

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA POLITÉCNICA DE ENGENHARIA**

**Avaliação do comportamento em fluência do PVDF a  
temperatura ambiente**

Raul Rizzo Bastos  
Rio de Janeiro  
Novembro de 2009

Raul Rizzo Bastos

**Avaliação do comportamento em fluência do PVDF a  
temperatura ambiente**

Monografia apresentada para a  
conclusão do Curso de Graduação em  
Engenharia de Materiais pela Escola  
Politécnica de Engenharia da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Marysilvia Ferreira  
da Costa, D. Sc.

RIO DE JANEIRO

Novembro de 2009

Bastos, Raul Rizzo

“Avaliação do comportamento em fluência do PVDF a temperatura ambiente”  
31 p.

Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica de Engenharia. Rio de Janeiro – 2009

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

1. Poli (Fluoreto de Vinilideno) – PVDF;
2. Dutos Flexíveis;
3. Fluência.

Avaliação do comportamento em fluência do PVDF a temperatura ambiente

Raul Rizzo Bastos

MONOGRAFIA SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALURGICA E DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A CONCLUSÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof<sup>ª</sup> Marysilvia Ferreira da Costa, D. Sc.

---

Prof. Fernando L. Bastian, Ph. D.

---

Prof<sup>ª</sup>. Bluma Guenther Soares, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

NOVEMBRO DE 2009

“Tu te tornas eternamente  
responsável por aquilo que cativas.”

**O Pequeno Príncipe – Antoine de Saint Exupery**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha irmã, em especial minha mãe, Angélica Rizzo, por sempre estarem ao meu lado, querendo o melhor, e não deixarem que o trem saia do trilho.

A professora Marysilvia pela orientação acadêmica, inclusive nesta última etapa, e por me mostrar onde a luz do fim do túnel estava quando já não a via.

Ao Geovânio de Oliveira e Felipe Machado. Sem vocês, não teria terminado este trabalho em tempo hábil.

Aos meus familiares, amigos e colegas que me incentivaram e torceram pelo meu sucesso.

A todos os meus amigos (professores, alunos e técnicos) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.

A Juliana Pizarro, pelo carinho e cumplicidade, e a sua família, pela surpresa que foram.

A todas as pessoas especiais que de alguma forma me apoiaram e estiveram ao meu lado nesta minha caminhada. Pessoas especiais sempre sabem que as são.

# Avaliação do comportamento em fluência do PVDF a temperatura ambiente

Raul Rizzo Bastos

Novembro de 2009

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Resumo:

Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento em fluência do PVDF, material que vem sendo altamente empregado como barreira de pressão em dutos flexíveis na indústria de petróleo e gás. Foram realizados ensaios de tração e fluência em corpo de prova de tração de PVDF copolímero. Para os ensaios mecânicos de fluência, foram utilizadas quatro cargas diferente, obtidas através do resultado do ensaio mecânico de tração, também foram variadas as taxas de carregamento. Estas tiveram dois valores distintos, sendo a segunda o dobro da primeira. Inclusive os ensaios de fluência foram realizados a temperatura ambiente, sem controle de umidade.

## Sumário

<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	1
1.1. Motivação .....	2
<b>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	3
2.1. Termoplásticos em Aplicação Offshore .....	3
2.2. Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF .....	6
2.3. Algumas Propriedades do PVDF .....	8
2.4. Algumas Aplicações do PVDF .....	11
2.5. Fluência .....	12
<b>Capítulo 3 – Materiais e Métodos</b> .....	14
3.1. Materiais .....	14
3.2. Métodos .....	15
3.2.1 Ensaio Mecânico de Tração .....	15
3.2.2. Ensaio Mecânico de Fluência .....	16
<b>Capítulo 4 – Resultados e Discussões</b> .....	17
4.1. Ensaio Mecânico de Tração .....	17
4.2. Fluência .....	18
<b>Capítulo 5 – Conclusões</b> .....	26
<b>Capítulo 6 – Sugestões para Trabalho Futuros</b> .....	27
<b>Capítulo 7 - Referências Bibliográficas</b> .....	28



## 1 – Introdução

O poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, é empregado em uma grande variedade de produtos industrializados que têm como requisito alta resistência mecânica e resistência a ambientes severos. (Kirk *et al*, 1980). O PVDF é um material tenaz, resistente química e termicamente, cuja flexibilidade é garantida pela adição de plastificantes ou por copolimerização. Estas características garantem maior confiabilidade aos dutos flexíveis da indústria de óleo e gás. (SOLVAY, 2009).

O PVDF vem como substituto dos materiais que vêm sendo classicamente utilizados como barreira de pressão de dutos flexíveis, como a poliamida-11, nas aplicações de alta pressão e alta temperatura. Essa mudança se dá devido à maior resistência química que o PVDF possui, pois este não degrada na presença de água no óleo e também resiste a diversos tipos de solventes, além de apresentar maior resistência a temperaturas quando comparado com a poliamida-11.

Possui também aplicações potenciais em outros setores da indústria de petróleo, gás e combustíveis alternativos, como no revestimento de tanques para transporte de biocombustíveis, *liner* para recuperação de dutos terrestres de transporte, entre outras. Porém, os modos de falha e os limites de aplicação do PVDF, principalmente com o envelhecimento, ainda não são tão bem entendidos (REMERY *et al*, 2007).

No presente trabalho, será estudado o comportamento em fluência do PVDF Solef 60512. Este material é utilizado em dutos submarinos flexíveis, os quais são utilizados na distribuição e transporte de petróleo e seus derivados. Quando se fala em exploração de petróleo, vem logo em mente lâminas d'água bastante profundas, estas são responsáveis por elevar a pressão e a temperatura. Pressões elevadas geram cargas elevadas, e estas juntamente com a temperatura deve provocar fluência no material que será analisado. O comportamento em fluência e compliance de fluência serão avaliados para duas taxas de carregamento diferentes, a temperatura ambiente.

A revisão bibliográfica necessária para entender a utilização do PVDF na indústria de petróleo e biocombustíveis se encontra no próximo capítulo. O terceiro capítulo traz os materiais e os métodos aplicados nos testes. O quarto trará os resultados e discussões, o quinto, as conclusões. No sexto, serão escritas algumas sugestões para trabalhos futuros. O último capítulo mostrará a bibliografia utilizada.

## **1.1 - Motivação**

Explorar petróleo em lâminas d'água com profundidades cada vez maiores geram desafios. A maioria deles estão relacionadas à altas pressões e altas temperaturas, do inglês High Pressure High Temperature, HPHT, pois à medida que se aumenta a profundidade do poço a ser perfurado, a pressão e a temperatura se tornam cada vez mais elevadas, o que não assegura a integridade da estrutura, dutos flexíveis, utilizadas para transportar para a superfície os fluidos produzidos durante a exploração.

Tratando-se de altas temperaturas, a possibilidade de que haja o envolvimento da fluência nesses dutos é bastante elevada.

Com isso, é interessante que se estude como será a resposta do PVDF para este tipo de situação, o que motivou a realização deste trabalho.

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Termoplásticos em Aplicação Offshore

A PETROBRAS faz uso de linhas flexíveis desde que começou a exploração da Bacia de Campos. As principais características das linhas flexíveis são: como o nome diz a alta flexibilidade, o que dá a razão para seu uso, juntamente com estruturas complacentes, capacidade de serem armazenadas em carretéis, o que faz com que seja reduzido o custo de transporte e instalação. (R.N.R. SANTOS, 2006).

