



ANÁLISE DE POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) SOB CARREGAMENTO CÍCLICO

Fabício Gardingo Abreu

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira Costa.

Rio de Janeiro

Março de 2012

ANÁLISE DE POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) SOB CARREGAMENTO
CÍCLICO

Fabricio Gardingo Abreu

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof^a. Marysilvia Ferreira da Costa, D. Sc

Prof. Celio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof. Murilo Augusto Vaz, Ph.D.

Profa. Ana Lúcia Nazareth da Silva, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Abreu, Fabricio Gardingo

Análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico / Fabricio Gardingo Abreu. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XVII, 122 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 116-122.

1. Risers flexíveis. 2. Polifluoreto de vinilideno (PVDF). 3. Fadiga. I. Costa, Marysilvia et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Jose Candido de Abreu e Maria Lúcia
Gardingo Abreu.*

*Agradeço por estarem sempre ao
meu lado.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida concedida e por possibilitar mais uma conquista;

A minha orientadora Marysilvia Ferreira da Costa e ao Professor Celio Albano da Costa Neto pelo apoio, dedicação, ensinamentos e atenção durante o desenvolvimento deste trabalho. Sou grato por acreditarem na minha capacidade;

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE, por me ajudarem no esclarecimento de inúmeras dúvidas;

Aos colegas e amigos do PEMM e PEQ, Rodrigo Garcia, Agmar José, Áquila Vieira, Viviane Gonzalez, Francisco Agura, Nathalia de Almeida, Giovanio Oliveira, Davi Ferreira, Ricardo Pádua, Yohanna Assumpção, Rodrigo Brackmann e Luiz Henrique obrigado por todos os momentos de grandes risadas;

A todos os técnicos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e outros departamentos por todo suporte técnico;

Um agradecimento especial a Evelyn Lisboa por toda sua dedicação e companheirismo. Obrigado por ter estado ao meu lado não me deixando desanimar. Agradeço também a toda sua família e amigos por terem me recebido tão bem e pela constante torcida.

A todos colegas de trabalho do Laboratório de Polímeros que me ajudaram com importantes trocas de informações.

A toda equipe de manutenção do LABPOL/COPPE/UFRJ, Anderson Coutinho, Thiago Silva, Yuri Amorim, Rosemberg Carrera, Andrei Amorim e Heraldo Marins, funcionários da empresa HM elétrico e hidráulico/ ME.

Agradeço à fundação COPPETEC e à CAPES pelo apoio financeiro através de bolsa de estudos.

A empresa Solvey Solexis pelo material fornecido.

Por fim, a todos que me incentivaram, e que de uma ou outra forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DE POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) SOB CARREGAMENTO CÍCLICO

Fabricao Gardingo Abreu

Março/2012

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e Materiais

Este trabalho tem como objetivo analisar e comparar a vida em fadiga do polifluoreto de vinilideno (PVDF) utilizado em linhas flexíveis da indústria de petróleo. As análises foram feitas no copolímero PVDF Solef® 60512, produzido pela SOLVAY Solexis. Caracterizou-se o material por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no Infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmica mecânica (DMA). As propriedades mecânicas do mesmo foram avaliadas através de ensaios de tração conforme a norma ASTM D 638, à temperatura ambiente (25 °C) e a baixa temperatura (4°C). Com base nos resultados de tração obtidos foram promovidos vários ensaios de fadiga avaliando-se o efeito de diferentes parâmetros (tensão, temperatura, frequência, etc) visando entender o comportamento do material nos diferentes ciclos de fadiga. Para análise e apresentação dos dados obtidos, os gráficos de tensão *versus* vida em fadiga (curvas S-N) foram construídos. Para avaliar possíveis modificações nas propriedades mecânicas, devido à fadiga, o material foi submetido a ensaio de tração pós-fadiga. As superfícies do PVDF fraturado em tração e fadiga foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A curva S-N construída para o PVDF mostrou um limite de resistência à fadiga mais elevado em baixa temperatura. Verificou-se uma tendência à queda no módulo de Young para o material de acordo com o aumento das forças utilizadas nos ensaios de fadiga. De um modo geral, o material em estudo mostrou uma forte dependência com a temperatura nos ensaios mecânicos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ANALYSIS POLYVINYLIDENE FLUORIDE (PVDF) UNDER CYCLIC LOADING

Fabricio Gardingo Abreu

March/2012

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical Engineering and Materials

This work aims to analyze and compare the fatigue behavior of polyvinylidene fluoride (PVDF) used in flexible liners of the oil industry. The analysis were performed in PVDF Solef® 60512 copolymer produced by SOLVAY Solexis. The material was characterized by X-ray diffraction (DRX), infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The mechanical properties were evaluated using the same tensile test according to ASTM D 638 at room temperature (25 °C) and low temperature (4 °C). Based on the tensile results obtained, several fatigue tests were performed with modifications of parameters such as stress, temperature and frequency, in order to understand the behavior of the material in the different cycles of fatigue. For analysis and presentation of data, graphs of stress versus fatigue life (S-N curves) were constructed. To evaluate possible changes in mechanical properties, provided by fatigue test, the material was subjected to tensile test after fatigue. PVDF surfaces, fractured in tension and fatigue, were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). The PVDF S-N curve constructed showed a higher limit of resistance to fatigue at low temperature. There was identified a decrease trend in Young's modulus for the material with the increase of the forces used in fatigue tests. In general, the material under study showed a strong dependence with the temperature in the mechanical tests.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVO.....	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Risers Flexíveis.....	5
3.1.1 Classificação quanto à função	5
3.1.2 Características dos polímeros usados em risers.....	8
3.2 Polifluoreto de vinilideno (PVDF).....	9
3.2.1 Propriedades do PVDF em tração	13
3.2.2 Algumas Aplicações	19
3.3 Fadiga.....	20
3.3.1 Mecanismos de fadiga.....	21
3.3.2 Ciclo de tensão.....	22
3.3.3 Curva S-N.....	23
3.4 Mecânica da fratura aplicada à fadiga	25
3.5 Fadiga em <i>risers</i> flexíveis.....	28
3.6 Fadiga em termoplásticos	30
3.7 Fadiga em PVDF.....	45
4 MATERIAIS E METODOLOGIA.....	49
4.1 Materiais	49
4.2 Metodologia.....	49
4.2.1 Primeira Etapa - Confeção de corpos de prova.....	49
4.2.2 Segunda Etapa - Caracterização das propriedades físico-químicas	52
4.2.2.1 Difração de Raio X (DRX).....	52
4.2.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
4.2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	53
4.2.2.4 Análise Dinâmica Mecânica (DMA).....	54
4.2.3 Terceira Etapa - Ensaios de tração.....	54

4.2.4	Quarta Etapa - Ensaio de fadiga	56
4.2.4.1	Efeito do aquecimento / Dependências da frequência	56
4.2.4.2	Limite de resistência à fadiga (Curva S-N).....	57
4.2.5	Quinta Etapa - Tração pós-fadiga	57
4.2.6	Sexta Etapa - Avaliação das superfícies fraturadas (MEV)	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
5.1	Resultado da Primeira Etapa - Confeção de corpos de prova	58
5.2	Resultado da Segunda Etapa - Caracterização das propriedades físico-químicas.....	60
5.2.1	Difração de Raio X (DRX).....	60
5.2.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	62
5.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	65
5.2.4	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	68
5.3	Resultado da Terceira Etapa - Ensaio de tração	69
5.3.1	Ensaio de tração à temperatura ambiente 25 °C.....	70
5.3.2	Ensaio de tração à Baixa temperatura 4 °C	72
5.3.3	Ensaio de tração do material envelhecido em petróleo	75
5.4	Resultado da Quarta Etapa - Ensaio de fadiga.....	78
5.4.1	Efeito do Aquecimento / Dependência da frequência.....	79
5.4.2	Ensaio de fadiga à temperatura ambiente 25 °C.....	82
5.4.3	Fadiga à baixa temperatura 4 °C.	85
5.4.4	Fadiga do PVDF envelhecido em petróleo.....	87
5.4.5	Limite de resistência à fadiga (Curva S-N).....	92
5.5	Resultado da Quinta Etapa - Tração pós-fadiga.....	97
5.5.1	Ensaio de tração do PVDF fadigado à temperatura ambiente, 25 °C ...	97
5.5.2	Ensaio de tração PVDF fadigado à baixa temperatura 4 °C.....	102
5.6	Resultado da Sexta Etapa - Avaliação das superfícies fraturadas (MEV).....	104
5.6.1	Microscopia eletrônica de varredura do PVDF.....	104
5.6.2	Microscopia eletrônica de varredura do PVDF após ensaio de tração a 25 °C.....	106
5.6.3	Microscopia eletrônica de varredura do PVDF após ensaio de tração a 4 °C.....	108
5.6.4	Microscopia eletrônica de varredura PVDF Fadigado a 4 °C.	110
6	CONCLUSÃO	112

7	SUGESTÕES P/ TRABALHOS FUTUROS.....	115
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Plataforma semi-submersível submetidas à ação das forças da natureza	2
Figura 2 Principais camadas do duto unbonded	7
Figura 3 Unidade monomérica do PVDF	9
Figura 4 Morfologias das amostras cristalizadas a 160° C, a partir da fusão, em diferentes tempos: a) 0h, b) 1h, c) 2h, d) 4.5, e) 6h, f) 8h, g) 10h	10
Figura 5 Formas cristalinas do PVDF; alfa, beta e gama	12
Figura 6 Gráfico de viscosidade η versus taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, em diferentes temperaturas	14
Figura 7 Evolução dos módulos de Young do PVDF com respeito à temperatura (de -100 a 60 °C) e taxas de carregamento (a partir de 0,0015 to 15 mm s ⁻¹)	15
Figura 8 Variação do módulo de Young para taxas de carregamento e temperatura diferentes	16
Figura 9 Tendências de módulo de Young e tenacidade em relação à temperatura	17
Figura 10 Curvas tensão versus deformação com taxa de carregamento de 0,15 mm s ⁻¹ , a temperaturas baixas (de 20 a -100 °C)	17
Figura 11 Dependência da taxa de deformação e temperatura nos valores de tensões medidas durante os testes de tração (sinais cheios) e fluência (sinais abertos)	18
Figura 12 Formação de Intrusões (a) e extrusões (b)	21
Figura 13 Processo de crescimento da trinca	21
Figura 14 Ciclos de fadiga, a) tensões alternadas b) tensão flutuante c) tensão irregular/aleatória	22
Figura 15 Curvas S-N para diferentes materiais	24
Figura 16 Representação da taxa de propagação de trincas	26
Figura 17 Curva da/dN versus ΔK , Típica de material metálico	27

Figura 18 Equipamento projetado para testes de tração, flexão e fadiga. Posição de trabalho horizontal - Wellstream	29
Figura 19 Equipamento projetado para testes de tração, flexão e fadiga. Posição de trabalho vertical - NKT e COPPE	30
Figura 20 Fadiga térmica em poliacetal. +, 0,167; ▼, 0,5; □, 1,67; ○, 5,0; Δ, 10,0 Hz. T = falha térmica	31
Figura 21 Aumento da temperatura resultante da ciclagem para poliacetal.	32
Figura 22 Vida em fadiga de PTFE; Δ, baixa cristalinidade; □, cristalinidade média; ○, alta cristalinidade.	33
Figura 23 Comparação das curvas cíclicas e monotônicas tensão-deformação para vários polímeros	34
Figura 24 Curvas S-N para diferentes polímeros	35
Figura 25 Efeito da frequência cíclica sobre da/dN por fadiga	36
Figura 26 Teste de fadiga em poliacetal com entalhe T = falha térmica; +, 1,67; ○, 5,0; Δ, 10,0 Hz	37
Figura 27 Formação de grandes bandas de deformação com indícios de fusão	38
Figura 28 Propagação de trincas por estrias de fadiga	39
Figura 29 Região de propagação de estrias (a) e região estável (b)	39
Figura 30 Processo de crescimento descontínuo da trinca	40
Figura 31 Processo de crescimento descontínuo da trinca	41
Figura 32 Propagação da trinca de forma descontínua para elastômeros	41
Figura 33 Evolução da temperatura do ar e da amostra durante um teste de fadiga à tensão em $R = 0$ ($\sigma_{m\acute{a}x} = 22,6$ MPa)	43
Figura 34 Curvas em torção, tensão e compressão para diferentes relações de R.	43
Figura 35 Características da superfície de fratura para PVDF em -20 ° C	46
Figura 36 Curva S-N PVDF para três temperaturas diferentes	47

Figura 37 Queda da rigidez versus número de ciclos, para diferentes relações de carga	48
Figura 38 Queda da rigidez <i>versus</i> número de ciclos, para diferentes relações de carga	48
Figura 39 Molde utilizado para obtenção dos corpos de prova tipo I com dimensões segundo ASTM D-638	50
Figura 40 Dimensões para corpos de prova do tipo gravata segundo ASTM D-638 . .	50
Figura 41 Reator usado para envelhecimento do PVDF em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.....	51
Figura 42. Corpos de Prova do PVDF, montados por Compressão, com dimensões segundo ASTM D-638	58
Figura 43 Corpos de prova do PVDF antes e depois do envelhecimento em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.	59
Figura 44 Análise de difração de Raios-X do PVDF.....	60
Figura 45 Espectro FTIR do PVDF.	62
Figura 46 Calorimetria exploratória diferencial do PVDF.....	65
Figura 47 Calorimetria exploratória diferencial do PVDF.....	66
Figura 48 Curvas de DMA PVDF.	68
Figura 49 Curva típica de tração e seu respectivo módulo de Elasticidade ($\pm 2\%$), calculado através da tangente	69
Figura 50 Curva Tensão <i>versus</i> Deformação do PVDF a 25 °C.....	70
Figura 51 Curva Tensão <i>versus</i> Deformação do PVDF a 4 °C.....	72
Figura 52 Extensão da zona esbranquiçada do PVDF, CP's Fadigado a 4 e 25 °C.	74
Figura 53 Curva Tensão <i>versus</i> Deformação do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.....	76
Figura 54 Curva Tensão <i>versus</i> Deformação típica do PVDF e, em vermelho, as regiões escolhidas para trabalho em fadiga.....	78

Figura 55 Variação da temperatura resultante da ciclagem do PVDF, sob tensão baixa.	80
Figura 56 Variação da temperatura resultante da ciclagem do PVDF, sob tensão alta.	81
Figura 57 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 7,5$ MPa) do PVDF 25 °C.	82
Figura 58 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 15$ MPa) do PVDF 25 °C.	83
Figura 59 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF 25 °C.	84
Figura 60 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 7,5$ MPa) do PVDF 4 °C.	85
Figura 61 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 15$ MPa) do PVDF 4 °C.	86
Figura 62 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF 4 °C.	87
Figura 63 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 7,5$ MPa) do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.....	88
Figura 64 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 15$ MPa) do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.....	89
Figura 65 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.....	89
Figura 66 Curva Deslocamento e temperatura (em vermelho) <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 16,25$ MPa) do PVDF 4 °C.....	91
Figura 67 Elongação do PVDF nas diferentes faixas de tensão utilizadas em fadiga para temperatura ambiente 25 °C, baixa temperatura 4 °C e PVDF envelhecido em petróleo.....	92

Figura 68 Curva Deslocamento <i>versus</i> Número de Ciclos ($\sigma_m = 13,75$ MPa) do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.....	93
Figura 69 Corpos de prova do PVDF ensaiados em fadiga, (a) 25 °C; (b) 4 °C.....	94
Figura 70 Curvas S-N para o PVDF a 25 e 4 °C.	96
Figura 71 Comparação entre Módulos do PVDF, antes e depois do processo de fadiga a 25 °C.....	99
Figura 72 Perda de Linearidade entre Módulos do PVDF, antes e depois do processo de fadiga a 25 °C.	100
Figura 73 Curvas tensão <i>versus</i> deformação, PVDF e PVDF fadigado, a 25 °C.....	101
Figura 74 Curvas tensão <i>versus</i> deformação, PVDF e PVDF fadigado 4 °C.....	102
Figura 75 Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas do PVDF, a)x25, b)x100, c)x100.....	105
Figura 76 Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas do PVDF sob tração 25°C; a)x10, b)x35, c)x100, d)x500, e)x1000, f)x2500	107
Figura 77 Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas do PVDF sob tração 4°C; a)x12, b)x40, c)x100, d)x500, e)x1000, f)x2500	109
Figura 78 Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas do PVDF Fadigado 4 °C; a)x10, b)x35, c)x100, d)x300.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Materiais poliméricos usados para aplicações em dutos flexíveis	8
Tabela 2 Limites de temperatura de aplicação de materiais para barreira de Pressão..	8
Tabela 3 Principais propriedades do homopolímero PVDF	13
Tabela 4 Resultado de difratogramas, identificados na literatura, do PVDF.....	61
Tabela 5 Número de Onda característico das fases cristalinas do PVDF, obtidas experimentalmente e identificadas na literatura.	63
Tabela 6 Bandas, grupamentos e modo de vibração do PVDF	64
Tabela 7 Resultados adquiridos nas curvas de DSC, do PVDF.	67
Tabela 8 Propriedades mecânicas (módulo de Young, limite de escoamento (LE) e deformação na ruptura (DRu)), do PVDF ensaiado a 25 °C.....	71
Tabela 9 Propriedades mecânicas (módulo de Young, limite de escoamento (LE) e deformação na ruptura (DRu)),do PVDF a 4 °C.....	75
Tabela 10 Propriedades mecânicas (módulo de Young, limite de escoamento (LE) e deformação na ruptura (DRu)),do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.	76
Tabela 11 Comparação do módulo de elasticidade do PVDF não envelhecido com o PVDF envelhecido em petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.....	77
Tabela 12 Faixas de tensões utilizadas com as suas devidas tensões médias e razões de tensão (<i>R</i>), para trabalho em fadiga.....	79
Tabela 13 Elongação do PVDF nas diferentes faixas de tensão utilizadas em fadiga para temperatura ambiente 25 °C, baixa temperatura 4 °C e PVDF envelhecido em petróleo.....	90
Tabela 14 Número de ciclos encontrados em fadiga para o PVDF nas tensões e temperaturas de ensaio correspondentes.....	95

Tabela 15 Comparação entre propriedade mecânica do PVDF, antes e depois do processo de fadiga a 25 °C.....	98
Tabela 16 Comparação entre propriedade mecânica do PVDF, antes e depois do processo de fadiga a 4 °C.....	103

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Desde 1968 a Petrobras desenvolve projetos de extração de petróleo em águas profundas. Com a descoberta de novas bacias, essa atividade vem ampliando significativamente a produção petrolífera brasileira. O Brasil hoje domina a tecnologia de exploração petrolífera em águas profundas e ultraprofundas. [1]

Desde então, a exploração de petróleo em águas profundas vem sendo desenvolvida. As atividades petrolíferas passaram a suprir mais de 90% da demanda interna com a descoberta de novas bacias em 2003, chegando a atingir a autossuficiência pela primeira vez em 2006. [1]

As atividades marítimas estão em constante crescimento em todo o país. Em 2007 o governo brasileiro anunciou a descoberta de um novo campo de exploração petrolífera no chamado pré-sal, que é encontrado a sete mil metros de profundidade. Segundo estimativas, essa fonte de exploração será capaz de dobrar o volume de produção de óleo e gás combustível do Brasil. [1]

Com a exploração de petróleo em condições cada vez mais rigorosas, a necessidade de equipamentos que resistam a estas intempéries torna-se necessária. Segundo BETANZOS [2] como solução para alguns desses problemas (altas pressões no fundo do oceano, força das correntes marinhas e ondas, etc) utilizam, entre outros, os risers flexíveis.

Risers flexíveis são dutos compostos por várias camadas sobrepostas de materiais diferentes, desprovidas de qualquer tipo de união, sendo promotoras do transporte do petróleo nas plataformas semi-submersíveis. Essas plataformas estão em constante movimento gerado pelas condições ambientais, que são responsáveis pela flexão nos *risers*. Tal condição dinâmica pode gerar um carregamento cíclico de tal grandeza a ser capaz de provocar falhas por fadiga. A Figura 1 mostra a visão geral de um sistema submarino de produção. De acordo com as características do reservatório, principalmente altura da lâmina d'água, um sistema de plataforma fixa convencional se torna impraticável, fazendo uso de uma plataforma semi-submersível que fica submetida à ação das forças da natureza que acabam gerando carregamentos mecânicos nos *riser*.

Um sistema submarino de produção, como mostrado na Figura 1, apresenta alguns componentes principais entre os quais destacam-se os risers, que é o componente que liga os trechos horizontais, localizados no leito marinho, à plataforma de produção. Como descrito anteriormente os risers, mesmo sendo linhas reforçadas, podem acabar sofrendo falhas mecânicas oriundas dos movimentos da plataforma, correntes marinhas, ondas, etc [3].

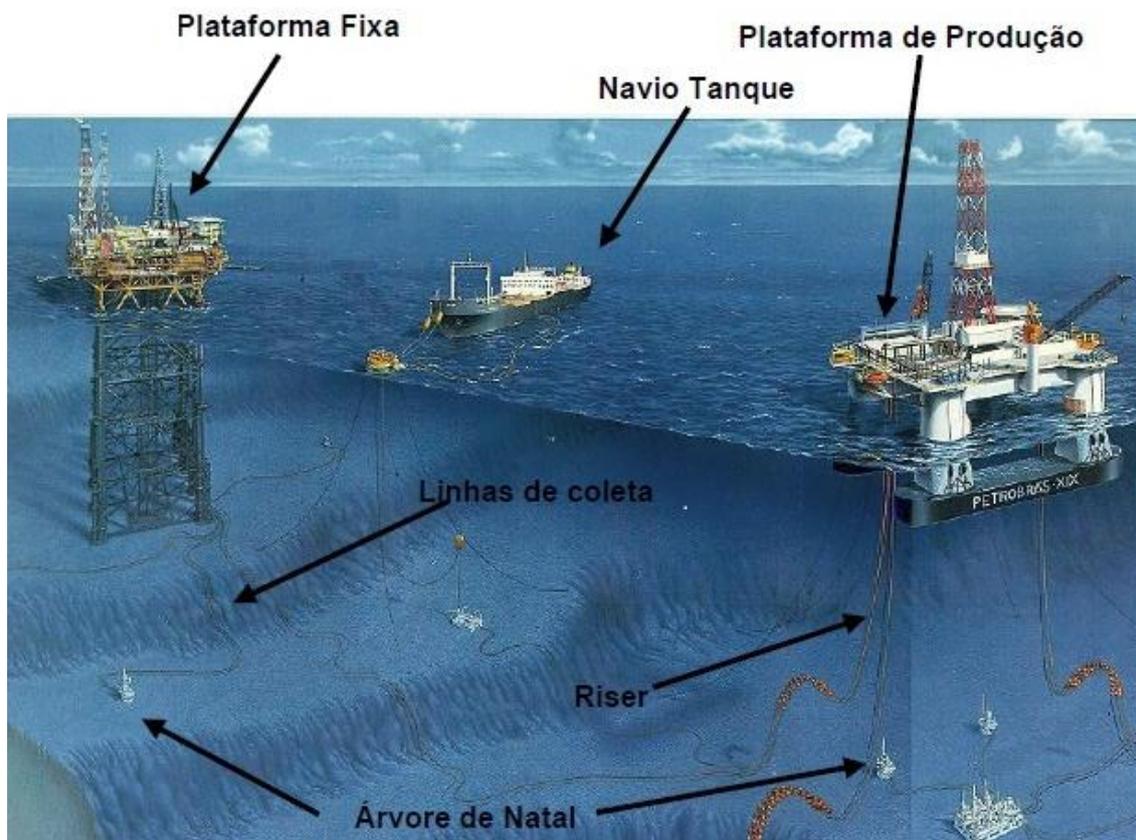


Figura 1 Plataforma semi-submersível submetidas à ação das forças da natureza [3].

Essas falhas são difíceis de ser analisadas, pois como os dutos flexíveis possuem diferentes camadas de materiais, a falha por fadiga pode dar-se entre os mesmos ou em materiais isolados. Além do mais, estes risers são projetados de acordo com a aplicação desejada, o que dificulta estudos de fadiga na estrutura para todo o material [4].

De acordo com LEMOS [4], estudos, construção e análises de curvas de fadiga são complicados de serem realizados para risers completos, por isso, na maioria das vezes, a análise em fadiga se dá para cada material que o compõe.

Tendo em vista que, dentre os materiais de engenharia utilizados nos dutos flexíveis, a análise de fadiga se concentra nas partes metálicas, porém há de se considerar que as camadas poliméricas existentes nos mesmos também sofrem esse processo cíclico e que a avaliação do comportamento mecânico de polímeros para diferentes aplicações vem despertando grande interesse, entre os quais fadiga, neste contexto esta dissertação terá como foco a análise de fadiga em material polimérico (Fluoreto de polivinilideno (PVDF) existentes em risers flexíveis, de acordo com a infraestrutura disponível no Laboratório de Polímeros [2], [4], [5].

Devido as sua alta resistência mecânica, térmica e química o PVDF vem substituindo alguns polímeros como PA-11 ou PA12 (Poliâmida) encontrados na camada de estanqueidade do risers, em condições de exploração em águas cada vez mais profundas onde a temperatura e pressão são altas. No entanto, ainda não são bem detalhados os modos de falha que pode ocorrer nesse material sendo necessários estudos mais detalhados [6].

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Como estudos de vida em fadiga de termoplásticos semicristalinos não são ainda bem estabelecidos, este trabalho tem por objetivo avaliar a vida em fadiga do polímero PVDF utilizado como barreira de pressão em *risers* flexíveis.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento de metodologia de ensaio de fadiga, com modificações dos diferentes parâmetros analisados (tensão, temperatura, frequência, etc);
- Melhor entendimento acerca do comportamento do material nos diferentes ciclos de fadiga, auxiliando, assim, o processo de modelamento da estrutura como um todo;
- Avaliação do comportamento em fadiga do polímero através de dados de tensão *versus* vida em fadiga (curvas S-N).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Risers Flexíveis

Dutos flexíveis são estruturas compostas por várias camadas sobrepostas de materiais diferentes, que podem apresentar união entre as mesmas (dutos *bonded*) ou desprovidas de qualquer tipo de união (*unbonded pipes*), que promovem o transporte do petróleo/gás nas plataformas semi-submersíveis. As camadas são intercaladas de acordo com a aplicação de cada duto, onde resistência à tração, pressão, boa flexibilidade são levados em consideração [2], [4].

- Dutos não colados *Unbonded pipes*:

Construção tubular de camadas poliméricas e metálicas separadas entre si, permitindo movimentos relativos entre as camadas, o que proporciona ao *riser* uma maior flexibilidade.

- Dutos colados *Bonded Pipes*

Construção tubular no qual, o reforço metálico é integrado e colado em um processo de vulcanização com materiais elastoméricos ou unidas por meio de adesivos.

3.1.1 Classificação quanto à função

- Aplicação estática (*flowline*)

O duto flexível não é exposto a cargas e flexões cíclicas significativas durante a operação normal. Ele é dimensionado para operar inteiramente, ou parcialmente, depositado ou enterrado no leito marinho.

Segundo BETANZOS [2] aplicações estáticas são aquelas em que o componente não sofre qualquer tipo de carregamento dinâmico, ou aquelas situações em que os carregamentos dinâmicos são de ordem muito baixa, não oferecendo qualquer risco de falha por fadiga ao duto. Exemplos de aplicações estáticas dos risers flexíveis citadas pelo autor foram:

- Conexões submarinas onde há dificuldade de alinhamento e imprecisão dimensional.
- Situações envolvendo terrenos movediços ou possíveis danos por desmoronamentos do terreno.
- Situações em que as linhas mudam de localização de acordo com as características de produção e devem ser reutilizadas.
- Quando não se consegue preparar satisfatoriamente o solo para o assentamento de tubulações rígidas.

➤ Aplicação Dinâmica (*Riser*)

Os Dutos Flexíveis são expostos a cargas e flexões cíclicas significativas durante a operação normal. Ele é dimensionado especialmente para resistir a um grande número de ciclos de dobramento e torções.

Segundo BETANZOS [2] aplicações dinâmicas são todas aquelas em que há um carregamento cíclico de tal ordem a ser capaz de gerar falha por fadiga em um duto flexível. Exemplos de aplicações dinâmicas em risers flexíveis citadas pelo autor foram:

- Ligações entre pontos de produção e de distribuição;
- Sistemas de carregamento de navios;
- Conexões entre plataformas flutuantes e equipamentos submersos;
- “Jumper lines”, ligações médias e longas entre dois pontos, onde um ou ambos os pontos são móveis.

Nesse trabalho, foi dado ênfase apenas às características dos dutos de camadas não aderidas. Na Figura 2 foram representadas as camadas de um duto *unbonded* cujas principais camadas incluem:

- Carcaça Intertravada: Camada mais interna, normalmente feita de aço especiais que tem como função resistir à pressão externa, prevenindo, assim, o colapso do duto.
- Barreira de Pressão ou Camada de Estanqueidade: Camada formada por um material polimérico responsável pela estanqueidade do fluido a ser transportado. Os materiais utilizados levam em consideração a temperatura e composição química do fluido transportado. Normalmente são utilizados PA-11 ou PA-12 (Poliamida) e PVDF (Fluoreto de polivinideno).
- Armadura de Pressão (zeta): Formada de aço carbono de baixa liga. Tem a função de auxiliar na resistência à pressão interna e externa.
- Camada anti-atrito: composto, na maioria das vezes, pelos mesmos polímeros utilizados na camada de estanqueidade e tem como objetivo reduzir o atrito entre as camadas.
- Armadura de Tração: Geralmente composta por várias camadas de aços dispostas em forma de helicóide com a função de prover resistência à tração.
- Revestimento externo: Construídas a partir de materiais poliméricos como HDPE, PVDF e outros, com a função de proteger todas as camadas internas da exposição ao meio externo.

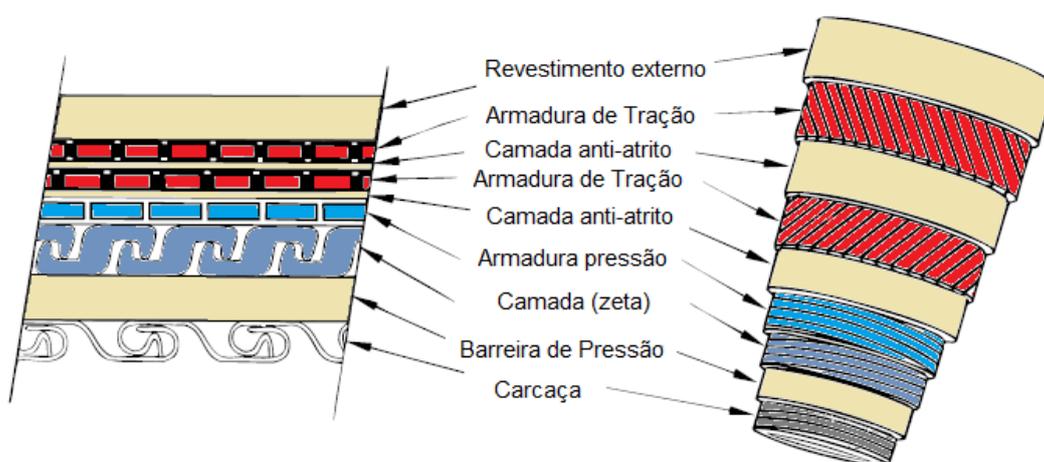


Figura 2 Principais camadas do duto unbonded [7].

3.1.2 Características dos polímeros usados em risers

Como mencionado, os materiais poliméricos utilizados nas linhas flexíveis são selecionados de acordo com as características da linha, como pressão, temperatura e composição química do fluido e de acordo com as funções de cada camada onde serão utilizados.

A norma API RP 17B [7], recomenda alguns polímeros a serem utilizados nas camadas plásticas. A Tabela 1 apresenta os polímeros mais usados de acordo com as camadas, em estruturas de *risers*.

Tabela 1 Materiais poliméricos usados para aplicações em dutos flexíveis [8]

Camada	Material Polimérico
Barreira de pressão	HDPE, XLPE, PA-11, PA-12, PVDF
Plástica Intermediária	HDPE, XLPE, PA-11, PA-12, PVDF
Plástica Externa	HDPE, PA-11, PA-12

Segundo R.N.R. SANTOS [8], um dos principais critérios para seleção dos materiais poliméricos é a temperatura. Como as propriedades mecânicas dos polímeros são altamente dependentes da temperatura, a norma API RP 17B [7] apresenta os limites de temperatura de aplicação de materiais para barreira de pressão baseados em uma vida em serviço de 20 anos (Tabela 2).

Tabela 2 Limites de temperatura de aplicação de materiais para barreira de Pressão [8].

Material	Temperatura de exposição mínima (°C)	Temperatura máxima de operação contínua (°C)
HDPE	-50	+60
XLPE	-50	+90
PA-11	-20 -20	+90 +65
PVDF	-20	+130

Segundo R.N.R. SANTOS [8] e BOYER et al [9], propriedades como permeação e absorção de gases leves (como CH₄, CO₂, H₂S, N₂), que normalmente são gases contidos em produtos do petróleo, também são sensíveis à variação de temperatura e/ou pressão e que os polímeros têm uma tendência a absorver esses gases, podendo causar até mesmo falhas na tubulação pelo inchamento proporcionado no polímero.

3.2 Polifluoreto de vinilideno (PVDF)

O PVDF é um polímero linear formado pela reação de adição do monômero fluoreto de vinilideno (CH₂ = CF₂), tendo em média um peso molecular da ordem de 10⁵ g/mol, correspondendo a 2000 unidades repetitivas. Essa disposição espacial simétrica dos átomos de hidrogênio e flúor ao longo da cadeia, como visto na Figura 3, confere polaridade que influencia as suas propriedades. Sua resistência química está diretamente relacionada à forte ligação formada entre carbono e flúor no polímero [10], [11], [12].

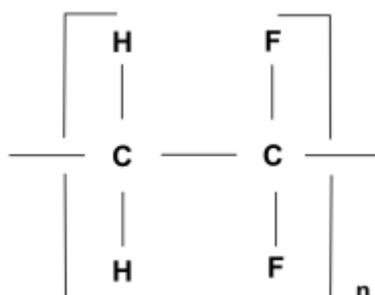


Figura 3 Unidade monomérica do PVDF [13].

As formas cristalinas do PVDF envolvem formas lamelares esferulíticas, que crescem do centro para as extremidades do esferulito na direção radial, e por regiões amorfas, localizadas entre as lamelas cristalinas dos esferulitos. Esse polímero cristaliza-se a partir do fundido ou solução. A Figura 4 mostra morfologias apresentadas por amostras de PVDF cristalizadas a 160 °C [10], [14], [15].

