



UFES – UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CT – CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

SAMUEL BERGER VELTEN

ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA MICROABRASÃO DE
POLIURETANOS

VITÓRIA

2009

SAMUEL BERGER VELTEN

ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA MICROABRASÃO DE
POLIURETANOS

Dissertação apresentada com parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica pela da Universidade Federal do Espírito Santo, área de concentração: Tribologia.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo.

Co – Orientador: Prof. Dr. Washington Martins da Silva.

VITÓRIA

2009

SAMUEL BERGER VELTEN
ASPECTOS EXPERIMENTAIS DA MICROABRASÃO DE
POLIURETANOS

Dissertação apresentada com parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica pela da Universidade Federal do Espírito Santo, área de concentração: Tribologia.

Entregue em 15 de dezembro de 2009.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo
UFES-Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Washington Martins da Silva
UFES-Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Cherlio Scandian
UFES-Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco
UFU-Universidade Federal de Uberlândia

VITÓRIA

2009

Dedico este trabalho aos meus Pais, Valdemar Velten e Edita Berger Velten e aos meus irmãos Deise e Danilo, que estiveram sempre presentes incentivando-me na realização deste sonho.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, que tornou possível a realização deste trabalho, minha humilde homenagem com todo o respeito.

À minha mãe, Edita Berger Velten e ao meu Pai, Valdemar Velten, responsáveis pela minha formação moral e pela minha formação acadêmica. Por todo o apoio e incentivo, minha gratidão.

Ao Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo pela infatigável e impecável orientação, pela sua amizade e serenidade ao passar seus conhecimentos e experiências, visto que, foram de grande valia para o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Washington Martins da Silva Jr, identificou com muita perspicácia a origem de diversas dificuldades, propondo soluções para o problema, e, assim, tornando possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sinésio Domingues Franco por aceitar a participar desta banca e cooperar com a desenvoltura do mesmo apresentando suas sugestões.

A Petropasy pelo fornecimento de matéria prima.

Aos Professores Cherlio Scandian, Carlos Loeffler, Antônio Cesar, e todos os outros professores pela compreensão e incentivo durante todo o curso.

A todos os colegas, hoje amigos, do Programa de Pós-Graduação da Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, dentre eles, Andre Menegaz, Leandro Bitti, Leonardo Araujo, João Paulo, Danilo de Almeida tantos outros que mesmo não percebendo, contribuíram positivamente na conclusão deste trabalho. Em especial ao professor Ney Francisco pelas horas de cooperação.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do “Programa Institucional da UFES para o Setor Petróleo e Gás” – PRH29.

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 mantida constante e 2 níveis de carga foram utilizados 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 (SiO_2) 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 da calota formada. Também foi feito o cálculo do volume médio de cada calota via topografia superficial. 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 micro trincas, microcorte/microsulcamento e formação de protuberância e “*ridges*”.

ABSTRACT

This work is carried out a comparative study of abrasive wear resistance of 8 formulations of polyurethane. The test used in this study was the microabrasion with fixed ball. The normal force was kept constant and two 2 loads are used, 0.75 and 1.0 N. The abrasive slurry was prepared in the ratio 20 g of abrasive to 100 ml of distilled water. The abrasive used was silica (SiO₂) with particle size ranging from 0.2 to 5 micrometers. To determine the steady-state wear regime tests were performed in the following time intervals: 15, 30, 45, 60, 75, 90 and 120 minutes. The wear scar produced in each time interval was recorded via optical imaging. It was observed that the wear coefficient remains relatively constant from the time intervals that lasted more than 45 minutes, featuring steady wear regime. At least six batteries of tests for each formulation were carried out. The topography of the wear scar was obtained by three-dimensional topographic analysis, which allowed us to determine if a spherical cap was formed. Also the volume of each cap was obtained. The wear mechanism was evaluated using scanning electron microscopy. The wear micro-mechanisms observed show variations. Most of the formulations presented indentation as the predominant wear mechanism; it was also identified the presence of micro-cracks, microploughing/microcutting and formation of protuberances and ridges.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura típica de duto flexível	18
Figura 2 - Região de contato no fundo do mar.	18
Figura 3 - Linhas flexíveis submetidas a condições severas de desgaste.	19
Figura 4 - Novelo de uma cadeia polimérica amorfa.	23
Figura 5 - Conformação zig-zag planar de uma seqüência etilênica.	23
Figura 6 - Conformação helicoidal.....	24
Figura 7 -Modelo de cristalização segundo a teoria da Miscela Franjada.....	25
Figura 8 - Modelo de cristalização segundo a Teoria de Lamelas	25
Figura 9 - Micrografia óptica mostrando a “Cruz de Malta” e modelo de um esferulito	26
Figura 10 - Estágios na deformação de um polímero semicristalino.(a) Duas lamelas com cadeias dobradas adjacentes e o material amorfo interlamelar antes da deformação. (b) Alongamento das cadeias de ligação amorfas durante o primeiro estágio da deformação. (c).....	29
Figura 11 - Obtenção do Polioli poliéster	33
Figura 12 - Etapa da reação de obtenção do PPG.....	33
Figura 13 - Reação de obtenção de PCL	34
Figura 14 - Principais reações dos Isocianatos.	37
Figura 15 - Segmentos rígidos e flexíveis de PU.	38
Figura 16 - Comportamento dos Seguintes de PU antes e depois da cura.....	39
Figura 17 - Representação esquemática: a) desgaste abrasivo por deslizamento de partícula e b) desgaste abrasivo por rolamento de partículas.	40
Figura 18 - Morfologia da superfície desgastada, A - escoamento e possível fusão (carga de 3,2N e velocidade de deslizamento de 0,37m/s).	42
Figura 19 - Regiões rígidas dispersas em matriz.	42
Figura 20 - Geometria de contato entre um cilindro rígido e um elastômero sólido. .	43
Figura 21 - Diâmetro das partículas abrasivas: a) Distribuição granulométrica , b) Curva de porcentagem acumulada. Sílica (SiO ₂).	48
Figura 22 - Ilustração do equipamento de microabrasão, ao lado uma fotografia do aparelho.	49
Figura 23 - Calota de desgaste gerada pelo ensaio de microabrasão.	51

Figura 24 - Determinação do Regime Permanente para a Formulação 05.	53
Figura 25 - Fluxograma das etapas experimentais de execução desse trabalho.	55
Figura 26 - Aspectos morfológicos da Sílica.	56
Figura 27 - Evolução do diâmetro da calota da formulação 5.	57
Figura 28 - Relação entre coeficiente de desgaste k, e a média dos volumes removidos.	58
Figura 29 - a) Topografia 3D de uma calota produzida no ensaio de microabrasão para a formulação 5. b) Perfil transversal para a formulação 5.	59
Figura 30 - Relação entre o volume removido para as formulações 1, 3, 5 e 7.	60
Figura 31 - Volume desgastado para as formulações 5, 7 e 13 lixadas, com a carga de 0,75 N.	61
Figura 32 - Volume removido para as formulações 5 (TDI + PTMG + PPG) e 7 (MDI + PTMG) nas duas condições de ensaios.	62
Figura 33 - a) Topografia 3D de uma calota produzida no ensaio de micro abrasão para a formulação 9, 1 N, lixado. b) Perfil transversal para a formulação 9, 1 N, lixado.	63
Figura 34 - Deslocamento preferencial de abrasivo provocado pelo ridge.	64
Figura 35 - Geração do “ridge” com partículas desgastando em torno da área central.	65
Figura 36 - Perfil da cratera da formulação 13 lado molde.	66
Figura 37 - a) Topografia 3D de uma calota produzida no ensaio de micro abrasão para a formulação 11, 0,75 N, lixado. b) Perfil transversal para a formulação 11, 0,75N, lixado.	66
Figura 38 - Morfologia da superfície desgastada a) F07, lixada, 0,75N, 1000x, b) F05, Molde, 0,75N, 1000x, c) F17, lixada, 1N, 10000x e d) F03, lixada, 1N, 8000x. A seta indica o sentido de rolamento.	68
Figura 39 - Morfologia de desgaste Formulação 1, lixada, 1N, 350X. A seta branca indica o sentido e a direção de rolamento.	69
Figura 40 - Morfologia da formulação 3, 1N, lixada, 60X.	70
Figura 41 - Morfologia do desgaste formulação 1 a, lixada, 4000X. A seta branca a esquerda indica a direção e sentido de rolamento.	71
Figura 42 - Morfologia de desgaste formulações 7 e 5, 4000X ambas do lado lixado. A seta branca indica direção e sentido de rolamento.	72

Figura 43 - Morfologia do desgaste para a formulação 7 lixada: a) carga de 1N e b) carga de 0,75N, 1000X. A seta branca indica a direção e o sentido do rolamento. .73

Figura 44 - Morfologia de desgaste para a formulação 17, lixada, 800x. A seta branca a esquerda indica direção e sentido de rotação da esfera.74

Figura 45 - Morfologia de desgaste para a formulação 13, molde, 1N, 1000x. A seta branca indica a direção e o sentido da rotação para as figuras 40 e 41. A seta branca indica posição e sentido de rolamento.75

Figura 46 - Presença de microcorte para a formulação 9, 1,0 N, lixado, 1000x. A seta branca indica posição e sentido de rolamento.76

Figura 47 - Morfologia de desgaste formulação 13, molde, 0,75N, 2000X. A seta branca indica posição e sentido de rolamento.77

Figura 48 - Comparação da topografia: a) Superfície do molde Ra= 1,59966 μ m, Rq= 1,95497 μ m, b) Superfície lixada. Ra=0,94066 μ m, Rq= 1,05571 μ m.....79

Figura 49 -Morfologia de desgaste para a formulação 13, 4000X: a) 0,75N, lado lixado, e b) 1N, lado lixado. A seta branca apresenta o sentido e rotação da esfera em ambos os casos.....80

Figura 50 - Perfil transversal ao sentido de movimentação dos abrasivos.....81

Figura 51 - Zoom na marca de desgaste.....82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações dos MDI`s.....	32
Tabela 2 - Constituintes dos Poliuretanos.....	44
Tabela 3 – Característica das amostras.....	46
Tabela 4 - Parâmetros Utilizados nos Ensaios de Microabrasão	50
Tabela 5 - Volumes removidos e mecanismos de desgaste presentes para as formulações testadas com 1N	78
Tabela 6- Raio teórico para amostras ensaiadas com 1N.....	83

LISTA DE SÍMBOLOS

\varnothing_e Diâmetro da esfera

b Diâmetro da calota impressa

V Volume de material desgastado

K Coeficiente de desgaste dimensional

N Força normal

S Distância percorrida

TDP Touch Down Point

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVO.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	POLÍMEROS.....	20
2.2	CLASSIFICAÇÃO	21
2.2.1	<i>Estrutura Molecular</i>	22
2.2.2	<i>Comportamento Térmico</i>	26
2.2.2.1	Cristalização	27
2.2.2.2	Fusão	27
2.2.2.3	Transição Vítre.....	28
2.2.3	<i>Propriedades Mecânicas</i>	28
2.3	POLIURETANOS	29
2.3.1	<i>Elastômeros de Poliuretano</i>	30
2.3.2	<i>Matérias Primas</i>	30
2.3.2.1	Aditivos.....	35
2.4	DESGASTE.....	39
2.4.1	<i>Desgaste Abrasivo</i>	39
2.4.2	<i>Desgaste abrasivo de polímeros</i>	41
2.4.2.1	Considerações sobre o contato entre elastômero e metal rígido.....	43
3	METODOLOGIA.....	44
3.1	AMOSTRAS	44
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PARTICULAS ABRASIVAS: DUREZA, FORMA E TAMANHO	46
3.3	ENSAIO DE DESGASTE	49
3.3.1	<i>Parâmetros de teste</i>	52
3.4	ANÁLISE TOPOGRÁFICA	54
3.5	MECANISMOS DE DESGASTE	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1	ABRASIVO.....	56
4.2	MEDIÇÃO DO COEFICIENTE DE DESGASTE USANDO O DIÂMETRO DA CALOTA PARA DETERMINAÇÃO DO REGIME PERMANENTE	57
4.3	CALOTAS QUE NÃO APRESENTARAM A FORMA TOTALMENTE ESFÉRICA	62
4.4	MECANISMOS DE DESGASTE	67
4.4.1	<i>Mecanismos das calotas esféricas</i>	69

4.4.2	<i>Efeitos da condição superficial – ensaios do lado do molde</i>	78
4.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMA DA CALOTA.	81
5	CONCLUSÃO	84
6	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	85
7	REFERÊNCIAS:	86
	ANEXO 1.....	89

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a Petrobras tem aumentado gradativamente sua produção de petróleo alcançando auto - suficiência em 2006 atingindo dois milhões de barril por dia, sendo que nessa mesma data o consumo interno está em torno 1,8 milhões de barris por dia. Em 2008 foi anunciado pela empresa a descoberta de uma jazida enorme com potencial localizada abaixo da camada pré-sal.

A exploração de petróleo em águas profundas (acima de 400 metros) e ultra profunda (acima de 2000 metros), torna cada vez mais importante o conhecimento do desgaste abrasivo que acontece no fundo dos oceanos e contribui para a necessidade de manutenções constantes em toda a linha de dutos flexíveis. Sendo essa profundidade 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 exploração de petróleo em plataformas é possível devido a mecanismos de compensação que estão presentes nas mesmas além da tecnologia dos dutos flexíveis que suportam a movimentação a que as plataformas estão submetidas. A estrutura dos dutos flexíveis, Figura 1, é basicamente composta de camadas de aços 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 proveem a resistência mecânica (Souza et al., 2000).



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 (Santos, 2007).

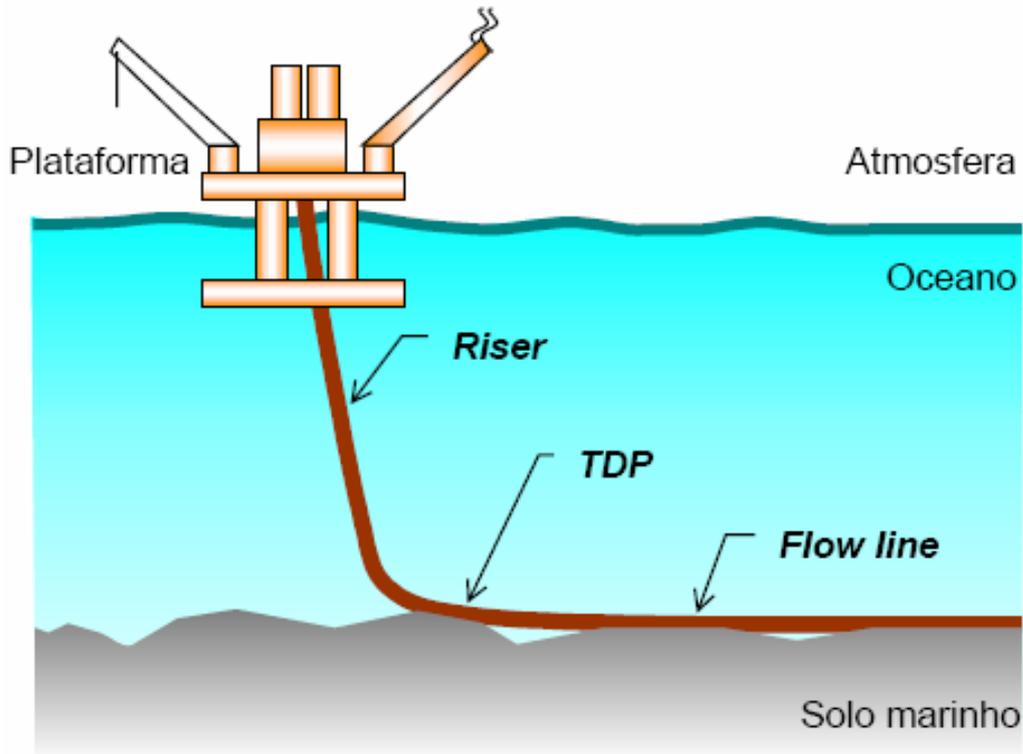


Figura 2 - Região de contato no fundo do mar.
 Fonte: (Santos, 2007).

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.

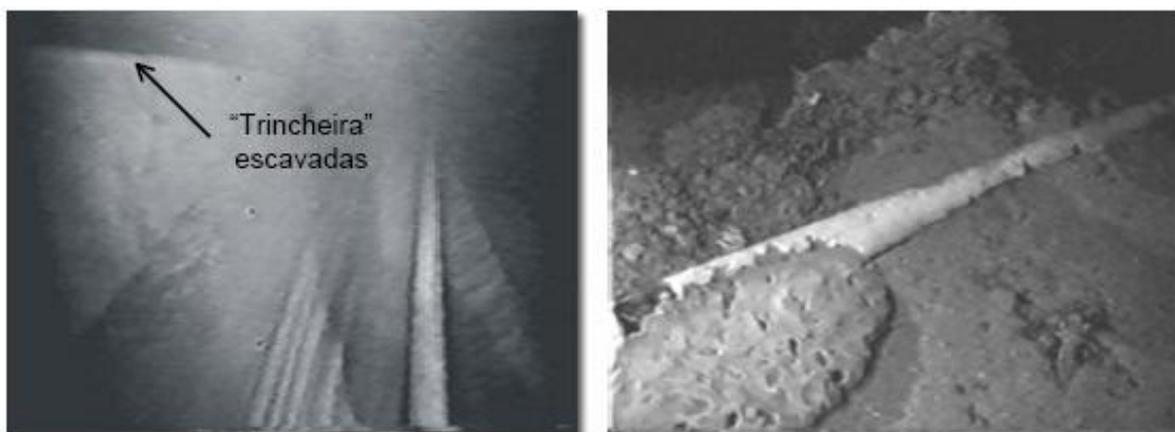


Figura 3 - Linhas flexíveis submetidas a condições severas de desgaste.
Fonte: Santos, 2007.

A presente dissertação é composta de cinco capítulos, sendo que no primeiro capítulo foi feita uma breve introdução a respeito do trabalho, descrevendo o problema e contextualizando a discussão e identificando o problema.

No segundo capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica de fundamental importância tratando, principalmente, do embasamento teórico para toda a discussão, inclusive fornecendo recurso para os entendimentos e discussões aqui apresentadas, além de fornecer a possibilidade de aplicar o trabalho experimental aqui utilizado.

O terceiro capítulo apresenta a metodologia e descreve como foi realizado o ensaio, as metodologias de determinação das perdas volumétricas, descreve também o processo de medição das partículas do abrasivo e a observação dos mecanismos de desgaste via microscopia eletrônica de varredura (MEV).

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados, comparando as oito formulações, em conjuntos diferentes, separando por grupos de isocianato e comparando também os polióis para determinação do melhor desempenho através do coeficiente de desgaste.

O quinto capítulo traz a conclusão e as contribuições advindas do trabalho experimental, além de sugestão para trabalhos futuros.

1.1 OBJETIVO

A presente dissertação tem como objetivo comparar, através do teste de micro abrasão a resistência ao desgaste abrasivo de oito formulações de poliuretano e levantar as dificuldades experimentais no estudo de tais materiais. Alguns destes empregados como calhas de revestimento utilizadas em tubulação de petróleo. As formulações têm diferenças nos tipos de isocianato e polióis empregados, assim quando possível, a influência destes no comportamento em desgaste foi avaliada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Após a segunda Guerra Mundial houve um desenvolvimento considerável no campo de materiais em relação ao advento do polímero sintético. Em várias aplicações, o metal e a madeira puderam ser substituídos por plásticos, que apresentam propriedades satisfatórias e podem ser produzidos a um custo relativamente mais satisfatório.

Assim, como em metais e ligas, cerâmicos, as propriedades dos polímeros estão intimamente relacionadas à estrutura do material.

Os polímeros são constituídos de macromoléculas, que podem ser orgânicas, sintéticas ou naturais. Como exemplo de polímeros sintéticos tem os plásticos e borrachas, por exemplo. O couro, a seda, a lã, o algodão são constituídas de macromoléculas orgânicas naturais (Padilha 1997). E entre os polímeros inorgânicos temos o diamante, o grafite e a sílica.

2.2 CLASSIFICAÇÃO

As classificações mais comuns dos materiais poliméricos envolvem a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e o comportamento mecânico. Segundo a estrutura química, conforme os grupos funcionais presentes nas macromoléculas, essas serão classificadas em poliamidas, poliésteres, poliéteres, etc. Quanto ao método de preparação, são divididos, em linhas, em polímeros de adição e polímeros de condensação, conforme ocorra uma simples adição, sem subprodutos, ou uma reação em que são abstraídas dos monômeros, pequenas moléculas, como HCl, H₂O, KCl.

Quando submetidos ao calor, os polímeros sofrem modificações quanto a fusibilidade, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos.

Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. Os termorrígidos ou termofixos quando aquecidos assumem uma estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, se tornando insolúveis e infusíveis.

2.2.1 Estrutura Molecular

As cadeias poliméricas são formadas por ligações moleculares primárias ou intramoleculares, que ligam os átomos de uma molécula, podendo ser dos tipos: iônicas ou eletrovalentes, metálicas e covalentes. Esse tipo de ligações entre os átomos influencia na rigidez e flexibilidade da cadeia polimérica e em sua estabilidade térmica, química e fotoquímica.

As cadeias poliméricas podem se apresentar na forma de cadeias lineares que são constituídas apenas de uma cadeia principal, cadeias ramificadas que da cadeia principal partem prolongamentos e cadeia com ligações cruzadas onde às cadeias poliméricas estão ligadas entre si.

As cadeias poliméricas possuem arranjos espaciais dos seguintes tipos:

Enrodilhada ou em novelo: Cadeia polimérica com total mobilidade tende a se enrolar em um novelo, esta conformação é aleatória, não definindo nenhuma periodicidade.



Figura 4 - Nó de uma cadeia polimérica amorfa.

b) Zig – zag planar (Figura 5): No estado sólido, cadeias lineares sem grupos laterais podem se empacotar de uma maneira regular, conformando- se em zig- zag.

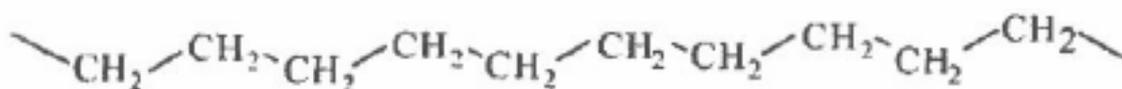


Figura 5 - Conformação zig-zag planar de uma seqüência etilênica.

c) Hélice, helicoidal ou espiral (Figura 6): No estado sólido, a presença de grupos laterais na cadeia polimérica tendem a distorcer de forma gradativa a conformação zig-zag planar por efeito estérico.

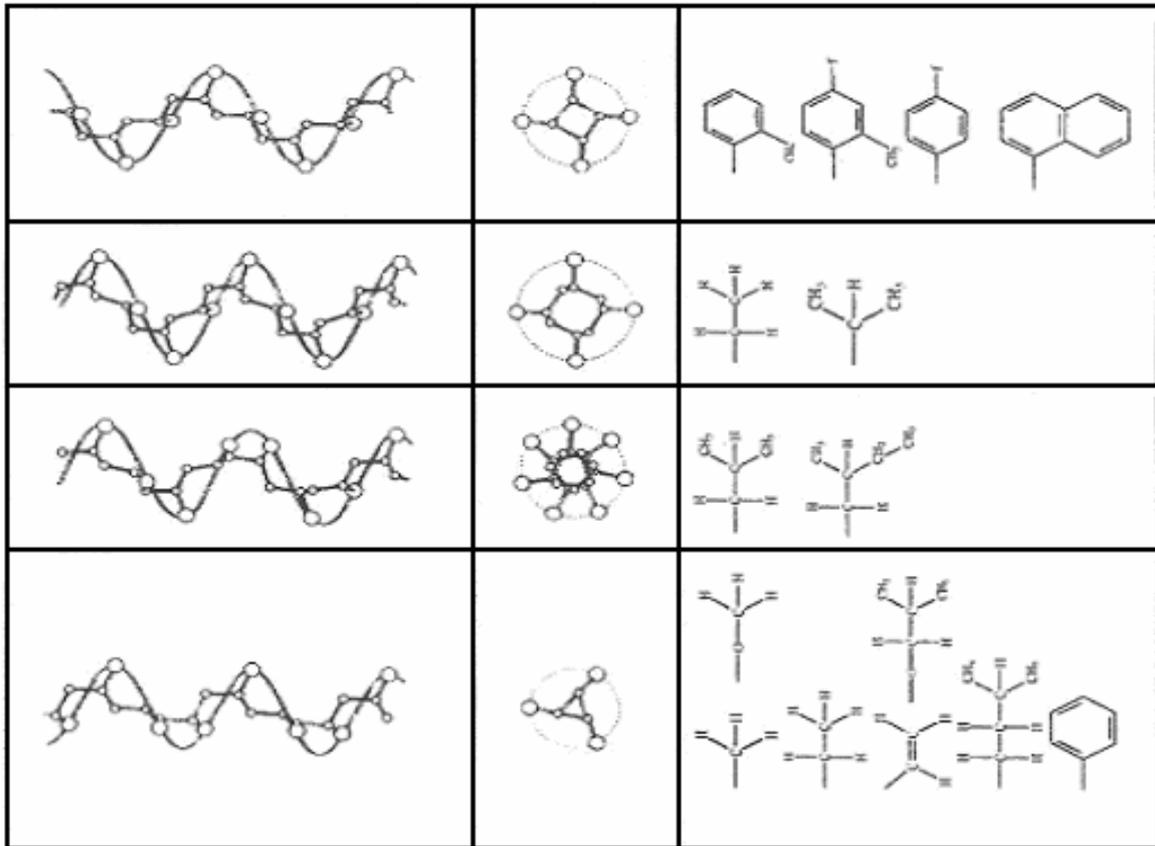


Figura 6 - Conformação helicoidal.
Fonte: Santos, 2007.