A profundidade do poço está diretamente ligada à intensidade dos carregamentos que são aplicados nas linhas flexíveis. Quanto mais profundo, maiores serão as intensidades. A profundidade também está ligada com o custo de instalação e operação, temperatura e pressão de trabalho, os quais serão maiores com o aumento da profundidade. Conhecer as propriedades dos materiais que compõem a linha flexível é o ponto crítico para entender como se comportará estruturalmente e estimar o tempo que a mesma ainda pode operar. (COSTA, 2003).

Na indústria do petróleo, os polímeros que são utilizados para fabricar os dutos flexíveis são, na maioria das vezes, termoplásticos semicristalinos por causa de sua flexibilidade, facilidade de processamento, além de ser leve, que é uma característica dos polímeros de forma geral. (BOYER *et al*, 2005).

A constituição das linhas flexíveis é feita em camadas. Aço é intercalado por camadas de materiais poliméricos, como: poli(fluoreto de vinilideno), polietileno ou poliamida-11. Como as linhas flexíveis estarão submersas, elas precisarão de uma proteção contra corrosão, e deverão ser estanques. O material polimérico é quem garantirá tal proteção e a estanqueidade da linha. Além de evitar a abrasão entre as camadas metálicas que formam o duto. As camadas de aço dão resistência mecânica e flexibilidade à linha, pois por se tratar de um material metálico, é esperado que este possua resistência mecânica o suficiente para suportar as cargas que serão geradas durante a vida de trabalho da linha flexível. (SANTOS, 2005).

A temperatura é o principal requisito de projeto das barreiras de pressão. Um gradiente de temperatura na direção radial da linha flexível é criado devido à diferença

de temperatura entre o óleo produzido e a água do mar. A temperatura em que os polímeros trabalham influencia diretamente nas suas propriedades, o carregamento térmico modifica as propriedades das camadas poliméricas, desta maneira, modifica as propriedades mecânicas da linha flexível como um todo, com isso, muda, estruturalmente, o seu comportamento. (R.N.R. SANTOS, 2006).

A PA-11 é muito utilizada como barreira de pressão na maioria das tubulações flexíveis que são operadas pela indústria petrolífera. O fluido produzido fica em contato direto com essas camadas poliméricas, e nas condições normais de produção, essas camadas poliméricas são projetadas para ter validade de cerca de 20 anos. (SANTOS, 2005). Ao se aumentar a profundidade, a temperatura também aumenta, com isso a PA-11 não pode ser utilizada. Então, nesses casos, o PVDF surge como substituto para a mesma, pois possuem resistência química maior e suportam temperaturas mais altas, continuamente, até cerca de 130°C. (REMERY *et al*, 2007).

Quando a linha flexível está em operação, suas camadas poliméricas estão expostas a pressões elevadas, que surgem quando são combinados carregamentos de tração e flexão, variações de temperatura, além da abrasividade dos fluidos que são transportados. Com isso, as camadas poliméricas devem suportar tais ações.

Além da temperatura, a pressão aplicada também é responsável por variar as propriedades mecânicas dos polímeros, as quais não são lineares, logo, são bastante complicadas de serem caracterizadas.

As características do processo de envelhecimento de materiais poliméricos são as reduções na resistência mecânica e ductilidade devido à perda de plastificante. Essas reduções podem ser aceleradas quando o material polimérico é exposto ao fluido a ser transportado, a temperaturas e pressões elevadas, entre outras ações externas. (R.N.R. SANTOS, 2006).

Selecionar o material polimérico que formará as camadas de uma linha flexível é bastante complexo, pois estes materiais possuem propriedades que variam com as condições em que são aplicados, como temperaturas e pressões. Além de variarem com o tempo. A suscetibilidade dos materiais poliméricos em relação a determinados componentes, compostos químicos, dos diferentes óleos, que são produzidos, é um fator que deve ser levado em conta. As variações de composições dos óleos acarretam em degradações diferentes e específicas. (SANTOS, 2005).

Polímeros como polietilenos, poliamidas, polímeros fluorados, podem absorver gases contidos em produtos do petróleo, com os quais o contato é por um longo período,

além de estarem submetidos a ambientes bastante severos, quando se trata de pressão e temperatura. Não há material polimérico capaz de formar uma barreira completa contra gases ou vapores, pois as cadeias poliméricas se movimentam devido à temperatura e a distância intermolecular é relativamente grande.

Altas pressões e temperaturas são capazes de aumentar a taxa de permeabilidade e absorção de alguns termoplásticos, o que irá comprometer a eficiência e resistência mecânica desses materiais. Os tempos de relaxação, bem como a deformação lenta variam com a temperatura, aumentam se a mesma também aumenta. (R.N.R. SANTOS, 2006).

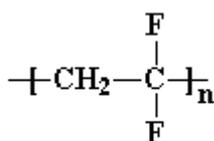
Materiais para barreira de pressão devem ser qualificados. A descompressão rápida do gás é um assunto de extrema importância. Esta descompressão pode ocorrer durante paradas de produção (*shut down*). Pode haver aprisionamento do gás do óleo, que foi produzido, no interior do material que compõe a barreira de pressão. Caso ocorra uma descompressão extremamente rápida, esta poderá danificar a barreira de pressão. (REMERY *et al*, 2007).

Os fabricantes de linhas flexíveis já oferecem linhas flexíveis com a barreira de pressão reforçada, são várias camadas de um mesmo material, camadas duplas ou triplas de PVDF com plastificante. A primeira camada é descartável, pode perder seu plastificante até trincar, pois está em contato direto com o óleo. A segunda camada não deve estar em contato com o petróleo para que consiga manter sua flexibilidade e reter o plastificante, deve, inclusive, ter funções de vedação e resistência à fluência. (FREEPATENTSONLINE, 2009). Contudo, ao colocar múltiplas camadas de PVDF podem ocorrer aprisionamento de gás entre elas.

## 2.2 – Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF

O poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, é um polímero de alto desempenho, semicristalino, e possui quatro fases cristalinas diferentes,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . (MOHAJIR *et al*, 2001). As suas boas propriedades mecânicas e sua resistência química são responsáveis pelo seu uso comercial. Também possui propriedades piezo e piroelétricas, as quais são, atualmente, bastante conhecidas. (BANDRUP, 1999).

A figura 1 apresenta a estrutura química do PVDF.



**Figura 1:** Estrutura química do PVDF.

O PVDF é um material polimórfico que é alvo de estudos e pesquisa. Sua fase apolar,  $\alpha$ , é a mais estável, logo, a mais comum. A estrutura ortorrômbica da sua célula unitária pode ser obtida através do fundido com um resfriamento rápido. Quando estirados a temperaturas maiores que 120°C, produzem filmes também com estrutura ortorrômbica, a qual também pode ser formada se o polímero em questão for cristalizado em solução com dimetil formamida (DMF) ou dimetil acetamida (DMA) em temperaturas entre 80 e 120°C. (CAPITÃO, 2002).

A fase  $\beta$  é polar e responsável pelas propriedades piezo e piroelétricas. Possui célula unitária ortorrômbica polar. O estiramento do polímero, na fase  $\alpha$ , produz a fase  $\beta$  em temperaturas inferiores a 90°C. Há outro modo de se obter a fase  $\beta$ , cristalizar, a partir do fundido a uma taxa de resfriamento, ou então, cristalizar, em soluções com DMF ou DMA, em temperaturas menores que 70°C. (CAPITÃO, 2002).