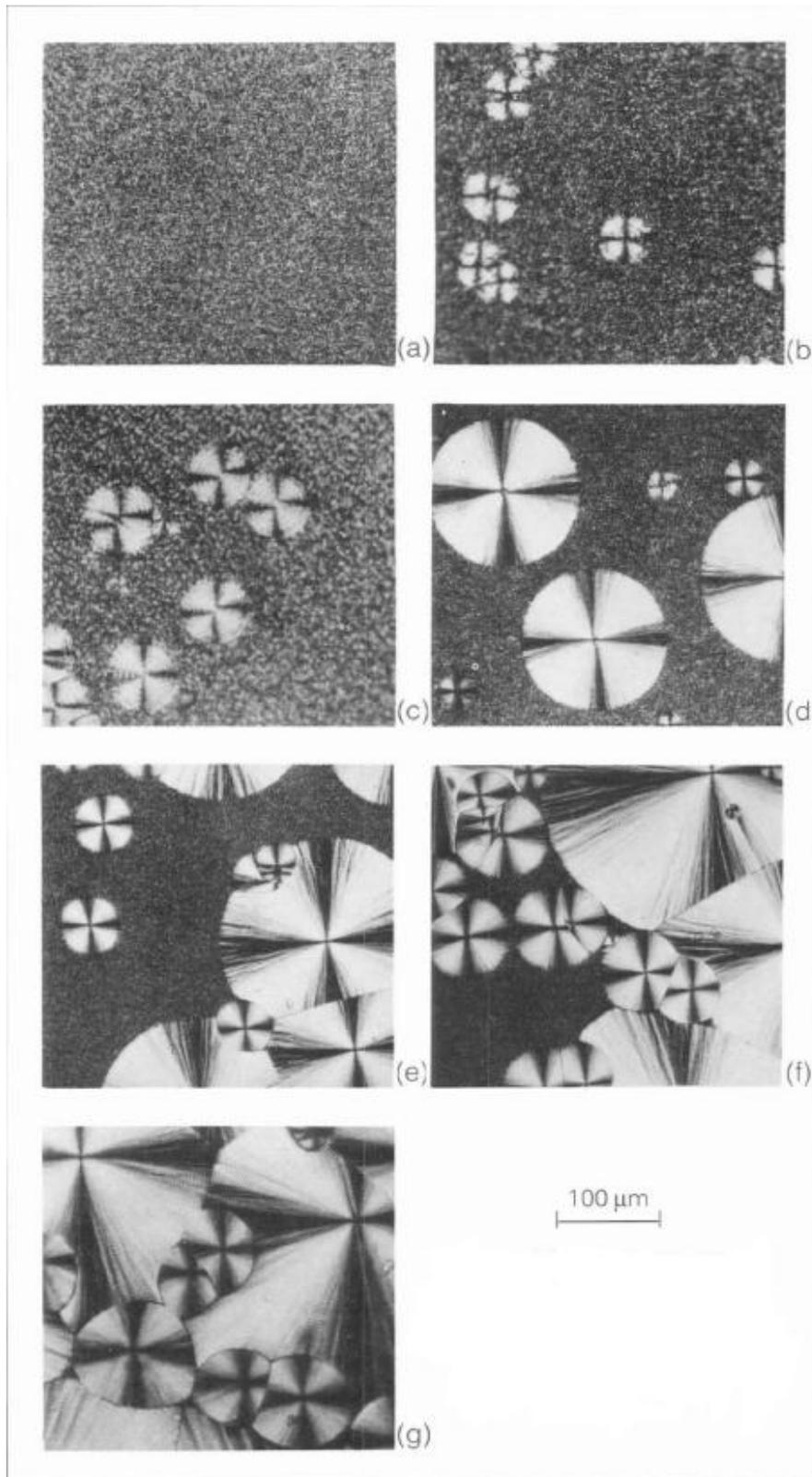


Figura 4 Morfologias das amostras cristalizadas a 160°C , a partir da fusão, em diferentes tempos: a) 0h, b) 1h, c) 2h, d) 4.5, e) 6h, f) 8h, g) 10h [14].

PVDF é um polímero termoplástico com um equilíbrio de propriedades físicas que o qualifica para serviços de alto desempenho em diferentes aplicações, que são favorecidas pelo fato do PVDF ser facilmente processável na forma de filmes altamente flexíveis. Este termoplástico apresenta excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. É altamente resistente ao ataque de produtos químicos, tendo sido amplamente estudado devido à sua importância científica e tecnológica [15], [16], [17].

O PVDF é um polímero semicristalino, podendo sua cristalinidade variar de 35 a 70%, dependendo de sua história térmica. Pode apresentar quatro fases estruturais distintas alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ), que podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica. A fase α pode ser formada pela cristalização a partir do fundido, seguido de um super-resfriamento. É apolar e a mais facilmente obtida entre as fases [10], [11], [16], [18].

A fase polar β ganha destaque devido à grande atividade piro e piezoelétrica, sendo assim a mais importante do ponto de vista tecnológico. É polar e pode ser obtida a partir do estiramento mecânico de filmes originalmente na fase α [11], [15], [19].

As fases γ e δ são polares. A fase γ apresenta fusão à temperatura superior às das fases α e β , enquanto δ corresponde a uma versão polar da fase α [11], [15].

A Figura 5 mostra uma representação das cadeias de PVDF nas formas cristalinas α , β e γ .

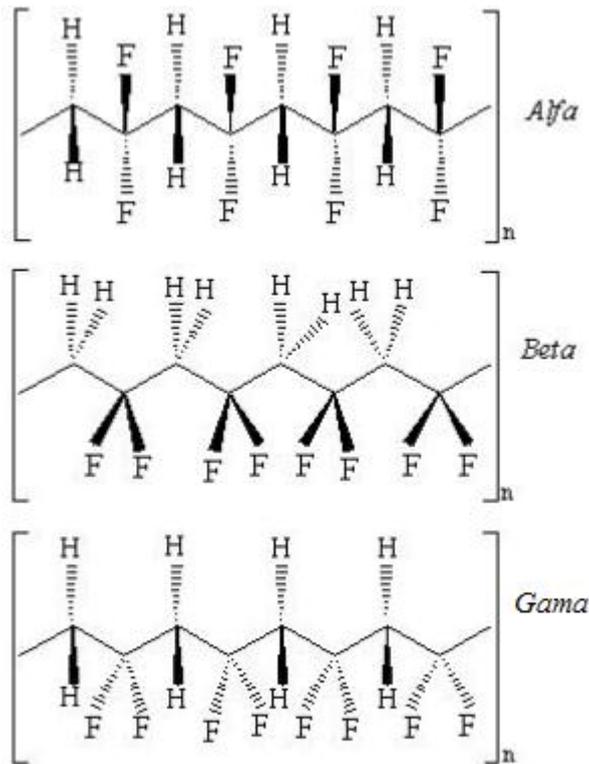


Figura 5 Formas cristalinas do PVDF; alfa, beta e gama [12].

O PVDF pode ser processado usando as mesmas técnicas padrões aplicáveis aos termoplásticos como: Extrusão, Injeção, moldagem por compressão e transferência e Usinagem.

Quando comparado aos outros termoplásticos, o PVDF se mostra superior em relação às propriedades mecânicas, possuindo boa resistência mecânica e um número mais elevado de ciclos em fadiga.

O PVDF caracteriza-se também por apresentar excelente resistência a produtos químicos. Possui propriedades elétricas e pode ter duas temperaturas de transições principais – uma Tg associada à fase amorfa em torno de $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ e outra entre 30 e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, associada à interfase amorfo-cristalina. A Tabela 3 apresenta algumas das principais propriedades do homopolímero PVDF [10], [12].

Tabela 3 Principais propriedades do homopolímero PVDF [17].

Propriedade Média	Unidades	Valor
Densidade	g/cm ³	1,78
Ponto de fusão	°C	160 - 172
Cristalinidade	%	35-70
Propriedades de tração a 23 ° C		
Alongamento na ruptura	%	20-100
Módulo de elasticidade	MPa	1300 - 2200
Dureza (Shore D)		78
Temperatura de Deflexão sob carga de 1,82 MPa	°C	110 – 88
Condutividade térmica	W/(m.K)	0,2
Coefficiente de expansão linear	K ⁻¹	(120-140)x10 ⁻⁶
Resistividade volumétrica	Ω.m	≥ 10 ¹⁴

3.2.1 Propriedades do PVDF em tração

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos normalmente sofrem alterações com a taxa de carregamento na qual os ensaios são realizados e também são fortemente influenciados pela temperatura.

Um dos fenômenos também fortemente influenciado pela temperatura é a viscoelasticidade de polímeros, que é definida através de um comportamento intermediário pelo qual o polímero apresenta características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo tempo [20], [21].

Neste sentido, algumas variáveis, além da temperatura, como pressão, massa molar, grau de cristalinidade e estrutura química também afetam a viscoelasticidade.

A Figura 6 mostra a diminuição da viscoelasticidade (η) com o aumento da temperatura de um polímero fundido em diferentes temperaturas. A viscosidade diminui para taxas de deformação mais elevadas; neste ponto, a deformação /desemaranhamento superpõe os efeitos da temperatura.

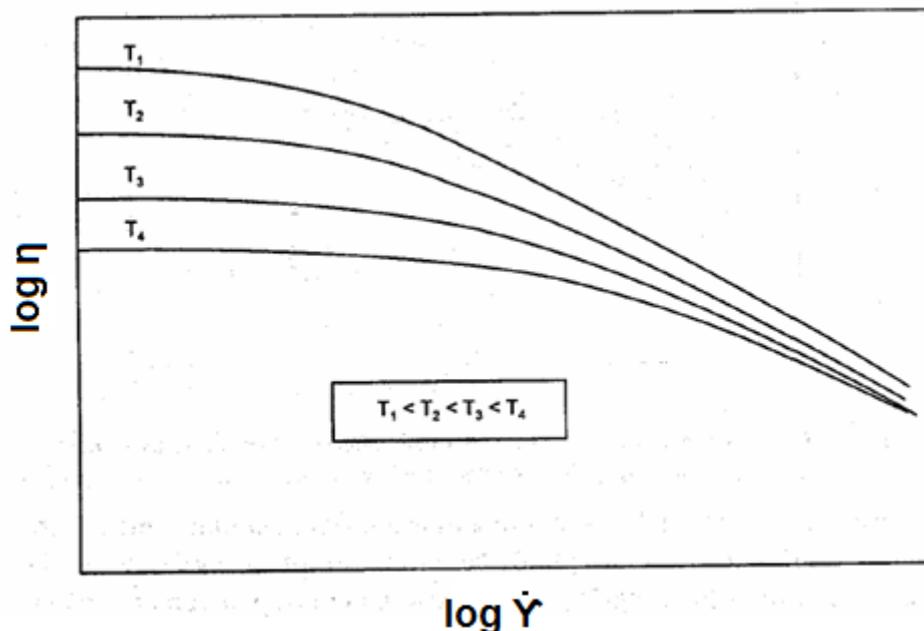


Figura 6 Gráfico de viscosidade η versus taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, em diferentes temperaturas [21].

Materiais poliméricos sob o efeito de pressão, em geral, têm sua viscosidade aumentada visto que as forças secundárias têm maior interação devido à proximidade imposta às cadeias. A massa molar, a presença de ramificações, os grupos laterais também aumentam a viscoelasticidade de polímeros em função da dificuldade de movimentação gerada nas cadeias.

O módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que também é influenciada pela variação de temperatura imposta ao polímero. Na Figura 7 apresenta-se uma relação do módulo de elasticidade medido por LAIARINANDRASANA et al. [22] para o PVDF, em diferentes temperaturas e taxa de carregamento, onde o módulo de Young mostrou uma forte dependência com a temperatura e taxas impostas.

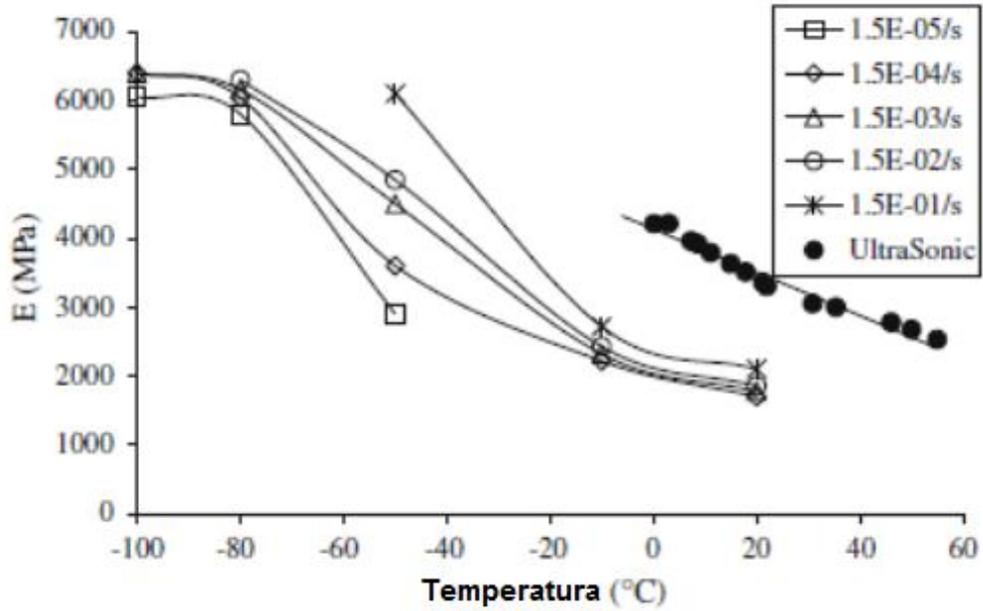


Figura 7 Evolução dos módulos de Young do PVDF com respeito à temperatura (de -100 a 60 °C) e taxas de carregamento (a partir de 0,0015 to 15 mm s-1) [22].

A dependência do módulo elástico com a taxa de deformação aplicada e temperatura também foi avaliada por CASTAGNET *et al.* [23]. Para temperaturas mais elevadas (de 23 °C a 140 °C) foi observado que o módulo de Young aumenta para taxas de deformação maiores e diminui com o aumento da temperatura (Figura 8).

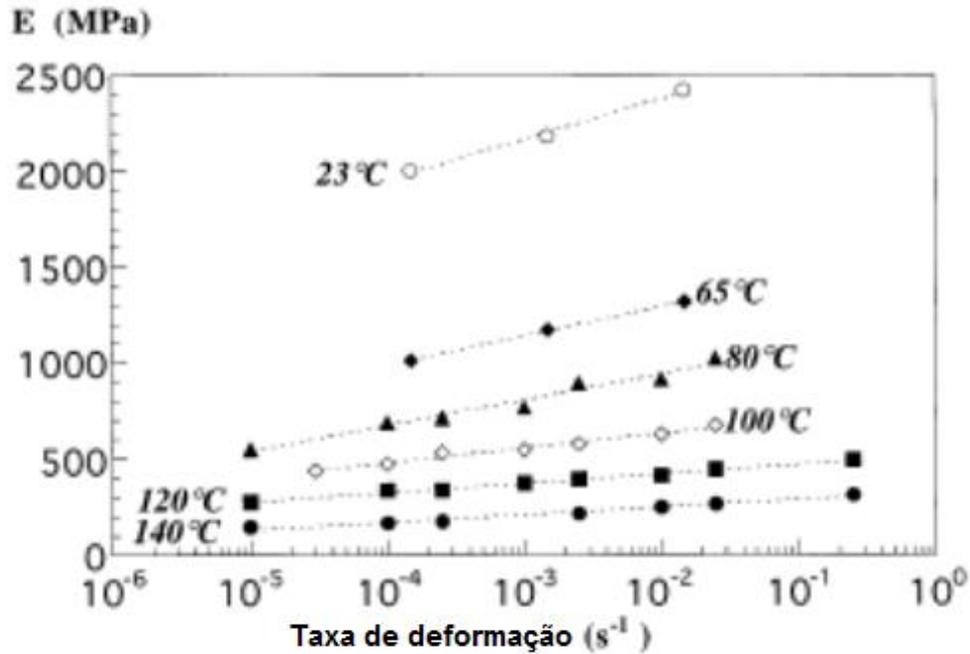


Figura 8 Variação do módulo de Young para taxas de carregamento e temperatura diferentes [23].

A Figura 9 mostra a evolução do módulo de elasticidade para o PVDF estudado por LAIARINANDRASANA et al.[24], em relação à temperatura onde apresentam a temperatura de transição vítrea (T_g) como separadora entre os módulos de valores altos e baixos. Ensaio de tração foram realizados em amostras, com e sem entalhe, com a temperatura variando de -50 C a 20 C. A linha tracejada mostra a evolução do módulo de Young do PVDF em estudo em relação à temperatura. O segundo eixo y-(linha sólida) representa a resistência à fratura do material.

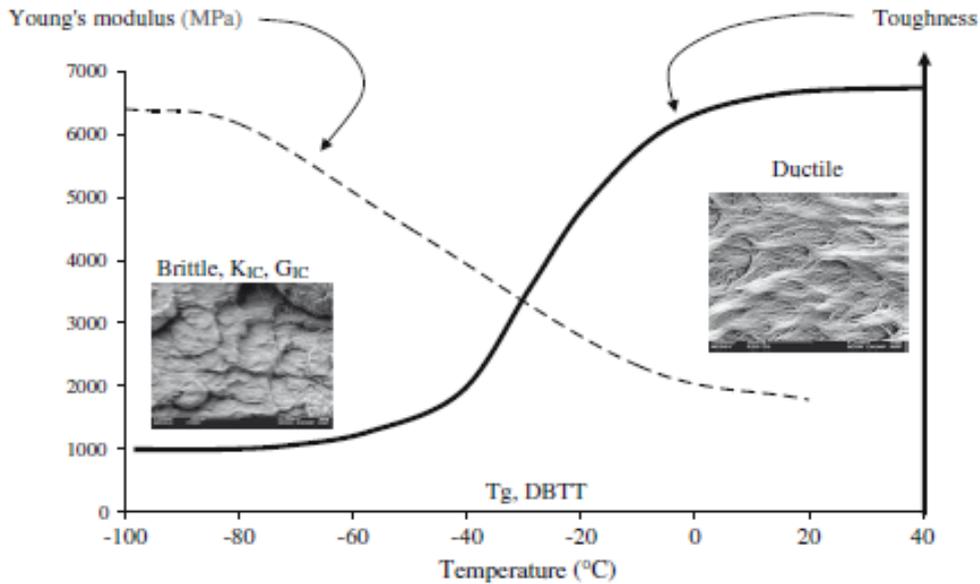


Figura 9 Tendências de módulo de Young e tenacidade em relação à temperatura [24].

LAIARINANDRASANA et al. [22] mostraram em seus trabalhos que a tensão máxima para o PVDF, no limite de escoamento, aumenta para temperaturas menores (Figura 10) quando ensaiado com a mesma taxa de carregamento.

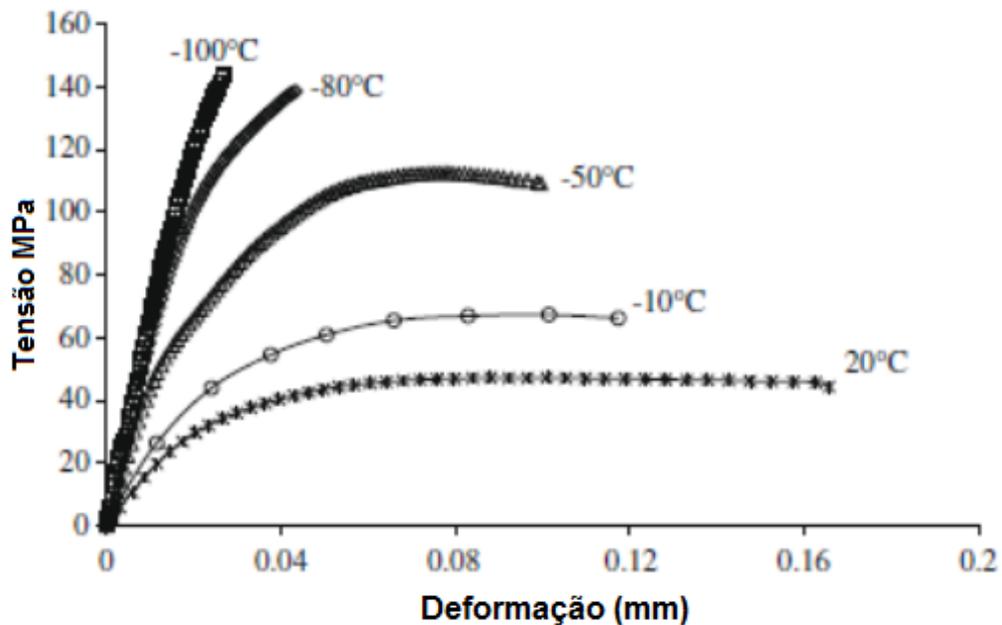


Figura 10 Curvas tensão versus deformação com taxa de carregamento de $0,15 \text{ mm s}^{-1}$, a temperaturas baixas (de 20 a $-100 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [22].

O limite de escoamento do PVDF também foi estudado por CASTAGNET *et al.* [23] para altas temperaturas e com diferentes taxas de carregamento em fluência e tração onde concluem que o mesmo aumenta para menores taxas e diminuem para temperaturas elevadas (Figura 11).

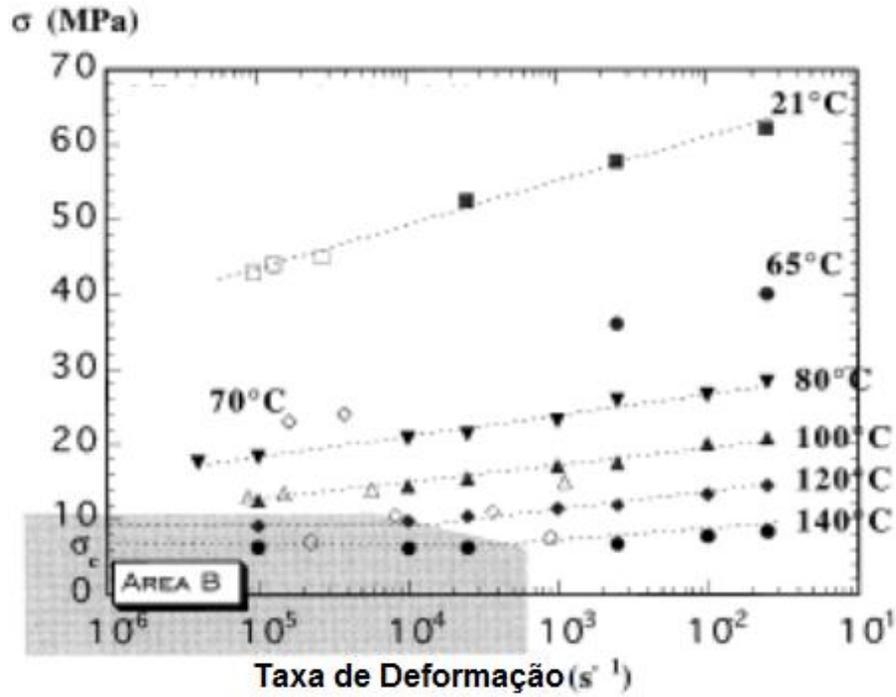


Figura 11 Dependência da taxa de deformação e temperatura nos valores de tensões medidas durante os testes de tração (símbolos cheios) e fluência (símbolos abertos) [23].

3.2.2 Algumas Aplicações

Setores como os de processamento utilizam o PVDF, que é resistente ao calor, pressão, produtos químicos agressivos, tensões mecânicas e partículas abrasivas em variadas aplicações como produção química, transporte, equipamento de separação (filtros, membranas) e trocadores de calor [17].

O PVDF vem sendo utilizado na fabricação de produtos usados para o transporte de fluidos. É utilizado em sistemas de tubulação para água ultrapura, quentes, ácidos concentrados e produtos químicos farmacêuticos [17].

Copolímeros de PVDF são amplamente utilizados para encapamento de cabos de cobre. Devido à sua resistência térmica, podem ser utilizados em uma ampla faixa de temperatura, tendo maior flexibilidade [17].

O PVDF tem sido usado para uso na extração de petróleo e gás desde os anos 90, em ambientes severos de produção devido a sua comprovada resistência térmica, química e suas propriedades de barreira. Eles encontraram uso como um substituto para os metais e outros plásticos que sofrem degradação e deformação quando expostos a ambientes corrosivos e a altas temperaturas. É também utilizado em linhas flexíveis multicamadas (risers). Como já mencionado, estas linhas transportam o petróleo até as plataformas fixas ou instalações flutuantes e são compostos por uma complicada estrutura de camadas não aderentes de aço e polímero projetada para uma vida útil mais prolongada (até 25 anos) em alta temperatura e pressão [17], [25].

3.3 Fadiga

Poucos são os trabalhos encontrados na literatura referentes à fadiga em materiais poliméricos. Adicionalmente os polímeros ainda não possuem um padrão bem definido para análises em fadiga, sendo assim as teorias descritas nos itens que se seguem (3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 e 3.4) são relacionadas a materiais metálicos para melhor descrever o processo mecânico de fadiga.

Quando o limite de resistência dos materiais é ultrapassado, devido às condições de trabalho, os mesmos sofrem ruptura mecânica. No entanto, as estruturas, durante a sua utilização, normalmente estão sujeitas a carregamentos cíclicos. Esse tipo de carregamento dinâmico pode levar à falhas mecânicas graduais ou, em algumas ocasiões, a falhas catastróficas da estrutura para níveis de carregamentos inferiores ao limite de escoamento. A este tipo de falha, que ocorre a uma tensão inferior àquela aplicada em um carregamento estático, dá-se o nome de falha por fadiga [26], [27].

Segundo DIETER [27], a falha por fadiga corresponde a 90% das falhas em serviço relacionadas a causas mecânicas. Para sua ocorrência, é necessário que:

- A tensão máxima em tração seja suficientemente elevada;
- Se tenha um número suficiente de ciclos;
- A amplitude dessas cargas flutuantes seja suficientemente elevada.

3.3.1 Mecanismos de fadiga

O processo de fadiga em materiais metálicos cristalinos compreende os seguintes estágios:

Nucleação da trinca: As trincas por fadiga geralmente iniciam-se nas superfícies, em regiões normalmente de elevada concentração de tensão. Com o processo de ciclagem as trincas têm início por intrusões e extrusões, como mostrado na Figura 12 [27].

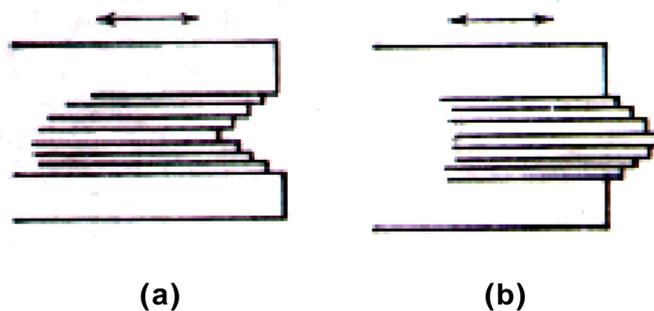


Figura 12 Formação de Intrusões (a) e extrusões (b)

Propagação da trinca: Nesse estágio, macroscopicamente ocorre o crescimento da trinca em direções normais ao eixo de carregamento, apresentando um aspecto característico semelhante a “marcas de praia”, e estrias (aspecto microscópico) onde cada estria corresponde a um ciclo de carregamento (Figura 13). Nesse ponto, pode-se calcular a velocidade de propagação da trinca.

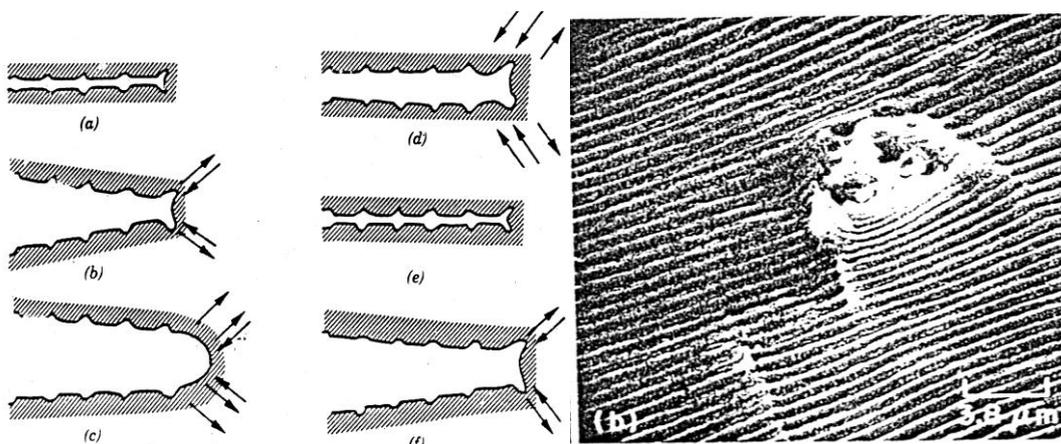


Figura 13 Processo de crescimento da trinca [27].

Fratura: Ocorre quando o comprimento da trinca atinge o seu valor crítico e o material fratura.

3.3.2 Ciclo de tensão

Para que se tenha um processo de fadiga é necessário, como dito anteriormente, uma tensão máxima em tração suficientemente elevada. A Figura 14 apresenta diferentes ciclos de tensões que podem levar à fadiga. Na Figura 14a, é mostrado um ciclo de tensões alternadas onde as tensões máximas e mínimas são iguais. No caso b, há um ciclo de tensão flutuante onde as tensões máximas e mínimas possuem valores diferentes. A Figura 14c esquematiza um ciclo de tensão irregular/aleatório [4], [27], [28].

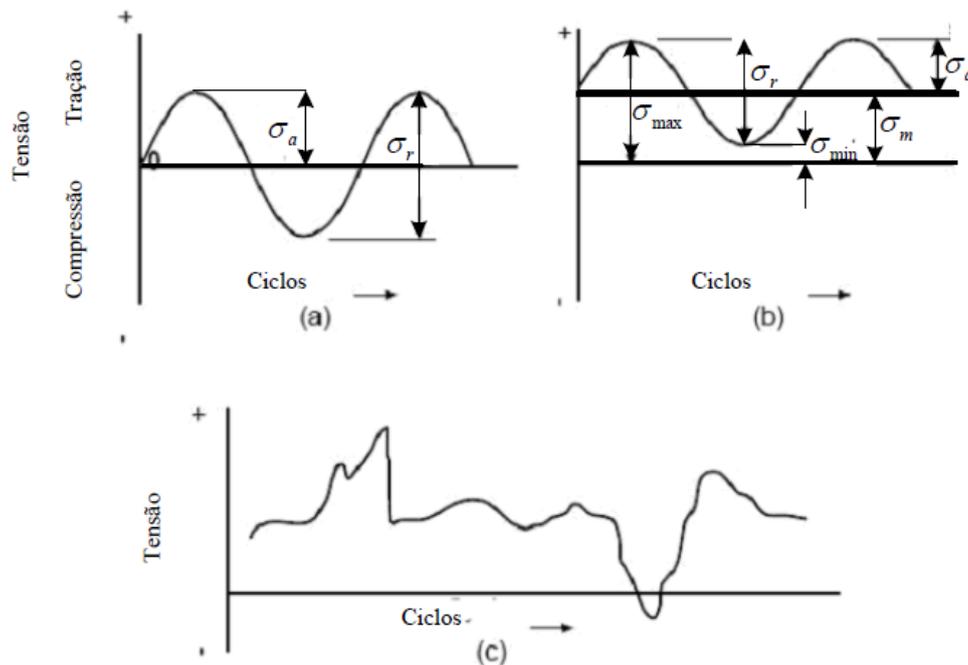


Figura 14 Ciclos de fadiga, a) tensões alternadas b) tensão flutuante c) tensão irregular/aleatória [4].

Os símbolos representados na Figura 14 correspondem:

σ_r = Intervalo de tensões

σ_a = Amplitude da tensão

σ_m = Tensão média

R = Razão de tensão

Que são calculados de acordo com as equações abaixo:

$$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} \quad (1)$$

$$\sigma_r = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} \quad (2)$$

$$\sigma_a = \sigma_r / 2 \quad (3)$$

$$\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min}) / 2 \quad (4)$$

3.3.3 Curva S-N

Os resultados dos testes de fadiga normalmente são representados pelas curvas de amplitude de tensão por número de ciclos necessários para a fratura do material, curva S-N. Essas curvas geralmente são construídas para corpos de provas padronizados a tensões alternadas (onde a tensão média é zero), que recebem um tratamento superficial para eliminar imperfeições e rugosidades que poderiam alterar os resultados, diminuindo o tempo do estagio de nucleação da trinca. A Figura 15 mostra curvas típicas de fadiga para diferentes materiais metálicos.

Para que essas curvas sejam aplicadas em uma situação real onde as condições de serviço levam a diferentes tipos de carregamento, defeitos internos e externos, tamanhos variados e variações de temperatura, determinadas correções se fazem necessárias.

Como pode ser visualizado na Figura 15, normalmente os metais, quando submetidos a valores de tensão elevada, apresentam uma diminuição no número de ciclos de fadiga antes de se romperem.

Nesta mesma Figura, pode-se obter o limite de resistência à fadiga, característica apresentada por alguns materiais de engenharia, onde obtém-se a tensão máxima a que o material pode ser submetido sem que ocorra fratura por fadiga, mesmo em um número infinito de ciclos.