O processo de cristalização dos polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais devido à natureza peculiar deste se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos são muito pequenos (Figura 4), eles contem muitas imperfeições e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas. (Santos, 2006).

Abaixo são apresentados os modelos de morfologia de polímeros semicristalinos:

Miscela Franjada (Figura 7): Segundo esse modelo, os polímeros semicristalinos são constituídos por duas fases distintas: cristalinos pequenos, de aproximadamente 100 Å, dispersos numa matriz amorfa.

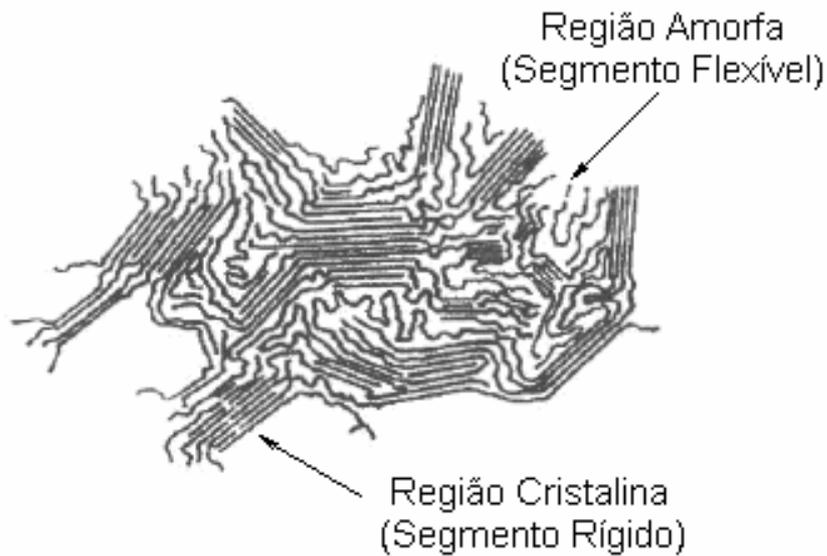


Figura 7 -Modelo de cristalização segundo a teoria da Miscela Franjada.
 Fonte: Callister Jr, 2002.

Teoria das cadeias dobradas, lamelas ou cristais únicos (Figura 8): Segundo esse modelo as cadeias devem estar dobradas sobre si mesmas dentro do cristal. Acredita-se que as cadeias moleculares dentro de uma plaqueta se dobras para frente e para trás sobre elas mesmas, com as dobras ocorrendo nas faces, (Callister Junior, 2002).

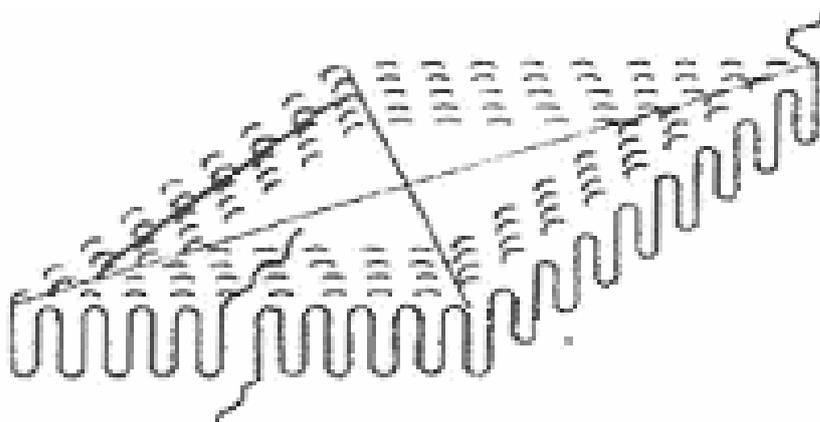


Figura 8 - Modelo de cristalização segundo a Teoria de Lamelas
 Fonte: Callister Jr, 2002.

A esferulite consiste em um agregado de cristalinos com cadeias dobradas e com o formato de uma fita (lamelas). Cada esferulite pode crescer até adquirir uma forma

esférica; uma delas, conforme encontrada na borracha natural, mostrada na Figura 9, (Callister Junior, 2002).

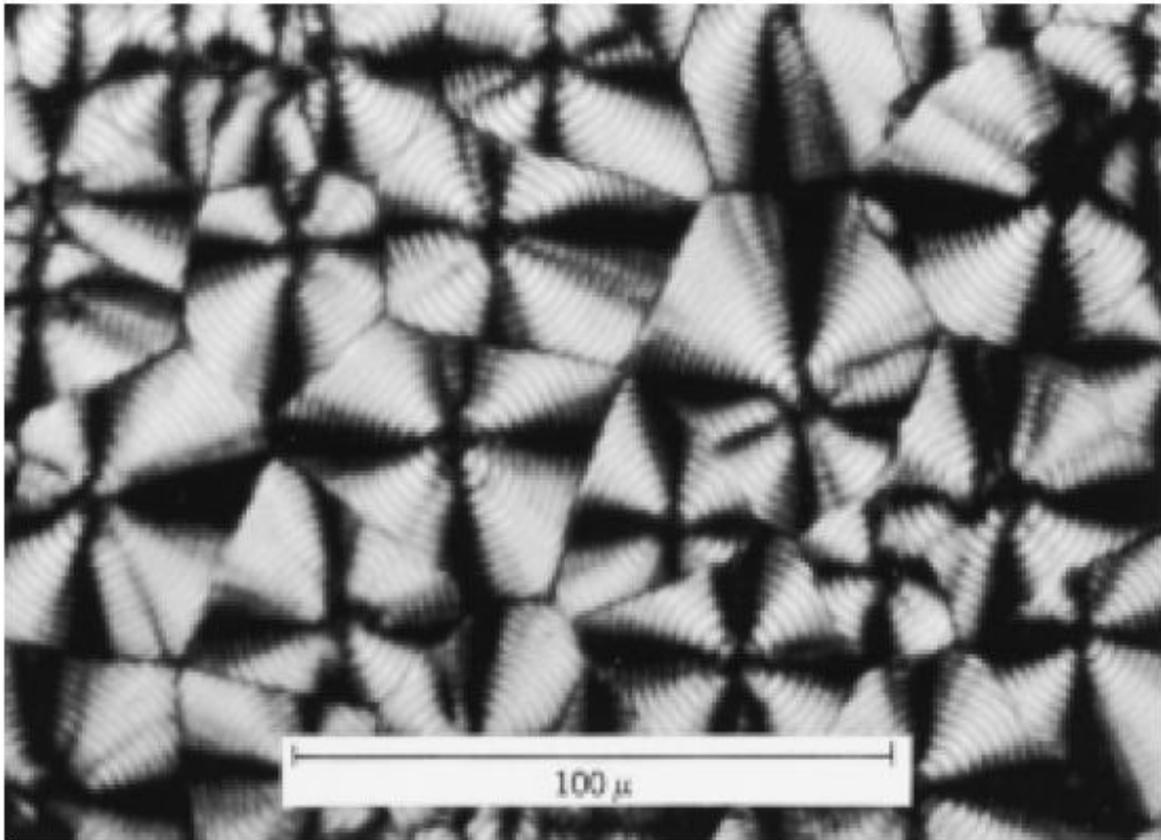


Figura 9 - Micrografia óptica mostrando a “Cruz de Malta” e modelo de um esferulito
Fonte: Callister Jr, 2002.

2.2.2 Comportamento Térmico

As propriedades térmicas nos polímeros são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor, é fornecido ou removido do material; são maus condutores de calor. A capacidade, isto é, conduzir calor, é medida pela condutividade e pela difusibilidade térmica. A capacidade de armazenar calor é avaliada pelo calor específico; as alterações de dimensão, devidas as mudanças de temperatura, são estimadas através da expansão térmica. Por outro lado, as modificações observadas nos materiais quando sujeitos a variação de temperatura são de grande importância e

incluem as temperaturas de fusão cristalina, T_m , e de transição vítrea, T_g , (Callister Junior, 2002).

2.2.2.1 Cristalização

A cristalização é o processo segundo o qual, mediante resfriamento, uma fase sólida ordenada (isto é, cristalina) é produzida a partir de um líquido fundido que possui uma estrutura molecular altamente aleatória. A cristalização de um polímero fundido, com o resfriamento através da temperatura de fusão ocorre a formação de núcleos nos pontos onde pequenas regiões das moléculas embaraçadas e aleatórias se tornam ordenadas e alinhadas, na forma de camadas com cadeias dobradas, (Callister Junior, 2002).

2.2.2.2 Fusão

A temperatura de fusão cristalina (T_f) é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros, isto é, os cristalinos e esferulitos, se degradam e se fundem. Nos termoplásticos, a temperatura máxima de fusão é inferior a 300 C; os plásticos termorrígidos não apresentam fusão, porém sofrem carbonização por aquecimento, (Santos, 2007).

Os polímeros termofixos se tornam permanentemente duros quando submetidos a aplicação de calor e não amolecem com um aquecimento subsequente. Durante o tratamento térmico inicial, ligações cruzadas covalentes são formadas entre cadeias moleculares adjacentes; essas ligações prendem as cadeias entre si para resistir aos movimentos vibracionais e rotacionais da cadeia a temperaturas elevadas, (Callister Junior, 2002).

Os poliuretanos utilizados nesse trabalho são termorrígidos.

2.2.2.3 Transição Vítrea

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos (ou vítreos) e semicristalinos e é devida a uma redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares pela diminuição da temperatura. Com o resfriamento, a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material com as características de uma borracha e, finalmente, em um sólido rígido, (Callister Junior, 2002). A temperatura influencia fortemente o comportamento mecânico dos poliuretanos, de forma a apresentarem uma modificação significativa de propriedades com uma variação mínima de temperatura. Sendo verificada uma redução considerável da tensão suportada por esses materiais com uma variação mínima de temperatura. (Boyce e Qi; 2005).

2.2.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são muito variáveis e sofrem forte influência pelo calor, que quando atinge a determinadas temperaturas, por exemplo, Temperatura de Transição Vítrea apresentam um amolecimento considerável tendo uma queda de suas propriedades mecânicas, essa mudança de comportamento são influenciadas pelo grau de cristalização dos polímeros, pela composição das cadeias, e também pelo tamanho das cadeias envolvidas no processo. O aumento da temperatura ou a diminuição da taxa de deformação leva a uma diminuição do módulo de tração, a uma redução do limite de resistência à tração e a uma melhoria na ductilidade, (Callister Junior, 2002). A presença de ligações cruzadas, aumenta a quantidade de regiões cristalinas e melhora as propriedades mecânicas dos polímeros além de diminuir seu alongamento. (Zhuohong; Jinlian; Yejiu; Lapyan; 2006).

Essas características dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão- deformação. (Santos, 2007) A Figura

10 apresenta a deformação de um polímero semi cristalino quando submetido a tração.

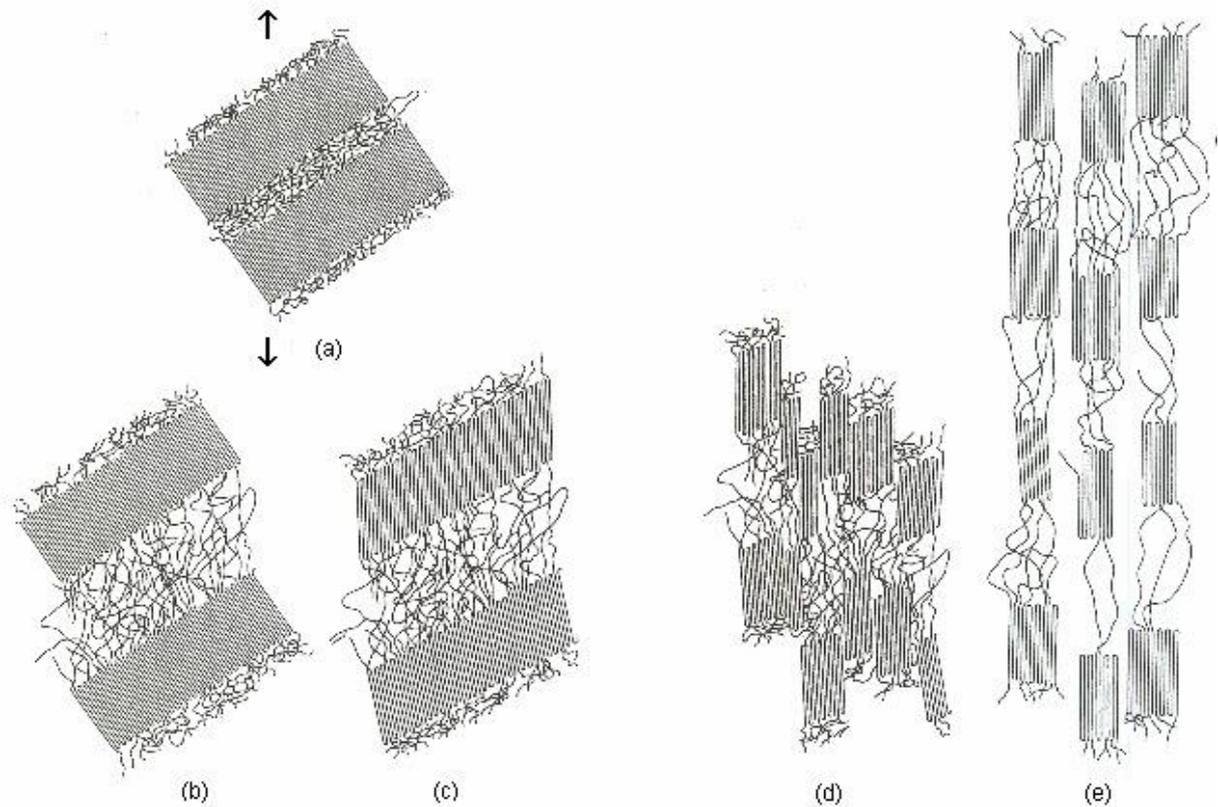


Figura 10 - Estágios na deformação de um polímero semicristalino. (a) Duas lamelas com cadeias dobradas adjacentes e o material amorfo interlamelar antes da deformação. (b) Alongamento das cadeias de ligação amorfas durante o primeiro estágio da deformação. (c).
Fonte: (Callister Jr, 2002).

2.3 POLIURETANOS

Os poliuretanos são uma classe versátil de polímeros, caracterizados pela ligação NH-CO-O- . Os poliuretanos podem se apresentar tanto como 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, 2002).

2.3.1 Elastômeros de Poliuretano

Os elastômeros de poliuretano são resultantes de uma polimerização por poliadição entre isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas. O grupo principal é o polioliol, dos tipos : poliéter e poliéster.

Os elastômeros de poliuretano são classificados como plásticos de engenharia pois apresentam ótimas propriedades mecânicas como: resistência a tração, compressão, ao rasgo, ao cisalhamento e a abrasão que possibilitam produzir diversos tipos de peças e revestimentos.

Os elastômeros de poliuretano apresentam uma grande empregabilidade nos mais diversos campos em função da sua grande faixa de atuação com variações de propriedade mecânicas e químicas principalmente. Através dessas variações são empregados nos mais diversos campos.

2.3.2 Matérias Primas

As propriedades mecânicas dos elastômeros de poliuretanos são altamente dependentes das características químicas como isocianatos, polióis e extensores de cadeia ou agentes de cura. Para melhorar as propriedades mecânicas até mesmo a posição e seguimentação das cadeias são importantes. Para identificar termoplásticos de poliuretanos com boas propriedades eles devem apresentar funcionalidade igual ou superior a 2.

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 (Tabela 1). Assim os MDI`s apresentam uma grande variação de funcionalidade, viscosidade, teor de isômeros, etc.

Tabela 1 - Aplicações dos MDI's.

Funcionalidade	Descrição	Aplicações
2,0	MDI Puro	Preparação de pré-polímeros, adesivos flexíveis, fibras têxteis, elastômeros termoplásticos, solados, elastômeros de alto desempenho, revestimentos de couro, selantes.
2,0 – 2,1	MDI Puro modificado, MDI com auto teor de orto, para. Pré polímero de MDI puro	Elastômero modificado por vazamento, elastômeros, vazamento e adesivos flexíveis, espumas microcelulares.
2,1 – 2,5	Poliisocianatos líquidos de baixa funcionalidade, mistura de isômeros com MDI cru.	Espumas flexíveis, semi rígidas em peças automotivas para a absorção de impacto, pisos esportivos, elastômeros moldados por vazamento, encapsulamento elétrico.
2,7 – 2,8	MDI polimérico de baixa viscosidade	Espumas rígidas, espumas para isolamento térmico, aglomerante de raspas de madeira, adesivos rígidos, pisos.
2,9	MDI polimérico de alta viscosidade	Espumas rígidas de PU e poliisocianurato, espumas resistentes ao fogo para construção

Fonte: Vilar, (2004).

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 deste 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 Poliuretano 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 as excelentes propriedades mecânicas do PU resultante. A Figura 11 apresenta o mecanismo da obtenção de um Polioli poliéster.

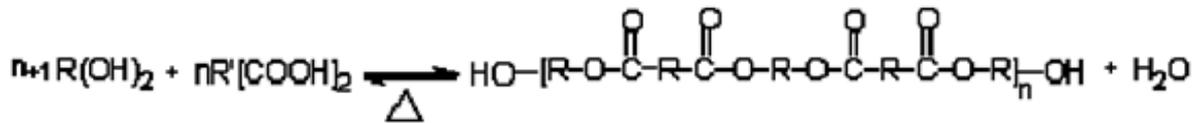


Figura 11 - Obtenção do Polioli poliéster
Fonte: Vilar, 2004.

Três tipos de polióis foram usados nesse trabalho:

a) PTHF ou PTMEG: O PTMEG é um polioli poliéster 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. A Figura 12 apresenta as etapas para a reação de obtenção do PPG.

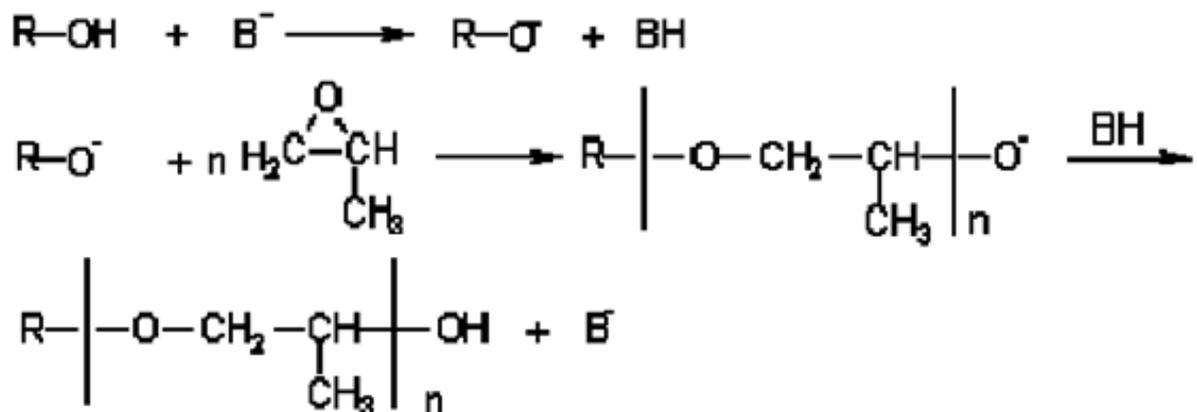


Figura 12 - Etapa da reação de obtenção do PPG.
Fonte: Vilar, (2004).

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 polioli.

c) PCL: Os elastômeros de poliuretano produzidos com polióis a base de policaprolactona (PCL, Figura 13) 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.

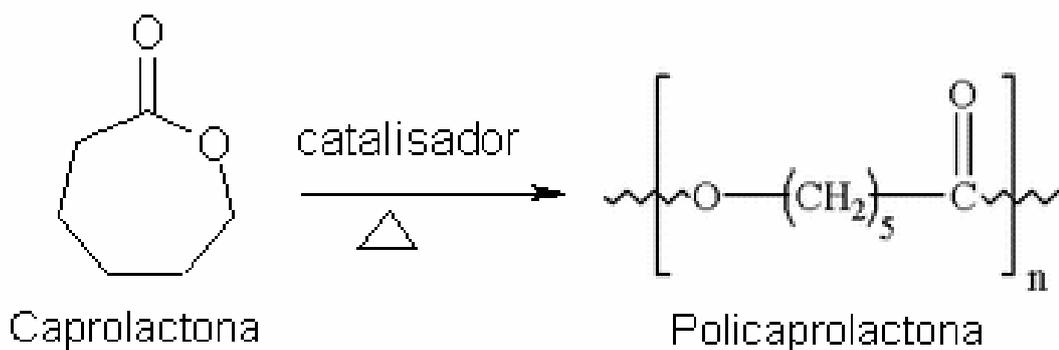


Figura 13 - Reação de obtenção de PCL
Fonte: Villar, 2004.

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 poliól 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 TDI MDI, PPDI. E o 4,4- metileno-bis-(ortocloroanilina) (MOCA), utilizada em elastômeros base TDI.

2.3.2.1 Aditivos

Além dos isocianatos, polióis e agentes de cura, que são as matérias-primas básicas dos poliuretanos, existem diversos produtos que são adicionados para conferirem características.

Catalizadores

São substâncias que aceleram a reação química dos isocianatos fazendo ligações temporárias e regenerando-se final da reação. Os principais catalizadores são os organometálicos e as aminas terciárias.

Inibidores

São ácidos normalmente de Brønstedt ou de Lewis, que retardam a transferência do nucleófilo para o grupo isocianato. Os inibidores mais comuns são: Cloreto de Benzoila e ácido p- tolueno sulfônico.

Surfactantes

Os surfactantes auxiliam a mistura de reagentes pouco miscíveis. Os principais são organo siloxanos e surfactantes à base de silicone.

Cargas

As cargas são usadas em poliuretanos de média performance para reduzir custo e melhorar propriedades. As principais são: as fibras de vidro e o negro de fumo, além dos carbonatos.

Agentes Antienvelhecimento

Os isocianatos quando expostos a luz tendem a amarelar, porém não é identificada perda de propriedades mecânicas. Este fenômeno pode ser evitado com a adição de antienvelhecimento. Os agentes de antienvelhecimento mais utilizados são os antioxidantes e os foto- protetores.

Promotores de Adesão

Esses são usados para aumentar a aderência dos poliuretanos de poliuretano ao substrato. São no geral poliésteres especiais e siloxanados.

Corantes e Pigmentos

Podem ser adicionados corantes e pigmentos para conferirem coloração variada. Esses podem ser de origem orgânica e inorgânica.

Química e Processamento

Existem cinco reações principais na química dos isocianatos Figura 14:1- reação dos polióis formando poliuretanos; 2- aminas dando uréias; 3- água originando uréia e liberando gás carbônico que é agente de expansão usado na confecção de espumas de PU; 4- grupos uretano; 5- uréia resultando na formação de ligações cruzadas, respectivamente 2.4

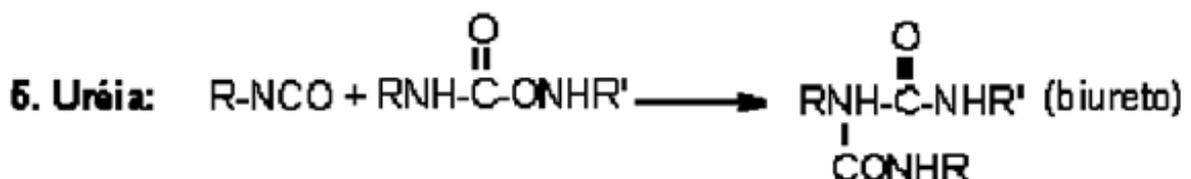
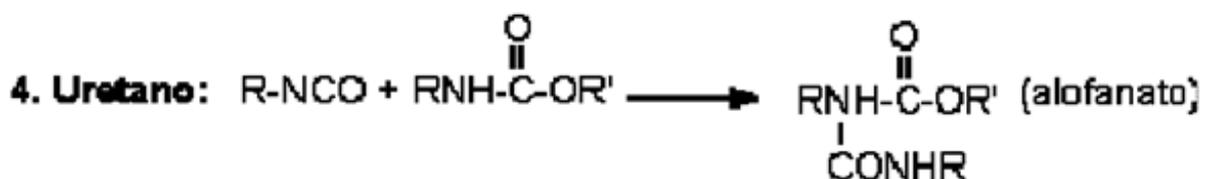
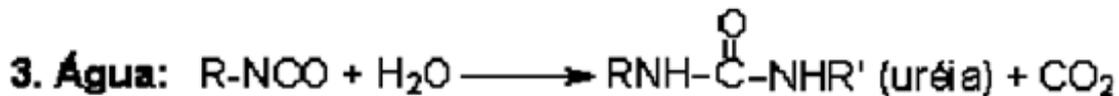
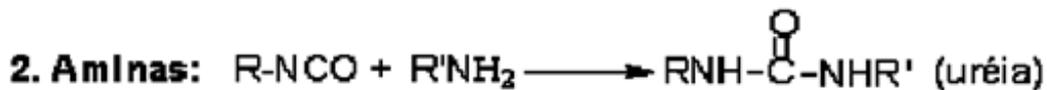
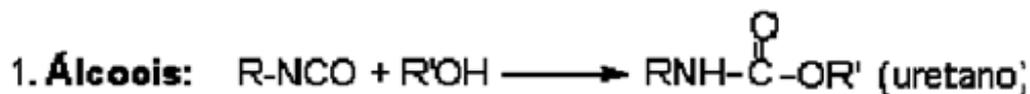


Figura 14 - Principais reações dos Isocianatos.
Fonte: Vilar, (2004).

No processamento dos elastômeros de poliuretano dois processos são utilizados:

Processos em uma etapa

No processo em uma etapa, as matérias primas são misturadas simultaneamente, e a seguir vazados no molde aquecido e com desmoldante. Somente peças pequenas podem ser moldadas por esse processo, devido ao grande calor da reação. A mistura e a reação simultânea dos diversos componentes, no processo em uma etapa, resultando em uma estrutura polimérica distribuída ao acaso. Logo as propriedades mecânicas são inferiores desses materiais.

