

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO EM FADIGA DO POLI(FLUORETO DE
VINILIDENO) (PVDF)**

Evandro Elias de Sousa

Projeto de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais, COPPE, da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro

Novembro de 2011

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO EM FADIGA DO POLI(FLUORETO DE
VINILIDENO) (PVDF)**

Evandro Elias de Sousa

Projeto de Graduação submetido ao Corpo Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Projeto aprovado por

Prof. Marysilvia Ferreira da Costa, D. Sc, UFRJ

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph. D., UFRJ

Fernando Gomes de Souza Jr., D. Sc., UFRJ

Sylvia Teixeira, M. Sc., CENPES/PB

Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Novembro de 2011

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, como parte da obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO EM FADIGA DO FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)

Evandro Elias de Sousa

Novembro de 2011

Orientador: Marysilvia Ferreira da Costa

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Resumo:

O PVDF, ou poli(fluoreto de vinilideno), é um polímero semicristalino, com elevada resistência química e térmica, que vem sendo empregado como barreira de pressão em linhas flexíveis *offshore* de exploração de petróleo. As linhas flexíveis trabalham sob condições bem adversas, sendo uma delas a de carregamentos cíclicos devido às correntes marinhas. Consequentemente, conhecer o comportamento deste material sob essas condições de carregamento é importante, motivo deste estudo. Foi investigado o efeito de um carregamento cíclico com deformação constante e baixa frequência e, posteriormente, a influência desse carregamento no comportamento tensão-deformação do material. Foi observado um amolecimento do material com os ciclos de fadiga, que se refletiu no comportamento tração-deformação, houve um aumento na deformação e uma redução do Módulo de Elasticidade. Também foi observado em algumas amostras regiões opacas e transparentes à luz visível. Através da análise por FTIR (Fourier

Transform Infrared) observou-se uma diferença de cristalinidade e mudanças de fase no PVDF.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)	10
2.2 FADIGA	12
2.2.1 <i>Curva S-N</i>	14
2.2.3 <i>Carregamento Cíclico sob controle de tensão</i>	16
2.2.4 <i>Carregamento Cíclico sob controle de deformação</i>	17
2.3 COMPORTAMENTO DE FADIGA NOS POLÍMEROS.....	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.2 CORPOS DE PROVA.....	21
3.3 ENSAIO DE TENSÃO – DEFORMAÇÃO	23
3.4 ENSAIO DE FADIGA	27
3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAREMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	31
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	34
4.1 ENSAIO DE TENSÃO – DEFORMAÇÃO	34
4.2 ENSAIOS DE FADIGA	40
4.3 FTIR.....	44
5. CONCLUSÃO	47
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
7. ANEXO I	50

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1: MERO DO PVDF	10
FIGURA 2.2: POLÍMEROS COMO O PVDF CONSISTEM DE CRISTAIS E REGIÕES AMORFA. ESTA FIGURA ILUSTRA AS REGIÕES CRISTALINAS COMO ESTRUTURA MOLECULAR DE LAMELAS DOBRADAS.....	11
FIGURA 2.3: DIFERENTES ESTRUTURAS E CONFORMAÇÕES MOLECULARES DO PVDF.....	12
FIGURA 2.4: CORPOS DE PROVA USADOS PARA ENSAIOS DE FADIGA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS. (A) ENSAIO DE TRAÇÃO (B) ENSAIO DE FLEXÃO.....	14
FIGURA 2.5: PARÂMETROS IMPORTANTES DA FADIGA	15
FIGURA 2.6: CURVA S-N PARA DIFERENTES MATERIAIS (A) METAIS (B) POLIMEROS	16
FIGURA 2.8: COMPORTAMENTO CÍCLICO DE UM MATERIAL SOB CONTROLE DE DEFORMAÇÃO.....	18
FIGURA 2.9: GRÁFICOS DOS CICLOS DE HISTERESE DO POLIACETAL, MOSTRANDO AS REGIÕES DE FADIGA DE DOMÍNIO TÉRMICO E MECÂNICO.....	19
FIGURA 3.1: FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS.....	20
FIGURA 3.2: REPRESENTAÇÃO DA RETIRADA DAS AMOSTRAS DE UM TUBO DE PVDF.....	21
FIGURA 3.3: MODELO DO CORPO DE PROVA USADO NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO E FADIGA.....	22
FIGURA 3.4: CORPO DE PROVA TÍPICO PARA ENSAIO DE MATERIAL POLIMÉRICO.	24
FIGURA 3.5: CURVA TÍPICA DE UM ENSAIO DE TENSÃO DEFORMAÇÃO DE UM MATERIAL POLIMÉRICO.....	25
FIGURA 3.6: MÁQUINA DE ENSAIO MODELO 5567 – INSTRON	26
FIGURA 3.7: ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DO ENSAIO DE FADIGA TRAÇÃO-COMPRESSÃO	29
FIGURA 3.8: MÁQUINA DE ENSAIO MODELO 8872 – INSTRON	29

FIGURA 3.9: TENSÃO INICIAL E FAIXA DE DEFORMAÇÃO APLICADA AO PVDF HOMOPOLÍMERO	30
FIGURA 3.10: TENSÃO INICIAL E FAIXA DE DEFORMAÇÃO APLICADA AO PVDF COPOLÍMERO.....	31
FIGURA 3.11: ESKEMA DO MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA FTIR.....	32
FIGURA 3.12: FTIR SPECTRUM 100 PERKIN ELMER	32
FIGURA 3.13: PVDF HOMOPOLÍMERO (ACIMA) COM A NOMENCLATURA DAS REGIÕES DE ACORDO COM O PONTO DE RUPTURA E O GRADIENTE DE OPACIDADE, O MESMO PARA O PVDF COPOLIMERO (ABAIXO)	33
FIGURA 4.1 : ENSAIO DE TRAÇÃO – CP A-0	35
FIGURA 4.2 : ENSAIO DE TRAÇÃO – CP S-0	35
FIGURA 4.3: ENSAIO DE TRAÇÃO APÓS O ENSAIO DE FADIGA DO PVDF HOMOPOLÍMERO	38
FIGURA 4.4: ENSAIO DE TRAÇÃO APÓS O ENSAIO DE FADIGA DO CORPO DE PROVA S-6.....	39
FIGURA 4.5: RESPOSTA AO CARREGAMENTO DE FADIGA DO CORPO DE PROVA A-5.....	41
FIGURA 4.6: RESPOSTA AO CARREGAMENTO DE FADIGA DO CORPO DE PROVA S-6.....	42
FIGURA 4.7: COMPARAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DE FADIGA DO PVDF HOMOPOLÍMERO	43
FIGURA 4.8: COMPARAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DE FADIGA DO PVDF COPOLÍMERO.....	43
FIGURA 4.9: PVDF HOMOPOLÍMERO; CORPO DE PROVA FRATURADO NO ENSAIO DE TRAÇÃO APÓS FADIGA. NOTE A REGIÃO TRANSPARENTE (C) MAIS PRÓXIMA AO PONTO DE RUPTURA, LOGO APÓS A REGIÃO OPACA (B) E POR FIM O MATERIAL NÃO AFETADO PELOS ESFORÇOS MECÂNICOS (A).....	44
FIGURA 4.10: PVDF COPOLÍMERO; CORPO DE PROVA FRATURADO NO ENSAIO DE TRAÇÃO APÓS FADIGA. NOTE A REGIÃO MAIS CLARA (C) MAIS PRÓXIMA AO PONTO DE RUPTURA, LOGO APÓS A REGIÃO BRANCA (B) E POR FIM O MATERIAL NÃO AFETADO PELOS ESFORÇOS MECÂNICOS (A), REGIÃO MAIS OPACA.....	45

FIGURA 4.11: FTIR EM DIFERENTES REGIÕES DE UM CORPO DE PROVA FRATURADO DE PVDF HOMOPOLÍMERO	45
FIGURA 4.12: FTIR EM DIFERENTES REGIÕES DE UM CORPO DE PROVA FRATURADO DE PVDF COPOLÍMERO	46
FIGURA 7.1: CORPO DE PROVA A-1	50
FIGURA 7.2: CORPO DE PROVA A-3	51
FIGURA 7.3: CORPO DE PROVA A-4	52
FIGURA 7.4: CORPO DE PROVA A-7	54
FIGURA 7.5: CORPO DE PROVA S-1	54
FIGURA 7.6: CORPO DE PROVA S-2	55
FIGURA 7.7: CORPO DE PROVA S-3	56
FIGURA 7.8: CORPO DE PROVA S-7	57
FIGURA 7.9: CORPO DE PROVA S-8	58

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1: NOMECLATURA DOS CORPOS DE PROVA DE PVDF.....	22
TABELA 3.2: DIMENSÕES DOS CORPOS DE PROVA DE PVDF HOMOPOLÍMERO E COPOLÍMERO RESPECTIVAMENTE.....	23
TABELA 4.1: DIMENSÕES DOS CORPOS DE PROVA DO ENSAIO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO INCIAL	34
TABELA 4.2: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS CORPOS DE PROVA INICIAIS	36
TABELA 4.3: RESULTADO DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO APÓS FADIGA DO PVDF HOMOPOLÍMERO	38
A TABELA 4.4 MOSTRA UM RESUMO DOS RESULTADOS DO PVDF COPOLÍMERO COM OS VALORES ENCONTRADOS NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	40
TABELA 4.4: RESULTADO DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO APÓS FADIGA DO PVDF COPOLIMERO.....	40
TABELA 4.5: PARÂMETROS DOS ENSAIOS DE FADIGA DO PVDF HOMOPOLÍMERO	40
TABELA 4.6: PARÂMETROS DOS ENSAIOS DE FADIGA DOS CORPOS DE PROVA DE PVDF COPOLÍMERO.....	40
FIGURA 4.6: RESPOSTA AO CARREGAMENTO DE FADIGA DO CORPO DE PROVA S-6.....	42
TABELA 5.7: FRAÇÕES RELATIVAS DA FASE B NAS DIFERENTES REGIÕES DOS CORPOS DE PROVA	46

1. Introdução

O poli(fluoreto de vinilideno), ou PVDF, é um polímero termoplástico de estrutura química linear, constituído pela alternância de grupos CH_2 e CF_2 ao longo da sua cadeia polimérica. Os modos de conformação das cadeias poliméricas do PVDF permitem a existência de quatro tipos de formas cristalinas, as quais são denominadas de fases α , β , γ e δ , também conhecidas como II, I, III e IV, respectivamente. Cada uma dessas fases pode ser obtida em condições específicas, porém as mais importantes para aplicações tecnológicas são as fases α e β .

A obtenção do PVDF cristalino e com a fase apolar α é obtido através de processamento controlado. O mesmo é vastamente usado em aplicações estruturais, como por exemplo, *raisers* nas aplicações *offshore*, além de revestimentos na química, dado que esta fase possui elevada resistência mecânica e química. Já a fase β é obtida sob estiramento uniaxial, elevada pressão na cristalização, polarização com elevado campo elétrico e/ ou aquecimento em alta temperatura. Sua aplicação é voltada para sensores eletrônicos e aplicações piezoeleticas.

A falha por fadiga ocorre quando o material é submetido a uma carga dinâmica durante um período, e rompe a uma tensão inferior ao limite de resistência. É uma falha catastrófica que ocorre geralmente sem sinais evidentes. Nos materiais poliméricos além da influência das tensões médias, a frequência do carregamento tem forte influência no comportamento em fadiga.

A relativamente maiores tensões e frequências, ocorre o aquecimento por histerese que afeta as propriedades físicas e mecânicas do polímero. Este efeito é uma consequência combinada do amortecimento interno das tensões e baixa condutividade térmica. Neste processo, o calor gerado a partir de fadiga mecânica não pode ser dissipado para o meio ambiente e como consequência ocorre um aumento da temperatura do polímero durante o ensaio.

O objetivo deste trabalho foi verificar a resistência a fadiga de dois PVDFs comerciais utilizados com barreira de pressão em linhas flexíveis de transporte, sob controle de deformação, bem como avaliar possíveis mudanças nas fases cristalinas e, consequentemente, nas propriedades mecânicas do material pós-ensaio.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Poli(fluoreto de vinilideno)

O PVDF é um polímero termoplástico fluorado de estrutura química linear, constituído pela alternância de grupos CH_2 e CF_2 (Fig 2.1) ao longo da sua cadeia polimérica, sendo seu ponto de fusão aproximadamente 170 °C. Dentre suas propriedades destaca-se a sua elevada resistência química e às intempéries, junto com boa resistência mecânica e a fluência. Esta combinação de propriedades propicia seu uso em ampla faixa de temperatura, de 27 a 150 °C. [1] Adicionalmente, entre os polímeros fluorados, é o único que apresenta propriedades piezoelétricas, sendo usado em sensores de pressão. Esta classe de polímero fluorados torna-se também importante devido a seu custo, relativamente menor que os outros polímeros fluorados. [1, 2]

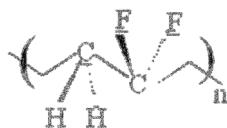


Figura 2.1: Mero do PVDF [1]

A simplicidade da estrutura química oferece a alta flexibilidade (tanto quanto a do polietileno) e alguma restrição estéreo química (como observado no politetrafluoroetileno) na estrutura da cadeia principal de PVDF. Devido a essas características estruturais, o PVDF possui diferentes estruturas moleculares e cristalinas, que variam conforme as condições de preparação do polímero e, dependendo da estrutura cristalina, as propriedades mecânicas e elétricas são afetadas sensivelmente.

O PVDF tem uma excelente estabilidade térmica. Ele pode ser processado sob temperatura entre 185°C e 260°C sem nenhuma alteração de cor. Pode ser usado de -60 °C a 160 °C, sendo auto-extinguível até 160 °C. Acima de 260°C o produto apresenta uma coloração amarela e depois marrom. Somente na faixa de 380°C ocorre liberação do fluoreto de hidrogênio por rápida decomposição. [2]

Certos tipos comerciais de PVDF são copolímeros de di-fluoreto de vinilideno (VDF), e em menores quantidades de outros monômeros fluorados. Estes apresentam

propriedades um pouco diferentes das do homopolímero como por exemplo, maior flexibilidade e menor resistência à tração. [3]

No mero $-(CH_2 - CF_2)-$, onde os átomos formam ligações covalentes, como os átomos de hidrogênio são eletropositivos e os átomos de flúor são eletronegativos com relação aos átomos de carbono, o PVDF é inherentemente polar. Essas unidades básicas se repetem, dando origem as cadeias macromoleculares com ligações químicas do tipo cabeça-cabeça (“head-to-head”), as quais são da forma $-CH_2(-CH_2 - CF_2)CH_2-$ ou cauda-cauda (“tail-to-tail”) $-CF_2(-CH_2 - CF_2)CF_2$, onde a alternância dos grupos CH_2 e CF_2 influencia as suas propriedades.[3]

No PVDF, o grupo CH_2 desempenha o papel de reduzir as forças de interação na ligação CF_2-CF_2 , localizado em uma posição intermediária entre os grupos CF_2 . Esta pode ser uma das principais razões pelas quais o PVDF (e seus copolímeros) pode assumir uma variedade de conformações e estruturas moleculares, mesmo no estado cristalino. [4]

Um polímero semicristalino possui regiões amorfas e regiões cristalinas (Figura 2.2). As regiões cristalinas do PVDF podem apresentar pelo menos três tipos de conformações moleculares, TGTG, TTTT e TTTGTTTG e até quatro modos de conformação.

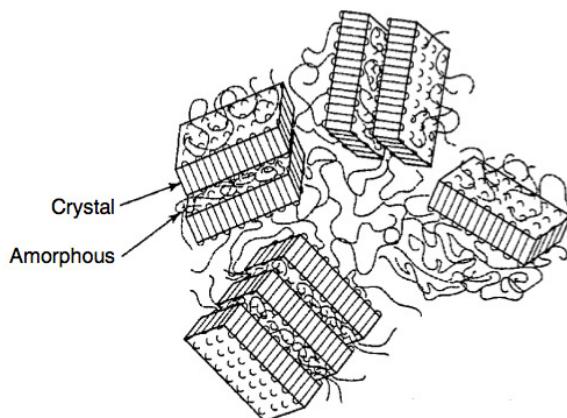


Figura 2.2: Polímeros como o PVDF consistem de cristais e regiões amorfas. Esta figura ilustra as regiões cristalinas como estrutura molecular de lamelas dobradas. [3]

Quanto aos modos de conformação destas cadeias moleculares na célula unitária, podem existir quatro tipos de formas cristalinas, denominadas formas α , β , γ e δ (ou, correspondentemente, as formas II, I, III e IV [ou forma polar II; II_p]). Na Figura 2.3 são mostradas as estruturas moleculares e cristalinas destes quatro tipos moleculares. [5]

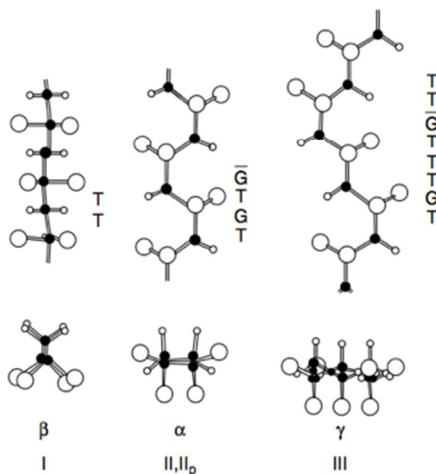


Figura 2.3: Diferentes estruturas e conformações moleculares do PVDF [5]

Dentre essas fases, o PVDF cristalizado na fase apolar α é usado em aplicações estruturais, tais como, na indústria *off-shore* e química devido as suas boas propriedades, em especial, mecânica e química.

2.2 Fadiga

A palavra “fadiga” é originada do latim “fatigare” e significa “cansaço”. Esse fenômeno é definido como uma mudança nas propriedades do material que ocorre devido à aplicação repetida de forças (ou tensões), que podem levar a ruptura ou falha do material em serviço.

Do inicio do processo de fadiga até a falha existem diferentes estágios de dano nos componentes, onde defeitos podem se “nuclear” em uma seção inicial ilesa e propagar de uma maneira estável até resultar em fraturas catastróficas. Para este tipo de situação, uma sequência de danos por fadiga pode ser amplamente classificada nos seguintes estágios:

- 1) Mudanças subestrutural e microestrutural que causam nucleação nos danos permanentes;
- 2) Criação de fissuras microscópicas;
- 3) O crescimento e a coalescência de defeitos microscópicos para formar fissuras macroscópicas, que podem eventualmente inclinar para uma falha catastrófica;

- 4) Propagação estável da fissura;
- 5) Instabilidade estrutural ou fratura completa.

A falha por fadiga pode ser atribuída a defeitos no material resultantes de condições impróprias de processamento ou fabricação que levam a criação de defeitos internos e/ou superficiais (bolhas de gás, por exemplo, ou retração dos poros, inclusões, riscos superficiais, marcas de usinagem, etc). Quando um componente ou estrutura é submetida a carregamento de fadiga, esses defeitos por serem concentradores de tensão, propagam e levam a falha do componente em um tempo inferior ao previsto.

Nos materiais poliméricos, uma variedade de mecanismos pode contribuir para a falha de componentes reais em serviço. Além dos mecanismos já citados, pode ocorrer degradação química ou oxidação: um mecanismo químico que pode induzir a reticulação e/ou cisão de cadeia. Alternativamente, outros processos físicos podem alterar o estado do polímero.

Em geral, qualquer condição de carregamento cíclico pode ser aplicado a qualquer geometria de amostra. No entanto, as condições de carregamento mais comuns para a fadiga mecânica envolve tensão e/ou compressão uniaxial ou condições de carga de flexão. Embora ocorra alterações do estado de carregamento devido a uma mudança na geometria da amostra, a abordagem comum é descrever o comportamento de fadiga em termos da magnitude do carregamento cíclico imposto. [6]

Dois modelos de geometria comuns utilizado para realizar estudos de fadiga em materiais poliméricos são o modelo em forma de gravata usados em ensaios de tração (ASTM D638), para experimentos de tração, ou modelo usado em ensaio de flexão (ASTM D671-71) para estudos de fadiga de compressão de tensão. Essas duas geometrias são esquematicamente mostrados na Fig. 2.4. O modelo de fadiga à flexão é afilado ao longo de seu comprimento útil para produzir uma distribuição de tensão nominal que é constante ao longo do comprimento útil da amostra.

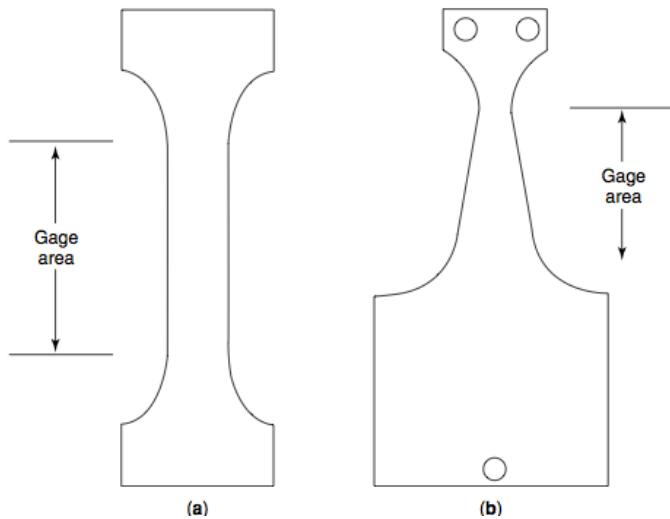


Figura 2.4: Corpos de Prova usados para ensaios de Fadiga em materiais poliméricos. (a) Ensaio de Tração (b) Ensaio de Flexão [6]

Assim, tanto as geometrias de fadiga à tração quanto a de flexão produzem distribuições de tensões que são nominalmente constantes ao longo de seu comprimento útil. Esses atributos são críticos para medidas precisas da resistência à fadiga de um material para assegurar que a geometria do corpo de prova não se altera ao longo do ensaio.