A fase  $\gamma$ , a qual também é polar, tem estrutura monoclinica e sua temperatura de fusão é mais elevada que das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Obtém-se a fase  $\gamma$ , ao cristalizar em soluções de DMF ou DMA, ou a partir do fundido, em temperaturas maiores que 155°C, por períodos longos de tempo, acima de 6 horas, neste caso, será favorecida a formação da fase  $\gamma$ , preterindo a fase  $\alpha$ , a temperatura elevada é responsável por esse favorecimento. (MOHAJIR *et al*, 2001; CAPITÃO, 2002).

A fase  $\delta$  é a menos comum, com estrutura ortorrômbica, é a forma polar da fase  $\alpha$ . Ela é obtida a partir de campos elétricos que são aplicados no polímero de fase  $\alpha$ . (MOHAJIR *et al*, 2001; KIRK *et al*, 1980).

### 2.3 – Algumas Propriedades do PVDF

Alguns solventes; DMA, DMF ou hexametil fosforamida; conseguem dissolver o PVDF. Este é capaz de absorver solventes muito polares como cetonas e éteres. Possui resistência química excelente a temperatura ambiente, sendo extremamente sensível quando atacado por aminas. (BRANDRUP, 1999).

O PVDF é atóxico, com isso, pode ser utilizado em produtos que estejam em contato com alimentos e produtos perecíveis, como embalagens. Apresenta elevada resistência mecânica, ao impacto e a abrasão. Resiste também a vários solventes e produtos químicos. Possui boa estabilidade térmica e alta constante dielétrica, propriedade que é bastante rara de se encontrar em polímeros.

Possui elevada resistência a deformação sob carregamento constante e trincas de fadiga encontram enorme dificuldade de se propagar na matriz deste polímero (KIRK *et al*, 1980).

Através da sua reação de polimerização, é possível controlar o peso molecular, a distribuição do mesmo, e a extensão das irregularidades na cadeia polimérica, que são responsáveis pelas propriedades de um polímero, bem como a forma cristalina do mesmo

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do PVDF.

**Tabela 1:** Propriedade do PVDF (KIRK *et al*, 1980).

Propriedades	Valor
Peso específico	1,75-1,80
Ponto de fusão	154-184°C
Transição vítrea	-40°C
Limite de escoamento	36-59 MPa
Limite de ruptura	36-56 MPa
Elongação na ruptura	25-500%
Módulo de elasticidade	
Em tração	1340-2000 MPa
Em flexão	1200-2200 MPa
Em compressão	850-1275 MPa
Em torção	550-800 MPa
Tenacidade ao impacto (Izod entalhado)	150-530 kJ/m
Tenacidade ao impacto (Izod não entalhado)	1700-3100 kJ/m

As propriedades mecânicas variam com a temperatura, essa variação é mostrada na Tabela 2, abaixo:

**Tabela 2:** Variação, com a temperatura, das propriedades do PVDF. (R.N.R. SANTOS, 2006).

Módulo de Young		Tensão de escoamento		Deformação de escoamento		Tensão de ruptura		Deformação de ruptura	
23°C	110°C	23°C	110°C	23°C	110°C	23°C	110°C	23°C	110°C
785MPa	190 MPa	36 MPa	11 MPa	22%	28%	23 MPa	25 MPa	63%	420%

Em toda cadeia polimérica, há presença de **volume livre**, o qual é responsável pela permeabilidade de materiais poliméricos. Essa permeabilidade modifica as propriedades do polímero, principalmente as mecânicas; inclusive, pode alterar a interface entre o material que deveria ser protegido pelo polímero, e o mesmo. Espessuras grossas e existência de interfaces podem complicar a difusão. (DUNCAN, 2005).

Deve-se ter bastante cuidado com a permeação, quando se trata de armazenar e transportar hidrocarbonetos, na distribuição dos mesmos. Como problemas ambientais estão na moda; a espessura da parede do duto deve ser bem selecionada para que não haja complicações. (BOYER *et al*, 2005).

O PVDF possui alta cristalinidade e é polar, o que faz dele uma resina eficaz mesmo a altas temperaturas, as quais se encontram a maioria dos produtos produzidos pela **exploração** de petróleo e gás. É pequena a solubilidade do dióxido de carbono, metano e do sulfeto de hidrogênio no polímero em questão. Com isso, ele possui elevada resistência a descompressão rápida do gás. (MARION *et al*, 2002).

#### **2.4 – Algumas Aplicações do PVDF**

Tarugos, placas, filmes, tubos, fios de PVDF com superfície lisa podem ser obtidos através da extrusão. Quando se quer fabricar fios isolantes e tubos, é bastante recomendado que seja feita uma têmpera em água do PVDF. Placas e filmes são feitos

por extrusão e cristalizam em laminadores de aço, que opera em temperaturas entre 65 e 150°C. Regiões, onde possa haver deterioração térmica, devem ser eliminadas durante o processamento, tanto por moldagem quanto por extrusão (CAPITÃO, 2002; KIRK *et al*, 1980).

Utiliza-se o PVDF na preparação e aplicação de recobrimentos. Podem-se combinar essas dispersões com pigmentos estáveis ou resinas acrílicas modificadoras para criar uma variedade de revestimentos decorativos e protetores. Há outros sistemas de dispersão orgânica que também são utilizados para proteção de metais que estão expostos em ambientes altamente agressivos. (KIRK *et a*, 1980).

O compósito formado pela fibra mais a dispersão de PVDF pode ser usado em *liners*, os quais resistem bem à corrosão em dutos ou em tanques, de aço ou poliéster reforçado. Saturantes para fibras de vidro ou de carbono são feitos de dispersões de PVDF. (KIRK *et al*, 1980).

A transição  $\alpha$  do PVDF é ativada em temperaturas acima de 100°C. Essa fase é a que predomina no PVDF utilizado em tubulações, componentes de máquinas e em tanques, que trabalhem em ambientes corrosivos. Nestas aplicações, é necessário conhecer as propriedades mecânicas para tempos longos, 20 anos ou mais. Para se estabelecer os quesitos de segurança, devem-se saber as propriedades em fluência e também os modos de falha.

O PVDF é utilizado em ambientes; onde a temperatura é maior que 100°C, por causa da sua resistência ao envelhecimento térmico. As propriedades em fluência são bastante importantes para temperatura próximas a de fusão, como em qualquer outro termoplástico. (GACOUGNOLLE *et al*, 2006).

Explorar e transportar petróleo e seus derivados, gás e biocombustíveis têm sido o grande mercado do PVDF. Também é utilizado como barreira de pressão em dutos flexíveis que transportam fluidos a temperaturas cerca de 130°C e pressões até 500 bar.

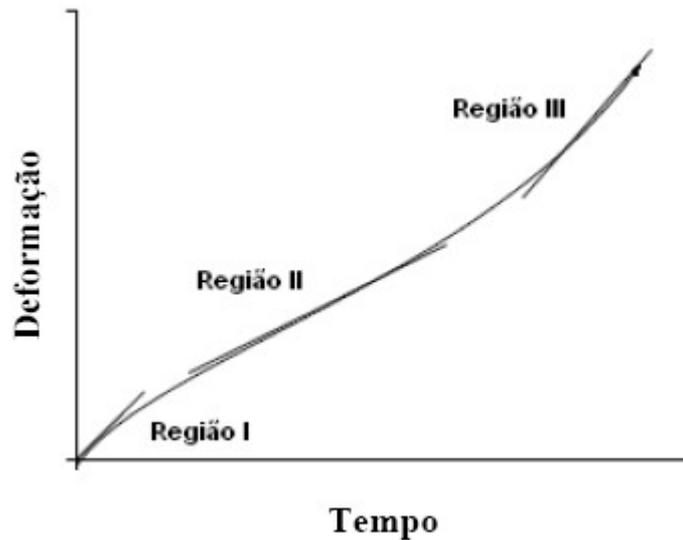
Os dutos flexíveis são formados por multicamadas complexas, intercaladas aço e material polimérico. (SOLVAY, 2009; KIRK *et al*, 1980).

