

MECANISMOS DE DANOS DE POLIURETANOS SUJEITOS AO ENSAIO DE MICROABRASÃO

Samuel Berger Velten, samuelb@ifes.edu.br¹
Marcelo Camargo Severo de Macêdo, mcamargo@npd.ufes.br²
Washington Martins da Silva, washington.martins@gmail.com²
Sinésio Domingues Franco, sdfranco@ufu.br³

¹ UFES/IFES, samuelb@ifes.edu.br

² UFES, mcamargo@npd.ufes.br

² UFES, washington.martins@gmail.com

³ UFU, sdfranco@ufu.br

Resumo: Neste trabalho é realizado um estudo comparativo da resistência ao desgaste abrasivo de 8 formulações de poliuretano. O ensaio utilizado neste estudo foi a microabrasão com esfera fixa. A força normal foi empregada em 2 níveis de carga 0,75 N e 1,0 N. A lama abrasiva foi preparada na proporção 20 g de abrasivo para 100 ml de água destilada. O abrasivo utilizado foi sílica (SiO₂) com tamanho da partícula variando de 0,2 a 5 µm. Para definir o regime permanente de desgaste foi realizada uma série de testes nos seguintes intervalos de tempo: 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos. A calota de desgaste produzida a cada intervalo de tempo foi registrada via imagem óptica. Foi observado que o coeficiente de desgaste permanece relativamente constante a partir de intervalos de tempo de duração maior que 45 minutos, caracterizando o regime permanente de desgaste abrasivo. Foram realizadas pelos menos seis baterias de testes para cada formulação. A topografia das calotas foi obtida via análise topográfica tridimensional de superfície, que permitiu avaliar a esfericidade (a proximidade da forma da calota formada com uma calota ideal) da calota formada. O mecanismo de desgaste foi avaliado usando microscopia eletrônica de varredura. Os micromecanismos de desgaste observados apresentaram variações. Grande parte das formulações apresentou indentação como mecanismo de desgaste predominante, também foi identificada a presença de trincas, microcorte/microsulcamento e formação de protuberância.

Palavras-chave: poliuretano, micromecanismos, microabrasão.

Abstract: In this work a comparative study of abrasive wear resistance for 8 polyurethane formulations is performed. The test used was the fix sphere micro-abrasion. The normal force was applied in 2 load levels 0,75N and 1,0N. The abrasive slurry was silica (SiO₂) with particle sizes varying from 0,2 to 5 µm. In order to define the steady state regime the wear test was performed in a set of tests in the following time intervals: 15, 30, 45, 60, 75, 90 and 120 minutes. The wear scar produced at each time interval was registered via optic image. It was observed that the wear coefficient value is kept relatively constant for time intervals larger than 45 minutes, characterizing the steady state regime for the abrasive wear. At least 6 batches of tests were performed for each formulation. The topography of the scar were obtained via surface three-dimensional topography, which allowed the evaluation of the sphericity (how close the formed scar is from the ideal scar) of the scar formed. The wear mechanisms were evaluated using SEM. The wear micro-mechanisms observed presented variations. A big part of the formulations presented indentation as predominant wear mechanism. The presence of cracks was also identified microcutting/microploughing and protuberance formation.

Key-words: polyurethane, micro-mechanisms, micro-abrasion.

1. INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo em águas profundas (acima de 400 metros) e ultra profunda (acima de 2000 metros) no Brasil a maior parte do petróleo explorado provem de poços off – shore (localizados e operados no mar) explorados por plataformas flutuantes que extraem o petróleo através de dutos flexíveis. Essa exploração em plataformas flutuantes só é possível graças aos dutos flexíveis que suportam os movimentos das correntes e plataformas e as intempéries das regiões a que estão submetidos. Um dos problemas a que estão submetidos é o desgaste abrasivo que acontece no fundo dos oceanos e contribui para manutenções constantes em toda a linha de dutos flexíveis. Sendo a profundidade maior

que 400m extremamente agressiva para todos os equipamentos utilizados em tais condições como tubos de revestimentos (*casing*), torres de extração, separadores de petróleo e água, sondas rotativas, bombas multifásicas para o bombeamento de petróleo, gás, água e sólidos ocorrentes, entre outros.

A estrutura dos dutos flexíveis, Figura (1), é basicamente composta de camadas de aço enroladas de forma helicoidal além de camadas de termoplásticos com diferentes composições e geometrias. A camada interna de termoplástico assegura que o fluido transportado (óleo bruto, gás e água) não escoe por entre as paredes dos tubos, ao passo que a externa oferece proteção contra abrasão, corrosão e proteção mecânica. As camadas de aço provêm a resistência mecânica.