Deve-se notar que há diferenças quando se comparam os dados gerados em tensão uniaxial e ensaios de fadiga à flexão. Uma carga axial aplicada nominalmente impõe uma tensão normal uniforme em toda a seção transversal da amostra, com uma condição de deformação plana ocorrendo no centro do corpo de prova. Em contraste, as tensões normais em um teste de flexão são linearmente distribuídas em toda a amostra, com o máximo ocorrendo na superfície externa da amostra, sendo zero no eixo neutro da amostra (tipicamente no centro para a maioria das amostras). Conseqüentemente, os testes de fadiga à flexão são mais afetados por falhas de superfície, enquanto os testes uniaxiais são mais afetados por falhas no interior da amostra. [6]

2.2.1 Curva S-N

A magnitude do carregamento atuando em um componente estrutural quando a falha por fadiga ocorre é menor do que seria se o carregamento fosse estático. Para determinar a resistência do material sob carregamentos cíclicos, são realizados ensaios com diferentes níveis de carregamento.

Em um ensaio de fadiga, um corpo de prova é submetido a uma carregamento cíclico, com valor de tensão σ . O carregamento cíclico é aplicado até a falha do corpo de prova em um número n de ciclos. Então o ensaio é repetido várias vezes para outros valores de tensão. [7]

Alguns parâmetros importantes da fadiga (Figura 2.5) podem ser definidos da seguinte maneira :

Faixa de tensão: $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$

Amplitude de tensão: $\sigma_a = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) / 2$

Tensão média: $\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min}) / 2$

Razão de Tensão, $R = \sigma_{\max} / \sigma_{\min}$

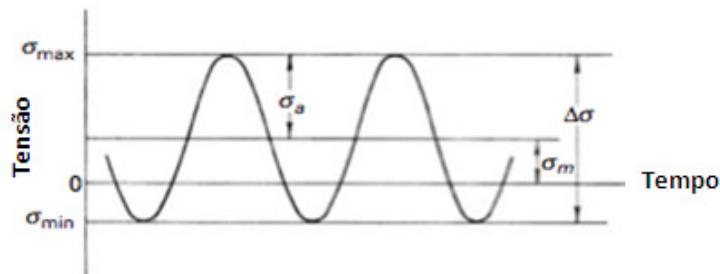


Figura 2.5: Parâmetros importantes da fadiga

Os valores de σ e n são plotados em uma curva chamada curva tensão versus número de ciclos até a falha (*Stress versus Number of cycles to failure*), ou simplesmente curva S-N representada na Figura 2.6. A curva S-N mostra que para baixos valores de tensões, é necessário um grande número de ciclos para que a falha ocorra. Para alguns materiais, o diagrama apresenta uma assíntota horizontal conhecida como *limite de fadiga*. [7]

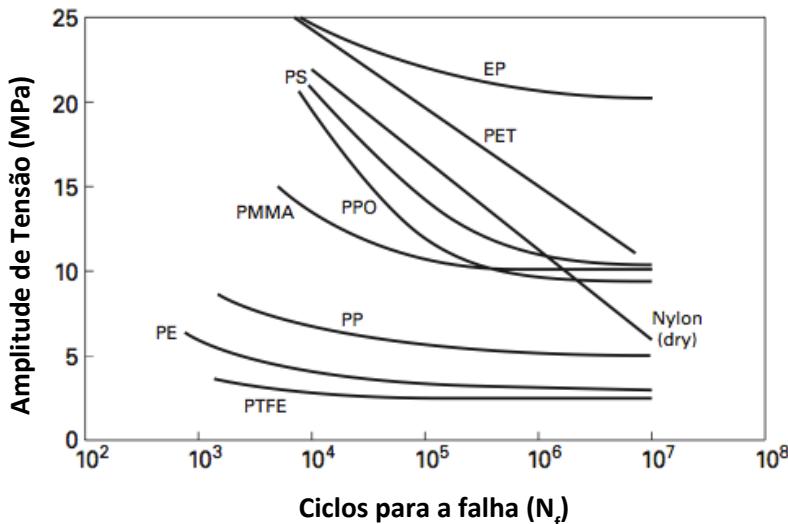


Figura 2.6: Curva S-N para diferentes polímeros [3]

2.2.3 Carregamento Cíclico sob controle de tensão

Neste caso, a função controlada no ensaio é a tensão, que oscila entre dois patamares (Fig. 2.7), isto é, a tensão tem uma amplitude constante. A deformação, porém, não tem amplitude constante. A resistência do material a deformação pode aumentar com os ciclos de fadiga. Neste caso, a deformação cíclica torna-se cada vez menor sob o mesmo nível de tensão (Fig. 2.7), denominado comportamento de endurecimento cíclico. O oposto também pode ocorrer, ou seja, o material pode mostrar um aumento da deformação com o processo de fadiga, fenômeno denominado amolecimento cíclico. A envoltória dos picos de deformação é geralmente uma função exponencial. [8]

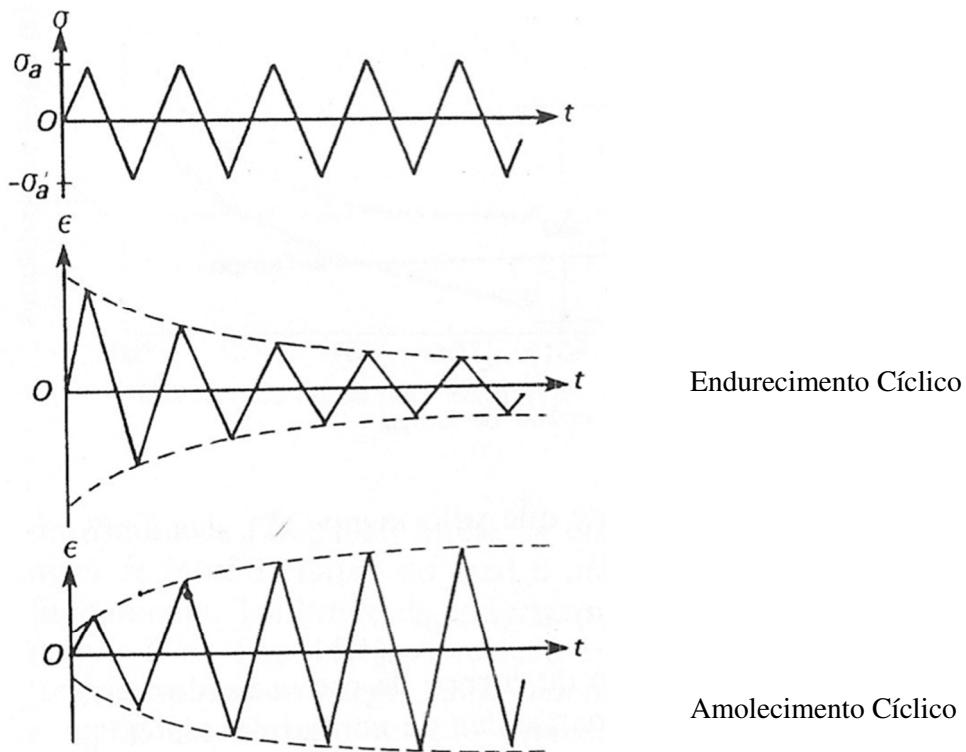


Figura 2.7: Comportamento cíclico de um material sob controle de tensão [8]

2.2.4 Carregamento Cíclico sob controle de deformação

Neste caso, a deformação tem uma amplitude constante, sendo esta a função controlada no ensaio. A tensão muda sob envoltórios exponenciais nos dois extremos (Figura 2.8). O endurecimento cíclico implica que a resistência do material à deformação aumenta com o processo de carregamento cíclico e que se precisa de tensões cada vez maiores para levar o material aos limites constantes impostos pela deformação. O amolecimento cíclico faz com que o material se deforme mais facilmente. Sob controle de deformação, então, a tensão necessária para deformar o material aos limites impostos é cada vez menor. [8]

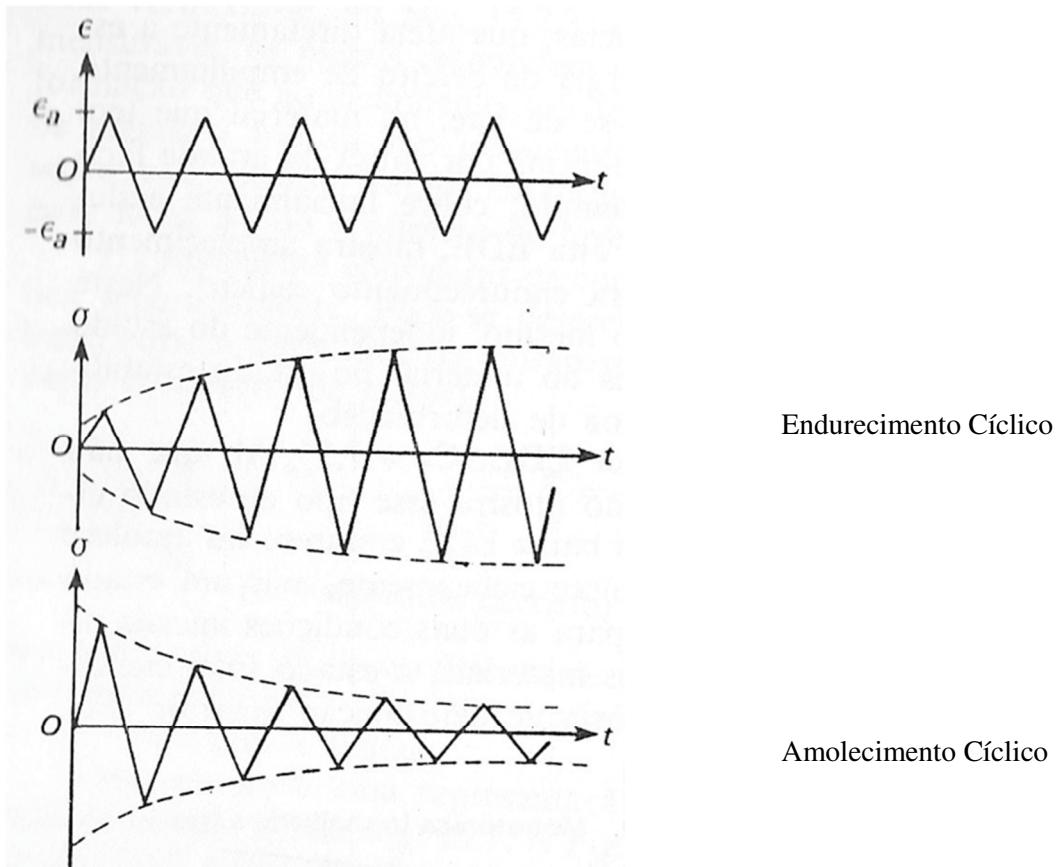


Figura 2.8: Comportamento cíclico de um material sob controle de deformação [8]

2.3 Comportamento de Fadiga nos Polímeros

Nos materiais poliméricos em geral, a falha por fadiga ocorre por um dos dois modos possíveis: um mecanismo mecânico dominante ou um mecanismo térmico dominante. O primeiro processo envolve a nucleação da trinca e subsequente crescimento. Em última análise, esse mecanismo é o grande responsável pelas falhas. Este processo ocorre em tensões e freqüências relativamente baixas e resulta em uma vida maior de fadiga. Este regime é comumente referido como o regime de alto ciclo, de modo que a falha do material polimérico é muitas vezes devido a sua natureza frágil. Este regime é também referido como a resposta verdadeira de fadiga do material. [6,9]

A tensões e freqüências relativamente maiores, o aquecimento por histerese afeta as propriedades físicas e mecânicas do polímero. Este efeito é uma consequência combinada do fato que a maioria dos polímeros demonstram elevado amortecimento interno das tensões e baixa condutividade térmica. Neste processo, o calor gerado a partir de fadiga mecânica não pode ser dissipado para o meio ambiente e como consequência ocorre um aumento da temperatura do polímero durante o ensaio. As

fallas normalmente ocorrem muito rapidamente e o tipo de fratura é geralmente dúctil. Este regime é referido como o regime de baixo ciclo e não é considerado uma resposta intrínseca do material à fadiga sob as condições de carregamento.

A identificação se um determinado conjunto de condições de ensaios de fadiga vai resultar na dominação do mecanismo mecânico ou térmico pode ser feita pela observação da evolução dos ciclos de histerese. Isso é mostrado characteristicamente para o caso do poliacetal na Figura 2.9. Note-se que ocorre uma descontinuidade na curva σ -N, no eixo de tensão, onde ocorre a transição. Isso é extremamente importante pois mostra o limite do regime térmico para o regime mecânico. [9]

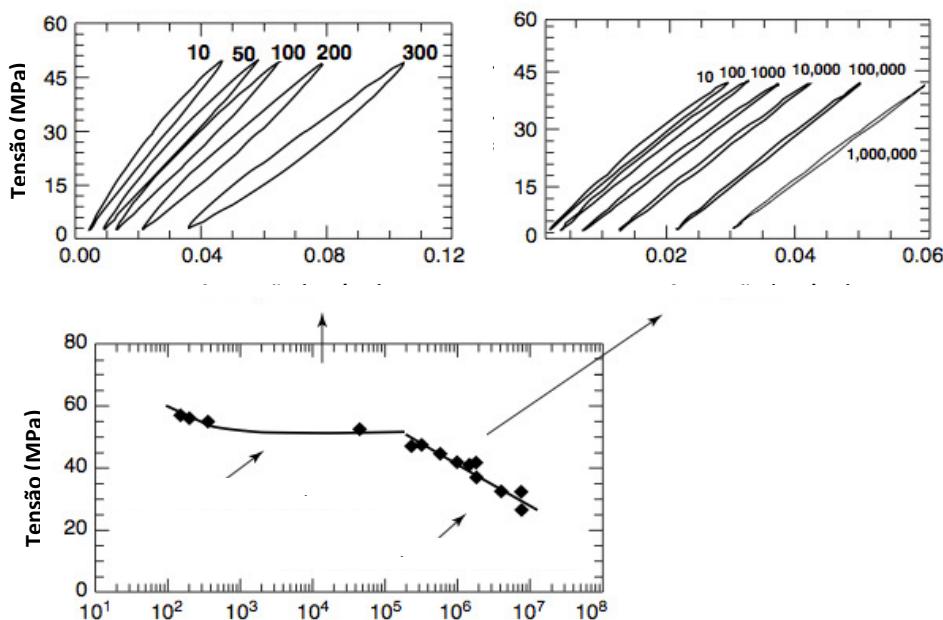


Figura 2.9: Gráficos dos ciclos de histerese do poliacetal, mostrando as regiões de fadiga de domínio térmico e mecânico. [9]

No entanto, como o nível de tensão é reduzido, uma transição no modo de falha de dúctil para frágil ocorre e a falha é medida em um número baixo de ciclos abaixo do limite de resistência aparente. Portanto, deve-se tomar muito cuidado ao usar dados de fadiga para considerações de projeto para garantir que o modo de falha adequado é observado a partir dos ensaios feitos em menores tempos. [9]

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentada uma breve descrição das principais técnicas experimentais utilizadas na elaboração deste trabalho. Na figura 3.1 será apresentado o fluxograma da sequencia das atividades realizadas. Nos próximos itens será feita uma descrição detalhada de cada atividade.

O ensaio de tensão – deformação foi empregado para avaliar a capacidade de deformação dos materiais quando submetido a tensão monônica e o ensaio de fadiga para estudar o comportamento sob carregamentos cíclicos. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para avaliar a evolução da transformação de fase com o aumento da deformação nas diferentes condições dos ensaios de fadiga.

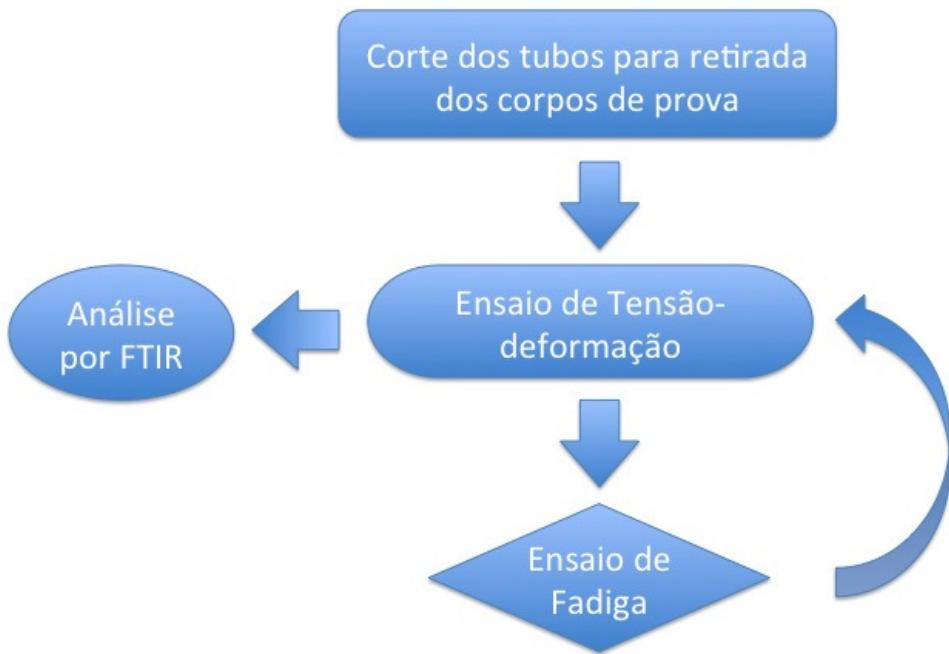


Figura 3.1: Fluxograma das atividades realizadas

3.2 Corpos de Prova

Os corpos de prova poliméricos foram produzidos a partir de tubos de PVDF extrusados. Os tubos como recebidos foram cortados em segmentos de 1 metro e enviados para serem cortados e usinados na forma de corpos de prova (CP) como mostra esquematicamente a figura 3.2. Como as amostras foram retiradas de uma superfície curva, elas apresentaram uma leve curvatura. Os corpos de prova obtidos foram do tipo “gravata”, segundo a norma ASTM-D638; a norma permite o uso de diferentes dimensões. Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados corpos de prova Tipo I, como mostra a figura 3.3. [15]

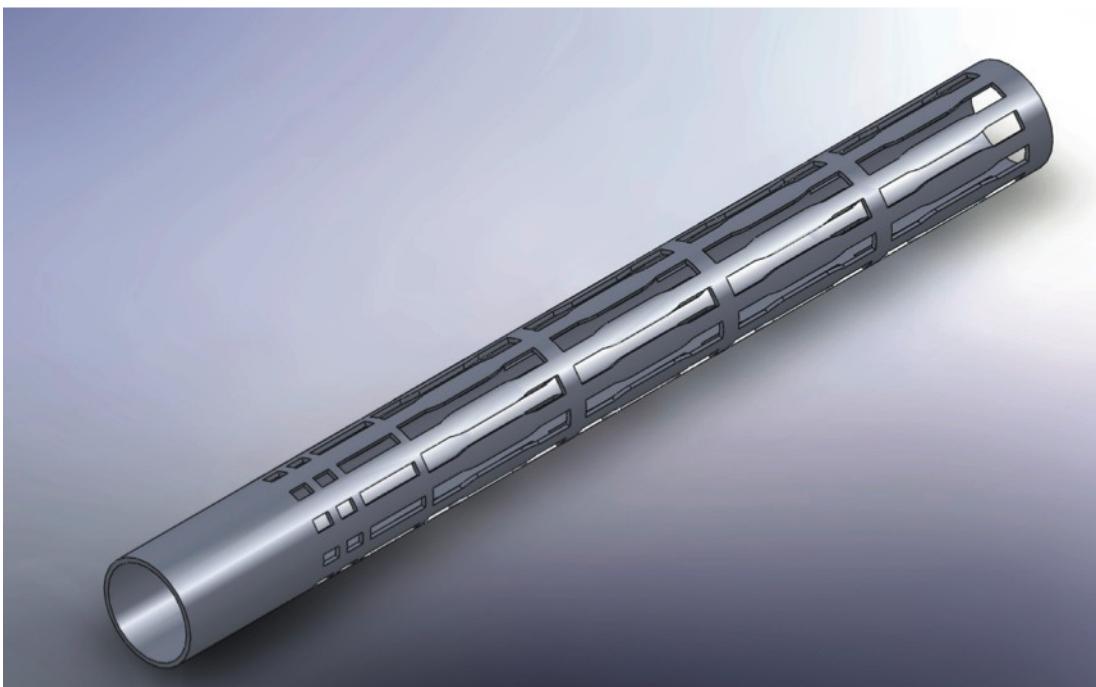


Figura 3.2: Representação da retirada das amostras de um tubo de PVDF

Nos ensaios foram utilizados dois tipos de PVDF, um homopolímero com plastificante e outro copolímero (VF2-CTFE). Por motivos de proteção intelectual, neste trabalho não serão descritos mais detalhes sobre os tipos de PVDF, que serão referenciados como PVDF Homopolímero e PVDF Copolímero.

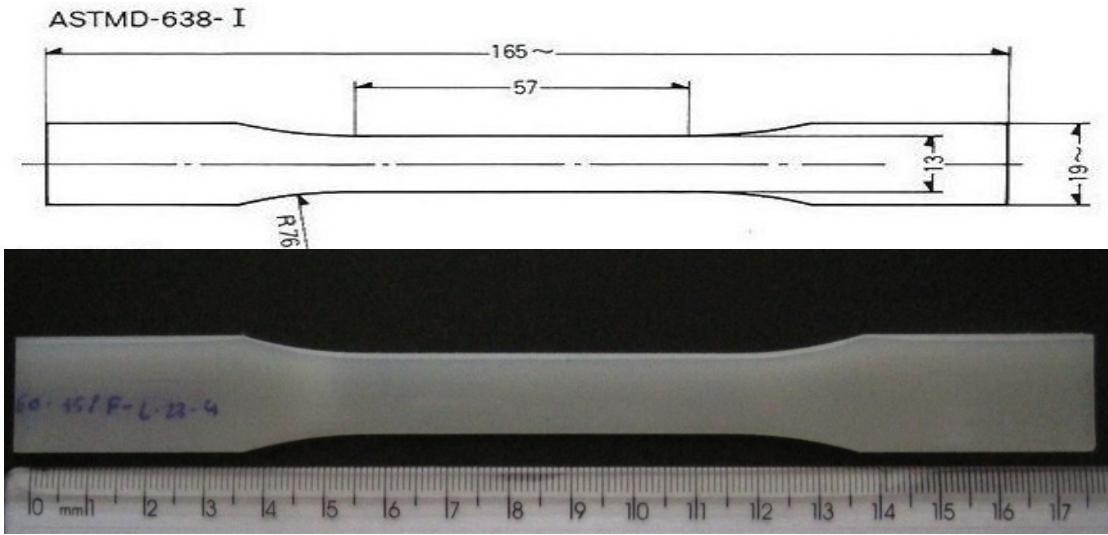


Figura 3.3: Modelo do CP usado nos ensaios de tração e fadiga (a) Norma ASTM D638 (b) CP como recebido

Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e os corpos de prova foram usinados com bom acabamento superficial, procedimento importante para não prejudicar os resultados do ensaio de fadiga. Com o objetivo de melhor organizar e apresentar os resultados foi adotada uma nomenclatura dos corpos de prova de acordo com o tipo de PVDF como mostra a tabela 3.1.

