



EFEITO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS NO DESGASTE ABRASIVO DE POLIURETANOS MDI-BD

Juliano Oséias de Moraes

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica, Laboratório de Tribologia e Materiais,
Campos Santa Mônica - Uberlândia / MG
j_oseias@yahoo.com

Francisco F. Ramos Neto

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica, Laboratório de Tribologia e Materiais,
Campos Santa Mônica - Uberlândia / MG
francisco@mecanica.ufu.br

Marcelo Torres Paes Piza

Petrobras, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello, CENPES, Rio de Janeiro / RJ
mtpp@cenpes.petrobras.com.br

Sinésio Domingues Franco

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica, Laboratório de Tribologia e Materiais,
Campos Santa Mônica - Uberlândia / MG
ltm-sdfranco@ufu.br

Resumo: *Na condução de petróleo em águas profundas são utilizadas linhas de dutos flexíveis, que, pelo fato de estarem inseridas em um ambiente corrosivo, têm seus elementos metálicos protegidos por materiais poliméricos. Estes revestimentos são caracterizados por elevada inércia química, boa resistência mecânica, além de permitir a flexibilidade necessária à estrutura. No entanto, devido à ação abrasiva encontrada no ambiente marinho, estes revestimentos acabam sendo paulatinamente desgastados. Neste trabalho propõe-se uma avaliação do desgaste abrasivo de quatro tipos de poliuretanos com vistas à aplicação como proteção anti-desgaste destas linhas. Para comparar os resultados de desgaste com as propriedades mecânicas destes materiais foram feitas várias modalidades de ensaios mecânicos, quais sejam: tração, resiliência, rasgamento e dureza shore. Os ensaios de desgaste foram realizados segundo a norma DIN-53.516, submersos em água e utilizando-se carga de 15 N. Os resultados são discutidos e analisados através de Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo possível comparar os resultados dos ensaios mecânicos com os ensaios de desgaste, bem como, levantar uma classificação do desempenho dos materiais testados.*

Palavras-chave: *Desgaste Abrasivo, Polímeros, Linhas Flexíveis, Exploração de Petróleo.*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os PU's ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Os maiores centros consumidores são América do Norte, Europa e o Continente Asiático, Figura 1-Vilar, 2004. A grande versatilidade deste material vinculada à relativa facilidade de processamento contribui para sua participação no quadro de materiais de engenharia.

Uma das aplicações recentes, onde a sua utilização tem gerado bons resultados, é na exploração de petróleo em águas profundas.

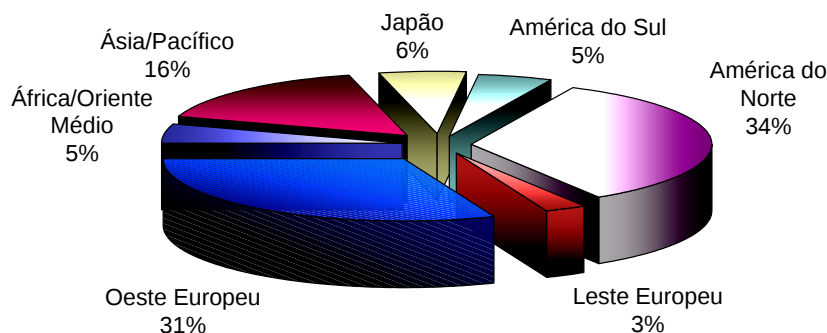


Figura 1: Demanda mundial de PU por região em 2000 (Vilar, 2002).

Atualmente, cerca de 41% da produção de petróleo brasileira provém de poços que se encontram em profundidade maiores que 400 metros, e as previsões é que este número chegue a 85% até o ano de 2005. (Fonte: <http://www.Petrobras.com.br>, julho/2003.)

Nessa aplicação, a utilização de materiais poliméricos devido a sua resistência à corrosão em água do mar é de vital importância, porém, é necessário que exista também propriedades de resistência ao desgaste abrasivo e resistência mecânica.