O processo em duas etapas (pré- polímero) consiste em adicionar as matérias primas em um reator com sistema de aquecimento e resfriamento, munido de uma bomba de vácuo e tubulação para um gás inerte como o nitrogênio.

A pré- polimerização por poliadição é realizada com um excesso molar de isocianato. Esse excesso depende da dureza do material a ser atingida quanto mais isocianato no material mais duro o poliuretano vai se tornar ao final do processo.

O excesso de isocianato ira reagir em uma segunda etapa de fabricação com o agente de cura, para se ter a solidificação do elastômero em poliuretano. Nessa segunda etapa o processo de cura (recozimento de 80 a 100 C) é muito importante para a formação dos seguimentos rígidos e flexíveis do PU. As Figuras 16 e 17 mostram o comportamento antes das macromoléculas de PU antes e depois da cura.

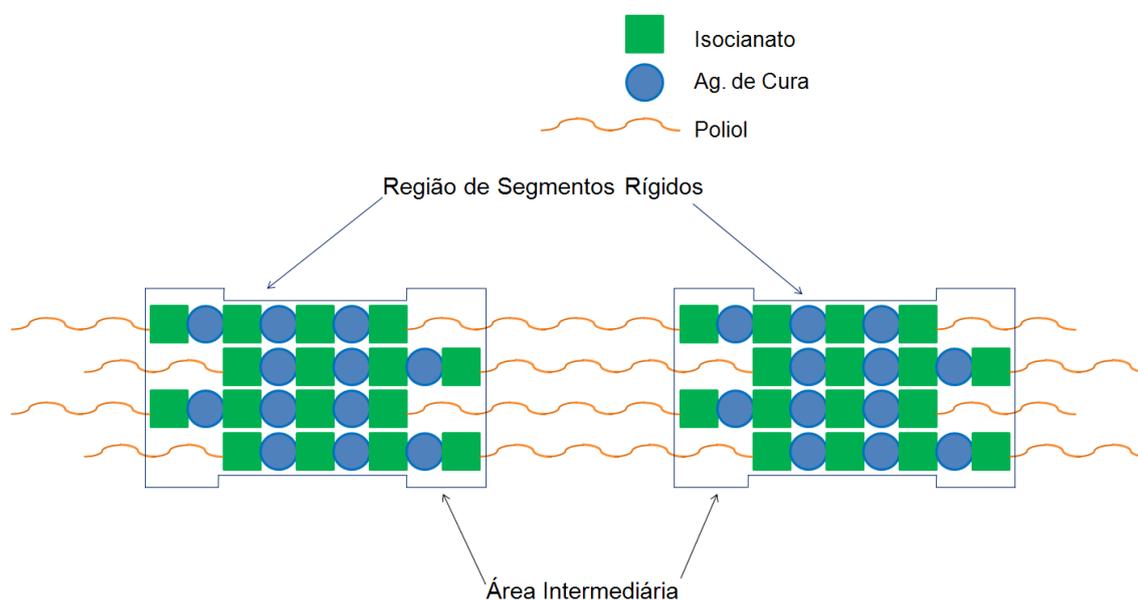


Figura 15 - Segmentos rígidos e flexíveis de PU.
Fonte: Adaptada; Santos, 2007.

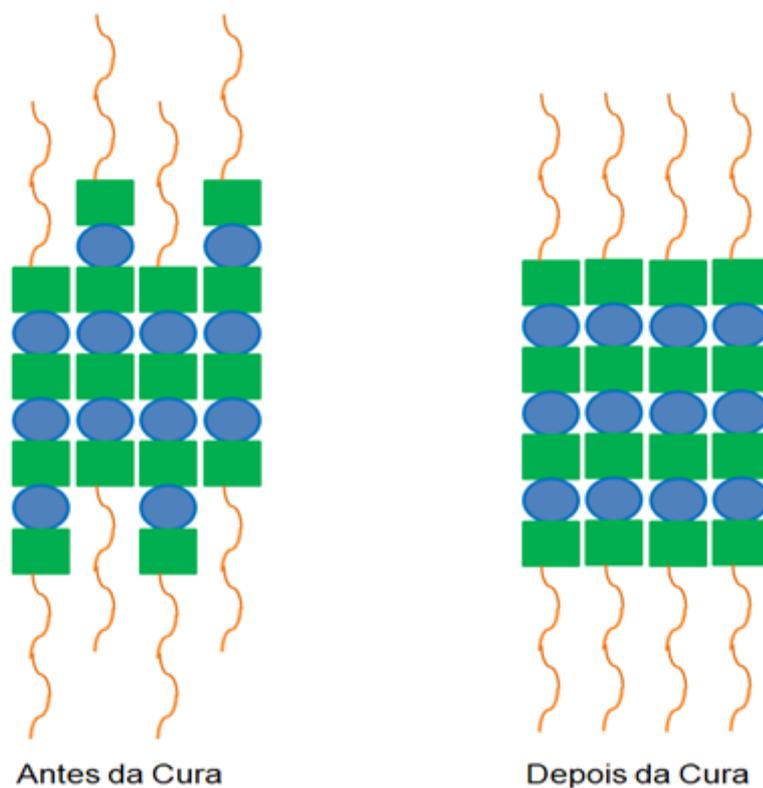


Figura 16 - Comportamento dos Seguintes de PU antes e depois da cura.
 Fonte: Adaptada; Santos, 2007.

2.4 DESGASTE

2.4.1 Desgaste Abrasivo

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

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

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

De uma forma geral o desgaste abrasivo é classificado em duas condições básicas. A primeira é denominado “por deslizamento”, quando uma das superfícies tem partículas duras protuberantes(Figura 17 - a) e deslizam sobre a outra. A segunda é denominada “por rolamento” quando as partículas são livres para rolar e deslizar entre as duas superfícies, Figura 17 - b(Hutchings et al., 1996).

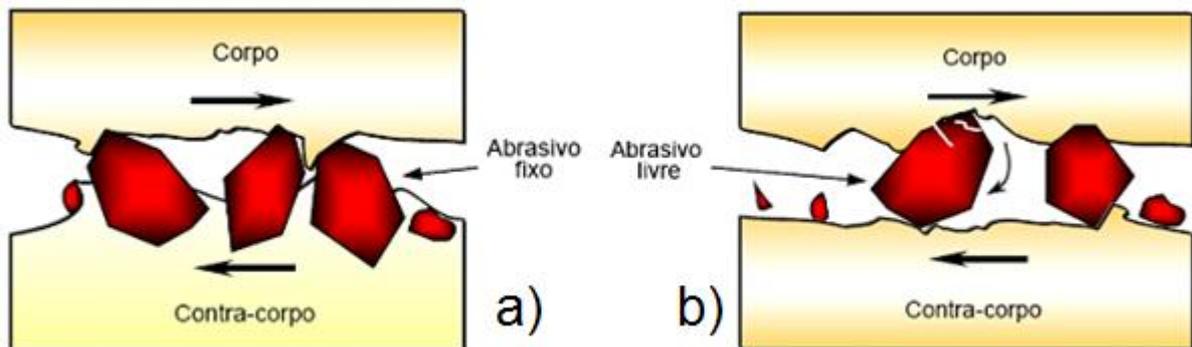


Figura 17 - Representação esquemática: a) desgaste abrasivo por deslizamento de partícula e b) desgaste abrasivo por rolamento de partículas.
Fonte: Moraes J. O, 2005.

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

2.4.2 Desgaste abrasivo de polímeros

Os mecanismos desenvolvidos durante o desgaste abrasivo dos polímeros são complexos apresentando diversos mecanismos: filme de transferência, fusão superficial e, num terceiro caso deformação visco - elástica na região de contato.

Como as propriedades dos plásticos são diversificadas, variando desde baixo a elevado módulo de elasticidade, baixa e elevada viscosidade, baixos e elevados pontos de fusão, as características de desgaste são correspondentemente multifacetadas (Stein, 1979).

Além desses, quando existe retirada de material (debris) entre as regiões que se encontram em movimento existe a possibilidade de compactação desse material em um filme ou camada na direção de deslizamento que pode influenciar nos mecanismo de desgaste.

Da Silva (2006) tratou da microabrasão de poliuretanos encontrando alguns fenômenos classificados por ela como deformação plástica com formação de proa. Segundo da Silva (2006) as protuberâncias se formaram na parte inferior do desgaste com escoamento e possível fusão do material como apresentados na Figura 18.

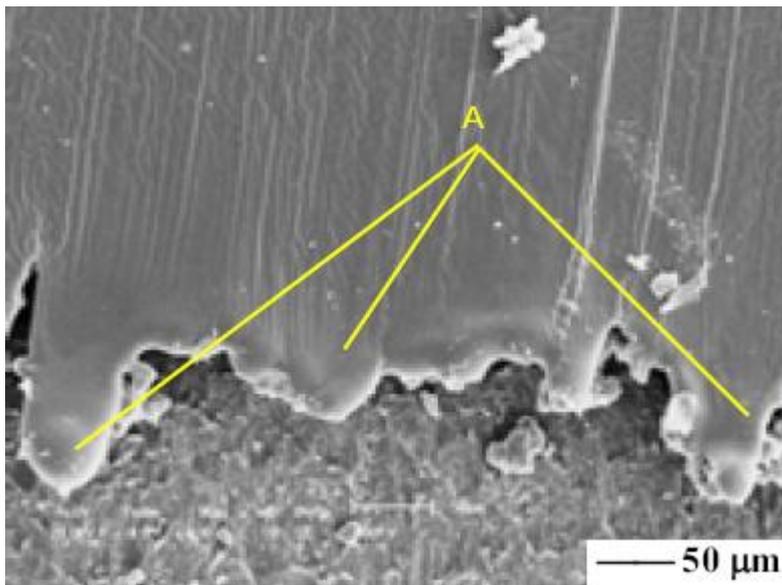


Figura 18 - Morfologia da superfície desgastada, A - escoamento e possível fusão (carga de 3,2N e velocidade de deslizamento de 0,37m/s).
Fonte: Da Silva, 2006.

Outro fato importante a se considerar são diferentes regiões encontradas em polímeros, Figura 19.

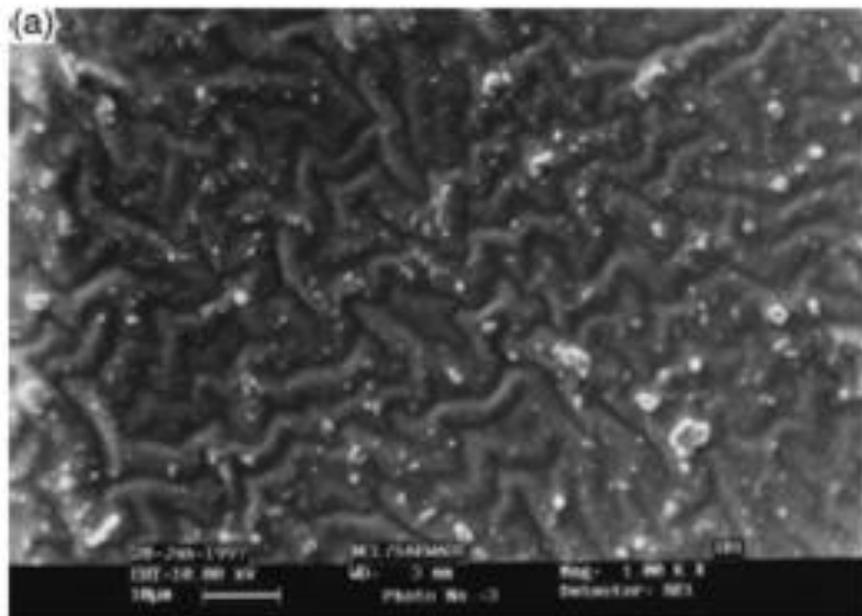


Figura 19 - Regiões rígidas dispersas em matriz.
Fonte: (Sonal Desai et al., 2006).

Para polímeros não desgastados, segundo Sonal Desai et al., (2006), as regiões elevadas que parecem ondas são regiões rígidas que podem coexistir dispersas na matriz. Essas regiões diferentes dificultam o entendimento dos mecanismos de desgaste presentes em polímero.

2.4.2.1 Considerações sobre o contato entre elastômero e metal rígido.

Quando esferas ou cilindros rígidos deslizam sobre a superfície de um elastômero as bordas da área de contato, perpendiculares ao movimento, podem ser considerados como duas pontas de trinca, propagando na mesma direção com mesma velocidade mais com comportamentos diferentes: A trinca na região frontal ao movimento está se fechando e uma trinca abrindo na parte traseira onde a maior parte da energia é dissipada por um mecanismo de “*peeling*”, Figura 20, de modo que uma grande extensão de material é observada na borda de saída. Esta é uma razão para se considerar um contato assimétrico, (Barquins, 1992).

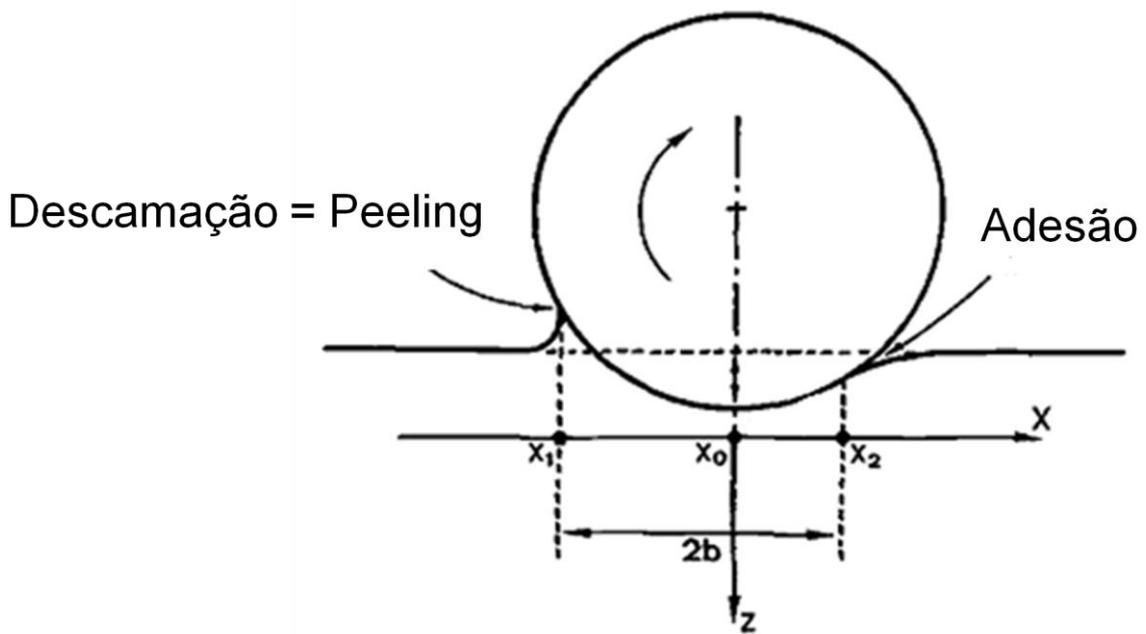


Figura 20 - Geometria de contato entre um cilindro rígido e um elastômero sólido.
Fonte: Barquins 1992.

3 METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAS

Na Tabela 2, são apresentadas as diferentes formulações de poliuretano fornecidas pelo fabricante.

Tabela 2 - Constituintes dos Poliuretanos.

Formulação	Isociano			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			X
13			X	X				X
17		X				X		

O conjunto de componentes apresentados na Tabela 2 é responsável pela composição final dos poliuretanos. Cada poliuretano apresenta características específicas que dependem exclusivamente do conjunto dos isocianatos, polioli e método de cura empregados em sua formulação. Logo, por exemplo, formulações com o mesmo tipo de isocianato apresentam respostas mecânicas diferentes devido ao tipo de polioli empregado.

Para a fabricação das formulações dos elastômeros de poliuretano, utilizadas nos corpos de prova das seções seguintes, utilizou-se o processo em duas etapas (pré-polímero). As duas etapas de polimerização foram processadas em reator com sistema de aquecimento e resfriamento, munido de uma bomba de vácuo e tubulação para nitrogênio (N₂). Como é normalmente empregado para poliuretanos, é uma reação de polimerização feita dentro de um molde com tamanho específico 25 x 75 x 10 mm.

A superfície da amostra guarda o negativo da topografia do molde.

As amostras foram usinadas nas dimensões requeridas pelo teste de microabrasão, ou seja, a dimensão final das amostras foi de 25 x 32 x 4 mm. Entretanto, uma das superfícies de teste foi mantida como recebida e foi chamada de “lado do molde”. Os primeiros testes exploratórios foram realizados na superfície como recebida.

Ensaaios subsequentes tiveram sua superfície condicionada através de um minucioso processo de lixamento (lixas 320, 400, 600 e 800 mech). O condicionamento da superfície permitiu a equalização da topografia (rugosidade) da superfície de teste. A face da amostra que passou por esse processo de condicionamento da superfície foi chamado de “lado lixado”.

Trabalhos anteriores mostram a caracterização das propriedades mecânicas das amostras estudadas, (Santos, 2007, Neto Ramos, 2003). As principais propriedades das amostras são listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Característica das amostras.
 Fonte: Santos 2007.

Amostra	Dureza Shore A	Resiliência (%)	Tensão de Ruptura (MPa)		Alongamento (%)	
1	85	56	42,23	2,24	696	6
3	87	30	16,75	0,82	535	4
5	85	50	24,91	2,50	499	6
7	84	52	32,68	3,69	396	13
9	82	10	30,61	3,97	468	12
11	87	37	37,53	1,32	468	4
13	85	60	17,89	1,66	1000	11
17	82	39	29,76	0,79	559	14

Os valores de dureza e resiliência são uma média de três medições que apresentaram um desvio desprezível.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTICULAS ABRASIVAS: DUREZA, FORMA E TAMANHO

O abrasivo utilizado nesse trabalho foi a Sílica (SiO_2). Segundo a literatura (Gundlach e Parks, 1978; Hutchings, 1992; Stachowiak e Batchelor, 2001), a dureza da sílica está entre 1000 e 1260 HV.

A morfologia dos abrasivos foi caracterizada, qualitativamente, via microscopia eletrônica de varredura (MEV – fabricante: Zeiss; modelo: EVO 40). Foi necessário realizar a separação das partículas e dispersão das mesmas sobre uma fita de carbono, com posterior metalização, para permitir a observação via MEV.

Segundo o fabricante do pó abrasivo (Sigma-Aldrich - produto nº S5631), o tamanho das partículas está entre 0,5 e 10 μm e, aproximadamente, 80% entre 1 e 5 μm . Silva (2003, 2005), apresentou a medição do tamanho das partículas de Sílica, desse mesmo fabricante, usando difração de raios laser, Figura 21.

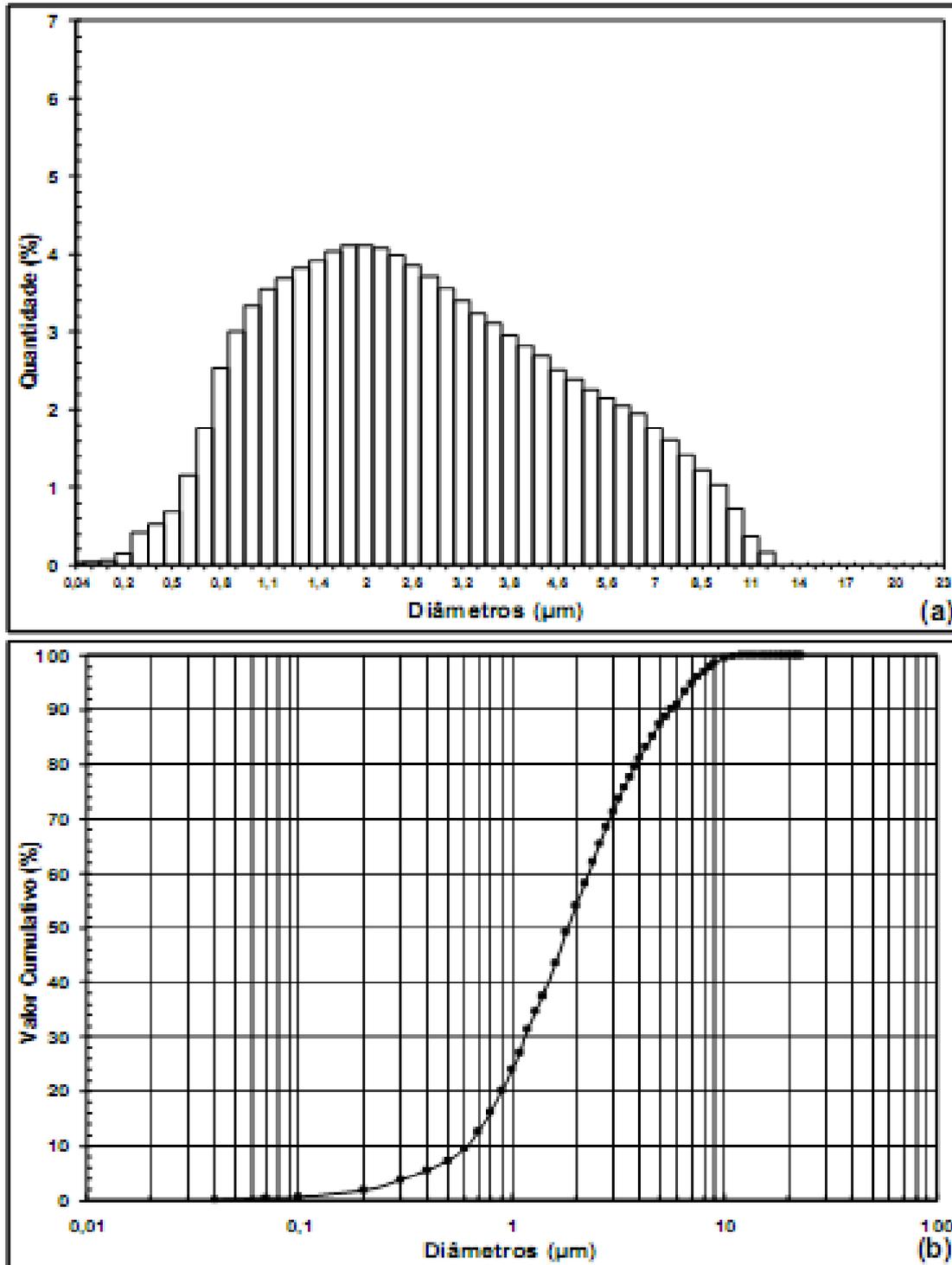


Figura 21 - Diâmetro das partículas abrasivas: a) Distribuição granulométrica , b) Curva de porcentagem acumulada. Sílica (SiO₂).

A distribuição apresentada na Figura 21- a se aproxima de uma distribuição normal com cauda a direita. Os valores que compõem essa curva de frequência apresentam uma maior dispersão e, também, uma leve assimetria para a direita que representa a presença de partículas com tamanho maior que a média. A maior frequência dos

valores de diâmetro se deu entre 1,3 μm e 2,5 μm . A Figura 21 - b mostra que 90% dos valores de diâmetro se encontram abaixo de 5,5 μm , e 100% dos diâmetros abaixo de 12,0 μm .

O abrasivo utilizado nesse trabalho tem a mesma especificação do abrasivo estudado por Silva (2003, 2005).

3.3 ENSAIO DE DESGASTE

Os ensaios de desgaste abrasivo foram efetuados em um equipamento de micro abrasão do tipo esfera fixa, cujo princípio de funcionamento está ilustrado esquematicamente na Figura 22 (Trezona e Hutchings, 1999). Nesse equipamento a esfera é acoplada ao eixo motor.

A amostra é fixada em um porta-amostra que permite a aplicação da força normal via peso morto através de um braço de alavanca. O porta amostras encontra-se acoplado a uma célula de carga que mede a força de atrito resultante do movimento do contra-corpo sobre a amostra. Foi utilizada uma taxa de aquisição da força de atrito de uma medição por segundo.

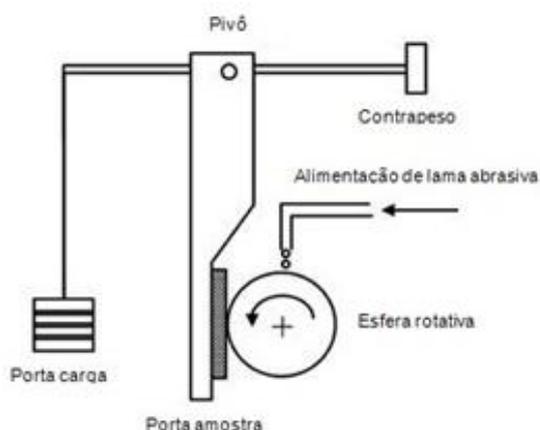


Figura 22 - Ilustração do equipamento de microabrasão, ao lado uma fotografia do aparelho.

A força normal aplicada foi constante durante todo o tempo de teste e dois níveis de carga foram utilizados 1,0 N para todas as formulações tanto no lado do molde quanto no lixado e 0,75 N para as formulações, disponíveis restantes 5, 7, 11 e 13 no lado lixado.

O contra-corpo é uma esfera de aço martensítico AISI 52100 de raio igual a 25 mm. Foi desenvolvida uma metodologia específica para a limpeza e condicionamento da rugosidade da esfera. Esse método foi executado antes de cada bateria de testes.

O meio abrasivo foi uma lama composta de partículas abrasivas em suspensão em água destilada, a uma concentração de 20 g de sílica em 100 ml de água (Shipway e Ngao, 2003, Bello e Wood, 2005).

Durante todo o teste a lama abrasiva foi agitada por um misturador magnético para evitar a decantação das partículas abrasivas. A mistura é bombeada até a esfera usando uma bomba peristáltica de vazão constante que se encontra acoplada ao equipamento, no mesmo eixo motor.

