carregamento aplicado). Provavelmente o comportamento de materiais elastômeros foi observado pela primeira vez na borracha natural; contudo nos últimos anos foi desenvolvida uma ampla variedade de elastômeros com amplas propriedades mecânicas.

2.1.1 – Constituição dos Poliuretanos

As propriedades encontradas nos elastômeros dependem da estrutura e natureza química das matérias primas empregadas no processo de fabricação como os isocianatos, polióis e extensores de cadeia. Para obter altas propriedades mecânicas é necessário que a estrutura macromolecular seja segmentada e linear. Nesta secção são apresentadas as principais matérias primas empregadas na fabricação dos poliuretanos como os: Isocianatos, Polióis e Agente de Cura.

Isocianatos

A manufatura dos PU's começou como uma peça empírica dos químicos, porém os pioneiros neste campo trataram de desvendar os segredos científicos desta área de pesquisa, e muitas descobertas foram realizadas desde o trabalho original de Otto Bayer. Os isocianatos possuem o grupo NCO que reage com compostos que possuam átomos de hidrogênio ativo, como os polióis, a água, os extensores de cadeia, etc.

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 contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é 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 (VILAR, 2004).

Os elastômeros de poliuretanos são produzidos a parti de 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI), 2,4-tolueno diisocianato (TDI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) e isocianatos alifáticos como: 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (IPDI) e 1,6-hexanodiisocianato (HDI). No processo de cura a frio o isocianato mais utilizado é o MDI, pois nesta condição de operação é o mais reativo, já nos sistemas de cura a quente os pré-polímeros TDI,MDI e NDI são mais utilizados com poliol poliéster ou PTMEG. Em seguida, são descritos os principais isocianatos utilizados neste trabalho.

- A. MDI** – Inicialmente o desenvolvimento do MDI (difenilmetano diisocianato) foi desenvolvido para utilização nas aplicações em que a volatilidade do TDI causa problemas devido à toxicidade e consequentes problemas de higiene industrial. A primeira etapa do processo de fabricação (Figura 2.1) do MDI é a nitração do benzeno, formando nitrobenzeno que é então hidrogenado formando anilina. A próxima etapa da reação ocorre a condensação da anilina com formaldeído, catalisada pelo ácido clorídrico, formando uma mistura de difenilmetano dianilinas (MDAs), com diferentes isômeros com dois ou mais anéis aromáticos.

A última etapa ocorre com a fosgenação das MDAs formando o MDI (VILAR, 2004).

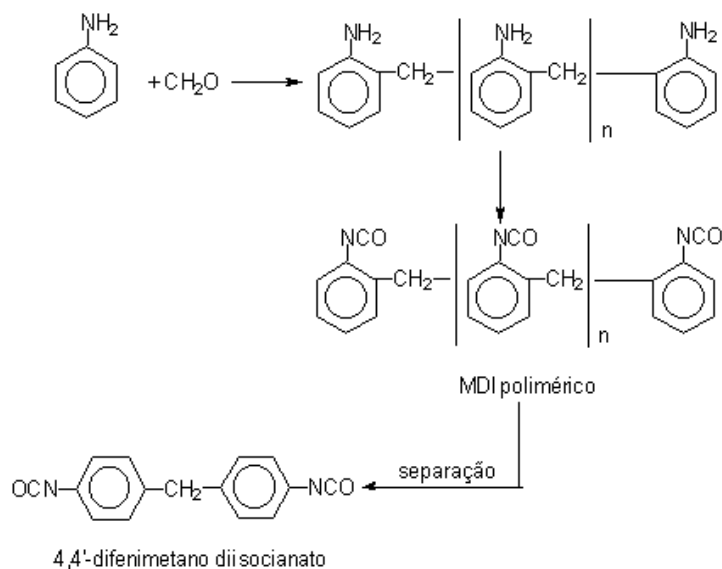


Figura 2.1 – Reações de obtenção do MDI (VILAR, 2004)

B. TDI – O tolueno diisocianato (diisocianato de tolileno) é comumente comercializado como uma mistura de dois isômeros 2,4 e 2,6 com proporções 80/20 (TDI-80/20), 65/35 (TDI-65/35), ou puro (TDI-100). O TDI é um isocianato com funcionalidade igual a dois e que apresenta maior reatividade do grupamento NCO localizado na posição 4 do anel aromático em relação aos grupos NCO da posição 2 e 6. O processo de produção (Figura 2.2) do TDI consiste em uma primeira etapa de nitração do tolueno, com mistura sulfo-nítrica e obtenção da mistura dos isômeros orto, meta e para nitrotoluenos. A separação dos isômeros é realizada industrialmente por destilação fracionada (VILAR, 2004).

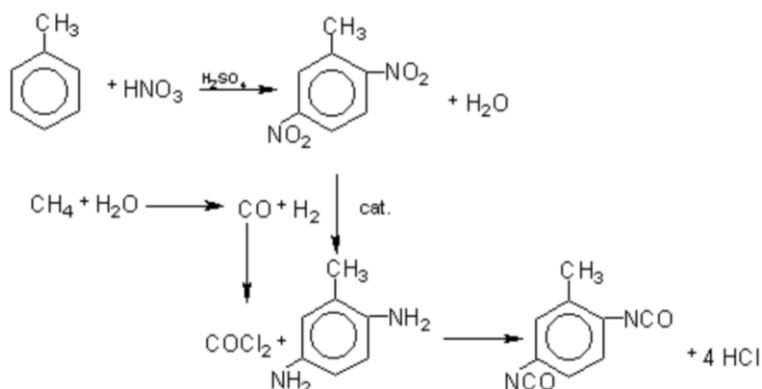


Figura 2.2 – Reação de obtenção do TDI (VILAR, 2004)

C. NDI – O 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) é utilizado em elastômeros sólidos e microcelulares de alto desempenho moldados a quente, com elevadas propriedades quando comparados com MDI e TDI. Os NDI são aplicados particularmente em pneus, rodas, batentes de suspensões automotivas, amortecedores de cargas e redutores de vibração. O NDI é fornecido em escamas com ponto de fusão de 127°C mais elevado do que os outros diisocianatos. Devido ao alto ponto de fusão do NDI o seu processamento torna-se difícil, todavia é a maior razão das excelentes propriedades mecânicas destes elastômeros sólidos ou micro-celulares. O NDI é uma molécula rígida e simétrica com os dois grupos NCO de igual reatividade e similar a do 4-NCO do MDI (VILAR, 2004).

D. PPDI – Os elastômeros a base de p-fenileno diisocianato (PPDI) são usados em aplicações que exigem alto desempenho. A principal característica dos PPDI é a grande resistência mecânica em temperaturas próximas a 135°C (DU PONT, 2005) em trabalho contínuo, enquanto os outros tipos de isocianatos possuem uma baixa faixa de trabalho entre 80 a 100°C.

Polióis

O termo polioliol abrange uma grande variedade os compostos contendo grupos hidroxilas, capazes de reagir com os isocianatos para formar os poliuretanos. Os poliéteres são os mais utilizados e normalmente são derivados do poli(óxido de propileno), glicol e copolímeros de poli(óxido de propileno/etileno) glicóis (PPG's) (VILAR, 2004).

Os elastômeros vazados são normalmente preparados a partir de polióis difuncionais, com pesos moleculares entre 600 e 3000. O politetrametileno glicol (PTMEG) e os polióis poliésteres, preparados a partir do ácido adípico, são empregados, devido às excelentes propriedades mecânicas do PU resultante. Elastômeros feitos somente com polióis lineares podem endurecer quanto estocados devido à cristalização, o que pode ser minimizado pelo uso de um pequeno teor de polioliol ramificado. É extremamente importante secar os polióis, de modo a evitar a formação de bolhas nos elastômeros de PU, principalmente, os polióis poliésteres que são os mais hidrofílicos (VILAR, 2004).

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 polioliol poliéster é significativamente maior que os com PPG. Por outro lado, o grupo éster é sensível à hidrólise e micróbios. O aumento da resistência

à hidrólise dos elastômeros de PU, feitos com polioli poliéster, pode ser melhorado pela adição de aditivos, como as diarilcarbodiimidas (VILAR, 2004).

Os polióis poliésteres mais utilizados em elastômeros de PU's são o poli(óxido de tetrametileno) glicol (PTMEG), o poli(óxido de propileno) glicol (PPG) e o policaprolactona (PCL).

PTMEG's – Os elastômeros de PU feitos com PTMEG's têm 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, 2004).

PPG's – Os PPG's são polióis de baixa viscosidade e melhores características de processabilidade, todavia, as propriedades mecânicas dos elastômeros de PU normalmente são inferiores, devido aos grupos metila que dificultam o alinhamento dos segmentos flexíveis. São usualmente empregadas em sistemas de cura a frio, em aplicações onde elevadas propriedades mecânicas não são os requisitos fundamentais. Outro fator responsável pela diminuição das propriedades mecânicas dos PPG's é a presença de cadeias monofuncionais (monóis), quantificada pelo teor de insaturação do polioli (VILAR, 2004).

PCL – Os elastômeros de poliuretanos produzido a base de PCL possuem altas performance mecânica, como: flexibilidade em baixas temperaturas, resistência ao rasgo e à abrasão e também uma maior resistência à hidrólise, quando comparado com os polióis poliésteres.

Outros polióis – O polibutadieno líquido hidroxilado dota o PU de excepcional resistência à hidrólise, ácido e bases devido a sua cadeia hidrocarbônica. Os PU's produzidos com poli(carbonato de hexametileno) dióis mostram excelente resistência à hidrólise e propriedades mecânicas, comparáveis com as dos elastômeros feitos com polioli poliéster. A alta viscosidade destes polióis requer condições especiais de processamento (VILAR, 2004).

Aditivos

Os agentes de cura ou extensores de cadeia são também chamados de catalisadores nos elastômeros moldados por vazamento (fundidos). A sua escolha e a do diisocianato determinam a característica do segmento rígido, e muitas das propriedades físicas do PU. Os glicóis de cadeia curta e as diaminas são os agentes de cura mais empregados nos elastômeros sólidos, sendo a água usada nos PU's microcelulares. Embora a reatividade do sistema dependa de todos os componentes, o tipo de extensor de cadeia influência o perfil da reação e processamento (VILAR, 2004).

Dióis – Os sistemas baseados em MDI são usualmente curados com glicóis primários como o 1,4-butano diol que é um líquido com ponto de fusão de 20°C, usado principalmente em elastômeros à base de MDI e NDI. Com estes diisocianatos, ao contrário do que ocorre com TDI, o 1,4-butano diol forma PU's com segmentos rígidos bem cristalizados que exibem altas propriedades mecânicas. O bis(2-hidroxietil)éter hidroquinoma (HQEE) forma elastômeros de PU a base de MDI, com alta performance em temperaturas elevadas e baixa deformação permanente. Trióis, como o trimetilolpropano, são ocasionalmente adicionados, em pequenas quantidades, para dotar os elastômeros de PU de ligações cruzadas, ou para mudar propriedades, como diminuir a cristalização de segmentos rígidos feitos com HQEE. Todos os glicóis, especialmente o 1,4-butano diol, são higroscópio e devem ser secos antes da reação, para prevenir a formação de bolhas (VILAR, 2004).

Diaminas – As diaminas são muito usadas como extensores de cadeia nos prepolímeros a base de TDI e nos sistemas de MDI de cura rápida. Devido ao maior tempo de processamento, são empregados sistemas a base de prepolímeros de TDI, curados com aminas aromáticas menos reativas como a 4,4'-metileno-bis-(orto-cloroanilina) (MOCA). Nenhuma diamina apresenta uma relação custo/benefício tão favorável quanto a MOCA, porém, existem restrições quanto ao seu uso (VILAR, 2004).

Água – A água é usada como extensor de cadeia e agente de expansão nos elastômeros micro celulares de PU. Quando a água é usada em sistemas à base de NDI, é formado um segmento rígido bastante compacto, resultando em elastômeros micro celulares de alto desempenho usados em aplicações para absorção de choque, como molas auxiliares nas suspensões automotivas (VILAR, 2004).

2.1.2 – Tipos de PU's

O desenvolvimento científico gerou até o momento um grande número de polímeros para atender às mais diversas áreas de aplicações. Muitos deles são variações e/ou desenvolvimento de moléculas já conhecidas. Assim é possível listar uma série deles agrupados de acordo com uma determinada classificação, que pode ser realizada quanto: à estrutura química; ao método de preparação; ao desempenho mecânico e ao comportamento mecânico nesta secção abordado (CANEVAROLO, 2006).

O presente trabalho utilizou o comportamento mecânico dos polímeros para sua classificação, que pode ser representadas por três grupos, como mostrado abaixo:

1. **Plásticos:** material polimérico sólido na temperatura de utilização, normalmente a ambiente ou próxima dela, que podem ser subdivididos em:

Termoplásticos: plásticos que quando sob um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão amolecem e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Retirada a solicitações (Temperatura e Pressão) se solidificam adquirindo a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo, portanto são recicláveis. São solúveis e possuem cadeia linear ou ramificada (CANEVAROLO, 2006).

Termorrígidos: polímeros em rede ou em retículo são plásticos que quando sujeitos a um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde, reagem quimicamente formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam. Subsequentes aumentos de temperatura e pressão não têm mais influência, tornando-os materiais insolúveis, infusíveis e não recicláveis. Assim, os termorrígidos são moldados quando ainda na forma de pré-polímero (antes da cura, sem ligações cruzadas) (CANEVAROLO, 2006). Exemplos: resina de fenol-formaldeído (baquelite), epóxi (araldite), etc.

Baroplásticos: plástico que com um aumento substancial da pressão e marginal da temperatura, fluem através de rearranjos em sua conformação. Seu estado físico deve ser borrachoso, ou seja, a temperatura de solidificação (T) deve estar entre Temperatura de Transição Vítrea (T_g) $< T <$ Temperatura de fusão cristalina (T_m) (CANEVAROLO, 2006).

2. **Elastômeros:** polímeros que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente depois que o esforço é retirado. Para apresentar estas características, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis amarradas umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzadas. Isso define as seguintes propriedades básicas (CANEVAROLO, 2006):

- Aceitar grandes deformações (>200%), mantendo boa resistência mecânica e módulo de elasticidade quando deformado;
- Recuperar rapidamente a deformação, depois de retirado o esforço;
- Ter recuperação total da deformação;

Como principal exemplo, tem-se a BV (Borracha Vulcanizada), termo genérico utilizado para qualquer elastômero ou mistura de elastômeros após a formação de ligações cruzadas (vulcanização). Tais características podem ser apreciadas na aplicação da borracha vulcanizada, qual seja: pneu. Nele, a deformação sofrida devido ao peso do carro deve ser totalmente recuperada durante o intervalo de tempo em que a roda leva para dar uma volta. Considerando-se de forma simplificada que o perímetro da roda seja de um metro e que o carro esteja viajando a uma velocidade de 120 km/h, um mesmo ponto na banda de rodagem tocará o solo a cada 30 milissegundos (30 kHz) (CANEVAROLO, 2006).

3. **Fibras:** Termoplástico orientado (com um sentido longitudinal de orientação dito eixo principal da fibra) satisfazendo a condição geométrica de $L/D \geq 100$. A orientação das cadeias e dos cristais, feita de modo forçado durante a fiação, aumenta a resistência mecânica desta classe de materiais, tornando-os possíveis de serem usados na forma de fios finos (CANEVAROLO, 2006). Como exemplos, têm-se as fibras de poliácrlonitrila (PAN), os náilons, o poliéster (PET), etc.

2.1.3 – Propriedades Mecânicas e Estruturais de PU's

O processo de polimerização conduz a formação de cadeias poliméricas de diferentes tamanhos e conseqüentemente de pesos moleculares diferentes. A polidispersão é um fator que indica a distribuição de pesos moleculares dos polímeros. Por exemplo, se todas as cadeias poliméricas tiverem o mesmo peso molecular a polidispersão será igual a um. Todavia, a polidispersão da maioria dos polímeros comerciais é próxima de dois. As propriedades dos polímeros dependem de diversos fatores, como natureza química, estrutura, peso molecular, polidispersão, etc.

Para que a reação de polimerização ocorra é necessário que as moléculas dos monômeros tenham no mínimo dois grupos reativos (ou funcionais). Quando são utilizados monômeros disfuncionais na reação de polimerização obtêm-se uma estrutura polimérica linear. No caso de pelo menos um dos monômeros terem mais de dois grupos funcionais é obtido um polímero contendo ligações cruzadas e uma estrutura polimérica ramificada (Figura 2.3) (VILAR, 2004).

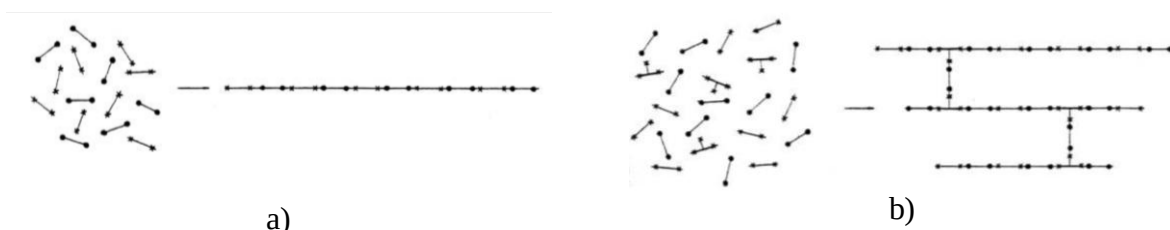


Figura 2.3: a) Polímero Linear b) Polímero Ramificado (VILAR, 2004).

A estrutura molecular dos PU's pode variar desde os polímeros rígidos reticulados, até os elastômeros de cadeias lineares e flexíveis. Os PU's flexíveis (espuma flexível e os elastômeros) possuem estruturas segmentadas constituídas de cadeias flexíveis (provenientes dos polióis) unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano e poliuréia (VILAR, 2004).

As características dos PU's dependem grandemente das ligações hidrogênio entre os grupos polares da cadeia polimérica, principalmente entre os grupos N-H (doadores de próton) e as carbonilas (doadores de elétron) presentes nas estruturas uréia e uretano. Pontes de hidrogênio também podem ser formadas entre os grupos N-H e as carbonilas dos segmentos flexíveis de poliésteres e mais dificilmente com os oxigênios dos poliéteres (ligações fracas). Por outro lado, os PU's rígidos têm alto teor de ligações cruzadas, resultantes dos reagentes polifuncionais utilizados, e não apresentam as estruturas segmentadas, presentes nos PU's flexíveis (VILAR, 2004).

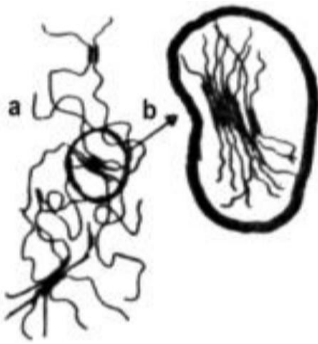
Abaixo são apresentados os efeitos dos seguimentos rígidos, dos seguimentos flexíveis, da estrutura molecular e das ligações cruzadas nas propriedades dos poliuretanos:

Efeito dos segmentos rígidos

As interações entre as cadeias principalmente as ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos contribuem para as elevadas propriedades dos PU's. Com a aplicação de forças mecânicas podem ocorrer mudanças na orientação e 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 2.4). Como consequência, 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 (VILAR, 2004).

**I - Estrutura Relaxada
(Sem Esforços)**



a)

**II – Estrutura Estirada a
200%**



b)

**III – Estrutura Estirada a
300%**



c)

Figura 2.4: Representação Esquemática das Estruturas de PU's Segmentado Linear com o Efeito da Tensão Aplicada na Estrutura: a) Segmentos Flexíveis; b) Segmento Rígido e c) Segmento Flexível Cristalizado Pelo Esforço (VILAR, 2004).

Efeito dos Segmentos Flexíveis

A mobilidade das cadeias macromoleculares depende grandemente da natureza química e do tamanho dos segmentos flexíveis que controlam as propriedades de flexibilidade a baixas temperaturas, bem como o comportamento químico do PU, como a resistência a solventes, águas, ácidos, bases e intempéries. Para a obtenção de boas propriedades elastoméricas, especialmente resistência ao impacto o segmento flexível deve ser amorfo e possuir uma temperatura de transição vítrea suficientemente baixa.

Em produtos grandes teores de segmentos rígidos (>50%), a mobilidade dos segmentos flexíveis é bastante reduzida, e como resultado a flexibilidade a frio é afetada. A tensão de ruptura, o módulo a 300% e o rasgo são bastante afetados pelo ponto de fusão (TM) do segmento flexível. 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 (VILAR, 2004).

Estrutura Molecular

O comportamento visco-elástico dos elastômeros lineares segmentos de PU foi investigado com o auxílio de experimentos módulo/temperatura. A ausência de pontes de hidrogênio no elastômero de hidrocarboneto, leva à conclusão de que não são somente as ligações hidrogênio as únicas responsáveis pelas propriedades observados nos elastômeros de PU. Nos dois sistemas interações físicas reforçam a estrutura até a temperatura de fusão dos blocos de alto módulo, ser alcançada (VILAR, 2004).

PU's com Ligações Cruzadas

Modificações nas propriedades dos PU's podem ser introduzidas variando-se o teor de ligações cruzadas. Estas ligações podem ser obtidas pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupos uréia e uretano formando ligação biureto e alofanato e também com a utilização de alcoóis ou animas. Tri ou poli-funcionais.

Nos poliuretanos o que ocorre aparentemente é que um número maior de ligações cruzadas reduz a capacidade de orientação das cadeias e desta forma a probabilidade da formação de pontes de hidrogênio e outras interações intermoleculares. Este fenômeno continua operando até que a densidade de ligações cruzadas seja suficientemente alta para que estas possam exercer seu efeito próprio acarretando então aumento no módulo (VILAR, 2004).

2.2 – Desgastes Abrasivos de Poliuretanos

A abrasão é um fenômeno interfacial de complexa interpretação, ocasionado pela remoção de material devido à presença de partículas ou protuberâncias duras na superfície de contato, animada de uns movimentos relativos. Desta forma a superfície de contato apresenta como sendo um elemento gerador e reator de fenômenos evolutivos e irreversíveis, evolutivos e de difícil interpretação (DE MELLO, 1983).

Existem inúmeras interpretações para classificar o desgaste abrasivo, devido à complexidade do fenômeno tribológico ocorrido na interfase do sistema. Porém, neste trabalho será adotada a classificação quanto à movimentação das partículas sobre a superfície, sendo de deslizamento e rolamento, como sugerido por (HUTCHINGS, 1992).

O desgaste abrasivo por deslizamento é ocasionado devido à movimentação relativa de partículas duras impreguinadas em um contra-corpo ou asperidades duras entre as superfícies em contato, como pode ser visto na Figura - 2.5 (a). O desgaste por rolamento é

ocasionado por particulados que rolam sobre a superfície dos corpos que estão em movimento relativos (Figura - 2.5 (b)), este tipo de desgaste pode evoluir para o deslizamento quando as partículas de alta dureza se empreguam em uma das superfícies dos corpos.



Figura 2.5 – Configuração mecânica do processo de desgaste abrasivo por: a) Deslizamento e b) Rolamento (RAMOS NETO, 2003).

O desgaste experimentado pelo material no deslizamento é mais severo que o rolamento. Pois, nesta última, as partículas estão livres para girar entre as superfícies em contato, mudando constantemente o ângulo de ataque, assim, poucos participam do processo de desgaste.

Um fator que influencia a taxa de desgaste de um material é o tamanho das partículas abrasivas. Estudos mostram que com o aumento do tamanho das partículas abrasivas até 100 μm a taxa de desgaste é modificada significativamente (MISRA e FINNIE, 1981; HUTCHINGS, 1992). Já em dimensões superiores a 100 μm dos abrasivos as taxas de desgaste apresentam poucas alterações, permanecendo praticamente constantes.

O ângulo de ataque (α) da partícula é outro fator que influencia na severidade do desgaste, sendo formado entre a parte frontal do penetrador e a superfície do material riscada. Quando o material é removido da superfície por corte o ângulo de ataque da partícula abrasiva é maior que o ângulo de ataque crítico (MULHEARN *et al.*, 1962; SEDRIKS *et al.*, 1964). O ângulo de ataque crítico está relacionado com o material desgastado e a configuração de teste, e na teoria descreve a transição entre microcorte e microsulcamento como mostrado na Figura 2.6.

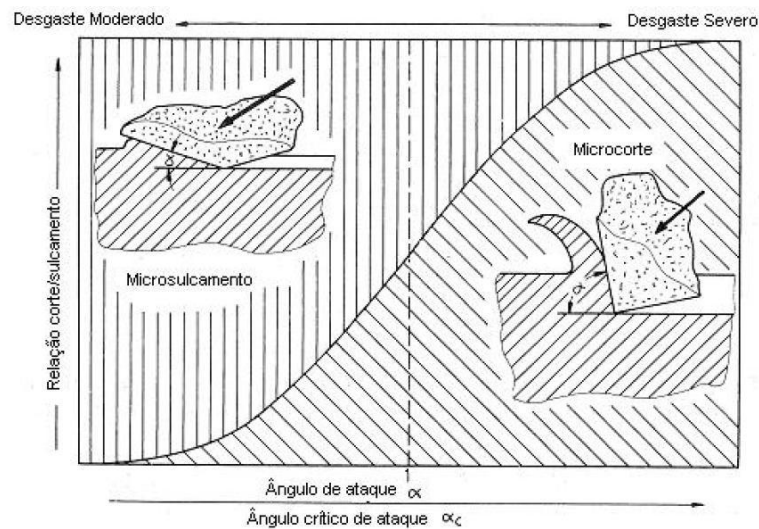


Figura 2.6 – Relação entre corte e sulcamento como função da relação entre o ângulo de ataque e ângulo de ataque crítico (ZUM GAHR, 1987).

Durante a movimentação das partículas ou asperidades, surgem tensões na região de contato devido ao carregamento e configurações geométricas impostas pelo tribo-sistema, podendo resultar nos seguintes mecanismos de remoção de material (Figura 2.7):

- Microsulcamento: ocorre devido à deformação plástica do material sem haver a perda de matéria, gerando desta forma sulcos e acúmulos frontais e laterais de materiais no sentido de movimentação da partícula. Devido a repetidas deformações ocorridas no material estes podem gerar a propagação de trincas, que se encontrando ocorre a formação de micro-fragmentos de desgaste.
- Microcorte: caracteriza-se pela formação de fragmentos de desgaste na fase frontal da partícula de desgaste no sentido da movimentação. O volume do material removido é igual ao do sulco gerado pela passagem da partícula.
- Microlascamento: mecanismo típico dos materiais frágeis, caracterizado pela formação de grandes fragmentos de desgaste devido à formação, propagação e encontro de trincas gerando o destacamento do material. Este mecanismo ocorre quando o material é submetido a grandes carregamentos maiores dos que a tensão crítica do material, ocasionando o início e propagação de trincas.

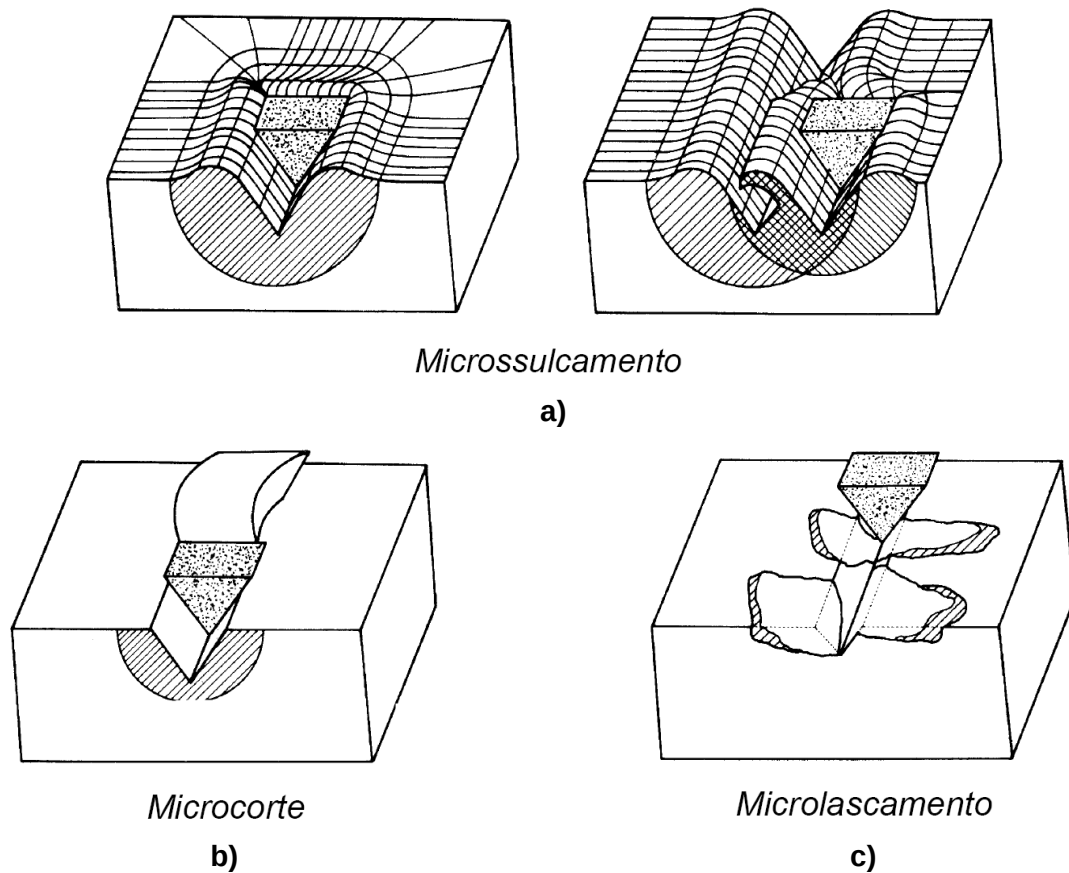


Figura 2.7 – Representação esquemática dos micromecanismo de desgaste proposto por ZUM GARH (1987) e modificado por FRANCO (1989): (a) Microsulcamento; (b) Microcorte e (c) Microlascamento.