Materiais como poliuretano e polietileno têm sido estudados e demonstram um bom desempenho em situações envolvendo abrasão (Thorp, 1982; Mano, 1991; Vilar, 2002; Budinski, 1997; Franco, 2001; Franco, 2002; Ramos Neto, 2003).

Vários autores tentaram correlacionar resistência ao desgaste erosivo e propriedades de polímeros, porém, pouca informação pode ser encontrada na literatura correlacionando resistência ao desgaste abrasivo e propriedades mecânicas.

HUTCHINGS *et al.* (1987) estudaram a erosão em borrachas e em um poliuretano e encontraram uma relação entre a resistência ao desgaste e a resiliência, isso foi atribuído a absorção de uma parcela da quantidade da energia cinética da partícula erosiva pela borracha. Materiais com alta resiliência têm boa resistência ao desgaste e apresentam o padrão de abrasão de Shallamach, no qual um padrão de sulcos perpendiculares à direção de deslizamento é observado. Os materiais de baixa resiliência não apresentam esse padrão, sendo fundamental a análise dos mecanismos de desgaste (BECK *and* TRUSS, 1998).

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

O mecanismo de desgaste por fadiga nas borrachas produz uma impressão descrita primeiramente por Shallamach. O estudo deste padrão de desgaste abrasivo estabeleceu que microtrincas são iniciadas devido ao forte atrito na interface do abrasivo e da superfície do material. Inicialmente essas trincas crescem para o interior da amostra, mas quando a lingüeta ou cume de deformação cresce, a trinca se propaga para cima na região próxima de menor carga, com crescimento e destacamento ocorrendo repetidamente (Southera and Thomas, 1978; Bhowmick, 1982; Uchiyama and Ishino, 1992).

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

Biscoe (1981) aplicou uma semelhante relação em vários polímeros e observou que a taxa de desgaste é inversamente proporcional a tensão de ruptura (σ_u) multiplicada pela deformação de ruptura (ϵ_u). Esse produto é a área abaixo do gráfico e dá uma idéia de energia de fratura.

Southern *and* Thomas, (1978) modelaram abrasão em borrachas por lâmina usando uma aproximação do mecanismo de fratura baseado na equação de Paris descrevendo desenvolvimento de trincas por fadiga. Arnold *and* Hutchings (1992) estenderam essa aproximação para estudo do desgaste erosivo em elastômeros. Eles desenvolveram uma expressão que correlaciona taxa de desgaste, tamanho do abrasivo, velocidade do abrasivo, elasticidade, ângulo de impacto e propriedades de atrito e fratura do elastômero. Essa expressão tem dado um bom resultado qualitativo concordando com os resultados experimentais, mas de uma maneira mais relevante, enfatizam a importância do mecanismo de geração de trincas no processo de desgaste.

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

Li *and* Hutchings (1990) estudaram poliuretanos a base de éster com dureza nominal de 20 a 90 IRHD (International Hubber Hardness Degree). Foi observado para esses materiais o mesmo mecanismo de fadiga que era visto para outros elastômeros. Eles encontraram que para materiais de mesma resiliência, um aumento de dureza acarretava em aumento da taxa de desgaste erosivo.

Trofimovich *et al.* (1987) questionaram o papel da estrutura dos poliuretanos no desgaste contra uma superfície metálica polida. TPU's MDI-BD (Poliuretanos termoplásticos – Metil diisocianato Butanodiol) e várias combinações de poliéster foram testadas e encontrou-se que uma concentração de BD entre 40% e 60% produz um segmento duro de ótimas propriedades de desgaste por deslizamento. Foi proposto que nesta faixa ótima os blocos duros formaram uma rede com fases rígidas ao contrário de blocos individuais que foram encontrados em PU's com baixas concentrações de BD.

O mecanismo de desgaste da fase ótima foi desgaste por fadiga e para outras concentrações outros mecanismos ocorreram. Foi observado também que existe influência do PM (peso molecular) e da natureza do políeste.