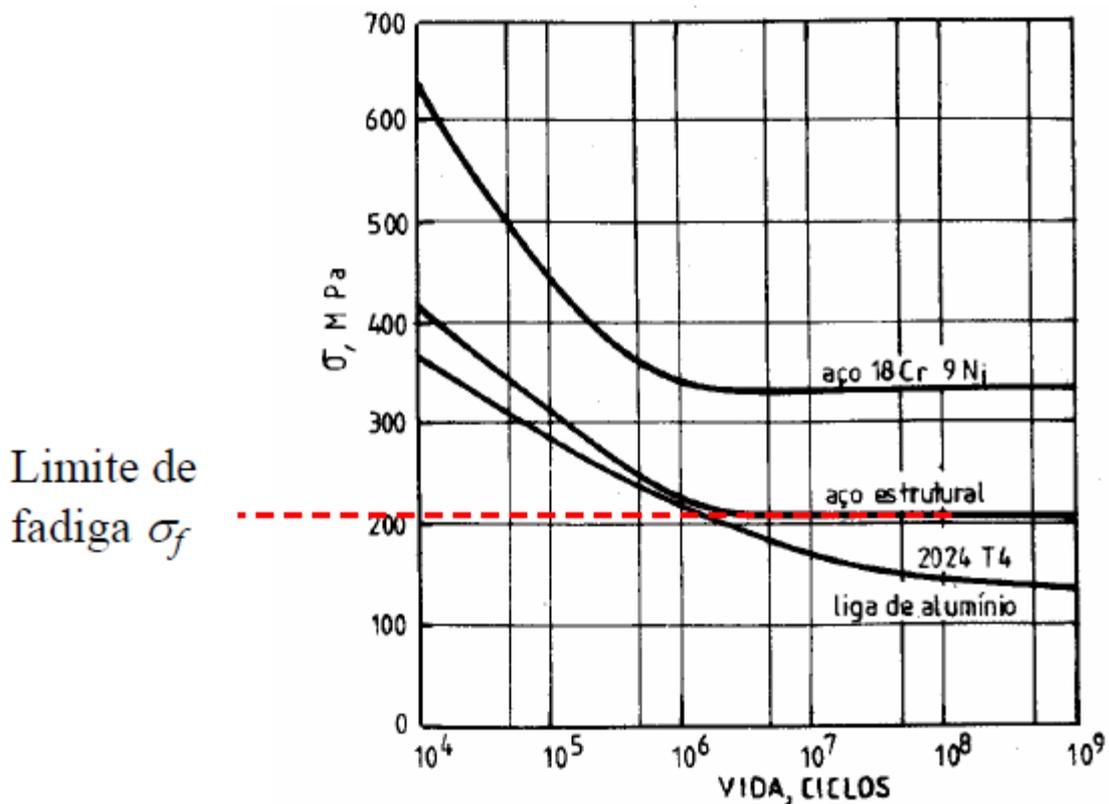


Figura 15 Curvas S-N para diferentes materiais [4].

3.4 Mecânica da fratura aplicada à fadiga

As representações de curvas de fadiga descritas anteriormente podem não levar em consideração uma situação real a qual o material em estudo esteja, pois se sabe que a maioria dos materiais de engenharia está sujeita a diferentes tipos de carregamento e possuem defeitos como trincas, porosidade, etc.

Como as estruturas normalmente estão sujeitas a carregamentos cíclicos, defeitos significativos, como trincas que podem aparecer durante a sua utilização, transporte e armazenamento. Além disso, o meio onde se localizam pode danificar as superfícies, tornando-as mais irregulares e mais suscetíveis à formação de concentradores de tensão. Logo, a utilização das teorias descritas anteriormente, por não levarem em conta esses aspectos, pode acarretar em erros na estimativa da vida útil. A presença de defeitos tende a diminuir a resistência à fadiga [4].

Essa menor resistência ocorre porque o tempo do primeiro estágio da fadiga, como explicado no item 3.3.1, que corresponde à nucleação da trinca, é reduzido ou eliminado pela presença de um defeito (entalhe), acelerando o processo [28].

Nos ensaios de vida total (Curva S-N), a nucleação pode ocupar mais de 90% da vida em fadiga para metais. Logo, as curvas S-N podem conter erros ao prever a vida útil de uma estrutura em campo, sendo necessária a aplicação da mecânica da fratura na fadiga, pois uma avaliação das características de propagação da trinca será necessária [4].

O uso do fator de intensidade de tensão (K) para descrever o campo de tensões nas extremidades de uma trinca propagando-se por fadiga é dado por:

$$K = C\sigma\sqrt{\pi a} \quad (5)$$

Onde C é chamado fator geométrico da trinca que é adimensional e a é o tamanho da trinca.

Devido à variação de ciclos de tensão existente na fadiga, o valor de K varia a cada instante. Essa diferença foi descrita por Paris como sendo a amplitude do fator de intensidade de tensão representado por ΔK [4], [27].

$$\Delta K = C\Delta\sigma\sqrt{\pi a} \quad (6)$$

A Figura 16 mostra uma curva de propagação da trinca por número de ciclos para corpos de provas com entalhe. Pode-se determinar a taxa de propagação da trinca por fadiga da/dn , desde que sejam conhecidos os valores de K [4].

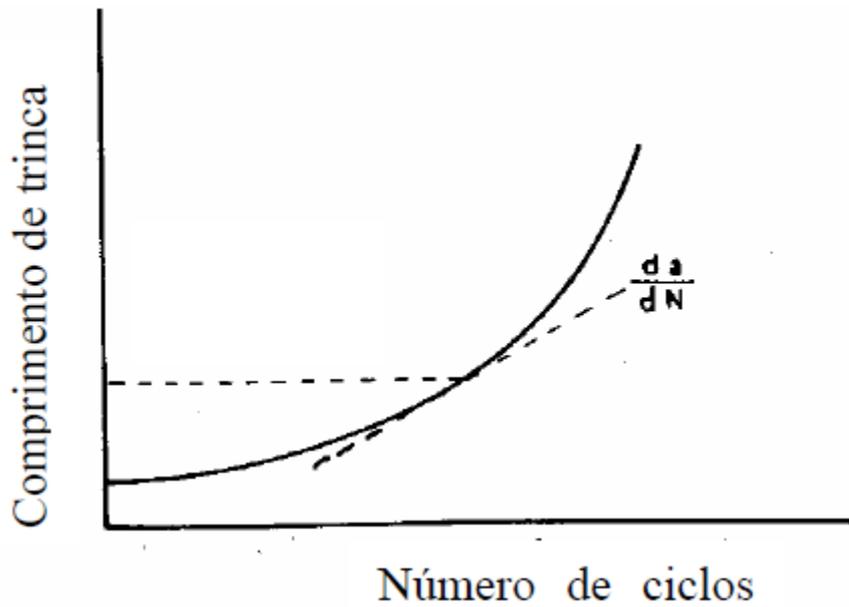


Figura 16 Representação da taxa de propagação de trincas [4].

Com os valores de ΔK conhecidos e a taxa de propagação da trinca da/dN , determinada experimentalmente, chega-se à equação das curvas de Paris, onde C e p são constantes determinadas experimentalmente. Na Figura 17 representa-se uma curva característica de Paris da/dN versus ΔK .

A região A identificada na Figura 17 corresponde à região de trincas de fadiga não propagantes. Na região B, tem-se uma relação linear $\log \Delta K$ e $\log da/dN$ e na região C ocorre um crescimento instável da trinca [27].

$$\frac{da}{dN} = C\Delta K^\rho \quad (7)$$

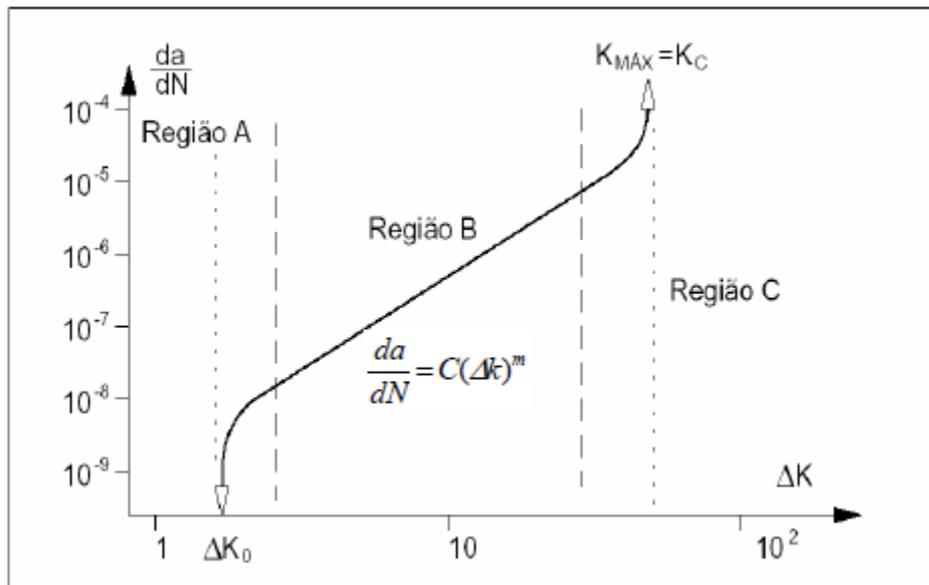


Figura 17 Curva da/dN versus ΔK , Típica de material metálico [4].

3.5 Fadiga em *risers* flexíveis

De uma forma geral, estudos de materiais de engenharia em fadiga são bem complicados, pois requerem tempo, grandes investimentos, infraestrutura e em nem todos os casos os resultados adquiridos são satisfatórios para análise de fadiga.

O comportamento em fadiga de *risers* flexíveis, como já foi colocado, é muito difícil de ser avaliado, pois há uma gama de parâmetros importantes, que alteram o material com o tempo e que devem ser levados em consideração, tais como pressão interna e externa, características do fluido transportado, condições ambientais, meio onde serão localizados e outros. Além de todos os parâmetros, *risers* flexíveis são compostos por diferentes camadas de materiais, intercaladas de acordo com a necessidade imposta pelo fluido transportado e o local aonde os mesmos serão instalados. Dessa forma, curvas de fadiga são obtidas individualmente para os diferentes materiais que compõem determinados dutos flexíveis [4].

Existem algumas normas internacionais que tratam os dutos flexíveis, sendo as principais a *API Spec. 17J* e a *ISO 13628-2*, e pela *Petrobras* a norma *N-2409*. Entretanto, não apresentam detalhes sobre a escolha de critérios do procedimento de fadiga de *risers* flexíveis, levando os fabricantes e operadores a definição dos seus próprios procedimentos [2], [4], [29].

De qualquer forma, mesmo com tantas dificuldades enfrentadas pela ausência de detalhamento nas normas, quanto as definições corretas para testes de fadiga em *risers*, os ensaios continuam sendo de extrema importância para o entendimento de como a estrutura se comporta, e, na medida do possível, tentam reproduzir um comportamento mais fiel possível do conjunto de carregamentos dos dutos flexíveis em campo [4].

Segundo LEMOS [4], uma das partes mais importantes na análise de fadiga é o entendimento de como os carregamentos gerados serão transformados em tensões nas inúmeras camadas que os *risers* possuem.

Segundo BETANZOS [2], o término do ensaio de fadiga em *risers* é determinado pela falha no duto ou, como feito para outros materiais de engenharia, estipula-se um número máximo de ciclos. A análise de falha é feita de camada por camada para localizar quais os elementos que sofreram fadiga. Segundo o autor, o duto só é aprovado quando não há falha mesmo quando submetido a teste com

parâmetros superiores aos de projeto (como pressão) ou se depois da inspeção camada a camada não forem encontrados danos comprometedores na sua estrutura.

BETANZOS [2] e LEMOS [4] citam vários equipamentos utilizados para análise de fadiga em *riser*, dentre os quais são apresentados na Figura 18 equipamentos projetados para testes de tração, flexão e fadiga na posição horizontal, enquanto que na Figura 19 equipamentos simulando condições de trabalho vertical são mostrados.



Figura 18 Equipamento projetado para testes de tração, flexão e fadiga. Posição de trabalho horizontal - Wellstream [4].



Figura 19 Equipamento projetado para testes de tração, flexão e fadiga. Posição de trabalho vertical - NKT e COPPE [4].

3.6 Fadiga em termoplásticos

Materiais termoplásticos conquistam grandes mercados no mundo atual devido a inúmeras características, dentre as quais se destaca a densidade relativamente baixa. Esses materiais atualmente são usados em aplicações que requerem alta resistência, em componentes de carga aplicada e outros. Um dos principais critérios de projeto para componentes que trabalham à carga constante é a deformação em fluência ou fadiga estática [30]. No entanto, muitos materiais poliméricos trabalham sob cargas cíclicas e sua utilização para aplicações estruturais tem despertado grande interesse na avaliação do seu comportamento mecânico, dentre os quais se destaca a fadiga dinâmica [5], [30].

Segundo ALAN [31], os mesmos métodos tradicionais usados para avaliação de vida em fadiga de materiais metálicos podem ser aplicados aos polímeros. No entanto, polímeros são altamente suscetíveis aos efeitos de frequência visto que a temperatura do corpo de prova polimérico vai se elevar ao sofrer cargas cíclicas

envolvendo uma das principais complicações em fadiga de polímeros que é o aquecimento por histerese e o posterior amolecimento.

Segundo CRAWFORD e BENHAM [30] o efeito da frequência em processos cíclicos talvez possa ser a principal diferença entre a fadiga dinâmica dos metais e dos polímeros. Os autores reafirmam a dependência da frequência no aumento da temperatura de polímeros sendo que os plásticos podem sofrer severo amolecimento em função da frequência. Sendo assim, o número de ciclos em um teste de fadiga em metais pode ser reduzido por aumento da frequência, uma vez que os mesmos não sofrem efeitos sobre uma ampla faixa de frequência. Já para os polímeros, o comportamento em fadiga pode ser drasticamente alterado com a variação da frequência. ALAN [31] então afirma que quanto maior a frequência de carregamento cíclico, menor será a resistência à fadiga de materiais poliméricos, ou seja, o número de ciclos até a ruptura/falha irá diminuir devido ao aquecimento provocado.

Esta falha por amolecimento térmico dependente da frequência de ensaio como testado por CRAWFORD e BENHAM [30] para o poliacetal (Figura 20).

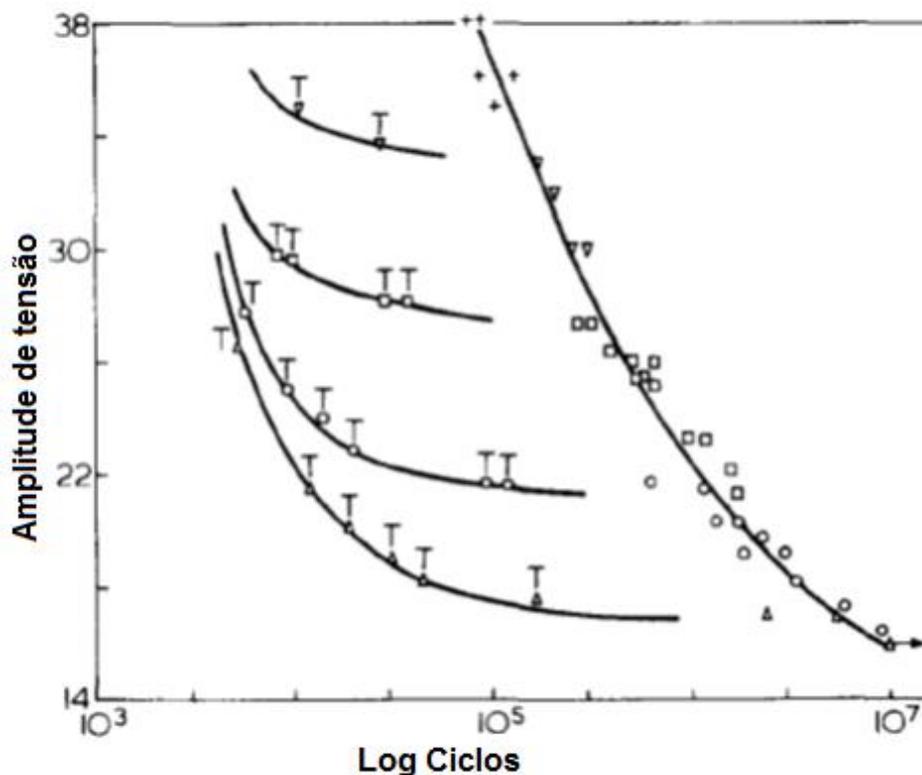


Figura 20 Fadiga térmica em poliacetal. +, 0,167; ▼, 0,5; □, 1,67; ○, 5,0; Δ, 10,0 Hz. T = falha térmica [30].

De acordo com HERTZBERG *et al.* [32], embora o aquecimento histerético pareça ser suficiente para explicar a diminuição da resistência à fadiga em altas frequências cíclicas em amostras sem entalhe, ainda não está bem esclarecido o aumento da resistência à fadiga em amostras com entalhe de polímeros submetidos a maiores frequências cíclicas.

A Figura 21 do trabalho de CRAWFORD e BENHAM [30] para poliacetal mostra a interdependência da amplitude de tensão, o número de ciclos e o aumento da temperatura resultante da ciclagem uniaxial para uma frequência de 5 Hz, onda senoidal e zero de tensão média. Há uma mudança no comportamento entre as tensões mais baixas ($21,6 \text{ MN/m}^2$), onde foi observada a fadiga por propagação de trincas e falhas por amolecimento térmico para altas tensões ($22,4 \text{ MN/m}^2$). A curva S-N traçada para o conjunto de teste mostra pela letra F, os pontos de fratura e U o limite de fadiga.

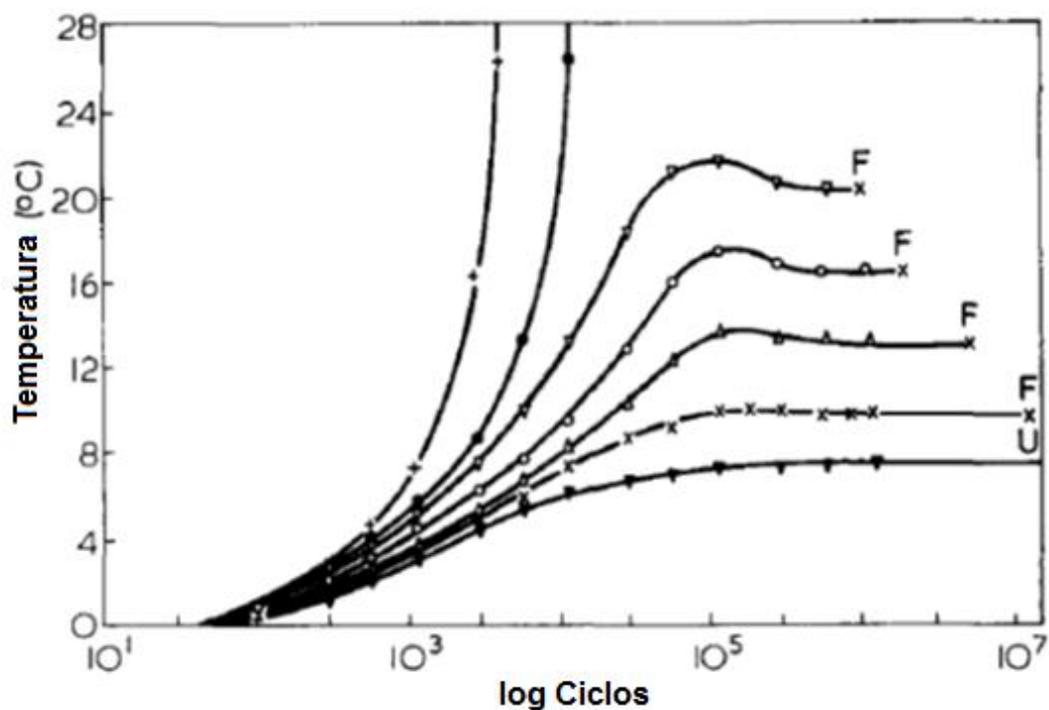


Figura 21 Aumento da temperatura resultante da ciclagem para poliacetal. Os níveis de tensões são anti-horários a partir de U: 15, 16, 17,4, 19,7, 21,6, 22,4 e 27,8 [30].

O comportamento em fadiga de materiais poliméricos é sensível à massa molar, à densidade, meio ambiente, cristalinidade e outros. Na Figura 22, tem-se uma relação do grau de cristalinidade com a resistência à fadiga para o Politetrafluoretileno (PTFE), onde há um aumento na resistência à fadiga com o aumento da cristalinidade [31].

De acordo com ALAN [31], a maioria (se não todos) dos polímeros independentes da sua estrutura química (semicristalino, amorfo, ou duas fases) apresentam amolecimento quando em tensões cíclicas, como mostrado na Figura 23, onde curvas tensão-deformação são plotadas para diferentes polímeros.

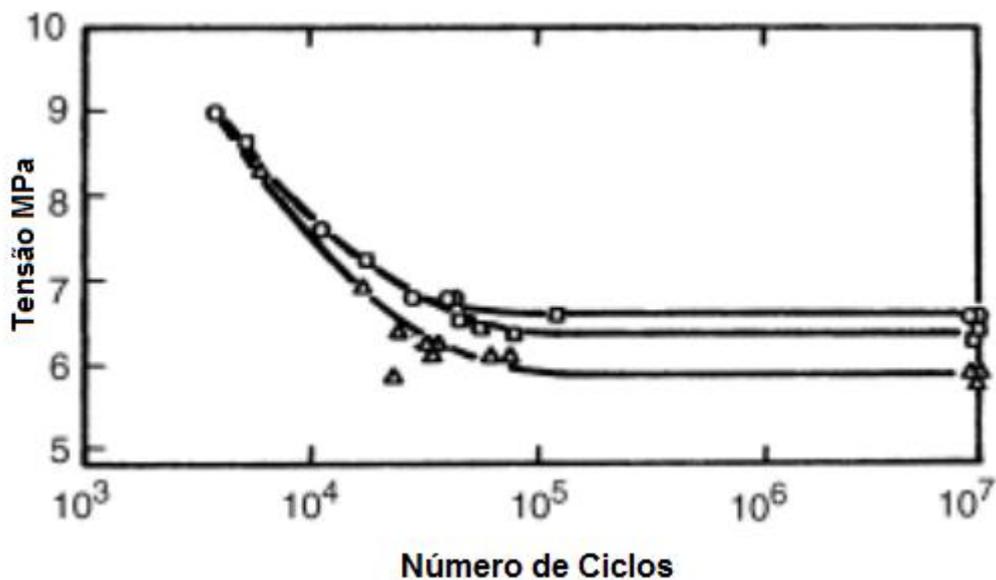


Figura 22 Vida em fadiga de PTFE; Δ , baixa cristalinidade; \square , cristalinidade média; \circ , alta cristalinidade [31].

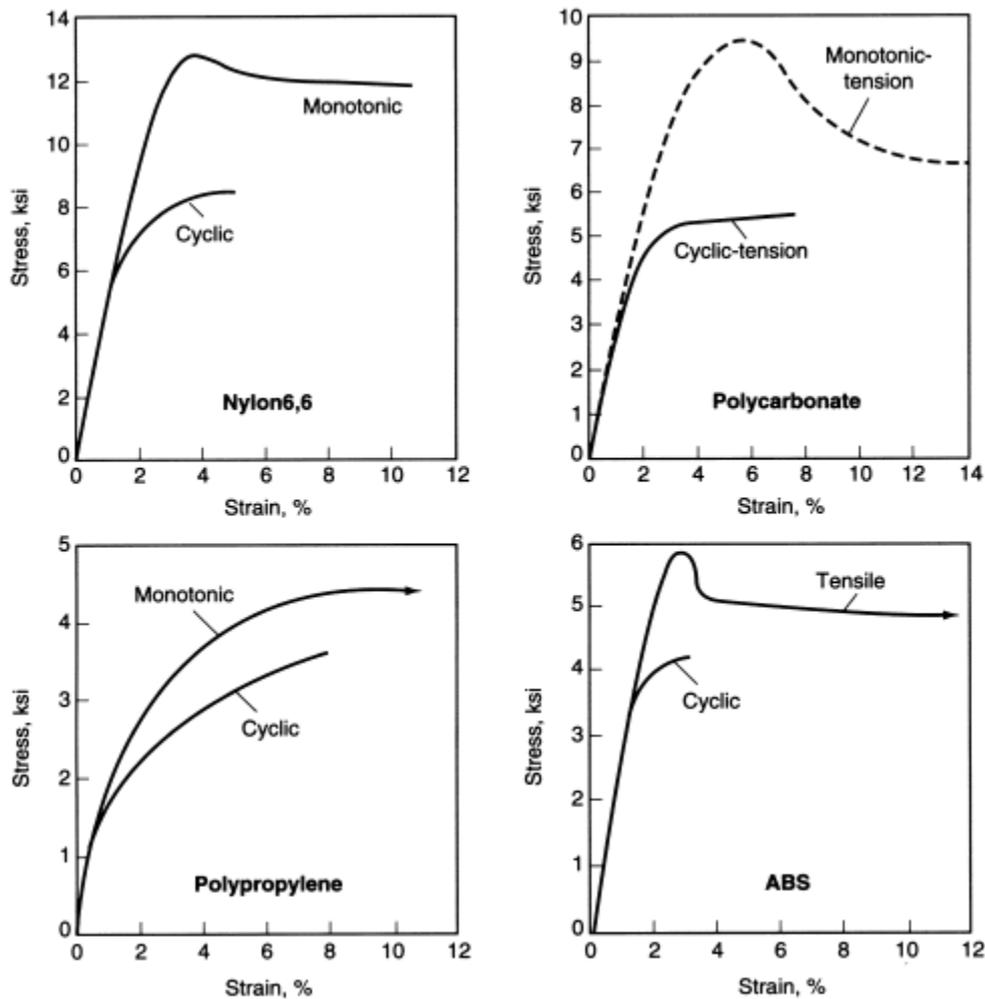


Figura 23 Comparação das curvas cíclicas e monotônicas tensão-deformação para vários polímeros [31].

ALAN [31] também faz referência ao limite de resistência à fadiga, já mencionado anteriormente, abaixo do qual não ocorre falha por fadiga mostrada na Figura 24, onde os polímeros, assim como os metais, podem ou não apresentar esse limite. Os polímeros mostrados tereftalato de etileno (PET), náilon, poliestireno (PS), poli (metil metacrilato) (PMMA), polipropileno (PP), polietileno (PE) e politetrafluoretileno (PTFE)) foram analisados a uma frequência de 30 Hz onde apenas o náilon e politereftalato de etileno (PET) não apresentaram um limite de resistência.

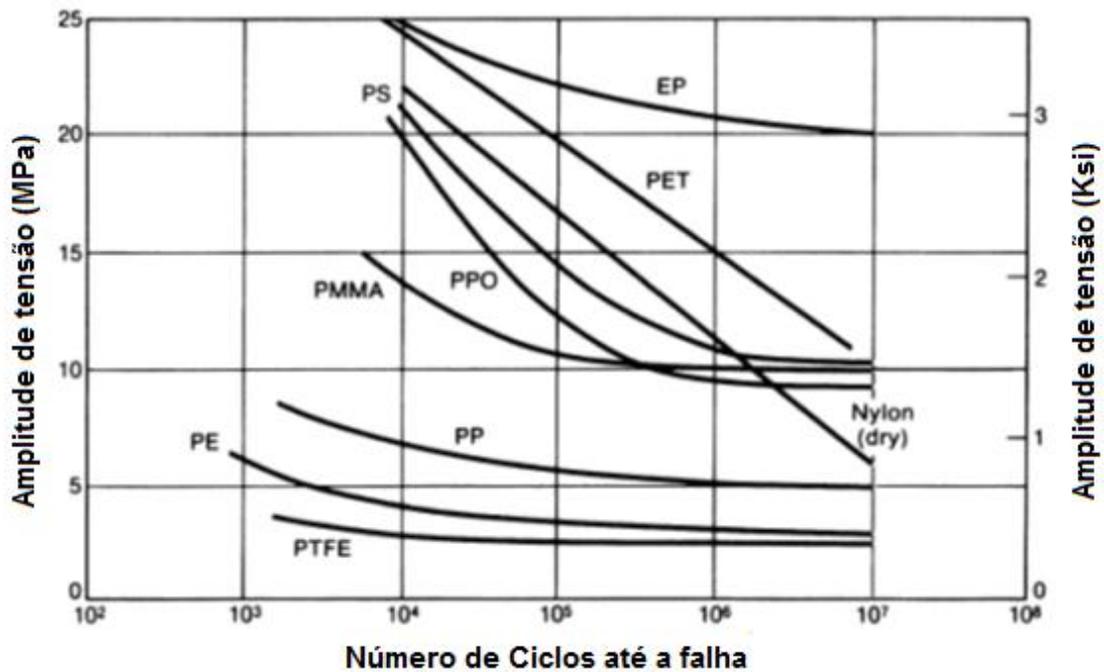


Figura 24 Curvas S-N para diferentes polímeros [31].

Assim como qualquer material, os polímeros apresentam defeitos em suas estruturas, sendo necessária a aplicação da mecânica da fratura na fadiga para avaliar a propagação de trincas. HERTZBERG *et al.* [32] mostraram que alguns polímeros apresentam comportamentos semelhantes aos dos metais quando comparados por uma curva S-N, e também que a taxa de crescimento da trinca por fadiga (da/dN) diminui com o aumento da frequência de teste para um mesmo ΔK para alguns polímeros.

ALAN [31] coloca que uma possível explicação é pelo fato de que o aquecimento gerado se concentra na ponta da trinca. Logo, as superfícies livres da trinca e o material presente ao seu redor ajudam a dissipar o calor. Sendo assim, em materiais ensaiados com entalhe, a propagação da trinca se dá por um processo mecânico, visto que um excessivo aumento de temperatura é evitado.

Uma boa comprovação de que o aumento da temperatura é evitado para materiais que possuam entalhes/trincas é visto na Figura 21 (referente ao aumento de temperatura com a ciclagem de poliacetal sem entalhe). Essa Figura revela que há uma estabilização da temperatura nas fronteiras da fratura do material, que pode ser explicado pela formação e crescimento de trincas neste estágio do ensaio.

Na Figura 25, há duas curvas citadas por HERTZBERG *et al.* [32], que mostram o efeito da frequência na taxa de crescimento da trinca para polímeros. Figura 25a mostra que o poliestireno é sensível ao efeito da frequência, comportamento não observado em amostras de policarbonato Figura 25b.

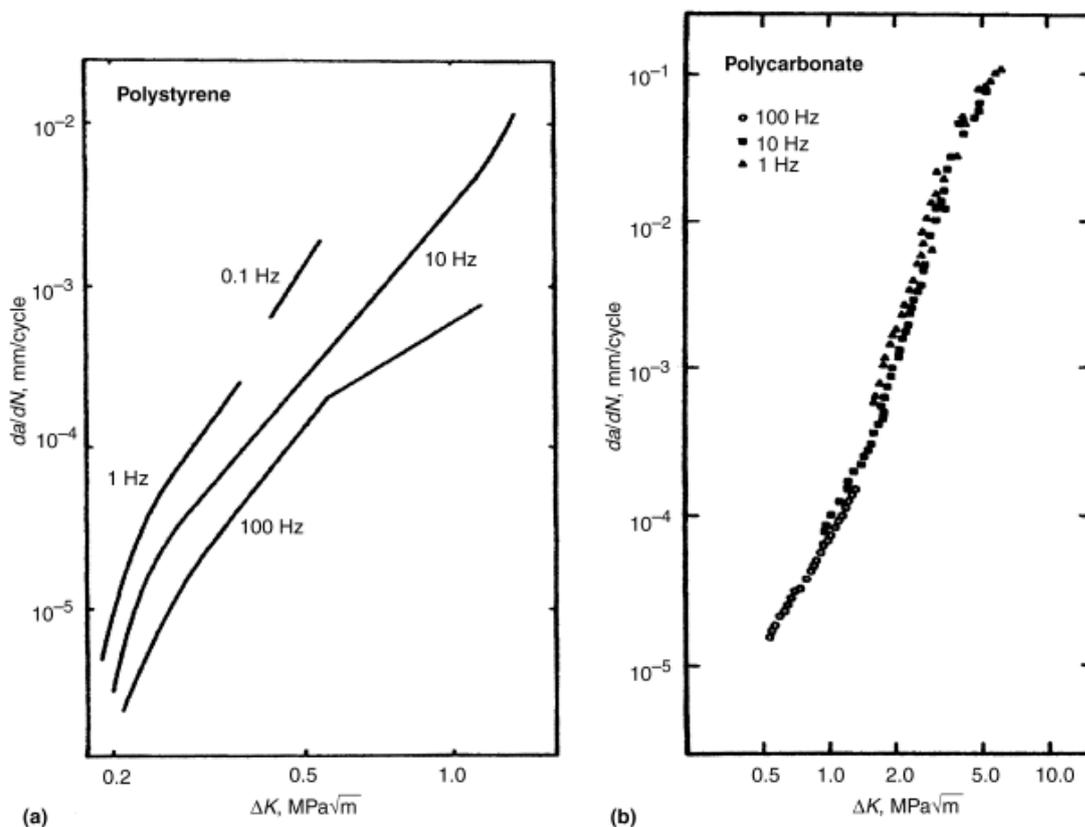


Figura 25 Efeito da frequência cíclica sobre da/dN por fadiga [32].

CRAWFORD e BENHAM [30] mostraram em seus trabalhos a influência do efeito do entalhe no teste de fadiga para o poliacetil, onde a falha térmica também é evidenciada para esse tipo de corpo de prova. Contudo, devido à dissipação de calor, frequências mais elevadas podem ser exploradas. A redução da resistência à fadiga devido ao entalhe mostrada na Figura 26 não é tão bem evidenciada quando comparada com a Figura 20 citada anteriormente, onde CRAWFORD e BENHAM [30] testaram a resistência térmica do material sem entalhe. Segundo os autores, uma possível explicação seria o fato do material não apresentar uma superfície lisa, podendo apresentar defeitos/trincas devido à presença de micro-vazios.