2.2.1 – Aplicações de PU's em Situações com Predominância da Abrasão

O transporte do petróleo e gás da região de exploração, ou seja, do poço até a superfície para armazenamento e processamento (plataforma e/ou navio) é feita por linhas flexíveis que suportam a altas pressões internas realizadas pelo fluido e também externas provocada pela coluna de água que varia com a profundidade. Esta tubulação possui boa acomodação no leito marinho e também possui a vantagem de ser facilmente lançada ao mar pelos navios lançadores, que após esta operação são conectadas a boca do poço de exploração e a região de armazenamento.

A linha flexível (Figura 2.8) é basicamente composta por camadas de aços enrolados helicoidalmente e de camadas homogêneas de termoplásticos com diferentes materiais e geometria. As camadas mais internas de aço promovem a resistência mecânica e as de poliuretanos têm a função de vedar o tubo para garantir que o fluído transportado (óleo bruto,

gás e água) não vaze. As camadas externas da tubulação são de poliuretanos para garantir proteção contra a corrosão, abrasão e proteção mecânica (SOUZA *et al.*,2000).



Figura 2.8 – Estrutura típica de um duto flexível (Souza *et al.*,2000).

Na Figura 2.9 observa-se as três principais regiões da linha flexível que são denominadas como: Flow Lines (região em que a linha flexível é apoiada no solo marinho); Risers (quando a linha flexível se eleva do leito marinho em direção ao navio de armazenagem) e TDP (*Touch Down Point*) que é a região de interligação entre Flow Lines e Risers.

Nos últimos anos constatou-se que a linha flexível experimentou um severo processo de desgaste provocado por sua movimentação em contato com solo marítimo, ocasionado pela corrente marítima. A região de maior desgaste tem sido a TDP que começa a tocar o solo marítimo composto por rochas, corais, areias dentre outros materiais que em contato com a tubulação em movimentação proporcionam o desgaste abrasivo.

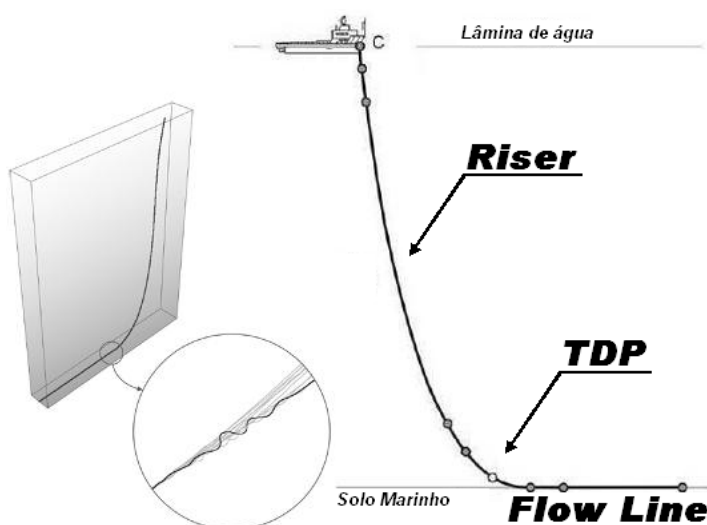


Figura 2.9 - Representação esquemática de uma plataforma flutuante e das diversas regiões caracterizadas na linha (KAYSER, 2003).

Utilizaram-se veículos operados remotamente para chegar à região de desgaste e observou-se que houve a escavação de trincheiras (valas) pela linha flexível no solo marítimo, evidenciando um severo desgaste abrasivo na tubulação, como pode ser visto na Figura 2.10.

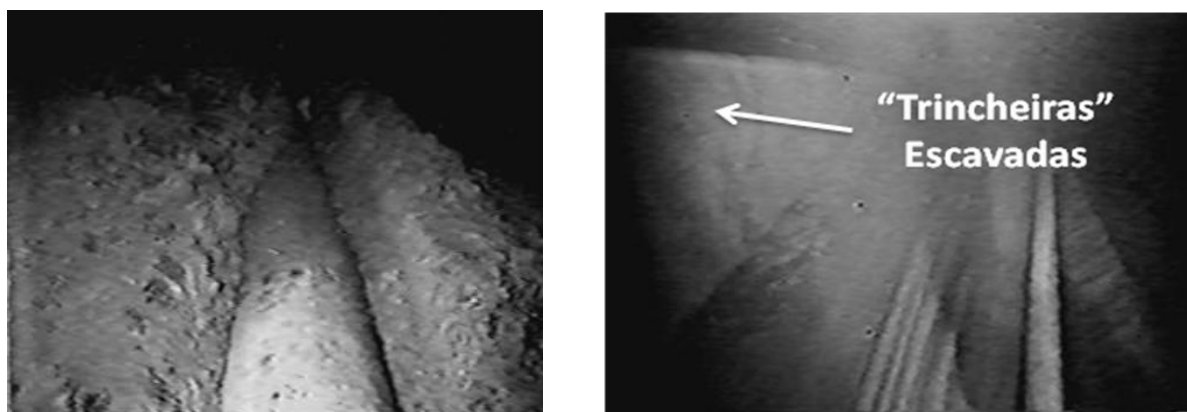


Figura 2.10 – Linhas flexíveis submetidas a desgastes abrasivos severos em contato com o solo marítimo.

A baixa vida útil das tubulações flexíveis ocasionou prejuízos da ordem de cifras para a PETROBRAS, pois acarreta na parada programada ou não da produção para substituição da região danificada (Figura 2.11) que podem ainda ser acompanhado de desastres ambientais. Outros fatores que aumentam os custos de manutenção da linha flexível são as realizações de operações “Off Shore”, juntamente com a locação de navios lançadores da linha dentre outros.



Figura 2.11 – Desgaste na linha flexível: a) Perda total do revestimento externo seguido de falha da tubulação por corrosão b) Perda total do revestimento externo.

A PETROBRAS com o intuito de proteger a camada externa das linhas flexíveis na região de TDP, revestiu a tubulação com calhas bi partidas de poliuretanos, fixando-as com uma cinta metálica de Inconel 625, como mostra na Figura 2.12.

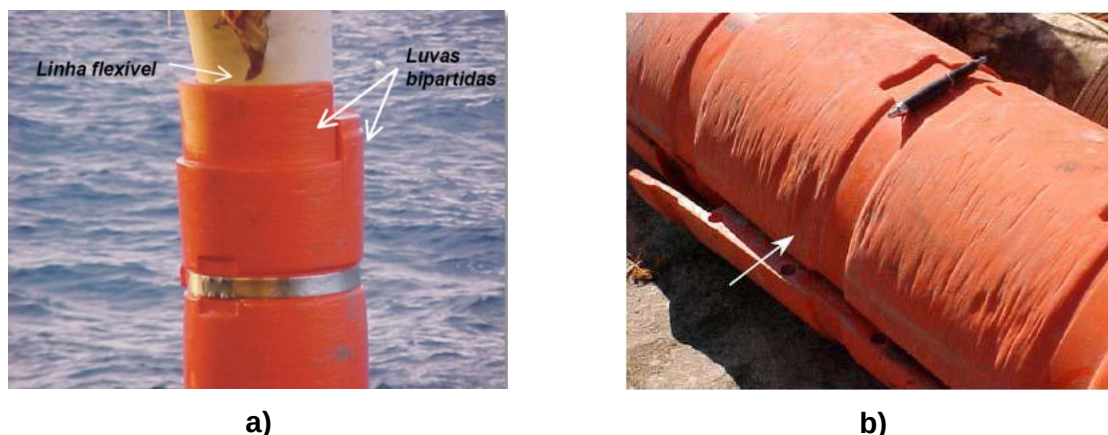


Figura 2.12 – a) Proteção externa das linhas flexíveis feita através de luvas bipartidas confeccionadas com material polimérico (RAMOS NETO, 2003) b) Calha de PU após 44 meses de uso na plataforma P-19, sofrendo um maior desgaste na região apontada pela seta (FRANCO, 2002).

Neste contexto surgiram trabalhos para investigar e melhorar a vida útil das calhas de proteção da tubulação flexível, um deles é o de RAMOS NETO que em 2003 procurou avaliar o desgaste abrasivo em equipamentos similar ao da norma DIN 53516, variando o carregamento aplicado assim como também a temperatura da água de submersão de teste.

No trabalho foram testados nove materiais: uma poliamida (PA-01), três borrachas (BO-06, BO-03 e BO-04), dois polietilenos (PE-01 e PE-02) e três poliuretanos dentre os quais 05 (cinco) do grupo dos poliésteres (PU-05, PU-03 e PU-01). Os resultados mostram que a resistência ao desgaste abrasivo dos poliuretanos é muito superior quando comparado com as poliamidas, borrachas e poliésteres. Mostram também a seguinte classificação decrescente de desempenho ao desgaste abrasivo (RAMOS NETO, 2003): PU-01>PU-03>BO-03>BO-04>PA-01>BO-06>PE-01>PE-02>>PE-05.

Posteriormente em 2005 MORAES em seu trabalho, construiu o equipamento SIMIC (Simulador de Interações Marítimas e Mecânicas em Calhas) com a finalidade de testar uma das dimensões reais de calhas utilizadas na proteção das linhas flexíveis na região de TDP. Esse equipamento é composto de vários penetradores que riscam a superfície do material tendo como consequência a retirada de material, esta metodologia de teste é baseada na esclerometria.

Os resultados obtidos no SIMIC mostram a seguinte classificação ao desgaste abrasivo, com relação à Dureza Shore A dos poliuretanos testados por MORAES: Poliuretano 87 Shore A > 75 Shore A > 90 Shore A > 85 Shore A > 95 Shore A.

Um trabalho posteriormente realizado no SIMMC avaliou nove diferentes formulações de poliuretano, e nestas foi adicionado lubrificante a base de bissulfeto de molibdênio (MoS_2). No total, foram ensaiados dezoito tipos de materiais: nove com lubrificantes e nove sem, mantendo as nove formulações químicas básicas. Os testes de caracterização estrutural permitiram concluir que as adições de bissulfeto de molibdênio nos PU's não alteraram de forma significativa as propriedades físicoquímicas dos materiais. As durezas dos materiais testados variam de 82 a 88 Shore A, de acordo com SANTOS (2007).

Os resultados do ensaio de desgaste abrasivo realizado no SIMMC permitiram concluir que os materiais podem ser alocados em grupos de três níveis de proteção: alto desempenho; médio desempenho e baixo desempenho. Os resultados antes da câmara hiperbárica mostraram o seguinte desempenho das formulações dos PU's:

- Alto desempenho: Formulações 05, 07, 08, 14, 16 e 17;
- Médio desempenho: Formulações 01, 02, 06, 11, 12, 13, 15 e 18;
- Baixo desempenho: Formulações 03, 04, 09 e 10.

Depois do ensaio de hidrólise em uma câmara hiperbárica, concluiu-se que dois materiais tiveram um desempenho superior aos demais, entre esses, as formulações 08 e 14, ambas com bissulfeto de molibdênio. Já os materiais 05 e 17, que tiveram um alto desempenho 06 e 18, e depois um médio desempenho, passaram a ter um baixo desempenho. A adição de lubrificante comportou-se de maneira aleatória em relação à taxa de desgaste abrasiva, não podendo se concluir claramente se contribui, ou não, para a redução do desgaste abrasivo (SANTOS, 2007).

2.2.2 – Efeito das Propriedades Mecânicas e Estruturais na Resistência a à Abrasão de PU's

Os poliuretanos estão sendo empregados na proteção contra o desgaste abrasivo em diversas situações devido a sua boa resistência frente a este tipo de desgaste. Porém, existem poucos trabalhos que correlacionam as propriedades mecânicas e estruturais dos elastômeros de poliuretanos com o desgaste abrasivo.

FRANCO *et al.* em 2005, observaram que com o aumento da dureza dos polímeros apesar de não contribuir para mudanças visíveis nos mecanismos de desgaste, acarretou em

perdas de resistência ao desgaste abrasivo, como mostra a Figura 2.13. Provavelmente estas perdas ocorreram por causa da influência nas propriedades de alongamento do material. Sabendo que o aumento da resiliência e do alongamento máximo na ruptura colaboraram para um aumento na resistência ao desgaste abrasivo. A propriedade de resistência ao rasgo do material se tornou uma propriedade secundária, devido à predominância de microcorte como mecanismo de desgaste principal. Isto se dá porque está mais relacionado com a capacidade de deformação elástica e de devolução de energia (resiliência) do material para o tribo-sistema.

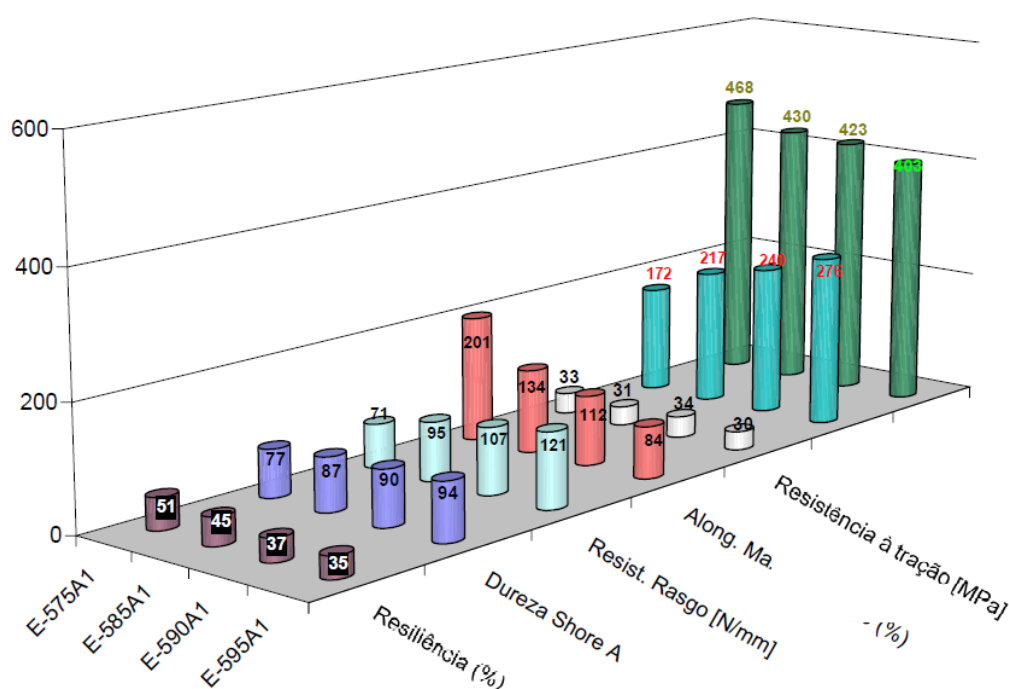


Figura 2.13 – Resultado das propriedades mecânicas e de desgaste abrasivo DIN 53.516 (FRANCO *et al.*, 2005).

Em 1998 BECK *et al.* testaram uma série de elastômeros de poliuretano usando duas metodologias de teste diferentes. Os materiais testados tinham duas classes de durezas 83/90 Shore A, obtida através de dois agentes de cura diferentes. Em testes erosivos de alta velocidade os materiais de maior dureza tiveram um maior desgaste. Num outro teste realizado com roda de borracha através de areia seca, os materiais de menor dureza alcançaram um desgaste maior. Esta mudança no posicionamento foi associada com a troca dos mecanismos de desgaste de corte e sulcamento no teste de erosão para mecanismo de fadiga.

TROFIMOVICH *et al.* em (1987), avaliaram termoplásticos de poliuretanos com base de metil diisocianato (MDI) e butanodiol (BD) e de várias combinações de poliésteres ao

desgaste abrasivo. Encontrando uma combinação ótima de BD entre 40-60% que produziu um segmento duro de excelentes propriedades resistentes ao desgaste. Os piores resultados de desgaste encontram-se fora desta região ótima encontrada anteriormente. Foi proposto que dentro da faixa ótima de BD houvesse a formação de uma rede rígida ao contrario de blocos individuais que foram encontrados nos poliuretanos com baixa concentração de BD. O peso molecular e a natureza do poliéster são parâmetros que também influenciam na taxa de desgaste abrasiva (TROFIMOVICH *et al.*, 1987).

Uma correlação entre a taxa de desgaste e as propriedades mecânicas foi estabelecida por YOUSIF *et al.* (2010), que estudaram o desgaste abrasivo em fibras de vidros reforçadas com poliésteres. Não fica clara a influência da tensão de ruptura na taxa de desgaste, enquanto a dureza e o alongamento na ruptura mostram-se mais participantes neste processo. Por outro lado, verifica-se que a taxa de desgaste abrasiva e as propriedades mecânicas possuem relação próxima quando resistência de compressão é considerada.

KURACHENKOV *et al.* (1990) avaliaram que com o aumento da dureza de uma série de poliuretanos, houve também uma mudança na taxa de desgaste devido a alteração nos mecanismo de desgaste. Com o aumento da dureza houve também uma maior participação do micro-corte, levando ao aumento do desgaste.

Argumentos e contradições têm sido relatados na tentativa de correlacionar as propriedades mecânicas com a taxa de desgaste abrasiva, em materiais poliméricos e compósitos. Por exemplo, nos trabalhos apresentados por SHIPWAY *et al.* (2003) e YAMAGUCHI (1990) mostrou-se uma relação ruim entre as propriedades mecânicas de dureza, tensão na ruptura e alongamento máximo com a taxa de desgaste de vinte materiais poliméricos testados. Porém, quando estudadas separadamente cada uma das propriedades, verificou-se que a dureza desempenhou um papel principal no controle do desgaste abrasivo (SHIPWAY *et al.*, 2003).

No entanto, outros pesquisadores (BUDINSKI, 1997; LARSEN-BASSE, 1988; RAJESH *et al.*, 2002) encontraram outra forma de correlacionar a taxa de desgaste com as propriedades mecânicas. Através de combinação no produto com mais de uma propriedade mecânica, como: tensão de ruptura e alongamento na ruptura; tensão de ruptura com dureza juntamente com o alongamento na ruptura e, por último, a dureza juntamente com o alongamento na ruptura, foram sugeridas para obter uma melhor correlação (HARSHA e TEWARI, 2003; HARSHA *et al.*, 2003).

Ao combinar mais de uma propriedade mecânica, foi visto que diminuindo tensão de ruptura e alongamento na ruptura e aumentando dureza do material, a taxa de desgaste de todos os materiais testados foi aumentada. Estes resultados correlacionaram se bem com alguns trabalhos (SHIPWAY *et al.*, 2003; RAJESH *et al.*, 2002; YAMAGUCHI, 1990;

CZICHOS, 1983; FRIEDRICH *et al.*, 1985; GILTROW, 1970). Porém, controvertem-se com outros trabalhos, como dos autores (BUDINSKI, 1997; LARSEN-BASSE, 1988; RAJESH *et al.*, 2002).

2.2.3 – Avaliação da Abrasão em PU's - Esclerometria

Durante a seleção de materiais resistentes ao desgaste abrasivo, para um determinado tribo-sistema, são requeridos testes que simulem de forma razoável e aceitável, as condições reais de aplicação e serviço nos quais são empregados. Este fato levou ao desenvolvimento de inúmeros equipamentos e procedimento de teste em escala laboratorial (FRANCO, 1989).

Neste contexto a técnica de esclerometria foi desenvolvida, baseada no fato de o desgaste abrasivo ser assimilado como um processo de riscamento múltiplo. Esta metodologia baseia-se na ação de uma partícula abrasiva isolada, sendo que, as partículas abrasivas assemelham-se a elementos riscantes e duros de geometria simples e conhecida, como mostrado na Figura 2.14. Levando ao conhecimento de parâmetros capazes de caracterizar a resistência à abrasão dos materiais (DE MELLO, 1983).

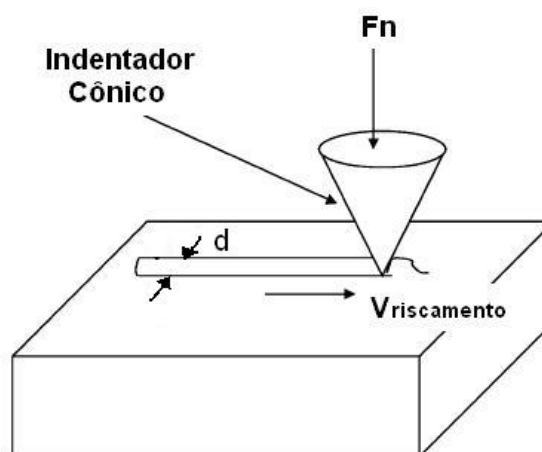


Figura 2.14 – Processo de riscamento utilizando um penetrador Rockwell C (FERREIRA, 2010).

Utilizam-se os ensaios de esclerometria retilínea para a classificação e seleção de materiais resistentes ao desgaste em serviço (WILLIAMS, 1996). Esta técnica permite

compreender melhor alguns fatores que influenciam no processo de desgaste abrasivo, também, em outros, como (ZUM GAHR, 1981):

- Caracterizar os esforços atuantes sobre as diferentes fases constituintes do material;
- Determinar a dureza ao risco do material, a energia específica e o coeficiente de atrito aparente;
- Identificar a morfologia da deformação nas proximidades do penetrador, bem como do efeito da sua geometria;
- Diferenciar abrasão dútil de abrasão frágil e discriminar a contribuição de cada uma ao processo de desgaste abrasivo.

Muitos estudos foram realizados adotando a técnica de esclerometria em diversos tipos de materiais para o estudo dos principais parâmetros de desgaste. São eles: velocidade de riscamento; carga normal e ângulo de ataque do penetrador (WONG *et al.*, 2004; ADAMS *et al.*, 2001; BRISCOE *et al.*, 1996).

No estudo realizado por XIE *et al.* (2000), utilizou-se a técnica de esclerometria para medir deformações plásticas críticas em micro-faturas de metais, representando a resistência de um material ao sulcamento. Assim a esclerometria tem sido usada para modelar a resistência dos metais ao desgaste. Sulcamentos e mapas de deformações foram construídos por BRISCOE *et al.* (1996) para vários polímeros.

Em uma pesquisa na literatura verificou-se que a dureza ao risco nos metais relaciona-se com a dureza, tendo, como consequência relação com as propriedades de desgaste dos metais conforme o modelo de desgaste sugerido por Archard, sendo a taxa de desgaste dos metais inversamente proporcional a dureza. No entanto, quando se relaciona a dureza ao risco com a dureza, em materiais poliméricos não encontra-se nenhuma correlação (BUDINSKI, 1997).

Isto mostra que estes dois tipos de durezas não são susceptíveis de serem utilizados na modelagem de desempenho de materiais poliméricos ao desgaste; justificando a maioria dos modelos de desgaste sugeridos na literatura para materiais poliméricos, não incorporam estas duas propriedades como variáveis (BRISCOE *et al.*, 2005).

Para entender os mecanismos de geração de fragmentos de desgaste em polietileno, WONG *et al.* (2004) interceptaram riscos usando o ensaio de esclerometria. Observaram que a intercessão dos riscos fez com que a taxa de desgaste aumentasse significativamente, quando comparado com riscos sem intercessão. Eles descobriram que nos cantos de cruzamentos ocorreu uma severa deformação plástica, juntamente com um processo de interação entre os sulcos. Concluindo que os resíduos de desgaste são formados nestes cantos de cruzamento devido a saliências e a fadiga provocada pelo carregamento cíclico.

Em testes realizados por SUJEET *et al.*, em 2006, foi medida a área projetada de desgaste após vinte passes utilizando a técnica de esclerometria linear e cruzada. Foi obtida uma relação linear com a taxa de desgaste em materiais poliméricos, provando que a esclerometria pode ser usada para medir o desgaste abrasivo em polímeros.

2.3 – Desgaste Erosivo de PU's

A erosão é um tipo de desgaste provocado pelo impacto repetitivo de partículas sólidas ou líquidas ou implosão de bolhas formadas em um fluido contra uma superfície de um corpo sólido (BHUSHAN, 1999). É um fenômeno de desgaste que afeta muitos equipamentos e componentes como: turbina a gás, compressores, pás da hélice de helicóptero, transporte de materiais particulados, veículos de alta velocidade como naves espaciais, dentre outros (CIZMAS *et al.*, 2007).

ZUM GAHR (1987) descreveu seis tipos de desgaste erosivo: térmico; a cavitação; corrosão-erosão; o provocado por líquido; ocasionado por partículas sólidas em meios gasosos e outro em meio líquido.

A erosão provocada por partículas sólidas ou duras é resultado de impactos e/ou deslizamento repetitivos de partículas sólidas arrastadas por um fluido contra uma superfície. A grande responsável neste caso pela degradação do material é a energia cinética que se transforma em energia de impacto gerando elevadas tensões de contato, ocasionando a remoção do material.

As principais variáveis que influenciáveis na energia com que o fluido abrasivo chega sobre a superfície do corpo são: a velocidade de incidência do fluido abrasivo; o ângulo de incidência, características das partículas abrasivas; meio de transporte (fluido) e a concentração de partículas abrasivas no fluido. Na prática, o ângulo de incidência varia de ângulos normais (90°) até rasantes (0°) formados com a superfície dos materiais, Figura 2.15.

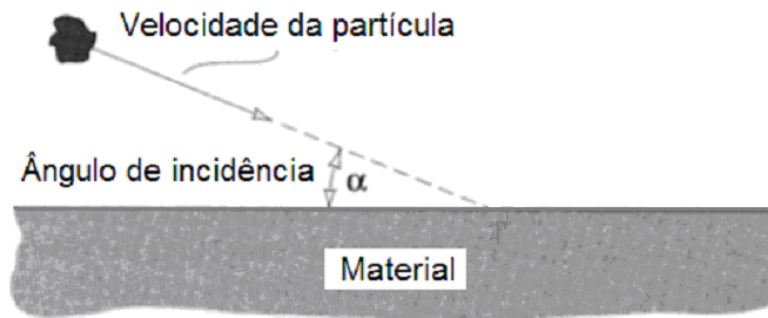


Figura 2.15 – Representação esquemática da ação erosiva de uma partícula sólida contra a superfície de uma peça ou componente (SILVA, 2008).

As variáveis envolvidas no desgaste erosivo influenciam nos mecanismos de desgaste do material, tendo consequências diretas na taxa de desgaste (SILVA, 2008). Cada tipo de desgaste erosivo possui seus mecanismos específicos de degradação que dependem da configuração do tribo-sistema.

Basicamente os mecanismos de desgaste na erosão por partículas sólidas são: o corte; sulcamento; deformação plástica e a fratura frágil. Na Figura 2.16 são representados de forma esquemática os mecanismos básicos de erosão por partículas sólidas.

Os mecanismos de corte e sulcamento são semelhantes aos encontrados no desgaste abrasivo (HUTCHINGS, 1992), desta forma o microsulcamento é definido como o deslocamento do material para o lado ou a frente da partícula abrasiva em deslocamento. Já quando a predominância de deformação plástica e da fratura frágil, as maiores taxas são encontradas com a incidência das partículas abrasivas em ângulos normais, caracterizando um comportamento frágil.