Kurachenkov *et al.* (1990) avaliaram diversos materiais e observaram que materiais de menor dureza foram altamente elásticos, com deformações elastoplásticas na superfície. O aumento da dureza introduziu microcorte, aumentando o desgaste, enquanto sólidos que se ajustam à penetração do abrasivo na superfície têm melhor desempenho.

Mardel *et al.* (1992) encontraram em PU's uma pequena correlação entre desgaste e uma variedade de propriedades mecânicas.

Mardel *et al.* (1994) encontraram uma relação entre separação de fases e resistência ao desgaste. Fundindo TPU's em temperaturas acima de 100°C aumenta-se a separação de fases duras e moles e observa-se uma melhora na resistência ao desgaste.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo buscar uma correlação entre as propriedades mecânicas de dureza, resiliência, resistência à tração e ao rasgamento, tensão de ruptura, alongamento e resistência ao desgaste abrasivo normatizado pela DIN-53.516. Para isso foram formulados e fabricados quatro poliuretanos poliéteres curados com Butanodiol (BD).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram ensaiados quatro poliuretanos a base de MDI poliéter curados com butanodiol. A formulação foi processada para se obter quatro valores de dureza diferentes: 75, 85, 90 e 95 Shore A, tendo como principal variável a quantidade de NCO livre no pré-polímero. Alguns parâmetros de fabricação desses materiais estão dispostos na tabela 1.

2.1. Ensaio de tração e alongamento

Os ensaios de tração e alongamento foram realizados numa máquina de tração EMIC segundo a norma ASTM D412-98. Os corpos de prova foram retirados através de uma faca padrão a partir de placas confeccionadas para esse fim, figura 2.

As medidas de espessura foram realizadas através de um medidor de espessura da marca JSGUS com relógio comparador de resolução 1/100mm.

Os valores de resistência à tração são obtidos através da expressão 1.

$$\sigma = \frac{F}{A} * 14.22 \quad (1)$$

Onde:

F é a força [Kgf/cm²];

A é a menor área transversal da amostra [cm²];

σ é o limite de resistência para o alongamento em que se foi medido a carga [Psi].

As medidas de alongamento são acompanhadas através de uma régua e de marcações iniciais no corpo de prova. Foram colhidos valores de resistência a 100% e 300% de alongamento, e o alongamento máximo para a situação instantaneamente antes da ruptura. A velocidade de alongamento foi de 200 mm/min.

Tabela 1: Parâmetros do processo de fabricação e dados dos materiais.

Nomenclatura	NCO (%)	Esteq. (%)	Tempo de pote (minutos)	Cura (minutos)	PósCura (horas)
E-575A1	6.77	100	20	180	48
E-585A1	8.40	100	11	120	48
E-590A1	10.20	100	6	90	48
E-595A1	11.87	100	4	60	48

2.2. Ensaio de rasgamento

Os ensaios de rasgamento foram realizados na mesma máquina de tração EMIC segundo a norma ASTM D624-00. A velocidade utilizada foi de 500mm/min e os valores de limite de resistência ao rasgo são obtidos através da expressão 2.

$$\sigma_{rasg} = \frac{F}{(t * 5.5997)} \quad (2)$$

Onde:

F é força medida [Kgf];

t é a espessura da amostra [m];

σ_{rasg} é a resistência ao rasgo [lib/in ou PLI].

2.3. Ensaio de Dureza

Em suas aplicações aos polímeros, define-se a dureza como a medida da resistência oposta à penetração de uma superfície por um instrumento de dimensões determinadas, sob carga também determinada. Os índices numéricos de dureza podem representar profundidade de penetração, ou valores arbitrários convenientes, derivados dessa profundidade de penetração.

Foi utilizado um durômetro Shore A Zwick Materials Testing 3100 (ASTM D 2240, DIN 53505, ISSO 868). A norma seguida foi a ASTM D 2240-03, figura 3a.