Tabela 3.1: Nomenclatura dos corpos de prova de PVDF

Tipo de PVDF	Nome do corpo de prova							
	A-0	A-1	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
Homopolímero								
Copolímero	S-0	S-1	S-2	S-3	S-6	S-7	S-8	

Devido a pequenas diferenças nas dimensões dos corpos de provas, estes foram medidos com paquímetro universal antes dos ensaios mecânicos para melhorar a acurácia dos resultados. Os valores medidos estão na tabela 3.2.

Caso um corpo de prova tenha sido danificado na manipulação ou, durante alguns dos ensaios realizados, tenha ocorrido algum erro como interrupção não programada do ensaio, o material foi descartado do estudo, uma vez que não teríamos confiabilidade no resultado obtido. Isso ocorreu com os CPs A-2 de PVDF Homopolímero e os S-4 e S-5 do PVDF Copolímero.

Tabela 3.2: Dimensões dos corpos de prova de PVDF homopolímero e copolímero respectivamente.

Corpo de Prova	Largura (mm)	Espessura (mm)	Comprimento (mm)
A-0	12,88	3,03	50,00
A-1	12,64	2,97	50,00
A-3	12,90	3,00	50,00
A-4	13,08	2,98	50,00
A-5	13,11	2,98	50,00
A-6	12,28	2,93	50,00
A-7	12,55	2,93	50,00
A-8	12,17	2,99	50,00

Corpo de Prova	Largura (mm)	Espessura (mm)	Comprimento (mm)
S-0	12,93	3,01	50,00
S-1	12,82	3,01	50,00
S-2	12,77	3,02	50,00
S-3	12,92	2,96	50,00
S-6	12,87	2,98	50,00
S-7	12,89	2,97	50,00
S-8	12,68	2,95	50,00

3.3 Ensaio de Tensão – Deformação

Algumas propriedades mecânicas de um material são usualmente medidas por meio de ensaios de tração. No caso dos materiais poliméricos, o corpo de prova é retangular como ilustrado na figura 3.4. O corpo de prova é preso nas extremidades que são geralmente de maior seção, e a força aplicada axialmente. A parte central é mais fina e uniforme, chamada de comprimento útil. Nesta região coloca-se o extensômetro, cuja função é medir a deformação do corpo de prova. [9]

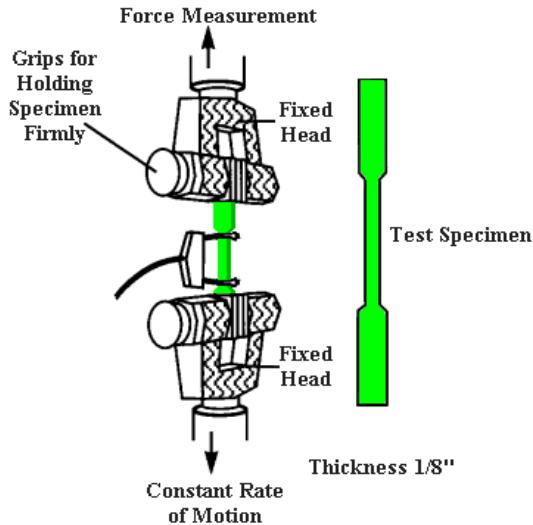


Figura 3.4: Corpo de prova típico para ensaio de material polimérico. [10]

No ensaio mede-se os incrementos ΔL do alongamento sofrido pelo corpo de prova baseado no comprimento útil, e também mede-se a força necessária para provocar esse alongamento. A partir desses valores define-se a tensão (de tração):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Eq. 3.1}$$

e os incrementos de extensão (deformação):

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Uma das maneiras de se analisar a curva tensão-deformação é analisarmos a *região elástica* e a *região plástica*. A região elástica comporta-se aproximadamente como um sistema massa/mola, logo pode-se aplicar a lei de Hooke que enuncia que a tensão é proporcional a deformação.

Ao considerar que a força aplicada é constante então a inclinação da curva, também é constante. Esta inclinação é chamada de *Módulo de Elasticidade*, e representa uma medida da dureza do material. O Módulo de Elasticidade, E , é matematicamente descrito como:

$$\sigma = E \epsilon \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde σ é a tensão e ϵ é a deformação, sendo válidos para sistemas em extensão. A figura 3.5 ilustra uma curva típica de tensão-deformação, σ - ϵ . [10]

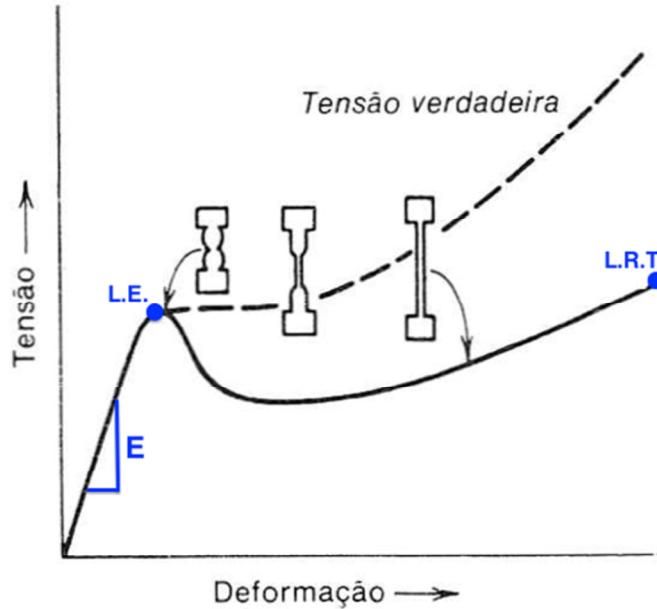


Figura 3.5: Curva típica de um ensaio de tensão deformação de um material polimérico. [11]

O formato das curvas σ - ϵ depende da estrutura do material a ensaiar. No caso dos polímeros ocorre uma combinação complexa de deformação elástica e lento escoamento viscoso irrecuperável. Esse comportamento é denominado *viscoelástico*, e depende do tipo de ligações químicas, grau de cristalinidade, processamento, etc. Assim, o comportamento viscoelástico do polímero faz com que os parâmetros, como tempo, temperatura e ambiente afetem diretamente as propriedades dos polímeros. Dessa forma é importante conhecer esses parâmetros para uma correta interpretação dos resultados obtidos.

Uma observação importante é que nas curvas reais essa linearidade vista na figura 3.5 não necessariamente é observada em muitos casos. No ponto onde o material atinge seu máximo valor de tensão antes de formar pescoço é chamado Limite de Escoamento (L.E.). O ponto onde o nível de tensão provoca a fratura é chamado Limite de Resistência a Tração (L.R.T.). [11]



Figura 3.6: Máquina de Ensaio modelo 5567 – Instron

Os ensaios de tração realizados neste estudo foram baseados na norma ASTM D638, com o corpo de prova Tipo I, a velocidade do ensaio, ou seja, a velocidade que o material é estirado, foi de 50 mm/min [12]. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (21°C).

O equipamento utilizado nesses ensaios foi uma Máquina de Ensaio modelo 5567 – Instron, (Figura 3.6) com capacidade máxima de carga de até 100 kgf. A deformação do corpo de prova foi obtida pelo sistema de extensometria da Instron.

Com os valores de tensão e deformação fornecidos pela máquina de ensaio podemos quantificar alguns parâmetros da resistência mecânica do polímero, como

Módulo de Young ou de Elasticidade, tensão e deformação no escoamento; tensão e deformação de ruptura, e a tenacidade. O Módulo de Elasticidade está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, este é obtido através da inclinação da curva a baixas deformações, ou seja, $E = \sigma / \epsilon$ até 0,2% de deformação. O valor do Módulo de Elasticidade é afetado pela temperatura e pela velocidade de carregamento, temperaturas baixas e altas velocidades de carregamento tornam o polímero frágil. [13]

Como veremos no item 3.4 deste trabalho, os parâmetros dos ensaios de fadiga foram escolhidos a partir dos resultados dos ensaios de tração realizados nos corpos de prova A-0 e S-0.

A resistência de um material polimérico à fadiga pode ser muito alta dependendo das condições de ensaio, mas isso não significa que a estrutura das cadeias poliméricas (no caso do PVDF temos também as fases cristalinas) do material permanece inalterada após o ensaio de fadiga. Para compararmos o dano ou não às propriedades mecânicas do PVDF após o ensaio de fadiga, adotou-se que se caso o corpo de prova não rompesse no ensaio, ou mesmo apresenta-se uma trinca de fadiga visível, o mesmo seria submetido a um ensaio de tração exatamente como nas condições descritas para o ensaio de tração antes do ensaio de fadiga.

3.4 Ensaio de Fadiga

Um ensaio de fadiga consiste na aplicação de carga cíclica em um corpo-de-prova apropriado e padronizado segundo o tipo de ensaio a ser realizado. Realizam-se ensaios desde pequenos componentes até estruturas completas.

O tratamento da vida em fadiga na realização de ensaios pode ser através das amplitudes de tensão ou através das amplitudes de deformação aplicadas. No caso deste estudo, a análise foi feita com base na amplitude de deformação, ou seja, nos ensaios fixaram-se as condições de amplitude de deformação, obtendo a amplitude de tensões como resposta a esta deformação imposta.

Um cuidado especial no ensaio de fadiga refere-se ao estado de tensões ao qual o corpo de prova está submetido. Neste estudo foi escolhido o estado uniaxial. Os corpos de prova usados foram cortados e usinados conforme a norma ASTM D-638, logo formato retangular usado nos ensaios de tração. Devido à geometria dos corpos de

provas, estes estão sujeitos à flambagem, ou seja, o fenômeno que ocorre em peças esbeltas (peças onde a área de secção transversal é pequena em relação ao seu comprimento) quando estas são submetidas a um esforço de compressão axial. Na flambagem a peça pode perder sua estabilidade dimensional sem que o material já tenha atingido a sua tensão de escoamento. [14].

Outro fator importante é a influencia do acabamento superficial na vida em fadiga, pois a grande maioria dos defeitos de fadiga se iniciam na superfície do material. Um bom acabamento superficial aumenta o tempo para nucleação de uma trinca na superfície, aumentando, consequentemente, a vida em fadiga.

A determinação dos parâmetros do ensaio de fadiga foi realizada de modo à se aproximar o máximo possível das condições reais de uso e também considerando-se as limitações do equipamento usado no ensaio. Como estudos do comportamento em fadiga dos materiais polímeros é algo relativamente recente, o objetivo desses ensaios era a determinação dos melhores parâmetros para futuros ensaios de fadiga. Assim os ensaios não foram realizados segundo uma norma, e sim seguindo uma metodologia que será descrita neste trabalho.

A metodologia foi baseada em algumas condições para melhor compararmos os resultados posteriormente:

- (i) No ensaio de fadiga, as tensões no material não podiam ultrapassar a tensão do limite de escoamento, ou seja, o ensaio é realizado no regime elástico/viscoelástico.
- (ii) O corpo de prova não podia sofrer flambagem, ou seja, seu centro não podia fletir.
- (iii) O estado de tensões durante o ensaio deveria ser uniaxial

A figura 3.7 mostra esquematicamente o funcionamento da máquina de fadiga empregada nesse trabalho. Um programa controla a deformação, neste caso, mantida constante e o deslocamento da célula de carga que, por sua vez, aplica o carregamento cíclico no corpo de prova. A resposta do material é registrada no computador. Para esses ensaios utilizou-se uma Máquina Servohidráulica de Ensaio modelo 8872 – Instron, (Figura 3.8) do tipo tração-compressão, com frequência máxima de até 30 Hz.

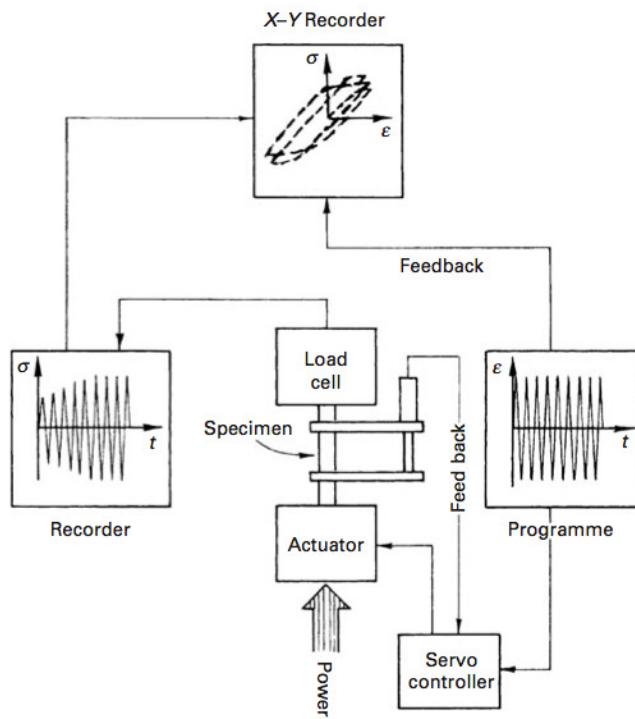


Figura 3.7: Esquema do funcionamento do Ensaio de Fadiga Tração-Compressão [8]

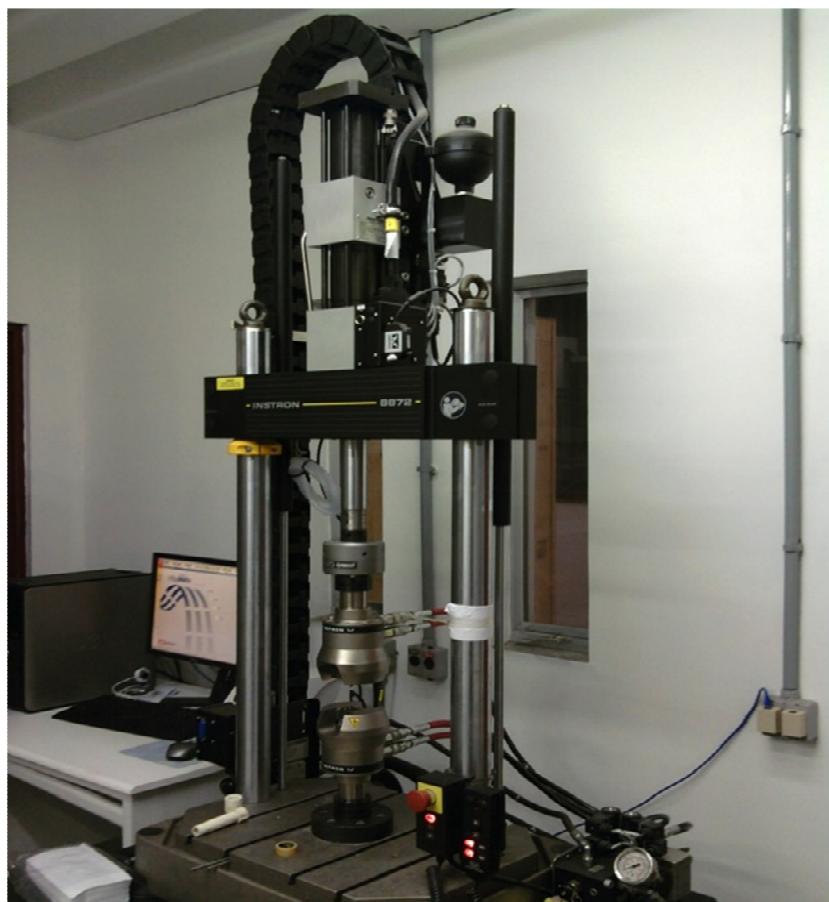


Figura 3.8: Máquina de Ensaio modelo 8872 – Instron

Os parâmetros de controle do ensaio de fadiga são: frequência, tipo de onda aplicada (senoidal, quadrada ou triangular), amplitude da tensão ou deformação e número de ciclos. O limite de fadiga é definido como o valor limite da tensão ou deformação abaixo da qual o material pode suportar um número infinito de ciclos de tensões ou deformações regulares sem romper. Geralmente, essas tensões são aplicadas pelas máquinas sob a forma de flexão rotativa, torção ou tração-compressão.

Como o objetivo é realizar os ensaios de fadiga sem que as tensões no material ultrapassem a tensão limite de escoamento, a amplitude de deformação nos ensaios de fadiga foi baixa, apenas 0,5%, porém os resultados apontaram diferenças importantes que serão discutidas nos itens 4.1 e 4.2.

Como a amplitude de deformação foi mantida constante, a maneira para aumentar a severidade dos ensaios foi variar a deformação inicial em cada corpo de prova, ou seja, antes dos ciclos de deformação constante, uma deformação inicial ou tensão inicial foi aplicada em cada corpo de prova. A tensão inicial e a amplitude de deformação estão representados esquematicamente nas figuras 3.9 e 3.10 para o PVDF Homopolímero e Copolímero, respectivamente.

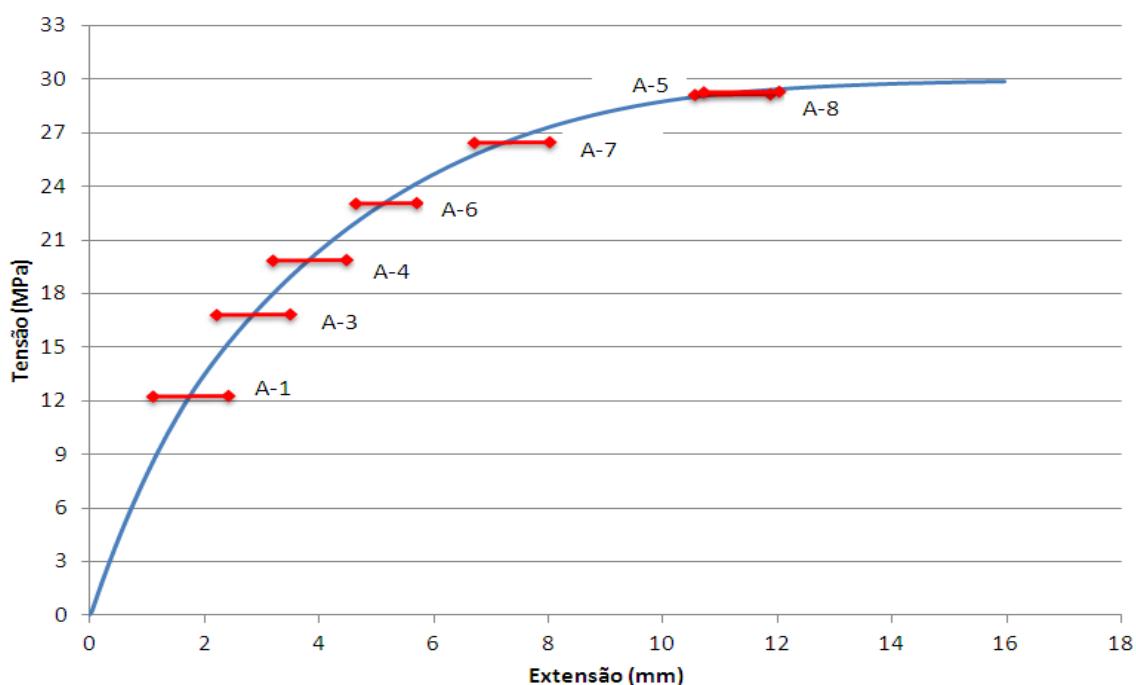


Figura 3.9: Tensão inicial e faixa de deformação aplicada ao PVDF Homopolímero

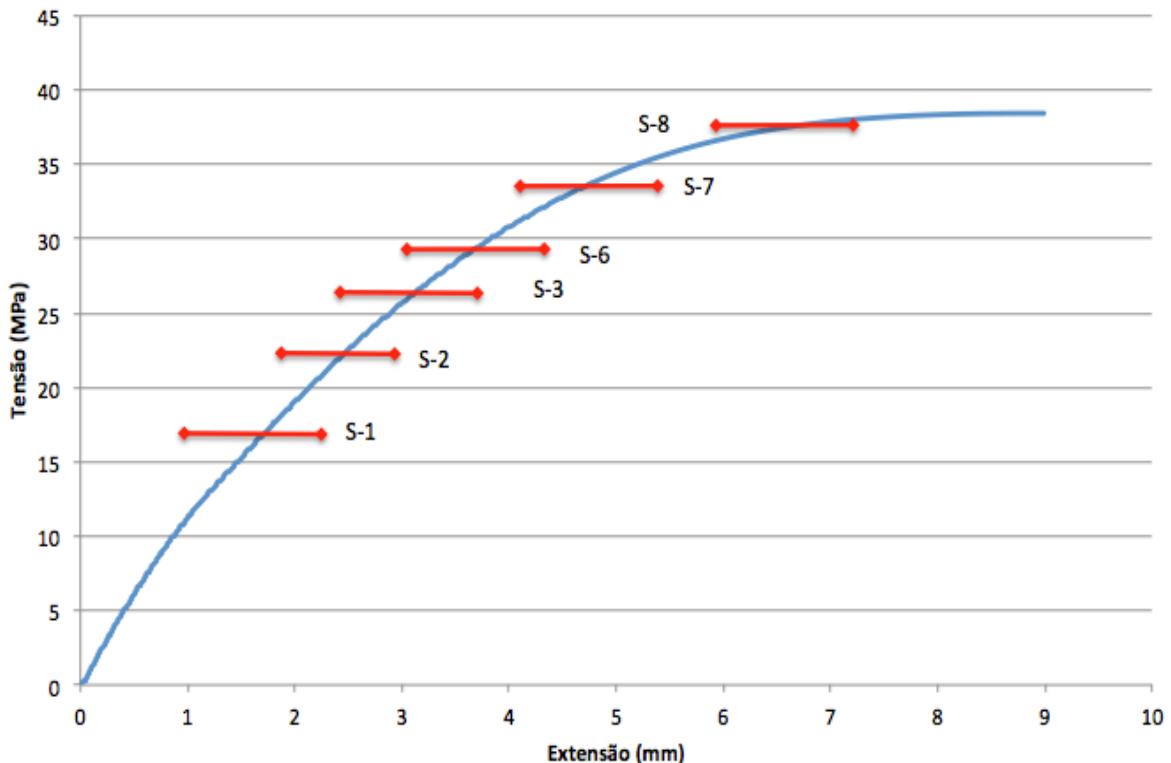


Figura 3.10: Tensão inicial e faixa de deformação aplicada ao PVDF Copolímero

Em relação a outras variáveis de controle no ensaio de fadiga, neste trabalho, as ondas geradas foram do tipo regular e senoidal com frequência de 4Hz, e por questão de tempo de ensaio foi estabelecido um número de ciclos máximo, $1,2 \times 10^6$ ciclos.