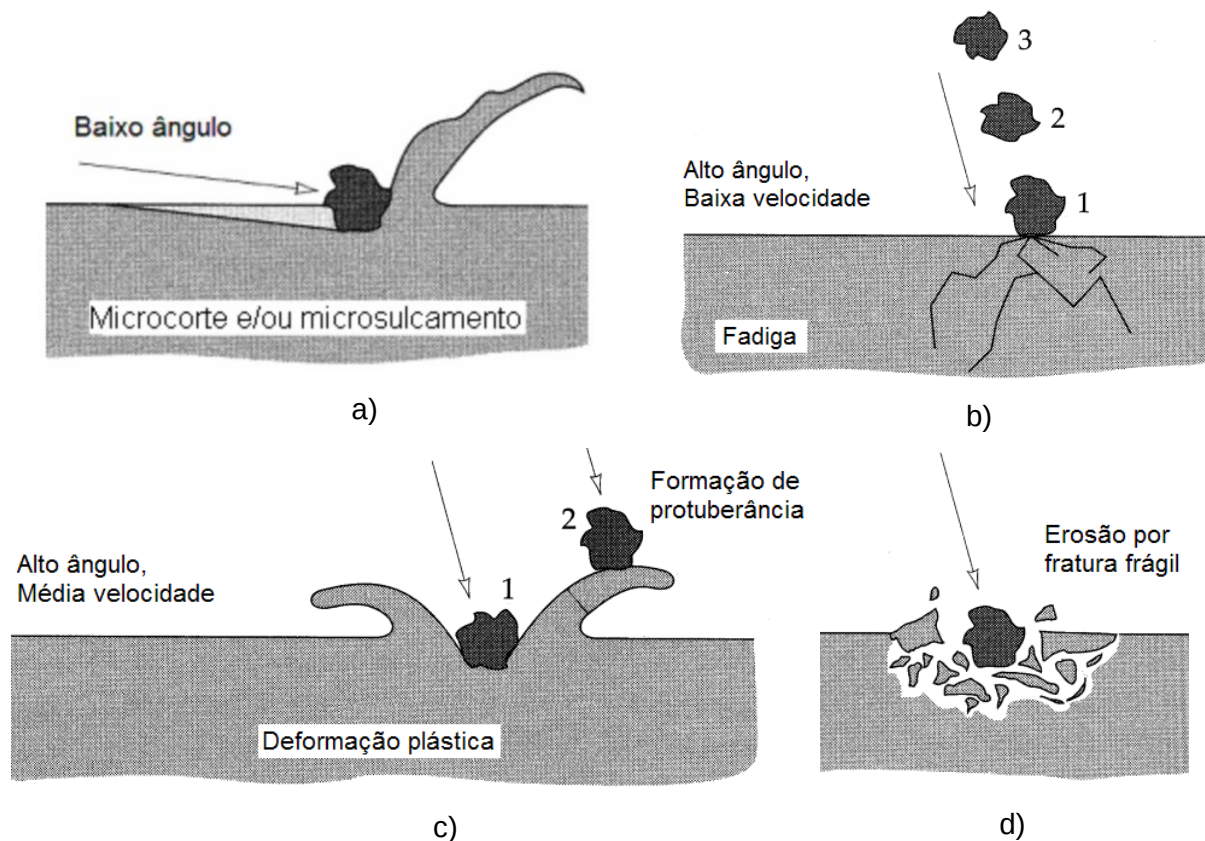


Figura 2.16 – Representação esquemática dos mecanismos de erosão por partículas sólidas: (a) microcorte e/ou microsulcamento - baixos ângulos de incidência, (b) fadiga – altos ângulos e baixa velocidade, (c) deformação plástica – alto ângulo e média velocidade e (d) Fratura frágil (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2001).

Quatro tipos de materiais têm sido estudados e utilizados para fazer frente a este tipo de desgaste: metais, polímeros, cerâmicos e compostos. Vários estudos têm indicado que os polímeros e compósito possuem uma melhor resistência ao desgaste que os metais e cerâmicas (AGARWAL *et al.*, 1983; NUTTALL, 1985; EPHITHITE, 1985). Além disso, os materiais poliméricos e os compósitos são mais leves e de fácil instalação e substituição, quando comparados com os metais, porém, os polímeros possuem um complexo mecanismo de falhas e dano (BARKOULA *et al.*, 2002).

ARNOLD (1997) mostrou que as partículas erosivas podem “impregnar” sobre a superfície erodida de um elastomérico durante o ensaio de erosão, ou até mesmo, ficarem presas após o termino de um percurso de corte sobre a superfície do material. Por outro lado, observou se que as partículas erosivas podem rolar ou deslizar sobre a superfície, ao invés de simplesmente serem reboteadas.

Em um estudo realizado por HUTCHINGS *et al.* (1987), não foram encontradas correlações entre a resistência ao desgaste erosivo de polímeros naturais com: a temperatura

de transição vítrea, com as propriedades mecânicas e nem com a resistência ao desgaste abrasivo por deslizamento. Entretanto, observaram que a resistência ao desgaste erosivo dos polímeros naturais possuía uma boa correlação com a resiliência, sugerindo uma fórmula empírica para descrever a relação.

Em testes erosivos de uma série de elastômeros de poliuretanos com velocidade de incidência das partículas abrasivas de 50 m/s, HUTCHINGS e LI (1990) observaram que os mecanismos de desgaste gerados foram os mesmo encontrados em trabalhos anteriores detalhados por ARNOLD e HUTCHINGS (1989) em elastômeros. Aparentemente não existem diferenças entre os mecanismos de desgaste dos poliuretanos testados, apesar de possuírem uma ampla e diferente faixa de propriedades.

HUTCHINGS e LI (1990) observaram que oito tipos de poliuretanos com resiliências muito próximas, possuíam uma mesma tendência de que com o aumento da dureza, módulo de tração e do limite de resistência, a tração fez com que a taxa de erosão também fosse aumentada. Esta tendência é oposta à encontrada em modelos para as taxas de desgaste abrasivas em elastômeros. A alta resistência à erosão foi encontrada em materiais mais macios, os quais possuem também as menores resistências à tração.

Ainda não ficaram claras as diferentes respostas entre os desgastes erosivo e abrasivo, podendo ser, em parte, devido a significativas diferenças de tensão envolvidas nos processos (sendo proporcional à velocidade de impacto ou de deslizamento no desgaste erosivo), mas também, aos níveis de deformações introduzidas pelas partículas abrasivas em cada situação (HUTCHINGS e LI, 1990).

Capítulo III

3 - Procedimentos Experimentais

Nesta secção são apresentadas as metodologias de testes e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, bem como a constituição e preparação dos corpos de provas.

3.1 – Produção das Amostras

No trabalho anterior realizado por SANTOS, em 2007, verificou-se que a adição de lubrificantes como bissulfeto de Molibdênio nos poliuretano não deixou uma clara contribuição para a resistência ao desgaste abrasivo. Desta forma, neste trabalho, selecionaram-se e reproduziram-se nove das dezoito formulações testadas por este autor, sendo estas sem lubrificante, como descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química das formulações selecionadas e testadas neste trabalho (SANTOS, 2007).

Formulação	Constituintes dos PU's selecionados								
	Isocinato				Poliol			Agente cura	
	TDI	MDI	PPDI	NDI	PTMEG	PPG	PCL	MOCA	BDO
01	X				X			X	
03	X					X		X	
05	X				X	X		X	
07		X			X				X
09		X				X			X
11		X			X	X			X
13			X		X				X
15				X	X				X
17		X					X		X

A fabricação dos corpos de provas dos elastômeros de poliuretanos testados neste trabalho seguiu o mesmo procedimento como descrito por SANTOS em 2007, realizando o processamento em duas etapas (pré-polímero). Porém, utilizou-se um molde com geometria diferente, gerando corpos de provas retangulares com dimensões de (10 mm x 25 mm x 75 mm), ver Figura 3.1.

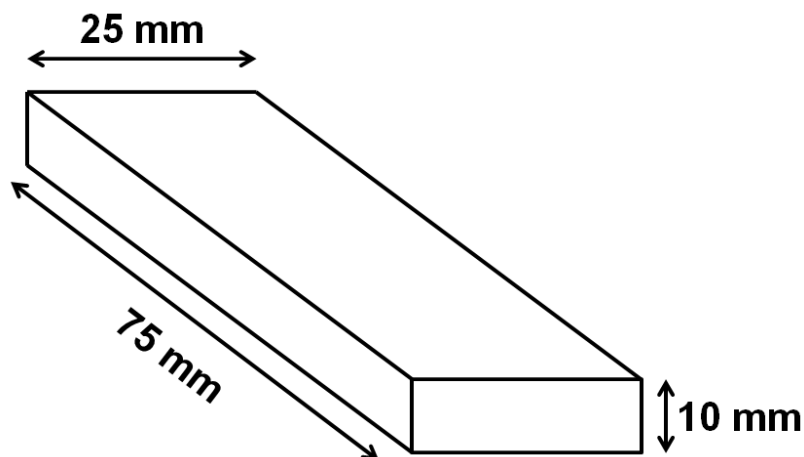


Figura 3.1 – Geometria e dimensões dos corpos de prova adotadas no presente trabalho.

3. 2 – Determinação dos Tempos de Secagem das Amostras de PU's

Durante a realização dos ensaios de desgaste erosivo, as amostras de PU entram em contato com a água de transporte das partículas erosivas. Desta forma, os PUs absorvem água. É de se pressupor que os diferentes PUs apresentem diferentes níveis de absorção de água. Por este motivo, foi desenvolvida uma metodologia experimental para determinar o tempo de secagem das nove formulações em estufa a uma temperatura que não resultasse em alteração nas propriedades dos corpos de prova. A temperatura selecionada foi de 70 ± 1 °C.

Após a numeração e limpeza dos corpos de prova, eles foram imersos em água de torneira por um período de cinco horas. Esse período corresponde à duração dos ensaios de erosão (contato com a água). Na sequência, as amostras foram secadas em estufa e pesadas em uma balança com resolução de 0,0001 [g]. A perda de água foi acompanhada mediante pesagens periódicas. Esse procedimento só foi interrompido após se notar que a massa ou peso havia se estabilizado. O tempo de estufa foi limitado a 43 horas. Após retirar as amostras da estufa, as mesmas eram levadas para um dessecador a 25°C, e, após o resfriamento, as amostras eram pesadas. Essas amostras foram denominadas de amostras úmidas. Ao conjunto de amostras descrito, foi adicionado outro, onde amostras dos nove PUs foram limpas com álcool durante 10 minutos em um ultrassom e secadas. Esse lote foi denominado de amostras secas, pois não passaram por um período de imersão em água como o anterior.

A Figura 3.2 apresenta os equipamentos utilizados na avaliação da evolução da perda de água das amostras.



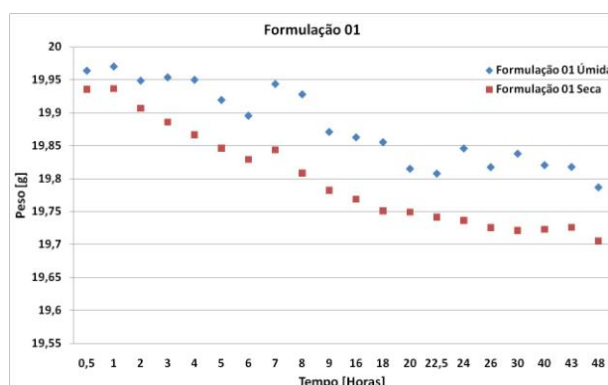
a)



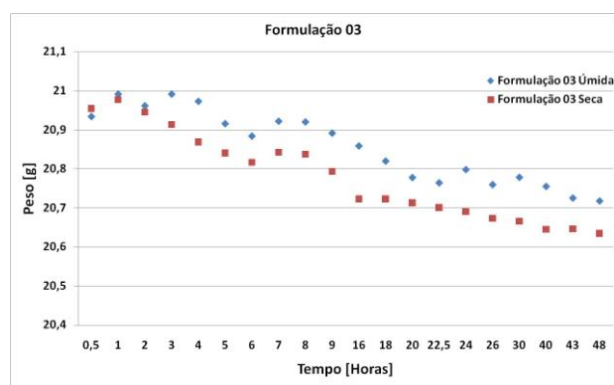
b)

Figura 3.2 - a) Estufa para secagem das amostras de PUs e b) dessecador.

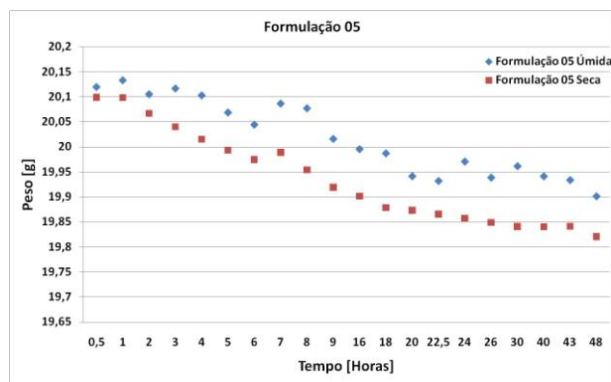
A evolução das perdas de massa em função do tempo de estufa para as amostras de teste é apresentada na Figura 3.3.



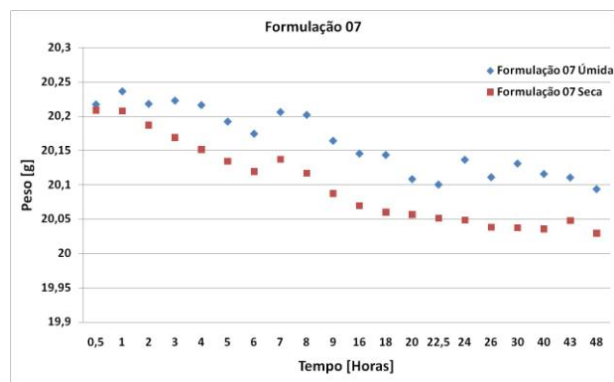
a)



b)

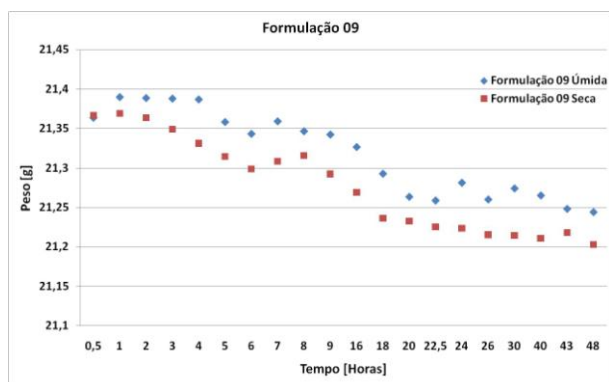


c)

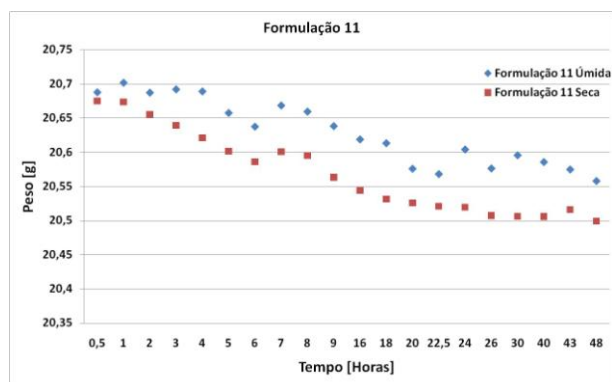


d)

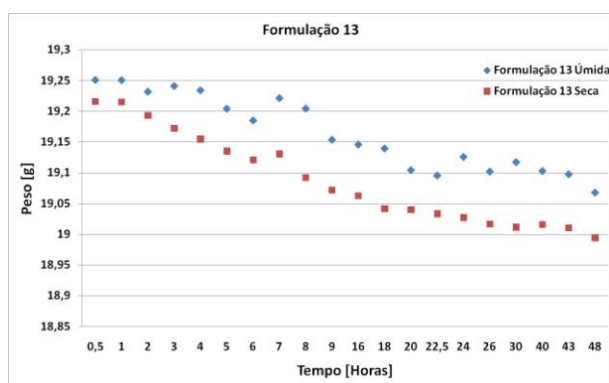
Figura 3.3 – Evolução da massa das amostras de PU em função do tempo de secagem em estufa. Formulação: a) 01; b) 03; c) 05; d) 07; e) 09; f) 11; g) 13; h) 15 e i) 17.



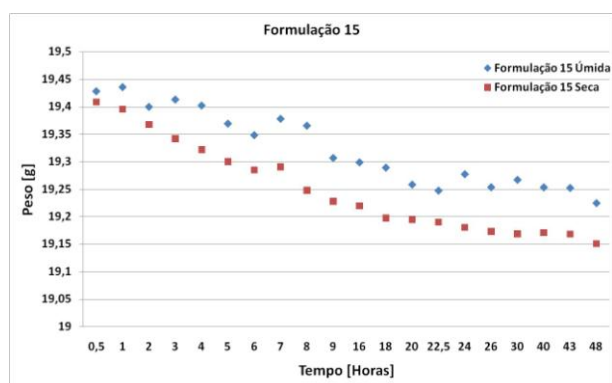
e)



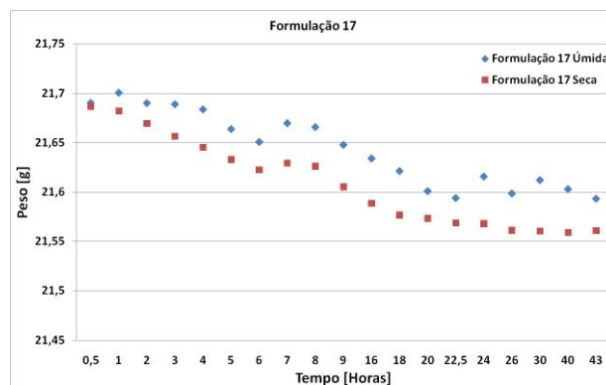
f)



g)



h)



i)

Figura 3.3 – Continuação.

Dos gráficos da Figura 3.3 nota-se que a perda de água é mais acentuada nas primeiras 20 horas de estufa. Depois, as perdas são lentas e relativamente pequenas. Assim, definiu-se que o tempo de secagem seria de 43 horas.

3.3 – Ensaios de Desgaste Erosivo

Os ensaios de desgaste erosivo foram realizados em um equipamento do tipo jato impingimento, composto de: a) um sistema de bombeamento, b) um reservatório de fluido e c) um porta amostra, como mostrado na Figura 3.4.

O reservatório de fluido é composto por dois compartimentos, separados por um filtro que restringe a passagem de partículas abrasivas para a região de sucção da bomba. Nesse reservatório tem-se ainda uma cuba que retém o abrasivo na região de teste.

O sistema de bombeamento é acionado através de um inversor de frequência capaz de variar a velocidade de rotação deste sistema, possibilitando um controle na vazão do fluido que passa pela região do venturi e saída do bico. O controle da concentração de erosivo é realizado através de parâmetros do Venturi, como mostrado no trabalho de SILVA (2008).

O porta-amostra possibilita a variação do ângulo de incidência do jato erosivo em relação à superfície da amostra, como mostrado na Figura 3.4. O venturi gera uma pressão positiva capaz de succionar a massa abrasiva transportada com o fluido de trabalho (água de torneira) pelo sistema de bombeamento, saindo desta forma do bico uma mistura (água mais abrasivo).

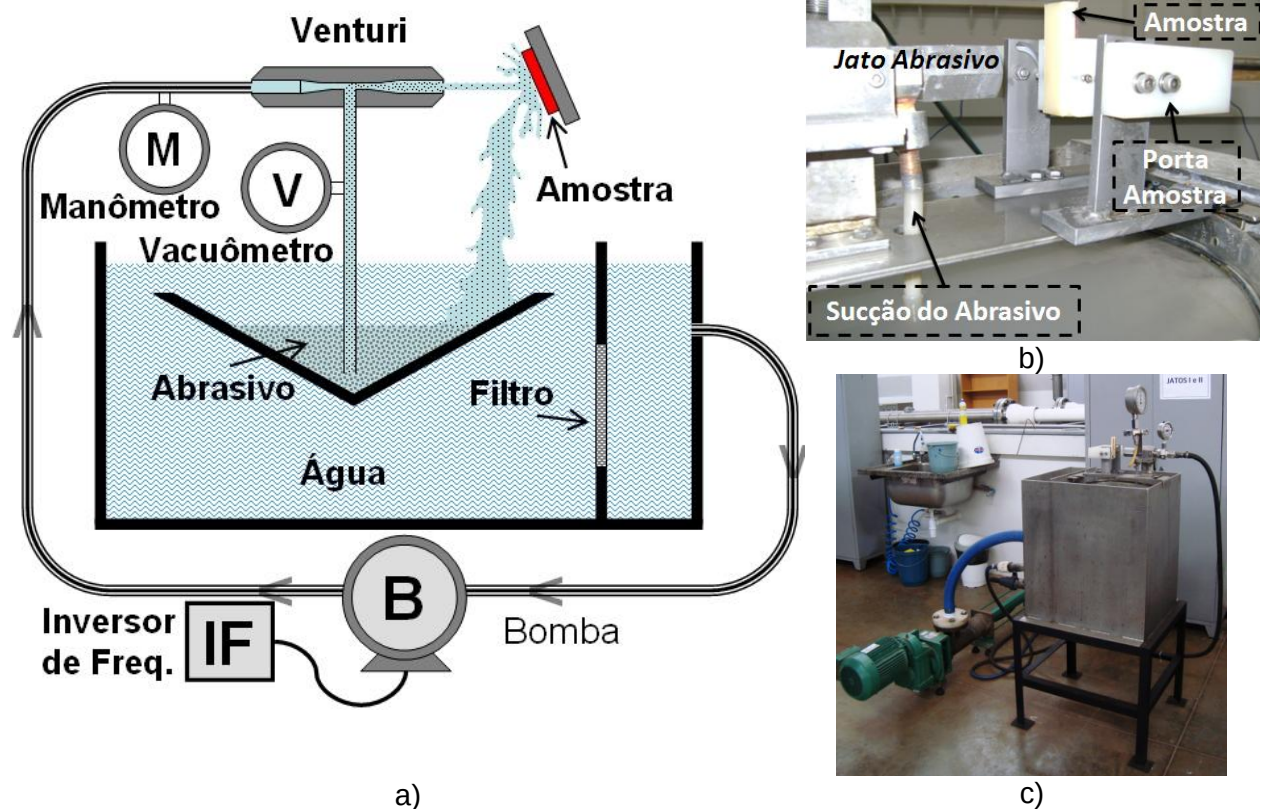


Figura 3.4 - a) Representação esquemática do equipamento de erosão Jato SILVA (2008); b) Região de Teste e c) Vista geral do equipamento.

Foi realizada uma série de pré-testes com as nove formulações e constatou-se que velocidades de impacto abaixo de 10 m/s não ocasionavam taxas de desgaste erosivo mensuráveis numa balança com resolução de 10^{-4} g. Por isso, optou-se por trabalhar com equipamento próximo à sua capacidade máxima, atingindo uma velocidade de impacto de 15 m/s e 9% de concentração abrasiva em massa. O ângulo de incidência das partículas erosivas foi de 90°, ajustado através de um transferidor.

Utilizou-se neste experimento Areia Normal Brasileira do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica) como partículas erosivas, segundo a NBR-7214, com granulometria na faixa de 0,3 a 0,6 mm (50 *mesh*). O fluído utilizado foi a água de torneira sem nenhum aditivo químico. A velocidade com que as partículas erosivas chegam na superfície dos corpos de provas foi determinada através de cálculo, usando a área do bico de saída da mistura (água e partículas erosivas) e seu volume que deixa em um determinado intervalo de tempo (vazão). Para a determinação de cada velocidade foi coletado no mínimo três volumes.

A concentração das partículas abrasivas foi obtida de maneira indireta, através da pesagem da quantidade de areia molhada e sua relação com o volume conhecido da mistura. A relação areia molhada e areia seca foi determinada previamente, era a quantidade de areia seca determinada pela pesagem da areia úmida. Para a granulometria utilizada neste experimento, a relação entre o peso de areia seca e areia úmida foi de $0,79 \pm 0,02$.

Após o ensaio de erosão as amostras foram limpas com álcool no ultrassom e secas em uma estufa por um período de 43 horas, em seguida levadas a balança com resolução de 10^{-4} g para a medida da massa.

Realizou se após o ensaio de desgaste erosivo as imagens de microscopia óptica e depois as amostras foram recobertas com ouro e levadas ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), com o objetivo de identificar as protuberâncias encontradas nos corpos de provas e também possíveis imperfeições dos PU's.

A interferometria a laser também foi uma técnica utilizada para medir o volume de material removido pelo ensaio de desgaste erosivo. Com dados do volume removido durante o ensaio de desgaste erosivo e também com a densidade do material, pôde-se calcular a massa removida obtida pelo produto entre volume e densidade.

3.4 – Ensaio de Dureza

Os ensaios de Dureza foram realizados através do procedimento descrito pela norma ASTM D-2240 que se aplica a doze tipos de durezas de materiais poliméricos mensuradas em

durômetro, dos tipos: A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S e R. Esta norma apresenta o procedimento para determinação da dureza por indentação de substâncias classificadas como elastômeros, termoplásticos, borracha vulcanizada, materiais elastoméricos, materiais celulares, materiais em estado de gel e também alguns plásticos. Este método de teste baseia-se na indentação de um penetrador de geometria conhecida quando forçado contra o material sob condições específicas. A dureza por indentação depende do módulo elástico e viscoelástico do material de teste (SANTOS, 2007).

O durômetro utilizado neste ensaio foi do tipo Shore A, que mede durezas na faixa de 20 a 90 Shore A, de acordo com a norma ASTM D-2240.

3.5 – Ensaio de Desgaste Abrasivo

Para a realização dos testes de desgaste abrasivo, utilizou-se um equipamento SUGA (Figura 3.5), que gera um deslizamento de partículas abrasivas sobre a superfície do corpo de prova, numa configuração denominada de cilindro-sobre-plano.

O equipamento SUGA é composto por: uma fonte de alimentação, um contador de ciclos que interrompe o ensaio ao fim de cada faixa de ciclos programada e um porta-amostra. O porta-amostra foi dotado de um gabarito para o reposicionamento da amostra no mesmo local em que se iniciou o ensaio. Isso se faz necessário nas remoções do corpo de prova para a limpeza e pesagem.

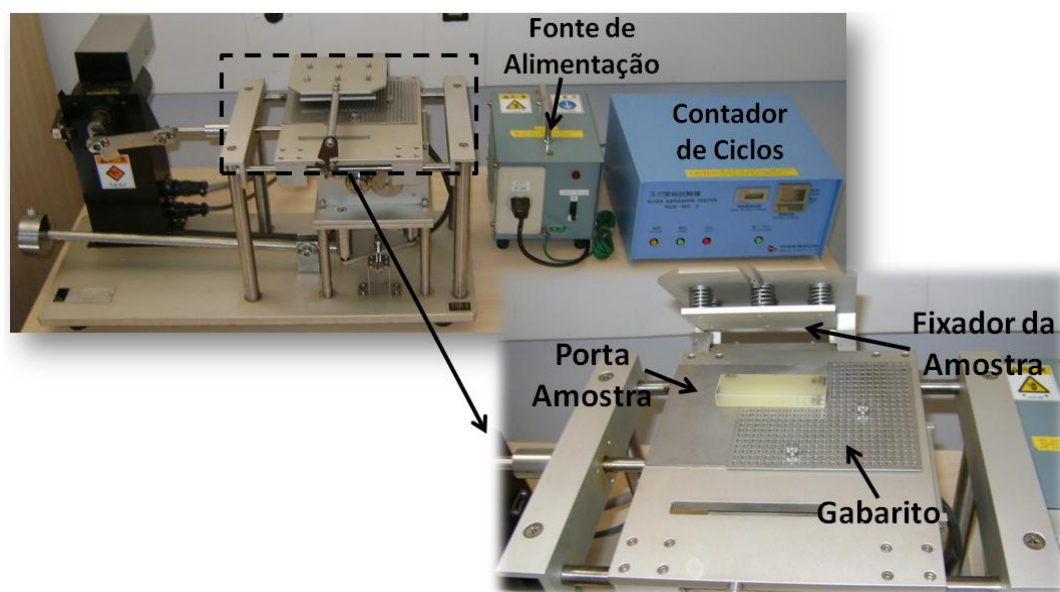


Figura 3.5 - Equipamento Suga alocado no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste, com detalhe da região de teste.

A Figura 3.6 apresenta esquematicamente a configuração de desgaste gerada pelo movimento oscilatório da amostra em relação ao disco abrasivo, que, por sua vez, gira de um grau em relação ao seu próprio eixo a cada ciclo da amostra. O giro é realizado por um motor de passo. A ampliação da carga é realizada através de um contra peso fixado sobre um braço com dimensão de 250 mm, possibilitando diversos níveis de carregamento.

O tempo total para a realização de um ensaio com 400 ciclos é próximo a 413 segundos com uma distância total percorrida pela amostra de 25,60m. Sendo assim, a velocidade média com que a amostra desliza em relação a lixa abrasiva (distância percorrida dividida pelo tempo de ensaio) é de 62 mm/s. O cilindro abrasivo completa uma volta em relação ao seu próprio eixo após 400 ciclos, com uma velocidade angular de 0,0152 rad/s.