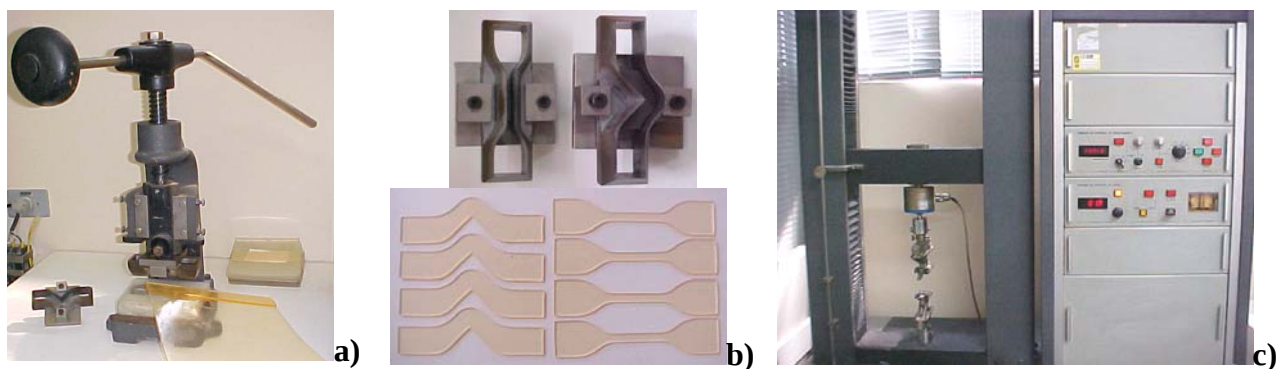


Figura 2: a) Guilhotina e placa de poliuretano, b) Facas para corte e corpos de prova de rasgamento e tração, c) Máquina de tração EMIC.

2.3. Ensaio de Resiliência

Os ensaios de resiliência foram realizados num resiliômetro de impacto Maq test pela norma DIN 53.512. Figura 3b. Os valores são expressos em porcentagem.



Figura 3: a) Durômetro Shore A, b) Resiliômetro Maq test

2.4. Ensaio de Abrasão

Os ensaios de abrasão foram realizados num abrasômetro DIN 53.516 submersos em água à temperatura ambiente, figura 4b. A pesagem das amostras foi feita numa balança Sartorius com resolução de 10^{-5} g. A carga utilizada foi de 15N. Os resultados são a média de 5 amostras.

3. RESUSLTADOS E DISCUSSÕES

Foram ensaiados quanto à dureza, tração e alongamento, rasgo, resiliência e abrasão DIN 53.516 quatro tipos de poliuretanos (MDI-BD) com diferentes composições. Os resultados obtidos estão dispostos na tabela 2.

Esses valores encontram-se correlacionados de forma completa na figura 6.

Observa-se, que o desgaste é significativamente afetado com a variação das propriedades.

O aumento da dureza, para esse grupo de materiais, diminui a resistência a abrasão. A literatura indica que o aumento da dureza induz o surgimento de mecanismos de microcorte em alguns sistemas tribológicos semelhantes. Pode-se observar nas fotos de MEV (figura 5) que o aspecto das fraturas gerado nos PU's de maior dureza começa a diferenciar-se dos de menor dureza, (figura 5a) e b) e 5g) e i)). Para a maior dureza (figura 5g) e i)) os fragmentos de desgaste gerados são menores que em baixa dureza (figura 5a) e 5b)), porém não permanecem aderido na superfície. Nas maiores ampliações percebe-se, para todos os casos, um aspecto de corte nas amostras onde regiões de deformação elástica onde, durante a passagem do abrasivo houve deslocamento do material, mas após essa passagem o material se recuperou elasticamente, podem ser vistas. Esse comportamento é muito provavelmente uma resposta da grande elasticidade dos materiais em estudo.