Figura 1: Estrutura típica de duto flexível.

Fonte: Souza, et al., 2000.

É de suma importância ressaltar, que os dutos flexíveis ao tocarem o fundo do mar experimentam um acentuado desgaste por abrasão. Esse desgaste é mais acentuado no ponto de início do contato da tubulação com o fundo do mar (Touch Down point – TDP), Figura (2) isso é causado basicamente pelo conjunto de movimentos da plataforma e as correntes marinhas, que determinam a movimentação do duto em relação ao relevo marinho.

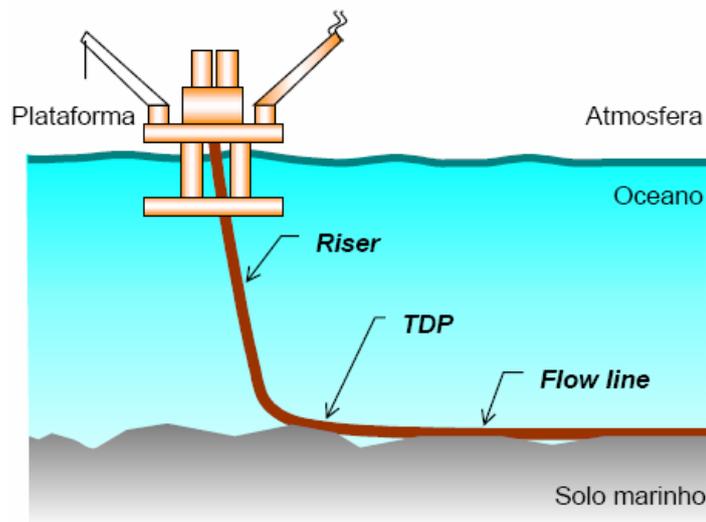


Figura 2: Região de contato no fundo do mar.

Fonte: Santos, 2007.

Nesse contexto, é importante ressaltar que a substituição de equipamentos em tais condições acarreta custos elevados. Desta forma, a proteção e o reparo de materiais acabam por reduzir custos, além de garantirem a produção Franco et al (2004). O elevado desgaste gera custos altos à indústria como um todo, devido à dificuldade de manutenção, principalmente em águas profundas. Por isso, torna-se cada vez mais importante o investimento em

pesquisa com o intuito de prever o comportamento dos materiais utilizados na construção de equipamentos que atuam nesse meio.

Como apresentado na Figura (3), o movimento relativo entre a tubulação e o fundo do mar, geram verdadeiras trincheiras no fundo do mar, ocasionando desgaste acentuado nestas e podendo produzir reposição de equipamentos e, junto com essa reposição, temos elevado custo em função da necessidade de mão de obra, parada de equipamentos e produção.

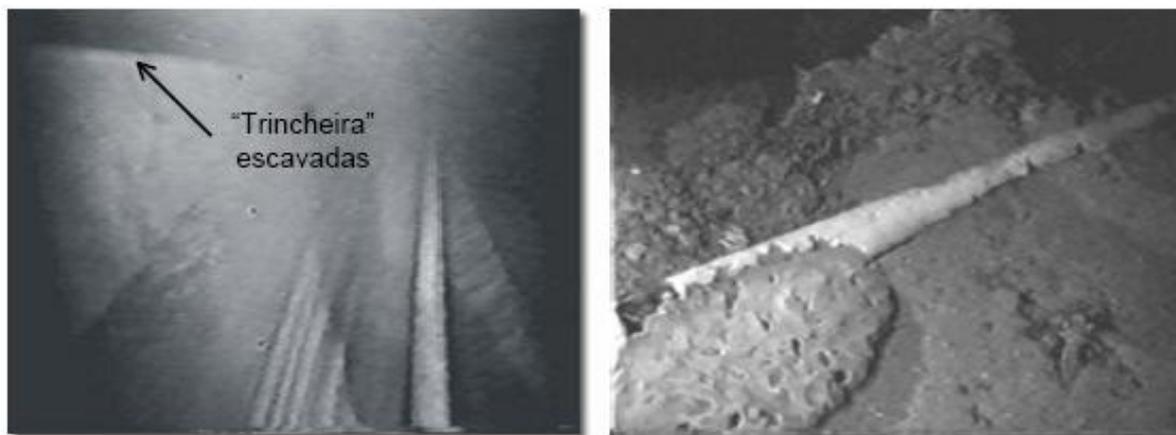


Figura 3: Linhas flexíveis submetidas a condições severas de desgaste.

Fonte: Santos, 2007.