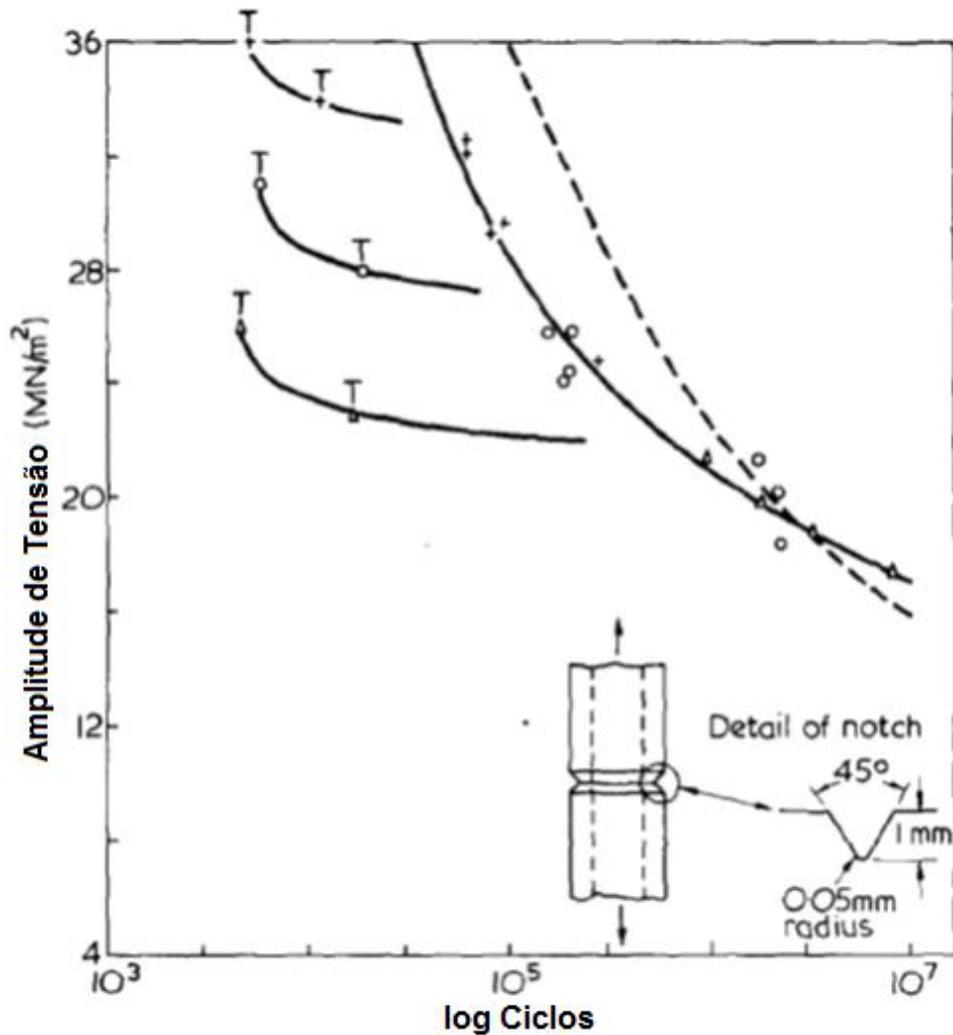


Figura 26 Teste de fadiga em poliacetal com entalhe T = falha térmica; +, 1,67; o, 5,0; Δ, 10,0 Hz [30].

DAO e DICKEN [33] também reafirmam nos seus trabalhos sobre, mecanismos de falha por fadiga em polímeros, que o efeito da elevação da temperatura com o carregamento cíclico em alta frequência leva ao amolecimento e, em alguns casos, até mesmo à fusão ou degradação do material, o que altera significativamente o mecanismo de falha. Já o oposto é encontrado nos testes de baixa frequência onde o aquecimento é menor e a fadiga do material se dá por um processo de iniciação e propagação da trinca.

MARISSSEN *et al.* [34] relata em seus testes de fadiga para elastômeros termoplásticos que o material parece ter sofrido fusão, consequência de uma elongação inelástica que provoca dissipação de energia (Figura 27).

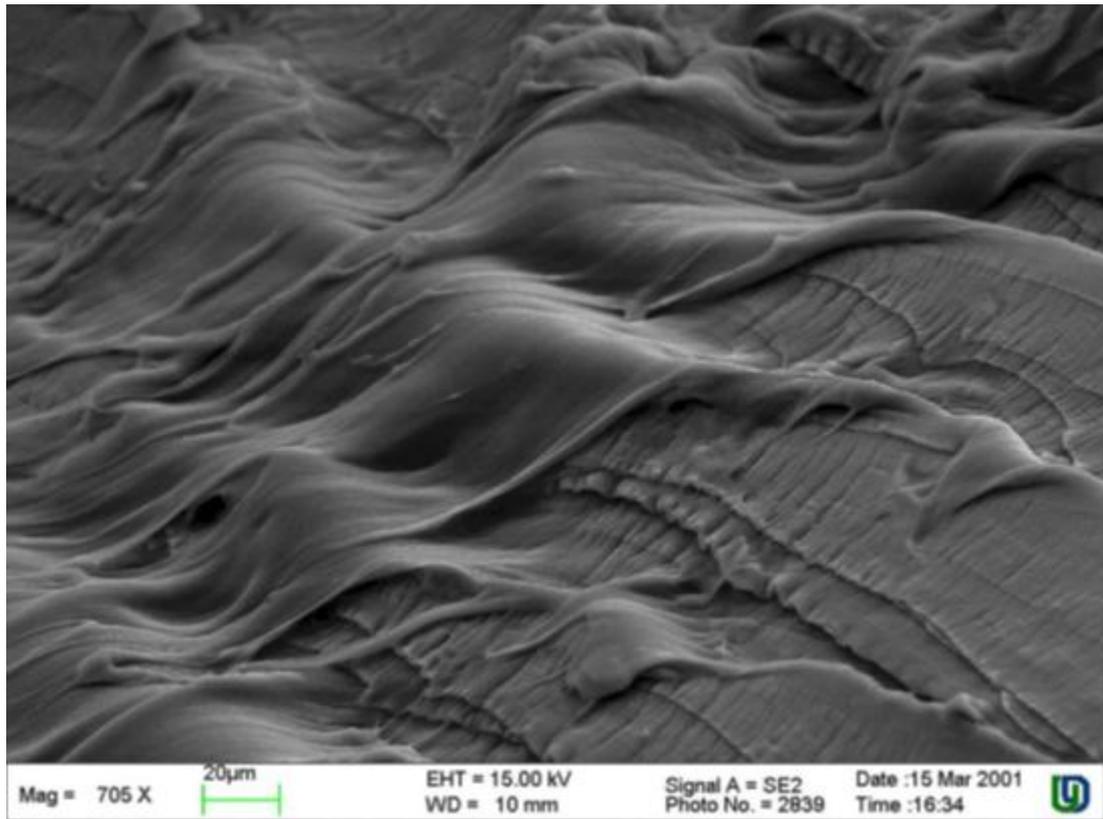


Figura 27 Formação de grandes bandas de deformação com indícios de fusão [34].

O mesmo autor relata a propagação de trincas por estrias de fadiga em corpos de prova com entalhe para elastômeros termoplásticos mais rígidos (Figura 28), onde relata que o espaçamento entre as estrias diminui até que atinja uma condição estável, com pequeno afastamento das estrias conforme mostrado na Figura 29.

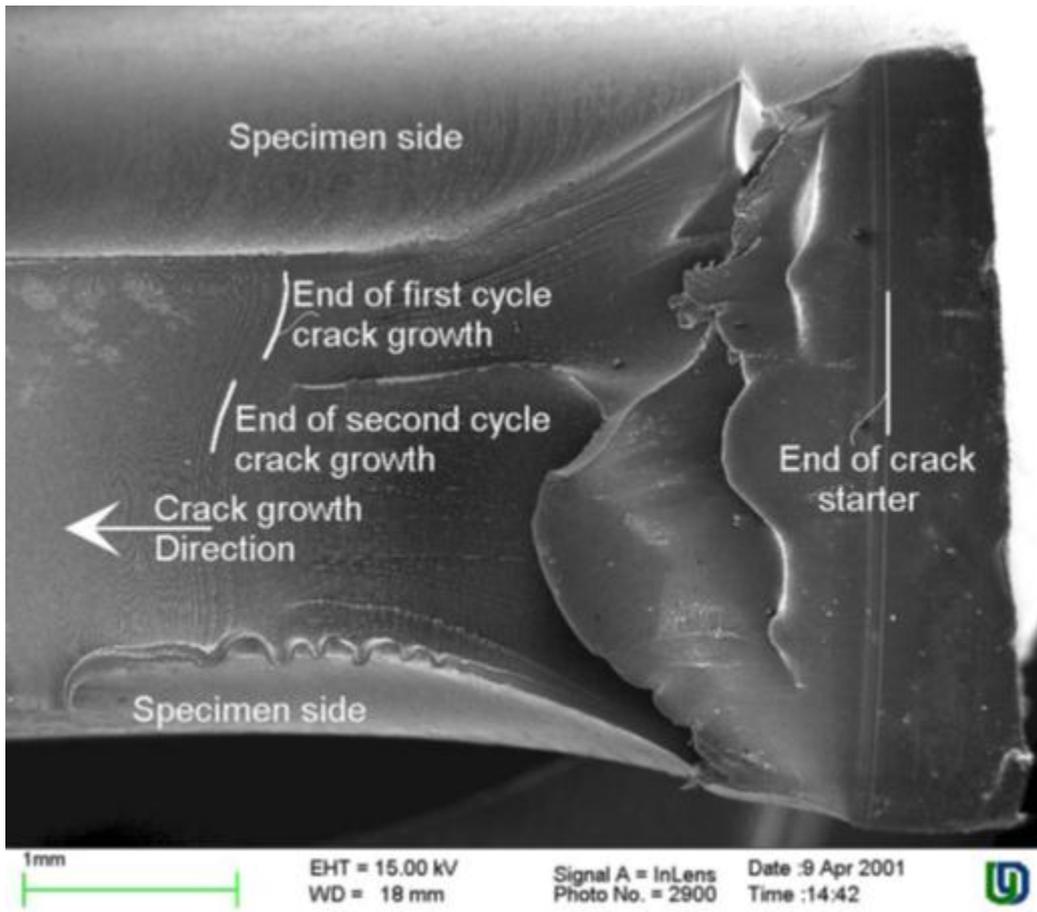


Figura 28 Propagação de trincas por estrias de fadiga [34].

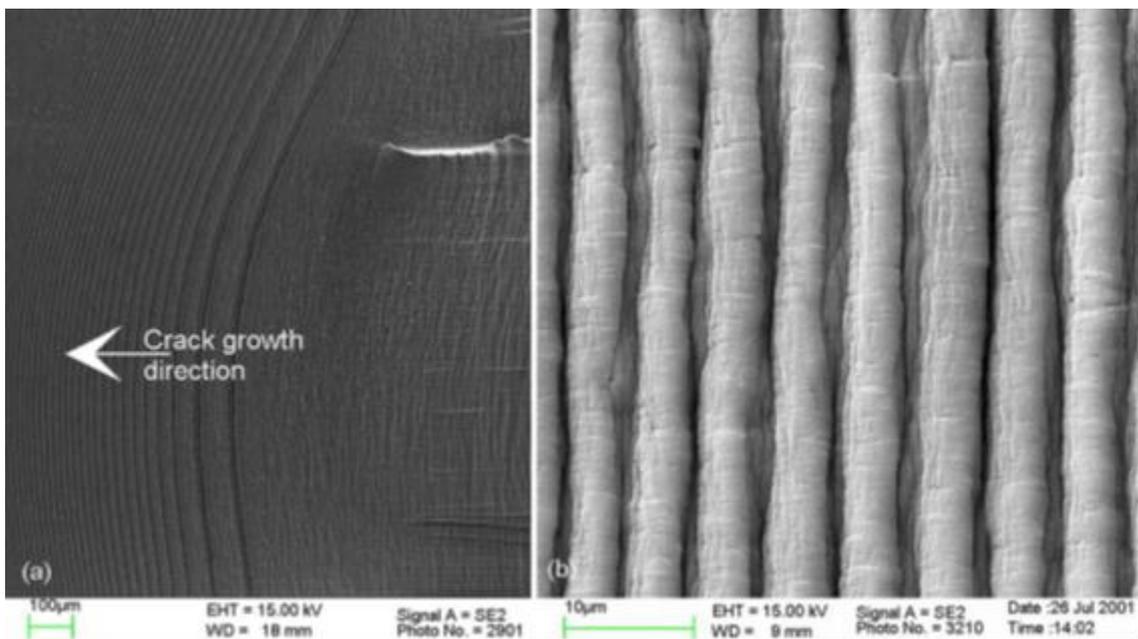


Figura 29 Região de propagação de estrias (a) e região estável (b) [34].

Assim como nos metais, as superfícies de fratura de alguns materiais poliméricos apresentam estrias que correspondem à propagação da trinca. Vale ressaltar que a propagação de trincas de fadiga em polímeros pode se dar de forma descontínua, sendo comparada com a zona plástica na ponta da trinca de metais por alguns autores [34].

HERTZBERG *et al.* [32] descreve esse processo de crescimento descontínuo da trinca, onde afirma que durante o carregamento cíclico a propagação de trincas em polímeros está fundamentalmente associada a um microfibrilamento (*crazing*) na ponta da trinca. Esses microfibrilamentos crescem, atingem um tamanho crítico, onde muitas fibras se quebram, formando uma fenda que se soma à trinca já existente, tendo-se assim um novo comprimento de trinca.

A Figura 30a mostra o crescimento das microfissuras (representadas pelas setas à direita) e a posição da ponta da trinca (setas à esquerda) mostrando que a ponta da trinca permanece em sua posição original até que o mecanismo descrito acima prevaleça, dando assim origem a um novo tamanho de trinca. Esse modelo de crescimento descontínuo está representado na Figura 30b [32].

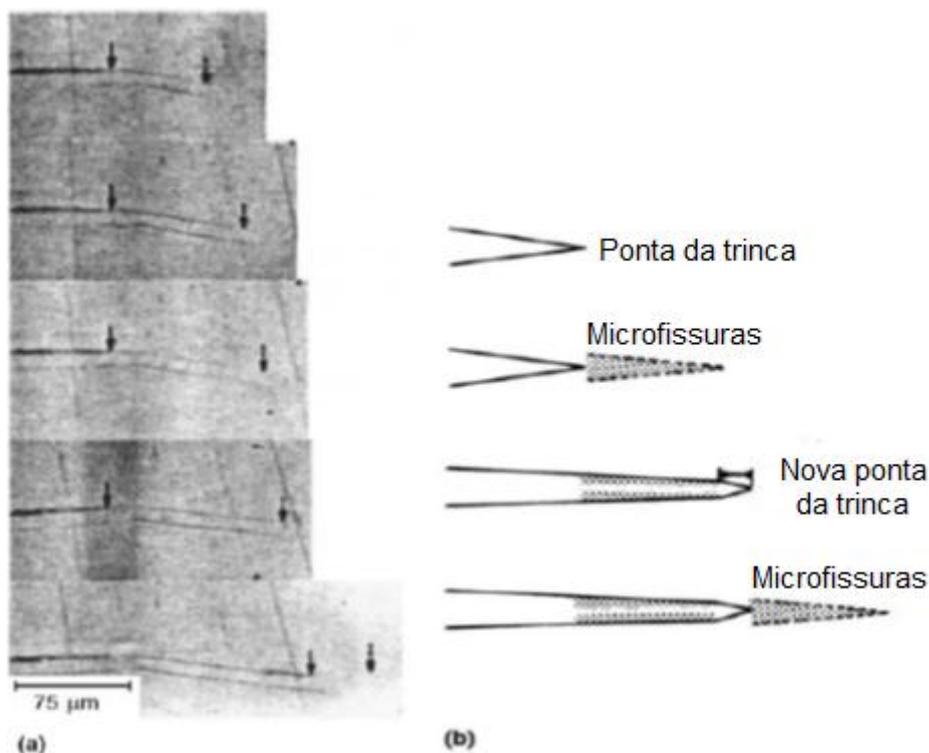


Figura 30 Processo de crescimento descontínuo da trinca [32].

Na Figura 31, é apresentado o estágio de iniciação da trinca, com a nucleação de um “craze” à frente da ponta da trinca preexistente observado para o PVDF [35].

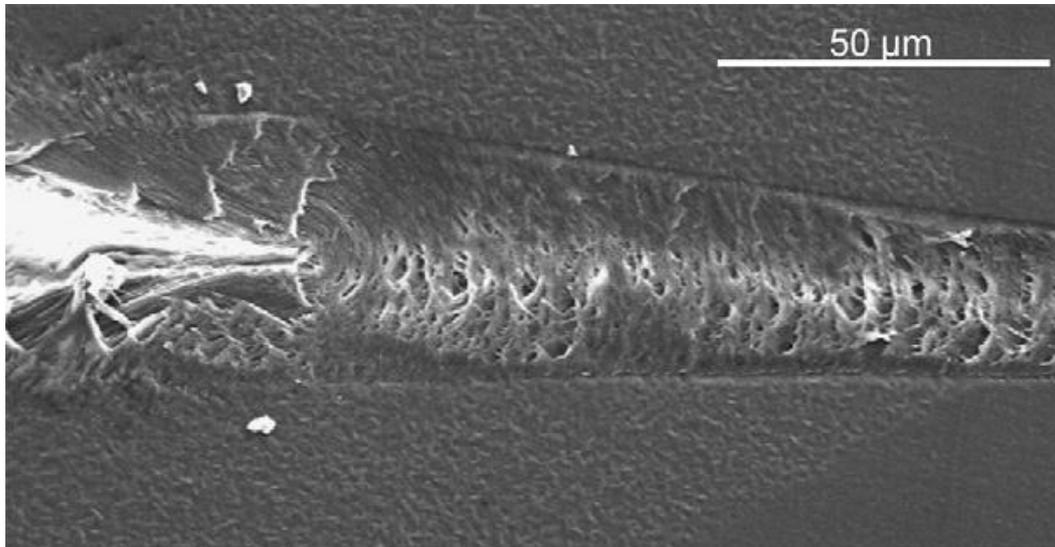


Figura 31 Processo de crescimento descontínuo da trinca [35].

Essa propagação de forma descontínua foi observada também por MARISSSEN *et al.* [34], que descreve este processo, em testes de fadiga em elastômeros, como aglomerações ocorrentes nas extremidades da boca da trinca Figura 32.

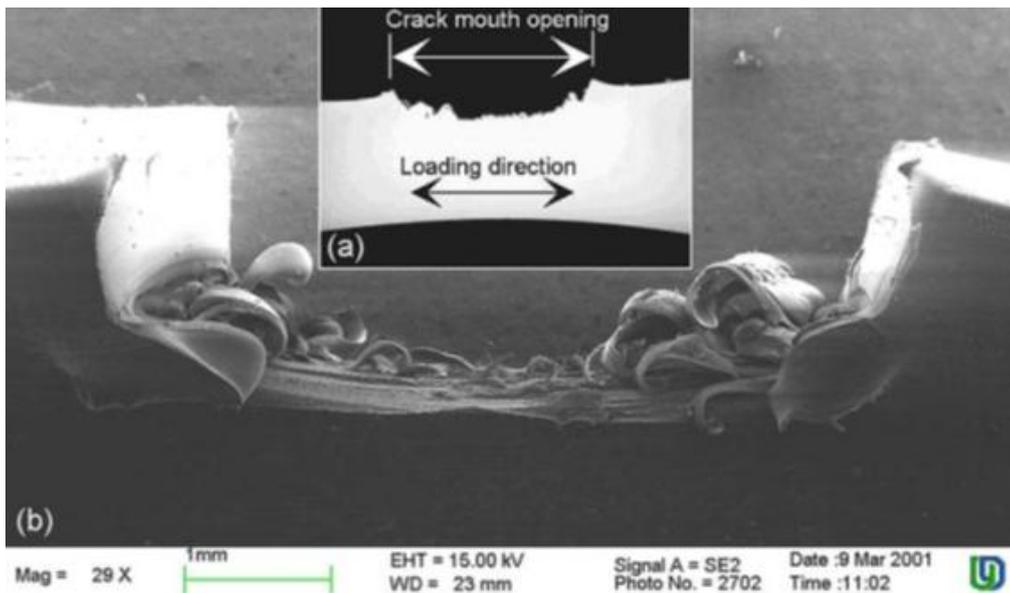


Figura 32 Propagação da trinca de forma descontínua para elastômeros [34].

De acordo com o que foi apresentado a respeito de testes e análises de vida em fadiga de materiais poliméricos, conclui-se que devido à gama de parâmetros que podem afetar o comportamento do material (tensão, temperatura, frequência, compressão e outros) e às diferenças existentes entre os materiais poliméricos (cristalinidade, densidade, temperatura de transição vítrea e outros), a maior parte dos polímeros não se comporta de maneira regular, como visto em materiais metálicos, quanto ao comportamento em fadiga, dificultando assim a análise dos critérios utilizados para testes e também dos resultados obtidos. A seguir são apresentados alguns exemplos de critérios, definidos pelos seus próprios autores, para avaliação e análise dos materiais de interesse.

BERREHILI *et al.* [5] testa, em seu trabalho, o comportamento em fadiga sobre compressão, tensão e torção de polietileno de alta densidade à temperatura ambiente e à frequência baixa e constante. Os autores definiram um critério para o número de ciclos até a falha, sendo N_i e N_f , respectivamente, o número de ciclos correspondente ao início e final de propagação estável de trincas (Figura 33). Os ensaios foram realizados em corpos de prova tubulares para diferentes relações de razão de tensão $R(0, -\infty, 1)$, onde o auto aquecimento foi minimizado a fim de se evitar o efeito de temperatura e sendo assim curvas S-N puderam ser construídas a partir do critério definido para o fim de vida utilizado.

Na Figura 34, o número de ciclos é medido em torção, tensão e compressão para diferentes relações de razão de tensão. Segundo os autores, o modo de falha observado nas espécimes tubulares não resulta da propagação de trincas, mas sim de uma instabilidade macroscópica que pode ser gerada por estiramento ou deformação [5].

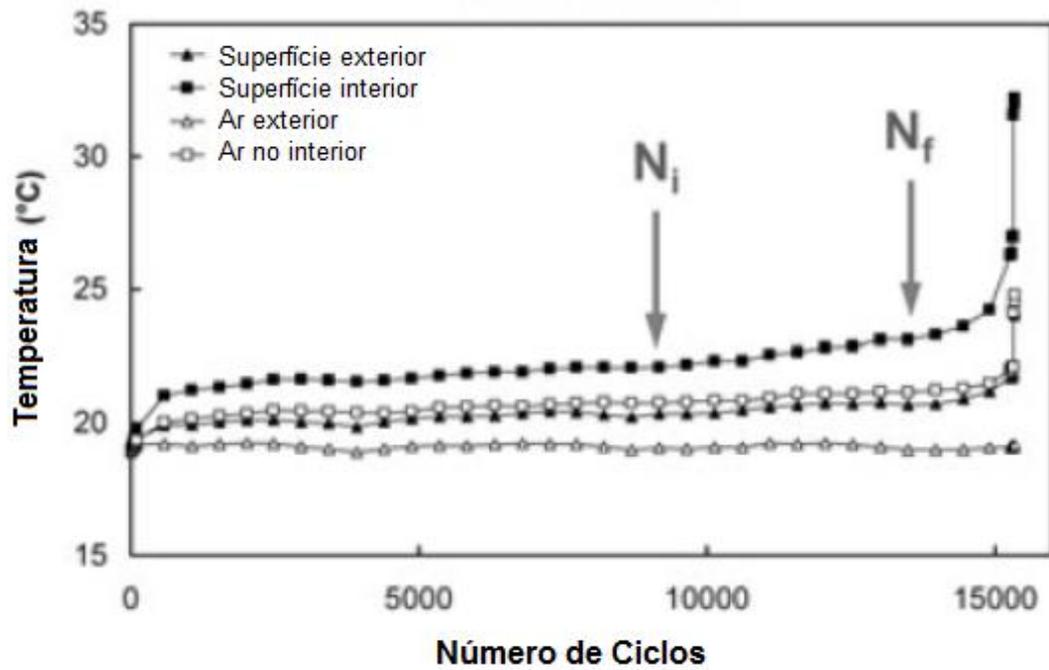


Figura 33 Evolução da temperatura do ar e da amostra durante um teste de fadiga à tensão em $R = 0$ ($\sigma_{\text{máx}} = 22,6 \text{ MPa}$) [5].

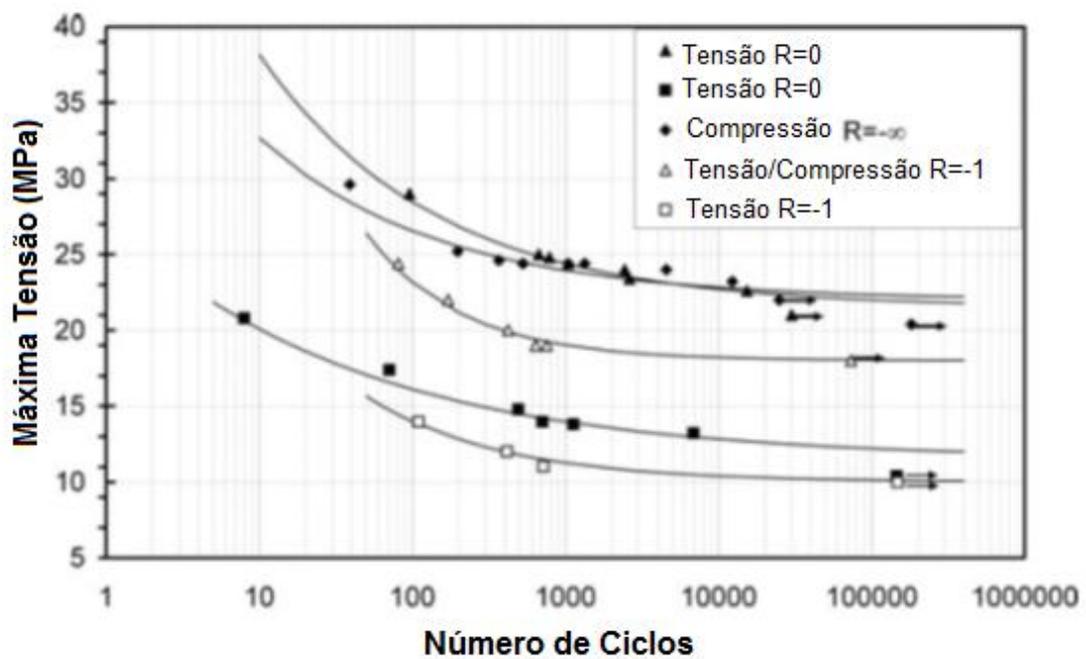


Figura 34 Curvas em torção, tensão e compressão para diferentes relações de R [5].

Outros autores como YELLE *et al.* [36] também fizeram uso do polietileno de ultra-alto peso molecular em ensaio de fadiga. O critério adotado pelo autor foi o teste de fadiga em flexão realizado à frequência relativamente alta (30Hz). Do ponto de vista térmico, os autores concluíram que a evolução da temperatura interna das amostras quando submetidas à fadiga à - 40°C é semelhante ao encontrado para 23°C, revelando uma tendência a se estabilizar quando a vida ultrapassa um milhão de ciclos.

KULTURAL e ERYUREK [37] analisaram o comportamento em fadiga de um homopolímero de polipropileno com diferentes teores de carbonato de cálcio incorporados. Cargas cíclicas foram utilizadas com diferentes frequências (23 e 50 Hz). Os autores observaram que a falha se deu por estiramento da amostra em um ponto em que a temperatura estava em seu nível mais alto em relação às outras partes da amostra para a frequência mais elevada. Em baixas frequências, não parece haver um aumento de temperatura excessivo, mas a falha ocorre com a deformação ou alongação da amostra.

MARISSEN *et al.* [38] afirmam em sua pesquisa que o Poli (acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) é um material altamente favorável a sofrer fadiga. Eles realizaram ensaios em corpos de prova com entalhes, visto que o comportamento à fadiga do ABS é dominado pelo crescimento de pequenas fissuras microscópicas oriundas de defeitos pré-existentes no material. Os autores concluíram que o ABS é sensível à fadiga e que há um efeito limitado sobre a frequência e que as grandes quantidades de defeitos presentes no ABS influenciam significativamente a vida de fadiga do mesmo.

3.7 Fadiga em PVDF

Como descrito anteriormente, PVDF possui características favoráveis para aplicação nas indústrias de petróleo, gás e química. Dutos flexíveis contendo PVDF sofrem fadiga durante seu uso. Poucos dados referentes à fadiga do material polimérico PVDF são encontrados na literatura [39].

AL-ABDULJABBAR *et al.* [40] investigou o efeito da baixa temperatura no comportamento à fadiga de PVDF. Analisou-se experimentalmente a vida em fadiga de amostras retiradas diretamente dos dutos utilizados em serviço, onde afirma que esse material, sujeito as sequências de carregamentos e descarregamento, submete-se à notável mudança de temperatura, tendo como consequência trincas de fadiga. Segundo o autor duas temperaturas de ensaio foram utilizadas (-20 °C e -10 °C), sendo a escolha baseada nas temperaturas típicas durante o qual falha em serviço pode ser observada em tubulações reais em ambientes frios. Para minimizar os efeitos de temperatura, uma frequência de 0,5Hz foi escolhida. As características da superfície de fratura podem ser observadas na Figura 35, que revela a propagação de estrias que representam cargas cíclicas sobre o modelo de crescimento de trinca. Foi realizado um procedimento para estimar os parâmetros de trincas com um pressuposto de trincas semi-elípticas de superfície a partir do qual os parâmetros da equação de Paris foram obtidos. Segundo o autor os resultados obtidos seguem a tendência do comportamento do material para altas temperaturas.

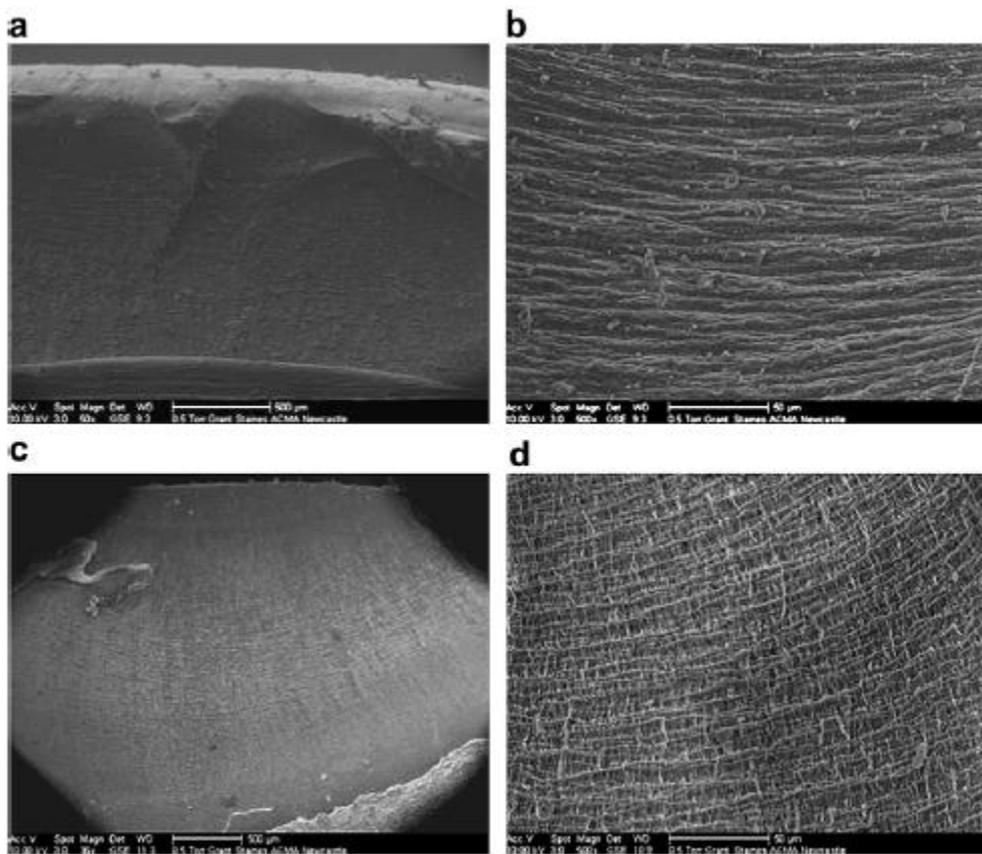


Figura 35 Características da superfície de fratura para PVDF em $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [40].

A Figura 36 mostra as curvas de vida em fadiga para todas as amostras, testadas em três diferentes temperaturas ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a temperatura ambiente de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$) por AL-ABDULJABBAR *et al.* [40] onde indicam, por uma linha reta de ajuste, as características de cada caso. O gráfico mostra que a vida em fadiga para o material é afetada pela redução da temperatura onde a sensibilidade da carga com o número de ciclos é reduzida para temperaturas baixas.

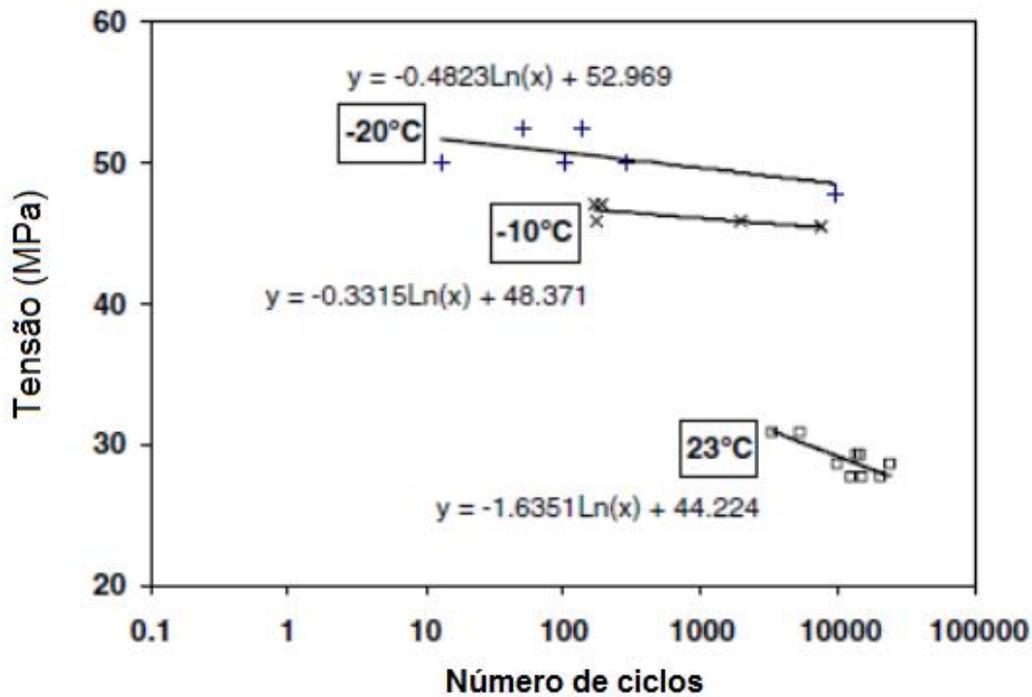


Figura 36 Curva S-N PVDF para três temperaturas diferentes [40].

SCARPA et al. [41], indicam em seus trabalhos (compressão estática, cíclica e comportamento viscoelástico de PVDF) que a fadiga e ensaios viscoelásticos indicam uma perda notável de rigidez. Os resultados previstos para os níveis de carga diferentes são ilustrados na Figura 37. A degradação da rigidez do material para 100 mil ciclos foi dividida em duas etapas. A primeira foi caracterizada por uma redução brusca da rigidez durante os primeiros ciclos, enquanto que durante a segunda etapa, a degradação é mais gradual.