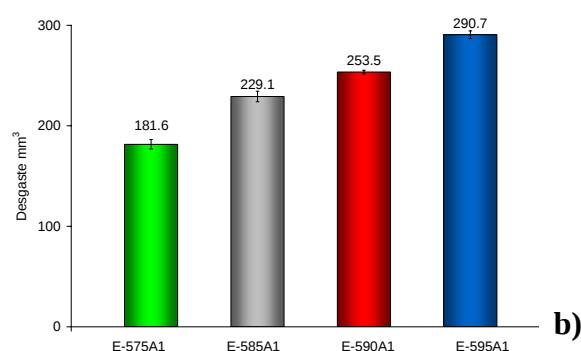


Figura 4: a) Abrasômetro DIN 53.516. b) Gráfico da perda de volume para as amostras testadas.

O aumento da resiliência mostrou contribuir para o aumento da resistência ao desgaste. Apesar da boa relação descrita na literatura ser para desgaste do tipo erosivo, percebe-se que a capacidade de devolver energia de um material é importante neste tribosistema.

De uma forma geral, as propriedades de alongamento máximo, resistência ao rasgo e tensão de ruptura estão diretamente ligadas aos fenômenos que ocorrem no contato. Observa-se, porém, que os valores da resistência à ruptura dos materiais são muito próximos, considerando os desvios padrão. Isso impede, para esse grupo de materiais, uma análise profunda da influência dessa propriedade. Esse comportamento está, muito provavelmente ligado à composição dos quatro PU's. Todos possuem o mesmo constituinte, porém as propriedades são alteradas na quantidade de cada um. Isso revela que durante a deformação o comportamento é diferente para os materiais, conforme é a diferença na resistência a movimentação relativa das cadeias, e no momento da ruptura a resistência imposta é muito semelhante para as quatro formulações.

Tabela 2: Valores médios dos ensaios para os materiais testados.

Nomenclatura	Dureza Shore A	Mód. 100% (MPa)	Mód. 300% (MPa)	Resist. Tração (MPa)	Along. Max. (%)	Resist. Rasgo (N/mm)	Along. Max. Rasg. (%)	Abrasão (mm³)	Resil. (%)
	ASTM D2240	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D624	ASTM D1817	DIN 53.516	DIN 53.512
E-575A1	77	3.8	9.4	33.4±1.7	468±8	70.8±1.5	200.9±8.1	172.1±5.0	53.6
E-585A1	86	6.9	15.0	30.6±6.4	430±35	94.7±0.6	133.8±0.8	217.2±5.2	47.8
E-590A1	90	8.7	17.4	34.1±0.9	423±38	107.3±1.2	112.0±16.8	240.3±2.0	41.4
E-595A1	95	11.5	20.9	30.0±5.1	403±50	121.4±7.3	83.5±6.4	275.5±4.0	38.8

Para materiais com maior elasticidade (alongamento máximo) é de se esperar que a deformação elástica consuma energia, diminuindo a taxa de desgaste. Essa propriedade se mostrou inversamente proporcional à resistência ao rasgo, ou seja, materiais que alongam mais, geralmente necessitam de menores forças para serem rasgados. Desta forma, apesar de o material de melhor desempenho quanto ao desgaste abrasivo ter menor resistência ao rasgamento, ele tem a melhor capacidade de deformação, indicando que mais importante seja essa propriedade em casos de microcorte.