Os parâmetros empregados nos testes de microabrasão são citados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros Utilizados nos Ensaios de Microabrasão

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

A Figura 23 mostra, esquematicamente, como se forma a impressão de desgaste. A visualização da cratera é feita por um microscópio ótico acoplado ao equipamento. A imagem do microscópio ótico é automaticamente digitalizada e a medição do raio médio da calota de desgaste é feita usando o programa de análise de imagem.



Figura 23 - Calota de desgaste gerada pelo ensaio de microabrasão.

No ensaio de microabrasão admite-se que a impressão formada na amostra, resultante do desgaste abrasivo, corresponda à geometria do contra-corpo esférico. Dessa forma, como mostrado no esquema da Figura 23, a marca de desgaste corresponde a uma calota esférica de raio igual ao do contra-corpo. Assim, é possível determinar o volume de material desgastado (V) a partir do diâmetro da esfera (\varnothing_e) e do diâmetro da calota de desgaste (b) através da equação 1. (Rutherford e Hutchings; 1997).

$$V \approx \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \varnothing_e}, \text{ para } b \ll \varnothing_e \quad \text{Equação 1}$$

Este modelo simples de desgaste abrasivo equivale à equação de Archard para desgaste por deslizamento (Vilar; 2004):

$$Q = \frac{V}{S} = \frac{K \cdot N}{H} \quad \text{Equação 2}$$

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

$$k = \frac{V}{S \cdot N} \quad \text{Equação 3}$$

Onde k representa o coeficiente de desgaste dimensional, cuja unidade é dada em $\text{m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ (Rutherford e Hutchings; 1997), V o volume de material desgastado (m^3), S a distância deslizada (m) e N a força normal sobre o contato (N).

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 livre (\varnothing_e) e das variáveis do ensaio, distância percorrida (S) e da força normal sobre o contato (N) que é ilustrada a expressão abaixo.

$$k = \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \varnothing_e \cdot S \cdot N} \text{ para } b \ll R \quad \text{Equação 4}$$

A forma da calota esférica foi avaliada via topografia tridimensional (apalpador).

O mecanismo de desgaste predominante foi avaliado via MEV.

3.3.1 Parâmetros de teste

Inicialmente adotaram - se as cargas de 0,75 N e 1 N para a realização dos testes. Outros estudos sobre microabação de polímeros também utilizam esse nível de carga (Trezona e Hutchings , 1999; Shipway e Ngao, 2003).

O regime permanente de desgaste é atingido quando o coeficiente de desgaste (equação 4) permanece constante em função do tempo de teste. Nos testes de determinação do regime permanente são realizados ensaios em tempos fixos (15 minutos) até que o erro relativo do coeficiente de desgaste seja inferior a 10%. Durante o teste, o erro relativo é medido nos últimos três pontos da curva. A Figura 24 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a determinação do regime permanente para a Formulação 05.

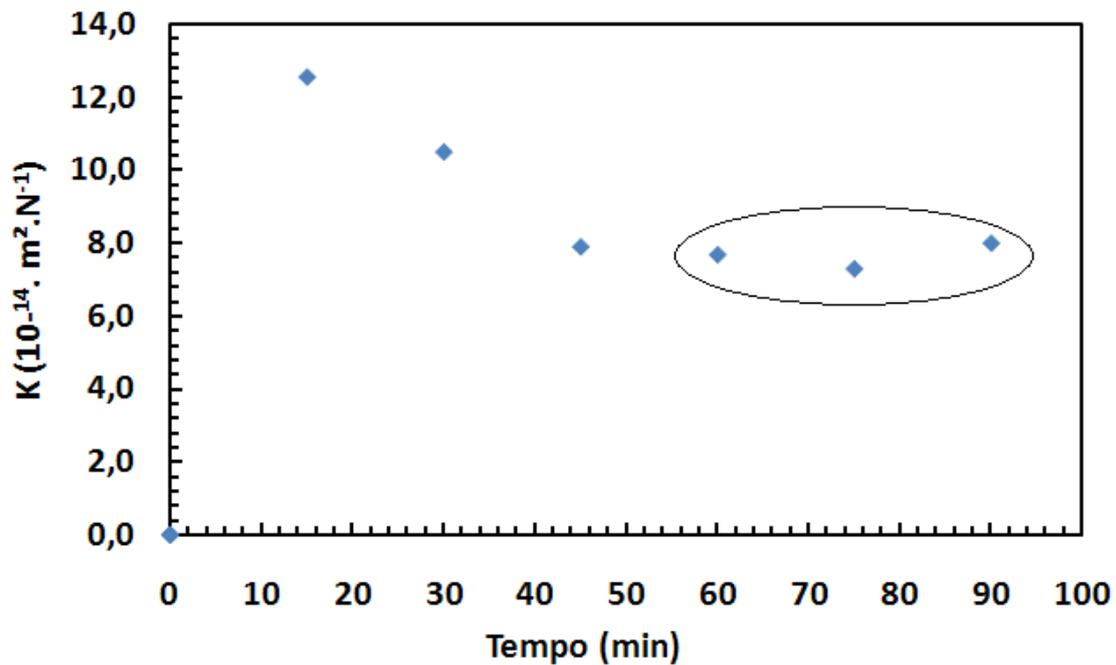


Figura 24 - Determinação do Regime Permanente para a Formulação 05.

Ao atingir o regime permanente, define-se o tempo de teste para cada amostra. Adotou-se o maior tempo de teste como padrão para as repetições. Foram realizadas pelo menos três baterias de teste para cada amostra. O coeficiente de desgaste médio foi calculado a partir de 9 valores de coeficiente de desgaste dentro do regime permanente. Dessa forma, o coeficiente de desgaste médio representa a resistência a abrasão dos poliuretanos estudados.

Após os testes de desgaste, as calotas formadas foram levadas ao interferômetro, com o intuito de identificar a forma das calotas.

Nas amostras em que a marca de desgaste não corresponde à calota esférica verifica-se a impossibilidade da utilização da formulação clássica para o cálculo do volume desgastado (Equação 1). Nesses casos, o volume desgastado foi medido diretamente na topografia tridimensional.

Como foi descrito no tópico 3.1, o molde tem influência tanto na topografia quanto na composição do polímero próximo a superfície. Para avaliar o efeito do molde no desgaste foram realizados 3 baterias de testes na superfície como recebida e outras 3 baterias na superfície condicionada.

Também foram realizados testes com a força normal 0,75 N, para as formulações 05, 07, 11, 13 e 17.

3.4 ANÁLISE TOPOGRÁFICA

O formato da impressão de desgaste foi detalhado através de um analisador topográfico indutivo (Talysurf CLI 1000; fabricante Taylor Hobson). A análise da superfície foi realizada usando o programa Mountains Map Universal.

A área quadrada de varredura foi de 3,0 por 3,0 mm. Foi ajustada uma resolução 2000 pontos por milímetro para o perfil de rugosidade, sendo descritos 50 perfis paralelos em cada milímetro. A área em questão descreve a impressão de desgaste.

3.5 MECANISMOS DE DESGASTE

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.

O fluxograma apresentado na Figura 25 sumariza as etapas de execução dos ensaios de desgaste e avaliações.

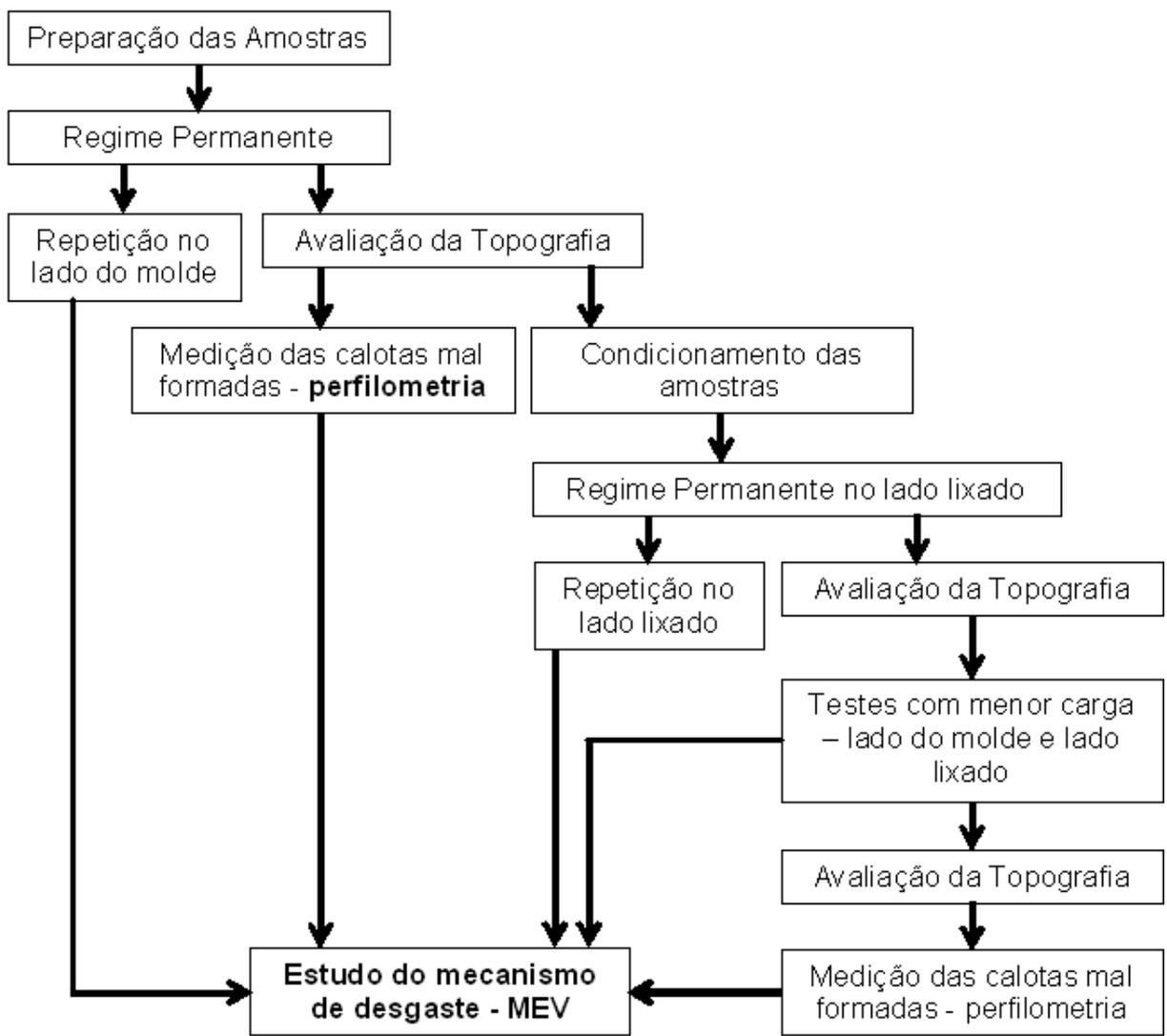


Figura 25 - Fluxograma das etapas experimentais de execução desse trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são discutidos de acordo com as etapas experimentais, Figura 25, mostrando os vários aspectos do estudo de abrasão em poliuretanos.

4.1 ABRASIVO

O abrasivo utilizado neste trabalho é apresentado visualmente na Figura 26.

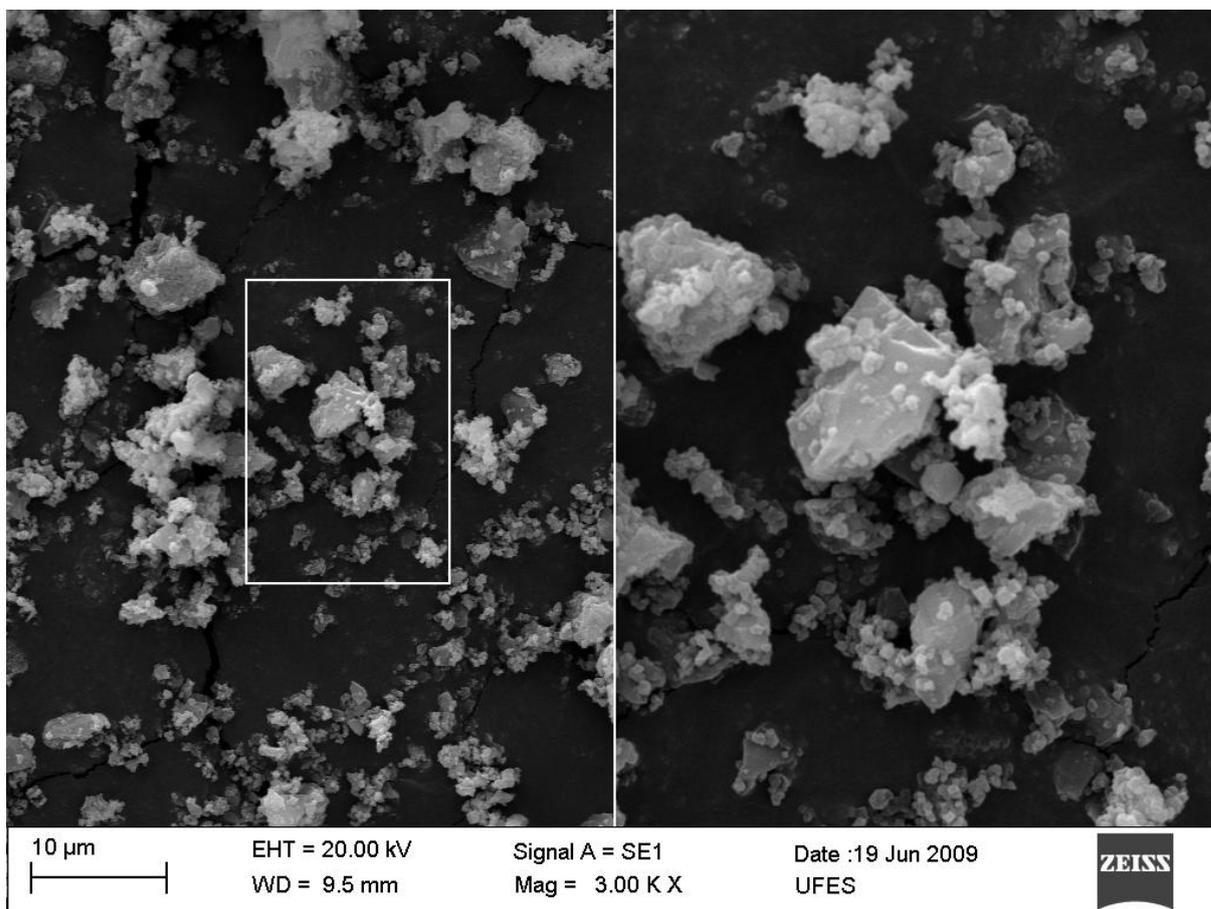


Figura 26 - Aspectos morfológicos da Sílica.

A Figura 26 mostra que o tamanho das partículas de abrasivo varia desde 1 µm até aproximadamente 10 µm com a maioria das partículas de abrasivo apresentando

dimensões inferiores a 5 μm . Este resultado é similar ao apresentado por Silva (2003, 2005), que mediu a distribuição granulométrica em lotes diferentes, porém do mesmo fabricante.

Visualmente, a sílica apresenta um aspecto arredondado que pode favorecer o movimento de rolamento das partículas, dependendo das condições do ensaio. Partículas angulares e facetadas têm tendência a causarem um desgaste mais severo (Hutchings, 1992).

4.2 MEDIÇÃO DO COEFICIENTE DE DESGASTE USANDO O DIÂMETRO DA CALOTA PARA DETERMINAÇÃO DO REGIME PERMANENTE

A Figura 27 apresenta a evolução da taxa de desgaste da formulação 5 (TDI + PTMG + PPG) do lado lixado. 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%.

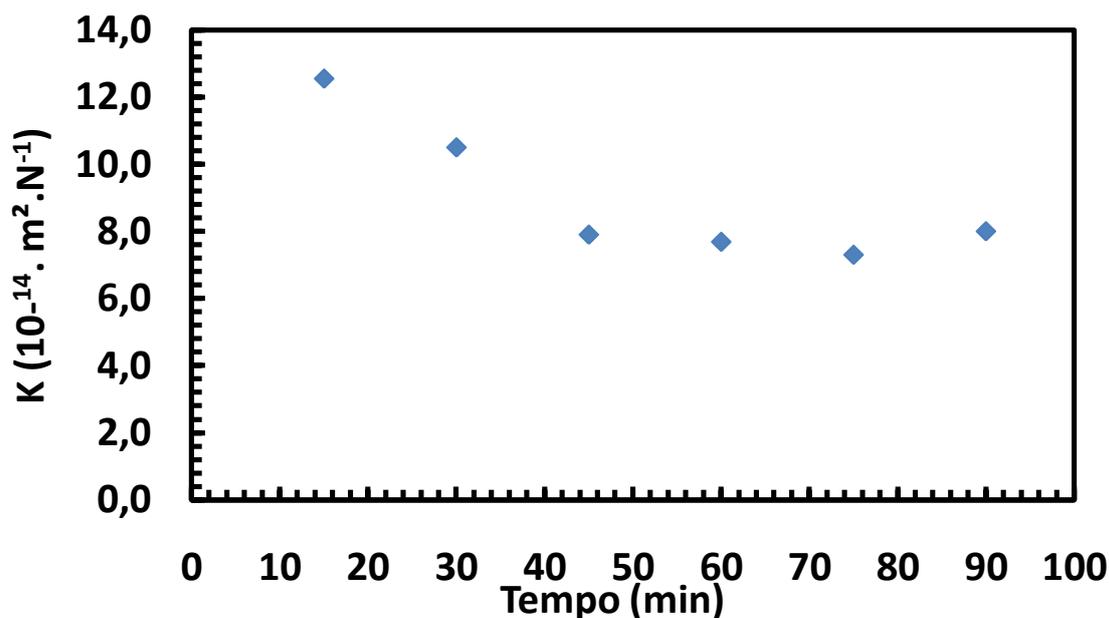


Figura 27 - Evolução do diâmetro da calota da formulação 5.

A Figura 28 mostra que existe uma relação direta entre o coeficiente de desgaste k , obtido pela média dos diâmetros durante evolução de cada calota, e o volume removido médio entre calotas diferentes, isto comprova, como esperado, que quando a calota é esférica (ou tem um pequeno desvio de esfericidade) a utilização de k para estabelecer o regime permanente é eficiente.

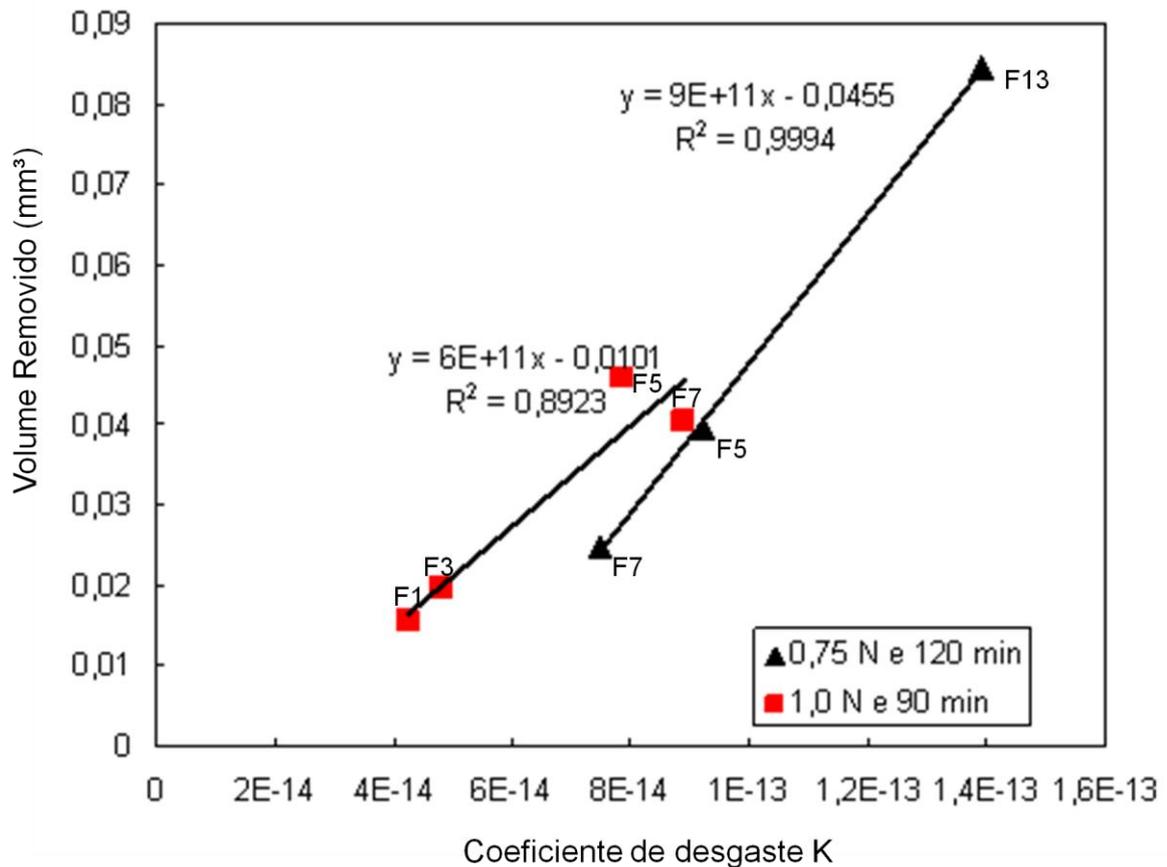
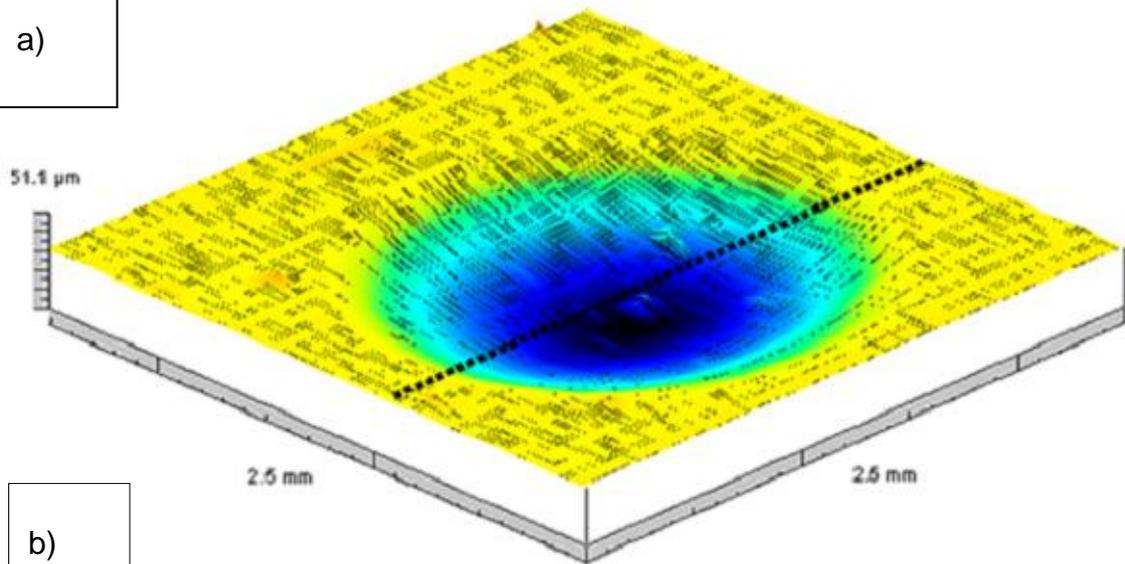


Figura 28 - Relação entre coeficiente de desgaste k , e a média dos volumes removidos.

A Figura 29 a e b apresentam a forma da marca de desgaste obtida após ensaio. É destacada a forma esférica da impressão de desgaste, tanto na imagem tridimensional (Figura 29.a), quanto no perfil (Figura 29.b), além de algumas regiões com picos elevados no interior da calota.

a)



b)

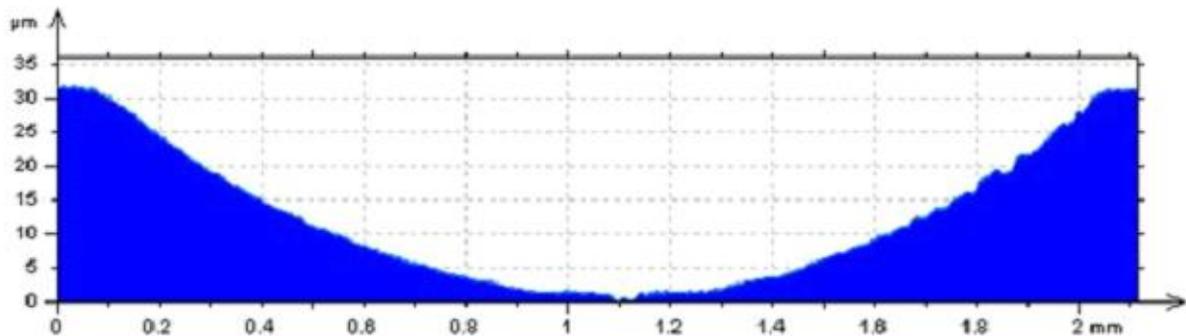


Figura 29 - a) Topografia 3D de uma calota produzida no ensaio de microabrasão para a formulação 5. b) Perfil transversal para a formulação 5.

Nos testes executados com a carga de 1,0 N para as formulações 1 (TDI + PTMG), 3 (TDI+PPG), 5 (TDI + PTMG + PPG) e 7 (MDI + PTMG) e nos testes executados usando a carga 0,75 N para as formulações 5 (TDI + PTMG + PPG), 7 (MDI + PTMG) e 13 (MDI + PCL) foi observado a formação de uma marca de desgaste que corresponde a uma calota esférica.