Esse artigo tem por objetivo apresentar e discutir os principais mecanismos de desgaste encontrados no estudo da microabrasão de 8 formulações de poliuretano cotadas para a utilização em dutos flexíveis.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Algumas formulações foram desenvolvidas para a realização de uma dissertação de mestrado enquanto outras já têm aplicação comercial. As amostras foram fornecidas pela Petropasy e os ensaios foram efetuados na face com acabamento produzido após a cura. Os constituintes básicos são isocianatos, polióis e agente de cura e a constituição dos poliuretanos utilizados no presente trabalho é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Constituintes dos Poliuretanos

Formulação	Constituintes dos poliuretanos							
	Isocianato			Poliol			Agentes de Cura	
	TDI	MDI	PPDI	PTMEG	PPG	PCL	MOCA	BDO
1	x			x			x	
3	x				x		x	
5	x			x			x	
7		x		x				x
9		x			x			x
11		x			x			x
13			x	x				x
17		x				x		x

A maioria dos elastômeros de poliuretano é fabricada com isocianatos aromáticos. Suas vantagens são: ótimas propriedades mecânicas e menor custo de produção, porém a desvantagem desses isocianatos é o escurecimento causado pela reação de fotólise com as insaturações da molécula. Os principais isocianatos aromáticos são: 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI); 2,4-tolueno diisocianato (TDI); 1,5-naftaleno diisocianato (NDI); parafenileno diisocianato (PPDI – termo na língua inglesa). Há também os isocianatos alifáticos, que não sofrem fotólise: Isoforona

Diisocianato (IPDI), Hexametileno Diisocianato (HDI), 4,4 -Diciclohexilmetano diisocianato (HMDI) e os Isocianatos Bloqueados.

O tolueno diisocianato (TDI) é normalmente comercializado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 nas 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 ($f = 2,0$). TDI na proporção 100% de isômeros 2,4 é utilizado na fabricação de pré-polímeros de poliuretano especiais.

O difenilmetano diisocianato (MDI) apresenta química de complexidade superior ao TDI, o que possibilita maior possibilidade de modificação pelos químicos para atenderem as especificações desejadas para o PU. Assim os MDI's apresentam uma grande variação de funcionalidade, viscosidade, teor de isômeros, etc.

O parafenileno diisocianato (PPDI) com sua simetria molecular e baixo peso molecular, e funcionalidade dois, fornece segmentos compactos e excelente separação de fase (segmentos rígidos e flexíveis) em formulações de elastômeros de poliuretano. A principal característica desse isocianato é a grande resistência mecânica em temperaturas de até 135°C.

Os polióis por sua vez, são responsáveis pelos segmentos flexíveis dos elastômeros de Upoliuretano e são normalmente preparados a partir de polióis difuncionais, com pesos moleculares entre 600 e 3.000. O politetrametileno glicol (PTMEG) e os polióis poliésteres, preparados a partir do ácido adípico, são empregados nos elastômeros de poliuretano devido às excelentes propriedades mecânicas do PU resultante. (3) Três tipos de polioliol foram utilizados neste trabalho:

a) PTHF ou PTMEG: O PTMEG é um polioliol poliéter utilizado na fabricação de elastômeros de poliuretano de alto desempenho, 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, resistência ao rasgo e excelente resistência à hidrólise.

b) PPG: Os polioxipropilenos glicóis 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. Os PPG são usualmente empregados 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 polioliol.

c) PCL: Os elastômeros de poliuretano produzidos com polióis a base de policaprolactona (PCL) exibem alta performance mecânica, como por exemplo: flexibilidade em baixas temperaturas, resistência ao rasgo, à abrasão e maior resistência à hidrólise, do que os polióis poliésteres, devido ao menor número de grupos éster presentes na cadeia.

Na fabricação de elastômeros de poliuretano, além dos polióis citados acima, podem ser utilizados o polibutadieno (PBLH) e o óleo de mamona. O polibutadieno e o óleo de mamona possuem baixas propriedades mecânicas, porém o polibutadieno é o polioliol com maior resistência à hidrólise e possui também uma boa estabilidade química.

Os agentes de cura são compostos polifuncionais de baixo peso molecular, que reagem com isocianatos. Eles são utilizados para finalizar a polimerização do pré- polímero, reagindo com os isocianatos em excesso. Os agentes de cura são responsáveis pelos segmentos rígidos e pela obtenção da dureza dos elastômeros de poliuretano. Os agentes de cura estão divididos em Álcoois, Aminas e Água . Nesse trabalho foram usados a 1,4 Butanodiol (BDO) usado em elastômero base MDI, PPDI. E o 4,4- metileno-bis-(ortocloroanilina) (MOCA) , utilizada em elastômeros base TDI.