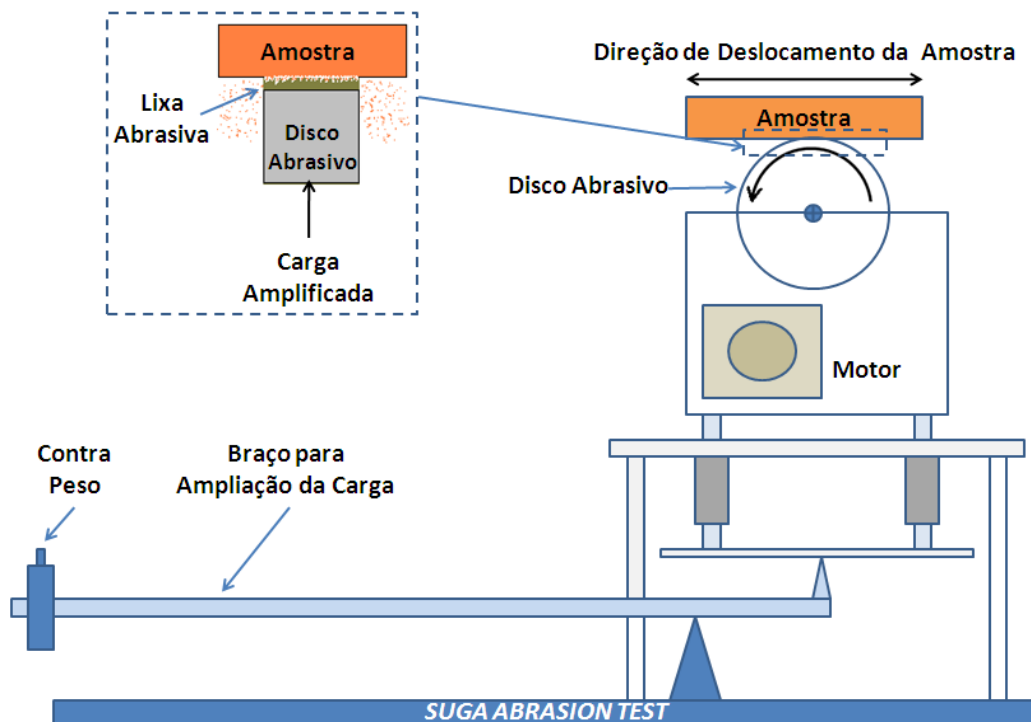


Figura 3.6 – Representação do equipamento SUGA utilizado na realização do teste de desgaste abrasivo.

Para o cálculo do carregamento gerado por um braço de 25 cm na superfície da amostra foi utilizada a tabela de carregamento do equipamento SUGA, seguido de uma regressão linear como mostrado na Figura 3.7.

No início do teste de desgaste abrasivo realizou-se a preparação das amostras cujas etapas foram: numeração, limpeza e pesagem. Houve a substituição da lixa abrasiva a cada 400 ciclos, ou seja, uma volta completa do disco abrasivo. Garantiu-se desta forma uma

renovação completa do abrasivo durante todo o ensaio, possibilitando uma maior severidade do desgaste. Após cada 400 ciclos as amostras foram devidamente limpas e pesadas. O procedimento acima foi realizado até o fim de curso do equipamento, ocasionado pelo mau contato entre a superfície da amostra e a lixa abrasiva.

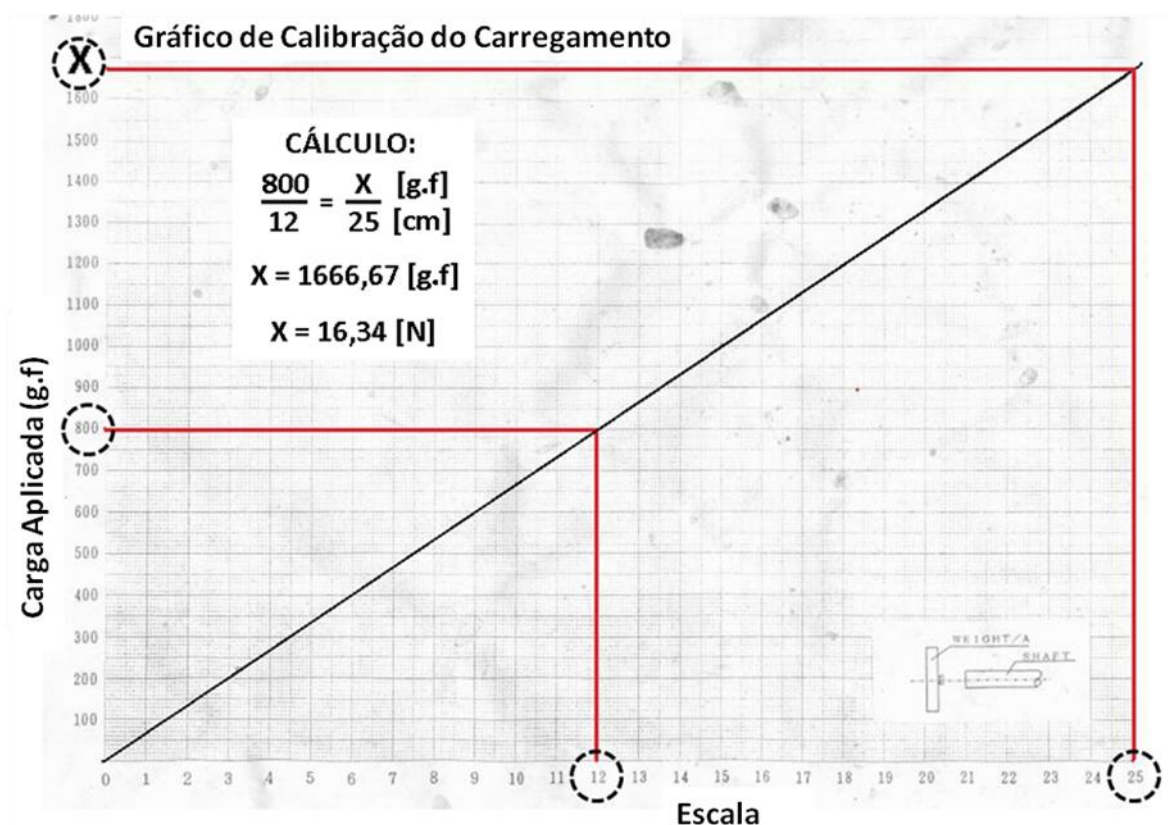


Figura 3.7 – Tabela de carregamento do equipamento SUGA, para um único contrapeso.

A perda de massa foi calculada através da diferença de massa antes e depois do ensaio. A taxa de desgaste abrasivo foi determinada pela perda de massa ocorrida a cada 400 ciclos. Desta forma, o desgaste abrasivo foi monitorado durante todo o ensaio, sendo possível a visualização em cada período da taxa de desgaste com seu respectivo desvio padrão.

Neste trabalho foram utilizadas duas lixas abrasivas de SiO_2 com granulometrias de 80 e 220 mesh. A carga utilizada no ensaio foi de 16,34 N sendo a máxima permitida pelo equipamento, utilizando um braço de 250 cm para ampliação.

Realizou-se no MEV fotografias da superfície das lixas abrasivas utilizadas neste trabalho, nos ensaios de desgaste abrasivo no SUGA, como pode ser visualizado na Figura 3.8 abaixo.

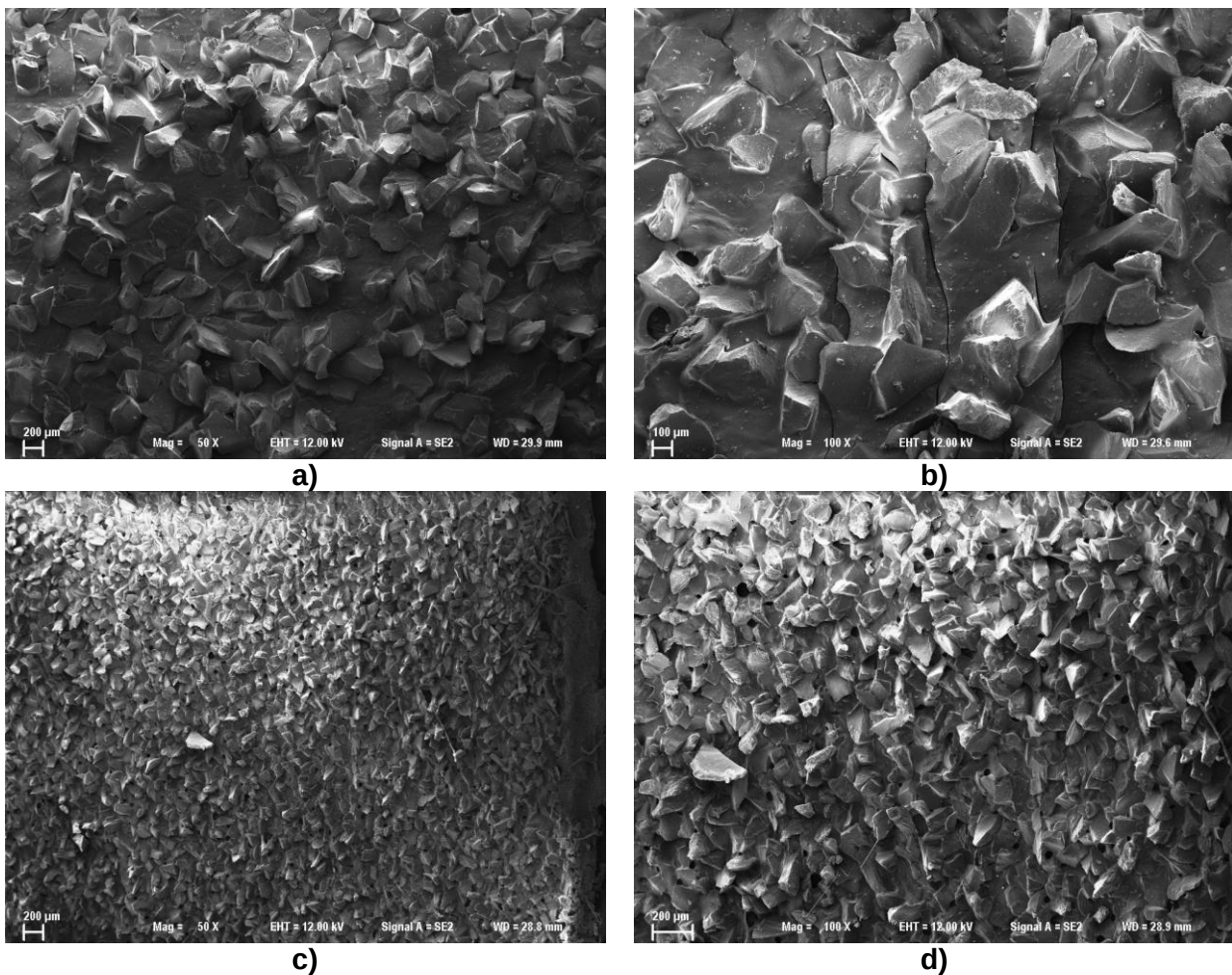


Figura 3.8 – Imagens realizadas no MEV: a) Lixa 80 *mesh* e c) Lixa 220 *mesh* de mesmas ampliações; b) Lixa 80 *mesh* e d) Lixa 220 *mesh* de mesmas ampliações.

Observa-se uma diferença de tamanho dos abrasivos testados através das imagens contidas na Figura 3.8 acima. Nota-se abrasivos de maiores dimensões para a lixa 80 *mesh* através do item “a” quando se compara com o “c” da lixa 220 *mesh* ambos com mesma ampliação.

Primeiramente realizou-se o ensaio de um lote contendo um corpo de prova de cada formulação para a configuração (80 *mesh* e 16,34N), acompanhando o comportamento da taxa de desgaste das amostras. Observou-se que a cratera de desgaste abrasiva teve uma grande evolução durante os primeiros 6.000 ciclos de ensaio para as formulações 13 e 15, ao ponto do contato entre a lixa abrasiva e a superfície da amostra ficar comprometido. Devido a este fato, o ensaio de desgaste abrasivo foi finalizado aos 6.000 ciclos para todas as formulações testadas, e também, para a segunda configuração de teste (220 *mesh* e 16,34N).

Após a realização dos testes de desgaste abrasivos, as amostras foram recobertas com ouro e levadas ao MEV, com o objetivo de identificar os mecanismos de desgaste e também possíveis imperfeições dos PU's.

Capítulo IV

4. Resultados e Discussões

4.1- Caracterização Estrutural e Propriedades Mecânicas das Amostras

Nesta seção são apresentadas algumas das propriedades mecânicas estruturais de formulações de poliuretanos testadas neste trabalho.

Na Tabela 4.1 é apresentado o resultado de dureza utilizando a Norma ASTM D-2240, com umidade de 42% e temperatura de 21°C, no instante das medições, para as formulações.

Tabela 4.1 – Dureza Shore A das formulações de PU's testados.

Formulação	Média	Desvio Padrão
01	83,3	0,5
03	82,5	2,9
05	85,5	0,6
07	83,5	2,4
09	87,3	0,5
11	85,0	0,0
13	90,3	0,5
15	87,8	0,5
17	83,5	1,7

Os corpos de prova possuem a mesma formulação química do trabalho realizado por SANTOS (2007). Desta forma, espera-se não encontrar variações da dureza entre os dois trabalhos. Na tabela 4.2 são representados os resultados de dureza do trabalho de SANTOS, 2007.

Tabela 4.2 – Dureza Shore A dos PU's SANTOS, 2007.

Formulação	Dureza	Formulação	Dureza	Formulação	Dureza
01	85	07	84	13	85
03	87	09	82	15	86
05	85	11	87	17	82

Na Tabela 4.2 estão representados os valores de durezas encontradas nos corpos de provas do trabalho SANTOS em 2007, no qual o autor obteve um desvio padrão igual a zero. Em seguida os valores de dureza dos dois trabalhos são colocados juntos no gráfico da Figura 4.1.

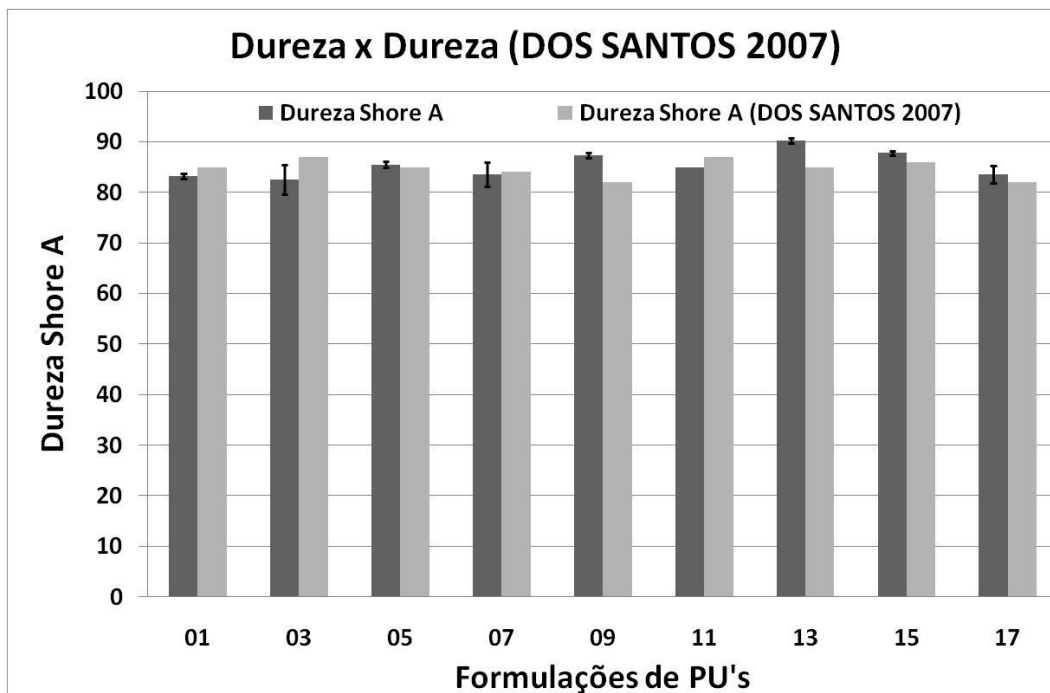


Figura 4.1 – Gráfico comparativo entre a Dureza Shore A das formulações de PU's testadas neste trabalho comparadas com as Durezas Shore A do trabalho SANTOS , 2007.

No gráfico da Figura 4.1 observa-se que os valores de dureza Shore A são semelhantes as do trabalho de SANTOS (2007) para as Formulações: 01; 03; 05; 09; 11; 13 e 15. Já para as Formulações 07 e 17 as durezas foram iguais.

No entanto, a norma ASTM D-2000 estabelece uma diferença de ± 5 Shore A, como aceitável na dureza do material. Desta forma, as durezas das formulações deste trabalho são similares às do trabalho de SANTOS, 2007.

Por este motivo foram retirados resultados de outros ensaios mecânicos realizado por (SANTOS, 2007) e considerados neste trabalho como: de tração (Tabela 4.3), de resistência ao rasgo (Tabela 4.4) e de resiliência (Tabela 4.5), para as respectivas formulações.

Observa-se que com o aumento do grau de cristalinidade de um polímero, existe também um reflexo no módulo elástico, na resistência ao escoamento e na dureza que também são aumentados (CANEVAROLO, 2006). Nota-se, através da Formulação 11, os maiores módulos de tração (Tabela 4.3) e, também, uma das maiores durezas encontradas

no material (Tabela 4.2), podendo ser considerado um dos materiais com maior cristalinidade deste trabalho.

Tabela 4.3 – Resumo das propriedades obtidas nos ensaios de tração, segundo a norma ASTM D-412 (SANTOS, 2007).

Formulações	Módulo a 100% (MPa)		Módulo a 300% (MPa)		Tensão de Ruptura (MPa)		Alongamento (%)	
	Média	Desv, Pad	Média	Desv, Pad	Média	Desv, Pad	Média	Desv, Pad
01	4,48	0,03	7,50	0,06	42,23	2,24	696	6
03	5,48	0,07	7,91	0,12	16,75	0,82	535	4
05	4,98	0,06	8,12	0,07	24,91	2,50	570	6
07	5,27	0,06	11,36	0,17	32,68	3,69	499	13
09	4,33	0,05	14,51	0,60	30,61	3,97	396	12
11	6,92	0,16	15,15	0,37	37,53	1,32	468	4
13	4,02	0,09	6,19	0,27	17,89	1,66	1000	11
15	4,59	0,04	7,52	0,28	16,83	1,70	643	25
17	3,80	0,11	8,13	0,15	29,76	0,79	559	14

O módulo a 300% é um bom parâmetro para comparação da tensão sofrida pelos segmentos rígidos e flexíveis do PU's, pois, nesse módulo, o corpo de prova deformou quatro vezes em relação ao tamanho original e está próximo da ruptura, dependendo da formulação do PU. Na ruptura têm-se diferentes deformações e, dessa forma, o módulo a 300% representa melhor a resistência dos segmentos rígidos e flexíveis num mesmo alongamento. Com exceção da Formulação 17, os poliuretanos a base de MDI tiveram os melhores módulos a 300% (Formulações 07, 09 e 11) (SANTOS, 2007).

Na tabela 4.3 observa-se que o alongamento na ruptura comportou-se inversamente proporcional ao módulo a 300%, ou seja, as formulações com maior módulo a 300% foram as que tiveram menor alongamento na ruptura (SANTOS, 2007).

A resistência ao rasgo é uma propriedade que está diretamente relacionada com os segmentos rígidos do PU e, consequentemente, com a dureza do material. Dessa forma, o material que apresentou maior resistência ao rasgo foi um dos de maiores durezas e o material que apresentou menor resistência ao rasgo foi um dos menor dureza, como pode ser visualizado na Tabela 4.4 e na Tabela 4.2.

Tabela 4.4 – Resultado de resistência ao rasgo dos PU's (SANTOS, 2007).

Formulação	Resistência ao Rasgo	Formulação	Resistência ao Rasgo	Formulação	Resistência ao Rasgo
	(kN/m)		(kN/m)		(kN/m)
01	80,33±1,00	07	83,57±1,31	13	80,59±1,29
03	68,01±0,42	09	53,34±1,17	15	76,07±1,81
05	74,36±1,26	11	91,69±1,38	17	70,80±0,40

A resiliência é determinada pela quantidade de energia devolvida ao sistema após a deformação, por aplicação de uma tensão. Normalmente é medida em percentual da energia recuperada e fornece informações sobre o comportamento elástico do material (VILLAR, 2004). Na Tabela 4.5 são mostrados os valores de resiliência dos PU's.

Tabela 4.5 – Resultado de resiliência dos PU's (SANTOS, 2007).

Formulação	Resiliência	Formulação	Resiliência	Formulação	Resiliência
	(%)		(%)		(%)
1	56	7	52	13	60
3	30	9	10	15	57
5	50	11	37	17	39

Nota-se na Tabela 4.5 que as Formulações 15 e 13 são de maiores resiliências e também possuem os maiores alongamentos na ruptura (Tabela 4.3), indicando uma correlação direta entre estas duas propriedades, como pode ser visto no apêndice A18. Esta relação também ocorre para a Formulação 09 que possui os menores valores de elasticidade e resiliência. Os resultados de desgaste abrasivo realizado no SMMC por SANTOS em 2007, esta localizado em seguida na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Taxas de desgaste médias obtidas nos ensaios SIMMC; ensaios realizados a 4 °C, com exceção da Formulação de número 9, que foi testada à temperatura ambiente.

Formulação	Desgaste	Desvio Padrão	Desgaste	Desvio Padrão
	(mg/ciclo)		(mm ³ /ciclo)	
1	4,94	2,89	4,64	2,72
3	40,38	0,68	36,09	0,60
5	1,88	0,48	1,74	0,44
7	3,15	0,66	2,87	0,60
9	150,78	54,04	131,69	47,20
11	13,47	2,51	12,02	2,24
13	7,92	1,28	7,62	1,24
15	19,82	2,98	18,80	2,83
17	0,55	0,22	0,47	0,19

Das formulações testadas no trabalho de SANTOS, em 2007, que tiveram um ótimo desempenho ao desgaste abrasivo no SIMMC foram: 05 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA), 07 (MDI-PTMEG-BDO) e 17 (MDI-PCLBDO).

Nota-se que não há uma tendência por uma matéria-prima específica entre os polióis e isocianatos utilizados, pois entre os materiais de melhor desempenho há a presença de todas as matérias primas utilizadas nas formulações. A surpresa nesse grupo é a Formulação 05, que é uma blenda entre os polióis PTMEG e PPG. O bom desempenho da blenda pode ser explicado pelo fato de terem pesos moleculares diferentes, que produziram segmentos flexíveis, atuando de forma diferente (polióis com menor peso molecular têm maior resistência mecânica, polióis com maior peso molecular têm maior resiliência e alongamento), (SANTOS, 2007).

As Formulações 03 (TDI-PPG-MOCA) e 09 (MDI-PPG-BDO) com segmentos flexíveis a base de PPG apresentaram o pior desempenho no SIMMC. As demais Formulações 01 (TDI-PTMEG-MOCA), 11 (MDI-PTMEG-PPG-BDO, 13 (PPDI-PTMEG-BDO) e 17 (MDI-PCL-BDO-MoS₂) apresentaram um desempenho médio no desgaste realizado no SIMMC. Comparando as propriedades mecânicas com ótimo desempenho e médio desempenho, percebe-se que não há diferenças significativas nas propriedades mecânicas. Isso sugere que a resistência ao desgaste produzido no SIMMC é o resultado de um conjunto de fatores, tornando difícil a substituição desse ensaio por outros (SANTOS, 2007).

4.2 – Desgaste Erosivo

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados do teste de erosão realizado no equipamento Jato, localizado no LTAD. O equipamento foi levado a trabalhar na configuração de maior severidade de desgaste erosivo com velocidade de incidência de 15 m/s e concentração abrasiva de 9% em massa com um ângulo de impacto de 90°.

Na Tabela 4.7 são mostrados os resultados das nove formulações testadas durante 5 horas de ensaios questionados primeiramente, uma vez que não tiveram uma perda de massa e, sim, ganho para a maioria das formulações.

Tabela 4.7 – Tabela de resultados do ensaio de erosão realizados no equipamento Jato com uma velocidade de impacto de 15 m/s e concentração de 9% com ângulo de incidência de 90°.

Formulação	Massa Inicial [g]	Massa Final [g]	Δm [g]
01	19,9113	19,9203	-0,0090
03	20,8608	20,8988	-0,0380
05	19,6410	19,6602	-0,0192
07	20,1788	20,2036	-0,0248
09	21,0117	21,0228	-0,0111
11	20,2434	20,2730	-0,0296
13	19,4931	19,4906	0,0025
15	19,3360	19,3443	-0,0083
17	21,3862	21,3858	0,0004

Na etapa seguinte realizou-se uma investigação para descobrir o motivo do aumento de massa das formulações testadas e, para isto, os corpos de prova foram levados ao microscópio óptico para análise da superfície erodida durante o ensaio de erosão. As imagens realizadas no microscópio óptico podem ser vistas através das Figuras 4.2 até 4.10.

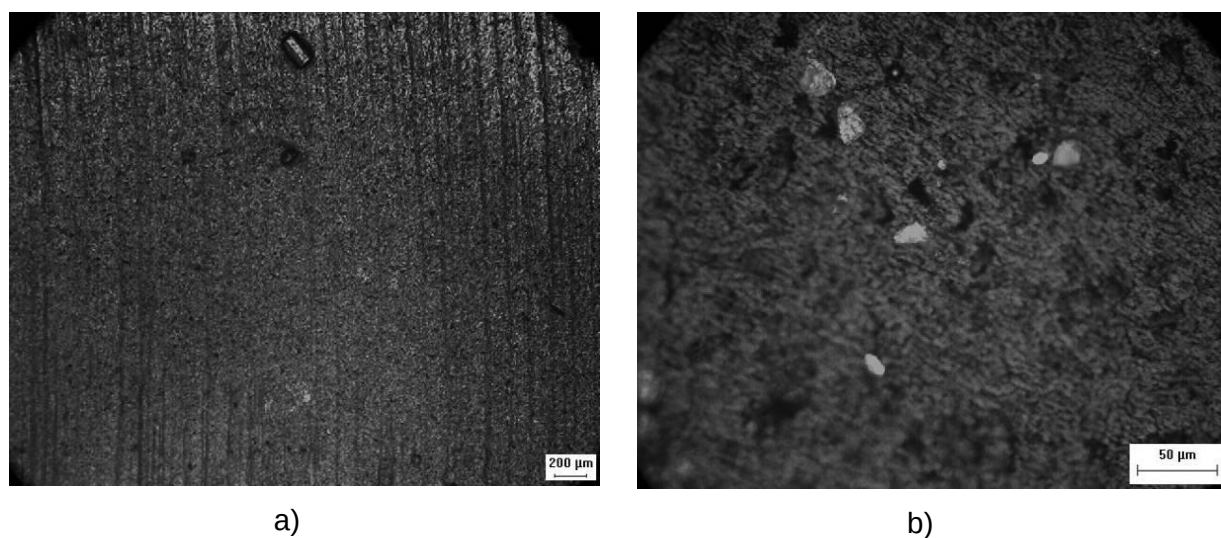


Figura 4.2 – Aspecto topográfico da Formulação 01 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral da superfície desgastada b) presença de partículas brilhantes na superfície de desgaste.

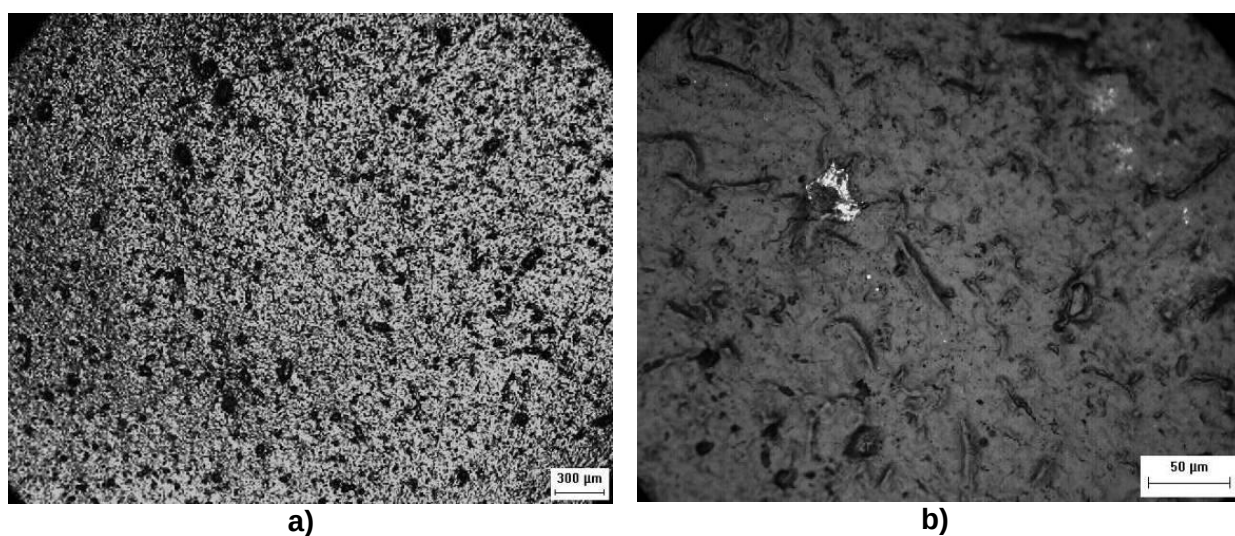


Figura 4.3 – Aspecto topográfico da Formulação 03 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral com aspecto de porosidade b) detalhe da região.