SCARPA et al. [41], concluíram que a redução relativa na rigidez cresce significativamente com o número de ciclos, e é mais pronunciada para os níveis de cargas elevados.

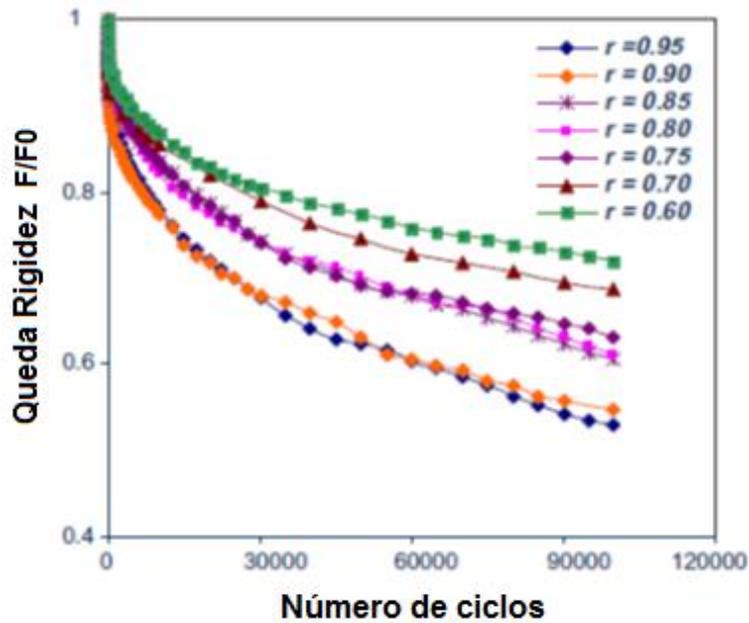


Figura 37 Queda da rigidez versus número de ciclos, para diferentes relações de carga [41].

Comportamento semelhante foi evidenciado por BEZAZI et al. [42], para o PVDF sob tração, fadiga e compressão em diferentes relações de carga. O material foi estaticamente carregado até 60% de seu deslocamento final, e posteriormente, submetido a uma carga cíclica sob o controle de deslocamento. Os ensaios de fadiga mostram uma evolução na queda da rigidez ao longo dos níveis de ciclos (Figura 38).

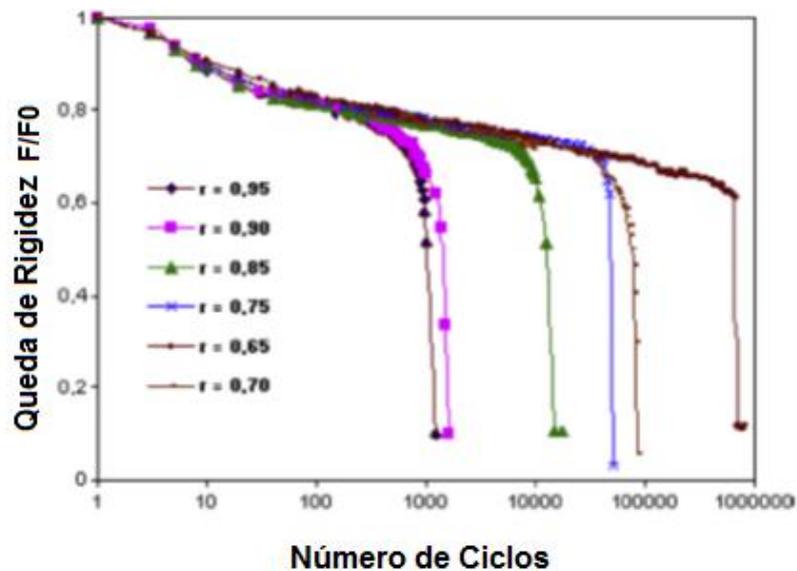


Figura 38 Queda da rigidez *versus* número de ciclos, para diferentes relações de carga [42].

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 Materiais

Neste trabalho utilizou-se um copolímero de PVDF comercial Solef® 60512 cedido pela fabricante Solvey Solexis, em forma de *pellets*, e petróleo, fornecido pela Petrobrás, utilizado como meio de degradação no processo de envelhecimento do PVDF.

4.2 Metodologia

Este trabalho foi dividido em seis etapas, a saber:

4.2.1 Primeira Etapa - Confeção de corpos de prova

A primeira etapa se destinou à confecção dos diversos corpos de prova do material polimérico.

O material foi processado pela técnica de moldagem por compressão em moldes como mostrado na Figura 39, com 3 mm de espessura e capacidade de formação de cinco corpos de prova. O PVDF em forma de *pellets* foi colocado no molde e o mesmo pré-aquecido em estufa a vácuo Marconi MA030 a 170 °C durante 10 minutos sob vácuo de 200mmHg. Após a etapa de pré-aquecimento o conjunto material/molde foi aquecido e prensado em uma prensa hidráulica MARCONI modelo MA 098/A, disponível no Laboratório de Análise Química e Processamento Cerâmico da COPPE/UFRJ, a uma temperatura controlada de 220 °C, sob compressão de 6 toneladas por 5 minutos. Durante o processo de prensagem foram realizados seis degasagens, visto que durante a fusão pode ocorrer à liberação de gases. Caso o mesmo fique aprisionado pode comprometer a qualidade dos corpos de prova com a formação de vazios.



Figura 39 Molde utilizado para obtenção dos corpos de prova tipo I com dimensões segundo ASTM D-638 [43].

Após o processo de fusão o conjunto molde/fundido foi submetido a um resfriamento controlado: o conjunto foi mantido a 80 °C durante 10 minutos, utilizando uma prensa hidráulica modelo CAVER 3912 que possui um sistema de circulação de água conectada a um banho ultratermostático da M.S.MISTURA modelo - MSM 200/22, ambos disponíveis no Laboratório de Análise Química e Processamento Cerâmico da COPPE/UFRJ.

Para finalizar o processo de montagem dos corpos de prova, o conjunto molde/fundido ficou exposto por 5 minutos à temperatura ambiente, 25 °C, obtendo-se assim corpos de prova do tipo I segundo a norma ASTM D 638 Figura 40 [43].

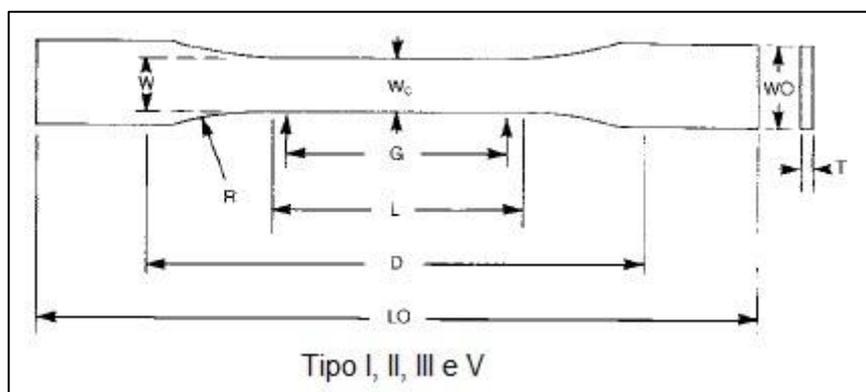


Figura 40 Dimensões para corpos de prova do tipo gravata segundo ASTM D-638 [43].

Após o processo de moldagem, os corpos de prova obtidos passaram por uma inspeção visual, para identificar rebarbas, o processo de remoção das mesmas pode causar trincas ou imperfeições. Sendo assim, aproveitou-se apenas corpos de prova enquadrados dentro da norma em questão, descartando os que apresentaram defeitos [43].

Para evitar qualquer variação nos resultados referentes a lotes diferentes do material processado foi produzido um único lote com 75 corpos de prova. Uma parte deste material foi destinada ao envelhecimento em petróleo. Os corpos de prova foram envelhecidos em um reator (Figura 41) sobre temperatura de 60 °C e sobre borbulhamento de CO₂. A pressão mantida no tanque oscilou entre 1,5 e 2 bar durante um período de quatro meses.



Figura 41 Reator usado para envelhecimento do PVDF em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.

4.2.2 Segunda Etapa - Caracterização das propriedades físico-químicas

A segunda etapa se destinou à caracterização das propriedades físico-químicas dos materiais. As caracterizações utilizadas foram: Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA).

4.2.2.1 Difração de Raio X (DRX)

Para avaliar a presença, formação ou alteração de alguma fase cristalina dos materiais puros, as amostras foram caracterizadas por DRX. A análise foi realizada no equipamento XRD-6000 da SHIMADZU, disponível no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulo de Bragg de $2^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem fixo de 2 segundos por passo em modo semi-contínuo.

O grau de cristalinidade (X_c) é determinado através das curvas obtidas pela medida da área correspondente ao espalhamento devido às regiões cristalinas. O grau de cristalinidade foi estimado de acordo com o método descrito por OLIVEIRA *et al.* [44], Equação (8), em que A_c é a área integrada dos picos de difração, A_a é a área integrada sob o alo amorfo e k é a constante de proporcionalidade característica para cada polímero.

$$X_c = \frac{A_c}{(A_c + KA_a)} \quad (8)$$

4.2.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de PVDF, retiradas dos corpos de tração, sem qualquer preparo especial, foram caracterizadas por FTIR-ATR para análise da estrutura química presente, em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, com

crystal de diamante, operando na região de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , disponível no LMCM, PEMM/COPPE/UFRJ.

4.2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para determinação das transições térmicas existentes no material, foi realizado DSC para obter a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m), sem falhas recorrentes à memória térmica do material. É de extrema importância que se conheça essas transições para que futuramente se obtenham as propriedades desejadas para o processamento escolhido. Estas análises permitirão obter relações posteriores com os resultados adquiridos no ensaio de fadiga.

O grau de cristalinidade foi calculado através do método total de entalpia de acordo com a Equação 9, onde X_c é o grau de cristalinidade, ΔH_f é a entalpia de fusão e ΔH_f^+ é a entalpia de fusão para o PVDF 100% cristalino. O valor de ΔH_f^+ para o PVDF 100% cristalino é 104,6 J/g, como reportado na literatura [45], [46], [47], [48], [49].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^+} \quad (9)$$

A análise de DSC foi realizada em um DSC, modelo Q200 V24.4 Build 116, disponível no IMA/UFRJ. Foram feitas quatro corridas: três aquecimentos lentos e um resfriamento lento. O primeiro aquecimento foi de $-80\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento igual a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, mantendo uma isoterma por 1 min e em seguida, um resfriamento rápido foi realizado para eliminar a história térmica da amostra.

O segundo aquecimento foi feito nas mesmas condições do primeiro. Logo em seguida o material foi resfriado até $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mantendo a mesma taxa anterior. No último ciclo um novo aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até $200\text{ }^\circ\text{C}$ foi realizado. As corridas ocorreram em uma atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 ml/min.

4.2.2.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A determinação da temperatura de transição vítrea do material foi também avaliada por análise dinâmico mecânica (DMA). A análise de DMA foi realizada em um aparelho Netzch, modelo DMA 242 da NETZSCH, disponível no Laboratório de Materiais Poliméricos da COPPE / UFRJ.

O modo de operação utilizado foi flexão a três pontos onde a amostra é suportada nas duas extremidades enquanto um terceiro ponto central aplica uma força de cima para baixo. As seguintes condições experimentais foram adotadas: frequência de oscilação de 1 Hz, faixa de varredura de temperatura de -100 a 150 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ em uma atmosfera inerte de nitrogênio.

4.2.3 Terceira Etapa - Ensaio de tração

A terceira etapa se destinou aos ensaios mecânico de tração. Os mesmos foram realizados em uma Máquina Universal Instron modelo 5582 com videoextensômetro utilizando uma célula de carga de 10 kN, velocidade de travessão de 50mm/min disponível no Laboratório de Materiais Poliméricos da COPPE / UFRJ. Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D 638, à temperatura ambiente de 25 °C e a baixa temperatura 4 °C.

Neste trabalho foi utilizado uma velocidade do travessão de 50 mm/min, e a deformação do corpo de prova foi medida utilizando-se uma leitura óptica através de um videoextensômetro que coleta as informações de alongação a partir de dois pontos iniciais marcados no corpo de prova com uma caneta especial.

Para o cálculo do módulo de elasticidade foi realizada uma regressão linear (garantindo valores de R² superiores a 0,999) com os dados das curvas (tensão x deformação) até uma deformação de aproximadamente 2%.

Para que se possa analisar os resultados obtidos, alguns conceitos fundamentais da estatística foram usados, por exemplo média, variância, desvio padrão amostral e coeficiente de variância que são definidos, respectivamente, pelas Equações 10, 11, 12 e 13.

$$\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (10)$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (11)$$

$$S = \sqrt{S^2} \quad (12)$$

$$CV = 100 \times \frac{S}{\bar{x}} \quad (13)$$

Onde \bar{x} , S^2 , S e CV representam, na respectiva ordem, a média, a variância, desvio padrão amostral e o coeficiente de variância.

Para realização dos ensaios à baixa temperatura, o material foi carregado em uma câmara selada, resfriada por nitrogênio líquido, por um período mínimo de 30 minutos, garantindo assim que o material em análise tenha uma distribuição constante e uniforme de temperatura antes de iniciar os ensaios.

4.2.4 Quarta Etapa - Ensaio de fadiga

A quarta etapa se destinou aos ensaios mecânicos de fadiga dos corpos de prova, avaliando-se o efeito de diferentes parâmetros.

4.2.4.1 Efeito do aquecimento / Dependências da frequência

A primeira bateria de ensaios se destinou a analisar a dependência da frequência e tensões de ensaio no aumento da temperatura do material. O comportamento em fadiga do PVDF foi investigado em corpos de prova sem entalhe, variando-se a frequência de carregamento cíclico (2 e 4 Hz) e diferentes tensões de trabalho, retiradas a partir de análises dos ensaios de tração.

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de tração, duas tensões de trabalho foram utilizadas para análises do material, uma faixa de tensão possivelmente dentro do comportamento viscoelástico e outra próxima do limite de resistência. O intervalo de tensões foi fixado em 200N visto que o material sofreu deslocamento excessivo para intervalos maiores de acordo com as frequências aqui utilizadas.

A temperatura dos corpos de prova foi medida através da utilização de um termômetro digital Infravermelho com mira laser (precisão ± 2 °C), disponível no Laboratório de Materiais Poliméricos da COPPE/UFRJ. Para melhor interpretação dos dados adquiridos, as curvas de temperatura por número de ciclos foram construídas.

Para os diferentes ensaios de fadiga, foi utilizado uma Servo Hidráulica MTS Flextest (TM) 60. Os corpos de prova, moldados por compressão segundo a norma D 638 foram ensaiados em diferentes tensões à temperatura ambiente, 25 °C, e a 4 °C, temperatura a qual se encontra o leito do mar, sob um lâmina d'água de 3 mil metros. Os testes de fadiga foram realizados à frequência fixa de 4Hz, escolhida a partir de análise sobre a dependência da frequência no aumento da temperatura do material.

Para ensaios à baixa temperatura, o resfriamento foi feito com nitrogênio líquido em uma câmara de teste selada. As amostras foram carregadas no equipamento e resfriadas por 30 min para garantir uma distribuição constante e uniforme de temperatura.

Com as condições de ensaio definidas e otimizadas, foi utilizado um Software MPT (*MTS Model 793.10 MultiPurpose TestWare® and Series 793 Application Software*) com o controle baseado na variável força, liberando o deslocamento do material. Todos os corpos de prova ensaiados em fadiga tiveram a mesma programação de teste. Inicialmente o corpo de prova era carregado até uma pré-carga de 100 N em aproximadamente 20 s. e em seguida entrava no carregamento cíclico, na força pré- determinada. Os resultados de deslocamento por número de ciclos foram coletados até atingir um número superior a $1,0 \times 10^6$ de ciclos com máxima em $1,2 \times 10^6$ o que correspondia, de acordo com a metodologia utilizada, a três dias e doze horas de ensaio, aproximadamente, para cada corpo de prova ensaiado.

4.2.4.2 Limite de resistência à fadiga (Curva S-N)

Como já mencionado, alguns polímeros possuem um limite de resistência à fadiga. De acordo com a metodologia de ensaio de fadiga descrita no item 4.2.4.1 esse comportamento foi analisado para o PVDF em estudo na temperatura ambiente e para baixa temperatura.

4.2.5 Quinta Etapa - Tração pós-fadiga

A quinta etapa se destinou a testes de Tração do material após fadiga. Para essas análises os mesmos parâmetros e equipamento da terceira etapa foram utilizados. Com esse intuito, valores como módulo de elasticidade, limite de resistência, deformação na ruptura entre outros foram comparados com resultados do material antes e após ensaio de fadiga.

4.2.6 Sexta Etapa - Avaliação das superfícies fraturadas (MEV)

Para auxiliar na avaliação das superfícies fraturadas, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Jeol, modelo JSM6460-LV, a 20kV, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica – PEMM/UFRJ. Estas superfícies foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, obtendo-se imagens com aumento desde 10 a 2.500 vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultado da Primeira Etapa - Confeção de corpos de prova

O PVDF, assim como descrito na metodologia, foi moldado por compressão sobre temperatura. Os corpos de prova mostrados na Figura 42 foram usados para caracterização das propriedades físico-químicas do material, ensaios mecânicos de tração e fadiga, nas diferentes temperaturas de trabalho.

O material moldado apresentou uma pequena variação referente às suas dimensões na área útil. Um cálculo feito com diversos corpos de prova chegou a uma área média de trabalho de 40 mm² usado para o cálculo das forças dos ensaios de fadiga como mostrado na Equação 14.

$$F = \sigma \cdot A \tag{14}$$

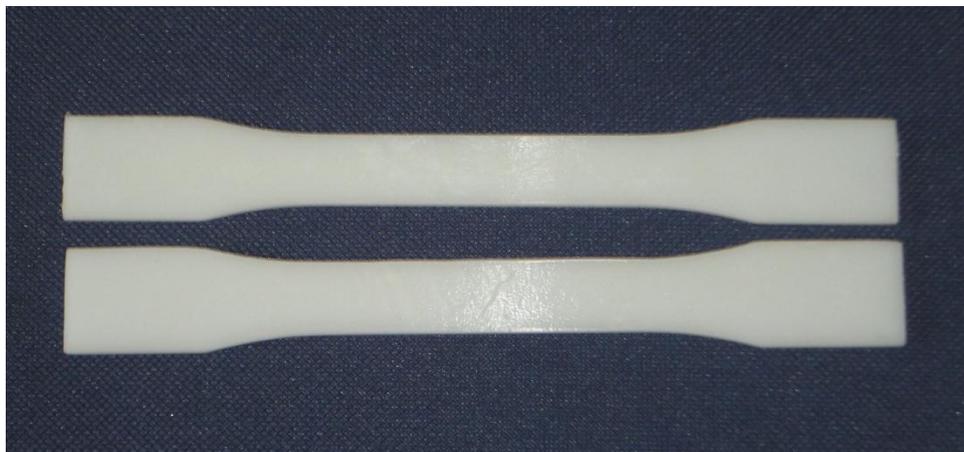


Figura 42. Corpos de Prova do PVDF, montados por Compressão, com dimensões segundo ASTM D-638 [43].

Tendo em vista que o foco deste trabalho se concentra nos ensaios de fadiga do material à temperatura ambiente e à baixa temperatura, foi realizado um estudo preliminar de envelhecimento do material em petróleo para avaliar as possíveis variações ocorridas nos ensaios de fadiga resultantes de modificações, geradas pelo envelhecimento, neste material.

Após o período de envelhecimento, os corpos de prova foram removidos do reator passando por um processo de limpeza para retirada do excesso de petróleo sobre as superfícies das amostras. A Figura 43 mostra os corpos de prova antes e depois de quatro meses de envelhecimento.

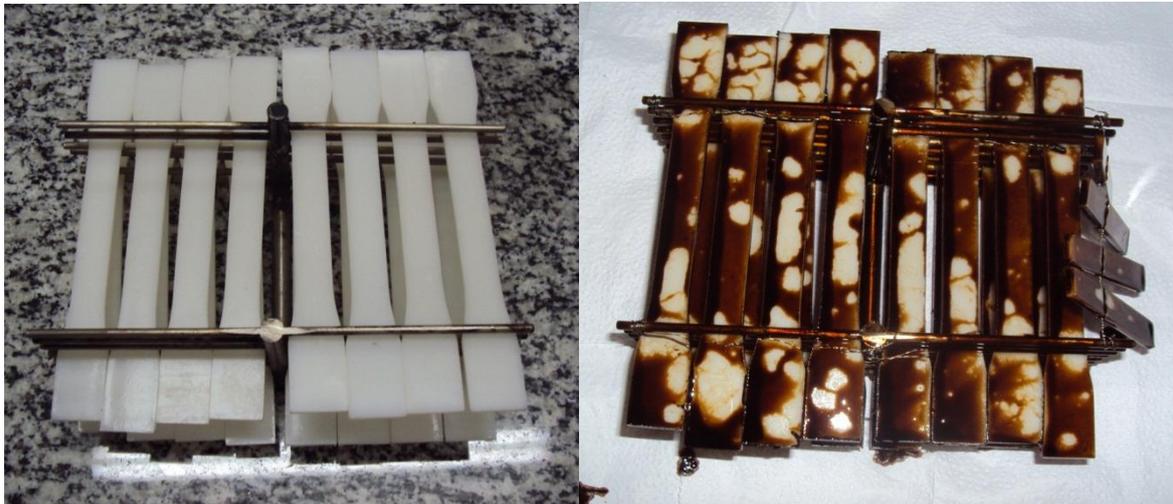


Figura 43 Corpos de prova do PVDF antes e depois do envelhecimento em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.

5.2 Resultado da Segunda Etapa - Caracterização das propriedades físico-químicas

5.2.1 Difração de Raio X (DRX)

A Figura 44 apresenta o resultado do difratograma para o PVDF utilizado. Os picos mais intensos e associados ao PVDF foram 2θ a $17,6^\circ$, $18,2^\circ$, $19,75^\circ$, $26,3^\circ$, $36,9^\circ$ referentes à difração nos planos (100), (020), (110), (021) e (200) respectivamente, que são característicos do PVDF de fase α [39], [46], [50], [51], [52].

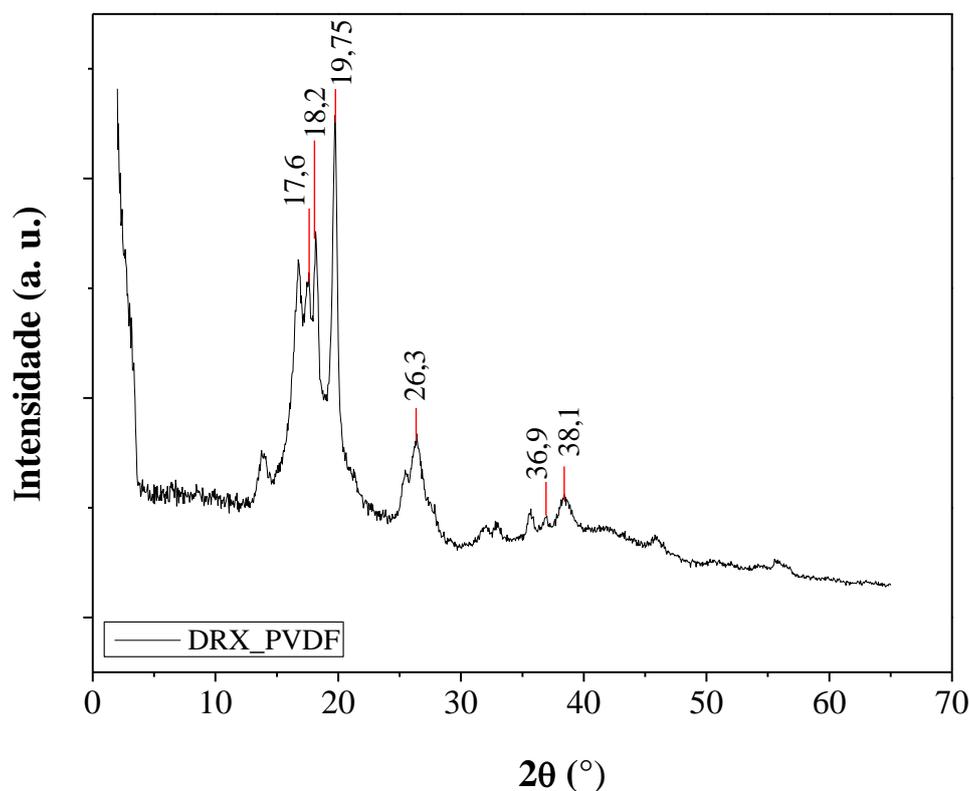


Figura 44 Análise de difração de Raios-X do PVDF.

A Tabela 4 apresenta os picos cristalinos (2θ) e seus respectivos planos, típicos de PVDF, encontrados na literatura. Os resultados encontrados para o material em estudo são similares aos da literatura.

A cristalinidade (X_c) do material estudado foi de 36,25%, determinada a partir do difratograma de DRX (Figura 44) de acordo com a Equação 8. O valor está de acordo com os valores obtidos pelo fabricante.

Tabela 4 Resultado de difratogramas, identificados na literatura, do PVDF.

Fase Cristalina	2θ (°)	2θ (°) Experimental	Planos	Referência
α - Fase	17,6	17,6	(100)	
	18,3	18,6	(020)	
	19,9	19,75	(110)	[39] [50] [51]
	20,1		(110)	[52] [46]
	26,5	26,3	(021)	
	36,9	36,9	(200)	
β - Fase	20,5		(110)	[45] [50] [52]
	36,3		(200)	
γ - Fase	23,92		(111)	
	42,21		(042)	[51]
	46,62		(114)	

5.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Como já descrito, o PVDF apresenta diferentes formas cristalinas. As formas alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ), podem ser identificadas e até quantificadas por FTIR. A Figura 45 tem o espectro do PVDF e a Tabela 5 apresenta a relação das suas absorções das fases cristalinas, identificadas na literatura para o PVDF.

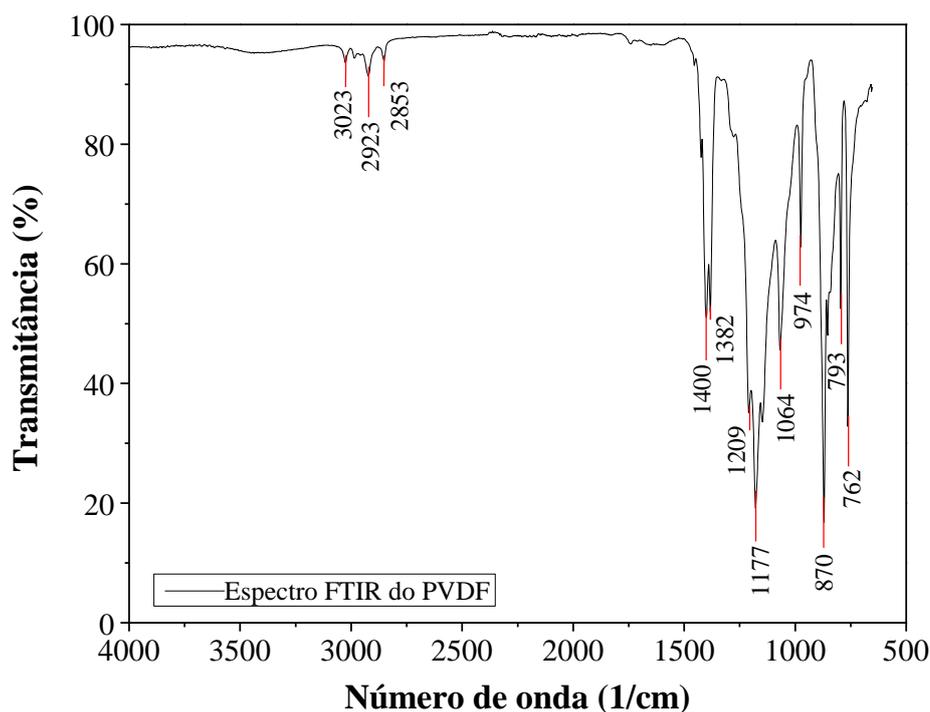


Figura 45 Espectro FTIR do PVDF.

É possível notar que o material apresenta as bandas de absorção características da fase cristalina α a 1382, 1209, 974, 793, 762 cm^{-1} e as absorções atribuídas à fase β a 1400, 1177, 1064 e 870 cm^{-1} , conforme mostradas na Tabela 5. Pela forma de preparação da amostra algumas absorções podem ser observadas em frequências um pouco deslocadas daquelas registradas.

Tabela 5 Número de Onda característico das fases cristalinas do PVDF, obtidas experimentalmente e identificadas na literatura.

Fase Cristalina	Número de Onda (cm ⁻¹)	Número de Onda Experimental (cm ⁻¹)	Referência
α - Fase	1382, 1211, 1182	1382, 1209	[53] [47] [54] [46]
	975, 855, 795	974, 793	[45] [55] [56]
	765, 612, 531 489	762	[57] [58] [59]
β - Fase	1429, 1401, 1274		[53] [47] [50]
	1177, 1064, 879	1400, 1177	[54] [45] [57]
	840, 510, 468 445	1064, 870	
γ - Fase	812, 776, 510		[60]
	482, 430		

As absorções atribuídas à fase γ não foram observadas. Na Tabela 6 tem-se uma relação das bandas com os respectivos grupamentos e modo de vibração para o PVDF onde podemos identificar as estruturas químicas presentes no material.

Tabela 6 Bandas, grupamentos e modo de vibração do PVDF [53] [47] [61] [56] [57].

Número de Onda (cm⁻¹)	Número de Onda Experimental (cm⁻¹)	Grupo	Modo de vibração
3023		CH ₂	Deformação assimétrica
2923		CH ₂	Deformação axial assimétrica
2853		CH ₂	Deformação axial simétrica
1428	1400	CH ₂	Deformação axial
1398	1382	CH ₂	Deformação angular fora do plano
1177	1177	CF ₂	Deformação axial assimétrica
1064	1064	CF ₂	Deformação angular
974	974	CH ₂	Deformação angular no plano
870	870	CF ₂	Deformação angular fora do plano
793	793	CH ₂	Deformação angular no plano
762	762	CH ₂ + CF ₂	Deformação angular
614		CF ₂	Deformação angular
531		CF ₂	Deformação angular

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para determinação das transições térmicas existentes no material e para complementar os estudos de DRX, medidas de DSC foram realizadas. A Figura 46 apresenta curvas do primeiro e segundo aquecimentos. No primeiro aquecimento tem-se dois valores para temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Segundo alguns autores, o PVDF pode apresentar duas transições principais: uma T_g associada à fase amorfa, em torno de $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma segunda T_g , associada à interfase amorfo-cristalina, entre 30 e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Transições encontradas acima de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ são atribuídas a fenômenos pré-fusão [19], [62].

Uma possível T_g associada à fase amorfa, para o material estudado, pode ser indicada pelo deslocamento da linha base no segundo aquecimento ($-41\text{ }^{\circ}\text{C}$).

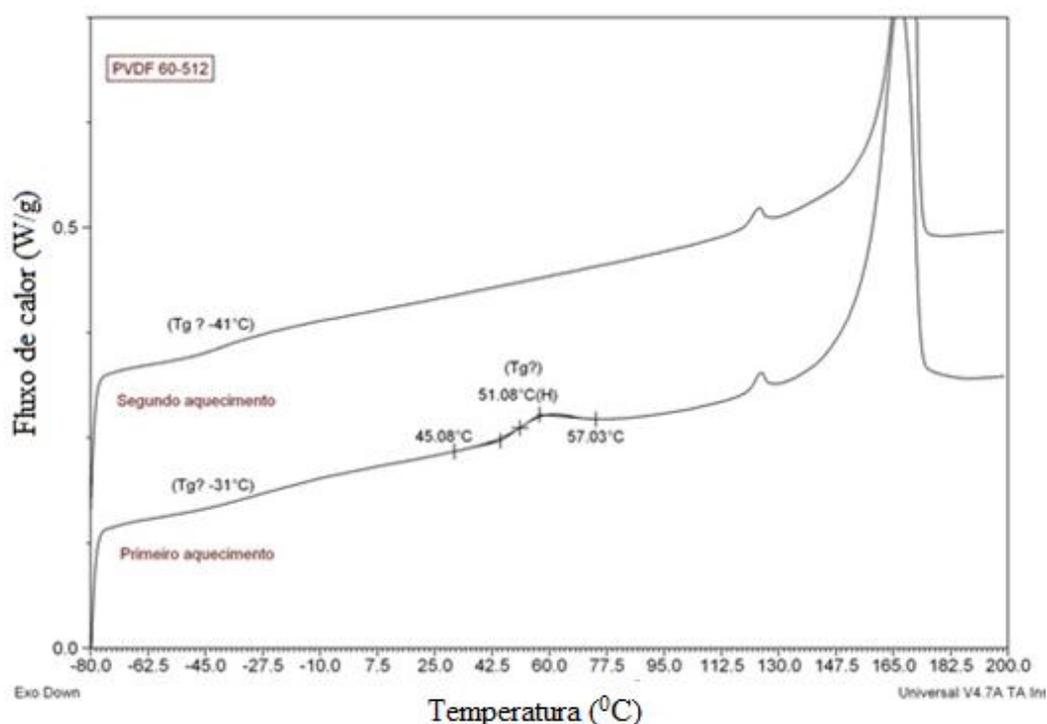


Figura 46 Calorimetria exploratória diferencial do PVDF.

Na Figura 47 verifica-se um pico endotérmico, no terceiro aquecimento, característico de fusão do material e um pico exotérmico, no resfriamento, possivelmente resultado da cristalização do copolímero.