Os ensaios de microabrasão foram realizados em um equipamento do tipo esfera fixa, a Figura 4 b) mostra uma foto ilustrativa do equipamento. A esfera é movida por um eixo motor e desliza sobre o corpo de prova que está fixo em um suporte perpendicular que, aplica sobre a amostra um carregamento pré-definido como mostra a Figura 4 a) .

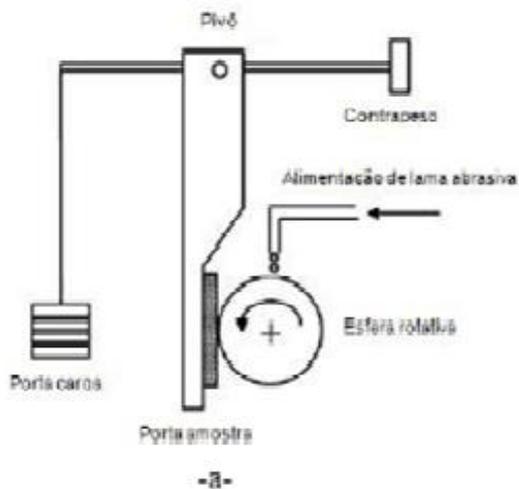


Figura 4: Ilustração do equipamento de microabrasão: a) Esquema do funcionamento do ensaio; b) Figura ilustrativa do equipamento.

O contracampo é uma esfera de aço martensítico AISI 52100 com um diâmetro de 25,0 mm. A lama abrasiva é fornecida na região de contato entra a amostra e o contracampo em um meio abrasivo em fluxo contínuo. O equipamento também possui um misturador magnético para agitar continuamente a lama abrasiva sem possibilidades de contaminação. Uma câmera fotográfica acoplada a um microscópio possibilita a visualização e o registro da imagem. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros empregados nos testes.

Tabela 2 Parâmetros de testes

Abrasivo	Sílica - SiO ₂
Concentração	20 g em 100 ml
Força Normal	1 N, 0,75N
Diâmetro da esfera - D	25 mm
Velocidade de rotação	100 rpm

O ensaio foi interrompido a cada 15 minutos para a medida do raio médio da calota. Também foi realizada observada a superfície da esfera com o intuito de verificar se houve transferência de material do poliuretano para a esfera. A esfera foi limpa com água destilada no intervalo entre cada teste.

No ensaio de microabrasão considera-se que a impressão da calota na amostra, ou seja, a marca de desgaste reproduz a geometria da contracampo. Assim, é possível determinar o volume de material desgastado (V) a partir do diâmetro da esfera (\varnothing_e) e do diâmetro da calota desgastada (b) usando a equação. (Rutherford, Hutchings, 1997 e Trezona R I, Allsopp D N, Hutchings I M, 1999).

$$V \approx \frac{\pi \cdot b^3}{32 \cdot \varnothing_e}, \text{ para } b \ll \varnothing_e$$

Equação 1

Este modelo simples de desgaste abrasivo equivale à equação de Archard para desgaste por deslizamento: (Rutherford, Hutchings, 1997).

$$k = \frac{V}{S} = \frac{K \cdot l}{H}$$

Equação 2

Deste modo, considerarmos a relação $\frac{K}{H}$ igual a k , temos:

$$k = \frac{V}{S \cdot N}$$

Equação 3

Onde k representa o coeficiente de desgaste dimensional, cuja unidade é dada em $\text{m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$, (Trezona, Allsopp, Hutchings, 1999), V o volume de material desgastado, S a distância deslizada (S) e N a força normal sobre o contato.

Deste modo, unindo a Expressão 1 e 3 temos uma expressão para o coeficiente de desgaste dimensional (k) em função da geometria da calota desgastada (b), diâmetro da esfera contracampo (\varnothing_e) e das variáveis do ensaio, distância percorrida (S) e da força normal sobre o contato (N) que é ilustrada a expressão abaixo.

$$k = \frac{\pi \cdot b}{32 \cdot \varnothing_e} \text{ para } b \ll R$$

Equação 4

O coeficiente de desgaste foi calculado no regime permanente, ou seja, quando a variação do coeficiente de desgaste (k) apresentar variação inferior a 10% ao longo do tempo. Foram realizadas três baterias de testes em função do tempo para cada amostra. O coeficiente de desgaste médio foi calculado como a média dos valores de k que se encontravam no regime permanente de desgaste.

A topografia tridimensional das calotas foi obtida usando o equipamento Talysurf CLI 1000. A configuração utilizada para aquisição da topografia foi à indutiva (com apalpador), com resolução de 40 nm. O equipamento possui um programa de análises 3D (Talymap Gold) para geração de imagens e cálculos dos diversos parâmetros topográficos.