## **2.5 - Fluência**

Entende-se por fluência, toda deformação sofrida pelo material ao longo do tempo quando a ele está aplicada uma tensão constante.

Materiais poliméricos são bastante sensíveis à fluência, pois se deformam excessivamente quando sujeitos a mesma. A fluência por sua vez é bastante afetada por três fatores: tensão, tempo e temperatura. (GERRY, 1994).

O comportamento qualitativo da deformação com o tempo pode ser observado na Figura 2, na qual se distingue as três regiões de fluência.



**Figura 2:** Estágios representativos da deformação com o tempo. (MAXWELL, 2005).

A figura acima ilustra uma curva típica de fluência, a qual é subdividida em três regiões. (MAXWELL, 2005).

- **Região I** – estágio primário ou fluência primária. É iniciada com deformação suave com o tempo.
- **Região II** – estágio secundário ou fluência secundária. Há uma razão de fluência uniforme entre a deformação e o tempo.
- **Região III** – estágio terciário ou fluência terciária. Razão de fluência bastante acentuada. Seu fim se dá quando o material fraturar.

A compliance  $D(t)$  é, em geral, dada como uma razão entre a deformação e a tensão em um determinado período de tempo, seguindo equação abaixo.

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad [1]$$

Onde  $\varepsilon(t)$  a deformação observada com o tempo e  $\sigma$  é a tensão constante aplicada.

### **3 – Materiais e Métodos**

#### **3.1 - Materiais**

Corpos de prova de tração de PVDF copolímero, SOLEF 60512, na forma de gravatinhas, foram fornecidos pela SOLVAY SOLEXIS, e foram utilizados na realização deste trabalho.

A Figura 3 é a fotografia de um corpo de prova de tração feito de PVDF, cujas dimensões estão listadas na tabela abaixo, tabela 3.



**Figura 3:** Corpo de prova de tração feito de PVDF utilizado neste trabalho.

**Tabela 3:** Dimensões do corpo de prova de tração de PVDF.

Comprimento	11,5 cm
Largura	6,35 mm
Espessura	1,20 mm

## 3.2 - Métodos

### 3.2.1. Ensaio mecânico de tração

Com um ensaio mecânico de tração foi obtida a resistência mecânica das amostras.

Este ensaio foi realizado em uma Instron, modelo 5567, conforme representado pela Figura 4, à temperatura de 23°C, com taxa de carregamento de 100 mm/min. Tal valor é utilizado, pois ele é repetido durante o ensaio de fluência e será um dos parâmetros a serem analisados durante o teste.



**Figura 4:** Máquina Instron para de tração.

Foi utilizado um extensômetro, o qual foi limitado a 15% de deformação, com o intuito de evitar a possibilidade de danificação do mesmo, e sua abertura foi de 8 mm.

### **3.2.2. Ensaio Mecânico de Fluência**

Os ensaios mecânicos de fluência foram realizados na mesma máquina em que fora feito o ensaio de tração. Aplicando cargas de 4, 8, 12 e 16 MPa, as quais são

10%,20%, 30% e 40% do limite de escoamento do material, respectivamente, por um período de uma hora para que a curva deformação x tempo se estabilizasse.

Para cada nível de tensão diferente, foram ensaiados três corpos de prova, todos eles submetidos ao mesmo esforço durante o mesmo período de tempo.

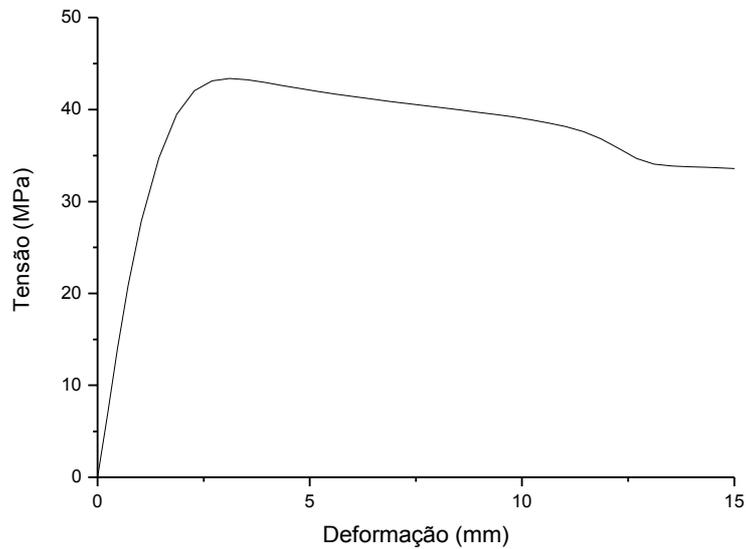
Foram realizados ensaios a duas taxas de carregamento distintas, uma delas é 100 mm/min, e a segunda, 200 mm/min, com as mesmas condições para ambas, para que seus resultados possam ser comparados.

Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, a qual foi mantida a 23°C, mas sem nenhum controle de umidade.

## **4 – Resultados e Discussões**

### **4.1 - Ensaio de Tração**

Como foi mencionado no capítulo anterior, através do ensaio mecânico de tração com o intuito de determinar a condição em que o ensaio de fluência seria executado. O gráfico, Figura 5, abaixo mostra o resultado do ensaio de tração.



**Figura 5:** Gráfico do ensaio de tração.

Pelo gráfico, nota-se que o valor máximo de tensão atingido foi de 43,4 Mpa. Para facilitar os cálculos e ter certeza de que os corpos suportariam as cargas aplicadas, assume-se 40 MPa como limite de escoamento para o material analisado neste trabalho.