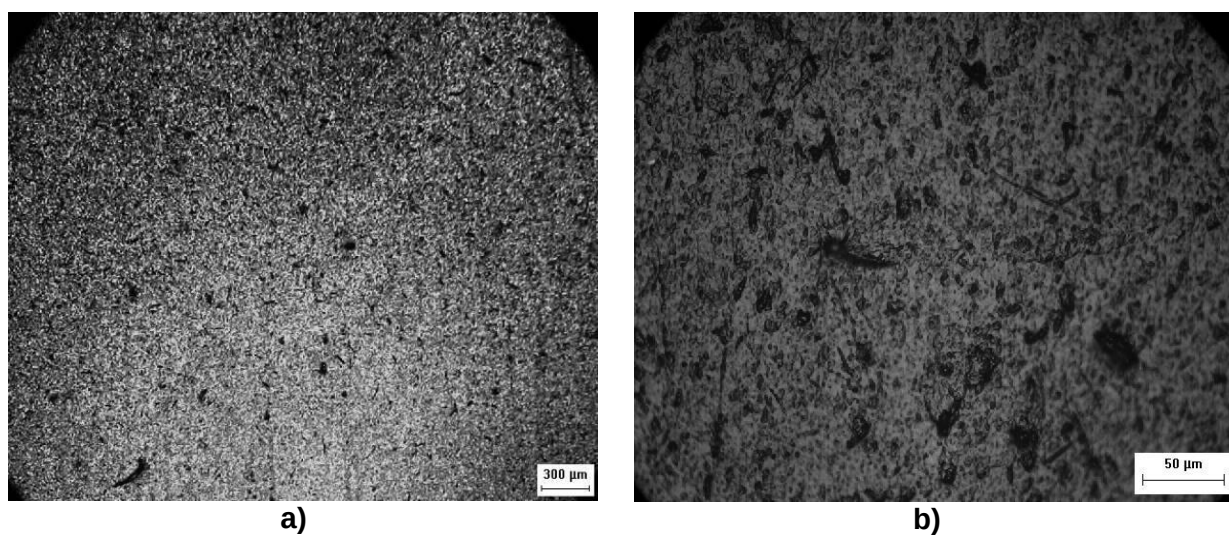


Figura 4.4 – Aspecto topográfico da Formulação 05 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral da região desgastada e b) detalhe da região de desgaste.

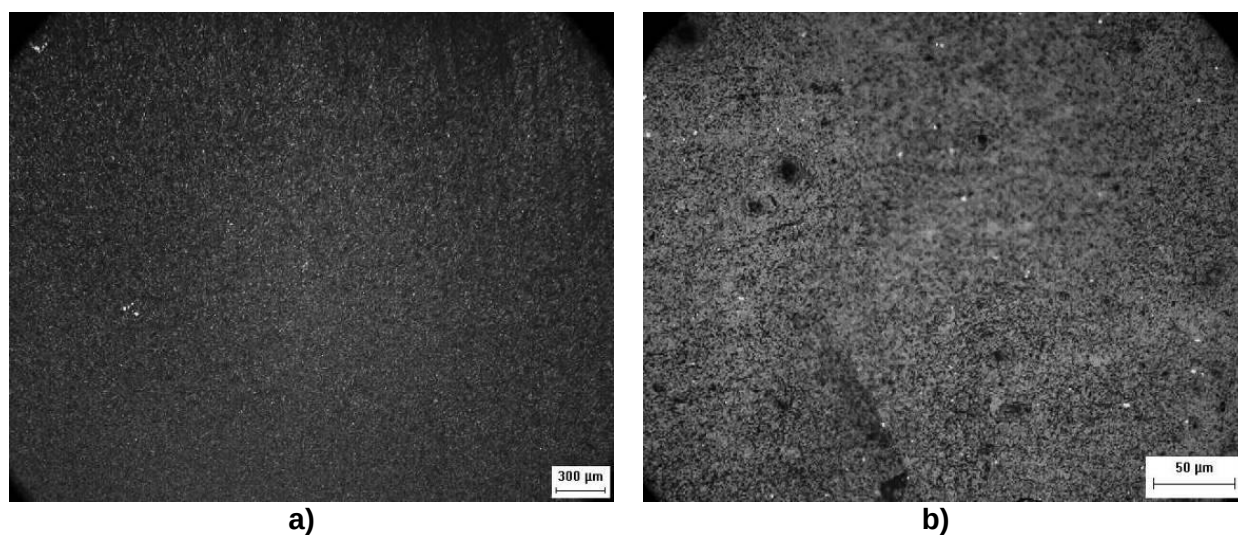


Figura 4.5 – Aspecto topográfico da Formulação 07 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral da superfície desgastada b) presença de partículas brilhantes na superfície desgastada.

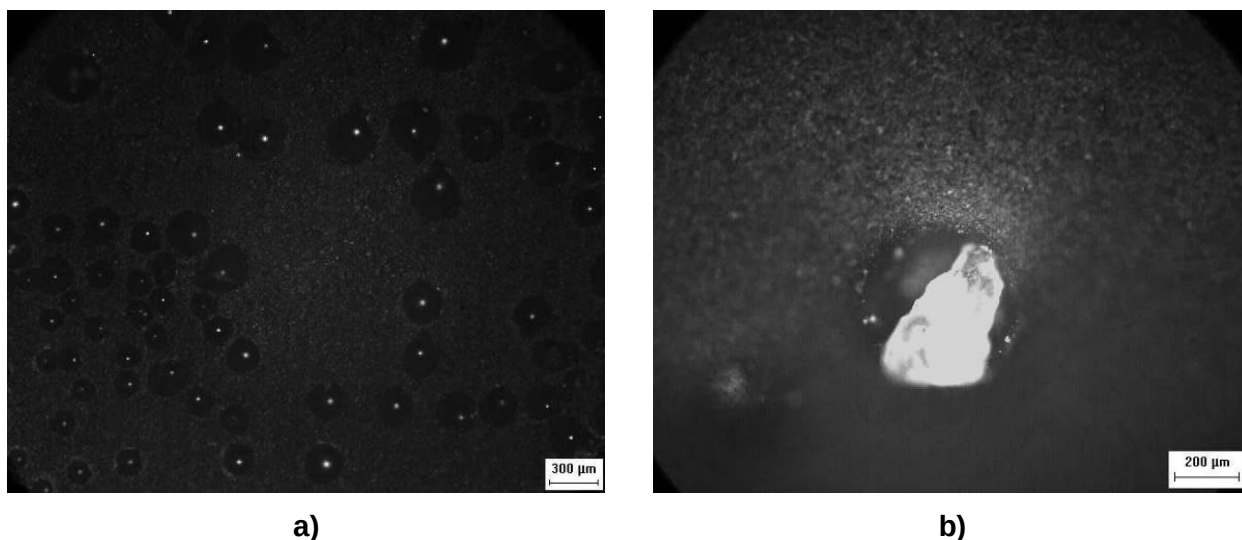


Figura 4.6 – Aspecto topográfico da Formulação 09 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral da superfície desgastada com presença de bolhas b) presença de uma partícula incrustada em uma bolha.

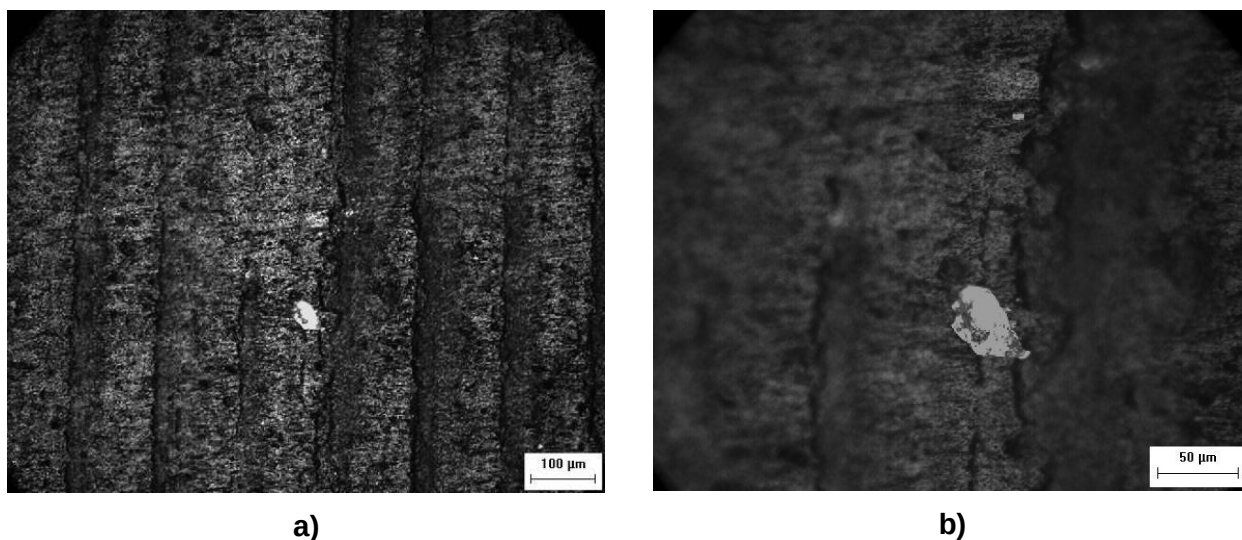


Figura 4.7 – Aspecto topográfico da Formulação 11 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral da superfície desgastada b) detalhe de uma partícula engastada.

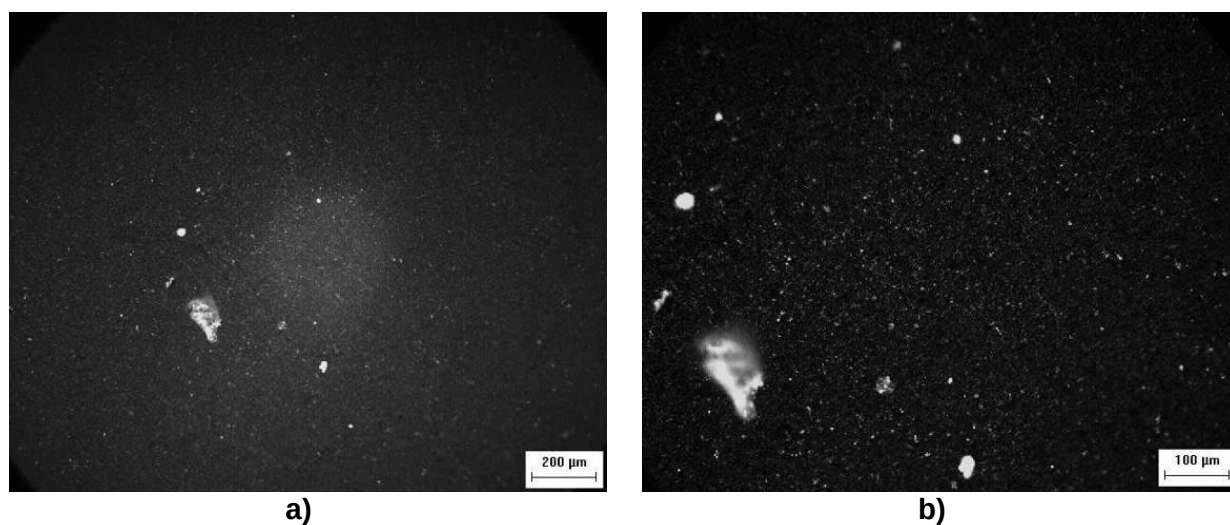


Figura 4.8 – Aspecto topográfico da Formulação 13 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral do centro de desgaste com presença de partículas b) detalhe das partículas brilhantes.

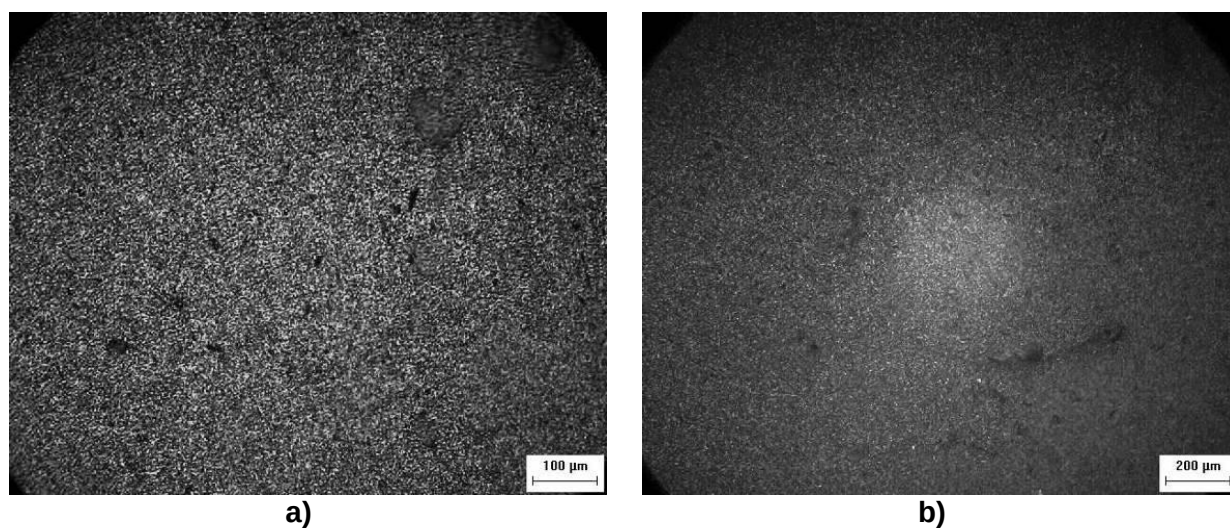


Figura 4.9 – Aspecto topográfico da Formulação 15 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral da superfície desgastada b) detalhe da superfície desgastada.

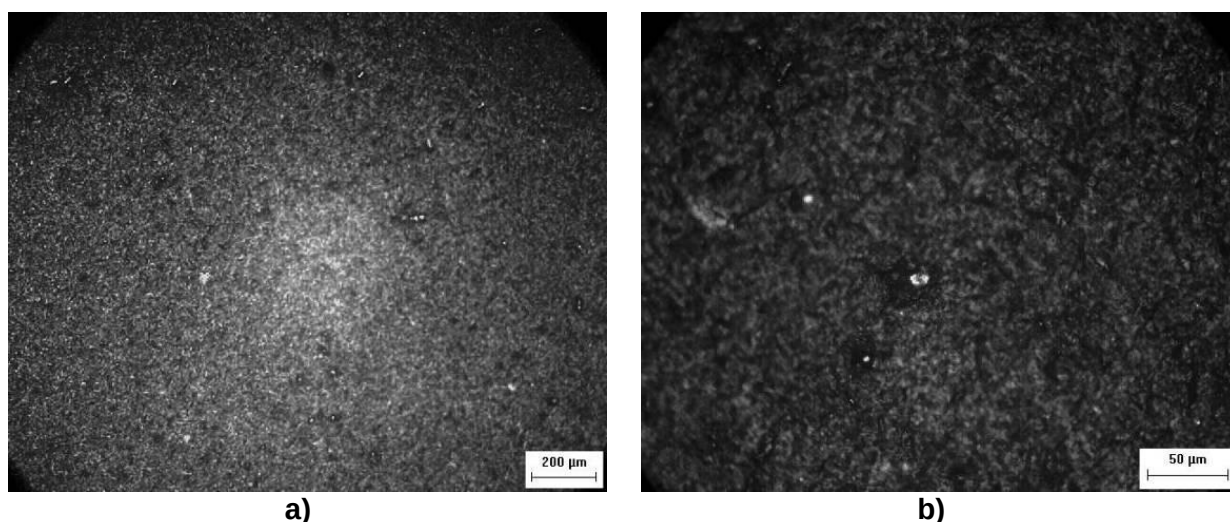


Figura 4.10 – Aspecto topográfico da Formulação 17 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) Vista geral da região desgastada b) Presença de partículas brilhantes.

Nota-se a presença de partículas na superfície erodida dos corpos de prova ensaiados, e isto leva a hipótese de incrustação destas partículas, causando um aumento na massa, ou seja, no peso captado pela balança. Isto se deve ao fato das partículas abrasivas chegarem com grande energia cinética na superfície, gerando um percurso de cortes e/ou furos, ficando ao fim destes impregnadas na superfície, similar ao encontrado no trabalho de ARNOLD (1997) e HUTCHINGS (1990). Os autores observaram que houve a incrustação de partículas abrasivas oriundas do ensaio de desgaste erosivo na superfície do material. A velocidade de incidência empregada no teste de erosão do trabalho do HUTCHINGS (1990) foi de 50 m/s, algumas vezes superiores a desse trabalho.

Após uma primeira análise realizada no microscópio óptico alguns corpos de provas foram levados ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) com o objetivo de se visualizar com mais detalhes as protuberâncias encontradas na superfície, como pode ser visualizado na Figura 4.11 até 4.13.

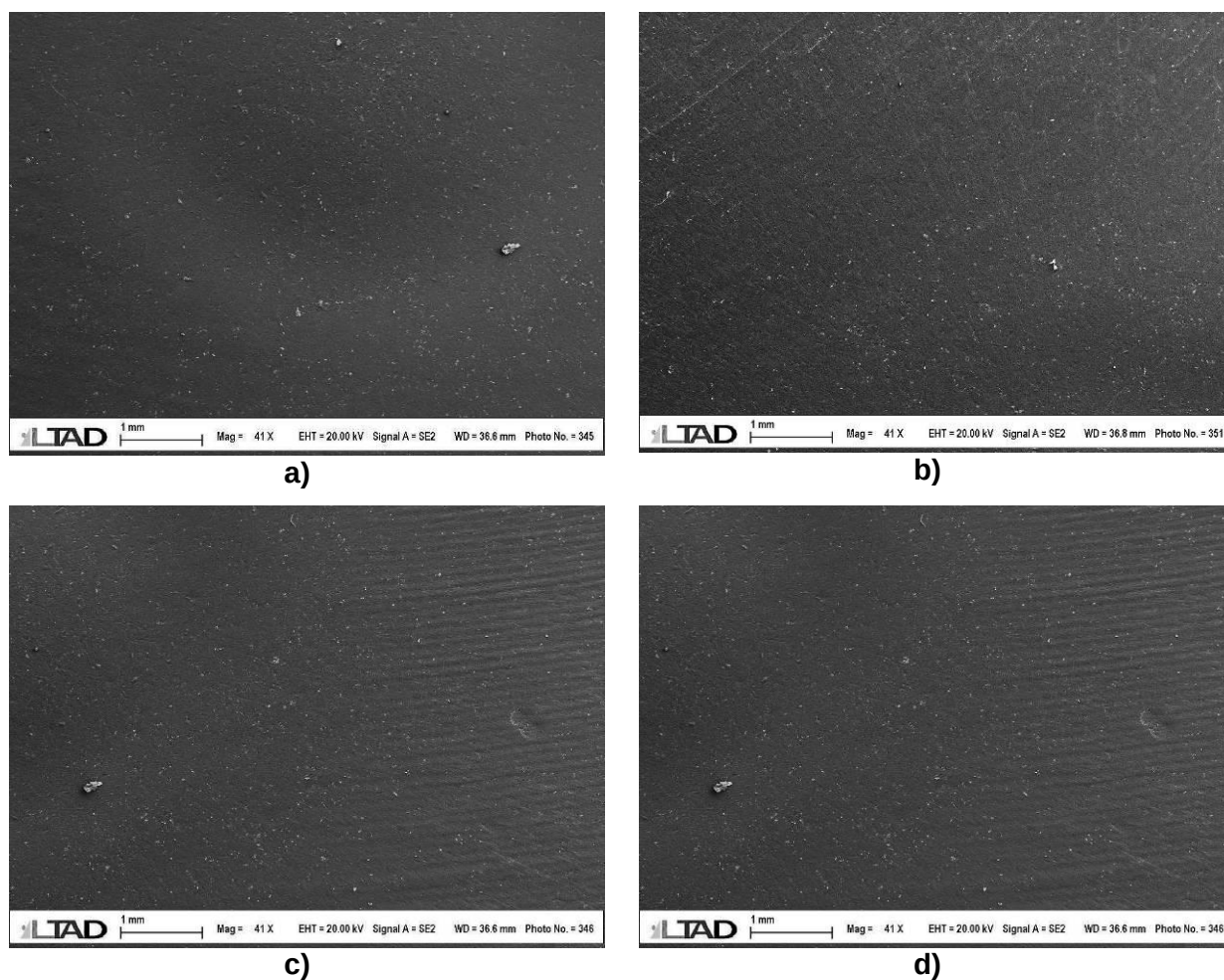


Figura 4.11 – Aspecto topográfico da Formulação 03 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a) vista geral da região central de desgaste, b) e c) vista geral da superfície do corpo de prova erodido d) detalhe da saída do fluxo jato.

Nota-se na figura 4.11, mais especificamente item “a”, que houve uma região circular de desgaste visto através da diferença de tonalidade nesta região, indicando uma mudança na topografia da superfície.

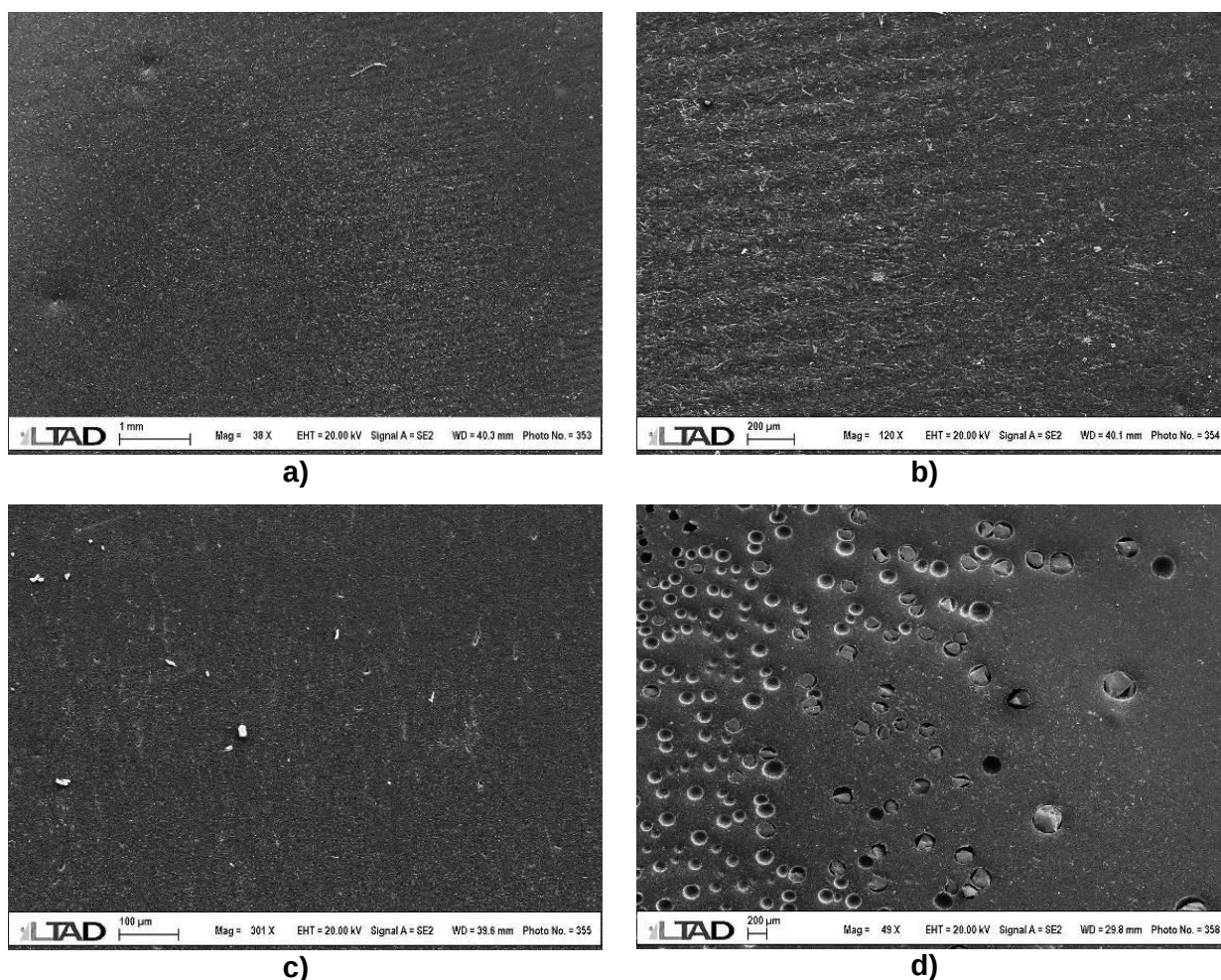


Figura 4.12 – Aspecto topográfico da Formulção 07 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90°; a), b) e c) vista geral da superfície do corpo de prova erodido d) detalhe dos defeitos e incrustação de partículas abrasivas.

Visualiza-se na figura 4.12 que devido a defeitos de fabricação originou-se na superfície do corpo de prova da Formulção 07 “porosidades”, que expostas a um jato erosivo as partículas erosivas (areia) ficaram incrustadas.

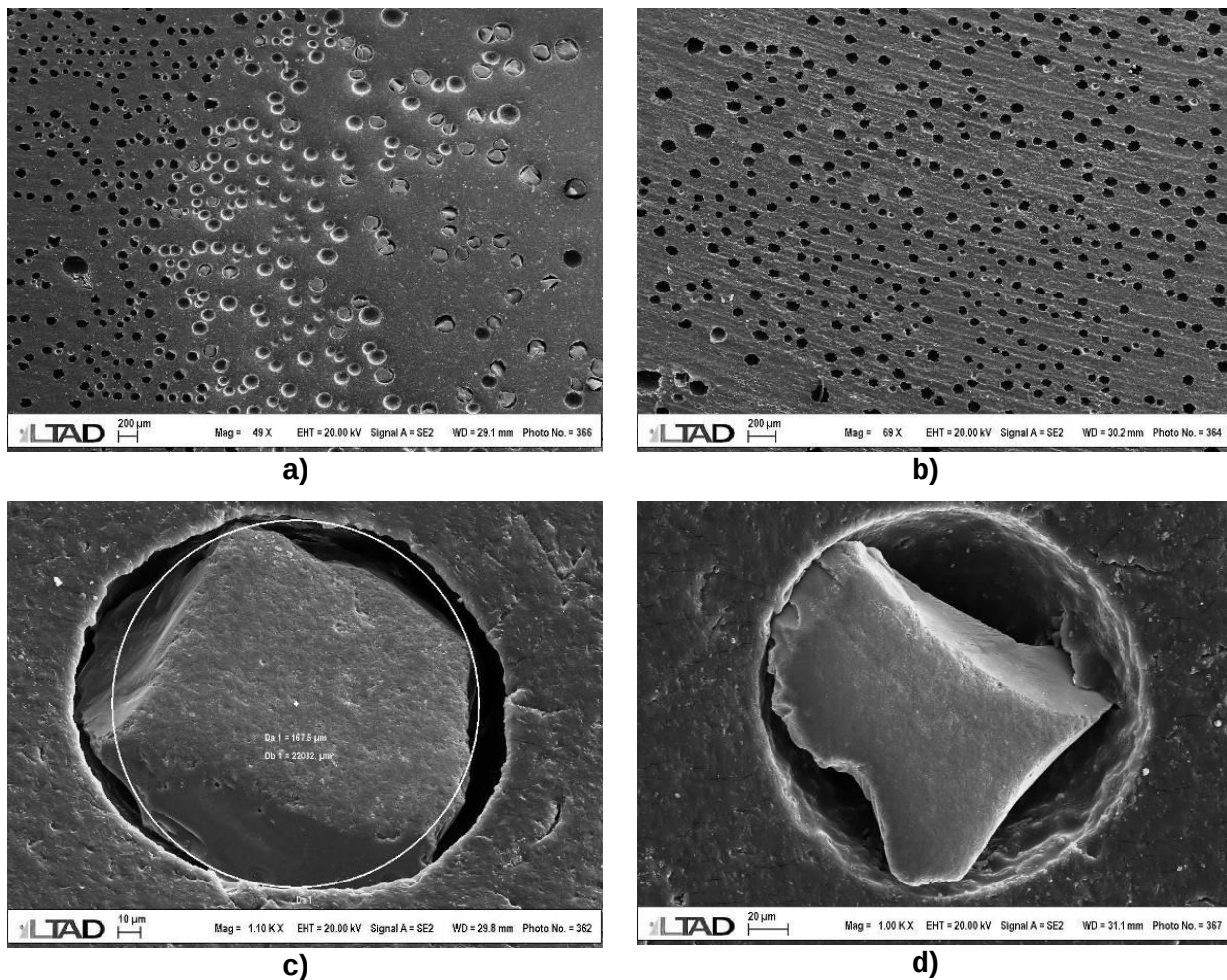


Figura 4.13 – Aspecto topográfico da Formulação 17 após 5 horas de ensaio com uma velocidade média de impacto de 15 m/s, concentração de 9% e ângulo de incidência de 90° a) vista geral da região central de desgaste; b) bolhas ocasionadas durante a fabricação; c) e d) detalhe de partículas de abrasivo incrustadas.