A análise dos mecanismos de desgaste ocorrido durante os ensaios realizados foi medida via microscopia eletrônica de varredura (MEV – fabricante: Zeiss; modelo: EVO 40). As amostras foram recobertas com fina camada de prata para permitir o descarregamento dos elétrons que chegam à superfície do polímero não condutor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Determinação do Regime Permanente

A Figura (5) apresenta a evolução da taxa de desgaste da formulação 5 (TDI + PTMEG + PPG). O regime permanente foi determinado em uma bateria de ensaios intervalados com duração de 15 min cada, até que a variação do valor do coeficiente de desgaste estivesse abaixo de 10%. Os mecanismos de desgaste foram estudados a partir do regime permanente das formulações.

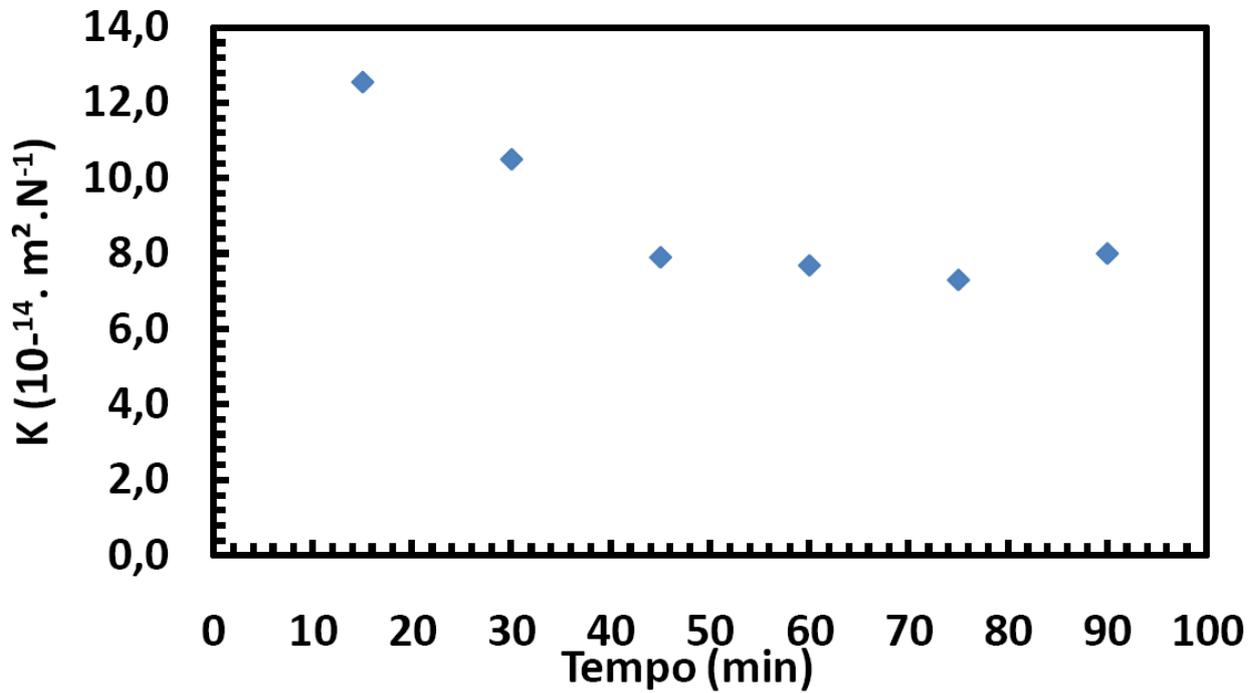


Figura 5: Determinação do Regime Permanente para a Formulação 05.

3.2. Mecanismos de Desgaste

Os mecanismos de desgaste presentes em polímeros são complexos e diversificados, mas alguns mecanismos foram identificados e apresentaram reprodutibilidade. Nesta seção serão apresentados e discutidos tais mecanismos. Todas as figuras deste item estão dispostas no sentido de rolamento das partículas.

A Figura (6) retrata a protuberância formada na formulação 1. É evidenciado o engaste de partículas mesmo com 350X, as protuberâncias formadas encontram-se na parte inferior da calota, ou na região de saída.