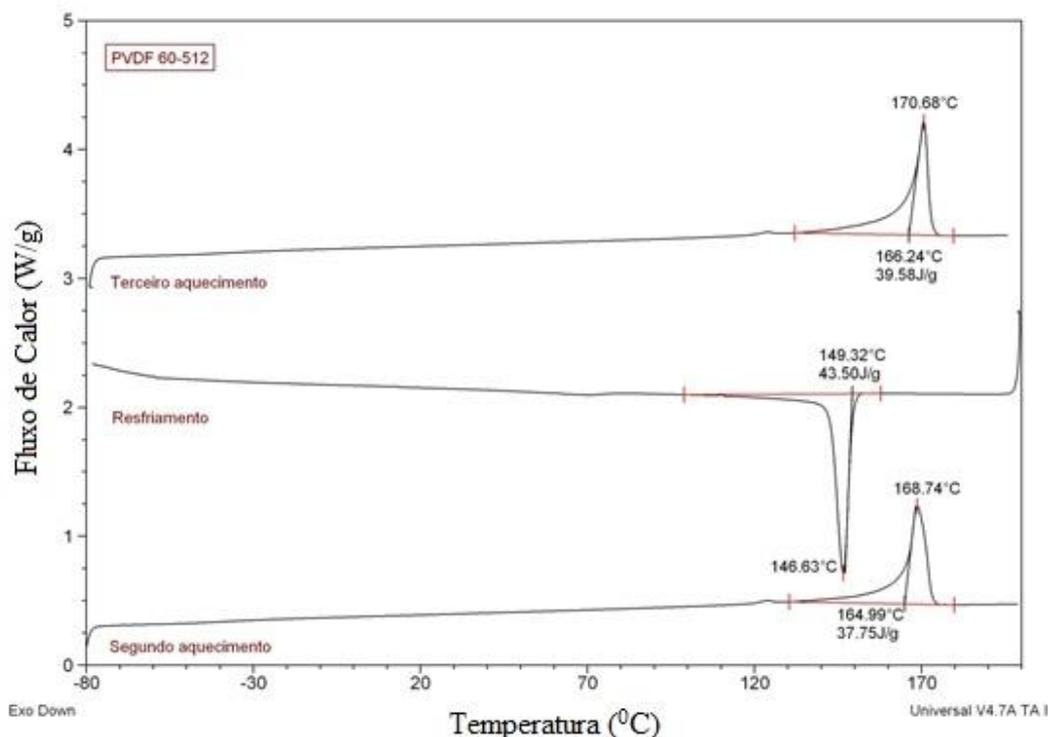


Figura 47 Calorimetria exploratória diferencial do PVDF.

Levando em consideração que o DSC é uma técnica bastante precisa para a determinação da entalpia de fusão, a qual está relacionada à cristalinidade do material, o grau de cristalinidade da amostra pode ser obtido de acordo com a Equação (9), já descrita anteriormente.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos a partir das curvas de DSC acima, juntamente com o resultado do grau de cristalinidade encontrado para o material por DRX. Os valores encontrados estão dentro dos fornecidos pela SOLVAY (2010).

Tabela 7 Resultados adquiridos nas curvas de DSC, do PVDF.

Material	T _g (°C)	T _c (°C)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	%X _c (DSC)
PVDF Solef® 60512	- 41	149,32	170,68	39,58	37,84

O grau de cristalinidade da amostra por difração de raio X foi de 36,25 % apresentando um resultado similar ao valor apresentado por DSC (37,84%). Essa pequena variação pode ser explicada devido ao fato do pico endotérmico incluir não apenas a energia necessária para fundir a região cristalina do polímero, mas também a interfase cristal-amorfo.

Segundo GREGORIO et al. [45], nesta interfase entre a região cristalina e amorfa, as cadeias são menos organizadas e não tão fortemente ligadas como a fase cristalina. Assim, a temperatura necessária para destruir a ordem das cadeias nesta região é menor do que na fase cristalina e a entalpia de fusão desta região corresponde à área no início da endoterma.

Devido ao fato da análise de DSC incluir a região de interfase, alguns autores como GREGORIO et al. [45] afirmam que o grau de cristalinidade mais próximo do real é o obtido por difração de raios X.

5.2.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A temperatura de transição vítrea também foi avaliada pela análise dinâmico mecânica. Os resultados são retirado a partir de descontinuidades e picos nas curvas obtidas de módulo de perda (E''), módulo de armazenamento (E') e da $\tan\delta$ para o material analisado em função da temperatura.

As curvas de E' , E'' e $\tan\delta$ em função da temperatura do PVDF, estão mostradas na Figuras 48. O ponto de máximo da curva $\tan\delta$ em função da temperatura fornece a Tg da amostra que é de $-38,8^\circ\text{C}$.

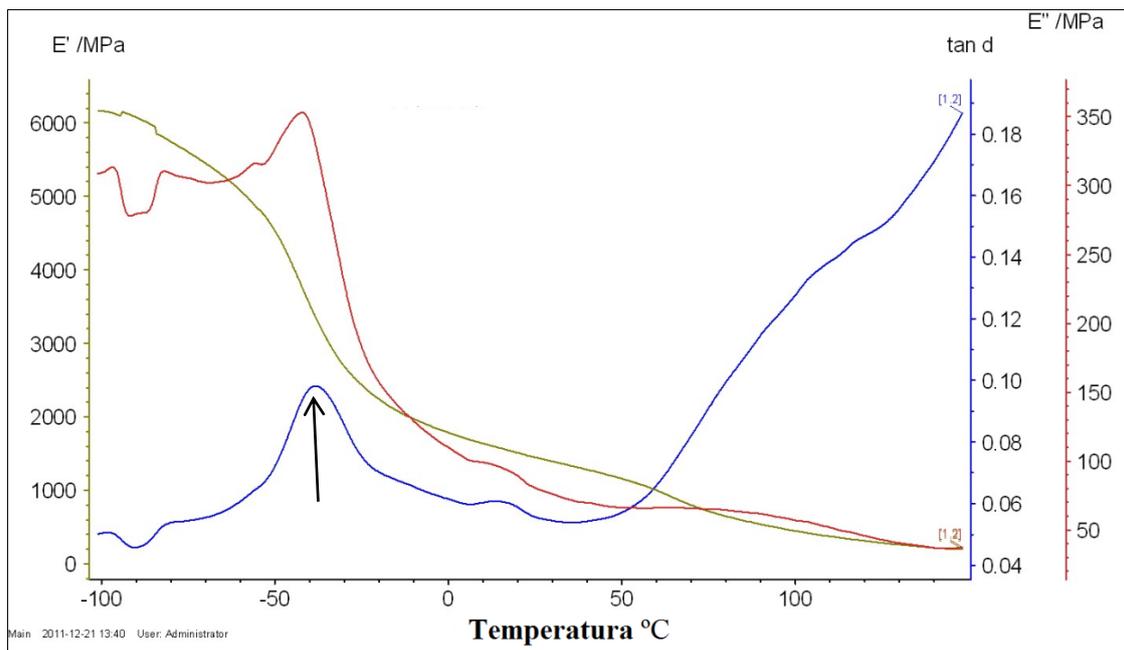


Figura 48 Curvas de DMA PVDF.

Os valores encontrados de Tg para o material em análise DSC foi de (-41°C) e em DMA $(-38,8^\circ\text{C})$, mostrando que mesmo usando diferentes formas de medidas os valores apresentam pequena variação.

5.3 Resultado da Terceira Etapa - Ensaio de tração

Ensaio de tração são de extrema importância quando se quer definir propriedades de materiais. Materiais poliméricos requerem cuidados quando submetidos a ensaios mecânicos visto que possuem alta sensibilidade à taxa de carregamento e às condições ambientais. [28]

Desta forma, foram ensaiados cinco corpos de prova representativos, número mínimo como indicado pela norma para materiais isotrópicos, como o PVDF copolímero, para avaliar a reprodutibilidade e construiu-se a curva de tensão em função da deformação. [28] [43].

A curva tensão-deformação, em baixas tensões, quase sempre mostra uma região linear. Pela inclinação inicial da região linear calcula-se o módulo de elasticidade ou módulo de Young que especifica a resistência do material em baixas deformações [63]. A Figura 49 mostra como pode ser calculado o módulo de elasticidade, de maneira representativa, sobre uma curva de tração. Os respectivos módulos são calculados para pequenas deformações ($\pm 2\%$), através da reta tangente a esta parte da curva. [28] [43].

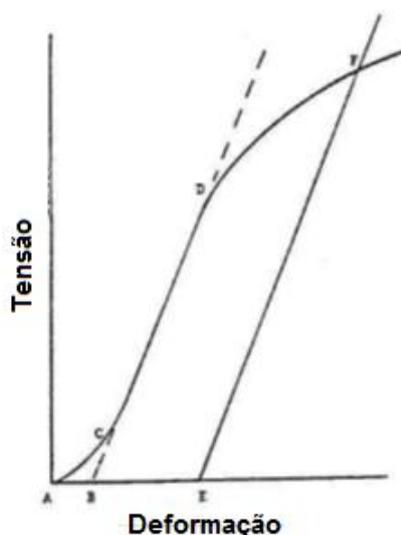


Figura 49 Curva típica de tração e seu respectivo módulo de Elasticidade ($\pm 2\%$), calculado através da tangente [43].

De acordo com as especificações citadas neste módulo, os resultados de tração são apresentados. Foi realizado tração do material à temperatura ambiente (25 °C), baixa temperatura (4 °C) e após PVDF envelhecido em petróleo, durante 4 meses em exposição.

5.3.1 Ensaios de tração à temperatura ambiente 25 °C

A Figura 50 apresenta as curvas de tração para cinco corpos de prova de PVDF tracionados à temperatura de 25 °C. A Tabela 8 mostra os resultados, a partir do ensaio de tração, do módulo de Young, limite de escoamento (LE) e deformação na ruptura (DRu), juntamente com a média, desvio padrão (S) e coeficiente de variância (CV) para cada item calculado.

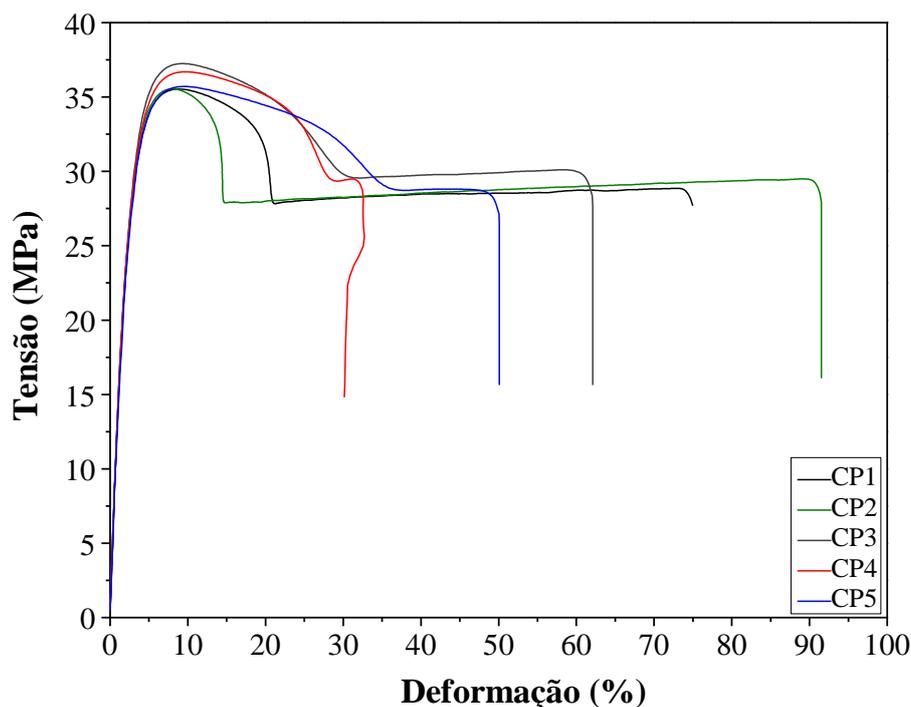


Figura 50 Curva Tensão *versus* Deformação do PVDF a 25 °C.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8 nota-se que o material apresentou uma grande variação quando comparado em ductilidade, com um desvio padrão da ordem de (22,74%). Essa variação requer um estudo mais aprofundado, visto que tem relação com a máxima deformação suportada pelo material. Os valores encontrados para cada corpo de prova estão dentro da faixa fornecida pelo fabricante como apresentado (20 – 100%) [17].

Durante os testes de tração do PVDF ocorre o alinhamento das cadeias do polímero levando a um branqueamento, primeiro de forma homogênea, ao longo de toda a área útil e, em seguida, com a formação de pescoço, esse branqueamento se torna mais intenso e concentra-se ao redor da região de estrição.

Esse branqueamento também foi evidenciado por LAIARINANDRASANA *et al.* [22], que estudaram o comportamento em tração do PVDF em diferentes temperaturas (20, -10, -50, -80 e -100 °C) e em varias taxas de deformação, mostrando que esse branqueamento ocorrido no material sobre deformação é devido ao crescimento da porosidade.

Com a formação do pescoço ou estrangulamento na seção útil do corpo de prova, todo o alongamento que se segue no material prossegue pela propagação no pescoço. Segundo Wu e Van Der Giessen [64], a propagação do pescoço em determinados materiais poliméricos sob tensão, pode ser explicada pelo fato do estado de tensão na amostra não ser mais uniaxial.

Uma variação significativa de volume foi observada durante os ensaios de tração. Esta variação também foi observada por LAIARINANDRASANA *et al.* [22] para o PVDF utilizado pelos autores, que sugerem que essa variação de volume pode ser estimada qualitativamente pela extensão da área branqueada numa amostra lisa.

Tabela 8 Propriedades mecânicas (módulo de Young, limite de escoamento (LE) e deformação na ruptura (DRu)), do PVDF ensaiado a 25 °C.

CP	Módulo (MPa)	LE (MPa)	DRu (%)
CP1	1360,39	35,54	74,97
CP2	1487,58	35,54	91,33
CP3	1286,38	37,25	62,04
CP4	1378,89	36,69	32,03
CP5	1351,88	35,71	50,05
Média	1373,02	36,15	62,08
S	72,92	0,780	22,74
CV (%)	5,31	2,16	36,64

5.3.2 Ensaios de tração à Baixa temperatura 4 °C

Assim como foi realizado ensaio de tração à temperatura ambiente para definir propriedades do material, e como um dos objetivos desse trabalho é investigar o efeito da temperatura sobre o comportamento em fadiga do PVDF se fez necessário a realização de ensaio de tração à baixa temperatura (4 °C), temperatura a qual se encontra o leito do mar, sob um lâmina d`água de 3 mil metros [65].

A Figura 51 e Tabela 9 apresentam as curvas e os dados adquiridos de tração para cinco corpos de prova de PVDF tracionados à temperatura de 4 °C.

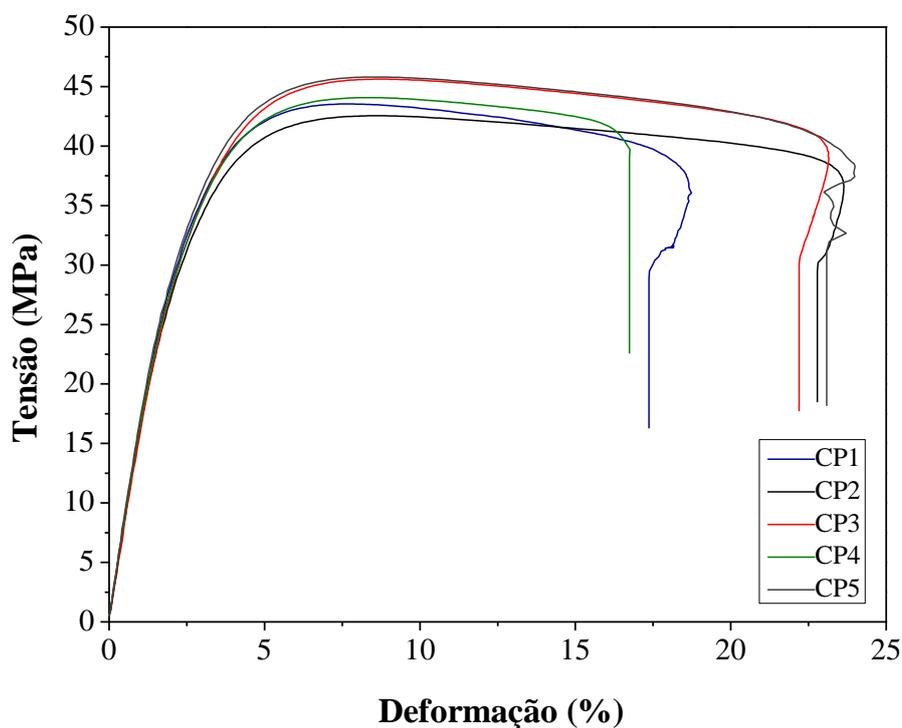


Figura 51 Curva Tensão *versus* Deformação do PVDF a 4 °C.

Comparando os resultados de tração do material à baixa temperatura com os resultados apresentado para temperatura ambiente nota-se que o módulo de elasticidade aumenta em 17,90%, passando de $(1373,02 \pm 72,92)$ em 23 °C para $(1618,75 \pm 35,20)$ em 4 °C. Como o material é semicristalino acredita-se que esse aumento do módulo se deve ao fato que em baixa temperatura materiais poliméricos tendem a perder mobilidade consequentemente eleva a dificuldade de desfazer o enovelamento/entrelaçamento das moléculas.

De acordo com LAIARINANDRASANA *et al.* [22], em temperaturas muito baixas o comportamento do PVDF é frágil pois a mobilidade molecular diminui de acordo com a queda da temperatura.

O módulo de Young apresentou uma dependência com a variação da temperatura. Este fato também foi reportado por LAIARINANDRASANA *et al.* [22], onde observaram uma relação linear entre o módulo e a temperatura na faixa de 0 a 50 °C, e um aumento significativo do módulo para temperatura entre 0 e - 80 °C. Este trabalho está de acordo com os estudos realizados por CASTAGNET *et al.* [23] no que se refere à dependência do módulo com a temperatura. Em ambos os trabalhos, foi observado que o módulo de Young diminuiu com o aumento da temperatura.

LAIARINANDRASANA *et al.* [24] também avaliaram a evolução do módulo de elasticidade para o PVDF estudado em função da temperatura, onde mostraram que a temperatura de transição de vítrea (T_g) é a separadora entre os valores de módulos altos (temperatura abaixo da T_g) e valores baixos para temperaturas acima da T_g como reportado no item 3.2.1, Figura 9.

De acordo com os valores obtidos, o limite de escoamento do material teve um aumento de 22,60% passando de 36,15 ± 0,780, tração a 25 °C para 44,32 ± 1,39, tração a 4 °C.

Este comportamento também foi evidenciado por LAIARINANDRASANA *et al.* [22] que obtiveram, para taxas de deformação semelhantes e baixas temperaturas de ensaio, as maiores tensões no LE.

CASTAGNET *et al.* [23] também evidenciaram em seus estudos que os valores de tensão no LE encontrados tendem a diminuir com o aumento da temperatura e concluíram que os valores de tensão medidos por tração e fluência são muito bem correlacionados.

O branqueamento encontrado no material, quando em tração à temperatura ambiente, também pode ser visualizado para tração à baixa temperatura, mas com menor intensidade. A Figura 52 mostra corpos de prova após os ensaios de tração para ambas as temperaturas de estudo, onde as setas indicam a extensão da zona esbranquiçada.

Como pode ser visualizado para o material tracionado à temperatura ambiente, a zona de deformação plástica é caracterizada por uma aparência branca

crescente, comportamento também reportado por GERNOT *et al.* [62], onde afirmam que zonas de deformação com uma aparência branca são desenvolvidas em ambas as pontas do entalhe do seu material.

Os dados experimentais mostraram que, a baixas temperaturas, o módulo de Young e a tensão no LE aumentam, enquanto o branqueamento diminui. Segundo LAIARINANDRASANA *et al.* [22], a área de branqueamento, obtida em espécies sem entalhe, está diretamente relacionada com a mudança de volume ocorrida devido ao crescimento de vazios no material.

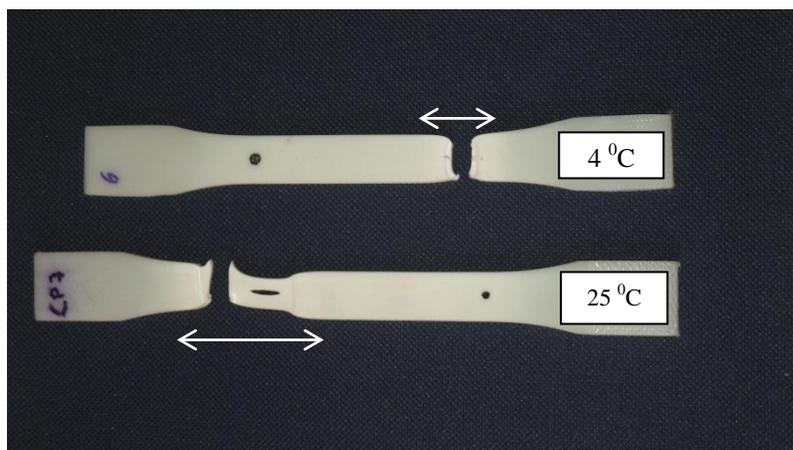


Figura 52 Extensão da zona esbranquiçada do PVDF, CP's Fadigado a 4 e 25 °C.

Como pode ser visualizado na Figura 52 o material à baixa temperatura sofre pouca deformação na ruptura ($20,59 \pm 3,26$) que pode ser explicado pelo aumento do módulo tornando o material mais rígido sofrendo assim fratura com pouca propagação de pescoço. Como o PVDF é um polímero semicristalino acredita-se que esse aumento se deve ao fato do material perder mobilidade, consequentemente dificultando desfazer o enovelamento/entrelaçamento das moléculas.

Tabela 9 Propriedades mecânicas (módulo de Young, limite de escoamento (LE) e deformação na ruptura (DRu)), do PVDF a 4 °C.

CP	Módulo (MPa)	LE (MPa)	DRu (%)
CP1	1594,35	43,55	17,39
CP2	1627,24	42,55	22,81
CP3	1572,13	45,63	22,31
CP4	1641,12	44,07	16,76
CP5	1658,96	45,80	23,71
Média	1618,76	44,32	20,59
S	35,20	1,39	3,26
CV (%)	2,17	3,13	15,83

5.3.3 Ensaios de tração do material envelhecido em petróleo

Para complementar os estudos em fadiga do PVDF, foi realizado ensaio de tração à temperatura ambiente e à baixa temperatura e, como o material em serviço pode entrar em contato com o fluido transportado, também se fez necessário a realização de ensaio de tração com o PVDF envelhecido em petróleo para definir propriedades do material nestas condições.

A Figura 53 e Tabela 10 apresentam as curvas e os dados adquiridos de tração PVDF envelhecido em petróleo. Visto que o material envelhecido entra como um estudo preliminar neste trabalho, optou-se por um número menor de corpos de prova (2 CP's), pela limitação da quantidade de material disponível e pelo tempo gasto para realização dos ensaios de fadiga, embora a recomendação da norma seja de, no mínimo, cinco corpos de prova.

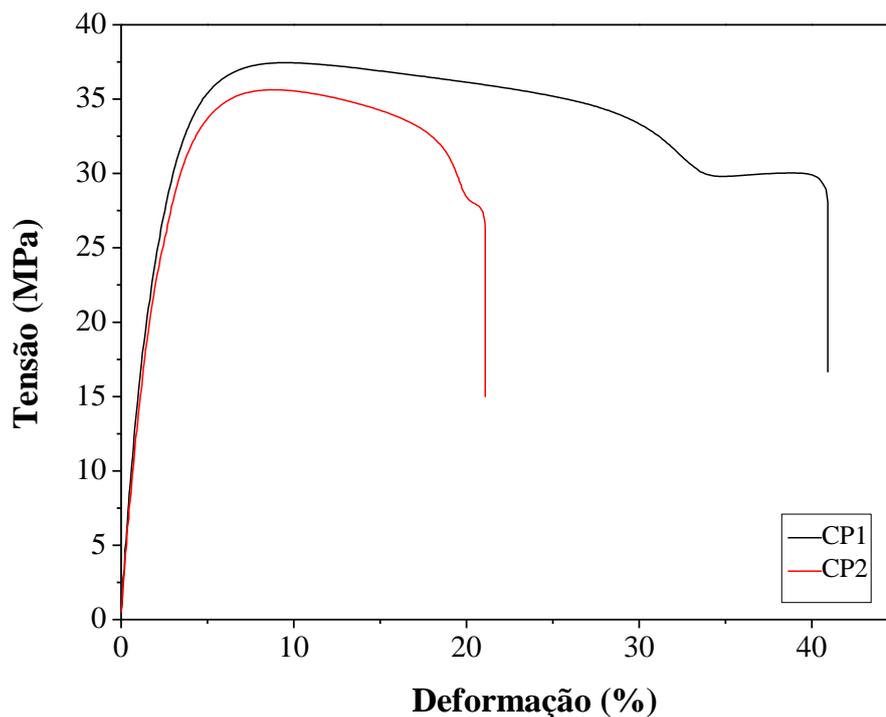


Figura 53 Curva Tensão *versus* Deformação do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.

Tabela 10 Propriedades mecânicas (módulo de Young, limite de escoamento (LE) e deformação na ruptura (DRu)), do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.

CP	Módulo (MPa)	LE (MPa)	DRu (%)
CP1	1256,14	37,45	40,82
CP2	1285,92	35,63	21,09
Média	1271,03	36,54	30,95
S	21,06	1,29	13,95
CV (%)	1,66	3,52	45,07

Ao comparar o módulo de elasticidade do PVDF não envelhecido com o PVDF envelhecido em petróleo, conforme Tabela 11, observou-se a redução nos valores do módulo do material (cerca de 7,4%). Essa redução encontrada para o material envelhecido pode ser explicada devido ao fato do fluido atuar como agente plastificante reduzindo as forças intermoleculares, as quais atribuem resistência aos materiais. Pode também ser observado um aumento da deformação no regime elástico do material, em função das cadeias poliméricas ganharem maior mobilidade com a presença do fluido.

Este comportamento também foi observado por SANTOS [25] em seus trabalhos para o PVDF envelhecido em petróleo a 80 °C, onde encontrou uma redução significativa do módulo elástico (cerca de 20%), utilizando uma mesma taxa de carregamento, 50 mm/min.

Tabela 11 Comparação do módulo de elasticidade do PVDF não envelhecido com o PVDF envelhecido em petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.

Material	Módulo (MPa)
PVDF	1373,02 ± 72,92
PVDF Envelhecido	1271,03 ± 21,06

5.4 Resultado da Quarta Etapa - Ensaio de fadiga

Os resultados obtidos no ensaio de tração foram de extrema importância para definir os parâmetros utilizados nos ensaios de fadiga como: força/tensão e regiões de trabalho.

Como descrito anteriormente, os ensaios de fadiga foram realizados para diferentes tensões, definidas a partir de testes de tração do material. A Figura 54 apresenta as três regiões escolhidas para trabalho em fadiga:

- Região de tensão baixa (10-5 MPa), dentro da faixa de comportamento linear elástico;
- Região de tensão intermediária (17,5-12,5 MPa), possivelmente dentro da faixa de comportamento não linear;
- Região de tensão elevada (30-25 MPa), próxima do LE.

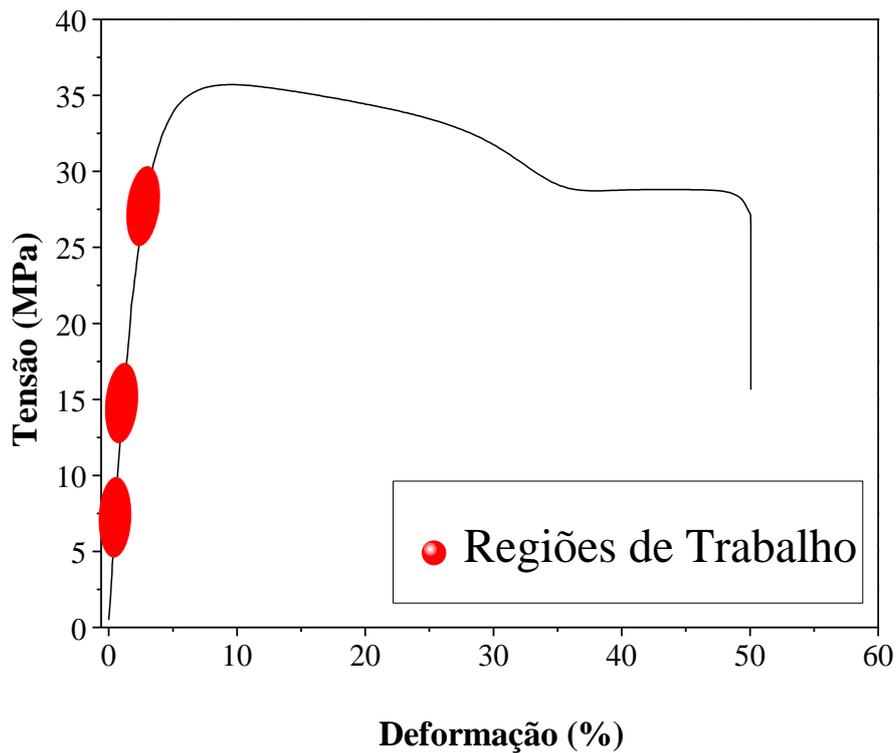


Figura 54 Curva Tensão *versus* Deformação típica do PVDF e, em vermelho, as regiões escolhidas para trabalho em fadiga.

As faixas de tensões utilizadas com as suas devidas tensões médias e razões de tensão (R), calculadas a partir da Equação 4, descrita no item 3.3.2, estão apresentadas na Tabela 12. Como é possível observar, a amplitude da tensão utilizada neste trabalho foi mantida constante, fixada em 2,5 MPa.

Tabela 12 Faixas de tensões utilizadas com as suas devidas tensões médias e razões de tensão (R), para trabalho em fadiga.

$T(^{\circ}\text{C})$	Faixa de Tensão (MPa)	σ_m (MPa)	R
	10-5	7,5	0,5
25	17,5-12,5	15	0,71
	30-25	27,5	0,83

5.4.1 Efeito do Aquecimento / Dependência da frequência

Assim que as forças de trabalho foram determinadas, testes para avaliar o efeito do aquecimento do material e dependência da frequência foram realizados variando-se as tensões médias, entre valores baixos e altos e variando-se a frequência de carregamento cíclico.

De acordo com a norma N_2409 da Petrobras, para duto flexível, a frequência utilizada para testes deve ser inferior a 1 Hz, podendo-se utilizar valores mais elevados apenas com amplitude mais baixas. Frequências mais elevadas, embora reduzam o tempo total de ensaio, podem gerar um aumento da temperatura devido à fricção entre as camadas. Nesse caso, o comportamento do material, principalmente polimérico, pode ser drasticamente alterado.

Como a amplitude da tensão neste trabalho foi fixada em um valor constante (2,5 MPa), frequências mais elevadas (2 e 4 Hz) foram testadas. As Figuras 55 e 56 mostram os resultados de variação da temperatura do material por número de ciclos. O material não apresentou variação significativa de temperatura tanto para tensões baixas quanto para altas, bem como para as frequências de ensaio analisadas, tendo

uma maior oscilação (1,4 °C) correspondente à própria variação de temperatura do laboratório e sensibilidade do equipamento de medida.

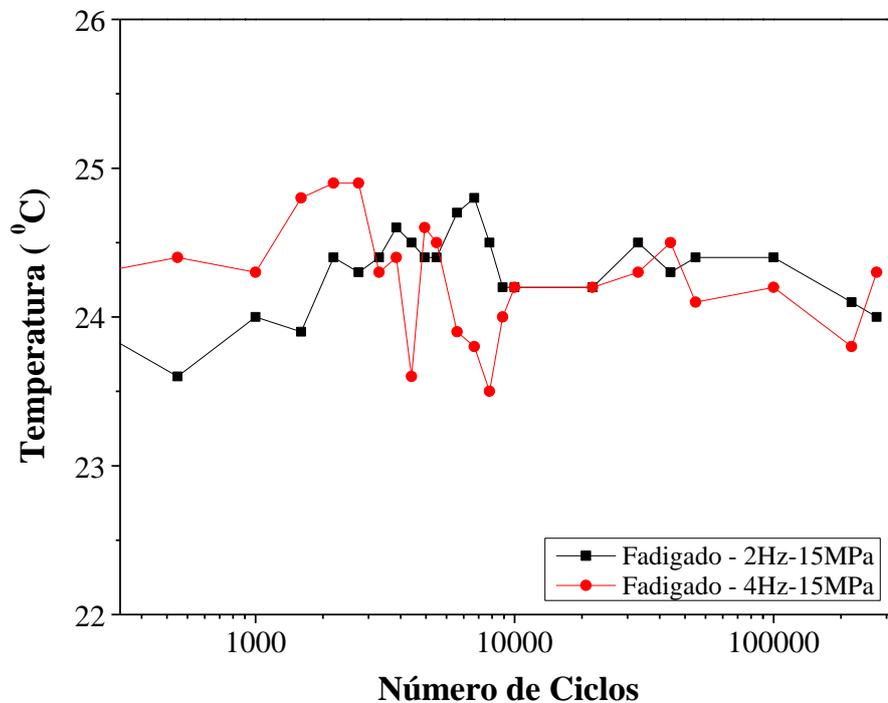


Figura 55 Variação da temperatura resultante da ciclagem do PVDF, sob tensão baixa.

Como os ensaios de fadiga requerem um tempo prolongado, a temperatura inicial de teste, nos ensaios com valores de tensão média maior (Figura 56), se encontram em um patamar mais elevado, quando comparadas com a temperatura inicial da Figura 55 (valores de tensão média menor). Isso se deve às variações ambientais que ocorrem uma vez que os ensaios foram realizados em datas diferentes.

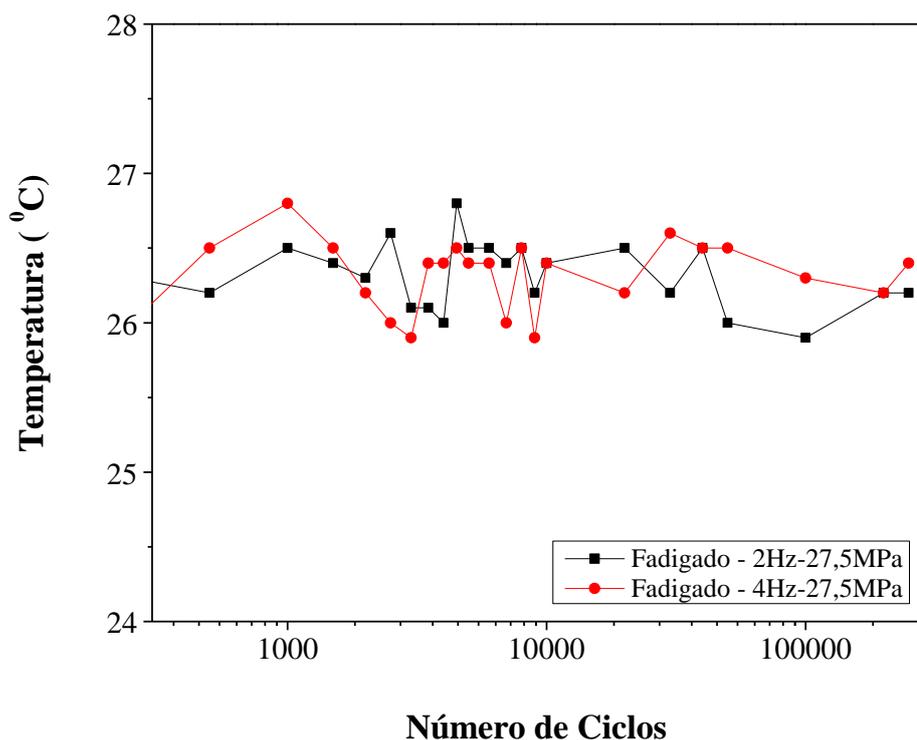


Figura 56 Variação da temperatura resultante da ciclagem do PVDF, sob tensão alta.