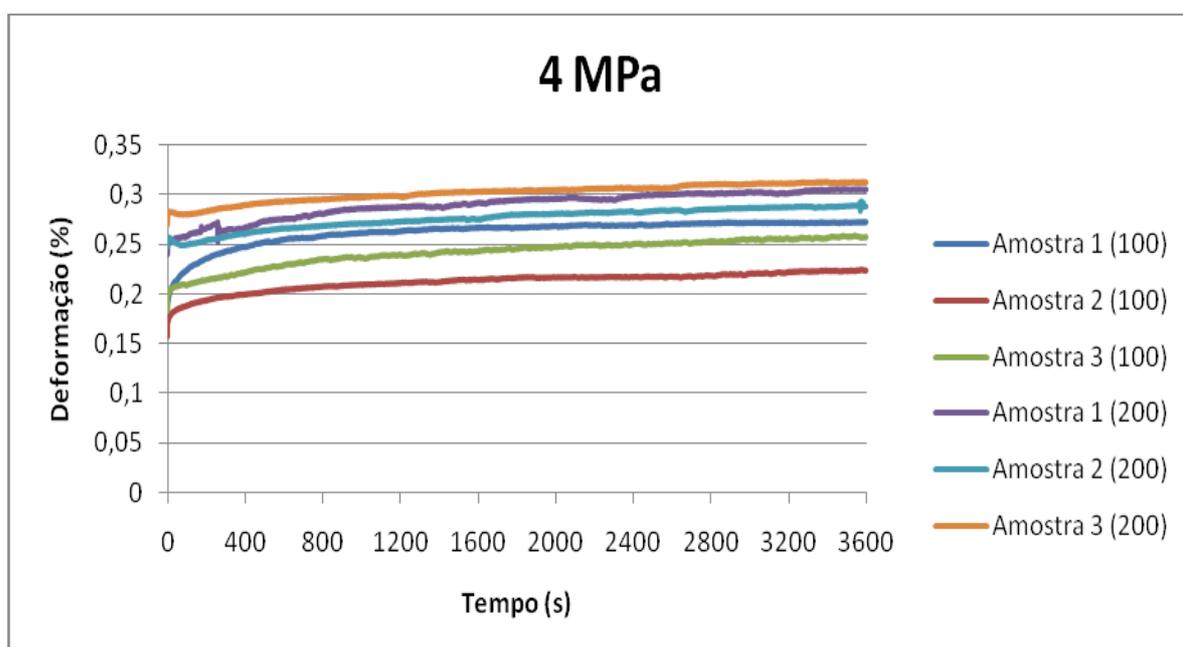
## 4.2 - Fluência

Da figura 6 a 9, é mostrado como se comportaram as curvas de deformação durante o tempo em que o ensaio de fluência foi realizado. São comparadas as taxas de

deformação para cada nível de tensão aplicado. Em todas elas, estarão plotadas as curvas de todos os corpos de prova de cada nível de carregamento analisado.

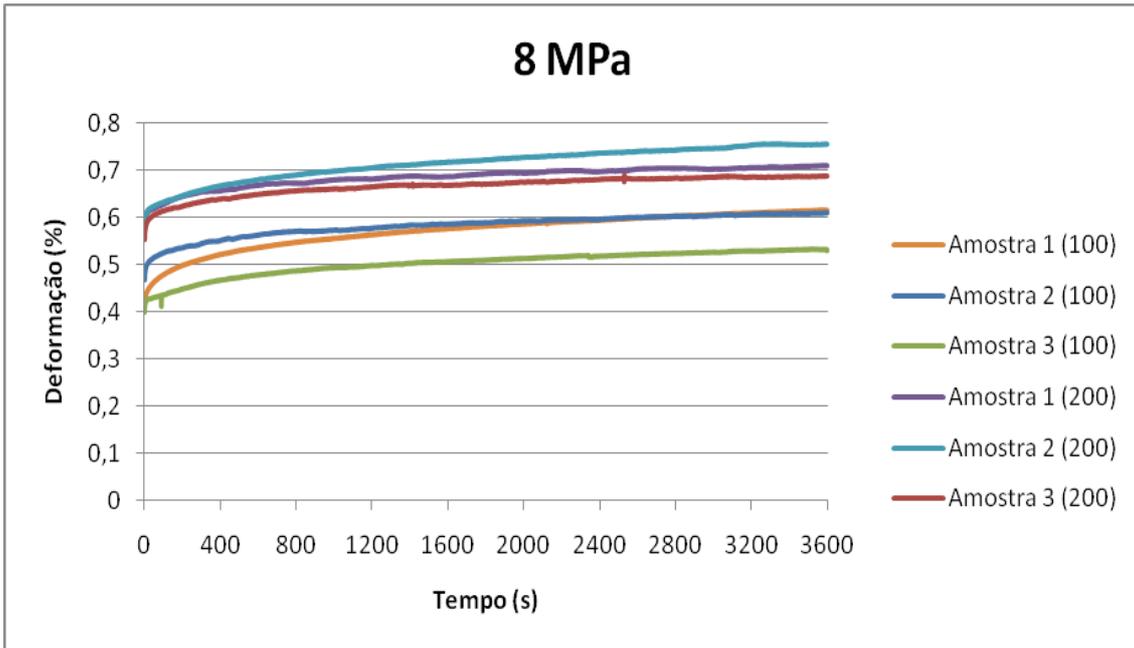
Será abordada a dispersão entre os resultados, devido à variação da taxa de carregamento. Percebe-se a existência de duas regiões, uma referente à maior taxa de carregamento, e outra referente à taxa de carregamento menor. E também como eram esperadas, as deformações para a taxa de carregamento mais intensa supera as deformações para o carregamento mais brando.

A Figura 6 mostra as deformações durante o tempo de ensaio para um carregamento de 4 MPa, onde foi variada a taxa de carregamento, nota-se que para a taxa de carregamento de 200 mm/min, as deformações são maiores que as deformações obtidas para a taxa de carregamento de 100 mm/min.



**Figura 6:** Comparação da deformação para diferentes taxas de carregamento a uma carga de 4 MPa.

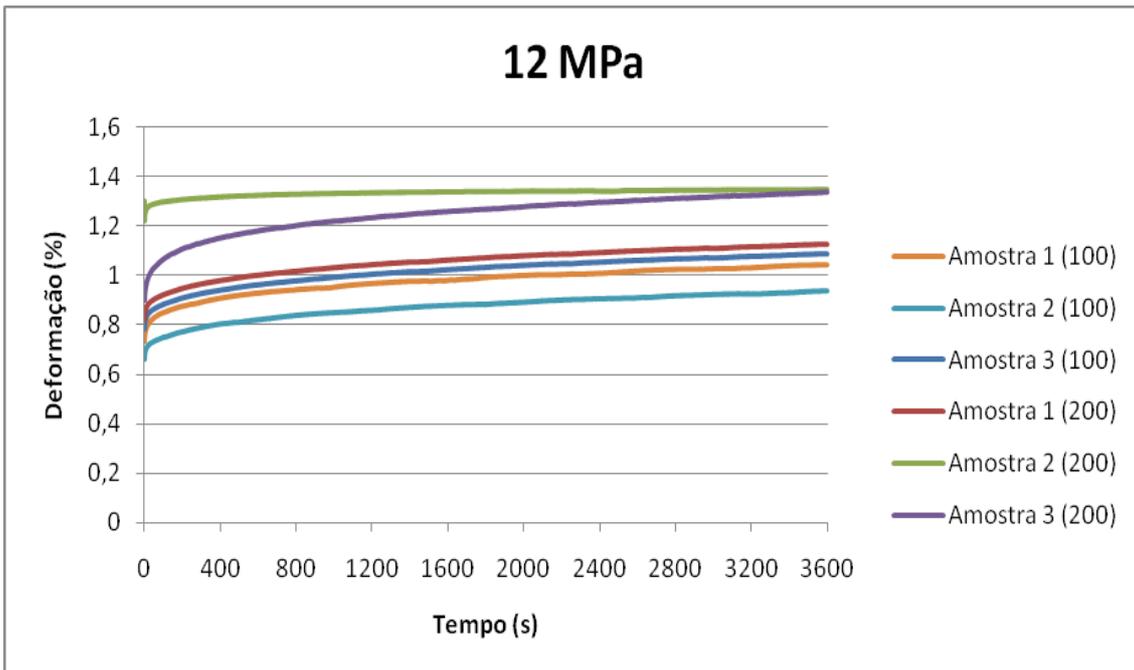
A Figura 7 ilustra como se comportou as curvas ao mudar a carga aplicada para 8 MPa.



**Figura 7:** Comparação da deformação para diferentes taxas de carregamento a uma carga de 8 MPa.

A partir da [figura 7](#), percebe-se que as curvas referentes à taxa de carregamento de 200 mm/min se agrupam na parte superior do gráfico, e as curvas para a taxa de carregamento mais baixa também se agrupam, mas abaixo das curvas para a taxa de carregamento maior. As deformações para a taxa de carregamento mais intensa superam as deformações para o carregamento mais brando. O que está de acordo com as expectativas.