Nota-se também (Figura 4.13) uma incrustação de partículas abrasivas, como visto anteriormente para a Formulação 07. Conclui-se que houve a incrustação de partículas erosivas durante o ensaio, fator que compromete o valor da perda de massa, ou seja, taxa de desgaste obtida pelo processo de pesagem.

Outro fator que pode comprometer no cálculo da perda de massa é a absorção de água pelos PU's testados visto na Tabela 4.8, pois, durante o ensaio de erosão as formulações testadas tiveram contato com água, e depois limpas e secas por um período de 43 horas em uma estufa.

Tabela 4.8 – Resultados de absorção de água dos PU's - ASTM D-570 (DOS SANTOS, 2007).

Formulação	Absorção (%)	Formulação	Absorção (%)	Formulação	Absorção (%)
01	1,79	07	1,64	13	1,74
03	1,94	09	0,97	15	1,56
05	1,97	11	1,51	17	0,87

Devido ao incrustamento das partículas erosivas na superfície dos corpos de provas e também com a absorção de água durante a realização dos ensaios, conclui-se que os resultados obtidos na pesagem (Tabela 4.7) ficaram mascarados, comprometendo a técnica gravimétrica para o cálculo da taxa de desgaste.

A próxima etapa desse trabalho foi buscar outra técnica a qual permitisse encontrar o material removido do ensaio de erosão. Optou-se pela interferometria a laser, medindo o volume removido da superfície e, desta forma, correlacioná-lo com a taxa de desgaste; pois a massa pode ser obtida como produto entre volume removido e densidade da formulação (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Densidade dos PU's (DOS SANTOS, 2007).

Formulação	Densidade (g/cm³)	Formulação	Densidade (g/cm³)	Formulação	Densidade (g/cm³)
1	1,065	7	1,099	13	1,040
3	1,119	9	1,145	15	1,054
5	1,079	11	1,121	17	1,163

Nas Figuras 4.14 até a 4.16 são mostrados as imagens obtidas pela técnica de interferometria a laser nas Formulações 03, 07 e 17 respectivamente.

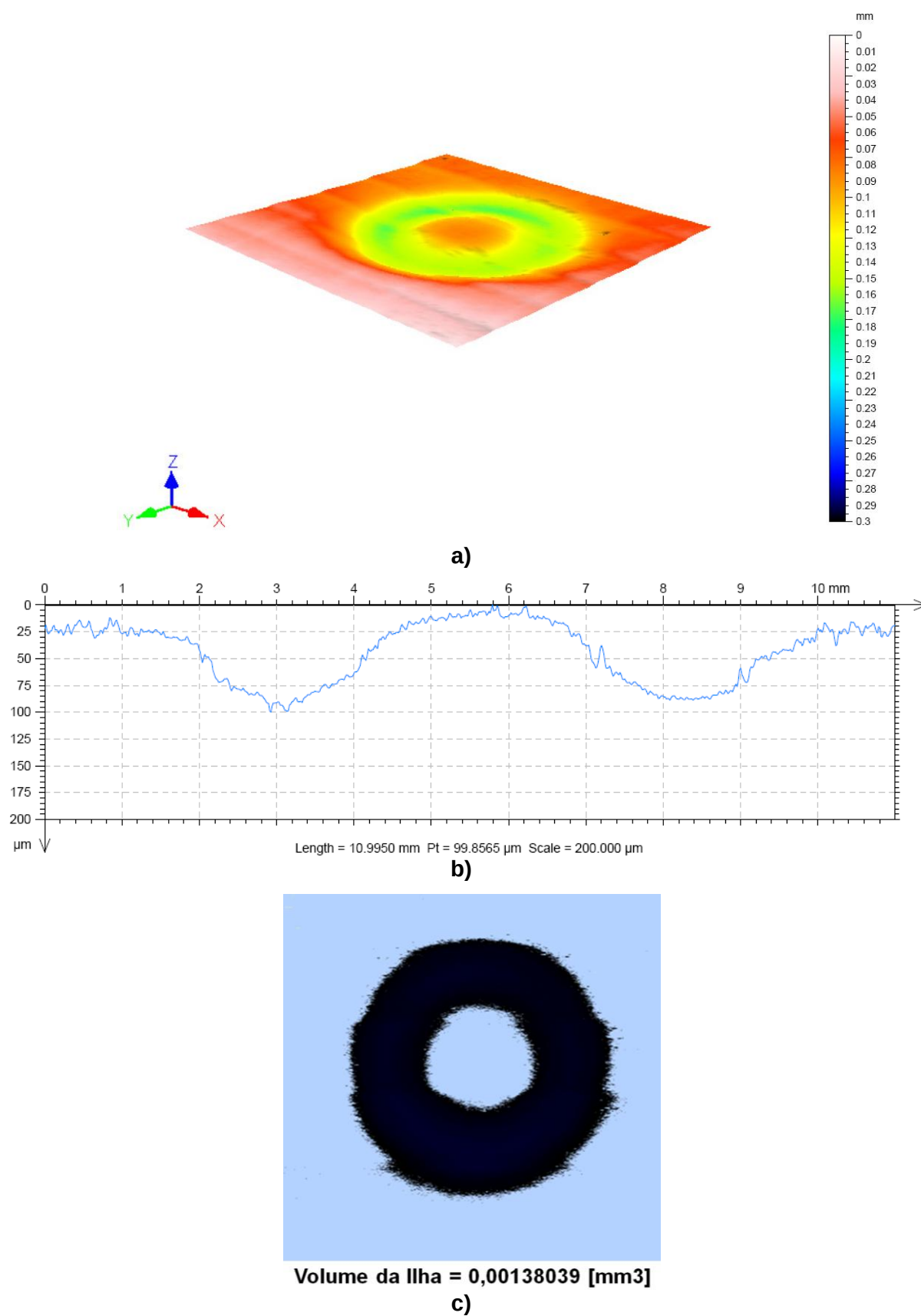


Figura 4.14 – Imagens da superfície erodida da Formulação 03 a) calota de desgaste em 3D; b) perfil do desgaste e c) análise da quantidade de volume perdido pelo material.

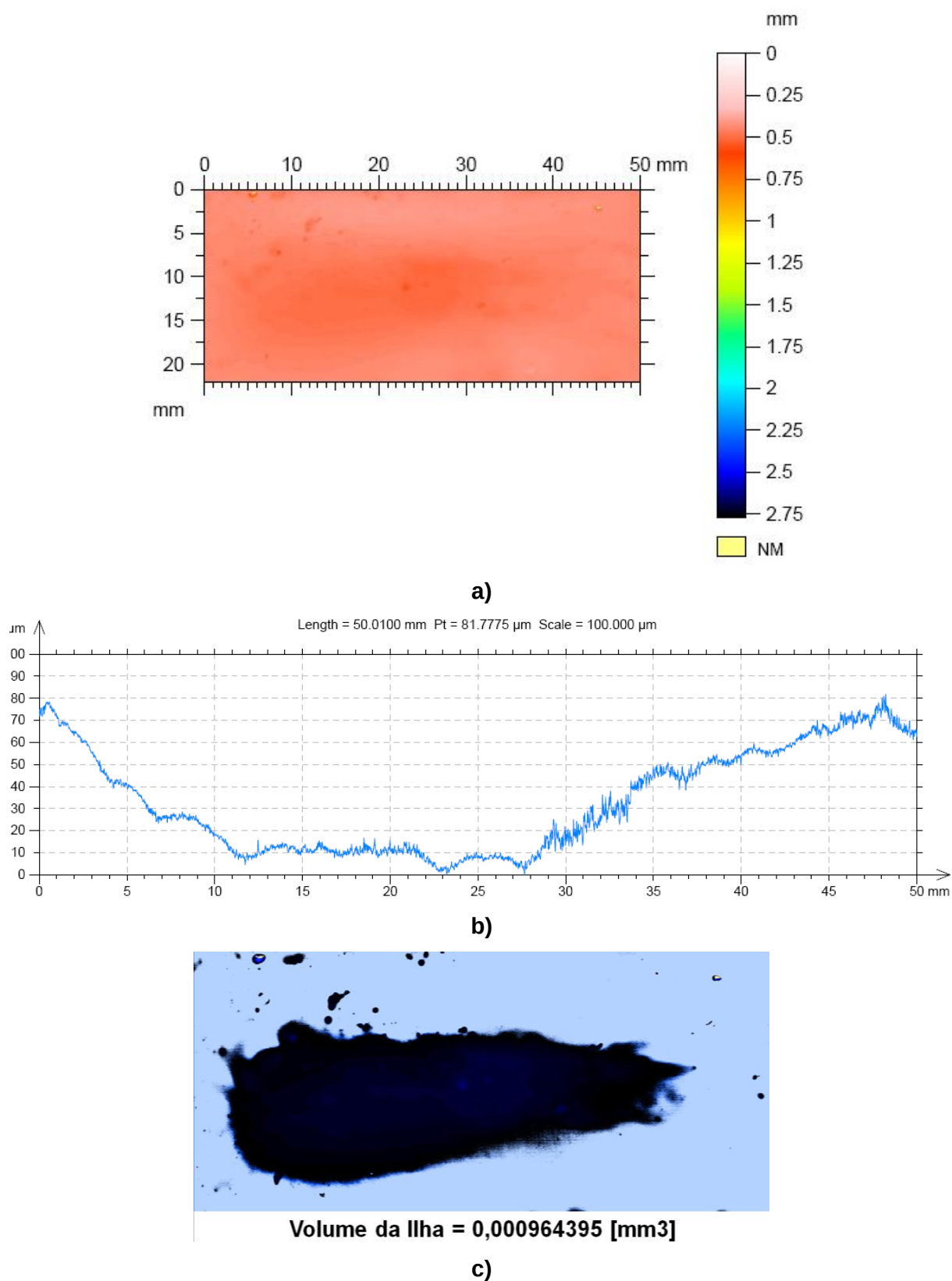
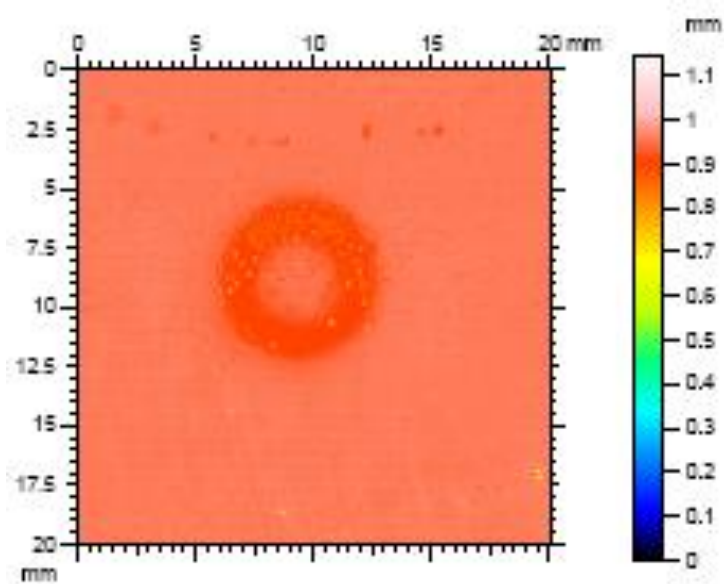
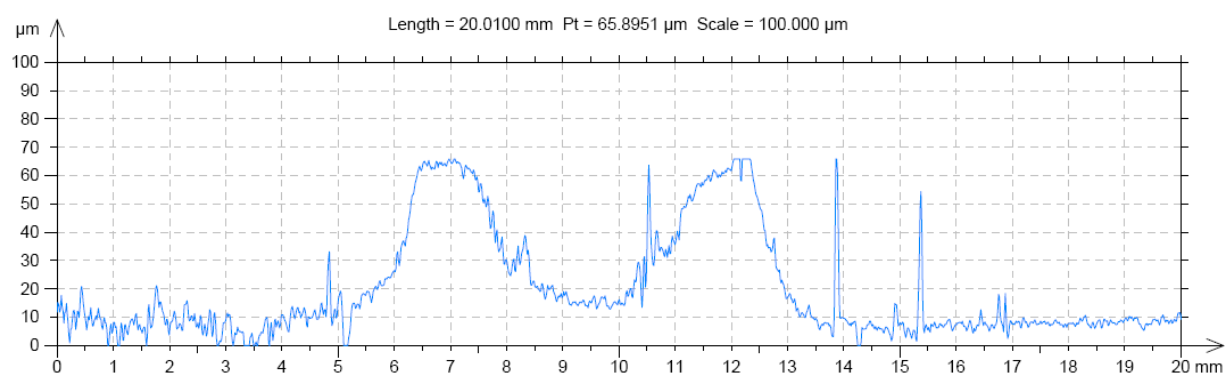


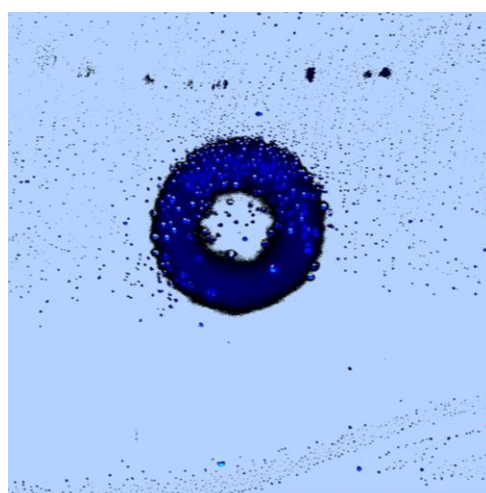
Figura 4.15 – Imagens da superfície erodida da Formulção 07 a) região de desgaste; b) perfil de desgaste e c) análise da quantidade de volume perdido pelo material.



a)



b)



Volume da Ilha = 0,000346404 [mm³]

c)

Figura 4.16 – Imagens da superfície erodida da Formulação 17 a) região de desgaste; b) perfil do desgaste e c) análise da quantidade de volume perdido pelo material.

Observa-se uma marca de desgaste ocasionada pela erosão na superfície ensaiada da Formulação 03, mostrado na Figura 4.14. No item “b”, desta figura, verifica-se a profundidade do desgaste erosivo e no “c” nota-se a proporção de volume removido do material da superfície ensaiada, gerando uma calota de desgaste de $1,380 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$. Com base nesse volume, sabendo-se a densidade $1,119 \text{ g/cm}^3$, (Tabela 4.2.3) pode-se determinar a massa teoricamente perdida que para este corpo de prova foi de $1,544 \times 10^{-3} \text{ mg}$.

Na Figura 4.15 mostra a superfície ensaiada da Formulação 07, no item “b” o perfil do desgaste erosivo é apresentado, porém, ficou distorcido, devido, possivelmente, ao mau acabamento da superfície durante a fabricação, ocasionado pela parede do molde. Por este motivo o volume de desgaste captado na calota ficou mascarado, (sendo talvez em parte ocorrido) devido ao mau acabamento e parte pelo desgaste erosivo.

Na Figura 4.16 observa-se as imagens da Formulação 17 que, por sua vez, teve uma calota de desgaste erosiva de $3,464 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$, como pode ser visto no item “c” desta figura. Este volume corresponde a uma massa teórica perdida de $0,403 \times 10^{-3} \text{ mg}$, mais que o dobro da Formulação 03.

Uma propriedade dos polímeros é a viscoelasticidade definida como o fenômeno pelo qual o polímero apresenta características de um fluído e de um sólido elástico ao mesmo tempo. A fração elástica da deformação aparece devido à variação do ângulo e à distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica. A fração plástica ocorre por causa do atrito entre as cadeias poliméricas. Isso faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação, gerando uma defasagem entre a solicitação e resposta (CANEVAROLO, 2006).

Durante o ensaio, o jato erosivo aplica um carregamento composto de água mais partículas erosivas com velocidade (energia cinética) sobre a superfície dos corpos de provas testados. Devido ao fato dos materiais poliméricos terem um comportamento viscoelástico e terem sofrido um carregamento durante o ensaio de erosão, o que pode gerar períodos finitos de deformação. O volume capturado no interferômetro poderá ser uma parcela de deformações juntamente com outra parcela de material removido pelo ensaio erosivo, comprometendo desta forma, o cálculo da massa teórica removida.

Conclui-se que as irregularidades superficiais dos corpos de provas mascaram os resultados de volumes teóricos removidos, obtidos pela técnica de interferometria a laser. O erro ainda pode se agravar caso haja permanecido deformações viscoelásticas nos poliuretanos, ocasionada durante o impacto do jato erosivo.

Devido ao fato de não se conseguir captar a perda de massa nos ensaios de desgaste erosivos utilizando a técnica gravitacional e também pelo volume teórico obtido via

interferometria a laser. Destinou-se, desta forma, os esforços e o foco deste trabalho ao desgaste abrasivo que será mostrado nas próximas secções.

4.3 – Desgaste Abrasivo

O ensaio de desgaste abrasivo teve uma duração de 6000 ciclos, interrompido a cada 400 ciclos de ensaio para a renovação da lixa abrasiva. Mediu-se a massa dos corpos de provas antes e após cada interrupção para obter a perda de massa (desgaste) ocorrida durante o ensaio. Com os resultados das perdas de massa foi possível calcular a taxa de desgaste abrasivo (perda de massa dividida pelo número de ciclos).

Utilizou-se carregamento de 16,34N (ver Carga Aplicada na Figura 3.6), e esta foi a máxima do equipamento para as duas configurações de ensaio, com a lixa de 80 e 220 *mesh*.

4.3.1 – Desgaste Abrasivo com SiO₂ de Granulometria 80 *mesh*

Nesta seção são apresentados resultados de desgaste abrasivo por deslizamento realizados no equipamento SUGA, utilizando uma lixa abrasiva de SiO₂ com granulometria de 80 *mesh*.

Primeiramente, todas as formulações foram levadas ao interferômetro antes e após o ensaio, com a utilização de um apalpador indutivo a superfície desgastada nos primeiros ciclos era captada. O objetivo desta primeira análise foi a de captar a evolução do desgaste ao longo dos primeiros ciclos, mostrado nas imagens contidas no Apêndice A.1 até A.9.

Observando-se as imagens realizadas no Interferômetro (A.1 até A.9), verificou-se que para todas as formulações testadas houve interação entre as superfícies do corpo de prova com a da lixa abrasiva em um percurso de aproximadamente de 12 [mm], sendo esta também a espessura da lixa abrasiva.

Analisando ainda as imagens obtidas no interferômetro, nota-se uma superfície uniformemente desgastada após os primeiros 400 ciclos de ensaio para as Formulações 03; 05; 09; 13 e 15. Desta forma a topografia inicial dos corpos de provas foi alterada com a formação de riscos e/ou sulcos, ocasionados pelo contato com as partículas abrasivas durante os 400 primeiros ciclos.

Ao final dos primeiros 800 ciclos visualiza-se uma severa evolução da cratera de desgaste para as Formulações 03, 09 e 15, quando comparada às outras Formulações testadas.

Durante a realização do ensaio de desgaste abrasivo houve o monitoramento pontual da taxa de desgaste para cada número de ciclos, ou seja, em cada interrupção realizou-se o cálculo da taxa de desgaste como é mostrado nos gráficos do Apêndice B da Figuras B.1 a B.9, para cada Formulação testada. A taxa de desgaste abrasiva foi calculada da seguinte forma: a diferença de massa entre um período de 400 ciclos de desgaste dividida pelo

número de ciclos, ou seja, perda de massa dividida por números de ciclos que neste caso é de 400 ciclos.

Observa-se durante o início do ensaio, mais especificamente nos primeiros 800 ciclos, uma grande variação na taxa de desgaste nos gráficos da Figura B.1 até B.9, isto se denomina período de “*running-in*”. Este fenômeno ocorre no início do experimento, caracterizado pela instabilidade da taxa de desgaste, no qual ainda não se atingiu o regime permanente do desgaste. Ocasionalmente devido a possíveis desnivelamentos e/ou mau contato entre a superfície do corpo de prova (superfície desgastada) e a superfície da lixa abrasiva, denominada na literatura de “*running-in*”.

A flutuação da taxa de desgaste de quase todas as Formulações fora da região de “*running-in*”, discutida anteriormente, pode ser explicada devido a erros intrínsecos do experimento como: erros de posicionamento dos corpos de provas e a não remoção completa de fragmentos do corpo de prova durante a limpeza com ar comprimido.

Observou-se que para as Formulações 01; 05; 07; 11; 15 e 17 uma instabilidade da taxa de desgaste abrasiva nos 800 primeiros ciclos de ensaio e para o restante das Formulações 03; 09 e 13 esta instabilidade ocorreu nos 400 primeiros ciclos, e estas faixas de ensaio são denominadas de “*running-in*”.

Depois da realização dos ensaios de desgaste abrasivo por deslizamento, fotografaram-se as superfícies dos corpos de provas, como mostrado na Figura 4.17.

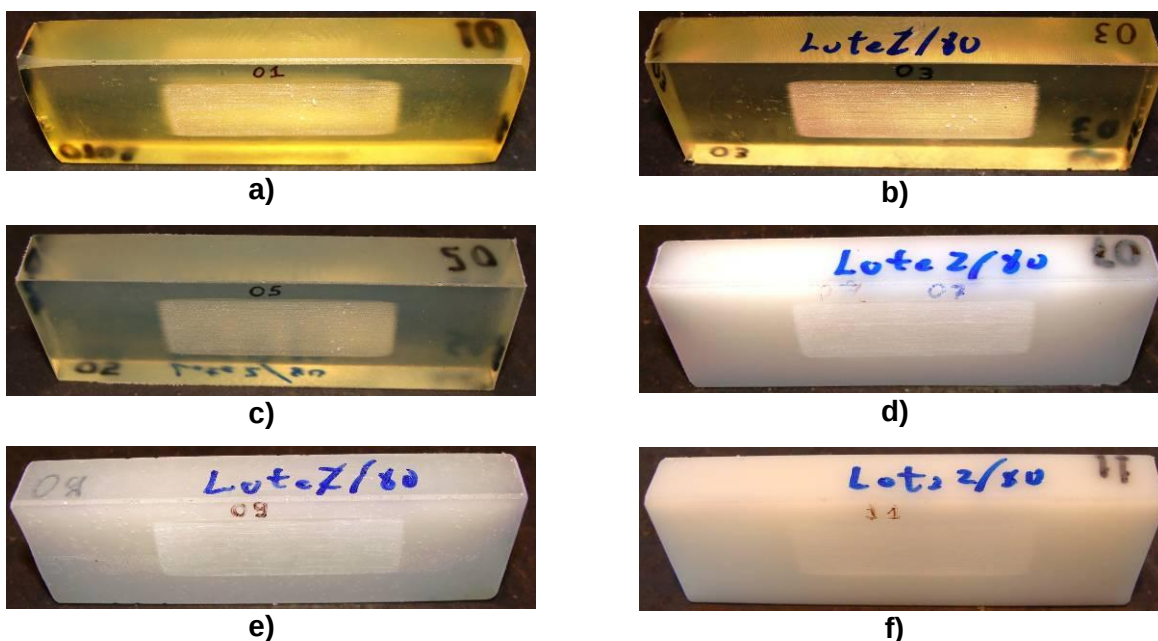


Figura 4.17 – Amostras de PU’s ensaiadas com 6000 ciclos no equipamento SUGA (16,34 N e 80 mesh) das seguintes Formulações: a) 01; b) 03; c) 05; d) 07; e) 09; f) 11; g) 13; h) 15; i) 17 e j) Amostra não ensaiada para referência.

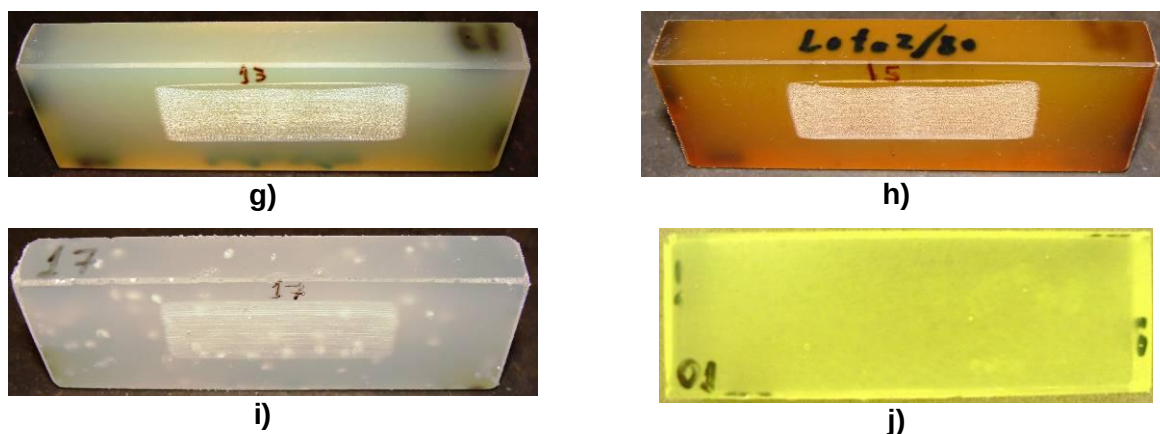


Figura 4.17 – Continuação.

Observa-se nas imagens da Figura 4.17 uma maior perda de material para as Formulações 13 e 15, que também tiveram uma grande evolução da cratera de desgaste nas imagens do interferômetro, quando comparada com as outras Formulações testadas no ensaio de desgaste abrasivo por deslizamento.

O gráfico da Figura 4.18 mostra o comportamento das taxas de desgaste abrasivo de todas as Formulações testadas durante todo o ensaio, foram retirados os 800 primeiros ciclos considerados como a região de “*running-in*”. Os pontos analisados estão ligados através de linhas de cores diferentes para facilitar a visualização do leitor. Neste gráfico, é possível verificar três grupos distintos de material que se comportam de maneira diferente quando submetidos ao desgaste abrasivo, as quais são: alta, média e baixa taxa de desgaste abrasivo conforme abaixo:

Grupo 1° (Alta Taxa de Desgaste Abrasivo): Formulações 13 (PPDI-PTMEG-BDO) e 15 (NDI-PTMEG-BDO);

Grupo 2° (Média Taxa de Desgaste Abrasivo): Formulações 03 (TDI-PPG-MOCA), 07 (MDI-PTMEG-BDO), 09 (MDI-PPG-BDO) e 11 (MDI-PTMEG-PPG-BDO);

Grupo 3° (Baixa Taxa de Desgaste Abrasivo): Formulações 01 (TDI-PTMEG-MOCA), 05 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA) e 17 (MDI-PCL-BDO).

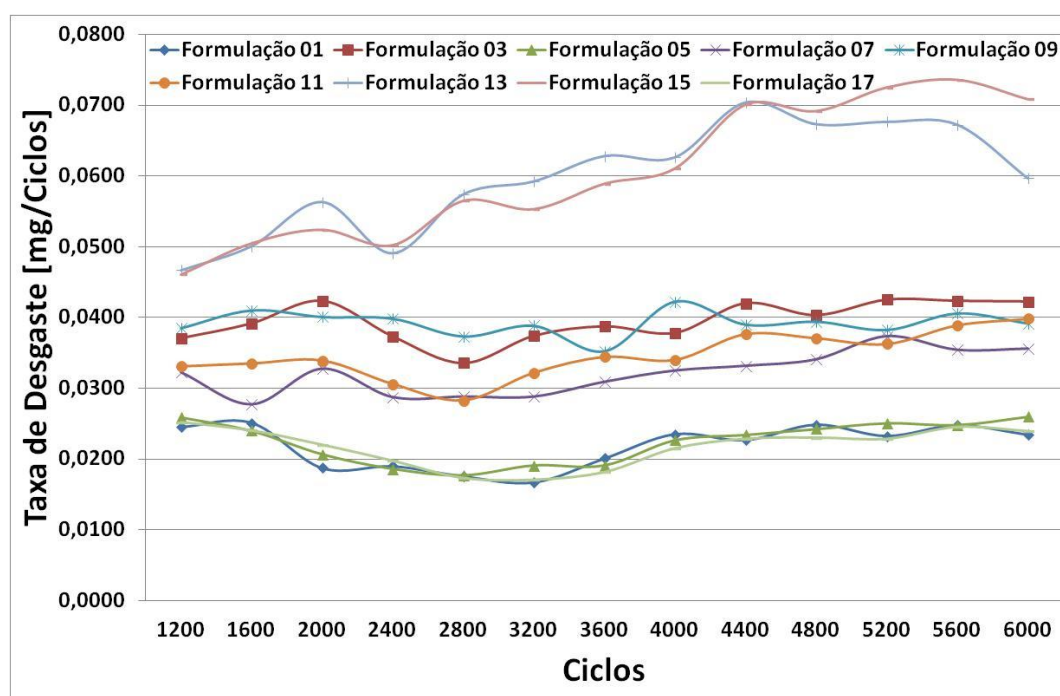


Figura 4.18 – Comportamento das taxas de desgaste abrasivas das Formulações de PU's testados em função do número de ciclos (16,34N e 80 *mesh*), no equipamento SUGA.