3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) é um dos métodos mais utilizados de espectroscopia de infravermelho. Na espectroscopia no infravermelho, radiação infravermelha é incidida através de uma amostra. Parte da radiação é absorvida pela amostra e parte passa através dela, sendo assim transmitida

Em termos básicos o espectro de infravermelho é formado pela absorção da radiação eletromagnética a frequências que estão correlacionadas com grupos específicos de ligações químicas de uma molécula. Algumas destas vibrações são a chave para entender as relações estrutura-espectro, principalmente as vibrações que ocorrem entre 400 a 1000 cm^{-1} , ou seja, na zona de impressão digital. [15]

O espectro resultante representa a transmissão molecular, criando uma impressão digital da amostra (Figura 3.11).

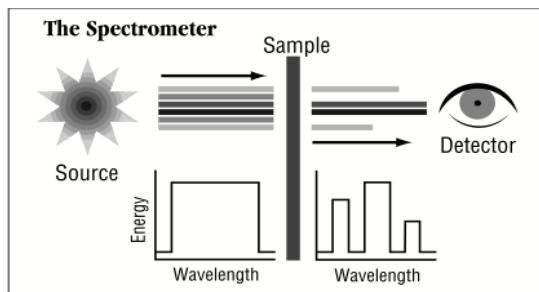


Figura 3.11: Esquema do método de espectroscopia FTIR

No caso do PVDF as fases cristalinas tem modos de vibração molecular característicos por possuírem diferentes conformações moleculares e simétricas cristalinas distintas em cada fase, que pode favorecer ou restringir modos de vibração dos grupos de átomos constituintes das cadeias poliméricas.

O FTIR foi realizado nas amostras fraturadas dos ensaios de tração após o ensaio de fadiga, sendo utilizado dois corpos de prova do PVDF Homopolímero e um do PVDF Copolímero. O equipamento foi o *FTIR Spectrum 100 Perkin Elmer* com acessório ATR. A resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} (Figura 3.12)



Figura 3.12: FTIR Spectrum 100 Perkin Elmer

As amostras utilizadas no FTIR foram os próprios corpos de prova após o ensaio de tração depois do ensaio de fadiga. Uma vez que o corpo de prova sofreu deformação

ou estiramento, é esperado uma mudança na quantidade relativa das fases α e β . Como uma impressão digital não há como duas únicas estruturas moleculares produzirem o mesmo espectro infravermelho, assim podemos analisar o espectro e determinar a quantidade relativa de fases presentes.

A preparação das amostras foi relativamente simples, os corpos de prova fraturados após o ensaio de tração foram limpos com álcool etílico para remoção de óleos e poeiras. As medidas foram realizadas em três pontos ou regiões, pois foi observado um gradiente de opacidade ao longo do eixo do corpo de prova onde a tensão fora aplicada. A figura 3.13 mostra um corpo de prova do PVDF Homopolímero e um do PVDF Copolímero.

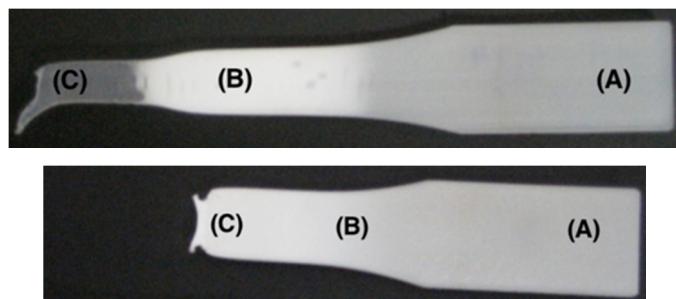


Figura 3.13: PVDF Homopolímero (Acima) com a nomenclatura das regiões de acordo com o ponto de ruptura e o gradiente de opacidade, o mesmo para o PVDF Copolímero (Abaixo)

O espectro vibracional do PVDF está bem caracterizado e várias bandas de absorção identificam as fases α e β do polímero. A fração volumétrica da fase β , $F(\beta)$ presente na amostra de PVDF será dado por [16]:

$$F(\beta) = C_\beta / (C_\beta + C_\alpha) \quad \text{Eq. 3.5}$$

em que C_α é a concentração molar de fase α e C_β é a concentração molar de fase β . Substituindo a equação 3.4 na equação 3.5, chega-se à equação 3.6:

$$F(\beta) = A_\beta / [(K_\beta / K_\alpha)A_\alpha + A_\beta] \quad \text{Eq. 3.6}$$

Os valores de K_β e K_α são $6,1 \times 10^{-4}$ e $7,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente, [16] logo a razão K_β / K_α resultou em 1,26. Substituindo na equação 3.6:

$$F(\beta) = A_\beta / [(K_\beta / K_\alpha)A_\alpha + A_\beta] = F(\beta) = A_\beta / (1,26A_\alpha + A_\beta) \quad \text{Eq. 3.9}$$

Uma maneira para a determinação da fração volumétrica das fases cristalinas do PVDF foi apresentado pela primeira vez por Osaki e Ishida em 1975 e R. Gregório Jr [17]

4. Análise e Discussão dos Resultados

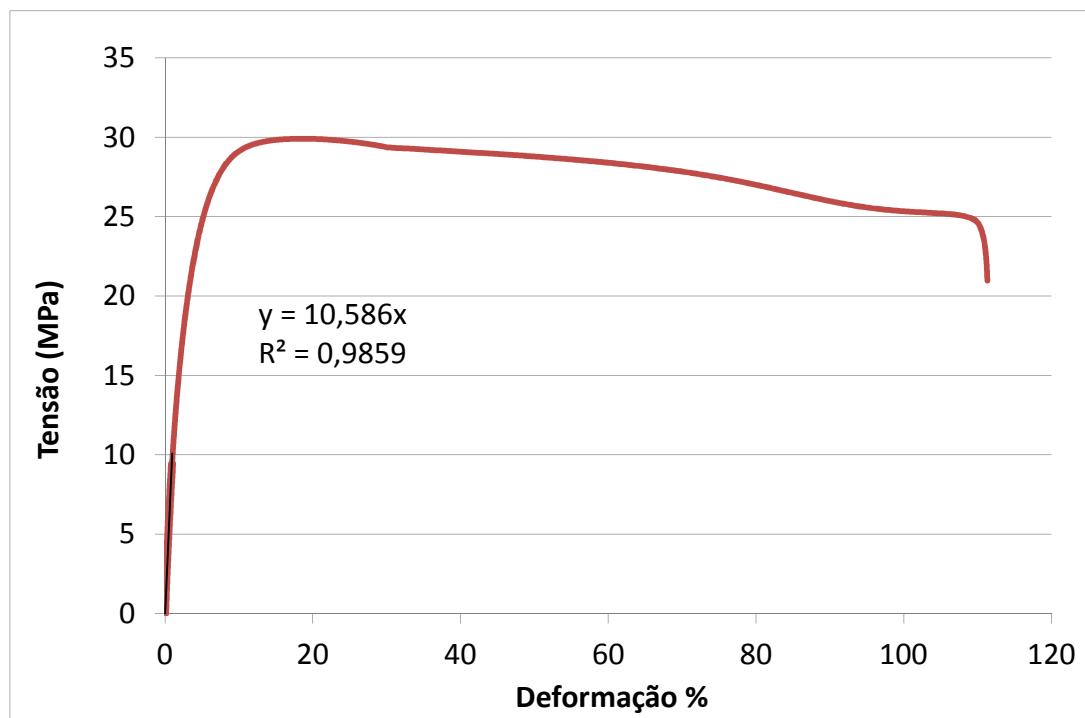
Neste capítulo serão analisados e discutidos os ensaios de tração e fadiga para o PVDF Homopolímero e o PVDF Copolímero bem como a caracterização das frações de fases α e β com recurso das técnicas descritas no capítulo 3. A metodologia geral dos ensaios encontra-se no capítulo 3.

4.1 Ensaio de Tensão – Deformação

Antes dos ensaios de fadiga foi realizado um ensaio de tração com a finalidade de avaliar a resistência dos materiais e definir parâmetros para os ensaios de fadiga. As características dimensionais dos corpos de prova estão descritas na tabela 4.1. A partir das medidas de cargas e os respectivos alongamentos, constrói-se a curva tensão-deformação, mostrada nas figuras 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1: Dimensões dos corpos de prova do ensaio de tensão-deformação incial

Corpo de Prova	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)
A-0	12,88	3,03	50,00
S-0	12,93	3,01	50,00



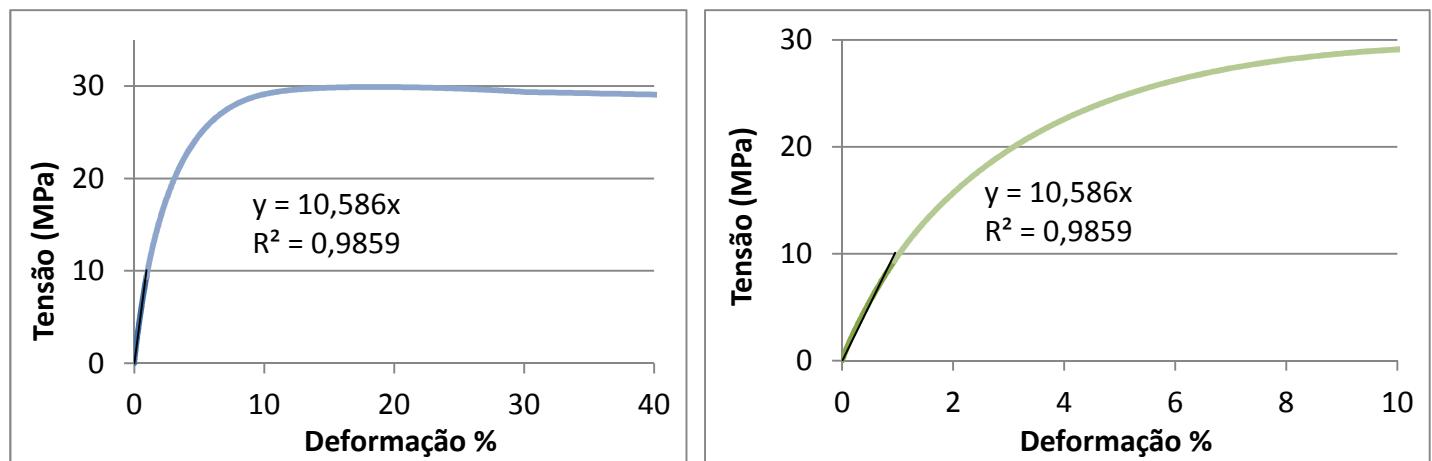


Figura 4.1 : Ensaio de Tração – CP A-0; (a) até fratura, (b) até 40% de deformação e (c) até 10% de deformação

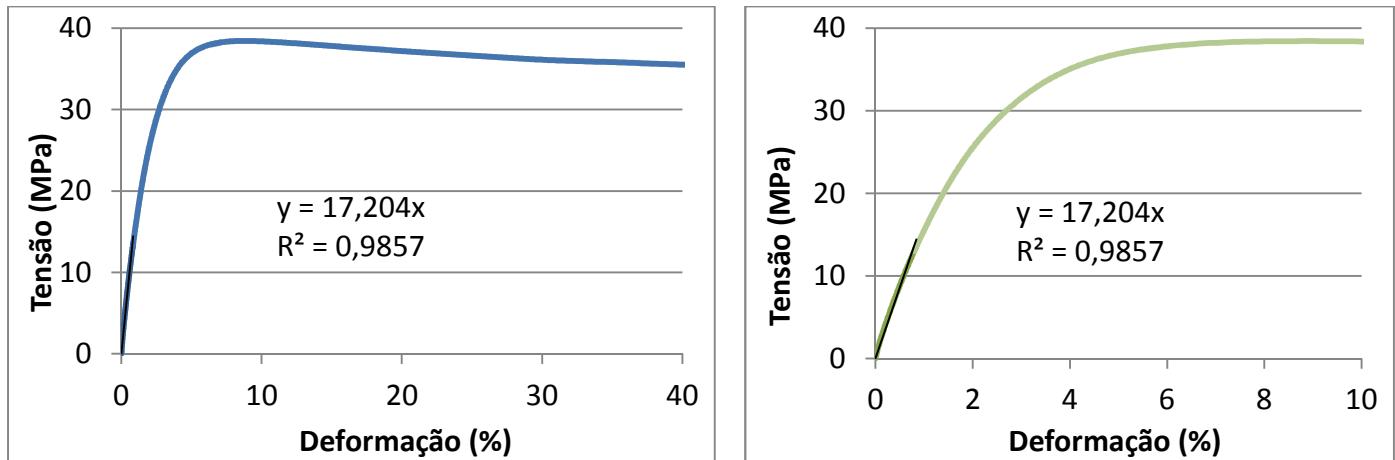
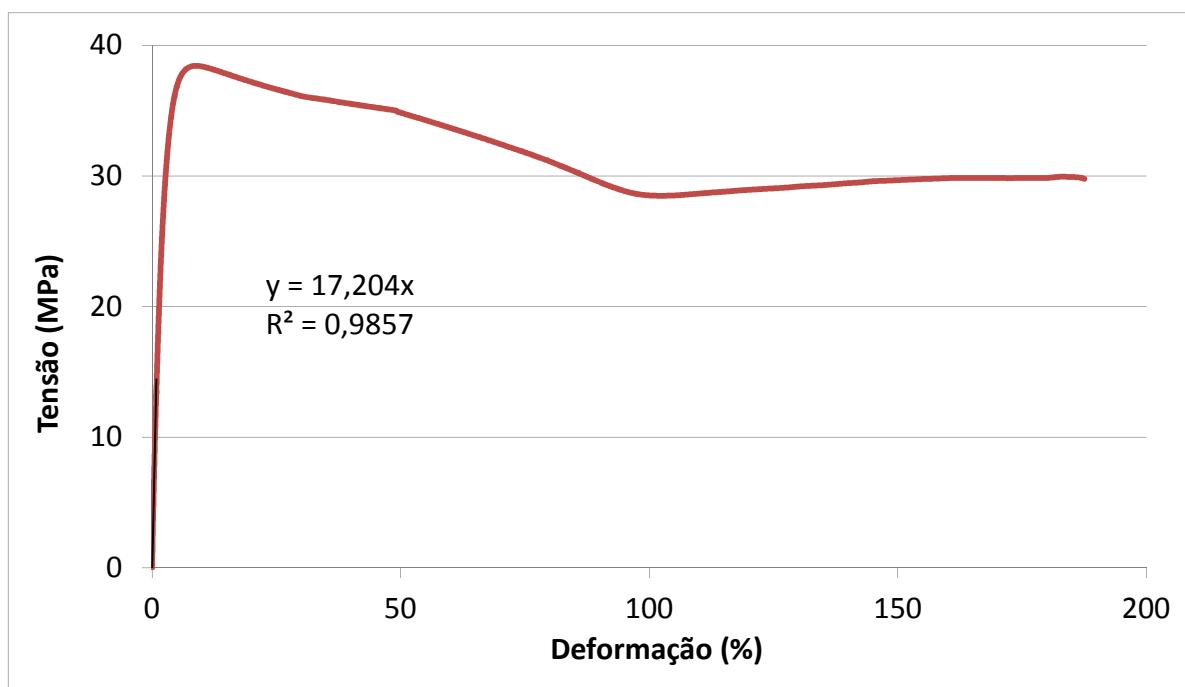


Figura 4.2 : Ensaio de Tração para o CP S-0; (a) até fratura, (b) até 40% de deformação e (c) até 10% de deformação

Pelo resultado observa-se que o PVDF homopolímero apresentou um menor Módulo de Elasticidade e limite de escoamento que o copolímero. O plastificante aumenta a mobilidade das macromoléculas melhorando a sua processabilidade resultando em um produto mais flexível. No copolímero, as forças intermoleculares são maiores devido a presença da maior quantidade de flúor em um dos monômeros na sua estrutura, como consequência temos um material mais rígido, com maior Módulo de Elasticidade e limite de resistência.

O Módulo de Elasticidade foi calculado pela equação $\sigma = E\epsilon$, logo usando o Microsoft Excel traçou-se uma reta na região elástica para uma deformação de 1%, os resultados estão na tabela 4.2. Foi utilizado um cp preliminar de cada tipo de PVDF, e o resultado está na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Propriedades mecânicas dos corpos de prova iniciais

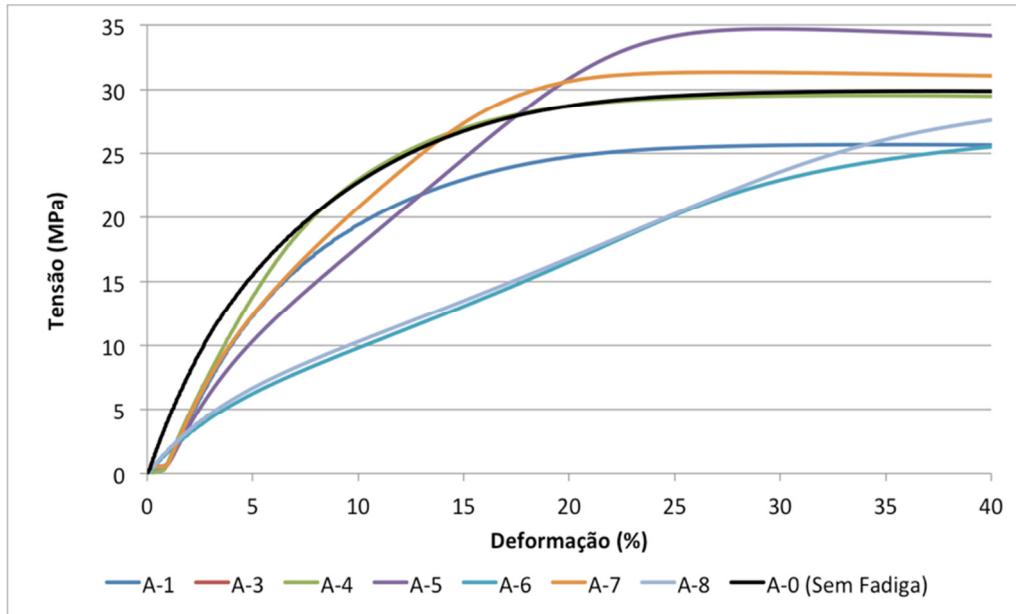
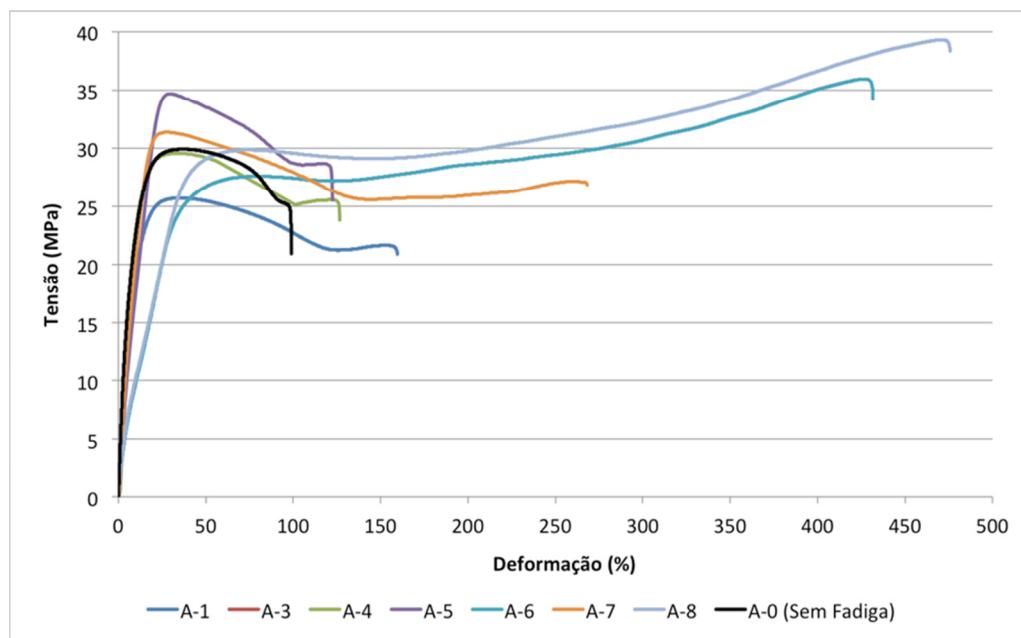
Corpo de Prova	Limite de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação Máxima (%)
A-0	30	1059	111
S-0	38	1720	188

Devido ao comportamento viscoelástico do polímero, a região dita elástica não é exatamente linear, assim fazemos uma aproximação no cálculo do Módulo de Elasticidade a 1% de deformação.

Como não houve fratura dos corpos de prova nos ensaios de fadiga, a realização do ensaio de tração é uma boa ferramenta para avaliarmos se houve mudanças nas propriedades físicas do material, como capacidade de deformação, limite de escoamento e o Módulo de Elasticidade.

Os ensaios de tração foram realizados após cerca de duas horas a partir do término do ensaio de fadiga. Esse procedimento foi adotado para evitar que o calor gerado internamente no corpo de prova durante o ensaio de fadiga influenciasse os resultados do ensaio de tração. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições do ensaio de tração anterior (definição dos parâmetros do ensaio de fadiga) e o mesmo equipamento foi usado.