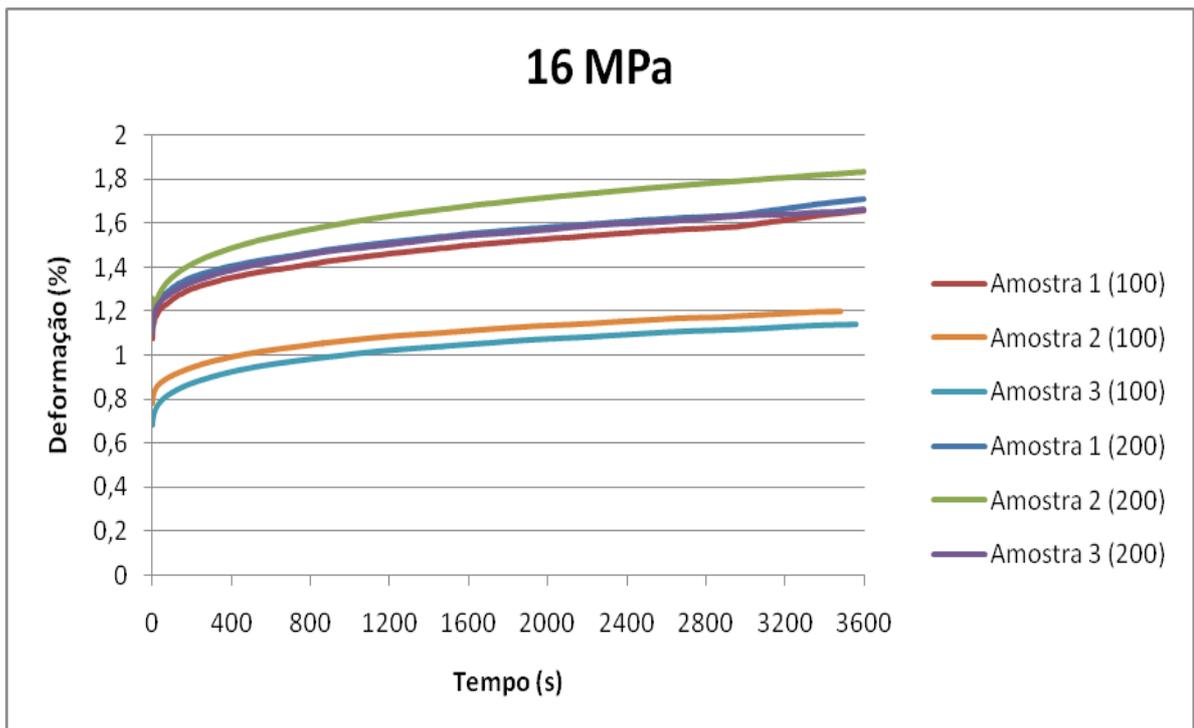
A [Figura 8](#) mostra as deformações versus tempo de ensaio para uma tensão aplicada de 12 MPa.



**Figura 8:** Comparação da deformação para diferentes taxas de carregamento a uma carga de 12 MPa.

Com a [Figura 8](#), é possível avaliar que as maiores deformações foram obtidas para a taxa de carregamento maior. A amostra 1 é a única que destoa quando comparada as demais que foram ensaiadas a 200 mm/min, pois era esperado que ela se aproximasse das outras duas e assim formasse as duas regiões, que representam as duas taxas distintas.

A [Figura 9](#) traz as informações a respeito da deformação com o tempo para uma tensão aplicada de 16 MPa.



**Figura 9:** Comparação da deformação para diferentes taxas de carregamento a uma carga de 12 MPa.

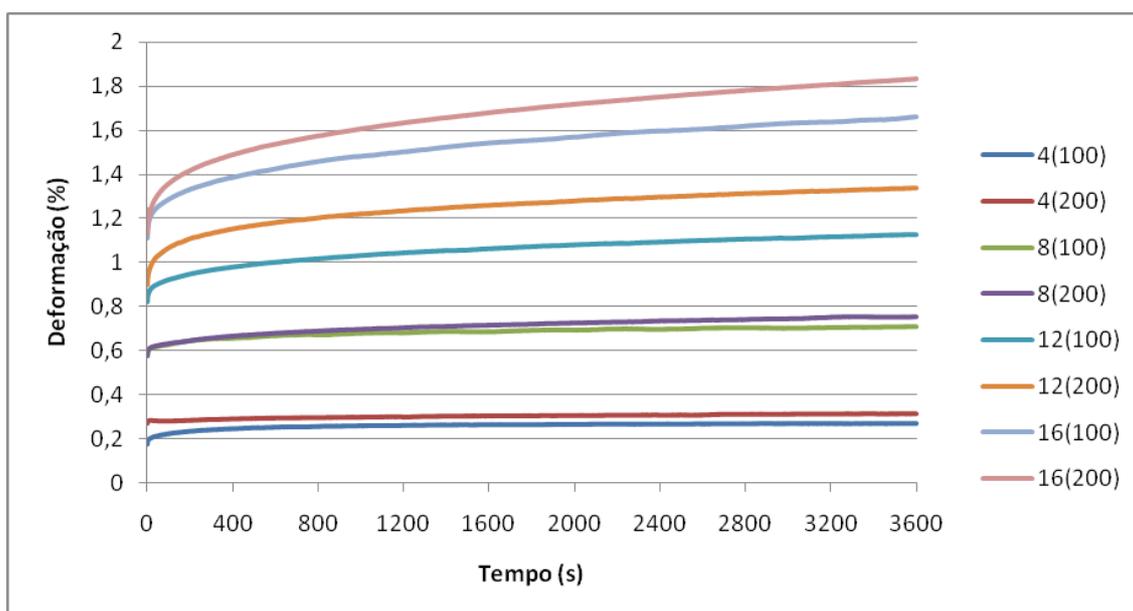
Da mesma forma que as curvas anteriores, era esperado que se formasse duas regiões distintas, que são referentes à variação da taxa de carregamento. Contudo, a amostra 1 para a taxa de carregamento de 100 mm/min, comporta-se como se tivesse sido carregada com a taxa de carregamento maior. Mesmo assim, é possível perceber as duas regiões que distinguem as taxas de carregamento.

A razão, que explica a existência dessas duas regiões, é que ao aumentar a taxa de carregamento em um material polimérico, não há tempo o suficiente para que suas cadeias se reorganizem e os processos de relaxação aconteçam, logo o comportamento esperado será mais elástico. Com isso, a deformação obtida é maior. Esta é maior pois cadeias não alinhadas são menos resistentes e mais susceptíveis a deformações que cadeias alinhadas. Com o passar do tempo, há tempo para que as cadeias poliméricas se reorganizem e para que a relaxação aconteça. Então haverá escoamento das cadeias, o que irá contribuir para a deformação do material.

Para que gráficos de compliance em fluência fossem montados, os valores calculados para a mesma são obtidos através da razão dada no capítulo 2, equação [1].

São utilizados os mesmos valores de deformação que plotaram os gráficos anteriores, da figura 6 até a 9, que são divididos pelo valor da carga aplicada.

A Figura 12 é um gráfico que traz os resultados obtidos durante o ensaio de fluência, comparando os níveis de carga aplicados. Apesar de terem sido feito três ensaios em cada nível de carga diferente, somente a curva que melhor se ajustou para o ensaio foi plotada.