As demais formulações, que não formam calotas completamente esféricas nas mesmas condições de desgaste, serão tratadas posteriormente (seção 4.3).

A Figura 30 apresenta uma comparação entre os volumes removidos para as quatro formulações testadas a 1 N.

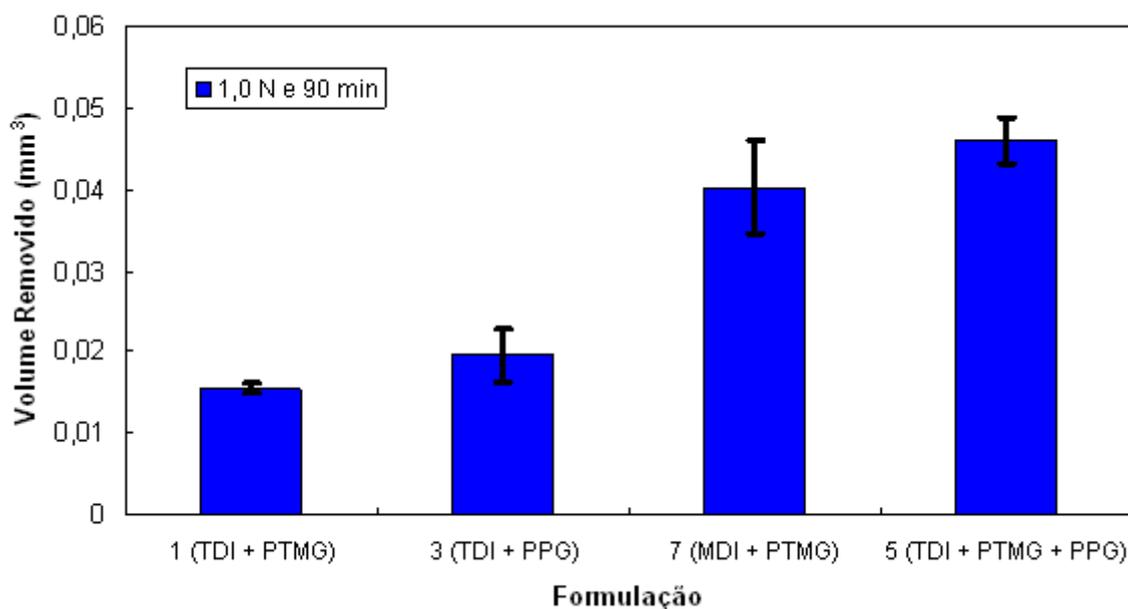


Figura 30 - Relação entre o volume removido para as formulações 1, 3, 5 e 7.

A formulação 1 (isocianato TDI mais polioliol PTMG) apresentou o menor valor médio de volume removido ($0,016 \text{ mm}^3$), dentre as formulações que formaram calotas esféricas sem defeitos. A substituição do polioliol PTMG pelo polioliol PPG implicou num volume removido ($0,0195 \text{ mm}^3$) semelhante quando considerada as barras de erros das formulações 1 e 3. A formulação 5, que também tem como isocianato o TDI, tem um volume médio removido maior ($0,045 \text{ mm}^3$). Santos (2007) mostrou que a adição de PPG diminui a resistência à abrasão, no caso medida pelo ensaio DIN 53516, além de reduzir algumas propriedades mecânicas. No presente trabalho, as formulações baseadas no isocianato TDI que possuíam apenas um polioliol (1 e 3) apresentaram volume desgastado menor que aquela que foi formada com uma mistura de poliolióis, no caso a 5 (PPG+PTMG). Este resultado está em desacordo com o obtido por Santos (2007) num ensaio DIN 53516, onde o desgaste foi diretamente proporcional à quantidade de polioliol PPG para um mesmo tipo de isocianato. Como os ensaios são diferentes, principalmente quanto ao mecanismo de desgaste produzido, qualquer comparação é dificultada, mas em ambos os ensaios, o polioliol PTMG combinado ao isocianato TDI gerou menor desgaste. Neste trabalho, parece ser mais interessante manter a homogeneidade do segmento flexível formado pelo polioliol, o que seria justificado pelo contato das partículas com o

poliuretano, o qual é mais pontual, como será apresentado na seção de mecanismos de desgaste.

A formulação 7 (isocianato MDI mais polioliol PTMG) apresentou um volume removido de 0,04 mm³, maior que o da formulação 1 (0,016 mm³). Este resultado está de acordo com o obtido por Santos (2007) no ensaio DIN, onde o isocianato TDI gerou comportamento em desgaste ligeiramente melhor que o MDI para o polioliol PTMG, pois o TDI apresenta melhores propriedades mecânicas, (Santos, 2007 e Sonal Desai et al., 2006).

Devido à pouca disponibilidade de amostras, apenas algumas (quatro formulações) foram testadas em menor carga e apenas três formaram calotas esféricas: 5 (TDI + PTMG + PPG), 7 (MDI + PTMG) e 13 (MDI + PCL). A Figura 31 mostra o volume desgastado.

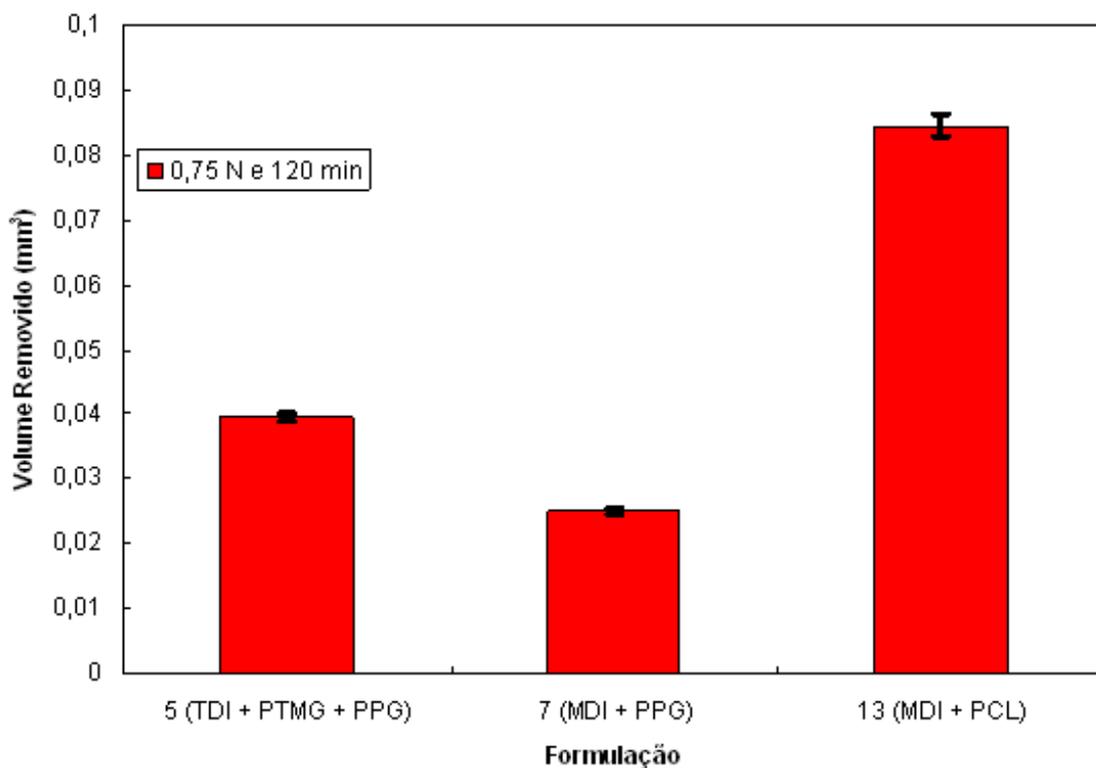


Figura 31 - Volume desgastado para as formulações 5, 7 e 13 lixadas, com a carga de 0,75 N.

Apenas 2 formulações 5 (TDI + PTMG + PPG) e 7 (MDI + PTMG), formaram calotas esféricas nas duas condições de ensaio (0,75 N / 120 min e 1,0 N / 90 min). Quanto

menor a carga, mesmo para um tempo maior, menor foi o volume removido para ambas às formulações. A redução foi mais pronunciada para a formulação 7 (MDI + PTMG) como mostra a Figura 32.

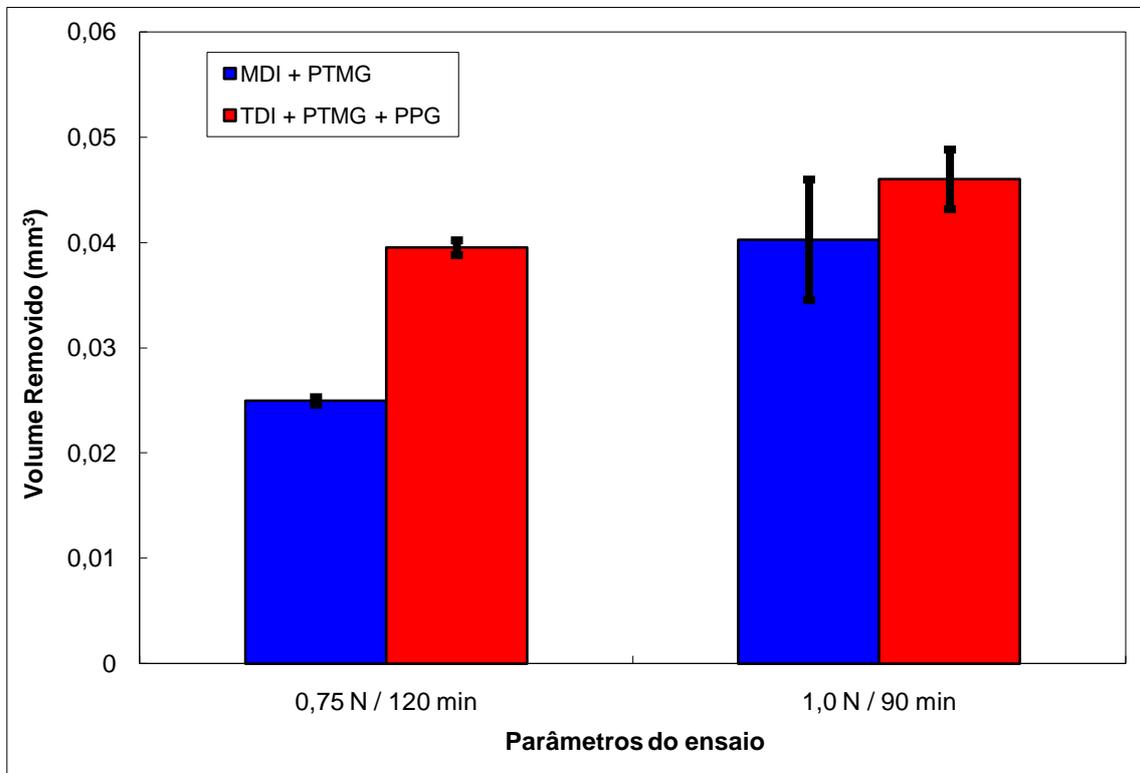


Figura 32 - Volume removido para as formulações 5 (TDI + PTMG + PPG) e 7(MDI + PTMG) nas duas condições de ensaios.

4.3 CALOTAS QUE NÃO APRESENTARAM A FORMA TOTALMENTE ESFÉRICA

Algumas calotas apresentaram defeitos de formas, riscos, presença de “*ridge*”. Observou - se que quando apresentam defeitos o volume desgastado medido via análise topográfica é menor.

Para efeito de ilustração algumas calotas defeituosas são apresentadas Figuras 33, 36 e 37.

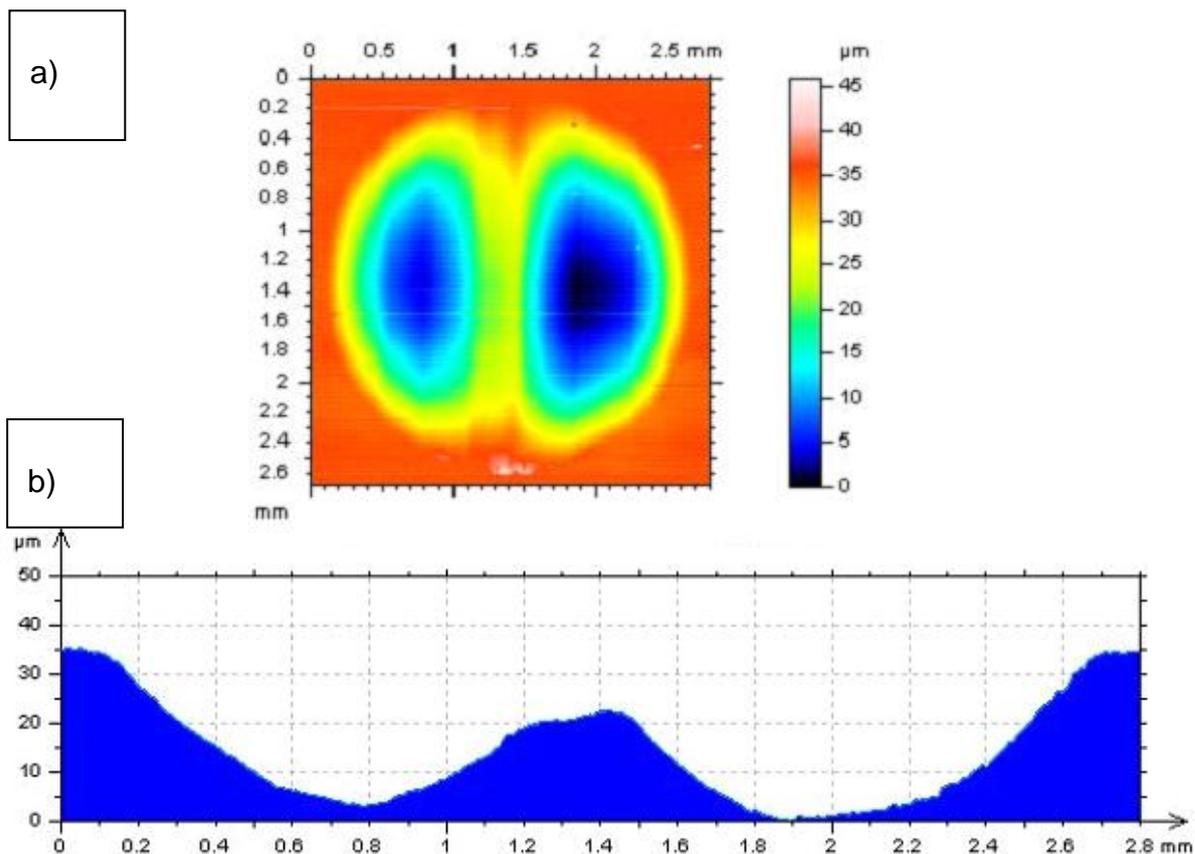


Figura 33 - a) Topografia 3D de uma calota produzida no ensaio de micro abrasão para a formulação 9, 1 N, lixado. b) Perfil transversal para a formulação 9, 1 N, lixado.

A formulação 9 (MDI + PPG) lixada, como demonstrado acima na Figura 33 apresenta a formação de “*ridge*”. Normalmente, quando a carga é elevada para o material ensaiado e/ou a viscosidade da lama abrasiva é baixa, ocorre a formação de “*ridge*” (Stachowiak , 2001), que consiste em um pequeno ou praticamente nenhum desgaste no centro da impressão, por causa do bloqueio na passagem de abrasivos no centro do contato, resultando em elevadas tensões Hertzianas no centro do contato (Shipway, 1999 e Hutchings et al., 2003). Desta forma, o abrasivo acaba se deslocando pelas laterais e desgastando mais essas regiões, Figura 34. Cabe destacar que o volume desgastado nesta amostra foi elevado ($0,09 \text{ mm}^3$) mesmo com a presença do “*ridge*”.

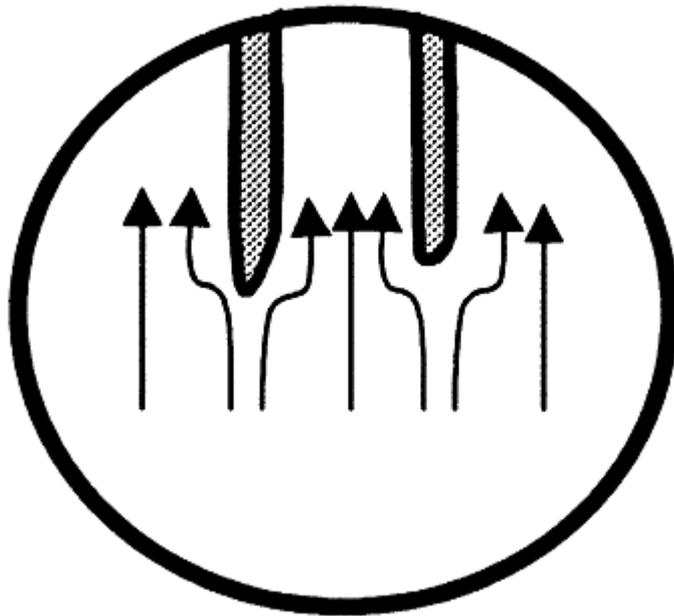


Figura 34 - Deslocamento preferencial de abrasivo provocado pelo ridge.
Fonte: Shipway e Hodge, (2000).

Trezona and Hutchings (1999) realizaram ensaios de microabrasão em PMMA, alumínio, aço temperado e alumina com uma esfera lisa de aço e encontraram que apenas os materiais mais macios como PMMA e alumínio exibiram a formação de “ridges”. Dos quatro materiais examinados, dois são muito mais macios que a esfera. Eles sugerem que quando a esfera é mais dura que o material ensaiado, as partículas abrasivas engastam no corpo de prova e assim não são carregados através da zona de contato para induzir o desgaste. Outro aspecto importante é a altura do “ridge” mesmo havendo a redução ou interrupção do desgaste no centro da cratera, as partículas ainda podem desgastar a área em torno desse “ridge” se elas forem grandes o bastante para contactarem a superfície da amostra e da esfera Figura 35 desgastando as áreas vizinhas, (Allsopp, Trezona E Hutchings, 1998).

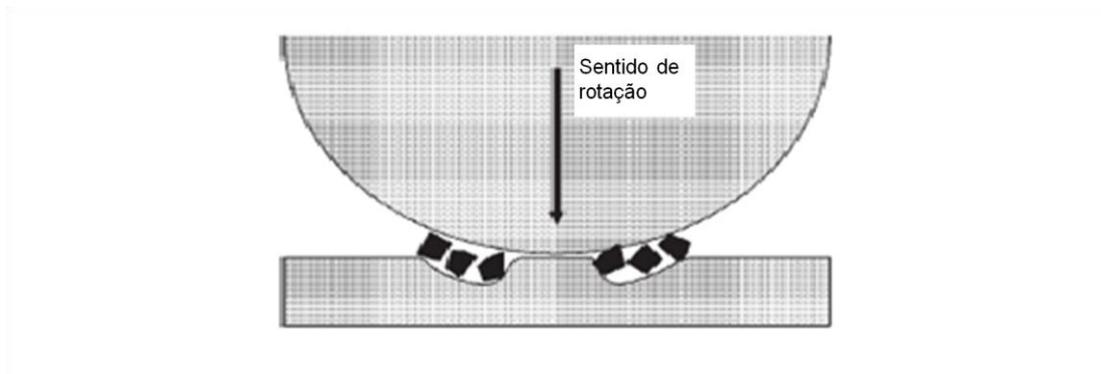


Figura 35 - Geração do "ridge" com partículas desgastando em torno da área central.
Fonte: Allsopp, Trezona e Hutchings (1998).

Shipway e Ngao (2003) também ensaiaram materiais poliméricos e mostram, que três dos polímeros ensaiados (HDPE, PP, PVC) não exibem formação de ridge em qualquer das cargas examinadas; os mesmos autores verificaram que ocorria a formação de "ridges" em cargas maiores que 2 N para os materiais poliméricos mais duros, o que está em desacordo com a explicação de Trezona e Hutchings (1999). Shipway e Ngao (2003) analisaram a correlação entre as durezas dos polímeros mostrando que dois destes (HDPE e PP) que possuíam durezas muito baixas comparadas aos outros que não formavam "ridge". No experimento deles foram os polímeros mais duros que exibiram formação de "ridge". Segundo Shipway e Rodge (2000), outros fatores devem também governar a tendência de formação de ridge nestes materiais. A molhabilidade do corpo de prova pela lama abrasiva foi previamente sugerida Shipway e Hodge, (2000), onde o arraste da lama abrasiva seria encorajada pelo bom molhamento da área de contato.

A formulação 13, do lado do molde, apresenta o fundo achatado, formação de alguns picos e podem ser percebidos alguns riscos Figura 36.

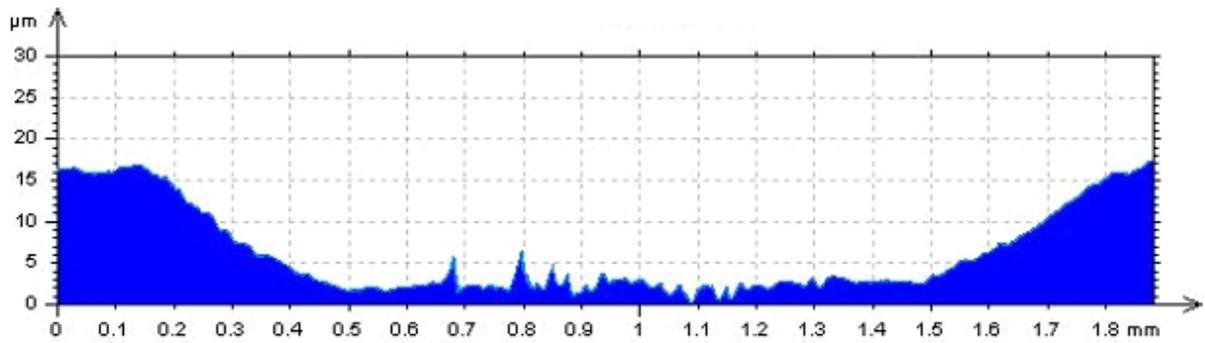


Figura 36 - Perfil da cratera da formulação 13 lado molde.

Mesmo para a carga de 0,75 N, a formulação 11, lixada apresentou riscos. Estes riscos são provavelmente caminhos preferenciais para a lama abrasiva o que acarretou um menor volume desgastado, Figura 37.

Erro! Fonte de referência não encontrada.

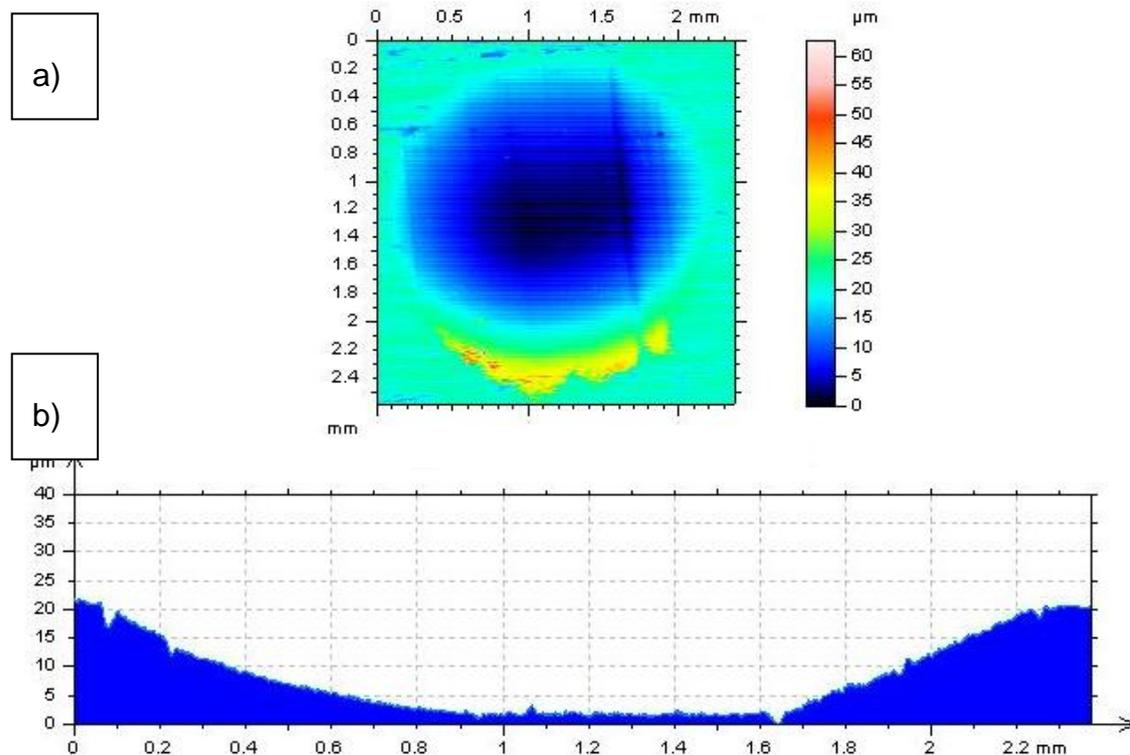


Figura 37 - a) Topografia 3D de uma calota produzida no ensaio de micro abrasão para a formulação 11, 0,75 N, lixado. b) Perfil transversal para a formulação 11, 0,75N, lixado.

4.4 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. Como apresentado nas seções posteriores, em alguns casos calotas esféricas e sem esfericidade total apresentaram alguns mecanismos de desgaste semelhantes.

As Figuras 38 a, b, c e d comparam os mecanismos de desgaste presente nas formulações que apresentaram calotas esféricas e as que não apresentaram calotas totalmente esféricas. O mecanismo apresentado é o de indentações múltiplas por rolamento em ambos os casos (Shipway e Ngao, 2003), o engastamento de partículas abrasivas no interior das calotas esta em destaque nas Figuras 38 c e d, a.

A Figura 38 c mostra partículas abrasivas engastadas bem como uma partícula abrasiva que pode estar envolta em um filme polimérico ou até mesmo material transferido (direita acima).