Os cinco últimos períodos de ensaio foram selecionados para o cálculo da taxa de desgaste abrasiva, ou seja, do ciclo 4400 até 6000, no qual a taxa de desgaste abrasivo comportou-se de maneira linear para a Formulação 09 (ver gráfico da Figura B.3) e, também, para as demais Formulações, como mostrado na Tabela 4.10.

Este trabalho foi realizado de forma comparativa para todas as formulações testadas por isso tiveram suas taxas de desgaste calculadas neste período anteriormente mencionado. A taxa de desgaste foi calculada como perda de massa total entre os ciclos 4400 até 6000, e dividida por 1600 que é o número de ciclos deste período.

Tabela 4.10 – Taxas de desgaste abrasivas das Formulações de PU's testados (16,34N e 80 mesh), no equipamento SUGA.

Formulação	Desgaste Abrasivo	Desvio Padrão
	mg/ciclo	
01	0,0238	0,0027
03	0,0419	0,0025
05	0,0247	0,0028
07	0,0351	0,0048
09	0,0393	0,0013
11	0,0379	0,0014
13	0,0665	0,0119
15	0,0712	0,0097
17	0,0234	0,0035

Verificando os resultados da taxa de desgaste abrasiva do gráfico da Figura 4.19 observa-se que as Formulações 13 e 15 possuem um nível de desgaste de duas até três vezes superiores quando comparado com as Formulações 01; 05 e 17.

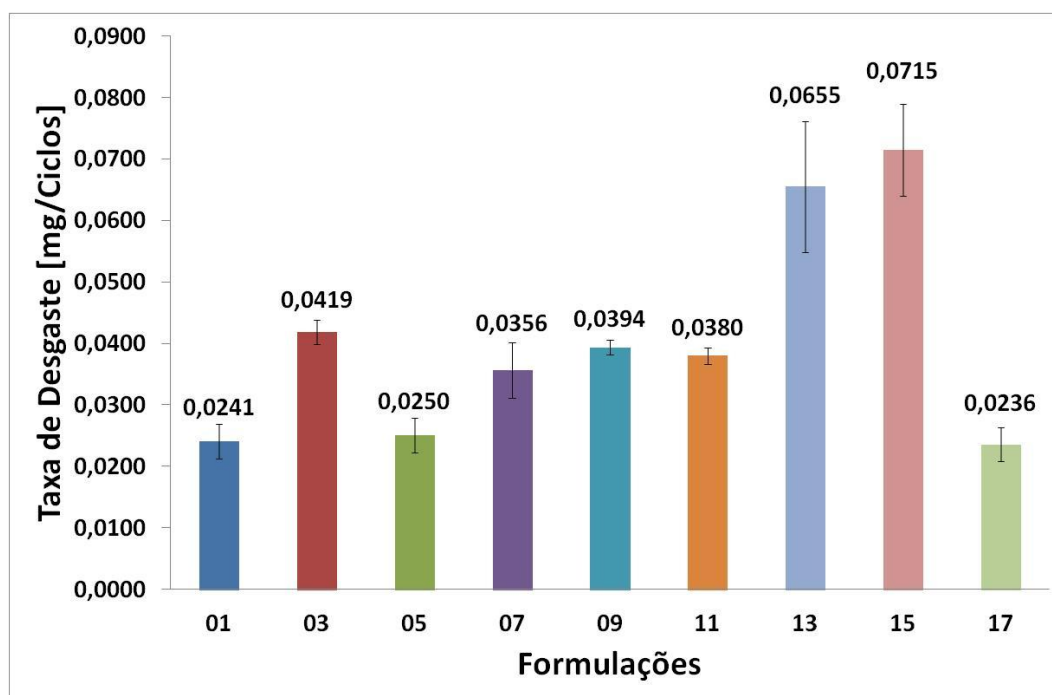


Figura 4.19 – Resultado do ensaio de desgaste abrasivo realizado no equipamento SUGA, com carga de 16,34N e partículas abrasivas de SiO₂ 80 mesh.

Verifica-se no gráfico da taxa de desgaste abrasivo para todas as Formulações (Figura 4.19), que as Formulações 01 (TDI-PTMEG-MOCA), 05 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA) e 17 (MDI-PCL-BDO) possuem baixa taxa de desgaste, portanto as de melhor desempenho ao

desgaste abrasivo. Já as Formulações 13 (PPDI-PTMEG-BDO) e 15 (NDI-PTMEG-BDO) foram as de piores desempenhos, tendo elevadas taxas de desgaste quando comparado com as demais Formulações. O restante das Formulações testadas 03 (TDI-PPG-MOCA), 07 (MDI-PTMEG-BDO), 09 (MDI-PPG-BDO) e 11 (MDI-PTMEG-PPG-BDO) teve um comportamento intermediário com relação ao desgaste abrasivo.

Um dos piores desempenhos ao desgaste abrasivo ocorreu para a Formulação 13 igualmente encontrada no trabalho de AMARAL em 2010, tal qual mostrada no gráfico da Figura 4.20. A Formulação 13 apresentou o microsulcamento como micro mecanismo de desgaste com alto destacamento de material no interior dos sulcos, explicando sua maior perda de massa (AMARAL, 2010).

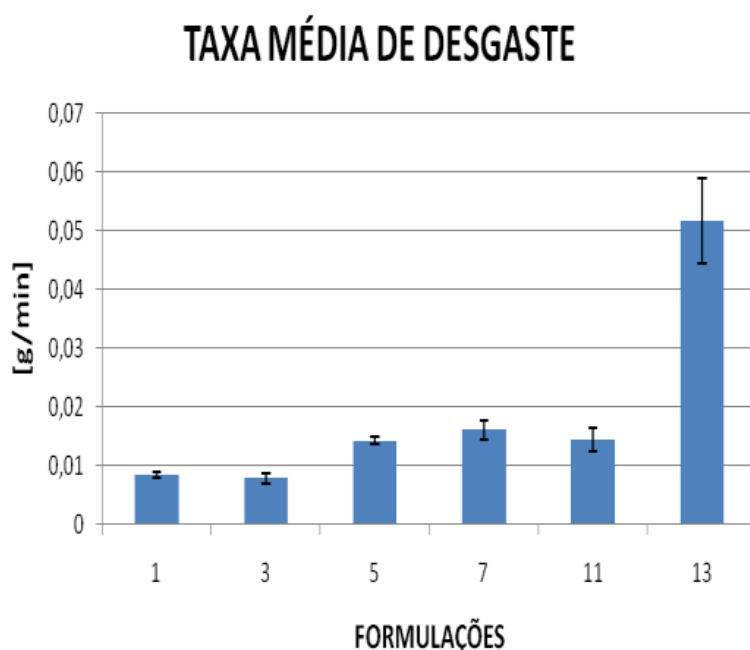


Figura 4.20 - Taxa média de desgaste [g/min.] (AMARAL, 2010).

Analisando o desempenho ao desgaste abrasivo com as propriedades mecânicas dos materiais testados nota-se que as Formulações 01, 05 e 13 possuem as mesmas durezas e valores próximos de resistência ao rasgo, porém as propriedades de alongamento e a tensão na ruptura são distintas (ver Tabela 4.2; 4.3 e 4.4). A Formulação 13 possui um alongamento na ruptura muito superior, quando comparado com as outras duas Formulações. Desta maneira, quando a partícula é cravada no polímero, que, na sequência, se deforma muito, devido à baixa resistência à tração, se rompe de forma frágil, formando um fragmento de desgaste. Por isto verifica-se uma maior taxa de desgaste abrasivo na Formulação 13 quando comparada com a 01 e 05, que possuem alongamentos na ruptura menor e tensão na ruptura maior.

Sugerindo desta maneira que durante o desgaste abrasivo existe, primeiramente, uma dificuldade de penetração do abrasivo na superfície do corpo testado, e esta dificuldade e/ou resistência esta relacionada com a propriedade de dureza do material. Observa-se que as durezas dos PU's testados são muito próximas. E devido à velocidade relativa existente entre as duas superfícies em contato e após a penetração da partícula abrasiva imposta por um carregamento, ocorre outra dificuldade e/ou resistência da movimentação da partícula abrasiva na superfície do corpo de prova, a qual está relacionada com a resistência ao rasgo. Simultaneamente, ocorre um alongamento no material acompanhado de deformações do material que está interagindo com a lixa abrasiva. O alongamento desse material provoca a estricção da área da secção transversal carregada, ocasionando, desta forma, o rompimento ao atingir a tensão de ruptura do mesmo. Este rompimento pode ser visto na forma de micro-corte no material e, igualmente, em fragmentos removidos.

Na Figura 4.21 a 4.24 são mostrados o desempenho isolados de Isocianatos (MDI e TDI) juntamente com os Polióis (PPG, PTMEG+PPG e PTMEG) ao desgaste abrasivo.

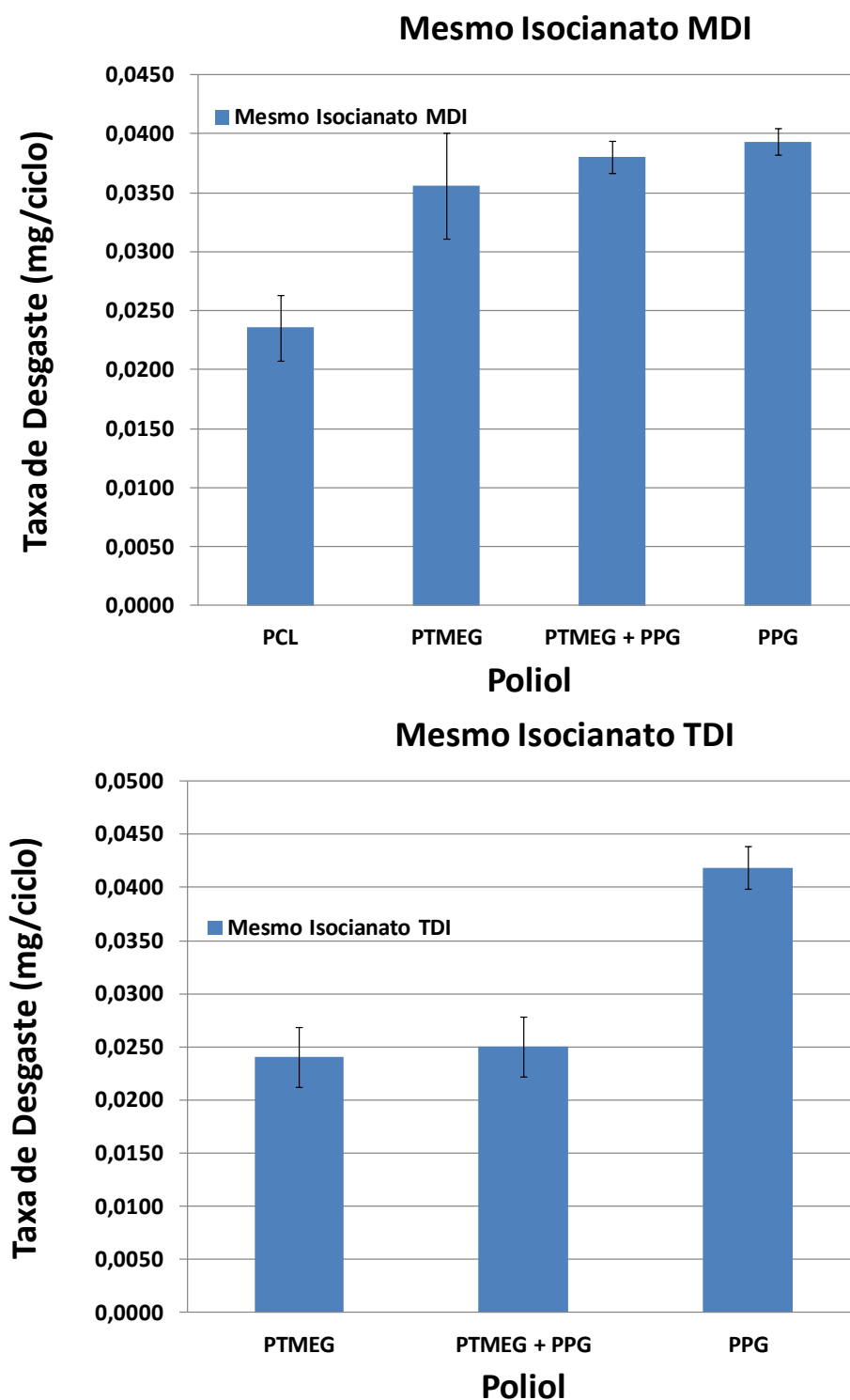


Figura 4.21 – a) Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (MDI) com diferentes e b) Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (TDI) com diferentes Polióis.

Através das imagens da Figura 4.21 nota-se que para os mesmos Isocianatos MDI e TDI o desempenho ao desgaste abrasivo do Polioliol PPG foi o de pior seguido pela blenda

(PTMEG+PPG). O Polioli PTMEG apresentou a menor taxa de desgaste abrasiva e o melhor desempenho ao desgaste juntamente com o PLC.

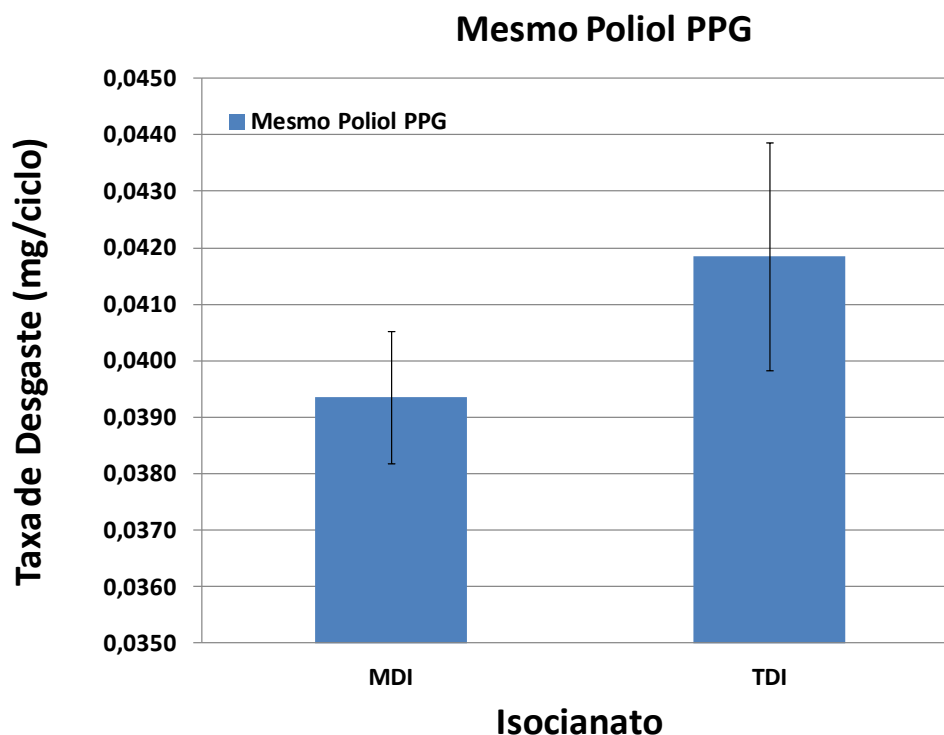


Figura 4.22 – Taxa de desgaste abrasiva do Polioli (PPG) com diferentes Isocianato.

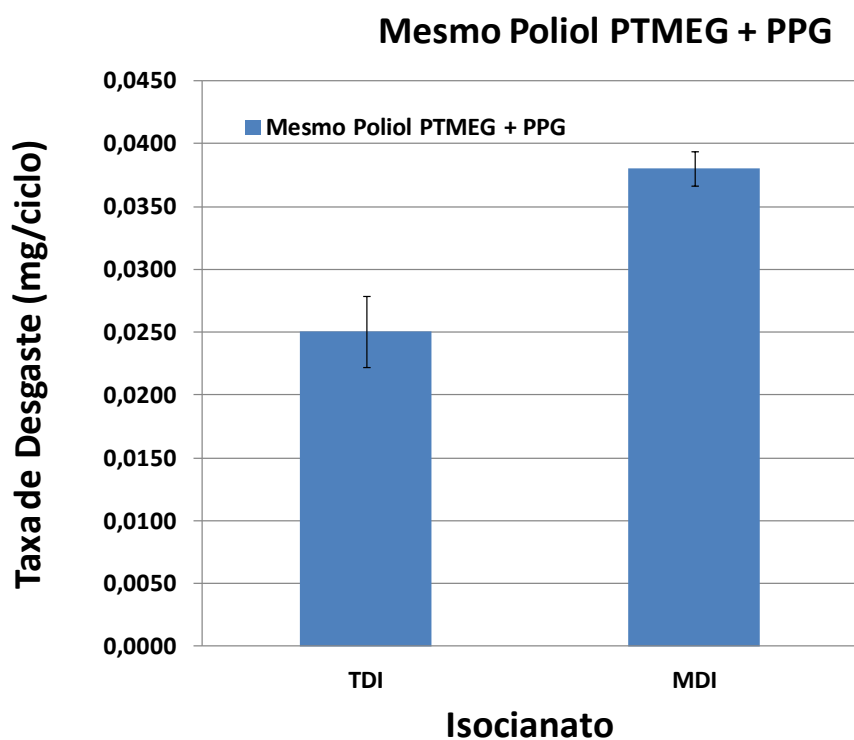


Figura 4.23 – Taxa de desgaste abrasiva do Polioli (PTMEG + PPG) com diferentes Isocianato.

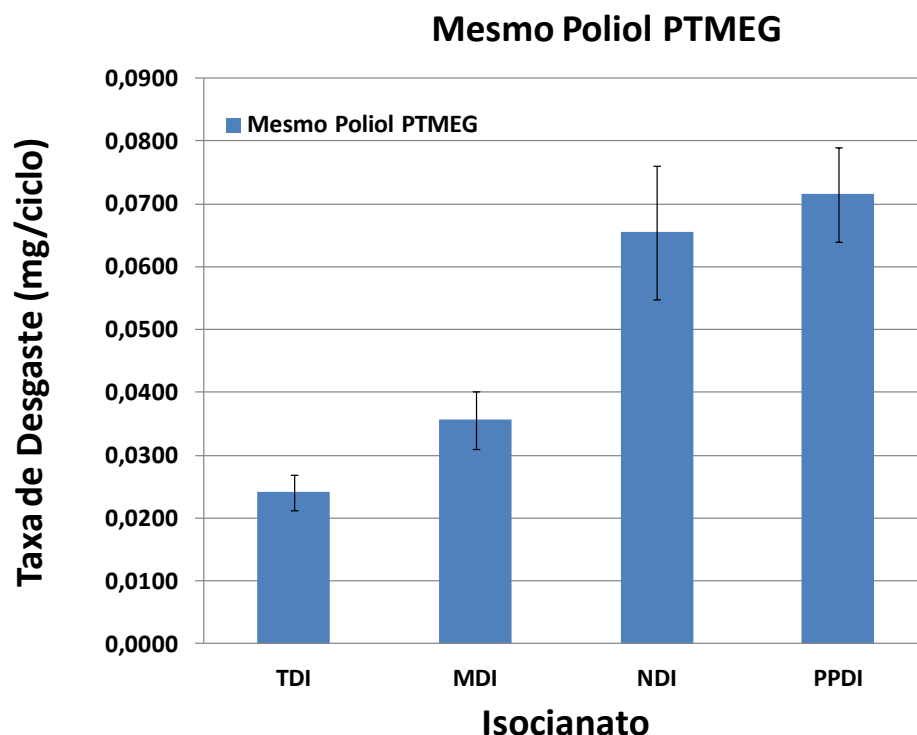


Figura 4.24 – Taxa de desgaste abrasiva do Isocianato (PTMEG) com diferentes Polióis.

Observa-se através dos gráficos das Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 que não existe uma predominância de Isocianato que melhore o desempenho ao Desgaste Abrasivo das Formulações testadas. Para os Isocianatos TDI e MDI nota-se uma inversão no desempenho para os Polióis PPG e blenda (PTMEG+PPG), ver gráficos das Figuras 4.22 e 4.24.

Após o término dos ensaios, as amostras foram levadas ao MEV para verificar nas superfícies ensaiadas os mecanismos de desgaste predominantes, como mostrado nas Figuras 4.25 a 4.29.

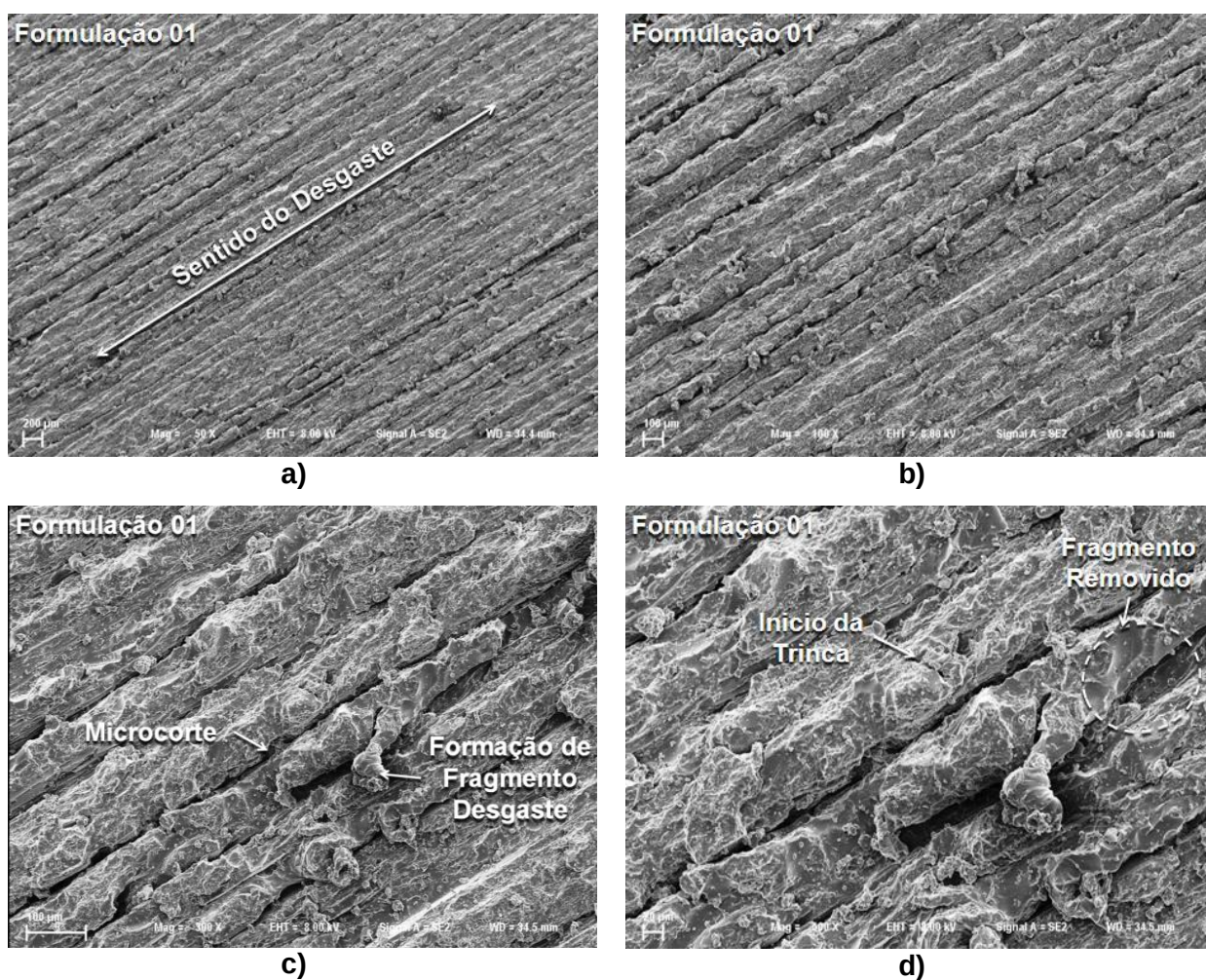


Figura 4.25 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 01 a) e b) Região central do desgaste; c) Detalhe da formação de fragmento de desgaste e d) Detalhe de início de trinca e local de fragmento removido.

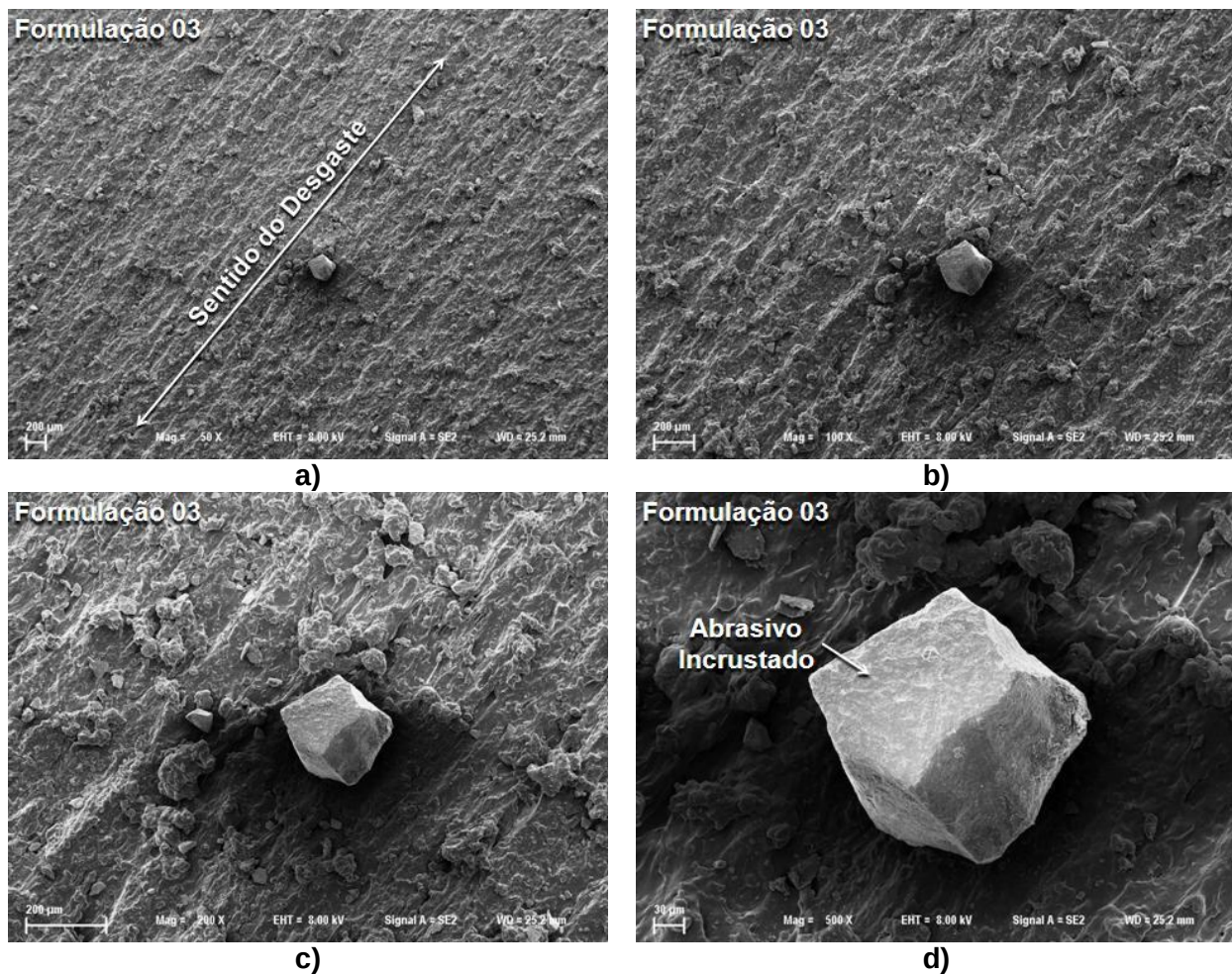


Figura 4.26 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 03 a) e b) Região central do desgaste; c) Partícula estranha no centro da imagem e d) Detalhe de uma partícula abrasiva incrustada.