**Figura 12:** Deformação para os diferentes níveis de carga e para as duas taxas de carregamento.

Observa-se que as deformações aumentaram conforme é variada a carga aplicada, para a carga maior, a maior deformação e para a carga menor, a menor deformação, o que já era esperado.

Fazendo uma comparação entre as duas taxas de carregamento, nota-se, claramente, que para a maior taxa de carregamento as deformações obtidas para os diferentes níveis de tensões aplicados são maiores que as deformações obtidas para a taxa de deformação mais baixa.

Verifica-se uma diferença na deformação dos corpos de prova em aproximadamente 400 segundos. Acredita-se que essa diferença corresponda ao estágio primário, ou seja, fluência primária.

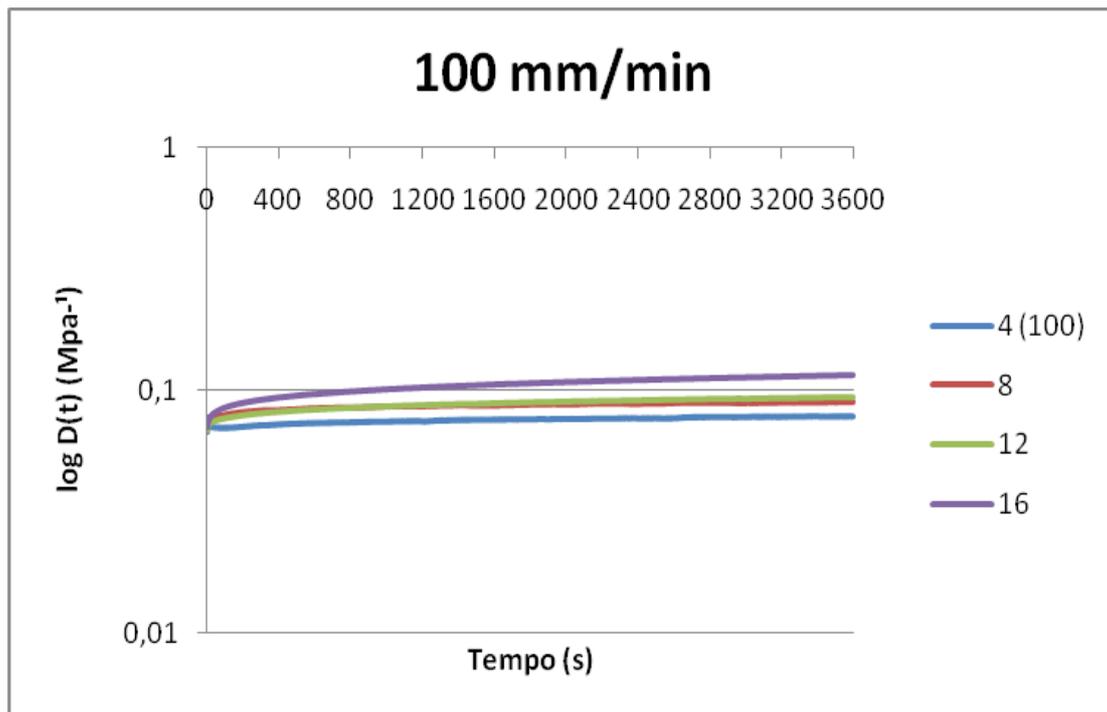
Para as curvas que representam as menores cargas essa diferença não é tão acentuada, sendo praticamente imperceptível. Já para as curvas que representam as cargas mais intensas essa diferença se torna mais notável.

Ao comparar as taxas de carregamento em relação ao estágio de fluência primária, percebe-se que a diferença nas deformações para a taxa de carregamento maior é mais perceptível, principalmente, quando é observada a curva que representa a maior carga.

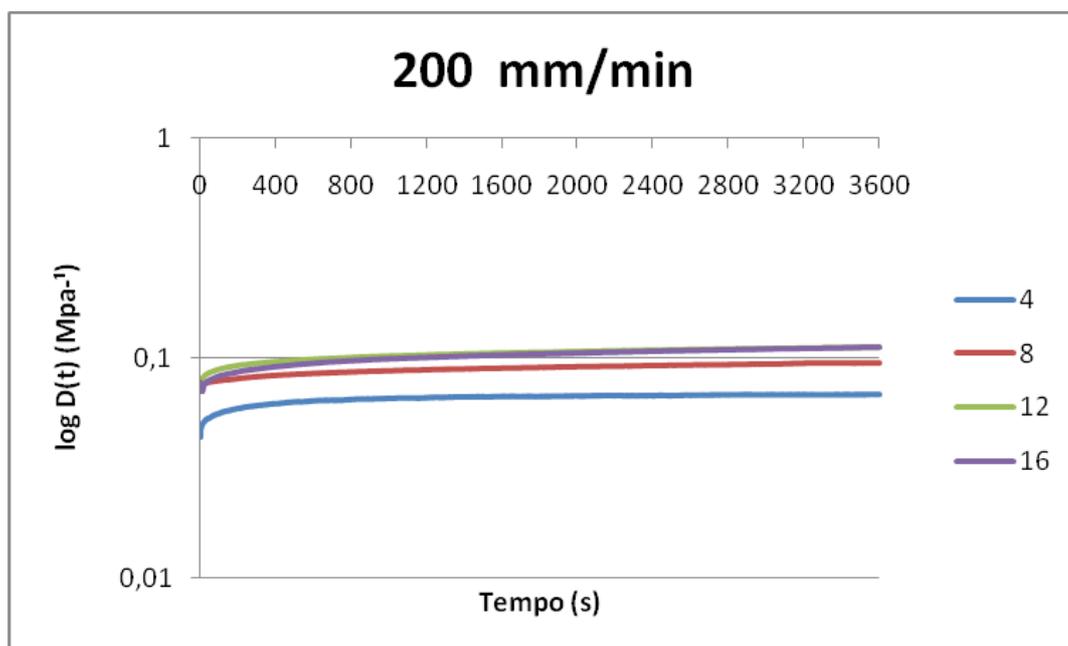
Não é possível observar os estágios de fluência, pois as tensões aplicadas aos corpos, em conjunto com a taxa de carregamento, pois estas não foram intensas e severas o suficiente. Inclusive, o ensaio não durou tempo o suficiente e também em nenhum dos casos a tensão ou taxa de carregamento foram intensas o bastante para levar o corpo de prova à fratura.

Para avaliar a compliance em fluência,  $D(t)$ , é necessário utilizar as curvas do logaritmo. O logaritmo do compliance em função do tempo, este medido em segundos. Essas curvas, figuras 10 e 11, mostram o comportamento do compliance em fluência dos materiais com o tempo, a uma carga constante. Porém, são comparadas as diferentes cargas para a mesma taxa de carregamento.

A Figura 10 mostra o resultado da compliance em fluência, em relação ao tempo, para uma taxa de carregamento de 100 mm/min, e a Figura 11 mostra os resultados da compliance em fluência, para a segunda taxa de carregamento, que é de 200 mm/min.



**Figura 10:** Compliance em fluência para uma taxa de carregamento de 100 mm/min.



**Figura 11:** Compliance em fluência para uma taxa de carregamento de 200 mm/min.

Para a taxa de carregamento menor, 100 mm/min, nota-se que todas as curvas partem praticamente do mesmo ponto. A curva referente à menor carga aplicada é aquela que mostra que a deformação do corpo de prova foi a menor. Já a curva referente à maior carga aplicada é a curva na qual a deformação obtida, ao fim do tempo de

ensaio, foi a maior. Em ambos os casos, esses comportamentos eram esperados. A surpresa se dá quando são comparadas as curvas para as cargas intermediárias, 8 e 12 MPa, pois elas praticamente se sobrepõem durante todo decorrer do tempo, e quase ao fim do tempo de ensaio a curva referente à carga de 12 MPa, possui um valor ligeiramente superior.