Nas seções seguintes serão discutidos tanto os resultados que apresentaram a formação de calota, como os que não apresentaram calota totalmente esférica.

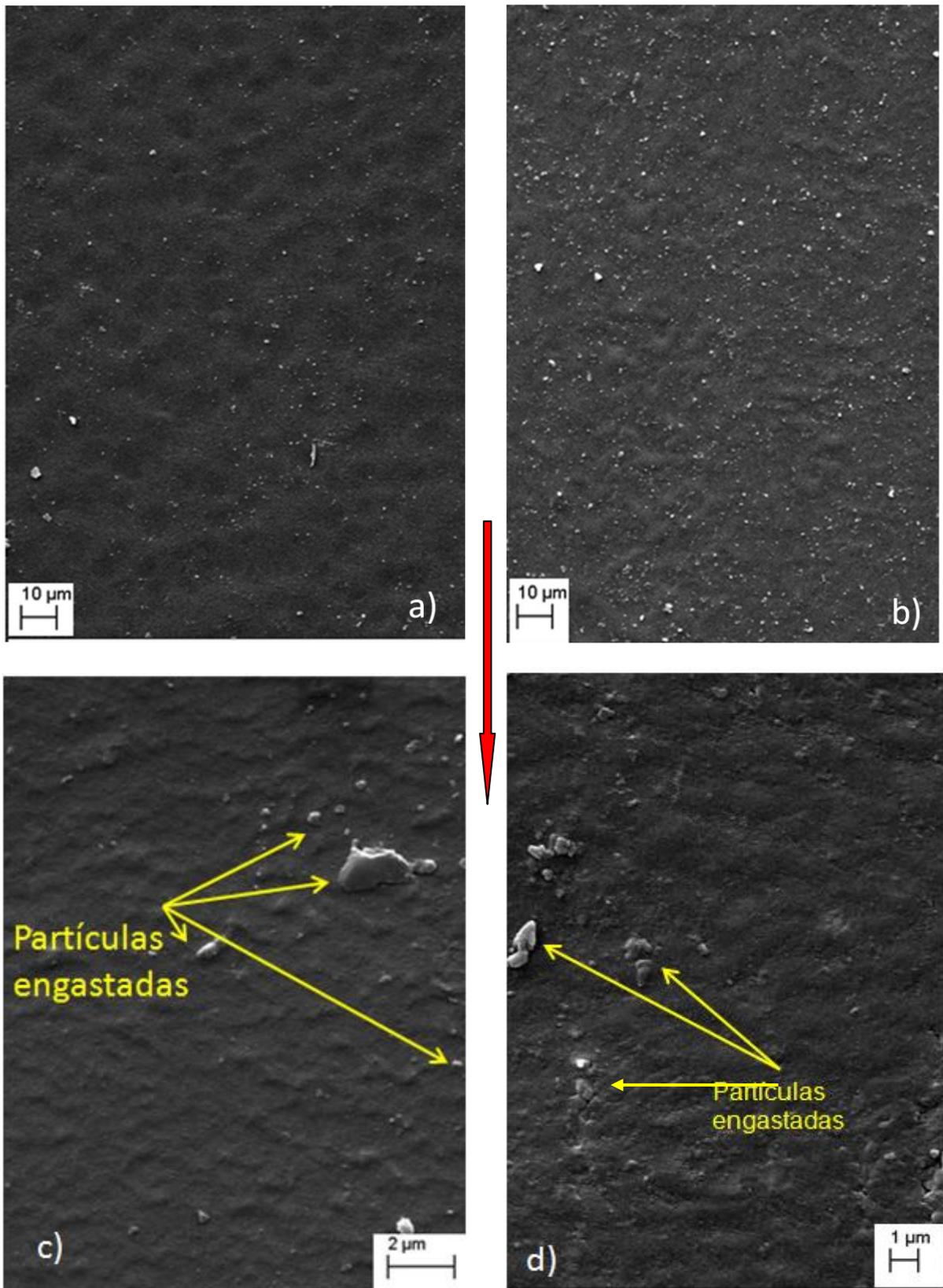


Figura 38 - Morfologia da superfície desgastada a) F07, lixada, 0,75N, 1000x, b) F05, Molde, 0,75N, 1000x, c) F17, lixada, 1N, 10000x e d) F03, lixada, 1N, 8000x. A seta indica o sentido de rolamento.

4.4.1 Mecanismos das calotas esféricas

A Figura 39 retrata a protuberância formada na formulação 1. É evidenciada o engaste de partículas mesmo com 350X, as protuberâncias formadas encontram-se na parte inferior da calota, ou na região de saída. Na seção 4.4.2, a protuberância e os cortes serão discutidos.

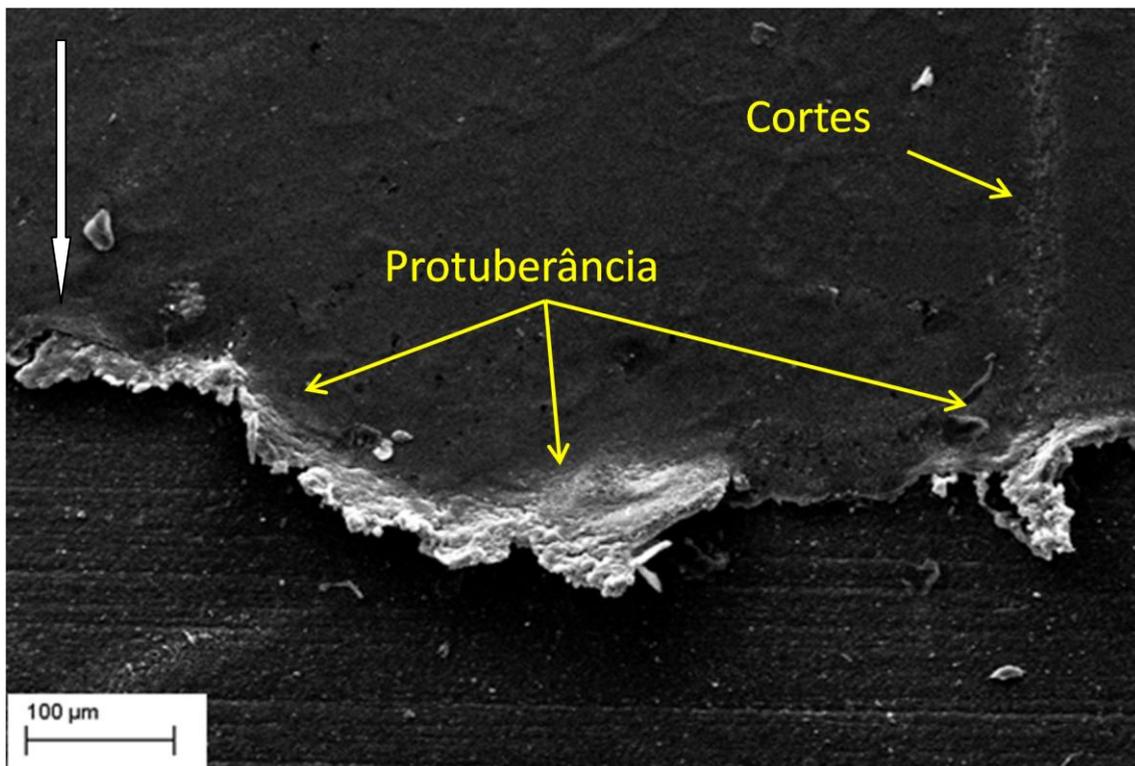


Figura 39 - Morfologia de desgaste Formulação 1, lixada, 1N, 350X. A seta branca indica o sentido e a direção de rolamento.

A Figura 40 apresenta as bordas da calota para a formulação 3 lixada. Não foi identificada a formação de protuberância nem modificações significativas em nenhuma das formulações nas regiões superior e laterais direita e esquerda das calotas. A protuberância, quando formada, está formada na região de saída da calota, como apresentado na Figura 40. Provavelmente, as proas se formam pela adesão da superfície polimérica na região de saída da esfera, como mostra a Figura 20 PEELING, e seguida de deformação devido à rotação da esfera.

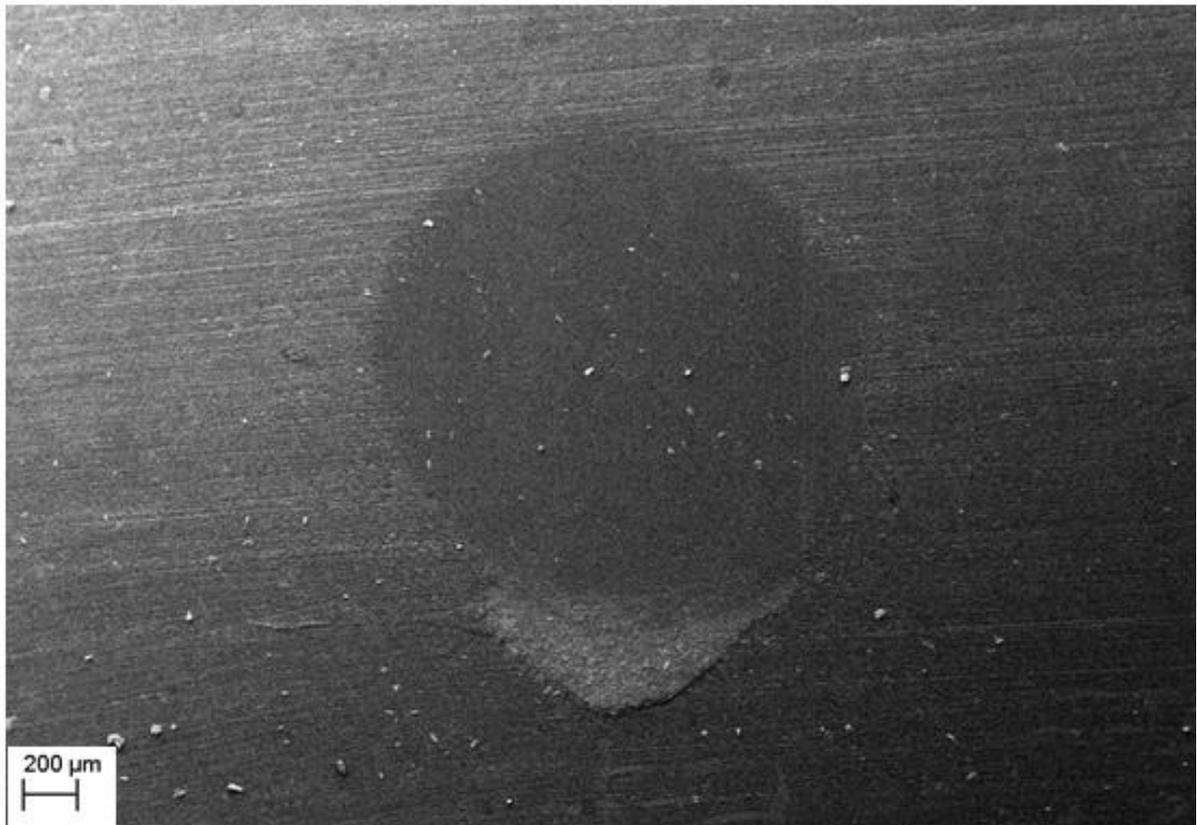


Figura 40 - Morfologia da formulação 3, 1N, lixada, 60X.

Na Figura 41 pode ser visto que a formulação 1 lixada apresenta indentações múltiplas com a presença de algumas trincas, caracterizando a abrasão. O engaste de partículas abrasivas também é identificado por toda matriz.

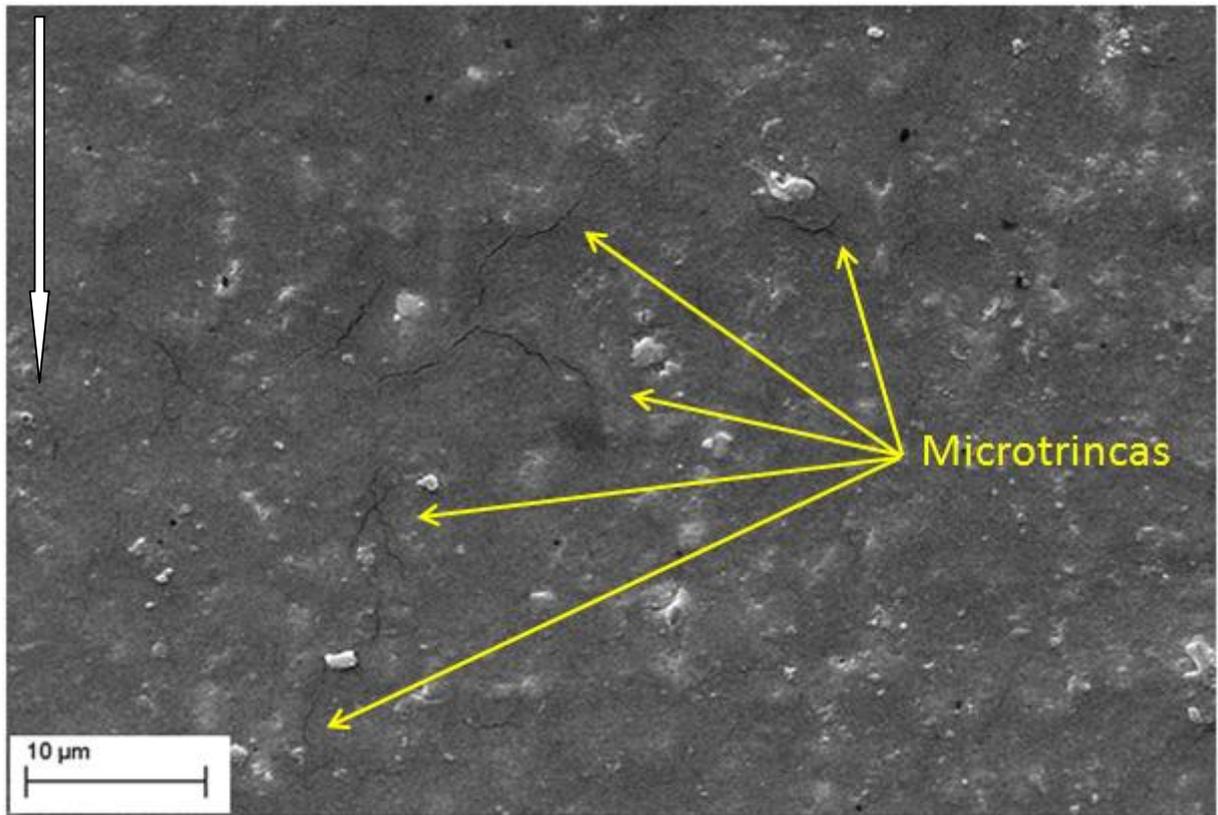


Figura 41 - Morfologia do desgaste formulação 1 a, lixada, 4000X. A seta branca a esquerda indica a direção e sentido de rolamento.

As Figuras 42 a e b apresentam a parte interna (centro das calotas) das formulações 7 e 5, respectivamente. Nestas formulações pode ser visualizado o mecanismo de indentações como predominante, além da presença de partículas abrasivas engastadas. Em ambos os casos são encontradas regiões de segmentos rígidos dispersas na matriz, (Sonal Desai et al., 2006). Importante observar, que, neste caso, a distância entre uma e outra é bem pequena. A Figura 42 b mostra que também houve deslizamento de partículas, apresentando algumas marcas de corte espalhadas em seu interior.

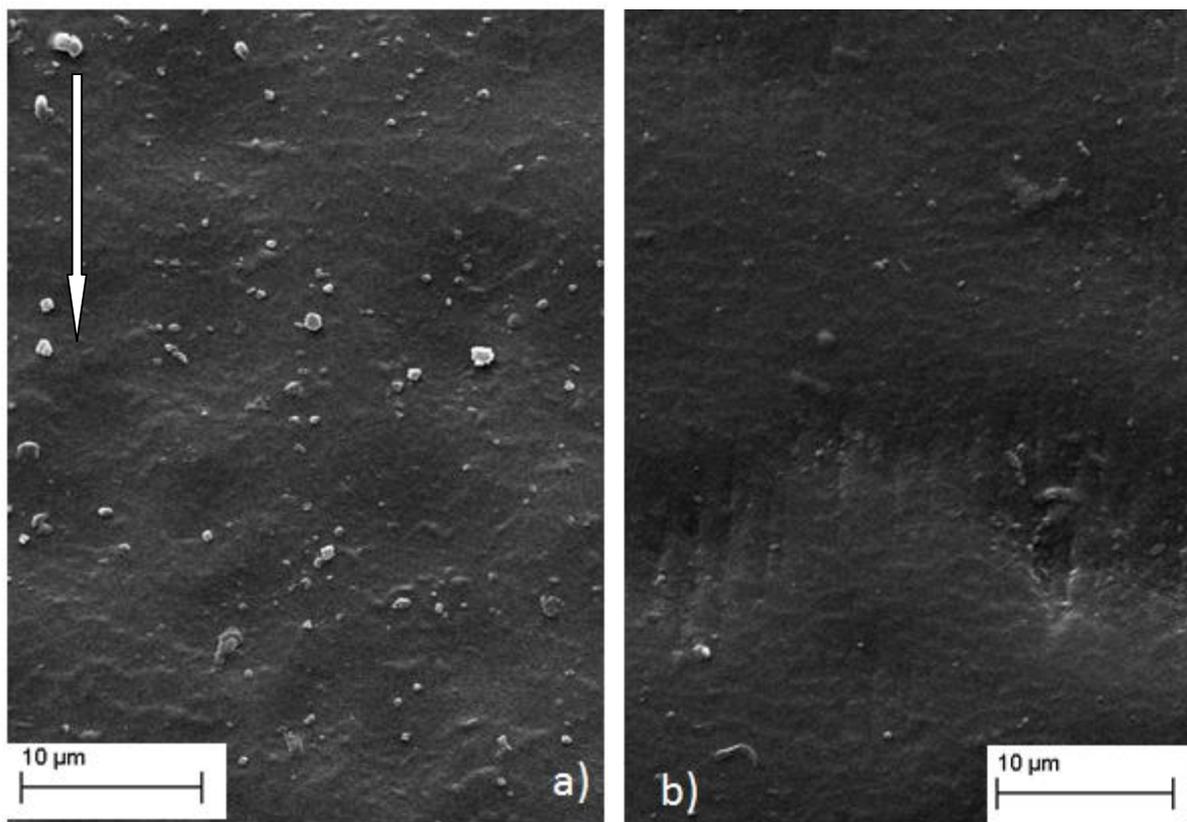


Figura 42 - Morfologia de desgaste formulações 7 e 5, 4000X ambas do lado lixado. A seta branca indica direção e sentido de rolamento.

Outra comparação importante é que os níveis de carga diferentes, 0,75 N e 1 N, praticamente não afetaram os mecanismos de desgaste. As Figuras 43 a e b mostram que nas duas condições de teste, a formulação 7 lixada apresentou mecanismo semelhantes. Com a carga de 0,75 N ficam evidenciados alguns riscos em uma região muito pequena. No mais os mecanismos são praticamente os mesmo. Shipway e Ngao (2003) identificaram comportamento semelhante para polímeros com cargas de 1,0 e 0,5 N. As duas figuras apresentam partículas aderidas à superfície dos materiais. Neste caso, com a carga menor, menos partículas agregadas, mas isto não é uma realidade para todas as formulações. Na formulação 5, por exemplo, apresenta o inverso acontecendo. A 0,75 N mais partículas aderiram a superfície.

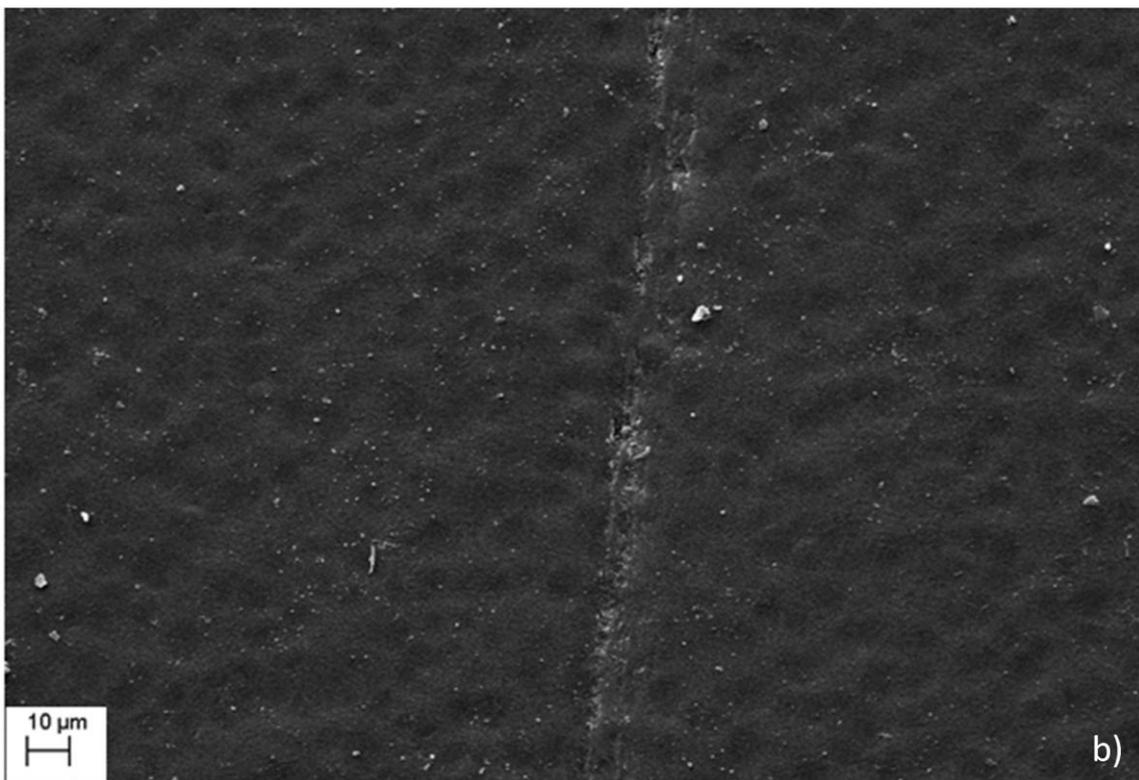
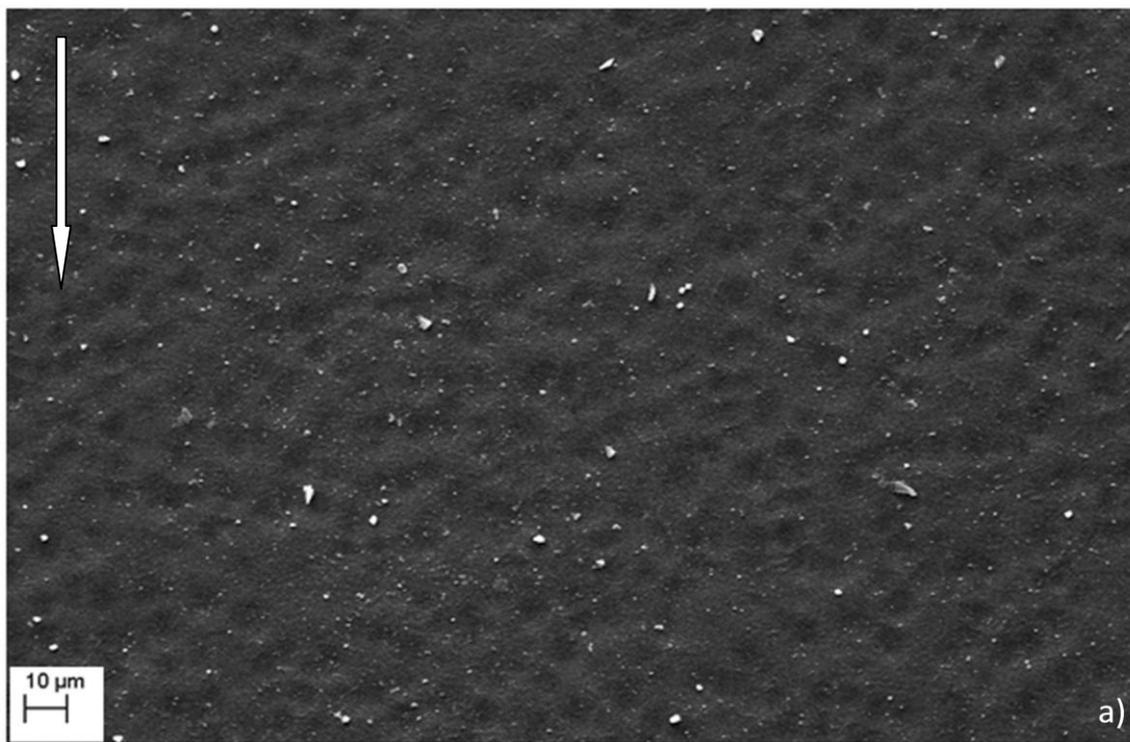


Figura 43 - Morfologia do desgaste para a formulação 7 lixada: a) carga de 1N e b) carga de 0,75N, 1000X. A seta branca indica a direção e o sentido do rolamento.

A Figura 44 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 a Figura 19 de 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).