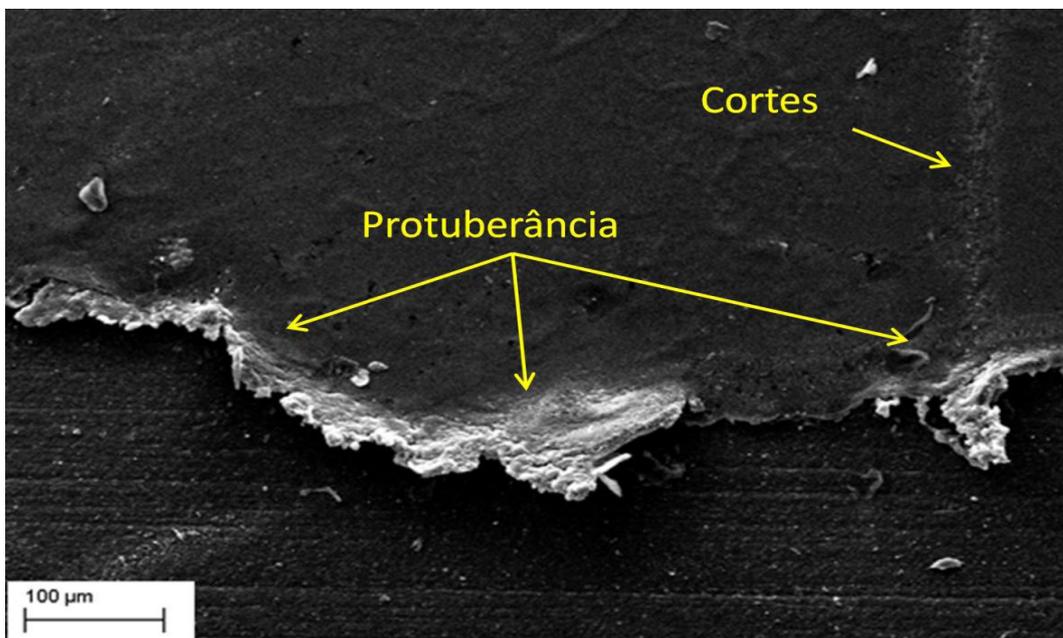


Figura 6: Morfologia de desgaste Formulação 1, 1N, 350X.

Na Figura (7) pode ser visto que a formulação 1 apresenta indentações múltiplas com a presença de algumas trincas, caracterizando a abrasão. O engaste de partículas abrasivas também é identificado por toda matriz.

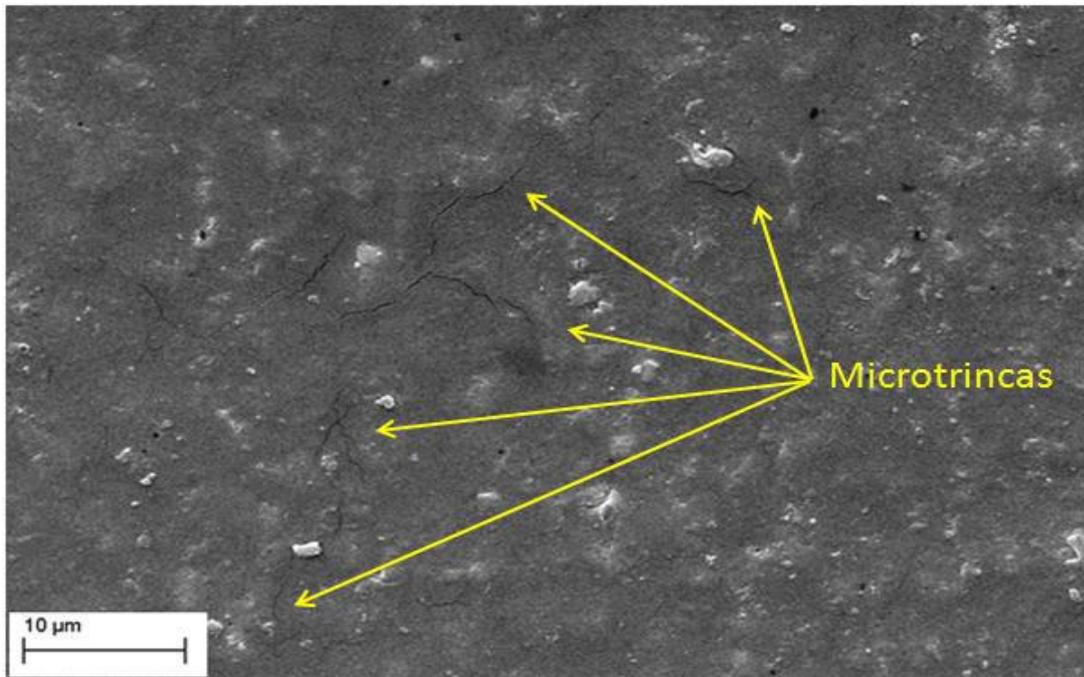


Figura 7: Morfologia do desgaste formulação 1, 1N, 4000X.