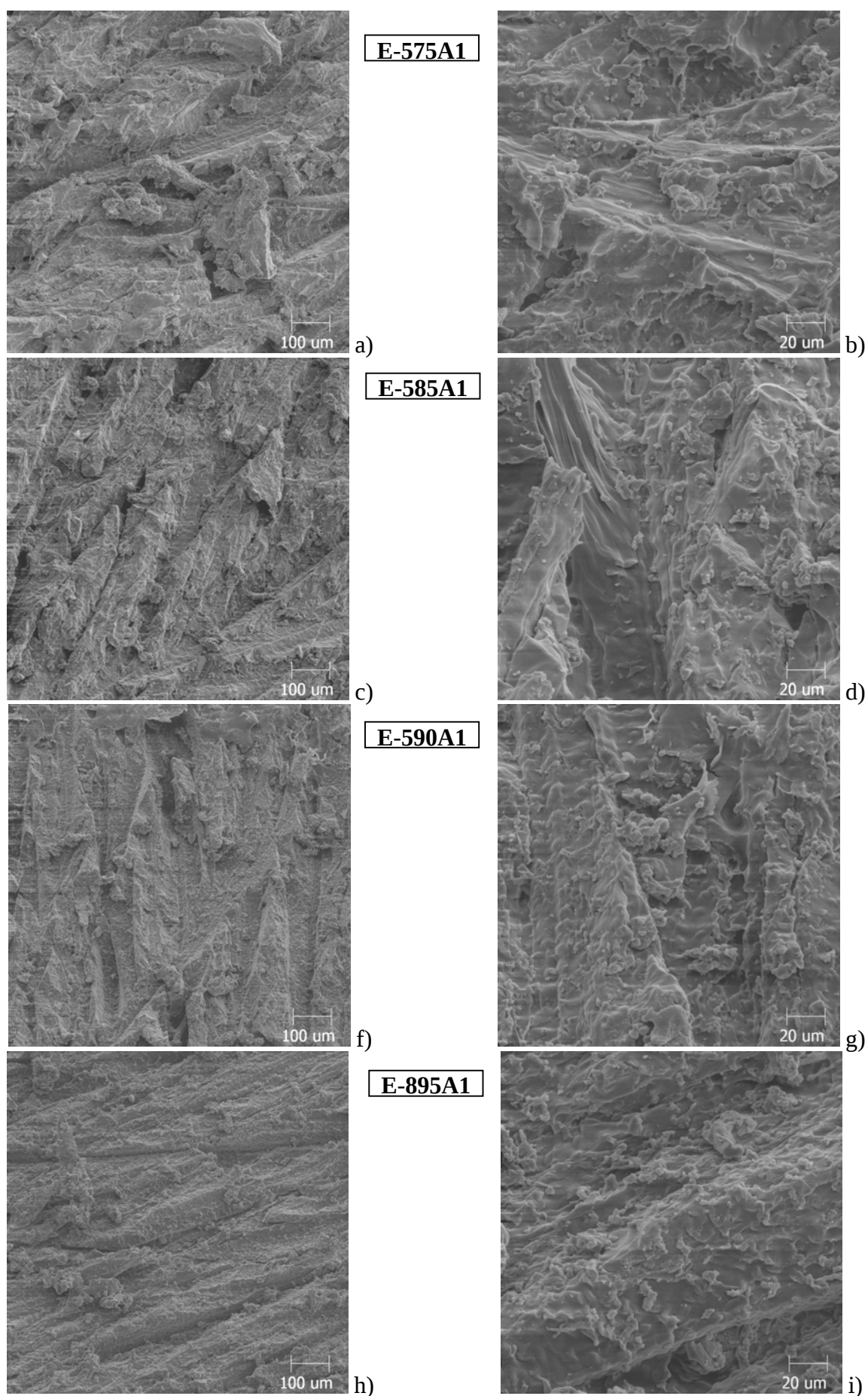


Figura 5: Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras após ensaio de abrasão DIN-53516. a) e b) E-575A1, c) e d) E-585A1, e) e f) E-590A1 e g) e i) E-575A1.