DAO e DICKEN [33], MARISSSEN *et al.* [34] relataram em seus trabalhos o efeito da elevação da temperatura de materiais poliméricos em testes de fadiga com frequências ditas elevadas, levando ao amolecimento e até uma possível fusão do material. Como o material em estudo nesse trabalho não apresentou variação significativa de temperatura para as frequências testadas, para reduzir o tempo demandado nos ensaios de fadiga, a frequência de ensaio foi fixada no valor mais alto de 4 Hz.

Como o tempo nos ensaios de fadiga é considerável, para cada condição optou-se pela utilização de dois corpos de prova utilizando corpos adicionais apenas se houvesse discrepância entre os resultados adquiridos. Como os resultados obtidos mostraram boa reprodutibilidade, os dados são discutidos nos itens que se seguem.

Os resultados de fadiga são apresentados a seguir. Foi realizado fadiga à temperatura ambiente, 25 °C, à baixa temperatura, 4 °C, e fadiga do PVDF envelhecido em petróleo.

5.4.2 Ensaio de fadiga à temperatura ambiente 25 °C

A Figura 57 apresenta os dados coletados para pico e vale do material, a partir da pré-carga. A tensão média de trabalho foi de 7,5 MPa que corresponde a uma força máxima de 10 MPa e mínima de 5 MPa. Nota-se que, no início do ensaio, o material apresenta um crescimento mais acelerado na variação de deslocamento com tendência a estabilizar com a evolução do número de ciclos.

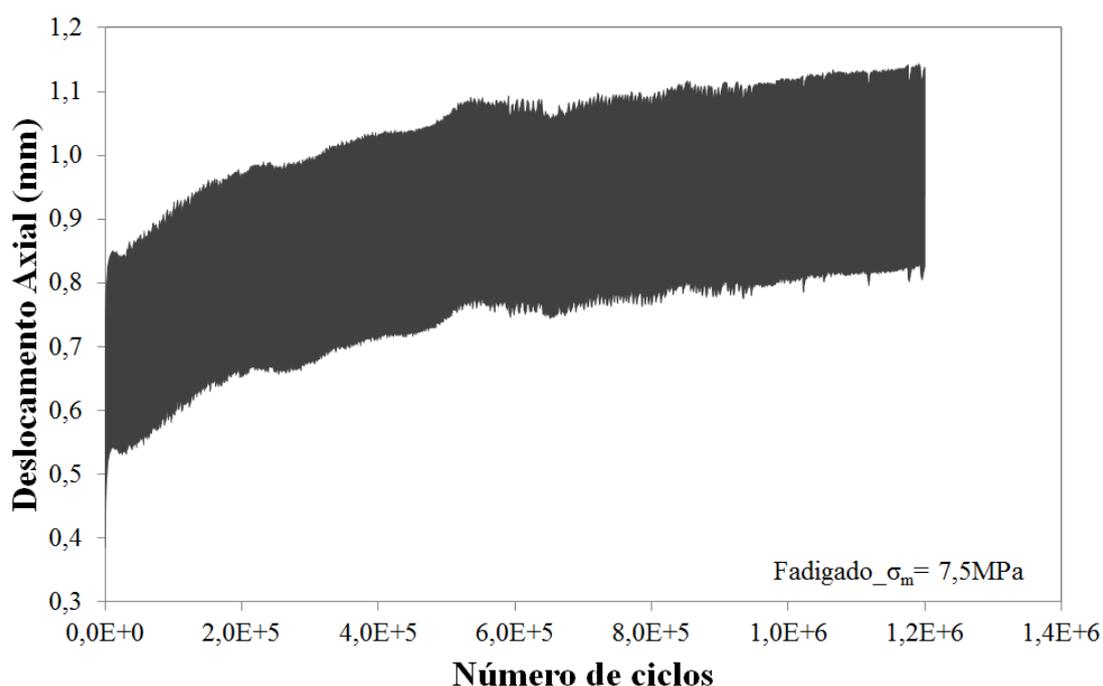


Figura 57 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 7,5$ MPa) do PVDF 25 °C.

As Figuras 58 e 59 apresentam os resultados de fadiga coletados para tensões média mais elevadas, 15 e 27,5 MPa, respectivamente. Nas figuras estão representados apenas valores de pico, o que não compromete as análises futuras, visto que a variação de deslocamento tanto no pico como no vale seguem a mesma tendência.

O mesmo comportamento, crescimento acelerado no início dos ciclos com tendência à estabilização, obtido para a tensão de 7,5 MPa, também é observado para valores de tensão média mais elevadas, como será mostrado nos gráficos das Figuras 58 e 59.

Os valores de tangentes retirados de quatro diferentes regiões, representativas do ensaio total, da Figura 58, confirmam o crescimento acelerado na variação de deslocamento no período inicial. No início dos ciclos, foram registrados valores de tangente mais elevados e com a evolução do número de ciclos foi atingida uma estabilidade de acordo com o patamar observado no gráfico, definido pelos baixos valores de tangente determinados. Os valores de tangentes, na ordem crescente de ciclos, foram de 4×10^{-3} , 3×10^{-6} , 1×10^{-6} e 4×10^{-7} .

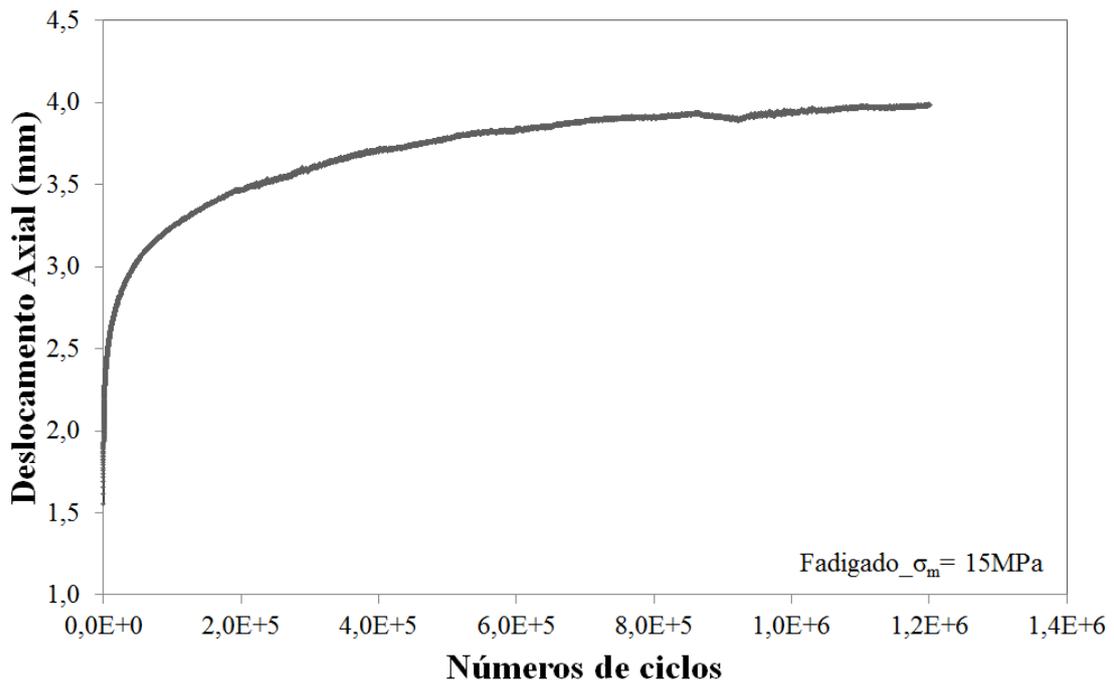


Figura 58 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 15$ MPa) do PVDF 25 °C.

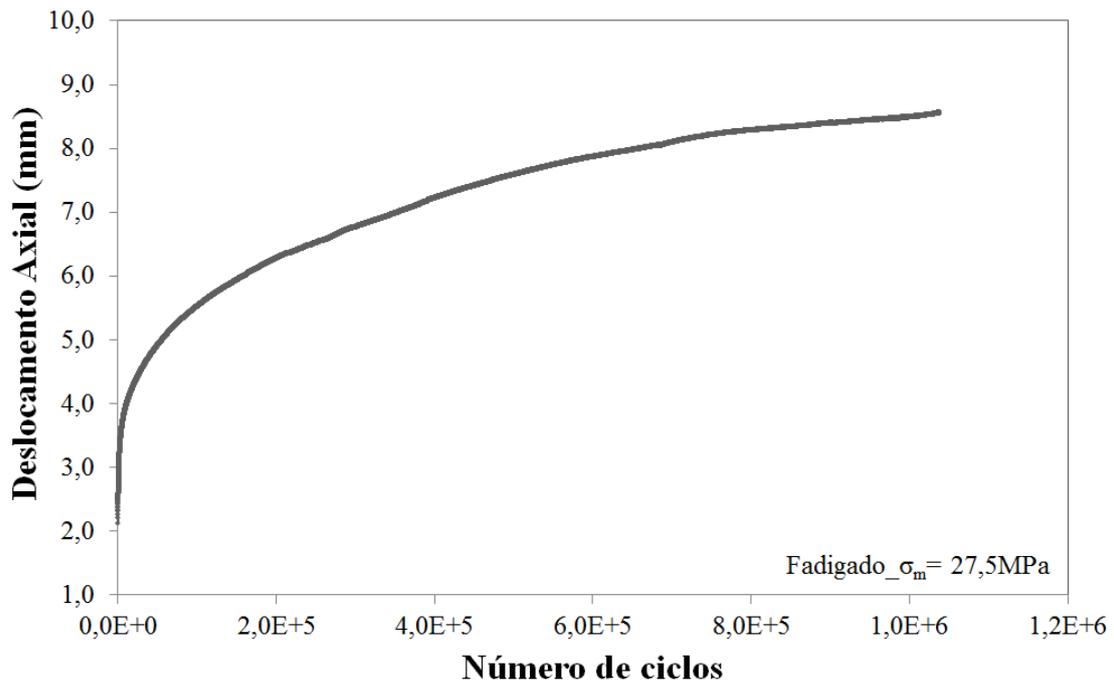


Figura 59 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF 25 °C.

O material não sofreu rompimento por fadiga em nenhuma das três tensões utilizadas nos ensaios à temperatura ambiente. Os dados obtidos nos testes de fadiga à 25 °C, juntamente com as comparações feitas com ensaios à 4 °C, e do material envelhecido estão representados, no final deste item 5.4, na Tabela 13.

5.4.3 Fadiga à baixa temperatura 4 °C.

Os ensaios à baixa temperatura foram realizados com os mesmos parâmetros mecânicos usados para os testes à temperatura ambiente. Para garantir uma distribuição constante e uniforme de temperatura, antes de iniciar os ensaios de fadiga, os corpos de prova foram carregados no equipamento e resfriados por 30 min em atmosfera de nitrogênio líquido.

Garantida a temperatura do corpo de prova para ensaio, os testes foram realizados sobre controle rígido de temperatura em 4 °C, permitindo uma pequena variação de ± 2 °C no momento da substituição dos cilindros de nitrogênio.

As Figuras 60, 61 e 62 apresentam os resultados coletados nas três tensões médias trabalhadas 7,5, 15 e 27,5 MPa, respectivamente.

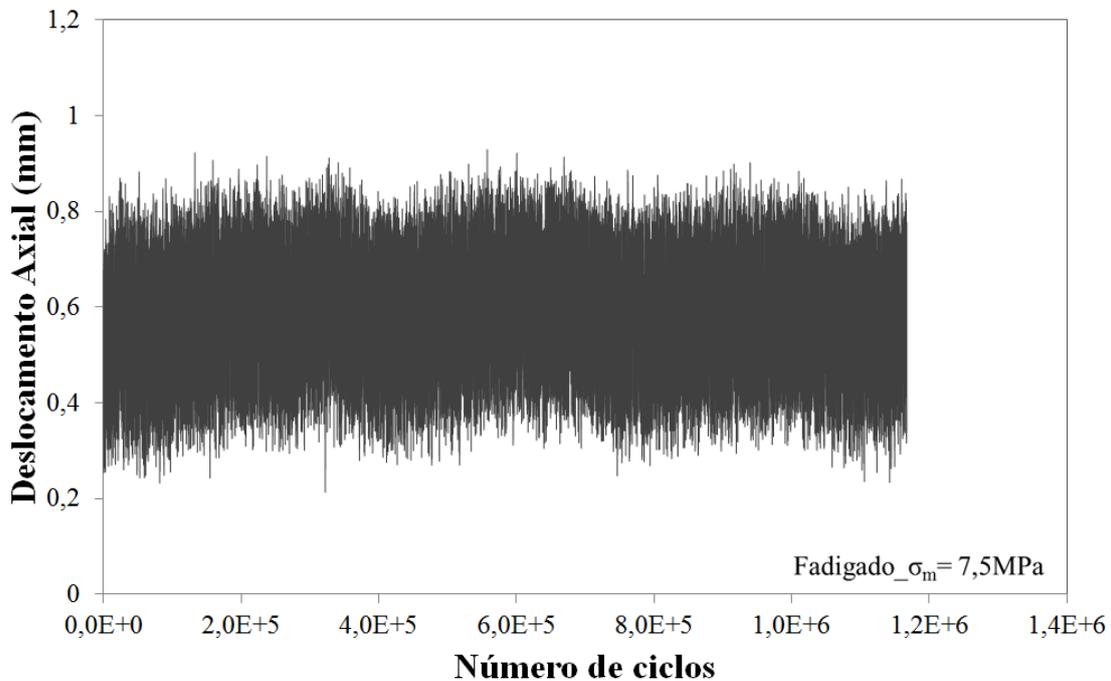


Figura 60 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 7,5$ MPa) do PVDF 4 °C.

De um modo geral, o material mostrou uma forte dependência com a temperatura, como evidenciado na Figura 60, onde praticamente não foi registrada variação de deslocamento nos dados coletados para pico e vale a partir da pré-carga até o ciclo máximo definido.

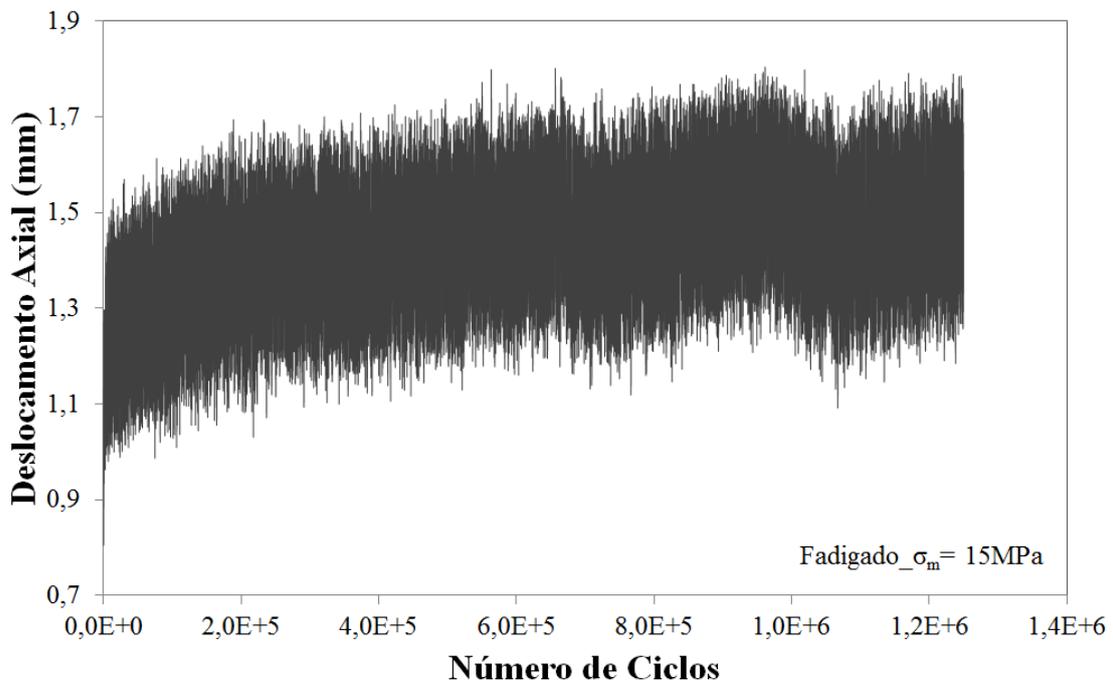


Figura 61 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 15$ MPa) do PVDF 4 °C.

Assim como nos ensaios à temperatura ambiente, o material também não sofreu rompimento por fadiga, em nenhuma das três tensões utilizadas, nos testes à baixa temperatura. Os dados obtidos nos gráficos de fadiga à baixa temperatura estão representados na Tabela 13 no final deste item 5.4 referentes à fadiga.

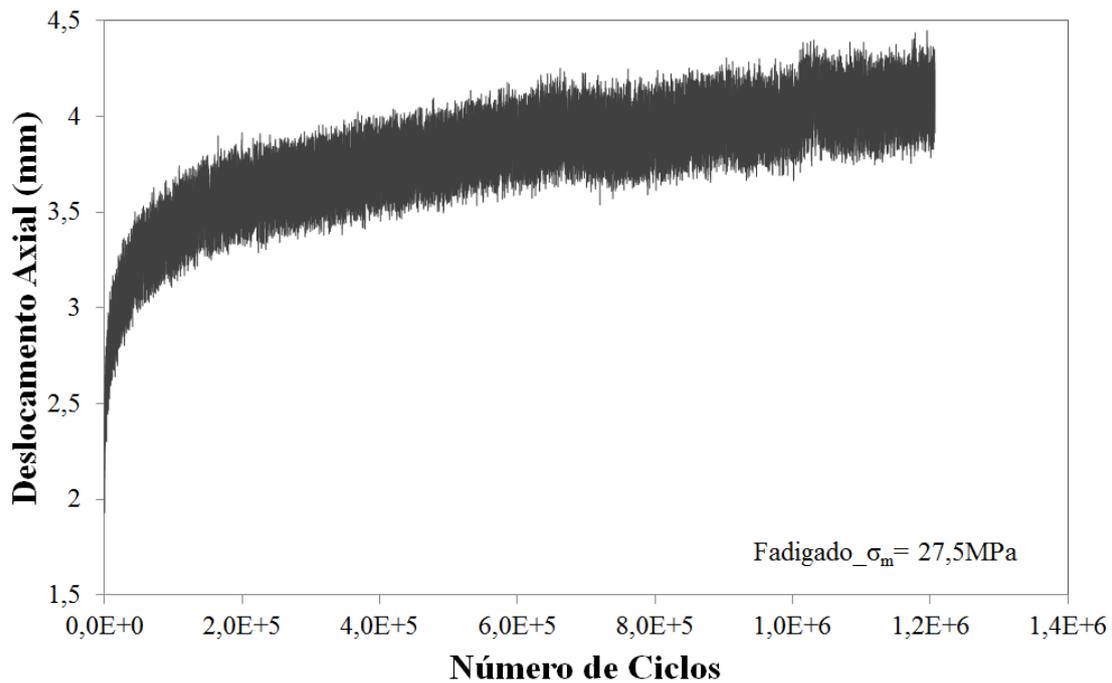


Figura 62 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF 4 °C.

5.4.4 Fadiga do PVDF envelhecido em petróleo.

É importante ressaltar que este estudo de envelhecimento foi apenas preliminar visando avaliar se a exposição ao fluido altera o comportamento em fadiga do material.

Dentro deste contexto, o material envelhecido por quatro meses em petróleo foi ensaiado em fadiga seguindo os mesmos critérios utilizados para fadiga a 25 °C. Como se pode observar, a queda no valor de propriedades mecânicas observada nos ensaios de tração, para o material envelhecido, pode ter influenciado nos ensaios de fadiga, visto que as curvas de deslocamento por número de ciclos não apresentam resultados uniformes, conforme verificado para o material não envelhecido.

Devido ao fato do fluido poder ter atuado como agente plastificante, no processo cíclico de fadiga, pode ter ocorrido a difusão de petróleo na estrutura do material, e como a difusão não ocorre de forma homogênea a redistribuição do fluido no processo de ciclagem possivelmente explica a heterogeneidade na variação de deslocamento, coletados para as três tensões de trabalho.

Mesmo com heterogeneidade de dados coletados ao longo da curva de fadiga, o material envelhecido também, de acordo com a metodologia utilizada, não sofreu rompimento por fadiga.

As Figuras 63, 64 e 65 apresentam os gráficos de deslocamento por números de ciclos do material envelhecido em petróleo. Os dados obtidos nos gráficos de fadiga do PVDF envelhecido em petróleo estão representados na Tabela 13.

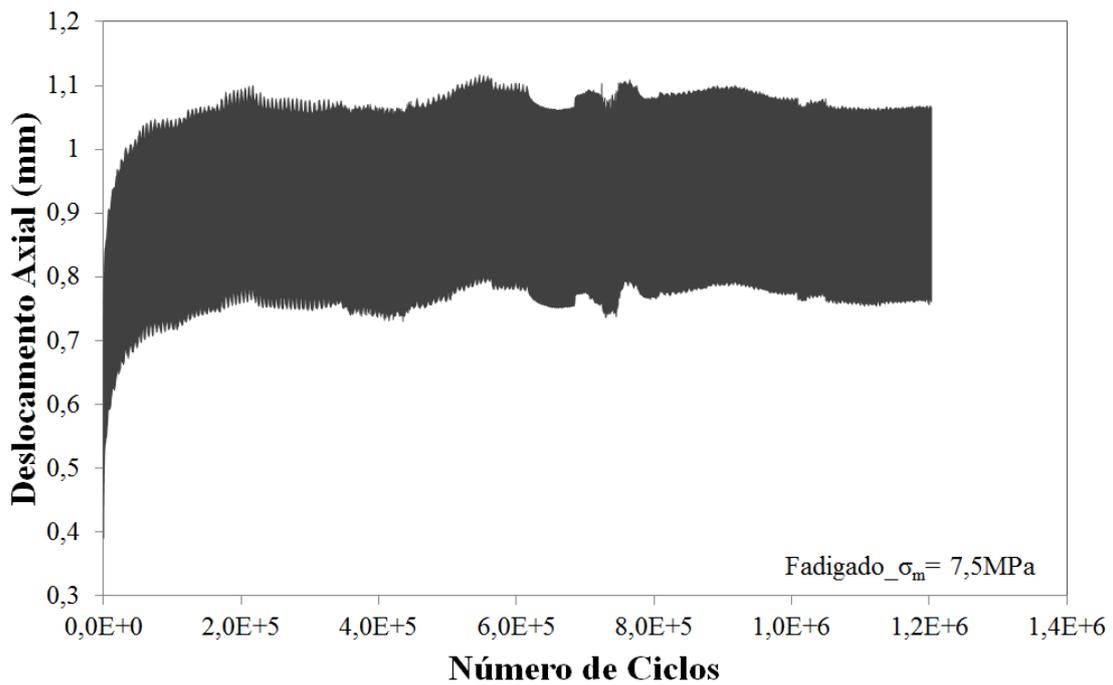


Figura 63 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 7,5$ MPa) do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C..

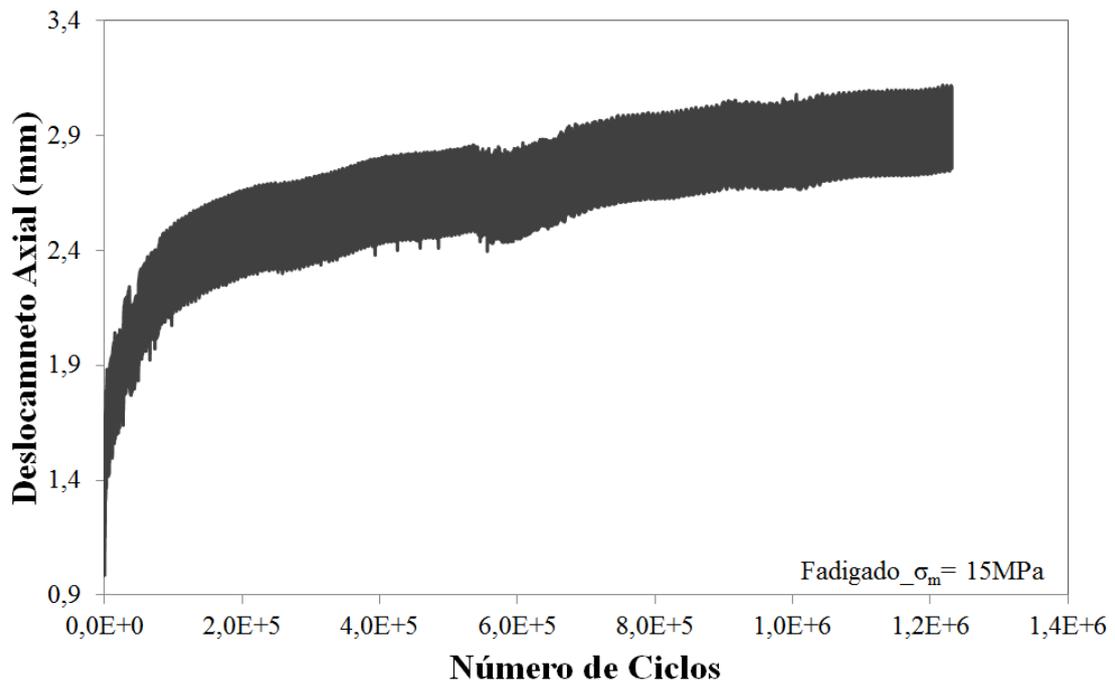


Figura 64 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 15$ MPa) do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C..

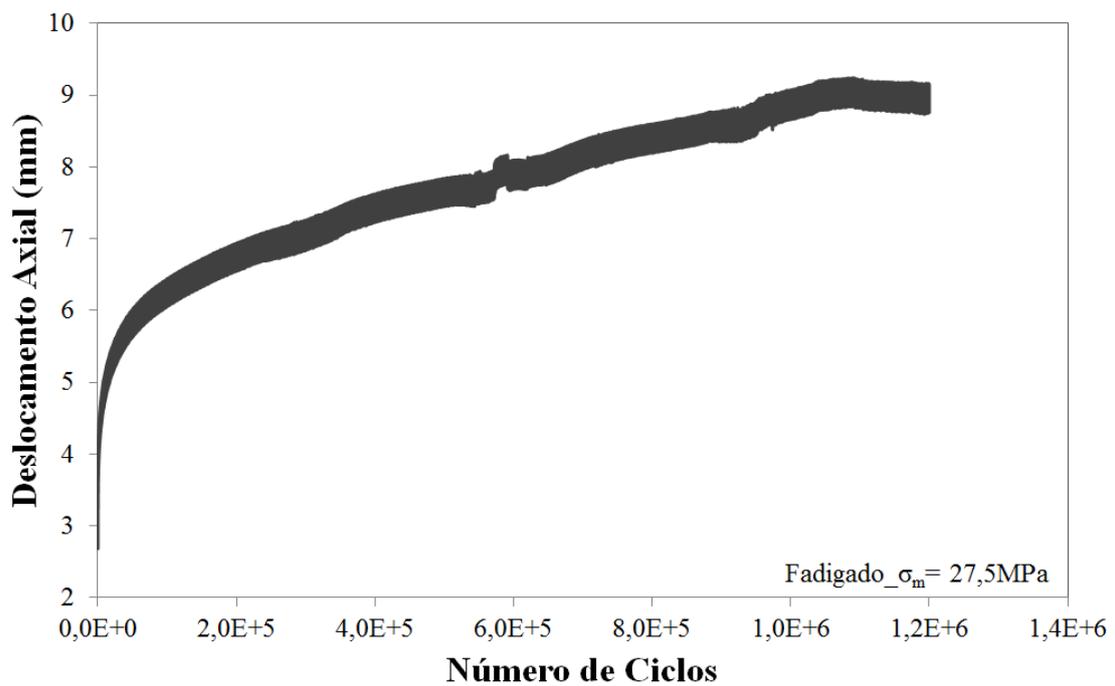


Figura 65 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C..

Na Tabela 13 estão representados os dados de alongação, determinados a partir da média dos dois corpos de prova ensaiados em fadiga, para temperatura ambiente 25 °C, baixa temperatura 4 °C e fadiga do PVDF envelhecido em petróleo, nas forças de trabalho analisadas. Os resultados foram calculados a partir da variação de deslocamento sofrido pelo material desde a pré-carga até 1,2 x 10⁶ ciclos.

Os materiais ensaiados em fadiga a 25 e 4 °C tiveram uma diferença em relação ao deslocamento, comparados nas mesmas forças de ensaio, apresentando uma ordem de progressão geométrica de aproximadamente três (4,15; 11,65), (1,01; 4,67) e (0,30; 0,97), como mostrado na Tabela 13.

Tabela 13 Alongação do PVDF nas diferentes faixas de tensão utilizadas em fadiga para temperatura ambiente 25 °C, baixa temperatura 4 °C e PVDF envelhecido em petróleo

Fadiga	N. Ciclos	Faixa de Tensão (MPa)	Alongação(%)
25 °C		30-25	11,65
		17,5-12,5	4,67
		10-5	0,97
4 °C	1,2x10 ⁶	30-25	4,15
		17,5-12,5	1,01
		10-5	0,30
Petróleo		30-25	10,92
		17,5-12,5	3,03
		10-5	0,74

Quando o material foi ensaiado em diferentes forças para construção das curva S-N que se seguem, um problema encontrado na válvula criogênica, que controla a vazão de nitrogênio usado para o resfriamento, deixou mais evidente esta diminuição de deslocamento do material, quando ensaiado em baixa temperatura, pois a temperatura que era mantida em 4 °C atingiu o valor de -70 °C, mostrando que o deslocamento do material foi fortemente dependente da temperatura indicado em vermelho no gráfico (Figura 66).

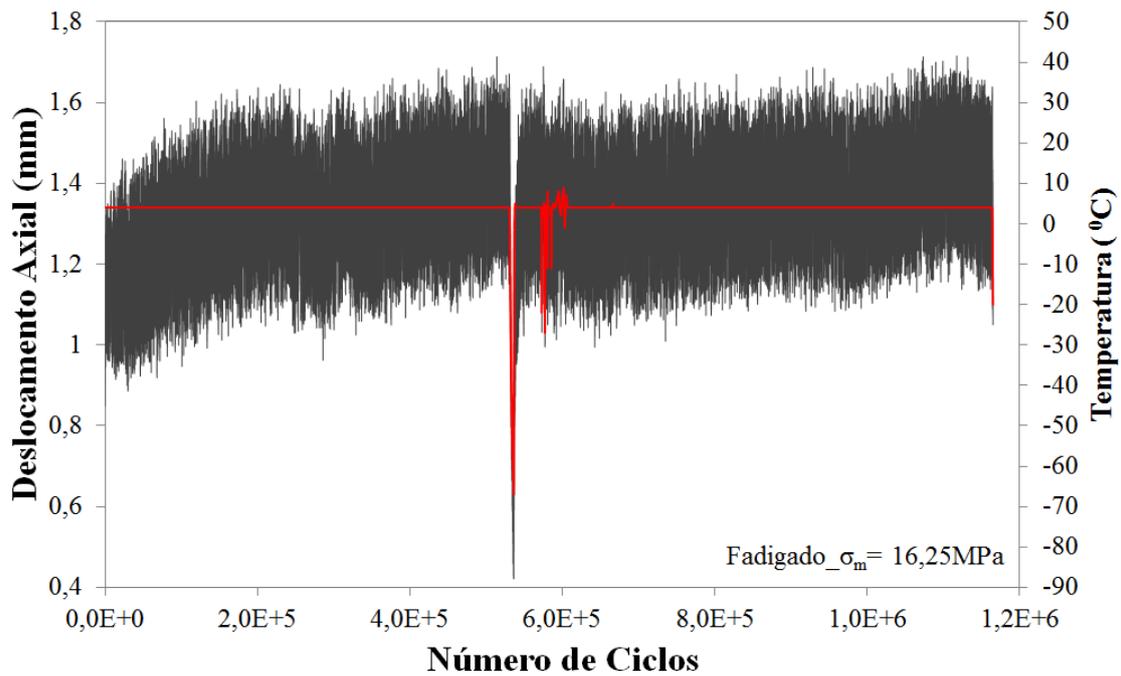


Figura 66 Curva Deslocamento e temperatura (em vermelho) versus Número de Ciclos ($\sigma_m = 16,25$ MPa) do PVDF 4 °C

Já a comparação, entre o deslocamento, feita entre o material envelhecido e não envelhecido ambos fadigado à temperatura ambiente, mostra que os valores são bem próximos embora um maior número de ensaios seja necessário para confirmar esses valores. Como a curva de deslocamento apresenta oscilações durante os ensaios, um estudo sistemático para avaliar o motivo e o grau dessas oscilações se faz necessário.

Para melhor visualização dos resultados os dados da Tabela 13 estão reapresentados na Figura 67.