No PVDF Homopolímero os ensaios de tração após o ensaio de fadiga mostraram uma variação no valor do Módulo de Elasticidade e na deformação até ruptura, sendo esta última propriedade intrínseca ao material não podendo ser relacionada ao ensaio de fadiga. O limite de escoamento permaneceu em um intervalo estreito, logo o ensaio de fadiga não afetou essa propriedade significativamente. Na figura 4.3 são comparados os resultados dos corpos de prova ensaiados após o ensaio de fadiga com o corpo de prova inicial, os gráficos estão em diferentes escalas para melhor visualização dos resultados.



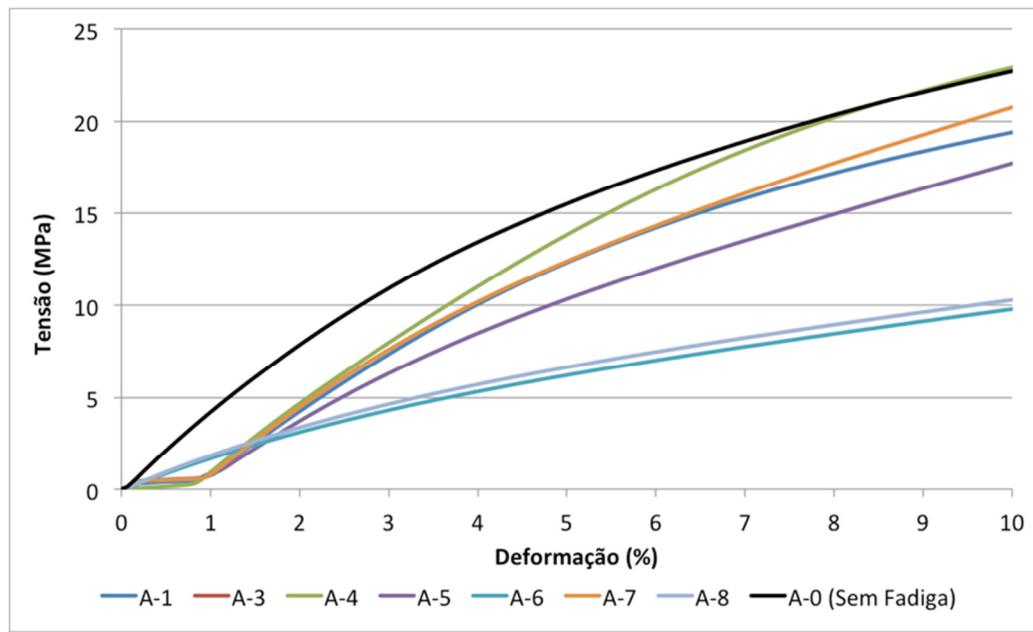


Figura 4.3: Ensaio de Tração após o ensaio de Fadiga do PVDF Homopolímero (a) até fratura, (b) até 40% de deformação e (c) até 10% de deformação

A tabela abaixo faz uma comparação entre os ensaios de fadiga, e mostra os valores encontrados nos ensaios de tração para efeito de comparação.

Tabela 4.3: Resultado dos ensaios de tração após fadiga do PVDF Homopolímero

Corpo de Prova	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Deformação até a ruptura (%)
A-1	249	25,68	159,58
A-3	950	30,05	174,21
A-4	850	29,56	126,65
A-5	821	34,69	122,49
A-6	167	29,21	431,66
A-7	245	31,36	268,21
A-8	148	29,84	475,82

O PVDF Copolímero apresentou um resultado diferente do homopolímero, como mostra a figura 4.4. Tanto o Módulo de Elasticidade quanto o limite de escoamento não sofreram alterações significativas com o ensaio de fadiga. Abaixo temos o resultado do ensaio de tensão-deformação dos corpos de prova após o ensaio de fadiga, e o resultado da amostra S-0.

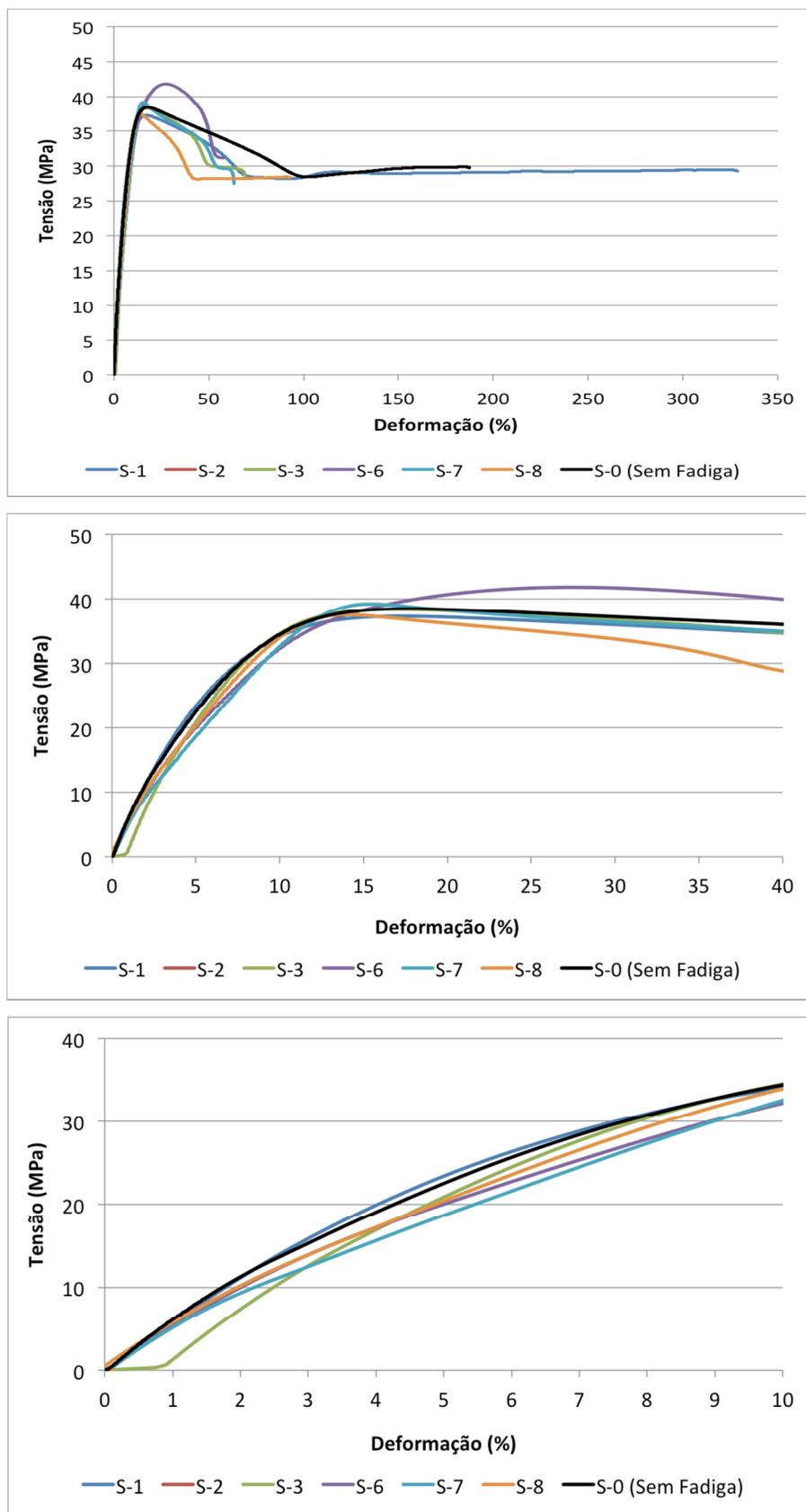


Figura 4.4: Ensaio de Tração após o ensaio de Fadiga do corpo de prova S-6; (a) até fratura, (b) até 40% de deformação e (c) até 10% de deformação

A tabela 4.4 mostra um resumo dos resultados do PVDF Copolímero com os valores encontrados nos ensaios de tração.

Tabela 4.4: Resultado dos ensaios de tração após fadiga do PVDF Copolímero

Corpo de Prova	Módulo de Elasticidade (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Deformação até a ruptura (%)
S-1	558	37,25	145,56
S-2	441	30,28	50,00
S-3	1274	38,33	69,13
S-6	1606	41,80	57,66
S-7	1383	39,19	63,32
S-8	600	37,51	93,07

4.2 Ensaios de Fadiga

Os parâmetros determinados pelo ensaio de tração são as tensões a serem utilizadas para cada material e amplitude do deslocamento, sendo os outros valores idênticos para ambos os materiais. As tabelas 4.5 e 4.6 mostram os parâmetros do ensaio de fadiga nas amostras de PVDF Homopolímero e Copolímero respectivamente.

Tabela 4.5: Parâmetros dos ensaios de fadiga do PVDF Homopolímero

Corpo de Prova	Carregamento / Tensão / Deformação Inicial			L _{max} (mm)	L _{min} (mm)	ΔL (mm)
A-1	463,0 N	12,3 MPa	3,53 %	10,03	8,70	1,33
A-3	669,0 N	17,3 MPa	4,97 %	1,56	0,22	1,34
A-4	796,0 N	20,4 MPa	5,86 %	45,88	44,55	1,33
A-5	1172,0 N	30,0 MPa	8,62 %	41,71	40,37	1,34
A-6	831,0 N	23,1 MPa	6,64 %	21,75	20,41	1,34
A-7	986,0 N	26,8 MPa	7,70 %	1,96	0,63	1,33
A-8	1092,0 N	30,0 MPa	8,62 %	10,32	8,99	1,33

O carregamento inicial foi calculado com base nos resultados dos ensaios de tensão-deformação e a área transversal de cada corpo de prova. Durante os ciclos a deformação foi mantida constante, ou seja, o deslocamento da máquina permaneceu

constante. Os valores descritos nas tabelas são relativos, ou seja, referem-se à posição do corpo de prova e não a deformação imposta ao corpo de prova.

Tabela 4.6: Parâmetros dos ensaios de fadiga dos corpos de prova de PVDF Copolímero

Corpo de Prova	Carregamento / Tensão / Deformação Inicial			L_{\max} (mm)	L_{\min} (mm)	ΔL (mm)
S-1	686,0 N	17,8 MPa	3,63 %	11,69	10,34	1,35
S-2	851,0 N	22,1 MPa	4,50 %	7,94	6,58	1,36
S-3	1000,0 N	26,1 MPa	5,31 %	11,27	9,92	1,35
S-6	1138,0 N	29,7 MPa	6,05 %	7,05	5,70	1,35
S-7	1322,0 N	34,5 MPa	7,03 %	11,55	10,20	1,35
S-8	1472,0 N	39,4 MPa	8,02 %	10,31	8,97	1,34

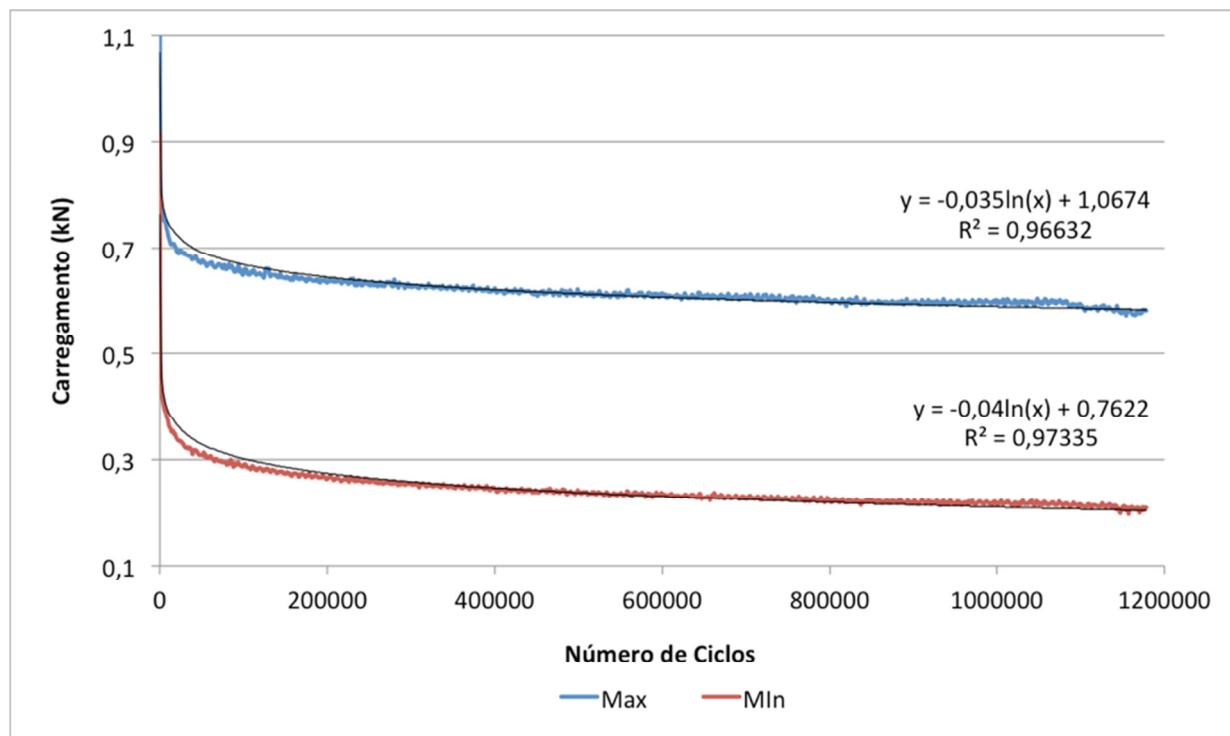


Figura 4.5: Resposta ao carregamento de fadiga do corpo de prova A-5

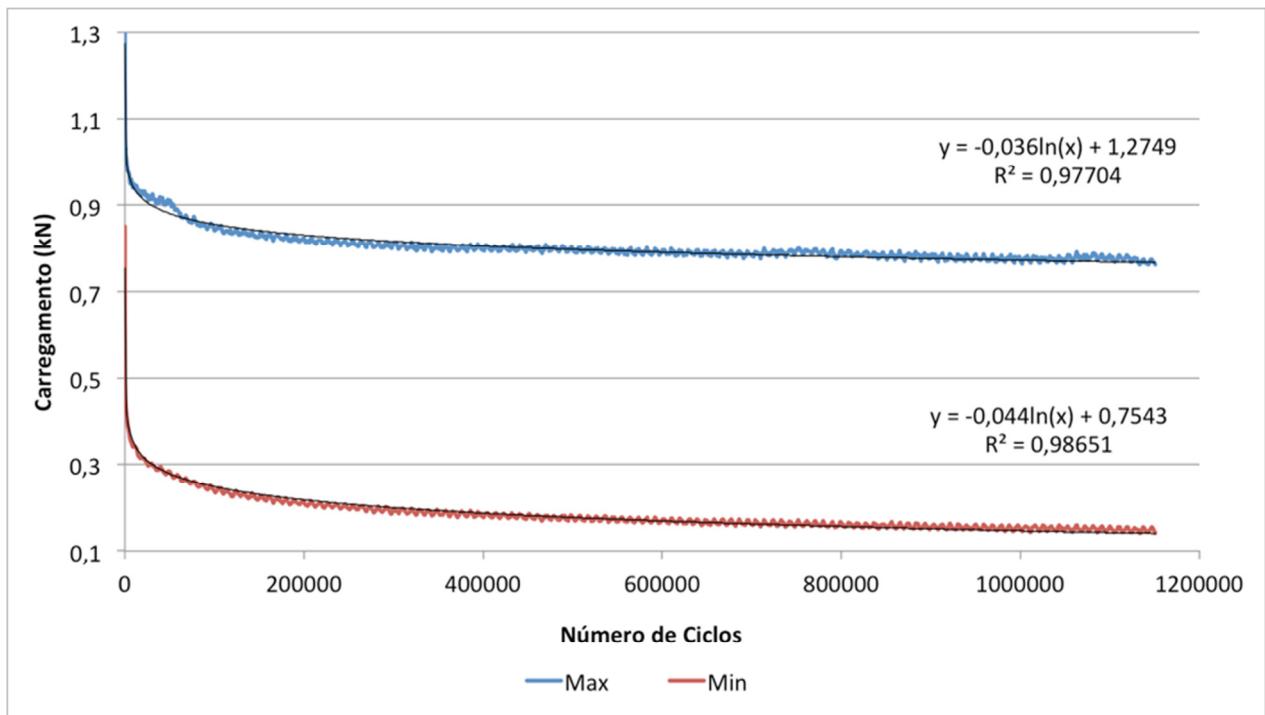


Figura 4.6: Resposta ao carregamento de fadiga do corpo de prova S-6

As figura 4.5 e 4.6 mostram os resultado do corpo de prova A-5 e S-6 respectivamente, sendo o primeiro PVDF Homopolímero e o segundo Copolímero. Os gráficos foram feitos no software Microsoft Excel usando os valores obtidos nos ensaios de fadiga. A curva em azul refere-se aos valores de carga máxima e a curva em vermelho a carga mínima. As equações no gráfico são para mostrar que o comportamento em fadiga pode ser aproximado para uma equação logarítmica decrescente.

Como foi dito anteriormente um ensaio de fadiga com deformação controlada tem como resposta uma curva de tensão, que pode ser crescente ou decrescente de forma logarítmica. Nas curvas notamos que a queda de tensão mais expressiva acontece no primeiro ciclo de fadiga, ou seja, é uma queda estática. Após a queda do primeiro ciclo, a tensão vai diminuindo ao longo do tempo, essa redução será chamada de queda dinâmica.

Com o objetivo de melhor avaliar a queda estática e a queda dinâmica foram elaborados gráficos comparando os ensaios de fadiga para os dois tipo de PVDF. As figuras 4.7 e 4.8 mostram esses valores.

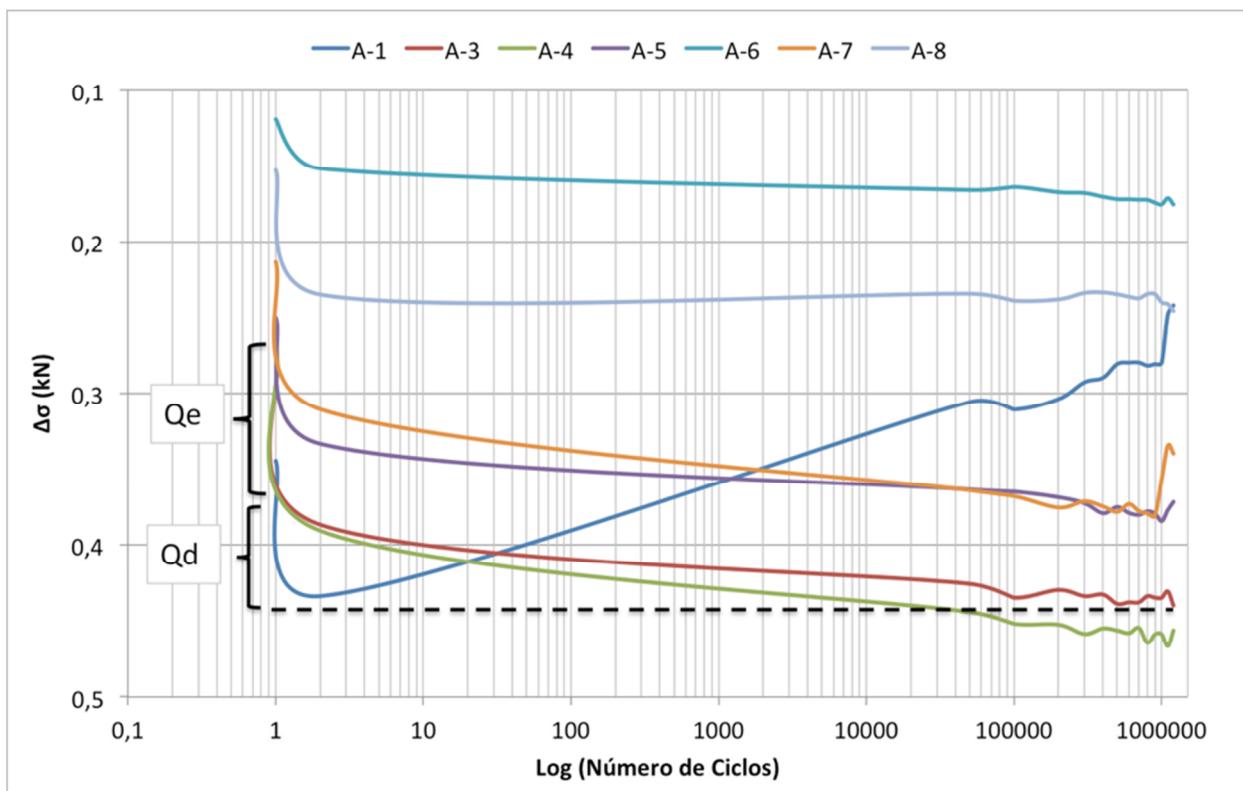


Figura 4.7: Comparação entre os ensaios de fadiga do PVDF Homopolímero

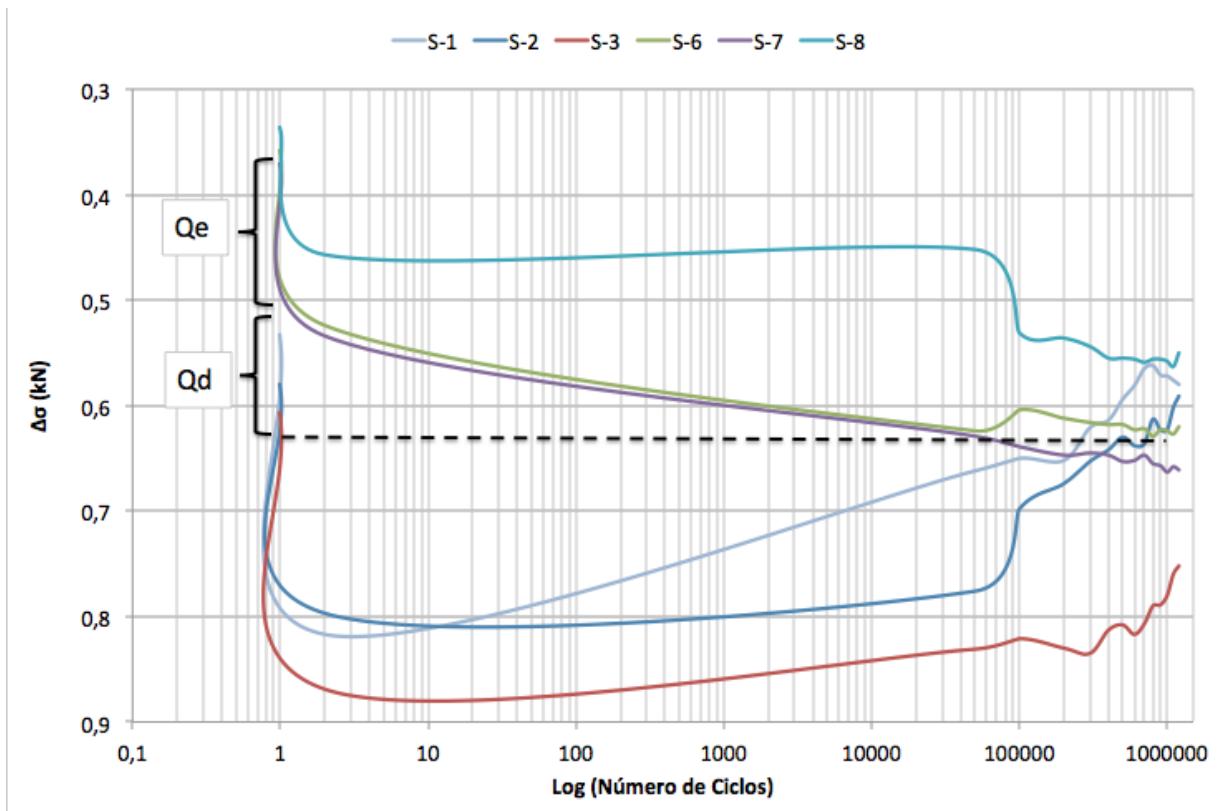


Figura 4.8: Comparação entre os ensaios de fadiga do PVDF Copolímero

Na figura 4.6 está destacada a queda estática, Q_e , e queda dinâmica, Q_d , o mesmo conceito se aplica na figura 4.7. Podemos observar que para ambos os materiais a queda estática é a mais significativa, indicando uma possível relaxação da tensão ainda no primeiro ciclo. Esse fato possivelmente está relacionado com a metodologia do ensaio, com a pré-deformação, e depois a aplicação do carregamento cíclico.