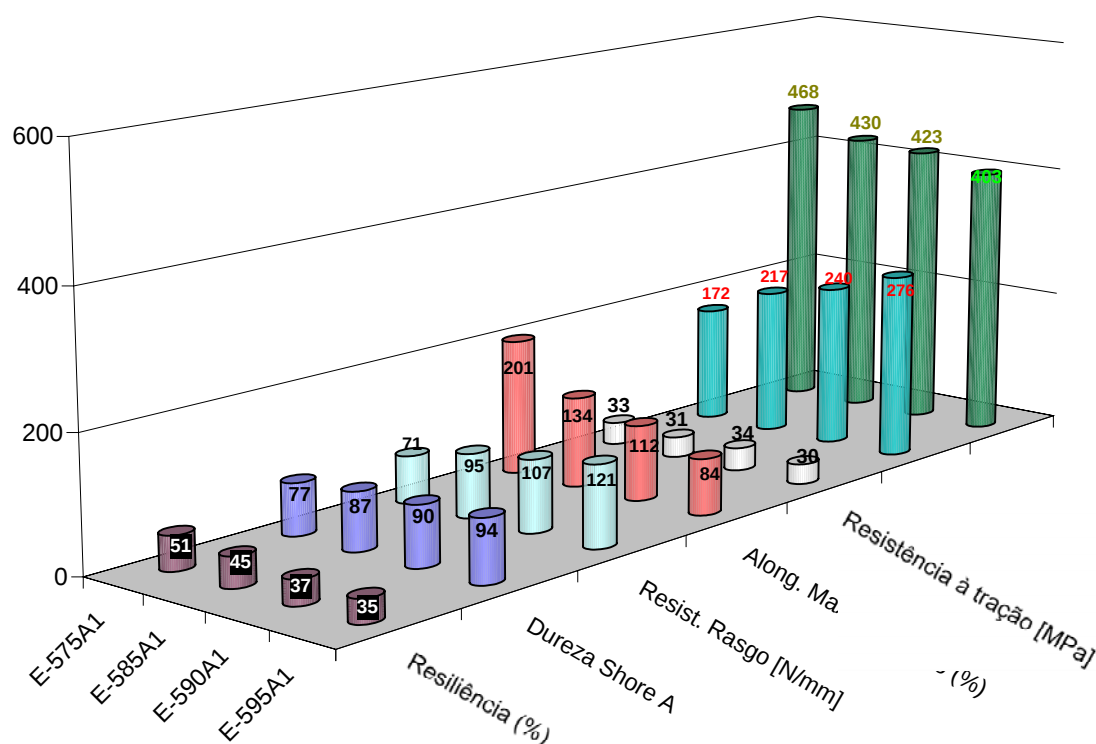


Figura 6: Resultados das propriedades mecânicas e de desgaste abrasivo DIN 53.516.

4. CONCLUSÃO

Buscou-se correlacionar propriedades mecânicas com desgaste abrasivo para quatro poliuretanos (MDI-BD). Para isso foram realizados testes de tração, alongamento, resistência ao rasgo, resiliência, dureza e abrasão DIN 53516.

Uma boa correlação entre dureza, alongamento máximo, resiliência e abrasão foi encontrada para esses materiais.

O aumento da dureza, apesar de não contribuir para mudança visível nos mecanismos de desgaste, acarreta em perda de resistência ao desgaste abrasivo. Isso provavelmente pela sua influência nas propriedades de elasticidade do material.

O aumento da resiliência e do alongamento máximo colaboram para um aumento na resistência ao desgaste abrasivo.

A resistência ao rasgo é uma propriedade secundária, visto que, o mecanismo de desgaste é por microcorte e está muito mais relacionado com a capacidade de deformação elástica e de devolução de energia (resiliência).

4. AGRADECIMENTOS

À Petrobras e ao Sistema CAPES pelo financiamento do projeto, à Petropasy pelo fornecimento das amostras e das instalações do laboratório para realização de alguns ensaios, à orientação e à equipe do LTM.

5. REFERÊNCIAS

- Vilar, D. W. (2002), "Química e Tecnologia dos Poliuretanos" 3a. edição atualizada 400 pgs. <http://www.Petrobras.com.Br/portugue/deep/index.htm>, julho/2003.
- Thorp, J.M. (1982), "Abrasive wear of some commercial polymers", Tribology international, v 0301, pp 59-67.
- Mano, E. B. (1991), "Polímeros como Materiais de Engenharia" 3a. edição 198 pgs.