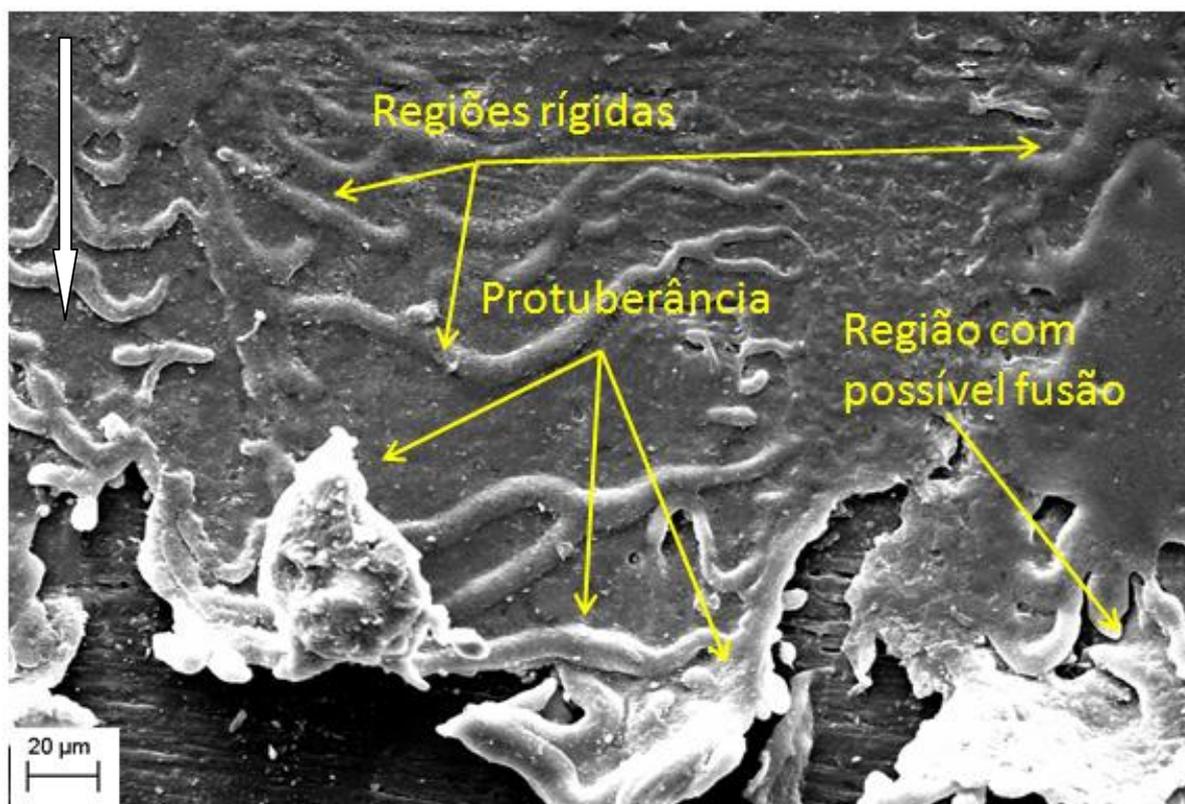


Figura 44 - Morfologia de desgaste para a formulação 17, lixada, 800x. A seta branca a esquerda indica direção e sentido de rotação da esfera.

A Figura 45 apresenta a morfologia de desgaste para a formulação 13 molde. A mesma apresenta um mecanismo complexo e difícil de ser analisado. A figura será dividida em regiões para facilitar a interpretação. O desgaste apresentou regiões bem distintas, onde em cada região existe uma tendência de mecanismos de desgaste. Nas regiões 1 e 3 o mecanismo apresentado é o de rolamento de partículas com indentações múltiplas. Shipway e Ngao (2003) encontraram comportamento semelhante. O abrasivo pode ter sido “canalizado” para as regiões 2 e 4 gerando desgaste mais severo nestas regiões. Na região 5 percebe - se a possível fusão e/ou escoamento de material como identificado por da Silva (2006). Esta figura caracteriza bem a complexidade do desgaste abrasivo de polímeros. Todas as regiões estão submetidas às mesmas condições de testes e apresentam mecanismos de desgaste diferenciados. Entre a região 4 e 5 é apresentada uma fase intermediária de transição entre os dois fenômenos.

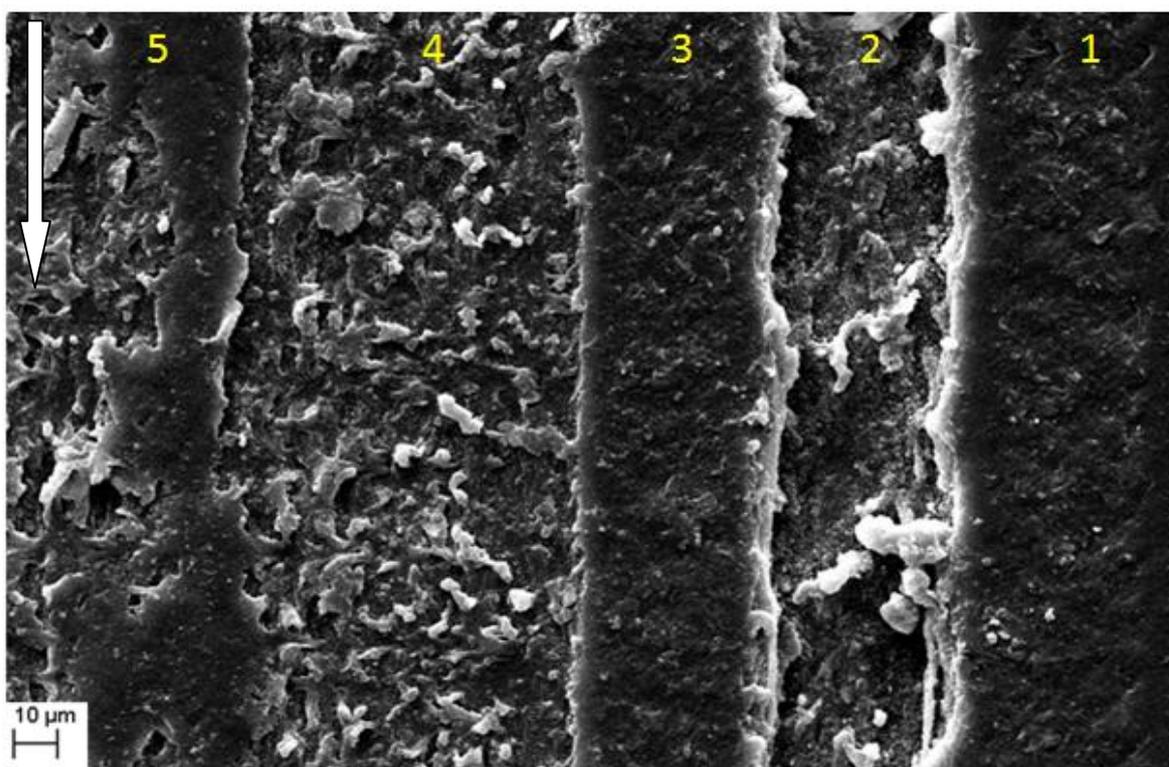


Figura 45 - Morfologia de desgaste para a formulação 13, molde, 1N, 1000x. A seta branca indica a direção e o sentido da rotação para as figuras 40 e 41. A seta branca indica posição e sentido de rolamento.

A Figura 46 caracteriza a presença do deslizamento de partículas formulação 9 (MDI + PPG), onde encontra - se riscos bem distribuídos pela matriz. A presença dos

riscos para a maioria das formulações reduziu o volume desgastado, desta forma o mecanismo mais severo encontrado para o desgaste dos poliuretanos apresentados neste trabalho foi o mecanismo de indentações múltiplas ou rolamento de partículas. O que está de acordo com Shipway e Ngao (2003), que mostraram que o mecanismo de indentações gerou maior severidade no desgaste de diferentes tipos de polímeros.

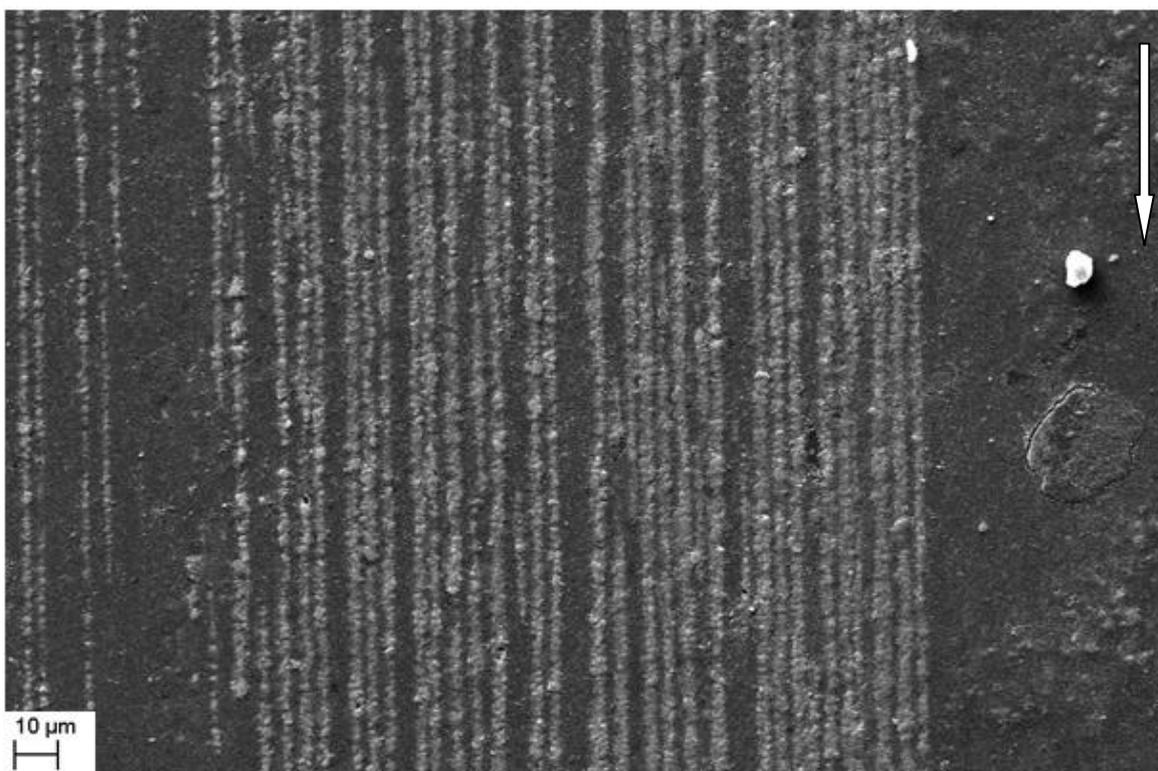


Figura 46 - Presença de microcorte para a formulação 9, 1,0 N, lixado, 1000x. A seta branca indica posição e sentido de rolamento.

Na Figura 47, regiões de segmentos rígidos são apresentadas de forma bem distribuída no interior da matriz e ao redor delas a marca de indentações. A observação da Figura 44 apresenta a diferença entre as posições das regiões rígidas, o que novamente caracteriza o escoamento ocorrendo principalmente evidenciado na região da protuberância, (da Silva, 2006). Como verificado na Figura 44, onde o espaçamento entre as regiões rígidas é bem maior que o aqui apresentado.

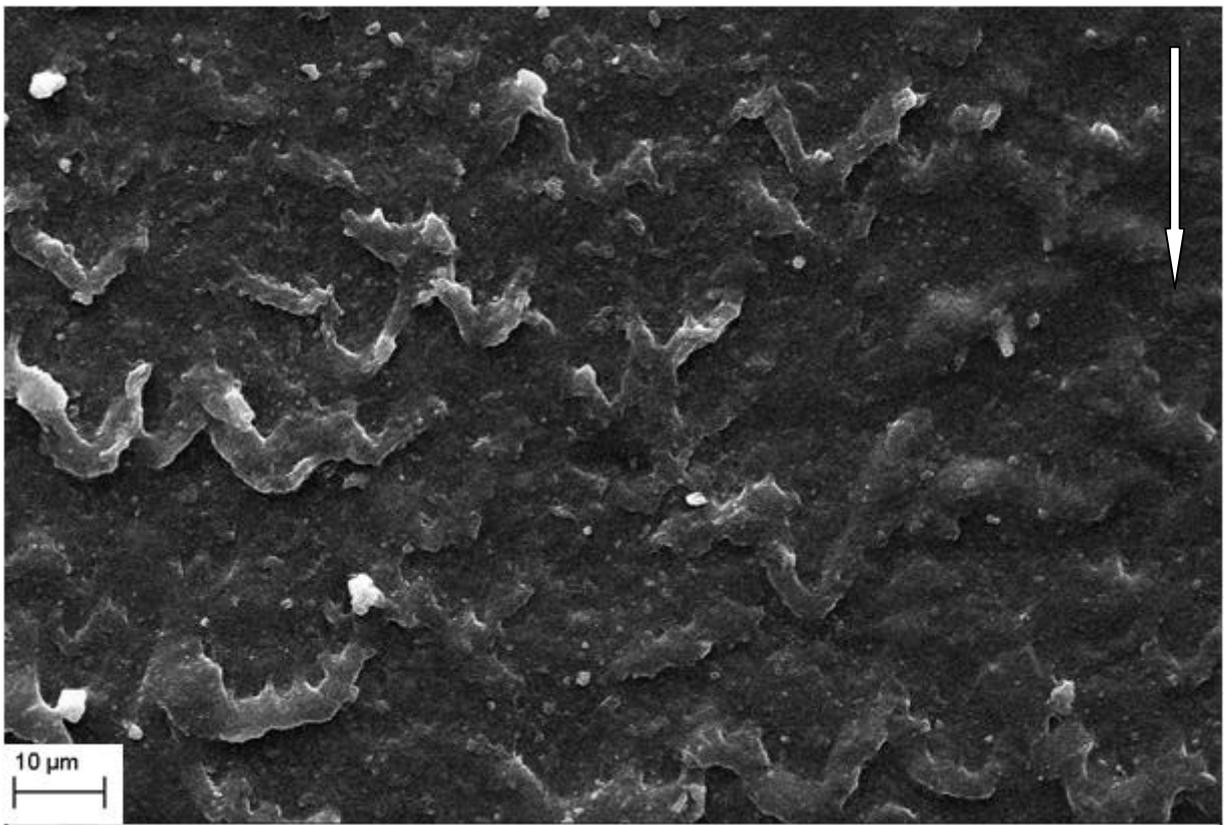


Figura 47 - Morfologia de desgaste formulação 13, molde, 0,75N, 2000X. A seta branca indica posição e sentido de rolamento.

A Tabela 5 faz uma comparação do volume removido, e os mecanismos de desgaste presentes para as formulações ensaiadas com 1N e 90 min.

Tabela 5 - Volumes removidos e mecanismos de desgaste presentes para as formulações testadas com 1N

Formulação	Volume Removido	Desvio Padrão	Mecanismos de desgaste
1 (TDI+PTMG)	0,0160	0,00055	Indetações, riscos e proa.
3 (TDI+PPG)	0,0195	0,00339	Indetações, riscos e proa.
5(TDI+PPG+PTMG)	0,045	0,00749	Indentações
7(MDI+PTMG)	0,044	0,00573	Indentações
9(MDI+PPG)	0,046	0,04985	Riscos, indentações e proa
11(MDI+PPG+PTMG)	0,017	0,01409	Risco, indentação.
13(PPDI+PTMG)	0,069	0,03217	Rasgo e indentação.
17(MDI+PCL)	0,008	0,00194	Indentação e protuberância.

4.4.2 Efeitos da condição superficial – ensaios do lado do molde

No lado do molde o número de calotas esféricas formadas foi restrito e algumas ainda apresentaram um pequeno desvio da esfericidade.

No lado do molde existe uma variação muito grande para os volumes desgastados medidos, e esta variação pode estar relacionada com a topografia das amostras. No momento em que é feita a seleção da área a ser calculada para a determinação do volume não é possível perceber se as regiões contem apenas a calota ou se a presença de mudanças da rugosidade é incluída nesta seleção. Deste modo neste trabalho não á comparação entre o molde e o outro lado da amostra. A Figura 48 retrata esse problema através da diferença na topografia superficial.

Outro fato importante a ser observado é que os mecanismos presentes para o lado lixado são semelhantes aos presentes do lado do molde. Esse fato ficou evidenciado mesmo com as variações de cargas Figura 49. As figuras 49 a e b mostram os mecanismos observados para a formulação 13 no lado lixado e no lado do molde, respectivamente, e destacam a semelhança entre os mecanismos de desgaste.

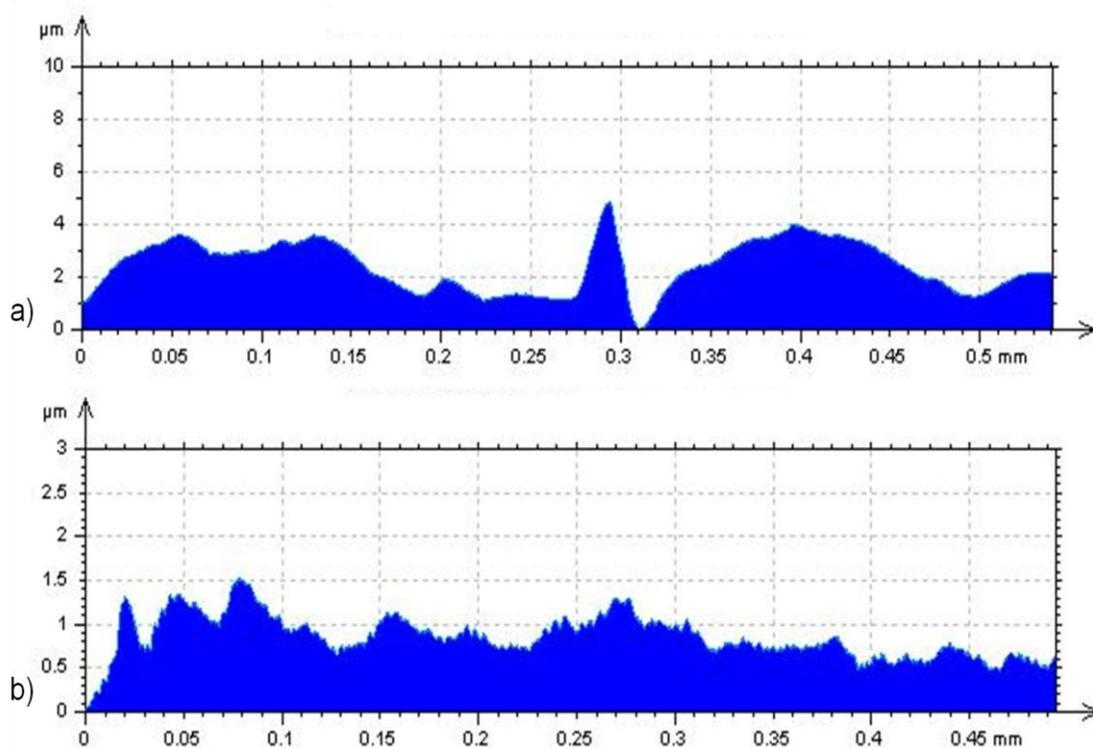


Figura 48 - Comparação da topografia: a) Superfície do molde $R_a= 1,59966\mu\text{m}$, $R_q= 1,95497 \mu\text{m}$, b) Superfície lixada. $R_a=0,94066 \mu\text{m}$, $R_q= 1,05571 \mu\text{m}$.

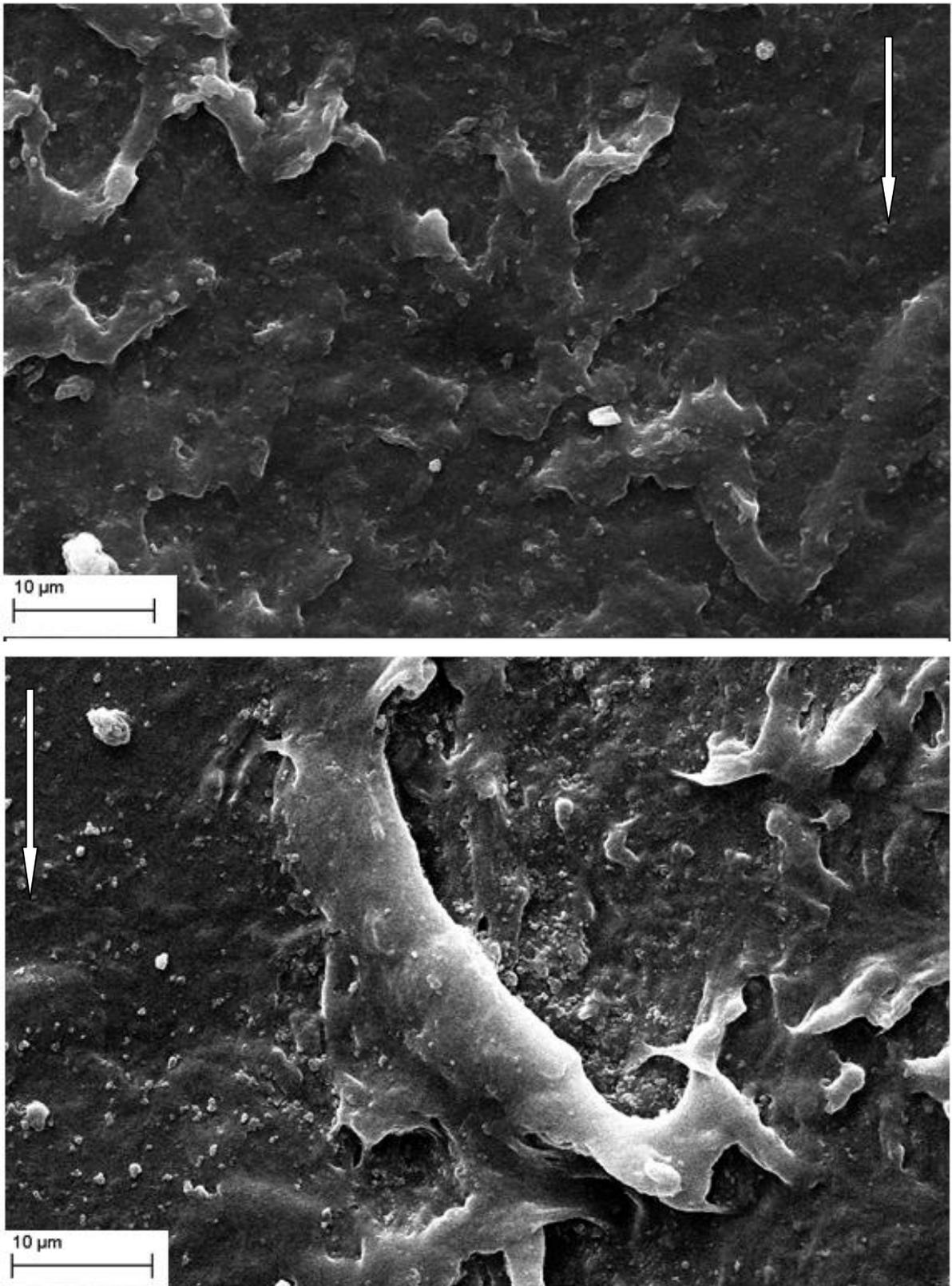


Figura 49 -Morfologia de desgaste para a formulação 13, 4000X: a) 0,75N, lado lixado, e b) 1N, lado lixado. A seta branca apresenta o sentido e rotação da esfera em ambos os casos.

4.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMA DA CALOTA.

A forma da marca de desgaste foi avaliada via perfilometria para determinar o raio que melhor se aproxima da calota formada. A metodologia utilizada consiste na obtenção de um perfil que passa aproximadamente pelo centro da calota. A Figura 50 apresenta esse perfil obtido nos testes a 1 N para a formulação 1.

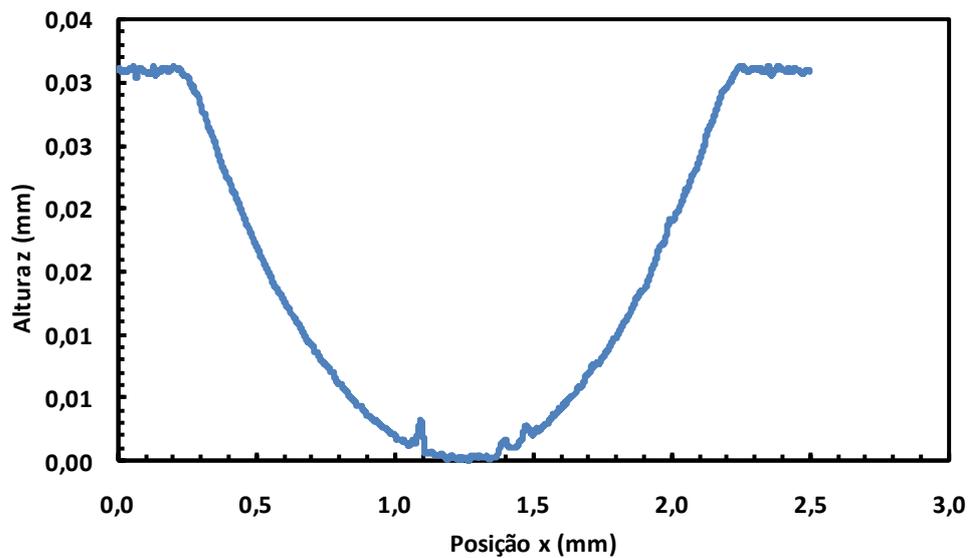


Figura 50 - Perfil transversal ao sentido de movimentação dos abrasivos.

Fazendo uma ampliação na região referente à marca de desgaste obtêm-se a Figura 51.

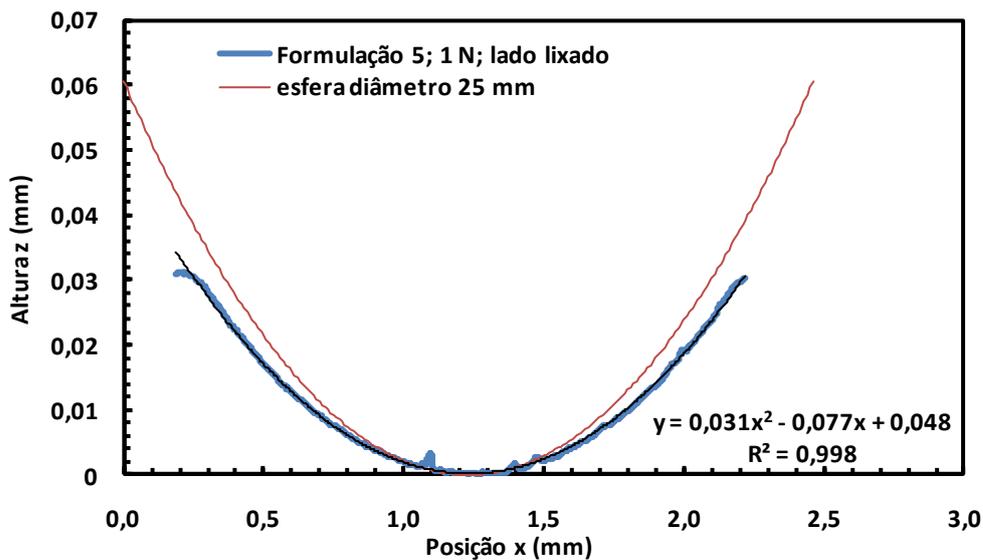


Figura 51 - Zoom na marca de desgaste.