O polímero apresenta um comportamento viscoelástico. Logo quando é aplicada uma tensão monotônica, a resposta do material é uma combinação da parte elástica e da parte viscosa. No momento em que o primeiro ciclo é aplicado, o PVDF sofre uma relaxação e a tensão cai, após, a queda dinâmica é o mecanismo dominante sendo bem mais lento.

Outro fato relevante é que nenhum corpo de prova fraturou ou mesmo apresentou algum defeito visível após o ensaio de fadiga. Assim para avaliar-se o possível dano provocado ao material foram empregados ensaios de tração após os ensaios de fadiga. Os resultados são discutidos no item 4.1. O resultado dos outros corpos de prova são mostrados no anexo I.

4.3 FTIR

Os corpos de prova fraturados no ensaio de tensão-deformação foram submetidos a análise por FTIR. Foi realizado em dois corpos de prova, um de cada tipo de PVDF, para investigar o efeito do estiramento do PVDF nas fases presentes no polímero, figuras 4.9 e 4.10 .



Figura 4.9: PVDF Homopolímero; corpo de prova fraturado no ensaio de tração após fadiga. Note a região transparente (C) mais próxima ao ponto de ruptura, logo após a região opaca (B) e por fim o material não afetado pelos esforços mecânicos (A).

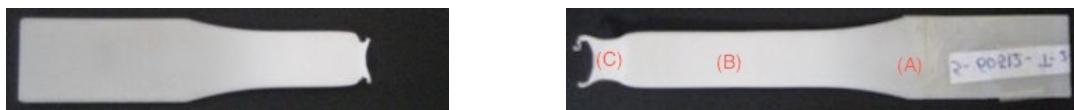


Figura 4.10: PVDF Copolímero; corpo de prova fraturado no ensaio de tração após fadiga. Note a região mais clara (C) mais próxima ao ponto de ruptura, logo após a região branca (B) e por fim o material não afetado pelos esforços mecânicos (A), região mais opaca.

Os resultados de FTIR são mostrados nas Figura 4.9 e 4.10. A fase α é a predominante, apresenta picos de absorção característico em 766, 795 e 975 cm^{-1} e a fase β é dominante em torno de 840 e 1400 cm^{-1} , a fase γ é vista em torno de 1280 cm^{-1} [16].

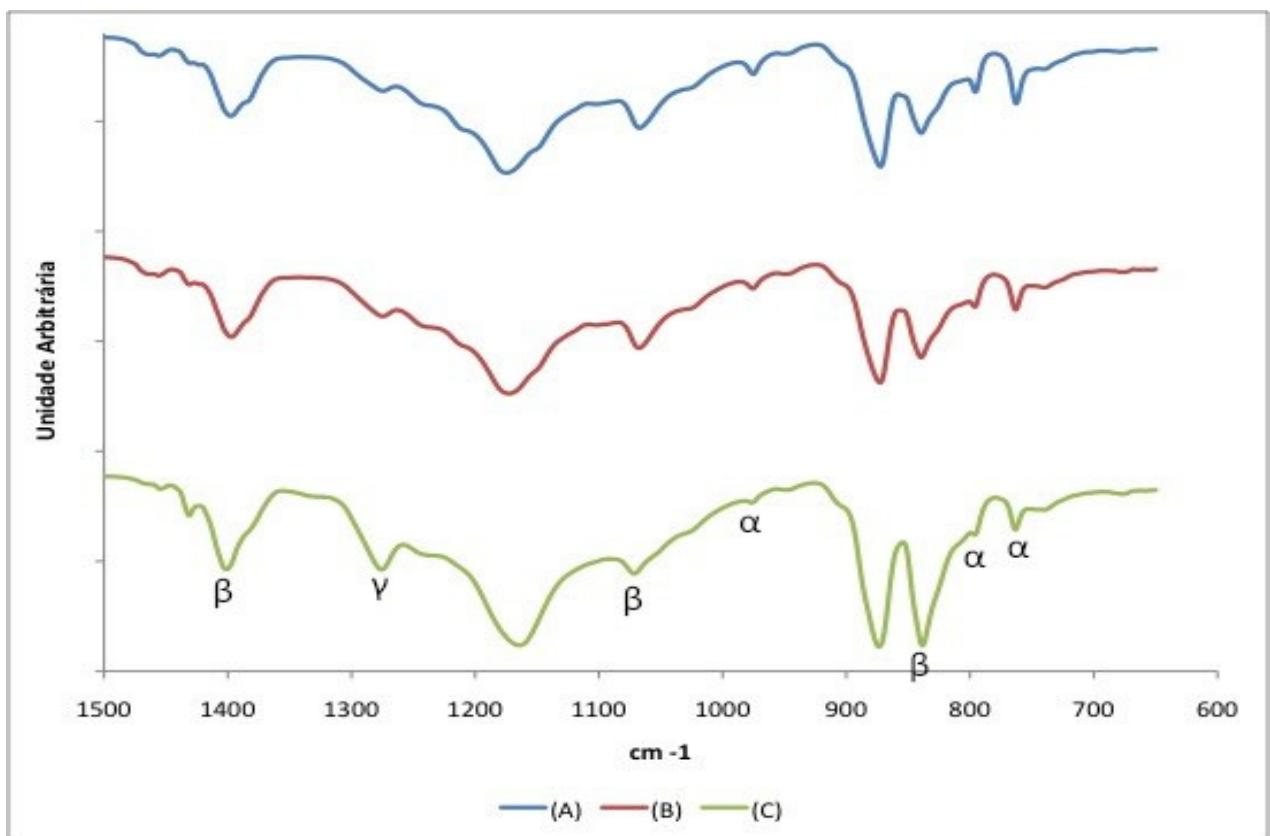


Figura 4.11: FTIR em diferentes regiões de um corpo de prova fraturado de PVDF Homopolímero.

No eixo vertical, vemos a transmitância da amostra e no eixo horizontal, o comprimento de onda inverso. Com o objetivo de facilitar a comparação, no eixo vertical, os resultados foram deslocados para cima, portanto a transmitância de todas as amostras é semelhante.

Em ambos os figurase notamos o crescimento do pico da fase β em 840 cm^{-1} e também um ligeiro aumento em 1400 cm^{-1} ; a redução da fração relativa de fase α é observada com mais clareza nos picos 766 e 795 cm^{-1} .

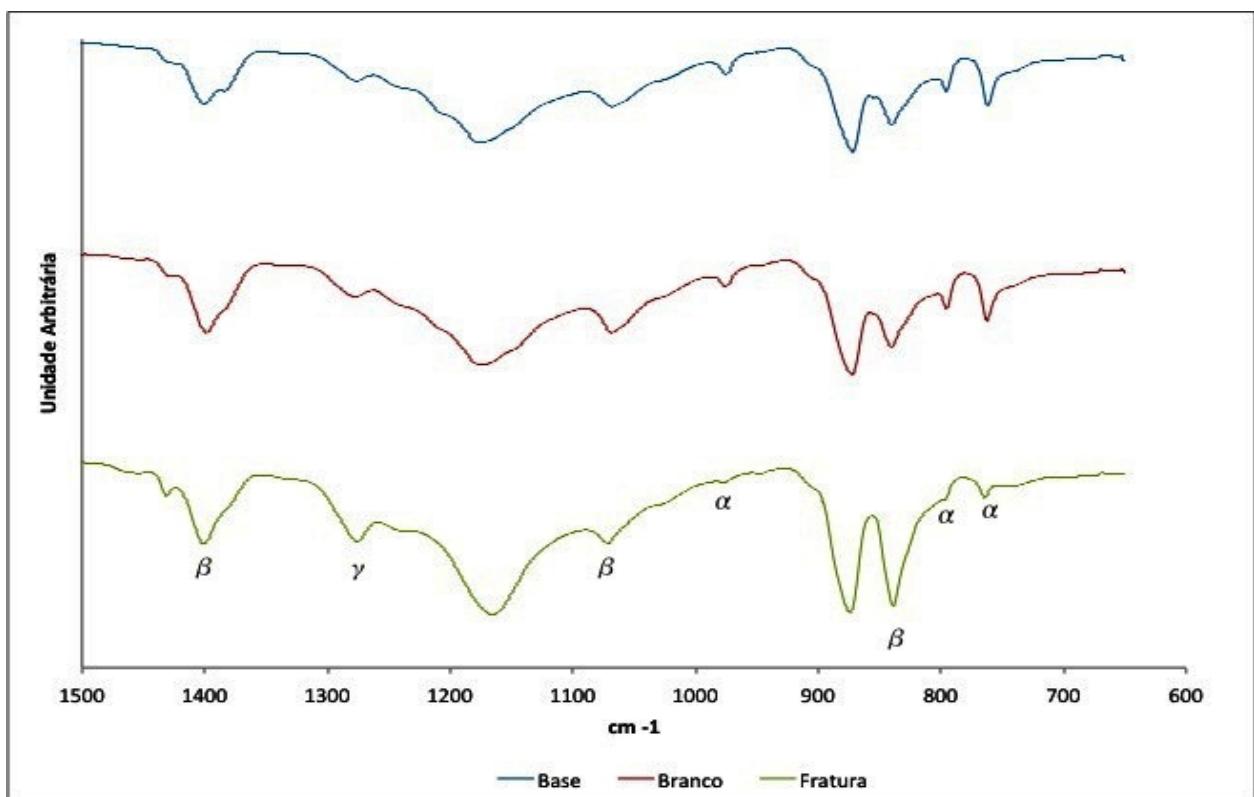


Figura 4.12: FTIR em diferentes regiões de um corpo de prova fraturado de PVDF Copolímero.

Os resultados são mostrados na tabela 4.7. Observamos que há um aumento na fração de fase β da região da base (A) para a região transparente (C) no caso do PVDF Homopolímero e um aumento da fração da fase β da região da base (A) para a região de fratura (C) no caso do PVDF Copolímero.

Tabela 4.7: Frações relativas da fase β nas diferentes regiões dos corpos de prova

PVDF Homopolímero			
	Região (A)	Região (B)	Região (C)
$F(\beta)$	0,52	0,59	0,70
PVDF Copolímero			
	Região (A)	Região (B)	Região (C)
$F(\beta)$	0,51	0,53	0,72

As fases do PVDF podem se alterar devido a aplicação de campo elétrico, aumento ou decréscimo de temperatura, e também devido a aplicação de esforços mecânicos que provoquem o estiramento do material. Este ultimo mecanismo é o responsável por esse gradiente de fase β no presente trabalho. [18]

5. Conclusão

Ambos os materiais poliméricos apresentaram uma ótima resistência a fadiga de baixa frequência quando as tensões não ultrapassam o limite de resistência elástica do material. As curvas de fadiga são decrescentes, ou seja, a tensão vai diminuindo com o número de ciclos. Assim concluímos que para uma deformação constante, a tensão necessária cai com o tempo de ensaio. Os ensaios de tração após os ensaios de fadiga comprovaram que o material sofreu um amolecimento.

Houve uma redução no valor do Módulo de Elasticidade do PVDF homopolímero e o limite de resistência permaneceu em uma faixa estreita, logo não houve influência significativa do ensaio de fadiga em seu valor. Já no copolímero, o Módulo de Elasticidade e o limite de resistência permaneceram praticamente inalterados antes e após o ensaio de fadiga, porém este material mostrou-se sensível ao carregamento cíclico, ou seja, nos ensaios de fadiga para pequena deformação aplicada, a resposta foi uma diferença significativa entre as tensões máxima e mínima, fato esse que não ocorreu com a mesma intensidade no homopolímero.

A análise por FTIR revelou um aumento da fase β em ambos os materiais, esse aumento foi devido ao estiramento no ensaio de tração. Como a aplicação que desejamos para esses materiais poliméricos é estrutural, essa mudança de fase é indesejável. O fato dessa mudança de fase ocorrer reforça a importância de trabalharmos no regime elástico, uma vez que no regime plástico fica difícil quantificar o dano provocado por um carregamento cíclico simultaneamente com a perda de resistência mecânica devido a mudança de fase α para β .

6. Referencias Bibliográficas

- [1] H. S. NALWA, 1995, *Ferroelectric Polymers, chemistry, physics and applications*, pp. 63-67, New York, USA, Marcel Dekker inc.
- [2] C. A. HARPER, E. M. PETRIE, 2003, *Plastics Materials and Processes, A Concise Encyclopedia*, pp. 210-214, New Yourk, USA, Wiley-Interscience Publication
- [3] M. SCHWARTZ, 2002, *Encyclopedia of Smart Materials, Vol.1 e 2*, pp. 807-826, New York, USA, Wiley-Interscience Publication
- [4] S. CASTAGNET, S. GIRAUT, S. GACOUGNOLLE, J.L. DANG, 2000, *Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies*, Vol. 41, Nº 20, pp. 7523-7530, Elsevier.
- [5] H. S. NALWA, 1995, *Ferroelectric Polymers, chemistry, physics and applications*, pp. 183-188, New York, USA, Marcel Dekker inc.
- [6] H. F. MARK, 2004, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 6, Fatigue Behavior of Polymers , pp. 197-199, 3^aed, New Yourk, USA, Wiley-Interscience Publication.
- [7] J. M. GERE, S. P. TIMOSHENKO, 1991, *Mechanics of Materials*, pp. 116-119, 3^aed., California, USA, Chapman & Hall published.
- [8] M. MEYERS, K. CHAWLA, 2009, *Mechanical behavior of materials*, chapter. 14, pp. 713-717, New York, USA, Cambridge University.
- [9] H. F. MARK, 2004, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 6, Fatigue Behavior of Polymers , pp. 200-204, 3^aed, New Yourk, USA, Wiley-Interscience Publication.
- [10] MATWEB, Tensile Property Testing of Plastics, Disponível em: <<http://www.matweb.com/reference/tensilestrength.aspx>> Acesso em 24 out. 2011
- [11] G. E. DIETER, 1988, *Mechanical Metallurgy*, pp. 275- 289, 3^aed, McGraw-Hill Book Company, UK

- [12] ASTM D 638-03, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, Annual Book of ASTM Standards, 2005, volume 08.01.
- [13] S.V. CANEVAROLO JR, 2001, *Ciência dos Polímeros*, pp. 149-155, São Paulo, Editora Artiliber.
- [14] J. M. GERE, S. P. TIMOSHENKO, 1991, *Mechanics of Materials*, pp. 577, 3^aed., California, USA, Chapman & Hall published.
- [15] THERMO NICOLET CORP., *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Disponível em: < <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> > Acesso em 24 out. 2011
- [16] A.SALIMI, A.A. YOUSEFI, 2002, *FTIR studies of b-phase crystal formation in stretched PVDF films*, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer Institute, Elsevier
- [17] M. CESTARI, R. GREGÓRIO JR, 1994, *Journal of Materials Science: Parte B: Polymer Physics*, vol 32, p. 859.
- [18] B. MOHAMMADI, A. A. YOUSEFI, S. M. BELLAH, 2007, *Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films*, Vol. 26, pp. 42-50, Polymer Testing, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), Science Direct.

7. Anexo I

Neste capítulo é apresentado os resultados não mostrados no Capítulo 5, as figuras dos ensaios de fadiga do PVDF Homopolímero e Copolímero, bem como as figuras dos ensaios de tração. Não serão discutidos os resultados aqui. Em todas as figuras presentes nestes capítulo, a curva Carregamento versus Número de Ciclos representa o ensaio de Fadiga, sendo a curva de cor azul, o carregamento máximo e a curva vermelha, o mínimo; a curva Tensão versus Deformação representa o ensaio de Tração-Deformação realizado após o ensaio de fadiga no corpo de prova.

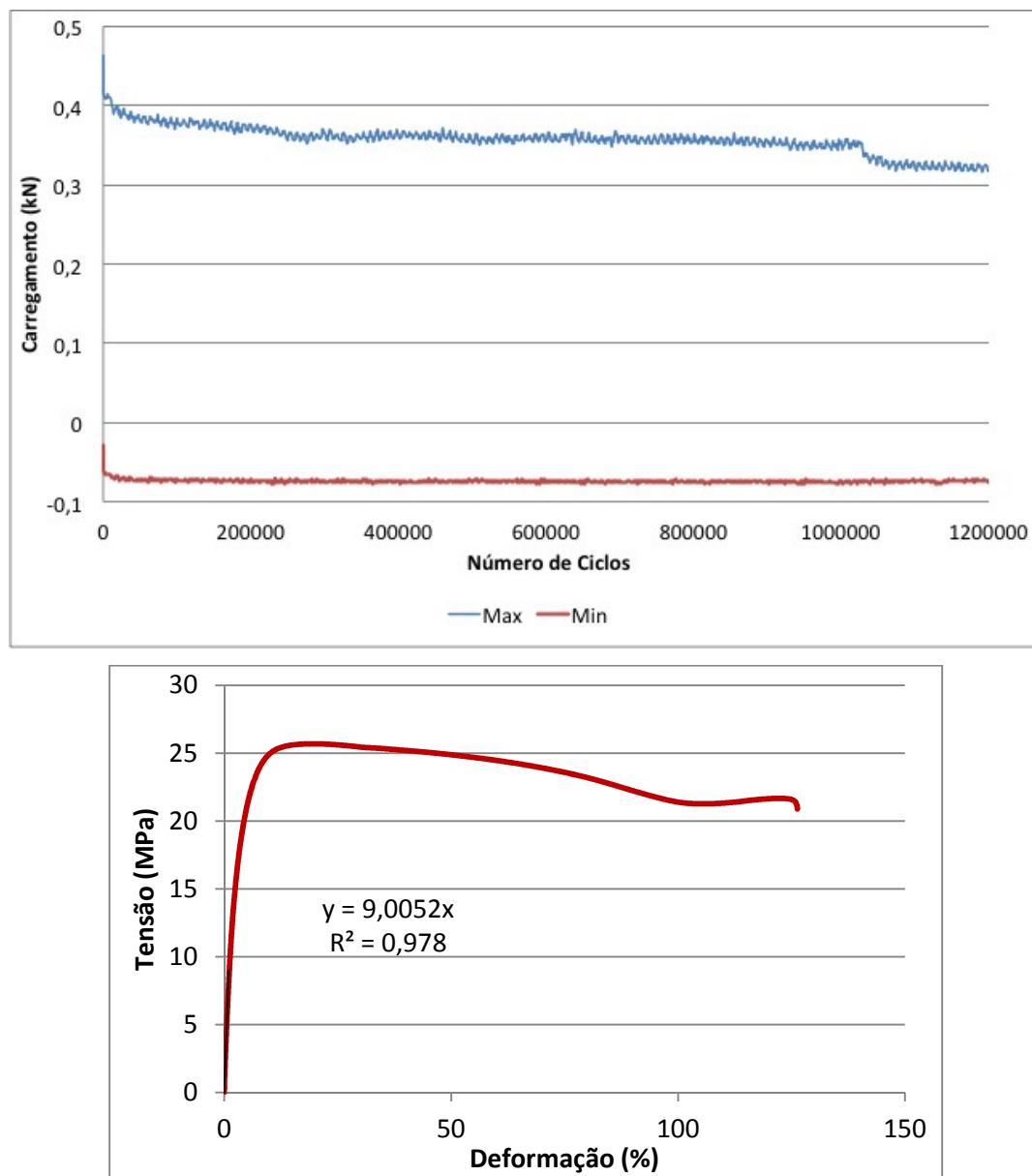


Figura 7.1: Corpo de prova A-1.