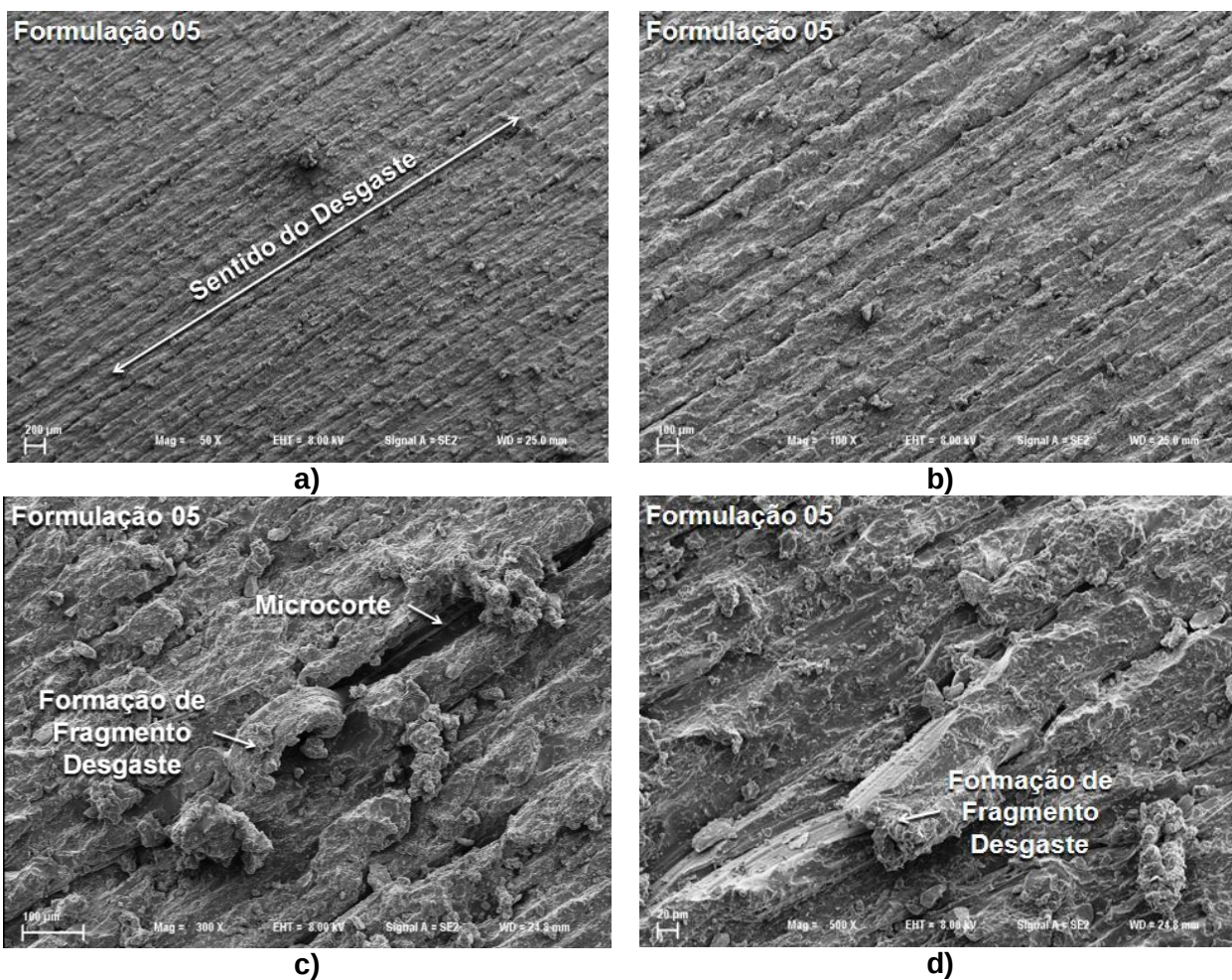


Figura 4.27 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 05 a) e b) Região central do desgaste; c) Remoção e/ou formação de fragmento de desgaste d) Formação de fragmento de desgaste.

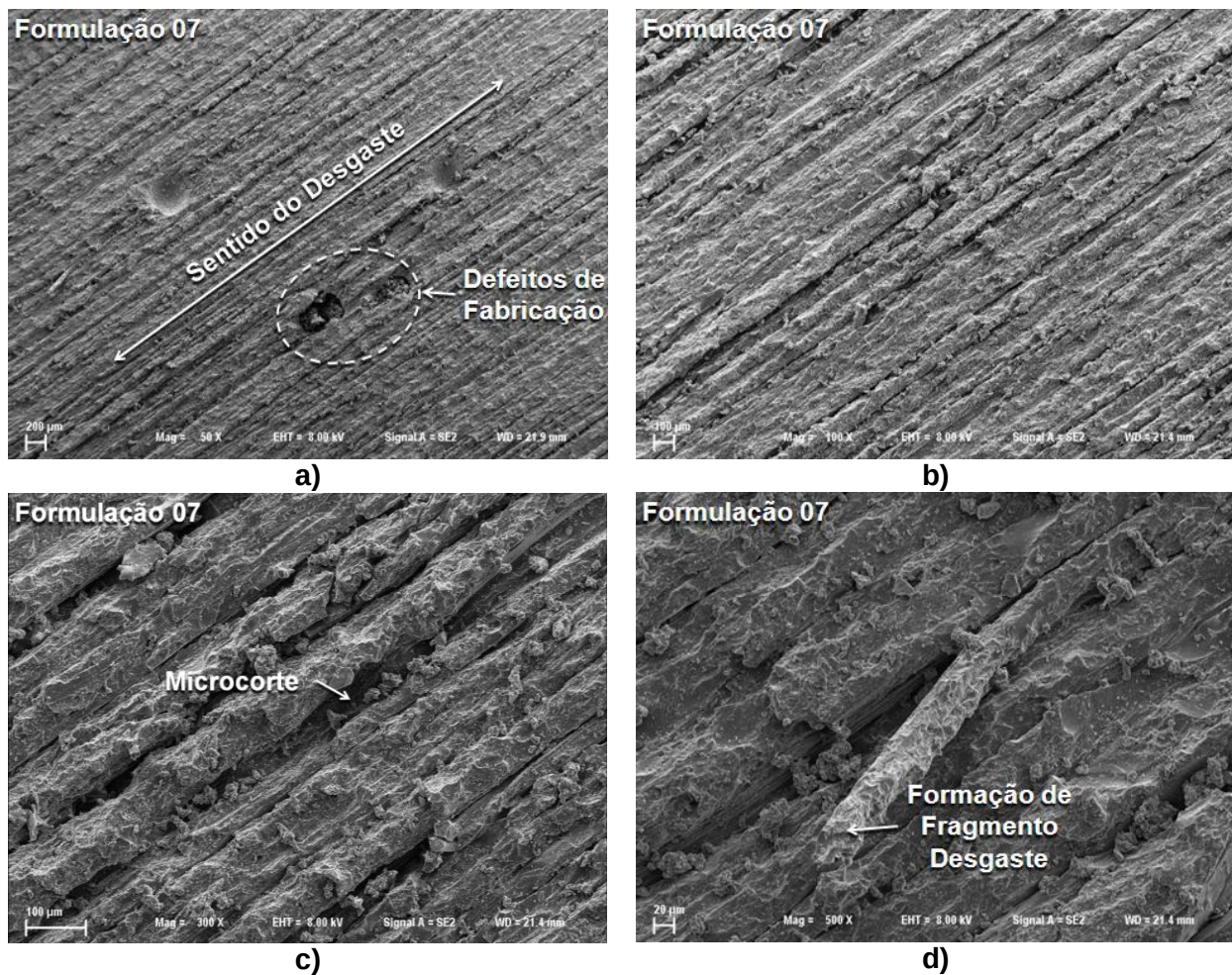


Figura 4.28 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 07 a) Defeito de fabricação na região central do desgaste; b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo de desgaste microcorte e d) Detalhes do destacamento e/ou formação de fragmento de desgaste.

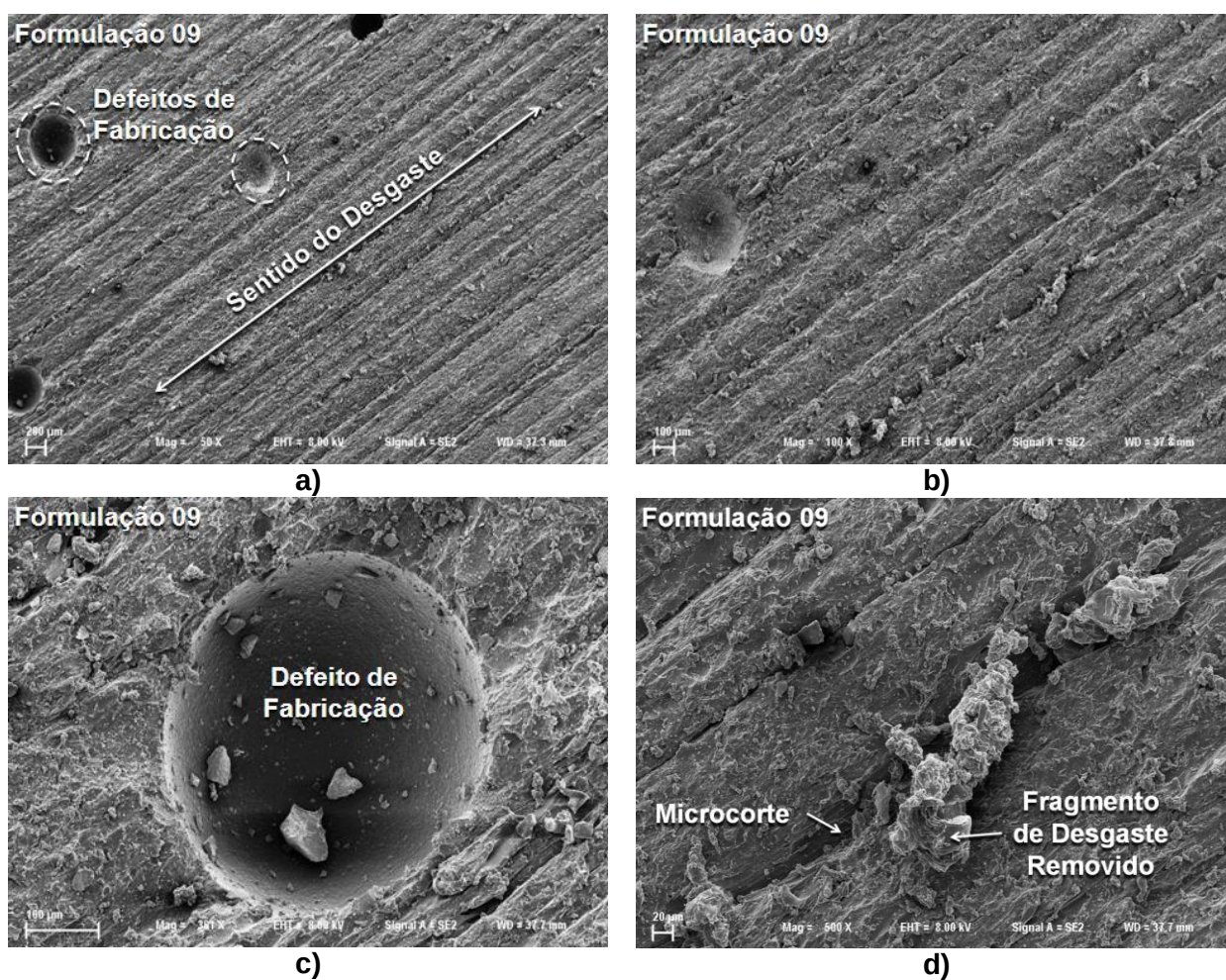


Figura 4.29 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 09 a) Defeito de fabricação na região de desgaste; b) Região central do desgaste; c) Detalhe do defeito de fabricação e d) Detalhe do fragmento de desgaste e do microcorte.

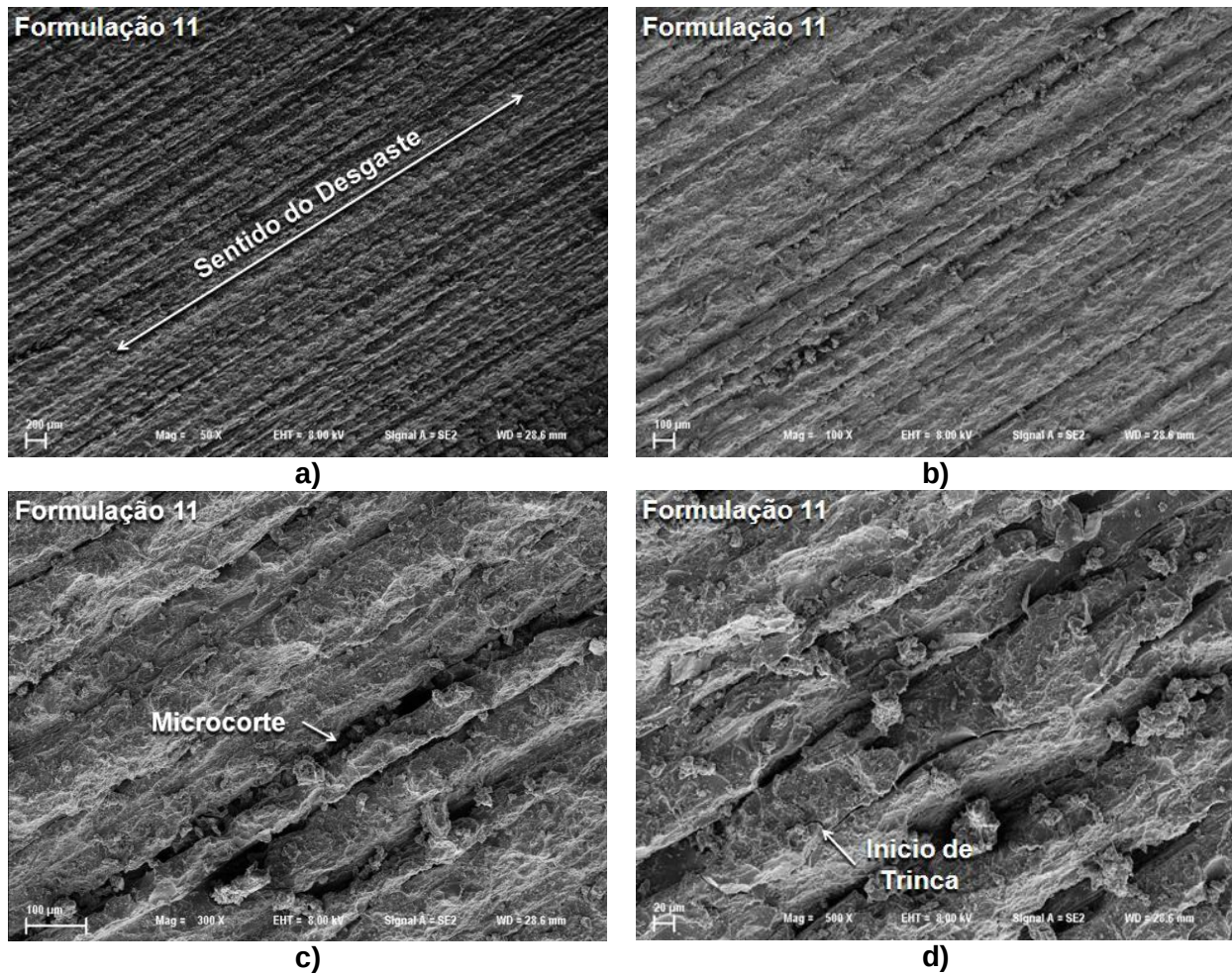


Figura 4.30 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 11 a) Defeito de fabricação na região central do desgaste; b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo microcorte e d) Detalhe do início de uma trinca.

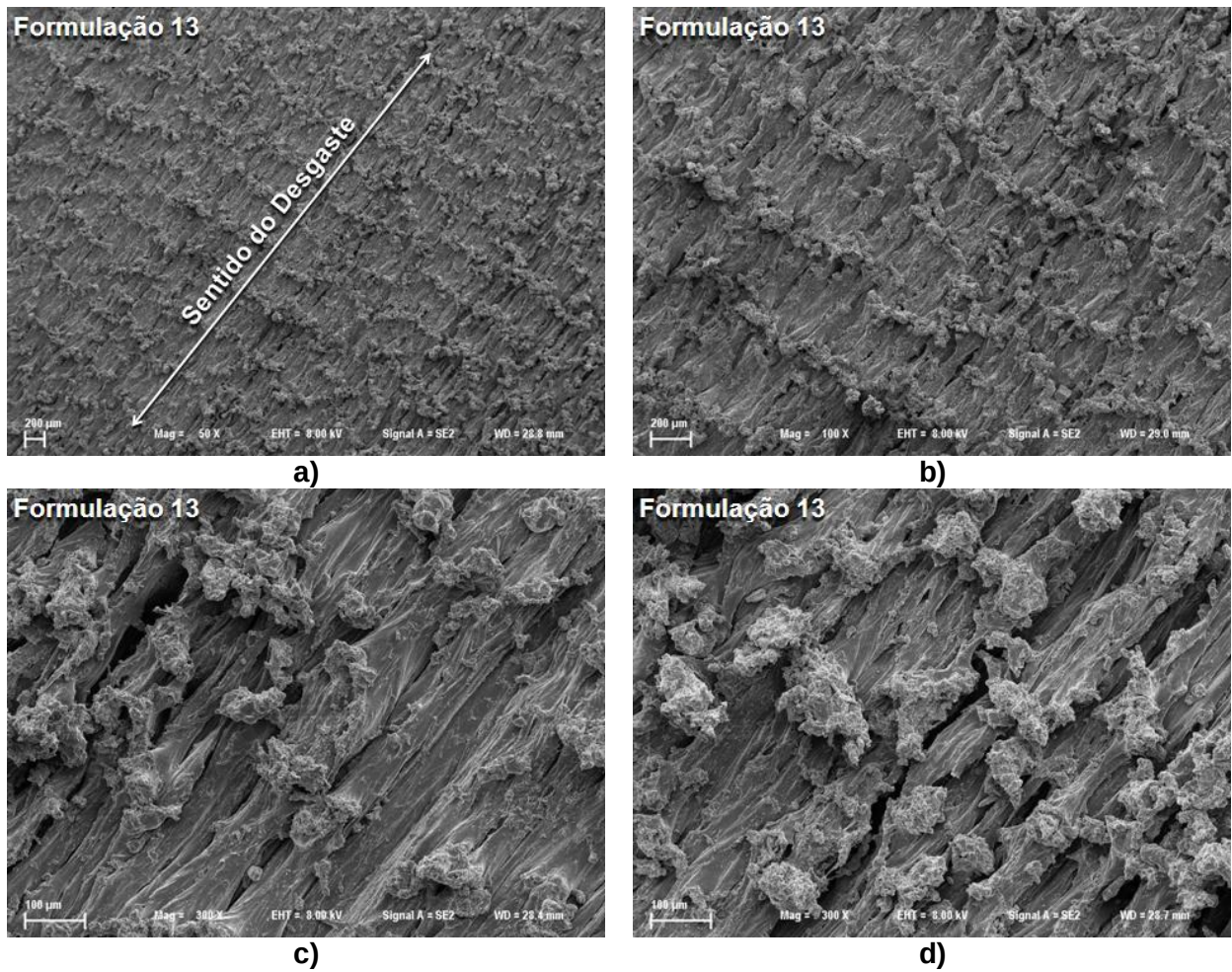


Figura 4.31 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 13 a) e b) Região central do desgaste; c) e d) Maiores ampliações da superfície desgastada.

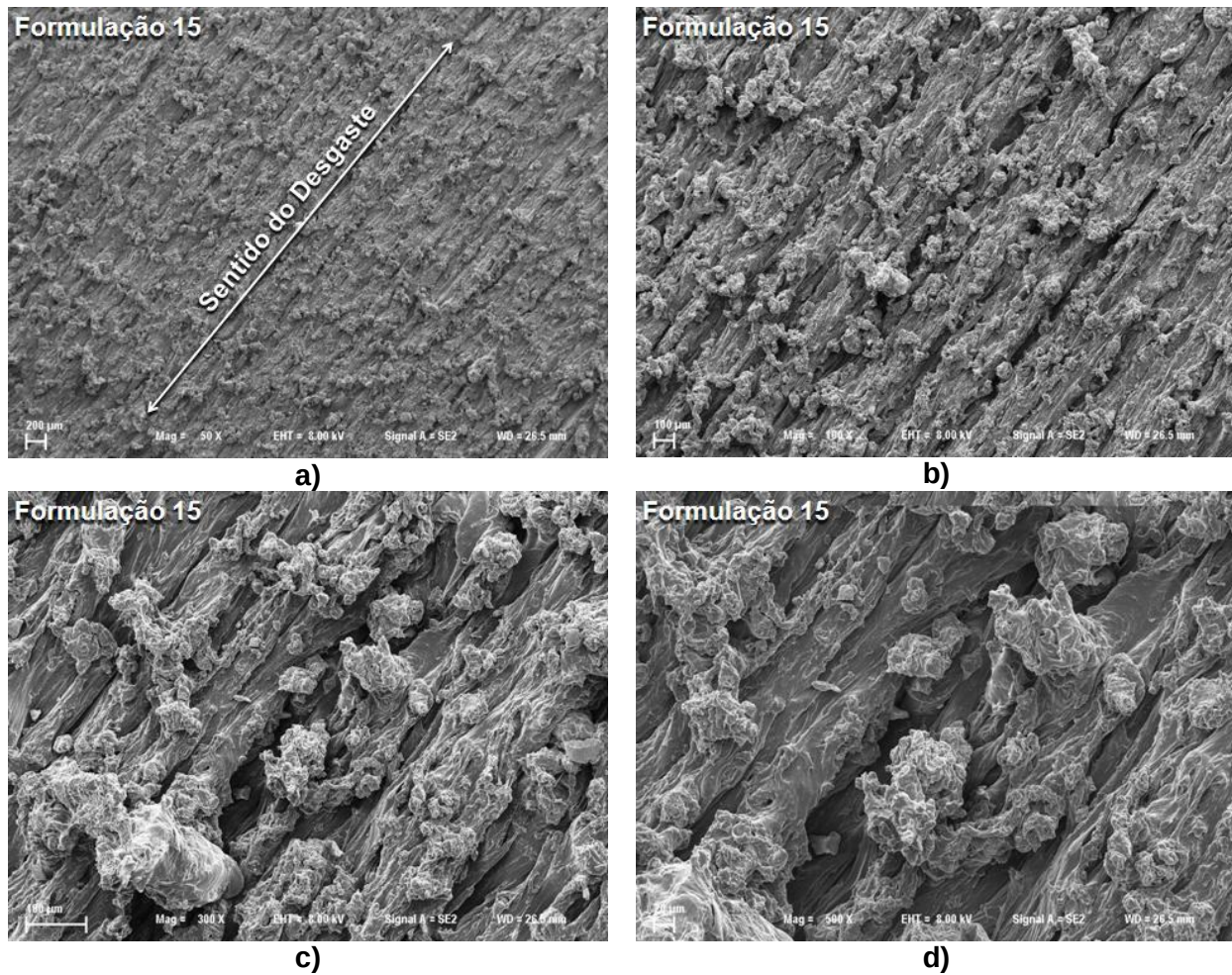


Figura 4.32 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 15 a) e b) Região central do desgaste; c) e d) Maiores ampliações da superfície desgastada.

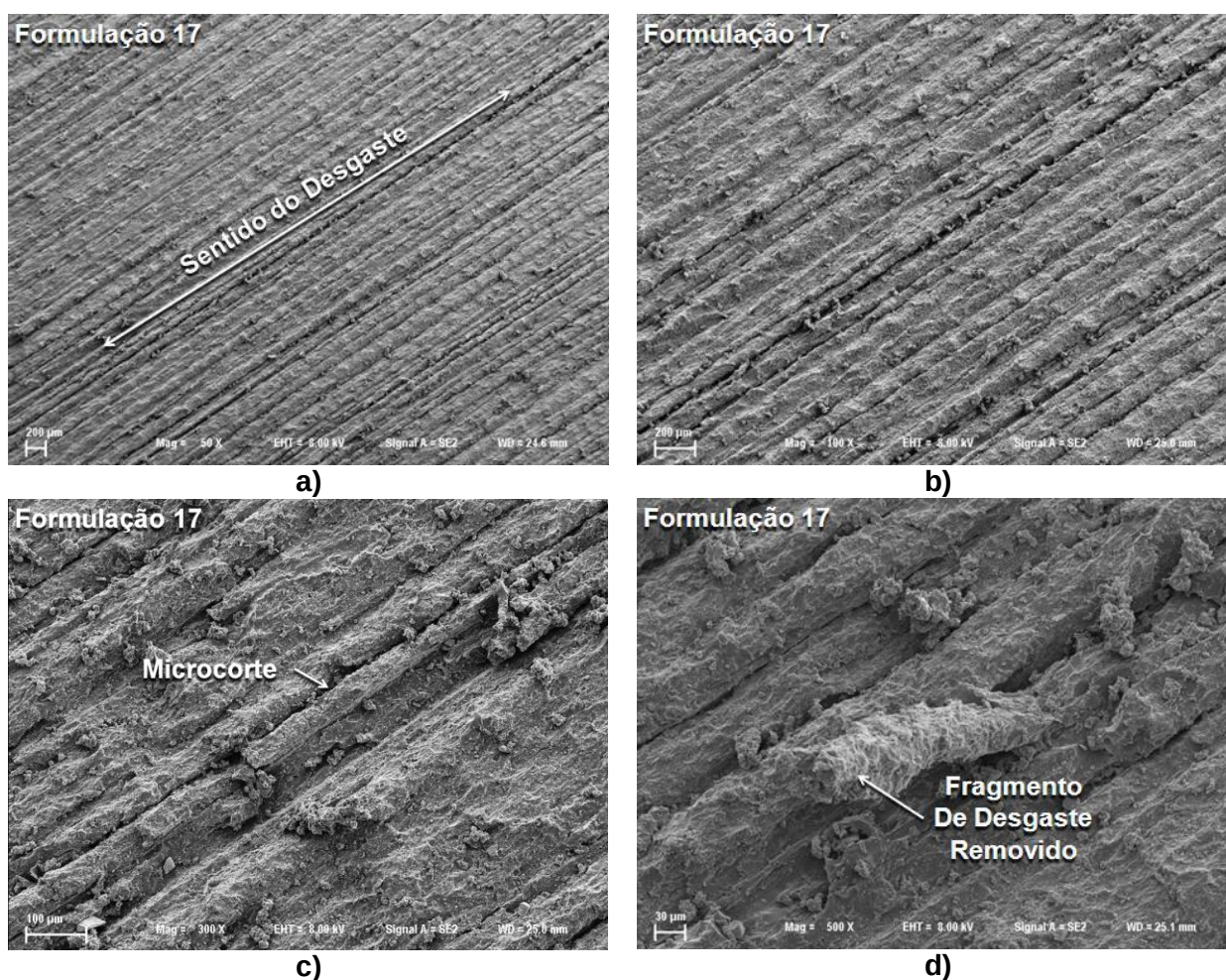


Figura 4.33 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SUGA (carga 16,34N e 80 *mesh*) da Formulação 17 a) e b) Região central do desgaste; c) Detalhe do micromecanismo microcorte e d) Detalhe do fragmento de desgaste removido e/ou em formação.

Verifica-se nas fotografias realizadas no MEV das Figuras 4.25 a 4.33 que o mecanismo de desgaste predominante foi o microcorte e, nota-se, também, a presença de microtrincas e o destacamento de fragmentos através de fratura frágil.

Observou-se a presença de partículas abrasivas na superfície do corpo de prova da Formulação 03 (ver Figura 4.26) devido à interação existente entre a superfície da amostra e a da lixa abrasiva de onde o abrasivo destacou-se. Devido à força normal de carregamento e a velocidade relativa existente entre as duas superfícies, houve o destacamento da partícula abrasiva da lixa e sua incrustação na superfície do corpo de prova.

Nota-se a presença de bolhas na superfície dos corpos de provas das Formulações 07 e 09, o aparecimento destas ocorreu devido ao vazamento de ar no reator que proporcionou a entrada de ar no compartimento, gerando este defeito de fabricação, mostrado na Figura 4.28 e 4.29.

Ao analisar as imagens das Formulações 13 e 15 realizadas no MEV as quais mostraram mecanismos de desgaste diferentes dos outros encontrados nas Formulações ensaiadas, sugere interação entre o microcorte com os padrões de Shamallac para estas duas Formulações. Isto se justifica pela visualização de “ondulações” perpendiculares a direção do desgaste abrasivo. Estas duas Formulações as de pior desempenho ao desgaste abrasivo, obtendo as maiores taxas de desgaste abrasivas podendo ser justificado pelo efeito sinérgico dos destes dois mecanismos de desgastes.