Para a segunda taxa de carregamento, 200 mm/min, percebe-se claramente, que para a menor carga aplicada, 4 MPa, sua curva de compliance em fluência não alcança as demais em momento algum. A curva que se refere a maior carga, 16 MPa, é superior as curvas referentes às cargas intermediárias, porém não tão superior.

E da mesma forma, como ocorre na [Figura 10](#), as curvas para as cargas intermediárias competem entre si, e ao fim do ensaio, novamente a curva referente à carga de 12 MPa, é ligeiramente superior a de 8 MPa.

Era esperado que da mesma forma como fosse possível perceber os estágios da fluência nos gráficos de deformação, também seria perceptível nos gráficos que tratam da compliance em fluência, mas não foi o que ocorreu, pois é abordada a fluência para períodos curtos, se tivesse sido realizado ensaios para tempos mais longos, seria possível observar a mudança nos estágios da fluência.

Ao realizar os ensaios de fluência, há condições para serem feitas comparações sobre o diferente comportamento mecânico do material quando é variada a carga aplicada durante um determinado período de tempo, quando são submetidos a uma carga contínua e constante.

STRUİK cita em seu trabalho que, em um polímero semicristalino, os cristais reduzem a mobilidade dos segmentos das regiões amorfas próximas. As regiões amorfas afastadas dos cristais, por permanecerem não perturbadas, têm mais mobilidade que as regiões próximas aos cristais.

Apesar de os polímeros semicristalinos terem algumas regiões amorfas com mobilidade reduzida, pois por estarem mais próximas aos cristalitos, estes ancoram a movimentação dessas regiões. Já as regiões amorfas, que estão localizadas mais afastadas dos cristalitos, possuem uma mobilidade maior, pois não há quem as ancore. E por este motivo, a deformação desse material tende a ser mais facilitada. (STRUİK, 1987).

## 5 – Conclusões

Ao término deste trabalho, é possível chegar a algumas conclusões.

São elas:

- O ensaio mecânico de tração foi satisfatório para a obtenção das condições em que os ensaios de fluência seriam realizados;
- Apesar de terem sido realizados ensaios com duas taxas de carregamento distintas, sendo a segunda o dobro da primeira. Essa diferença não foi o suficiente para se conseguir avaliar e prever o comportamento da compliance em fluência.
- Já quando se trata das deformações obtidas com essas duas taxas de carregamento, os resultados são satisfatórios.
- Através das curvas obtidas, tanto para a deformação quanto para a compliance em fluência, não é possível afirmar onde começa e termina cada estágio da fluência.
- A dispersão nos resultados para as diferentes taxas de carregamento são mais notáveis quando se trata de tensões aplicadas mais severas. A dispersão é menor para pequenas tensões aplicadas, e para as maiores tensões, a dispersão é mais considerável.

## 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Como fora mencionado no capítulo que traz a revisão bibliográfica, a fluência é fortemente afetada pelo tempo, pela tensão e pela temperatura. Então, algumas sugestões para outros trabalhos surgem.

São elas:

- Analisar o comportamento em fluência de PVDF com variação da temperatura, tanto mais elevada que a temperatura ambiente como mais baixa, chegando até a temperatura do nitrogênio líquido.
- Também fazer uma análise de como se comporta o PVDF em fluência para tempos longos.
- Da mesma forma, avaliar como altas tensões afetam este comportamento.

Outras idéias para estudos posteriores são:

- Utilizar taxas de carregamento mais intensas para saber como será a resposta em fluência do PVDF.
- Variar a espessura do corpo de prova, aumentando sua área resistente e analisar como será o seu comportamento.
- Envelhecer os corpos de prova em algum meio suficientemente agressivo, como solventes orgânicos ou combustíveis.
- Estudar como seria o comportamento do PVDF em fadiga.
- Avaliar o comportamento do PVDF em relaxação de tensão.

## 7 – Referências Bibliográficas

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, EH., 1999, *Polymer Handbook*. 4 ed V/48-V/52. Pp.407-411. New York, J. Wiley.

BOYER, S.A.E.; GROLIER, J.P.E., 2005, “Simultaneous measurement of the concentration of a supercritical gas absorbed in a polymer and of the concomitant change in volume of the polymer”. The Coupled VW-PVT Technique Revisited, *Polymer*, vol. 46, PP. 3737-3747, França.

CAPITÃO, R.C., 2002, Estudo Morfológico do PVDF e de Blendas PVDF/P(VDF-TrFE). Dissertação de M. Sc., USP, São Paulo.

COSTA, C.H.O.; ROITMAN N.; MAGLUTA, C.; ELLWANGER, G.B., 2003, “Caracterização das Propriedades Mecânicas das Camadas de um Riser Flexível”. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, Junho.

DUNCAN, B.; URQUHART, J.; ROBERTS, S, 2005, *Review of Measurement and Modeling of Permeation and Diffusion in Polymers*. NPL Report, DEPC MPR 012. UK.

FREEPATENTSONLINE. <http://www.freepatentsonline.com/6455118.html> - Site visitado em agosto de 2009.

GACOUGNOLLE, J.L.; CASTAGNET, S.; WERTH, M., 2006, “Post-Mortem Analysis of Failure in Polyvinylidene Fluoride Pipes Tested Under Constant Pressure in the Slow Crack Growth Regime”. *Engineering Failure Analysis*, vol. 13, pp 96-109.

GERRY, T., RON, N., *Structural analysis of thermoplastic components*. 1. ed., New York, Peggy Malnati, 1994.

KIRK, R.E.; OTHMER, D.F.; GRULKE, E.A., 1980, “Polyvinilidene Fluoride” In: Kirk-Othmer. *Encyclopodeia of Chemical Thecnology*, 5 ed, vol.11, pp. 64-74. New York, J. Wiley.

MARION, J.A; RIGAUD, J.; WERTH, M., NARTIB, J., 2002, “ $\gamma$ Flex®: A New Material for High Temperature Flexible Pipes”. *Offshore Technology Conference*, OTC 14327, Texas, May.

MAXWELL, A. S., BROUGHTON, W. R., DEAN, G., et al., “Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials”. *In: NPL Report DEPC MPR 016*, 2005.

MOHAJIR, B.E., HEYMANS N., 2001, “Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure”, *Polymer*, vol.42, Issue 13, pp. 5661-5667.

REMERY, J.; GROVES, S.; MONRAD, H. et al, 2007, “High-Pressure Flexible Pipe, The Bext Frontier”, *Offshore*, Volume 67, Issue 5. pp. 1-5.

SANTOS, M. S., 2005, “Utilização de Método Ultra-Sônico na Avaliação da Degradação de Náilon-11”, Projeto final de graduação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SANTOS, R.N.R., 2006, *Análise de Linhas Flexíveis sob o Efeito de Cargas Térmicas*. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SOLVAY. [http://www.solvaysolexis.com/offshore\\_extraction.htm](http://www.solvaysolexis.com/offshore_extraction.htm) - Site visitado em agosto de 2009.

STRUIK, L.C.E., “The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers:1”, *Polymer*, v. 28, pp. 1521-1533, 1987.