A Figura 51 mostra a curva relativa ao raio da esfera de 25 mm que representa o contra-corpo da microabrasão. A partir da equação mostrada na Figura 51 calcula-se o raio teórico que melhor representa a marca de desgaste usando a equação da parábola, equação 5 1:

$$Z = \frac{x^2}{4p} \tag{5 1}$$

Onde **p** é a posição (em z) do foco da parábola.

Para um raio muito maior que a profundidade da calota, a melhor aproximação da equação apresentada na Figura 51 para uma circunferência acontece em um raio igual a duas vezes o valor do foco – **R=2p**. Esse raio teórico representa a cratera de desgaste.

Usando essa metodologia foi construída a Tabela 6 que apresenta os valores de raio teórico para as amostras ensaiadas com carga de 1 N no lado lixado.

Tabela 6- Raio teórico para amostras ensaidas com 1N.

	Raio teórico (mm)	Aproximação da curva de regressão (R^2)
F1 C1	39,14	0,92
F1 C2	26,49	0,90
F1 C3	29,61	0,96
F5 C1	15,50	0,99
F5 C2	20,04	0,96
F5 C3	18,60	0,98
F7 C1	56,08	0,76
F7 C2	23,32	0,98
F7 C3	31,23	0,95

O R^2 mede a aproximação da linha de tendência polinomial que representa a calota de desgaste, como mostrado na Figura 51. Em todos os casos os valores de raio teórico foram maiores que o valor do raio do contra-corpo (12,5 mm). Isto pode ser atribuído à recuperação elástica que ocorre durante o ensaio de microabrasão com o carregamento e descarregamento da força normal. O anexo 1 apresenta os gráficos do raio teórico calculado para as demais formulações listadas na Tabela 6, em comparação com o raio do contra-corpo.

5 CONCLUSÃO

Para os isocianatos TDI testados com a carga de 1,0 N, a adição de PPG provocou um aumento do volume desgastado: Comparando a formulação 1 (TDI + PTMG) com a formulação 3 (TDI + PPG) pode ser notado um ligeiro aumento no volume desgastado de (0,016 mm³) para (0,0195 mm³). Agora comparando a formulação 1 com a formulação 5 (TDI com 75% PTMG + 25% PPG) que apresentou (0,045 mm³) o aumento é considerável.

Para o mesmo poliol PTMG com carga de 1N a formulação 7 (MDI com PTMG) apresentou maior desgaste (0,044 mm³) em volume em relação a formulação 1 (0,016 mm³).

Nas formulações que apresentaram a formação de calotas esféricas, os mecanismos de desgaste permaneceram mais estáveis, apresentando poucas formas diferenciadas de fenômenos.

Em várias amostras foi observada a formação de protuberâncias na região de saída da calota.

A redução da carga não apresentou mudança significativa nos mecanismos de desgaste presentes.

A condição superficial das amostras é importante. A topografia do molde dificulta uma comparação com os resultados obtidos no lado lixado, mas os mecanismos de desgaste foram os mesmos para ambos os lados.

A maioria das calotas que não apresentou forma esférica apresentou alguma variação no mecanismo de desgaste em conjunto com o mecanismo de rolamento de partículas presentes em todas as formulações.

A presença de riscos no fundo das calotas pode estar indicando o início da formação de “*ridge*”.

A variação no gotejamento do abrasivo durante os testes pode estar influenciando em alguns resultados. A variação deste pode estar gerando riscos no interior das calotas. Uma vez que os polímeros são muito sensíveis a qualquer variação, no caso destes a variação fica mais evidenciada em relação ao material metálico.

Os mecanismos de desgaste são complexos, algumas vezes dificultando o entendimento dos fenômenos por eles causado.

O fato de a calota ser ou não esférica pode estar relacionada diretamente com os mecanismos de desgaste presentes.

Os materiais apresentam recuperação elástica o que altera o raio médio da impressão de desgaste, quando comparamos com uma esfera ideal.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Aumentar o tempo de ensaio e reduzir a carga, desta forma reduzindo o deslizamento de partículas.

Aumentar a concentração de abrasivo para uma dada carga. Para isto, a substituição da bomba peristáltica presente no equipamento seria necessária, uma vez que no momento a mesma encontra dificuldade para suportar concentrações maiores que a utilizada no presente trabalho.

7 REFERÊNCIAS:

Adachi K, Hutchings M I: Sensitivity of wear rates in the micro-scale abrasion test to test conditions and material hardness; *Wear* 258 (2005) 318-321.

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

Bello J O, Wood R J K: Micro-abrasion of filled and unfilled polyamide 11 coatings; *Wear* 258 (2005) 294-302.

Buchanan F J, Shipway P H: Microabrasion - a simple method to assess surface degradation of UHMWPE following sterilization and ageing; *Biomaterials* 23 (2002) 93-100.

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).

Gee M G, Hutchings I M, Gant A, Bethke R, Schiffman K, Van Acker K, Poulat S, Gachon Y, Von Stebut J: Progress towards standardization of ball cratering; *Wear* 255 (2003) 1-13.

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

HUTCHINGS, I. M., AXÉN, N. and JACOBSON, S., 1996, "A model for the friction of multiphase materials in abrasion". *Trib. Int.*, v 29, 467-475.

Kelly D A, Hutchings I M; A new method for measurement of particle abrasivity; *Wear* 250 (2001) 76-80.

LI, J., HUTCHINGS, I. M., 1990, "Resistance of cast polyurethane elastomers to solid particle erosion", *Wear*, v 135, pp 293-303

M. G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. Von Stebut. Progress towards standardization of ball cratering, *Wear* 255 (2003) 1 – 13.

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

Qi H J, Boyce M. C; Stress-Strain behavior of thermoplastic polyurethanes; *Mechanics of Materials* 37 (2005) 817-839.

Riadh Elleuch, Khaled Elleuch, Boudour Salah, Hassan Zahouani; Tribological behavior of thermoplastic polyurethane elastomers; *Material and Design* 28 (2007) 824-830.

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.

Sava Sai S, Deschanel Stephanie, Boyce Mary C, Chen Weinong: Stress-strain behavior of a polyurea and a polyurethane from low to high strain rates; *Polymer* 48 (2007) 2208-2213.

Shipway P H, Hodge C. J. B., Microabrasion of glass – the critical role of ridge formation, *Wear* 237 (2000) 90 – 97.

Shipway P H, Ngao N K: Microscale abrasive wear of polymeric materials; *Wear* 255 (2003) 742-750.

Shipway P H, The role of test conditions on the microabrasive wear behaviour of soda – lime glass, *Wear* 233 – 235 (1999) 191 – 199.

Silva Junior W., M., 2003 “Efeito da pressão de compactação e do tamanho do pó de ferro na abrasão do ferro sintetizado oxidado a vapor”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

Stachowiak, G. W. and Batchelor, A. W., 2001, “Engineering Tribology”, Butterworth - Heinemann, 2^a edition, 744 p.

Steijn, R. P., "Characteristics of Polymer Wear," *Wear Tests for Plastics: Selection and Use*, ASTM STP 701, R. G. Bayer, Ed., American Society for Testing and Materials, 1979, pp. 3-17.

Trezona R I, Allsopp D N, Hutchings M I: 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.

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.

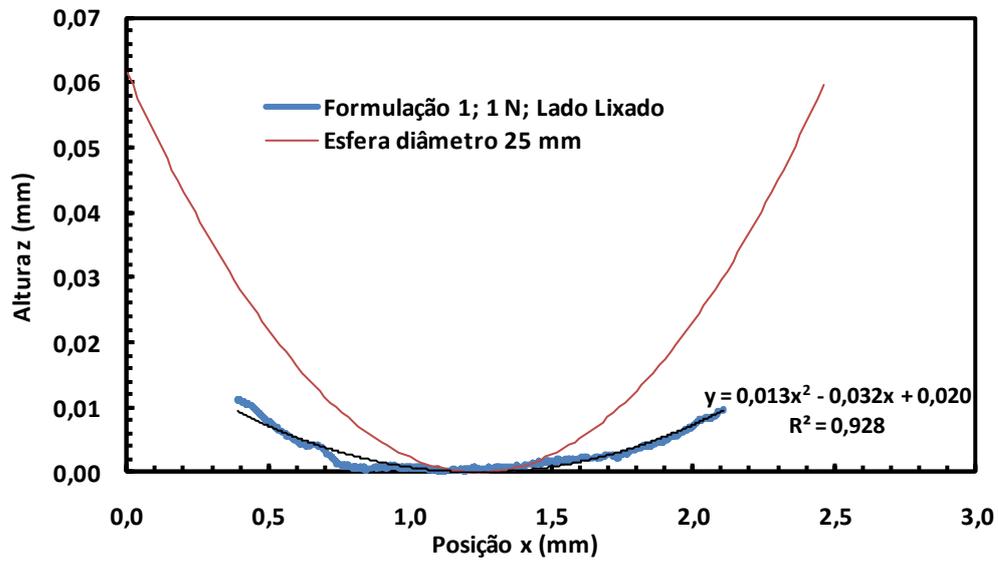
Trezona R I, Hutchings I M: Three-body abrasive wear testing of soft materials; *Wear* 233-235 (1999) 209-221.

VILAR, W. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. 3 ed. Rio de Janeiro: Ed. Vilar Consultoria, 2004.

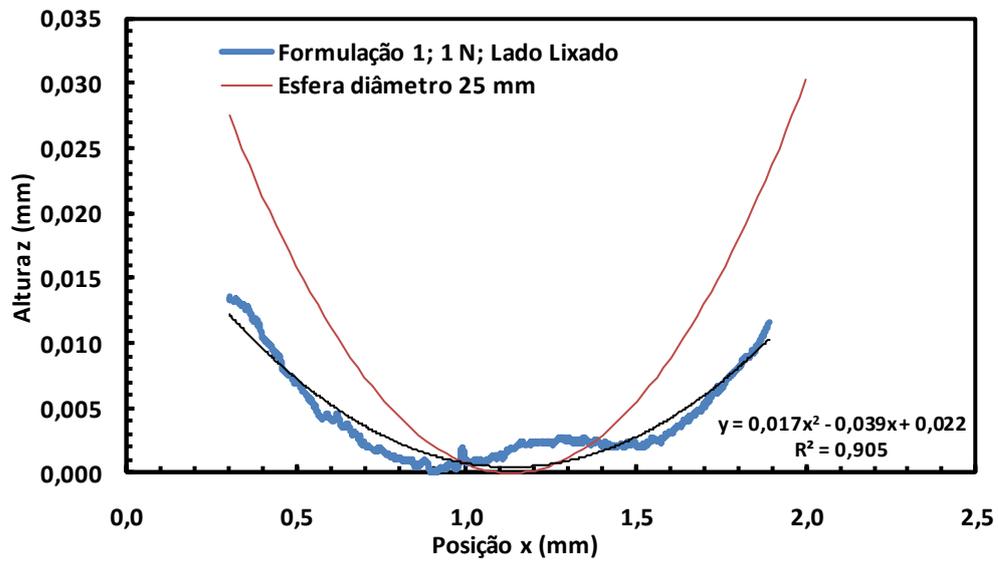
W. M. da SILVA, R. BINDER, J. D. B. de Mello, Abrasive Wear of Steam Treated Sintered Iron. *Wear* , v.258, p.166 - 177, 2005.

Zum Gahr, K. H., 1987, “Microstructure and wear of materials”, Elsevier, 599 p.

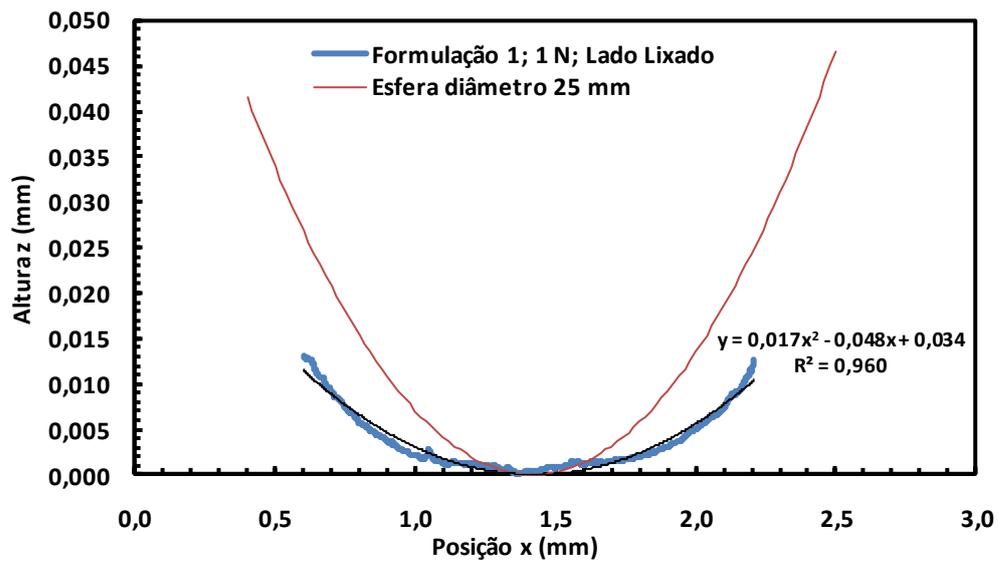
ANEXO 1



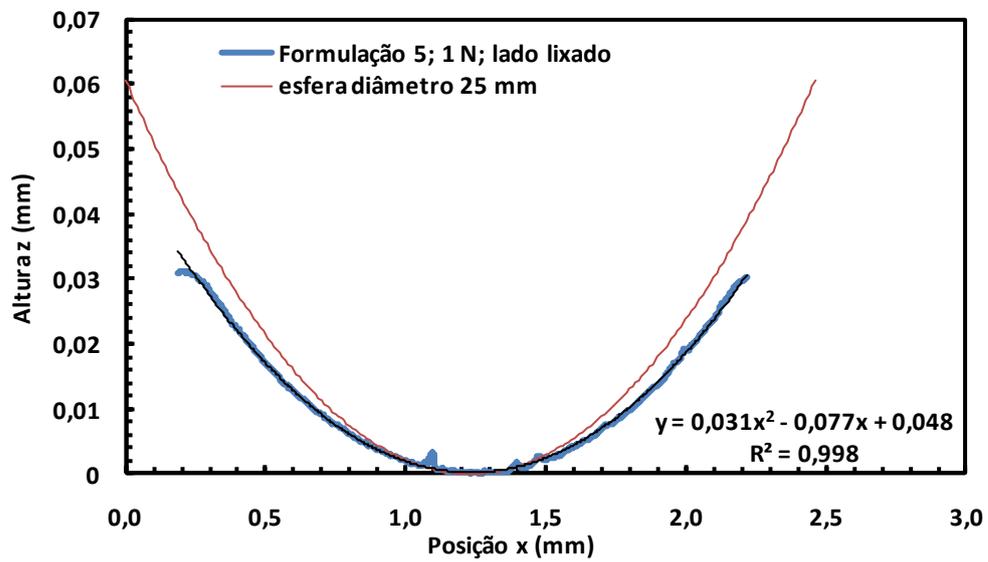
Formulação 1; 1 N; Lado Lixado; Calota 1.



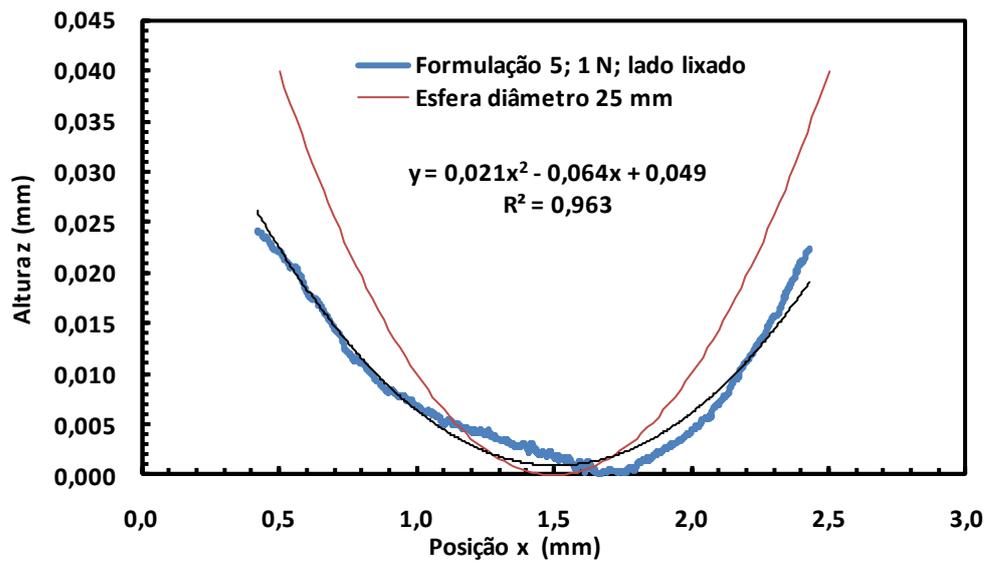
Formulação 1; 1 N; Lado Lixado; Calota 2.



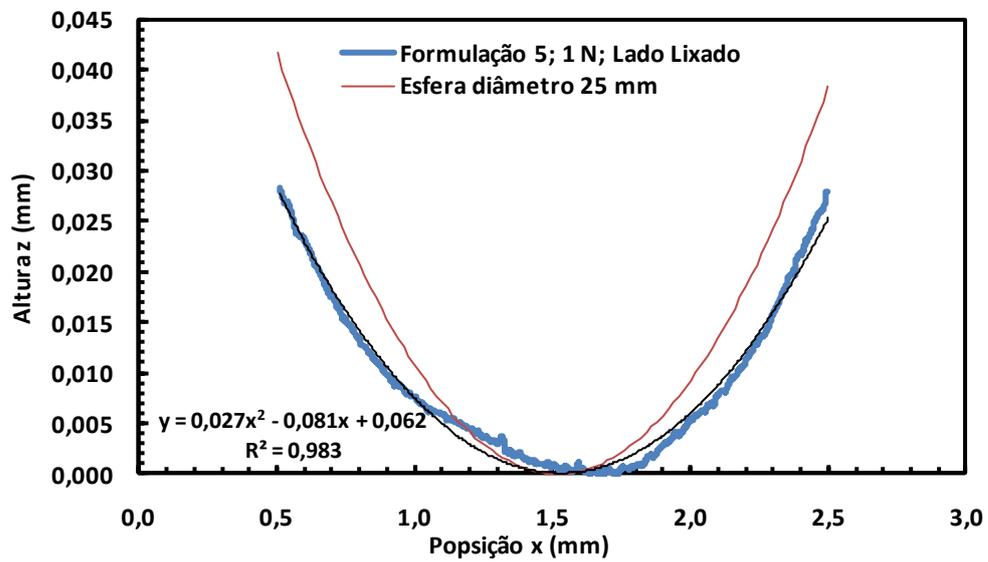
Formulação 1; 1 N; Lado Lixado; Calota 3.



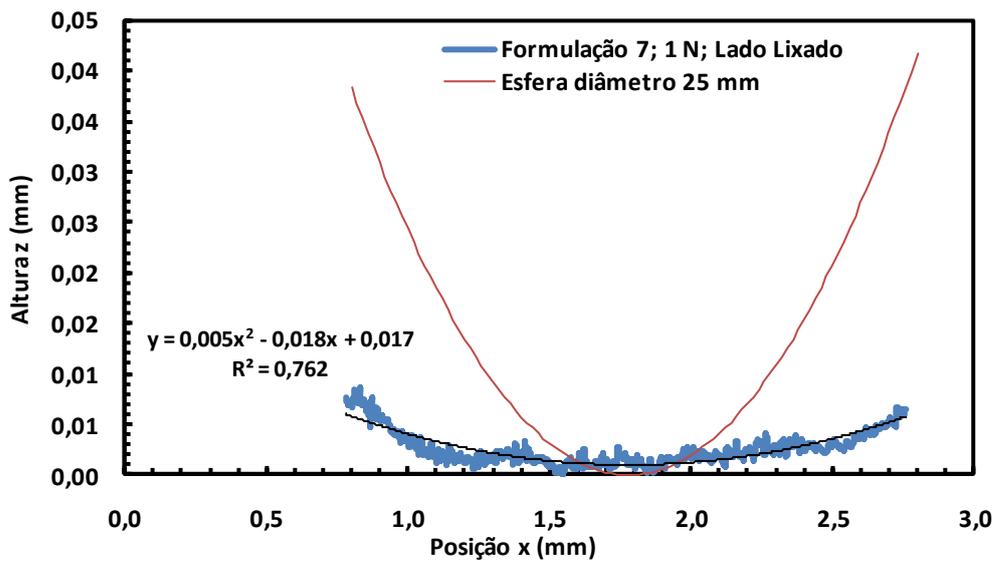
Formulação 5; Força 1N; Lado lixado; Calota 1.



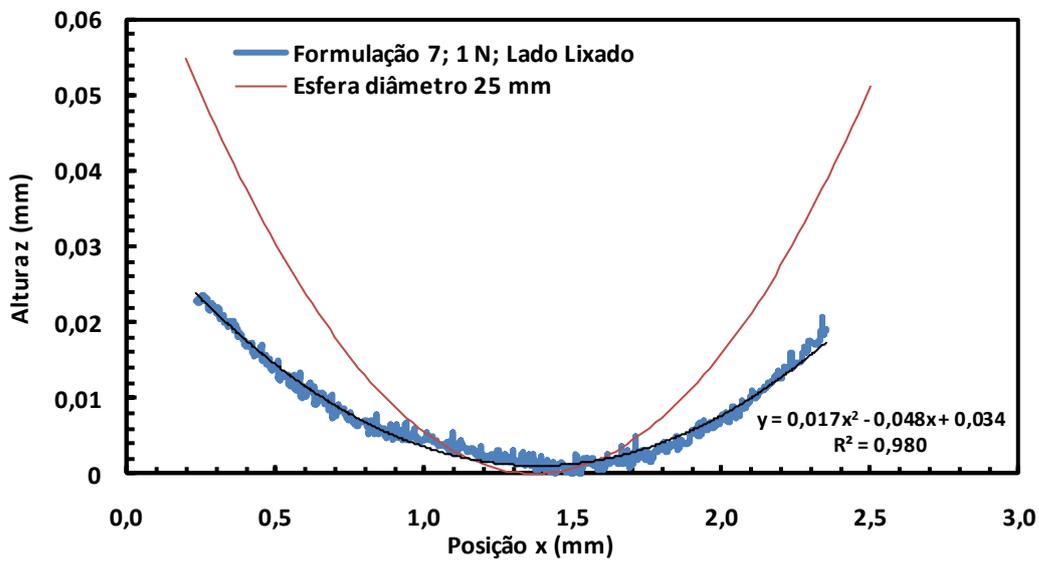
Formulação 5; 1 N; Lado Lixado; Calota 2.



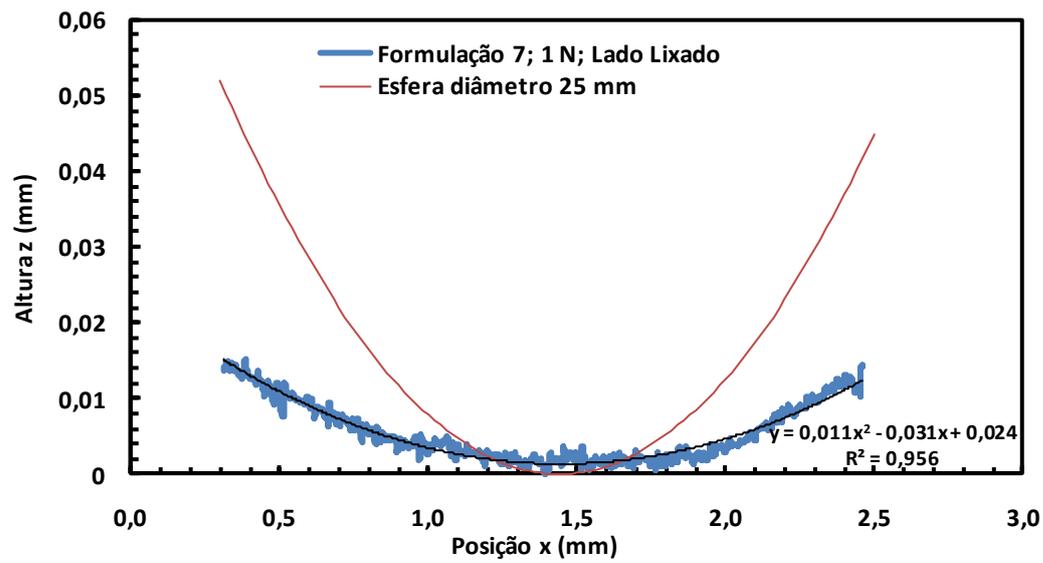
Formulação 5; 1 N; Lado Lixado; Calota 3.



Formulação 7; 1 N; Lado Lixado; Calota 1.



Formulação 7; 1 N; Lado Lixado; Calota 2.



Formulação 7; 1 N; Lado Lixado; Calota 3.