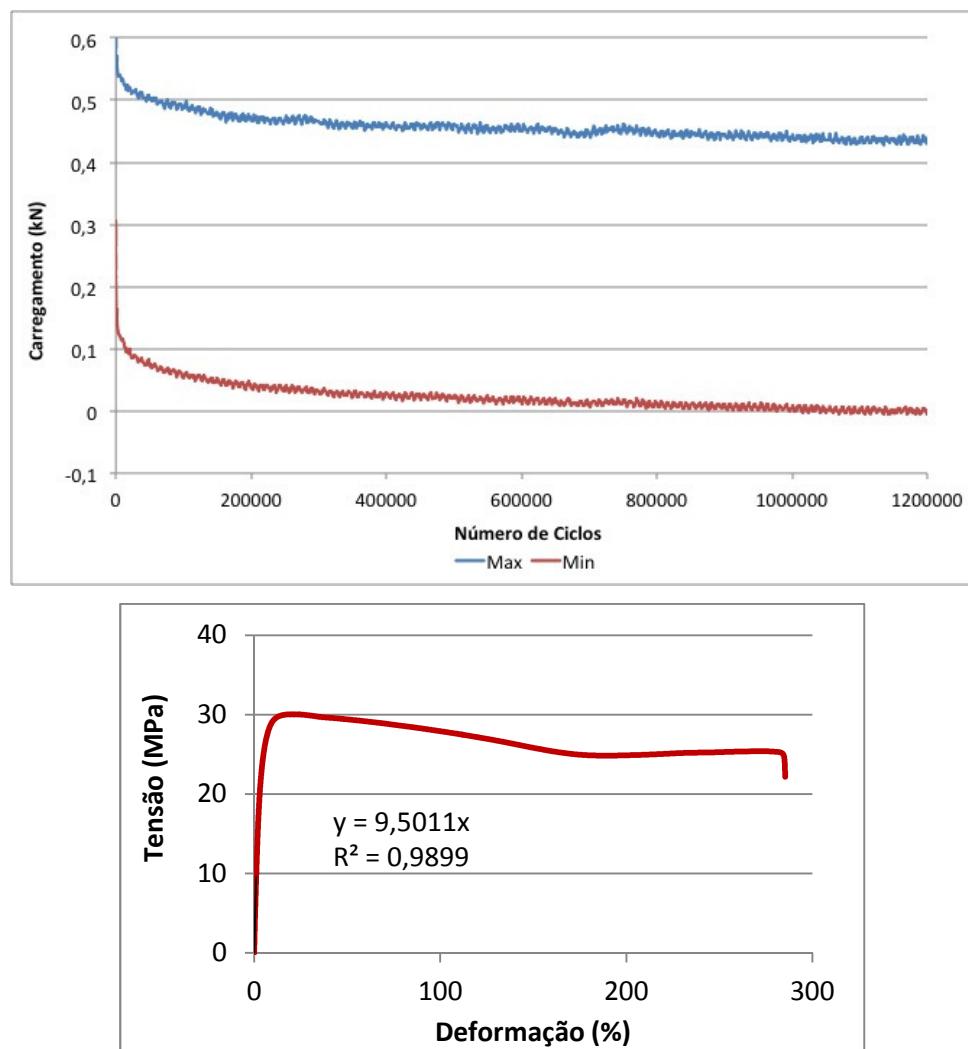
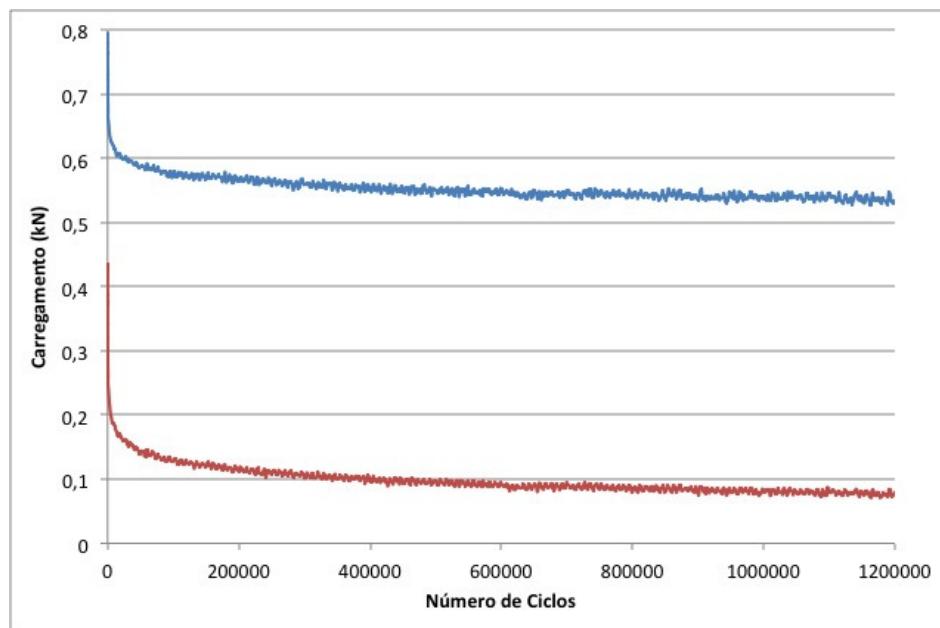


Figura 7.2: Corpo de prova A-3.



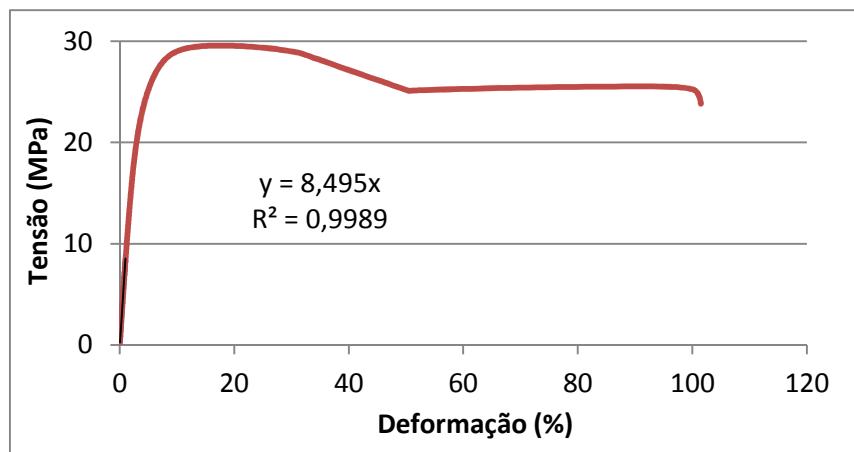


Figura 7.3: Corpo de prova A-4.

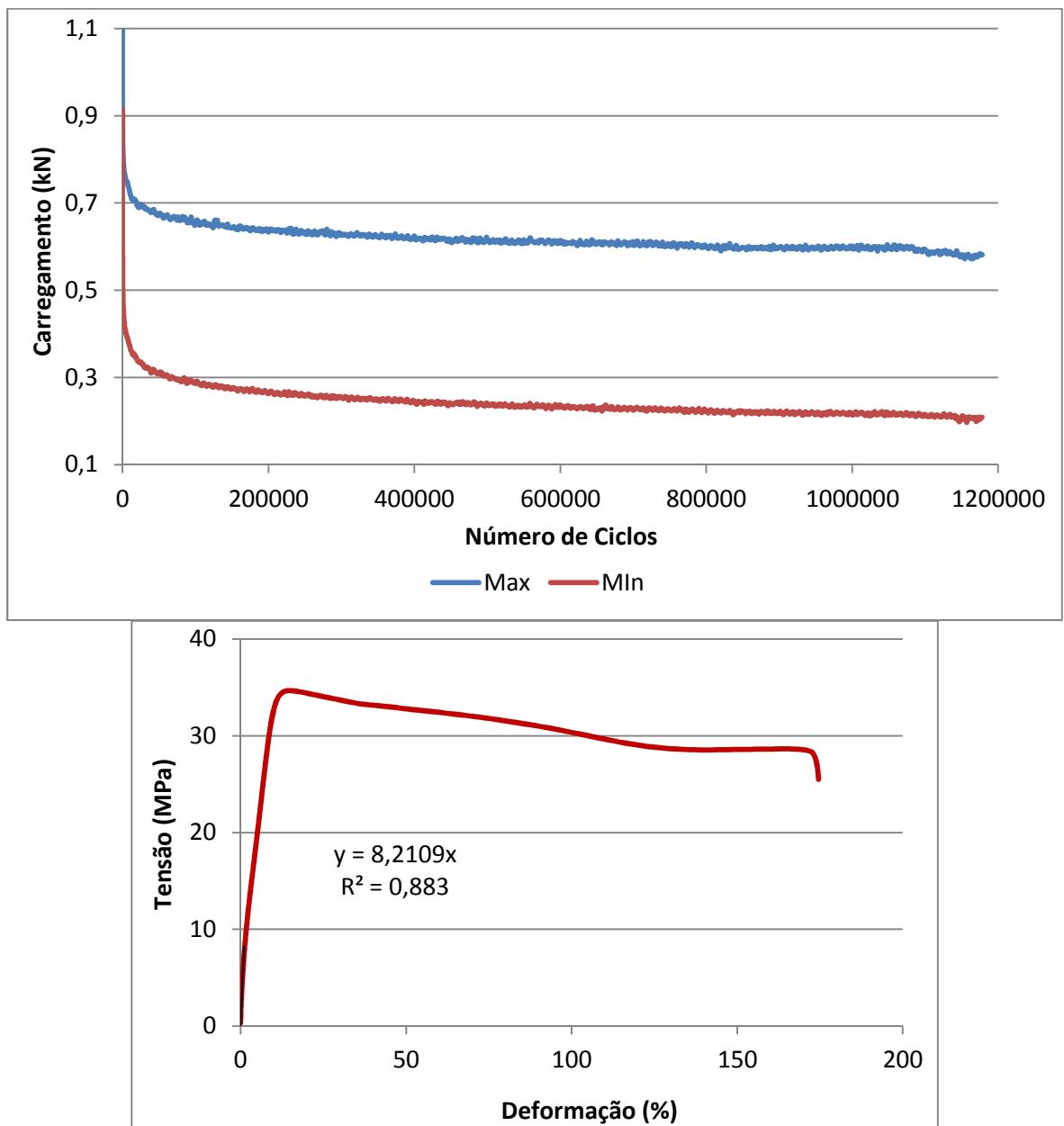


Figura 7.4: Corpo de prova A-5.

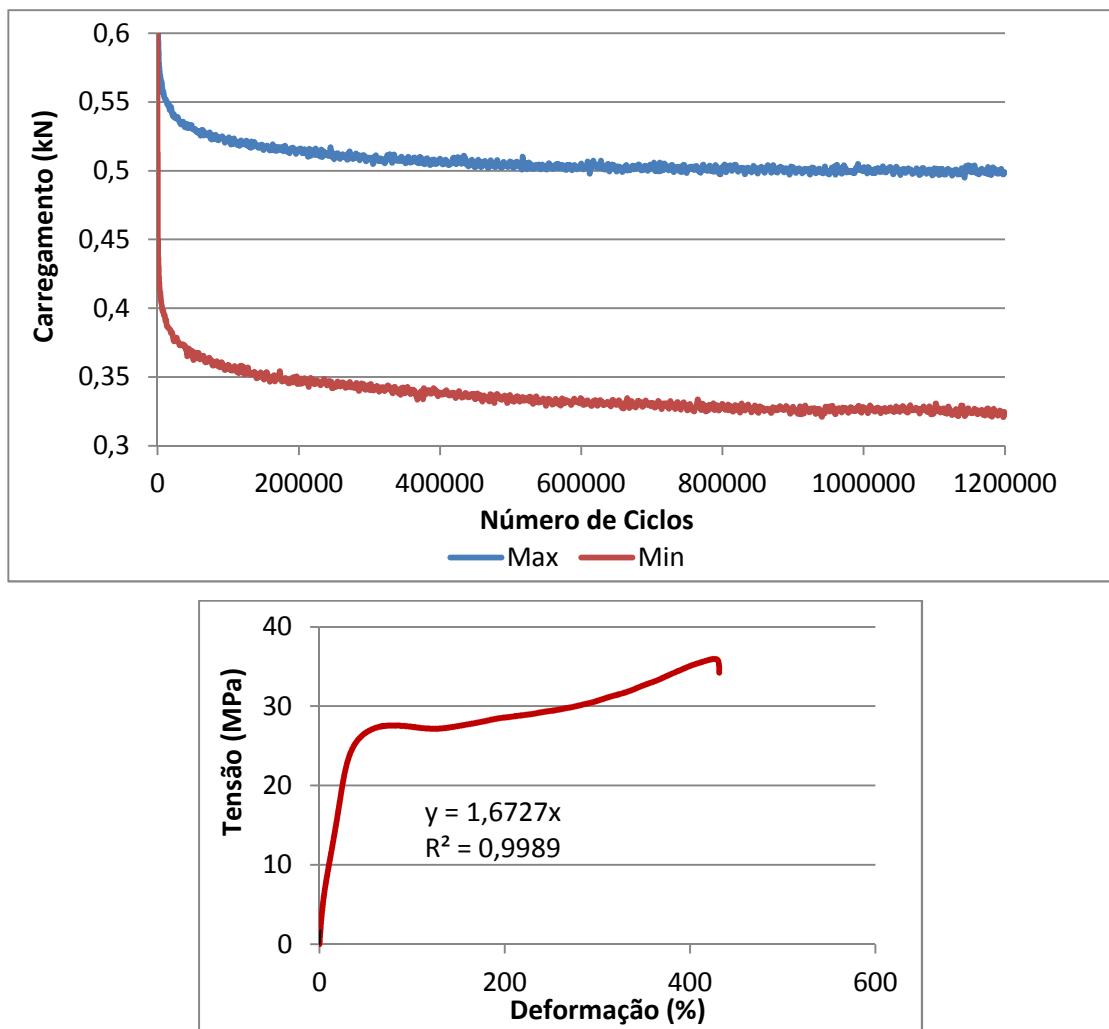
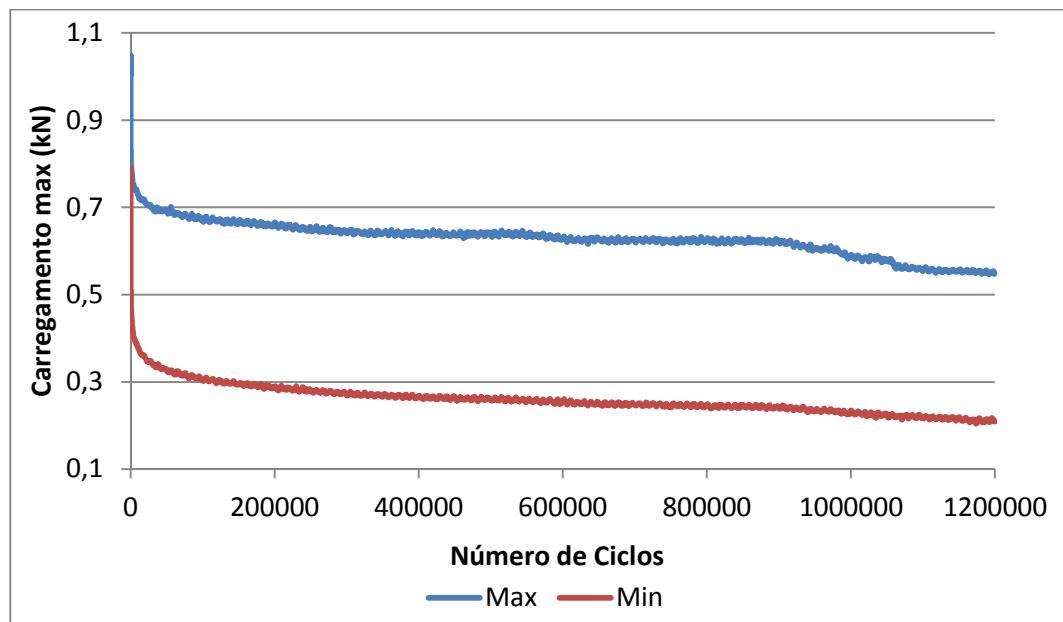


Figura 7.5: Corpo de prova A-6



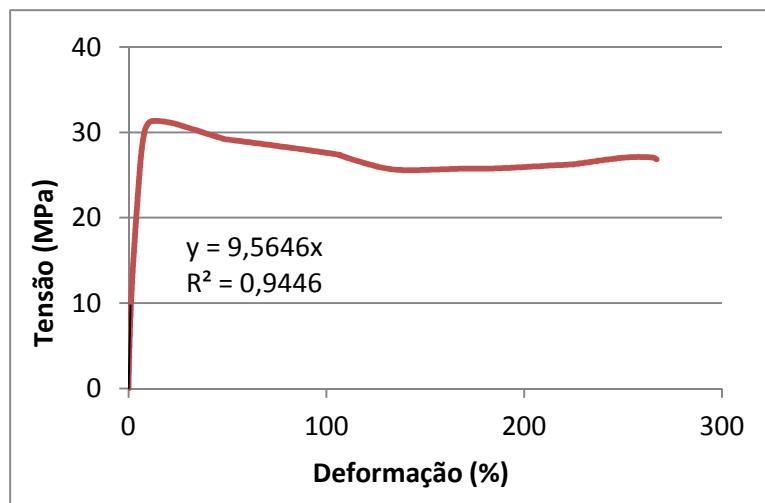


Figura 7.6: Corpo de prova A-7.

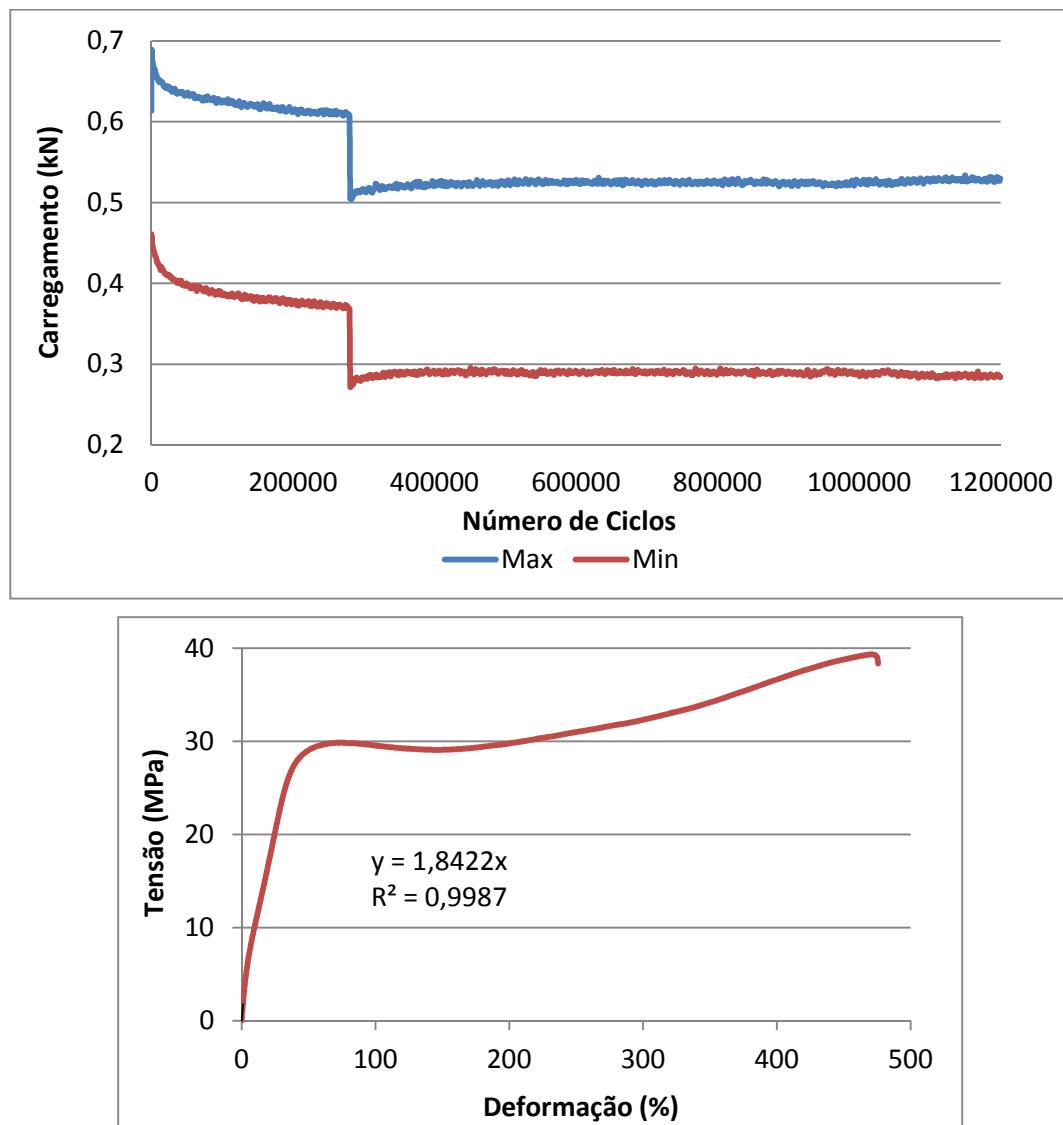


Figura 7.7: Corpo de prova A-8.