A Figura (8) mostra a formação de protuberância e um escoamento que acontece na parte inferior da calota. O fenômeno de adesão na região de saída da esfera (*"peeling,"* Barquins (1992)) aliado à rotação da mesma provoca o escoamento de material. Da Silva (2006) encontrou estrutura semelhante à destacada à direita da calota e tendo denominado o excesso de material de proa. No mesmo trabalho da Silva (2006) sugere dois fenômenos para a formação da protuberância, o escoamento ou a fusão do material, sendo que em algumas das condições experimentais destacava mais a fusão. As regiões elevadas que se assemelham a ondas foram encontradas por Sonal Desai et al (2006) em materiais não desgastados tais regiões estão parcialmente dispersas na matriz e foram tratadas como regiões de segmentos duros. Na protuberância pode ser observado o afastamento entre os segmentos duros em comparação com Sonal Desai et al (2006). Isto sugere que para as condições experimentais utilizadas nos ensaios de microabrasão deste trabalho, as protuberâncias foram formadas por escoamento plástico, da Silva (2006).

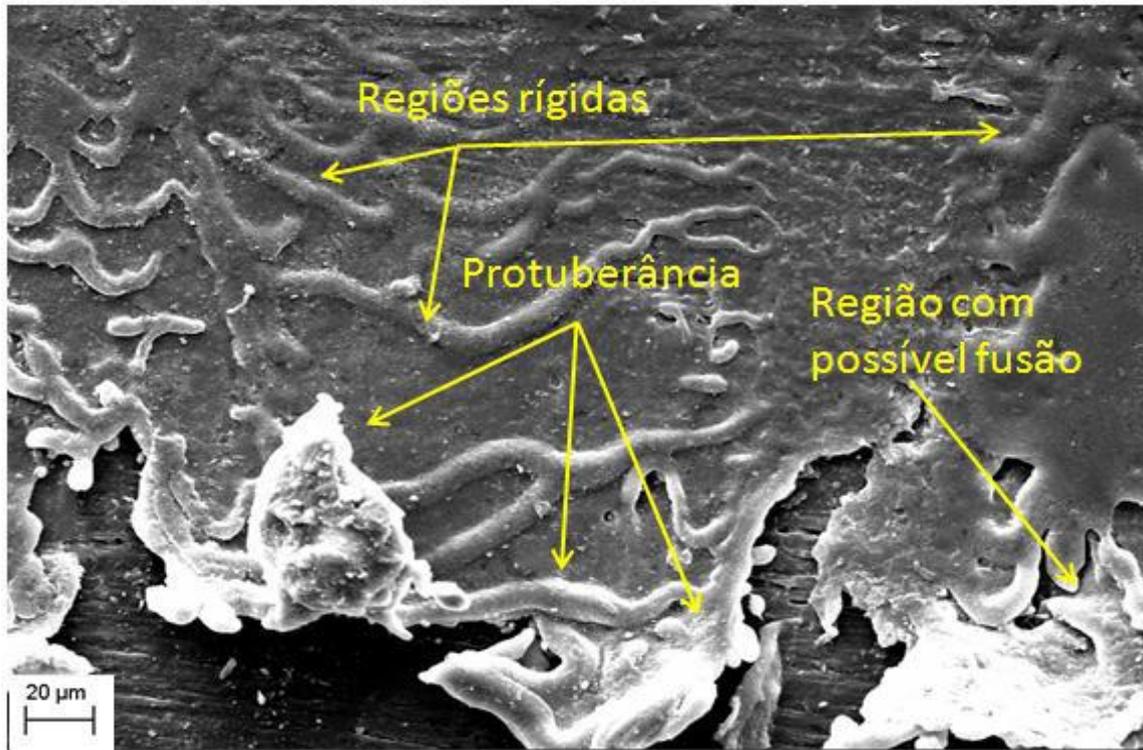


Figura 8: Morfologia de desgaste para a formulação 17, 1N, 800x.

A Figura (9) caracteriza a presença do deslizamento de partículas formulação 9 (MDI + PPG), onde encontra - se riscos bem distribuídos pela matriz. No lado direito encontram- se algumas partículas engastadas.