- Budinski, K. G.(1997), “Resistance to particle abrasion of select plastics”.
- Franco, S.D., “Desgaste Abrasivo da Capa Polimérica Externa de Linhas Flexíveis”, Uberlândia, Agosto/2001, 60 pgs.
- Franco, S.D., “Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de Elastômeros – Parte II”, Uberlândia, Junho/2002, 54 pgs.
- Ramos Neto, F. F., 2003, “Desgaste Abrasivo em Materiais Poliméricos Utilizados na Proteção de Linhas Flexíveis de Condução de Petróleo”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.
- Hutchings, I.M., Deuchar, D.W.T. and Muhr, A.H. (1987), Journal Materials Science v 22, pp 4071-4076.
- Hutchings, I.M. (1992), Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Edward Arnold, London.
- Southera, E., Thomas, A.G. (1978), Plastic Rubber: Materials v 3, pp 13-138.
- Bhowmick, A.K. (1982), Rubber Chemical Technology v 55, pp1055.
- Uchiyama, Y., Ishino, Y (1992), Wear v 158, pp 141-155.
- Friedrich, K. (1986), Journal Materials Science v 21, pp 3317-3332.
- Briscoe, B.J. (1981), Tribology International, v 14, pp 231-243.
- Arnold, J.C., Hutchings, I.M. (1992), Journal Physical D Appl. Phys. v 25, pp A222-A229.
- Li, J., Hutchings, I.M. (1990), Wear v 135, pp 293-303.
- Trofimovich, A.N., Anisimov, V.N., Kurachenkov, V.N., Strakhov, V.V., Letunovskii, M.P., Egorov, S.F. (1987), Sov. Journal Friction Wear v 8, pp 87-92.
- Kurachenkov, V.N., Kizhaev, S.A., Letunovskii, M.P., Strakhov, V.V., Anisimov, V.N., Egorov, S.F. (1990), Sov. Journal Friction Wear v 11, pp 132-135.
- Mardel, J.I., Hill, A.J., Chynoweth, K.R. (1992), Materials Forum 16, pp 155.
- Mardel, J.I., Chynoweth, K.R., Smith, M.E., Johnson, C.H.J., Bastow, T.J., Hill, A.J. (1994), Materials Science Forum II.
- Beck, R.A. and Truss, R.W. (1998), “Effect of chemical estrutura on the wear behaviour of Polyurethane-urea elastomers”, Wear, v 218, pp 145-152.

EFFECT OF MECHANICAL PROPERTIES ON THE ABRASIVE WEAR OF MDI-BD POLYURETHANE

Juliano Oséias de Moraes

Federal University of Uberlândia, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Tribologia and Materials, Campos Santa Monica - Uberlândia / MG
j_oseias@yahoo.com

Francisco F. Ramos Neto

Federal University of Uberlândia, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Tribologia and Materials, Campos Santa Monica - Uberlândia / MG
francisco@mecanica.ufu.br

Marcelo Torres Paes Piza

Petrobras, Research and Development Center, Leopoldo Américo M. de Mello, CENPES, Rio de Janeiro / RJ
mtpp@cenpes.petrobras.com.br

Sinésio Domingues Franco

Federal University of Uberlândia, School of Mechanical Engineering, Laboratory of Tribologia e Materials, Campos Santa Monica - Uberlândia / MG
ltm-sdfranco@ufu.br

Abstract: *Flexible lines are used in deep-water oil and gas production because of their good corrosion and mechanical resistance. Additionally, flexible lines offer enough structure flexibility, allowing small platform movements. However, at the touch down point (TDP), the relative movement caused by the sea streams and/or displacements of the platform can lead to excessive abrasive wear of the outer polymeric layer, reducing its lifetime due to abrasion. In the present investigation, the abrasive wear of four different polyurethanes with potentiality of application in deep-water exploration was investigated. The mechanical properties of these materials were also analyzed. The following tests were conducted: tensile, resilience, tearing and hardness (Shore). The wear tests were carried out according to the DIN 53.516 norm, submerged in water at room temperature. The applied load was 15 N. The results are discussed and analyzed considering the wear mechanisms that were accessed by a scanning electron microscope. Finally, the wear performance of the studied materials is correlated with the mechanical test results.*

Keywords: *abrasion, flexible lines, polymers and petrol exploration.*