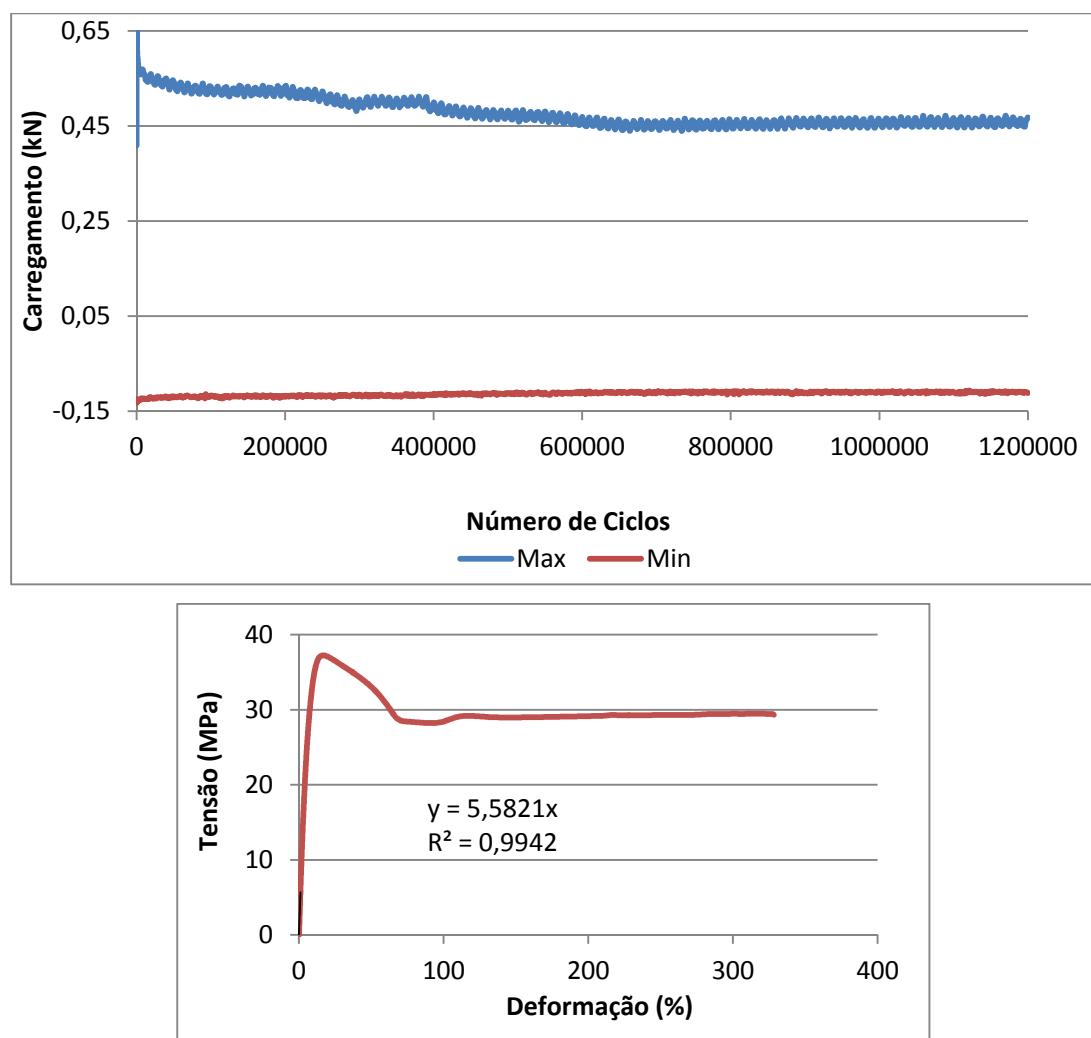
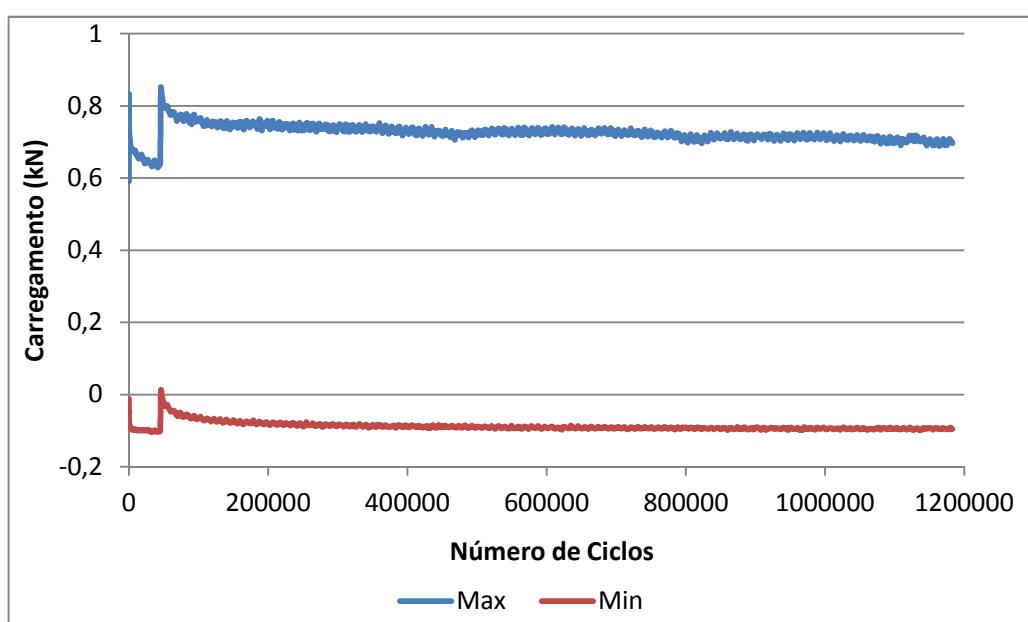


Figura 7.8: Corpo de prova S-1.



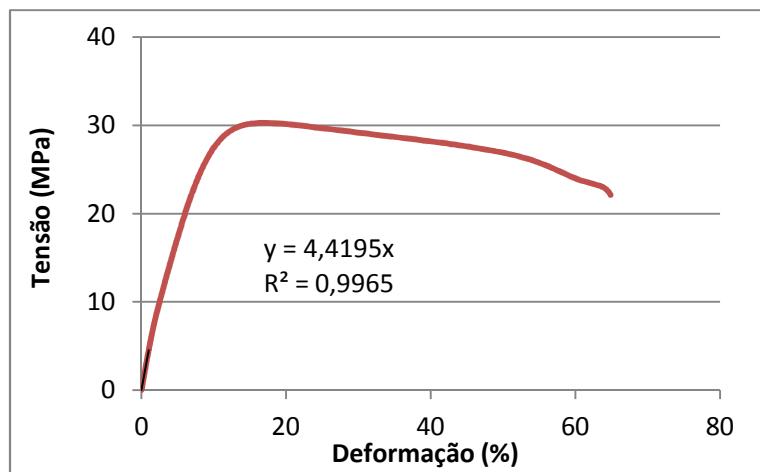


Figura 7.9: Corpo de prova S-2.

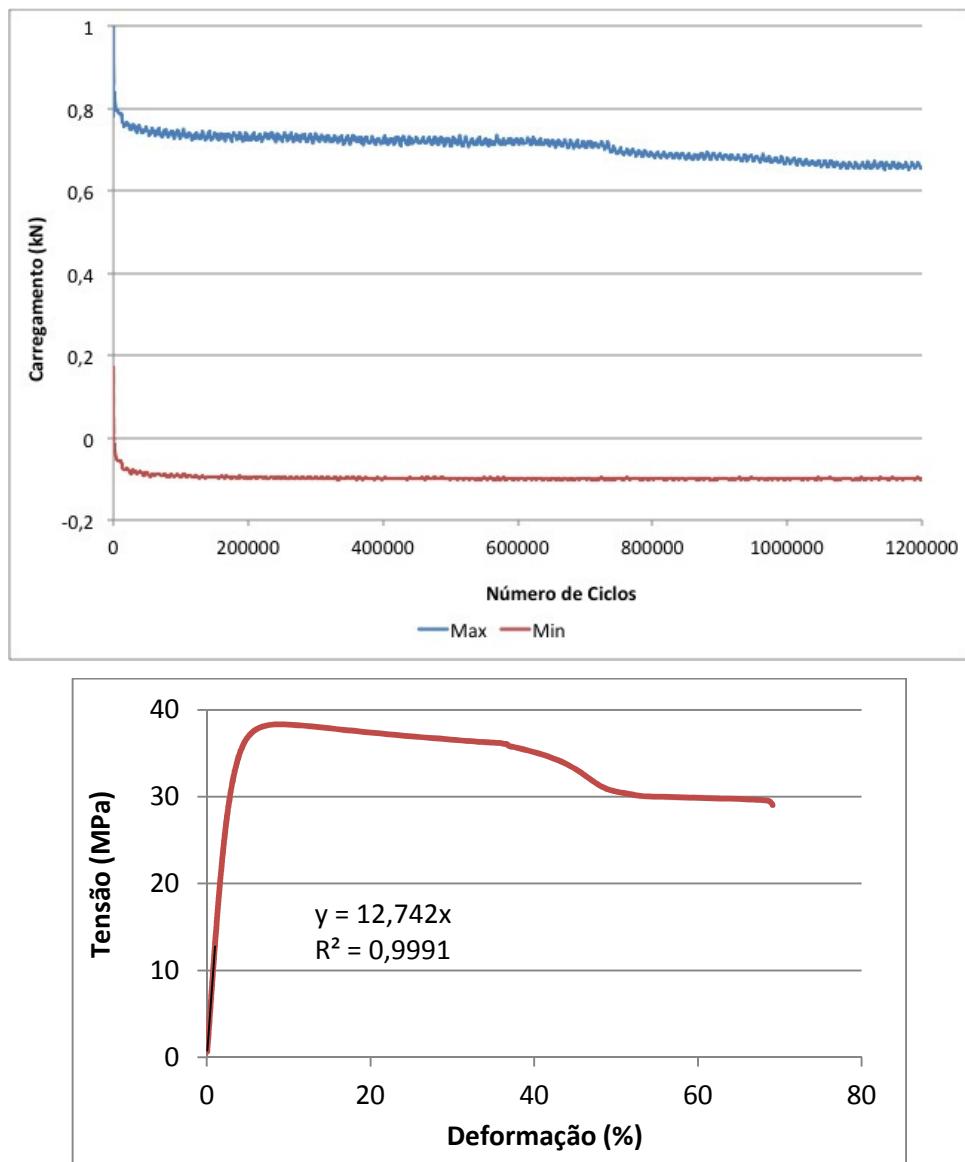


Figura 7.10: Corpo de prova S-3.

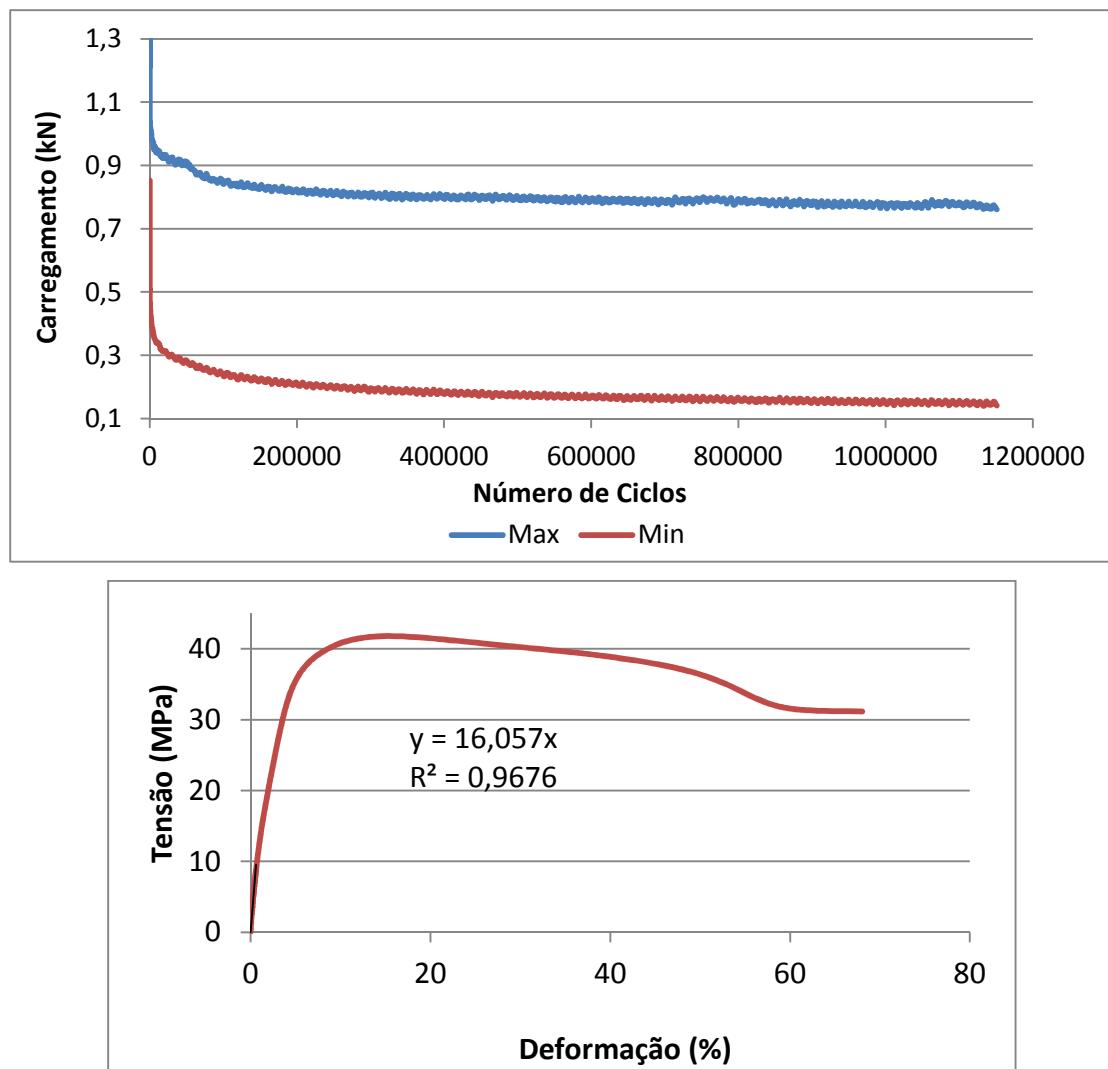
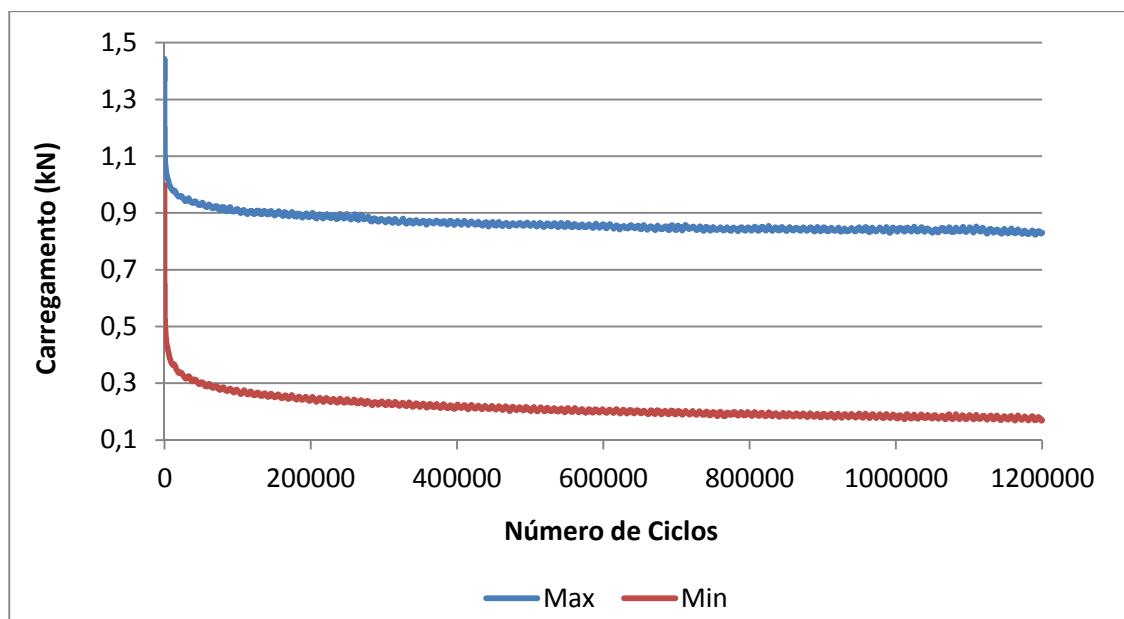


Figura 7.8: Corpo de prova S-6.



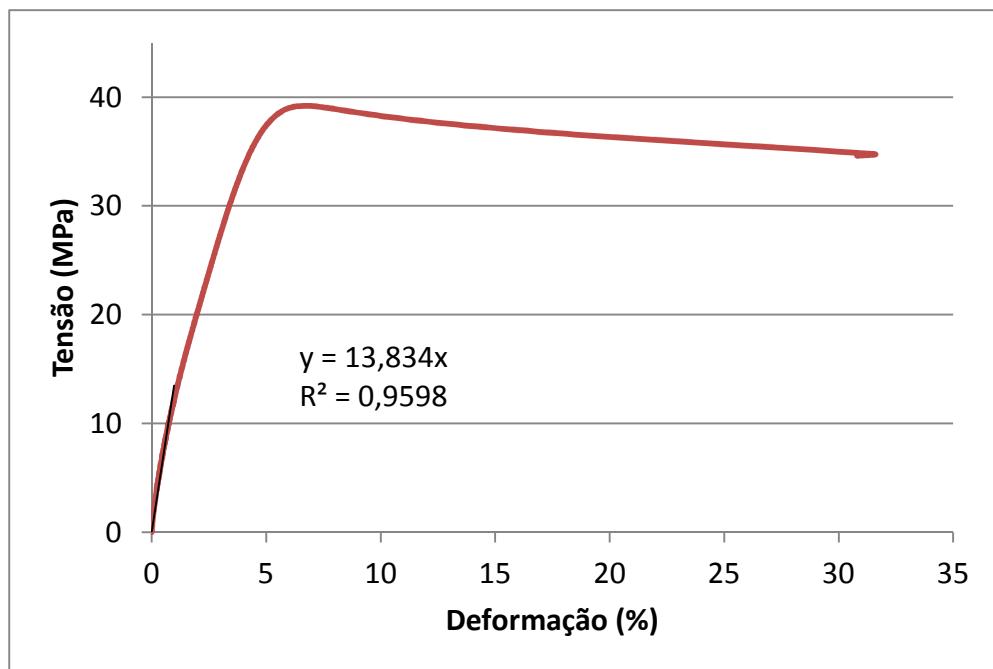
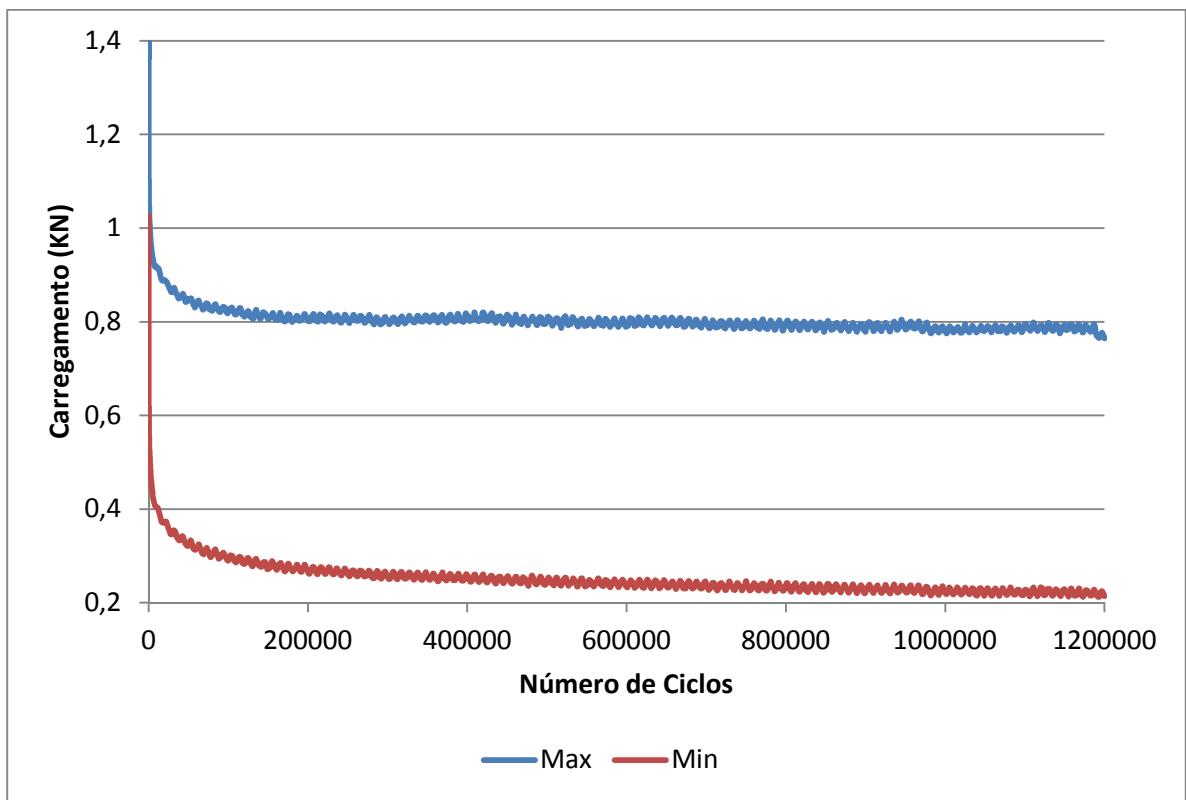


Figura 7.9: Corpo de prova S-7.



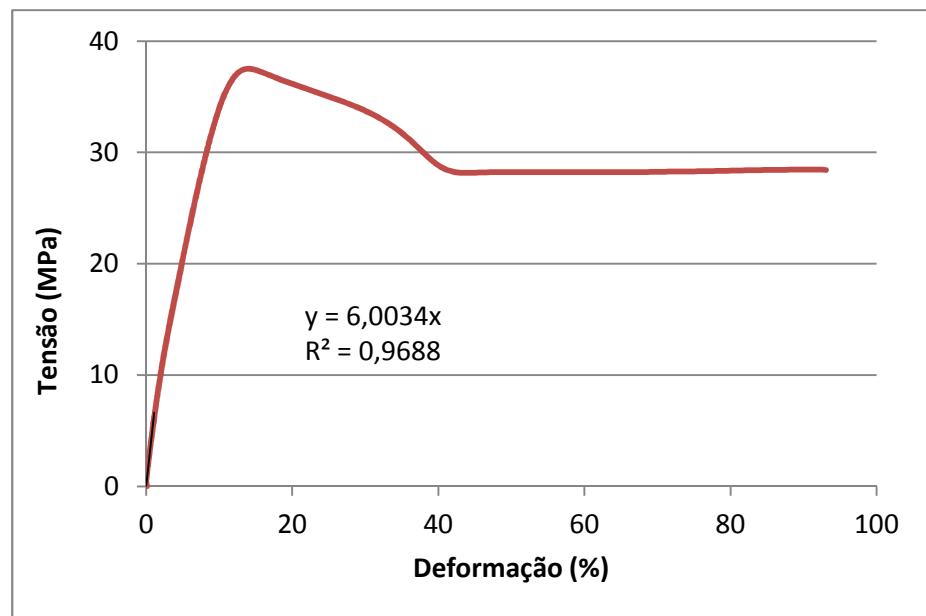


Figura 7.9: Corpo de prova S-8.