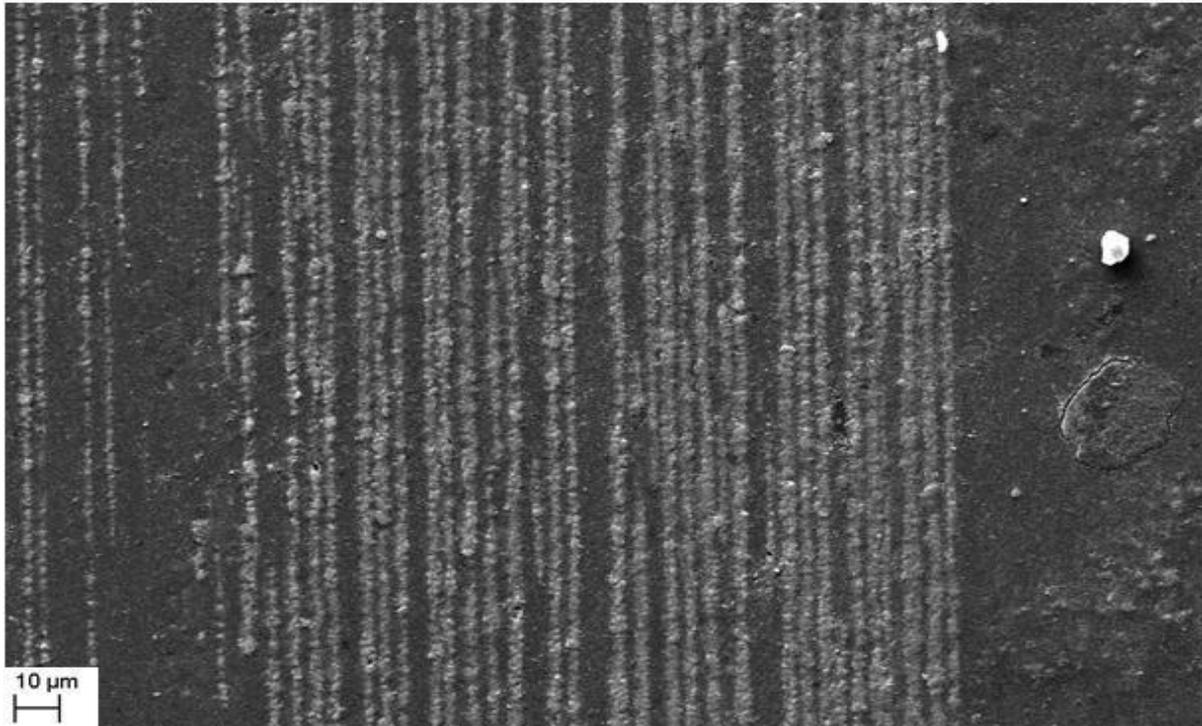


Figura 9 - Presença de riscos na formulação 9, 1,0 N, 1000x.

4. CONCLUSÕES

- A redução da carga não apresentou mudança significativa nos mecanismos de desgaste presentes;
- Os mecanismos de desgaste são complexos, algumas vezes dificultando o entendimento dos fenômenos por eles causado;
- Em várias amostras foi observada a formação de protuberâncias na região de saída da calota;
- Em algumas formulações foi observada a presença de mecanismos tradicionalmente encontrados, como riscos e indentações.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao fundamental apoio fornecido pela ANP sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Agradecem também a Petropasy pelo apoio e pelo fornecimento do material das amostras.

Ao PPGEM pela possibilidade de desenvolvimento do trabalho aqui apresentado.

Agradecem também ao IFES pela possibilidade de desenvolver o trabalho apresentado.

6. REFERÊNCIAS

Barquins, M., "Adherence, Friction and gear of Rubber-Like Materials," Wear and Friction of Elastomers. ASTM S TP, Robert Denton and M. K. Keshavan, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.

Da Silva R., C., L.,2006, "Mecanismos de Desgaste de Poliuretano em Ensaio de Microabrasão", Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

Da Silva R.,C.,L., da Silva C., H.,Medeiros J., T., N.,: Is there delamination wear in polyurethane. Wear 974-983 (2007).

Hutchings, I. M., 1992, "Tribology – Friction and wear of engineering materials", London, British Library, ISBN 0340 56184X.

- Rutherford K L, Hutchings I M; A micro- abrasive wear teste, with particular application to coated systems; *Wear* 231-239 (1996).
- Rutherford K L, Hutchings I M; Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test; *Journal of Testing and Evaluation*, JTEVA, 25(2), March 1997, 250-260.
- Santos, F. C., 2007, “Otimização de Poliuretanos para Protetores de Linhas Flexíveis Sujeito ao Desgaste Abrasivo”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG.
- Shipway P H, Ngao N K: Microscale abrasive wear of polymeric materials; *Wear* 255 (2003) 742-750.
- Sonal Densai, I.M. Thakore, B.D. Sarawade, Surekha Devia, Surekha Devi; Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes ; *European Polymer Journal* 36 (2000) 711-725.
- Trezona R I, Allsopp D N, Hutchings I M; Transitions Between Two-Body and Three-Body Abrasive Wear: Influence of Test Conditions in the Microscale Abrasive Wear Test; *Wear* 225-229 (1999), 205-214.
- W. M. da SILVA, R. BINDER, J. D. B. de Mello, Abrasive Wear of Steam Treated Sintered Iron. *Wear* , v.258, p.166 - 177, 2005.