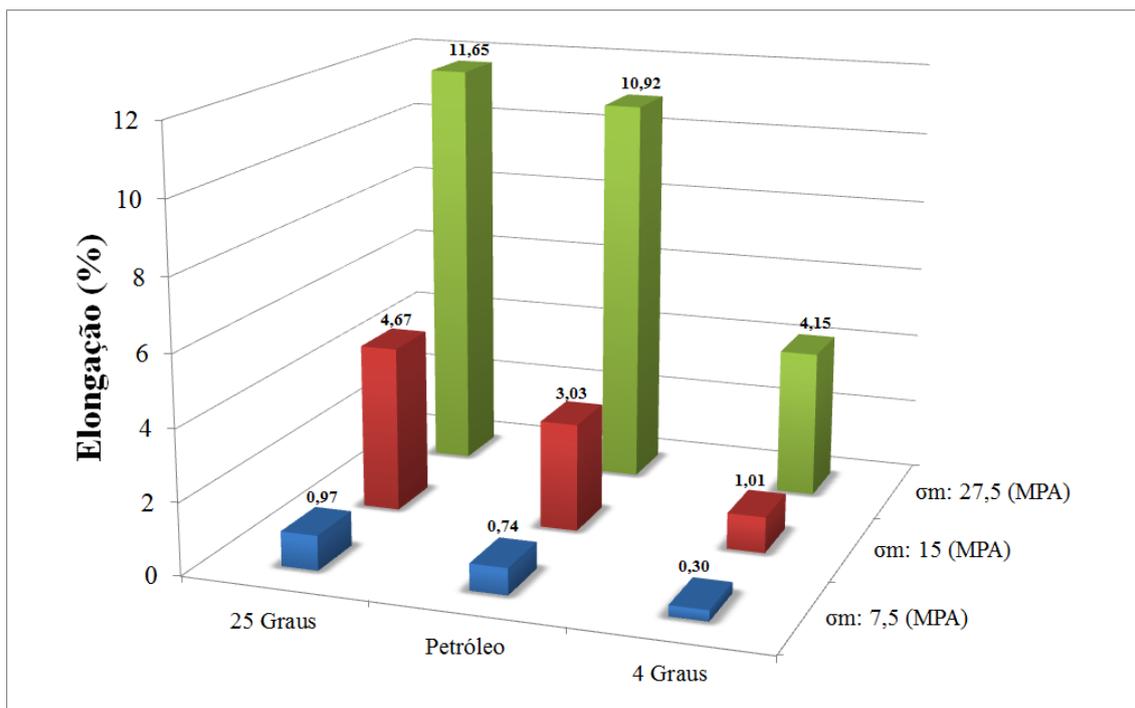


Figura 67 Elongação do PVDF nas diferentes faixas de tensão utilizadas em fadiga para temperatura ambiente 25 °C, baixa temperatura 4 °C e PVDF envelhecido em petróleo.

5.4.5 Limite de resistência à fadiga (Curva S-N)

Como não se encontra, em literatura ou normas, um critério para o fim de vida útil do PVDF, e como o mesmo não rompeu nos ensaios de fadiga realizados, procurou-se estabelecer um valor máximo de deformação para viabilizar a construção de uma curva S-N para o material dentro da metodologia de ensaios empregada. A norma API 17J “*Specification for Unbonded flexible pipe*”, que especifica o processo de fabricação de dutos flexíveis, estabelece que o projeto permite uma máxima deformação do PVDF para as linhas que serão utilizadas em aplicações dinâmicas, de 3,5%. Este valor corresponde a 1,75 mm do comprimento útil do corpo de prova utilizado neste trabalho. Dessa forma, adotou-se esse valor de deformação como o máximo permitido e o número de ciclos correspondente, foi utilizado na construção da curva S-N. Na Tabela 14 são apresentadas as forças de testes utilizadas juntamente com a variação do número de ciclos sofridos pelo material para as duas temperaturas de teste [66].

Além das três tensões estabelecidas nesse trabalho para construção das curvas S- N se fez necessária à realização de testes de fadiga em tensões diferentes. O material foi fadigado em valores mais elevados de tensão média para encontrar os pontos de baixo ciclo. Além disso, também várias forças foram testadas até encontrar os limites de fadiga para 25 e 4 °C.

Como o PVDF envelhecido em petróleo não mostrou regularidade (crescimento na variação do deslocamento para ciclos baixos com tendência a estabilizar) nas suas curvas de deslocamento, os mesmos foram retirados das análises que se seguem. A Figura 68 mostra o ensaio de fadiga realizado para material envelhecido na tensão média de 13,75 MPa onde tem-se para um número de ciclos entre 6 e 8 x 10⁵ uma variação de deslocamento maior para pico e vale do que no número máximo de ciclos, comprovando a dificuldade em aplicar o critério utilizado para fim de vida por fadiga para este material.

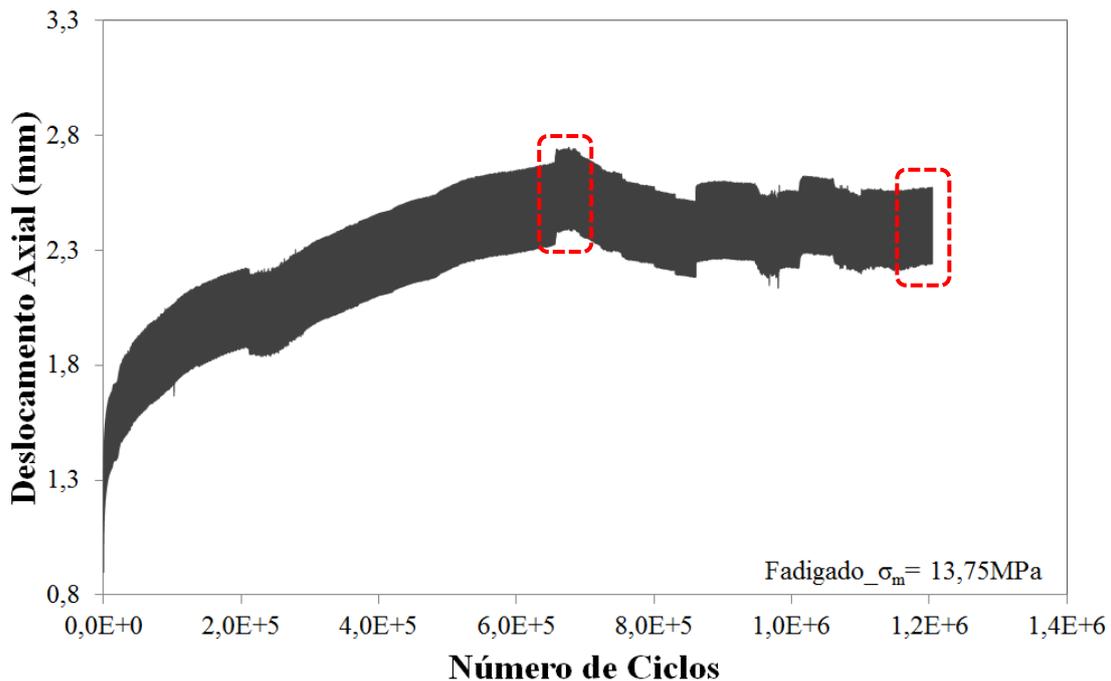


Figura 68 Curva Deslocamento *versus* Número de Ciclos ($\sigma_m = 13,75$ MPa) do PVDF envelhecido em Petróleo, durante 4 meses de exposição a 60 °C.

O material se mostrou mais resistente no ensaio de fadiga à baixa temperatura, logo aceitando valores de tensões médias de trabalho mais elevadas, chegando ao valor máximo de $\sigma_m = 42,5$ MPa, onde sofreu rompimento (Figura 69). Os testes de tração à baixa temperatura mostraram que o material rompe com pouca deformação. Essa tensão média citada anteriormente corresponde, no pico, a uma tensão de 45 MPa acima do limite de escoamento medido em tração para o material (44,32 MPa) o que explica o rompimento.

AL-ABDULJABBAR *et al.* [40] analisaram o efeito da temperatura sobre o comportamento de fratura por fadiga do PVDF em baixas temperaturas (-20, -10 °C). Os testes foram realizados à baixa frequência 0,5 Hz, para evitar efeitos de aquecimento. Os autores concluíram que a vida em fadiga para o material é afetada pela redução da temperatura fazendo com que a sensibilidade às tensões mais elevadas, utilizadas nos ensaios de fadiga, sejam reduzidas.

Já a fadiga à temperatura ambiente suportou um valor máximo de tensão média de 32,5 MPa. Nessas condições, o material sofre alongamento excessivo sendo necessária a interrupção dos ensaios (Figura 69).

Tendo em vista que o material ensaiado em tração à temperatura ambiente sofre um fenômeno conhecido como “empescoçamento”, com LE em torno de 36,15 MPa, a alongação sofrida pelo material nos ensaios de fadiga na tensão média $\sigma_m = 32,5$ MPa é explicada pois, a tensão correspondente no pico (35 MPa) é muito próxima ao LE do material.

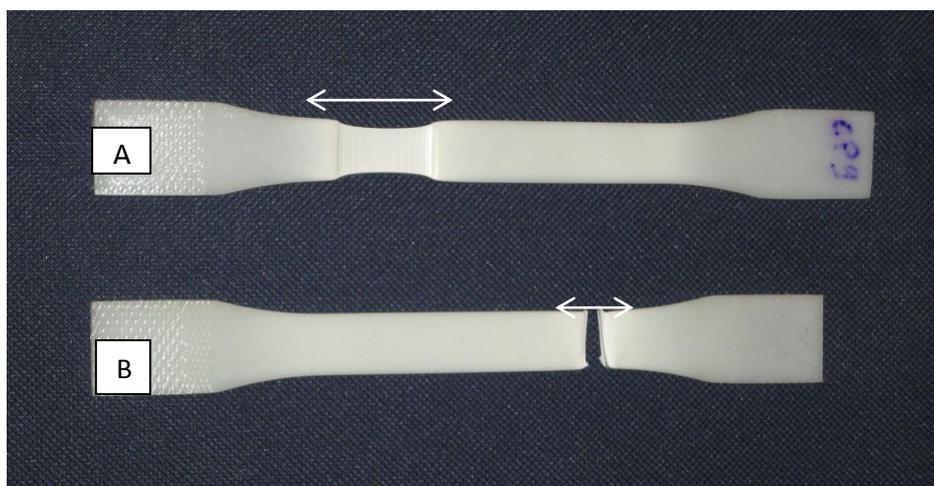


Figura 69 Corpos de prova do PVDF ensaiados em fadiga, (a)25°C; (b)4°C.

KULTURAL e ERYUREK [37] analisaram o comportamento em fadiga de um PVDF homopolímero em baixas frequências e também descreveram que a falha ocorre com a elongação excessiva da amostra.

Tabela 14 Número de ciclos encontrados em fadiga para o PVDF nas tensões e temperaturas de ensaio correspondentes.

T	Faixa de Tensão (MPa)	σ_m (MPa)	N. Ciclos
25 °C	35-30	32,5	190
	30-25	27,5	8680
	17,5-12,5	15	138768
	16,25-11,25	13,75	1,2x10 ⁶
4 °C	45-40	42,5	120
	40-35	37,5	1946
	35-30	32,5	40586
	30-25	27,5	477603
	27,5-22,5	25	1,2x10 ⁶

Para melhor visualização dos dados, os gráficos de tensão *versus* vida em fadiga (curva S-N), são mostrados na Figura 70 para as diferentes temperaturas de ensaio.

Como pode ser visualizado na Figura 70, para valores de tensão elevados, o material apresentou uma diminuição no número de ciclos de fadiga. Os limites de resistência à fadiga, característica apresentada por alguns materiais de engenharia, onde se obtém a tensão máxima a que o material pode ser submetido sem que ocorra fratura por fadiga mesmo em um número infinito de ciclos, foram observados para o PVDF nestas condições analisadas.

De acordo com a metodologia desenvolvida para os testes de fadiga e o critério definido para fim de vida utilizado neste trabalho, o material analisado apresentou valores iguais a 13,75 MPa a 25 °C, e 25 MPa a 4 °C de tensão média como limites de fadiga, assumindo um número de ciclos de $1,2 \times 10^6$ sem que ocorra uma deformação superior a 3,5% do comprimento útil.

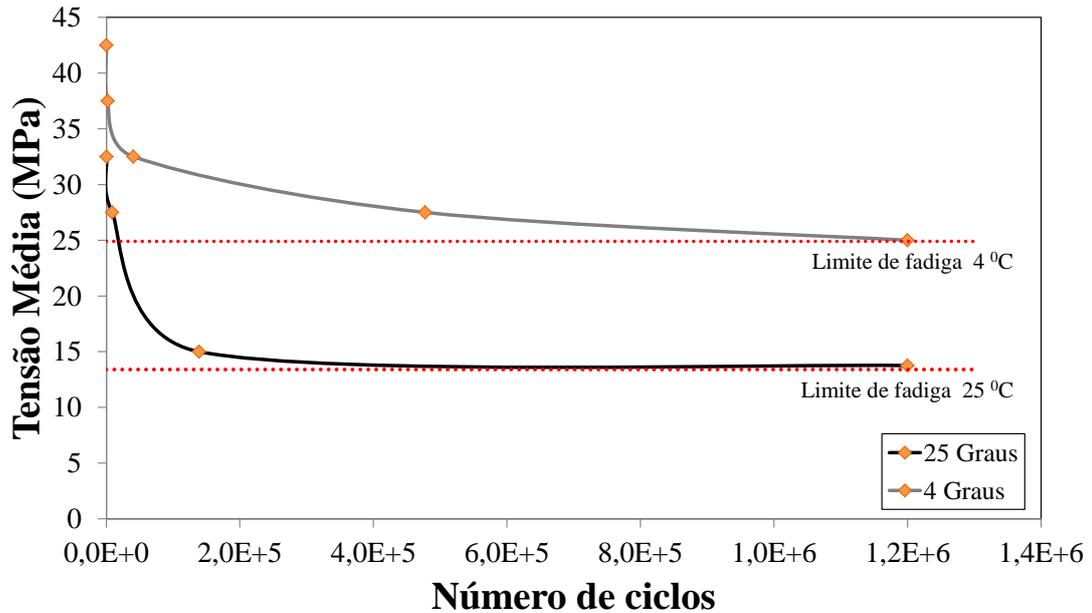


Figura 70 Curvas S-N para o PVDF a 25 e 4 °C.

5.5 Resultado da Quinta Etapa - Tração pós-fadiga

Como o PVDF em estudo não sofreu fratura por fadiga (apenas para o valor de tensão média igual a 42,5 MPa no ensaio de fadiga à baixa temperatura) de acordo com a metodologia utilizada, optou-se pelo ensaio de tração dos corpos de prova após serem fadigados.

Todo o material após sofrer $1,2 \times 10^6$ ciclos de fadiga foi submetido a ensaio de tração doze horas depois de completado todo o ciclo de fadiga. O período de 12 horas foi adotado para minimizar os efeitos de aquecimento interno passíveis de ocorrer durante a ciclagem. Esse critério foi adotado para que se possa comparar os resultados com a tração do material sem fadiga e detectar as possíveis modificações nas propriedades mecânicas geradas pela fadiga.

As propriedades mecânicas retiradas dos ensaios de tração para o material sem fadiga foram determinadas pela média de 5 corpos de prova (item 5.3.1), enquanto os valores encontrados para o material fadigado foram originados da média de 2 corpos de prova utilizados para cada tensão de trabalho nos ensaios de fadiga.

5.5.1 Ensaios de tração do PVDF fadigado à temperatura ambiente, 25 °C

Ao analisar os resultados, observou-se que para os materiais fadigados houve uma pequena tendência à queda no módulo de elasticidade (mais evidenciada para as tensões de trabalho de 30-25 MPa), com o aumento das tensões de trabalho, em relação ao PVDF sem fadiga, tracionado à temperatura ambiente.

Como descrito anteriormente, observa-se na Tabela 15 que os resultados de módulo tendem a sofrer uma variação de forma inversamente proporcional em relação às tensões de trabalho utilizadas, sendo os menores valores ($1079,35 \pm 113,82$ MPa), em média, obtidos para corpos de prova fadigados nas maiores tensões (30-25 MPa), aumentando para valores bem próximos do material virgem ($1373,02 \pm 72,92$ MPa) quando fadigados em tensões baixas ($1301,65 \pm 65,76$). Como o material foi tracionado após 12 horas do término do ensaio de fadiga, descarta-se, desta maneira, a possibilidade de efeito térmico na perda de rigidez, visualizada na Figura 71.

Esta perda de rigidez gerada no material fadigado em níveis de tensões mais elevadas também foi evidenciada por SCARPA et al. [41], sob compressão estática e cíclica de PVDF, onde concluem que a redução relativa na rigidez cresce significativamente com o número de ciclos, e é mais pronunciada para os níveis de tensões elevadas. Os autores não associam esse fenômeno a qualquer tipo de dano a nível molecular.

Tabela 15 Comparação entre propriedade mecânica do PVDF, antes e depois do processo de fadiga a 25 °C.

	Faixa de Tensão (MPa)	T	Módulo (MPa)	LE (MPa)	DRu (%)
S/Fadiga	_____		1373,02 ± 72,92	36,15 ± 0,78	62,08 ± 22,74
C/Fadiga	30-25	25 °C	1079,35 ± 113,82	37,09 ± 0,31	36,43 ± 12,09
C/Fadiga	17,5-12,5		1257,43 ± 87,65	37,22 ± 0,42	44,90 ± 18,76
C/Fadiga	10-5		1301,65 ± 65,76	36,51 ± 0,32	52,98 ± 26,34

Para melhor visualização dos dados de módulo de Young, os mesmos são mostrados na Figura 71 para as diferentes tensões médias de ensaio.

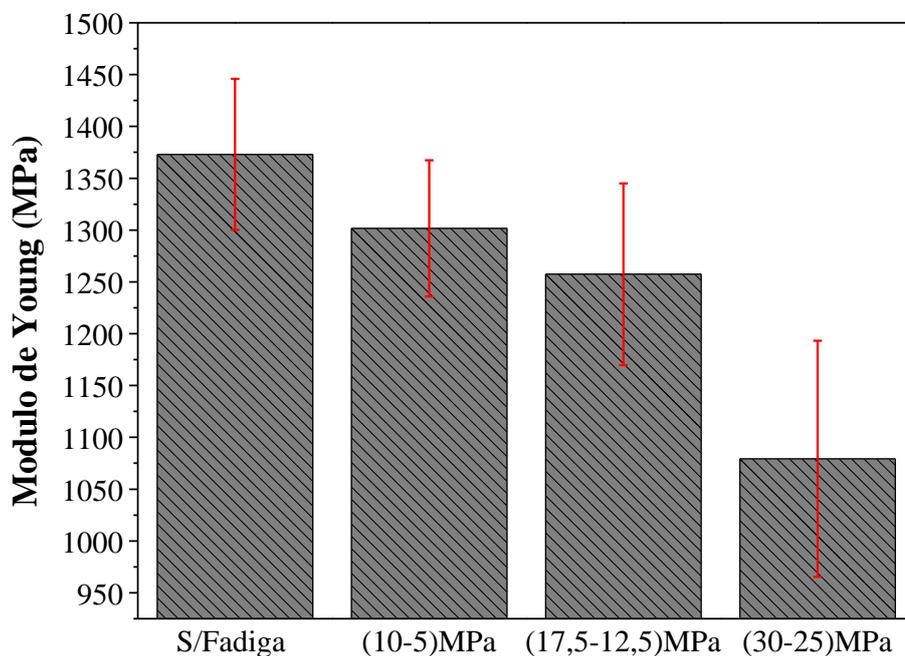


Figura 71 Comparação entre Módulos do PVDF, antes e depois do processo de fadiga a 25 °C.

Como pode ser visualizado na Figura 72, o material segue certa linearidade nos ensaio de tração, quando comparado os valores de módulo de elasticidade do PVDF antes e depois de fadigado em valores baixos de tensões.

A queda de rigidez observada no material para o valor mais alto de tensão na fadiga (30-25 MPa) pode ter influenciado na perda de linearidade do módulo vista por LAIARINANDRASANA *et al.* [22] para o PVDF. Segundo estes autores, o PVDF segue uma linearidade entre o módulo e a temperatura para temperaturas mais elevadas (0 – 50 °C), quando ensaiado em tração.

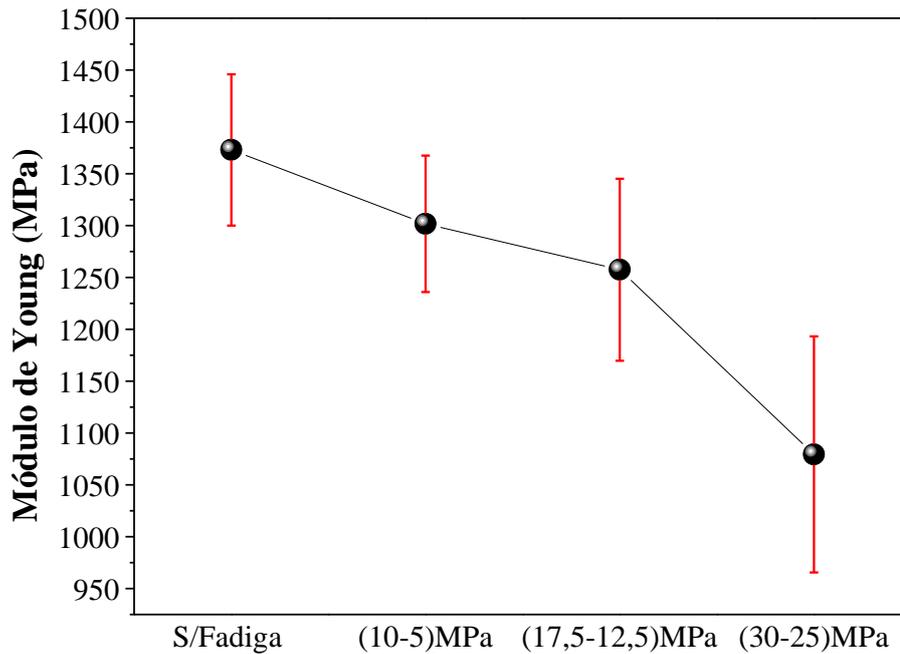


Figura 72 Perda de Linearidade entre Módulos do PVDF, antes e depois do processo de fadiga a 25 °C.

Ao analisar os valores registrados para o limite de escoamento do material, conforme Tabela 15, observou-se que não houve uma diferença significativa entre os resultados de tensão encontrados para amostra virgem e fadigadas nas diferentes forças.

Os valores referentes à deformação na ruptura mostraram ser menores para o material fadigado, mas como descrito no item 5.3.1 o PVDF em estudo teve uma grande variação quando comparado em ductilidade sendo necessário um estudo mais aprofundado no assunto. A Figura 73 representa curvas de tensão *versus* deformação do material antes e depois da fadiga.

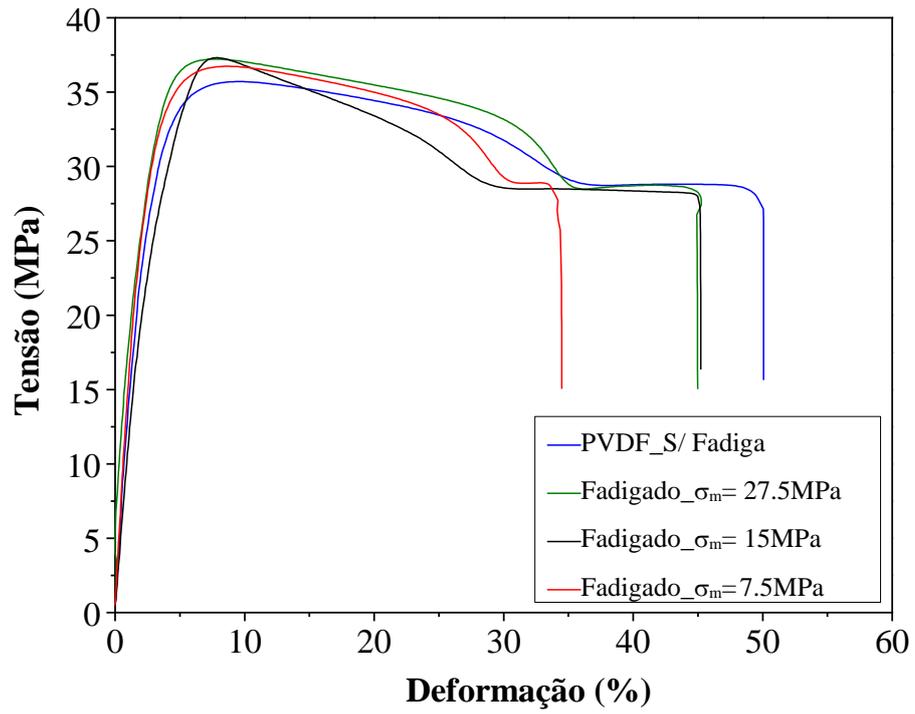


Figura 73 Curvas tensão *versus* deformação, PVDF e PVDF fadigado, a 25 °C.

5.5.2 Ensaio de tração PVDF fadigado à baixa temperatura 4 °C.

A Figura 74 mostra a curva de tração para o material sem fadiga a 4 °C, porém, como mostrado na Tabela 16, para discussão dos resultados, os valores levados em consideração serão do PVDF sem fadiga, tracionado à temperatura ambiente visto que, os corpos de prova foram fadigados à baixa temperatura e tracionados, após fadiga, na temperatura ambiente para manter o mesmo critério de 12h pós-fadiga antes dos ensaios de tração.

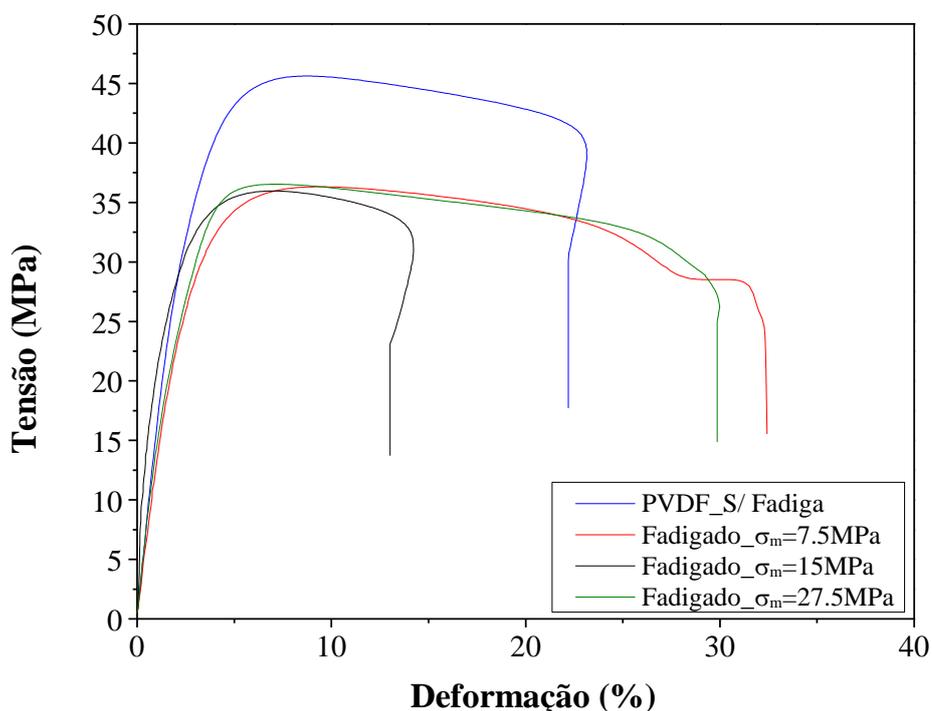


Figura 74 Curvas tensão versus deformação, PVDF e PVDF fadigado 4 °C

Os resultados encontrados não seguem uma tendência bem definida, mas mostram que as propriedades do material são influenciadas pela fadiga visto que, o módulo de elasticidade varia para valores superiores e inferiores ao material sem fadiga a 25 °C ($1373,02 \pm 72,92$).

As DRu também mostraram uma queda para o material fadigado a 4 °C com relação ao valor sem fadiga ($62,08 \pm 22,74$) e os valores de tensão no LE também não apresentaram variações significativas como nos resultados de fadiga à temperatura ambiente.

Tabela 16 Comparação entre propriedade mecânica do PVDF, antes e depois do processo de fadiga a 4 °C.

	Faixa de Tensão (MPa)	Tração	Módulo (MPa)	LE (MPa)	DRu (%)
S/Fadiga	_____		1373,02 ± 72,92	36,15 ± 0,78	62,08 ± 22,74
C/Fadiga (4 °C)	30-25		1414,45 ± 16,47	35,96 ± 0,81	46,95 ± 24,08
		25 °C			
C/Fadiga (4 °C)	17,5-12,5		1191,78 ± 67,43	35,97 ± 0,44	13,30 ± 34,87
C/Fadiga (4 °C)	10-5		1256,36 ± 23,65	36,32 ± 0,45	31,71 ± 37,54

5.6 Resultado da Sexta Etapa - Avaliação das superfícies fraturadas (MEV)

5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura do PVDF.

Para avaliar as possíveis alterações sofridas pelo material pós-fadiga, as superfícies de fratura foram avaliadas por MEV. Para uma possível comparação foi utilizado o material tracionado a 25 e 4 °C.

Para analisar um possível mecanismo de fratura do material não submetido ao ensaio de tração e nem de fadiga, foi feito um entalhe com disco 0,15mm em corpos de prova de tração e o mesmo foi submetido a resfriamento por nitrogênio líquido com o intuito de facilitar o rompimento completo na região do entalhe.

A Figura 75a mostra a imagem de MEV obtida na seção transversal, na região do entalhe, fraturada por completo após resfriamento com nitrogênio líquido, como descrito anteriormente. As Figuras 75b e 75c mostram as imagens da região da ponta da trinca e região posterior à ponta da trinca, com aumento de 100 vezes, respectivamente. É possível verificar que a amostra entalhada apresenta uma região esbranquiçada mais intensa na ponta da trinca, com marcas sinuosas, na direção horizontal. O material foi resfriado abaixo da sua temperatura de transição vítrea e, portanto, tende, nestas condições de temperatura, a fraturar de forma frágil, não apresentando nenhuma deformação plástica.

LAIARINANDRASANA et al. [24] analisaram o comportamento de fratura na transição dúctil para o domínio frágil do PVDF observando dois tipos de padrões de superfície de fratura. O primeiro foi chamado de "superfície dúctil" (acima da T_g), geralmente obtido a partir do crescimento estável de trincas. O segundo foi chamado de "superfície frágil" (abaixo da T_g), resultante da propagação instável e não há nenhuma deformação aparente da microestrutura assim como visto para o material em estudo.

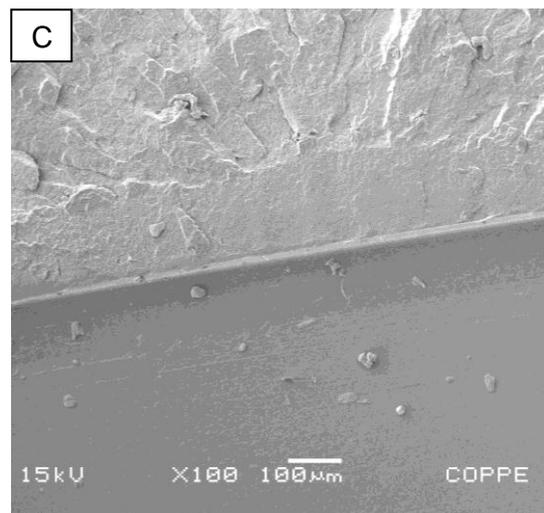
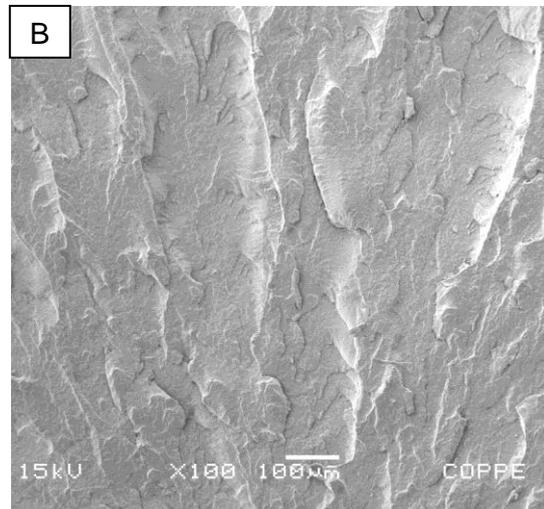
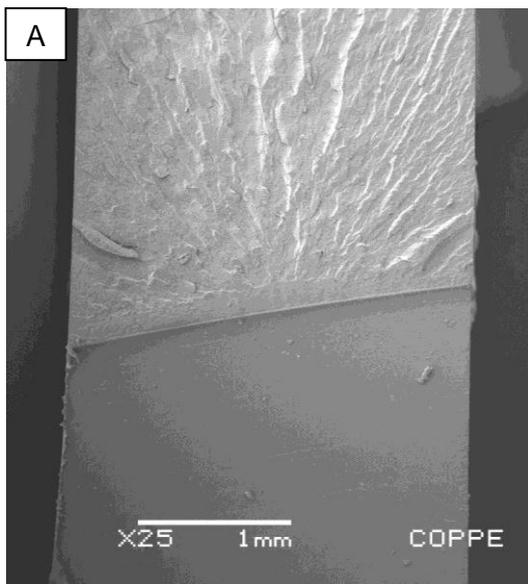


Figura 75 Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas do PVDF, a)x25, b)x100, c)x100

5.6.2 Microscopia eletrônica de varredura do PVDF após ensaio de tração a 25 °C

A Figura 76 mostra os resultados de MEV das superfícies de fratura dos materiais submetidos aos ensaios de tração à temperatura ambiente.

Como descrito no ensaio de tração a 25 °C, esse material sofre, em média, uma deformação na ruptura de 62,% com formação de “pescoço” evidenciado na Figura 76a. Na Figura 76b temos a área em destaque da Figura 76a aumentada de 35 vezes, onde nota-se uma morfologia levemente côncava mostrando que o corpo de prova sofria deformações permanentes até ser interrompida em um ponto de maior concentração de tensão e dar início ao processo de fratura.

Os corpos de prova passaram por um processo de inspeção aproveitando-se apenas os melhores, mas mesmo assim necessitavam passar por um processo de acabamento. Os mesmos foram lixados com diferentes tamanhos de lixa até atingirem uma lixa fina de 2000 mesh. Esse processo pode ter deixado riscos no material que são possíveis concentradores de tensão.

Na Figura 76c e 76d encontra-se em destaque a região descrita como início de fratura na Figura 76b aumentada de 100 e 500 vezes, respectivamente, onde marcas que parecem estrias podem ser vistas, possivelmente geradas pela condição dinâmica do ensaio.

Como também observado por CHALLIER *et al.* [39], em seus trabalhos, há uma zona de transição evidenciada na Figura 76c que descreve como uma possível zona de transição dúctil-frágil.

A região superior da Figura 76c foi ampliada em 1000 e 2500 vezes na Figura 76e e 76f, respectivamente, onde observa-se uma acentuada deformação plástica evidenciada pelo estiramento visto no material, indicando fratura dúctil em todo o corpo de prova.

Essa deformação também foi observada por PENG *et al.* [67] que analisaram a superfície do PVDF, fraturado em tração, descrevendo o aparecimento de fibras longas na superfície fraturada para o material puro e que para o devido trabalho a adição de nanoargila restringi a ocorrência das fibras longas.

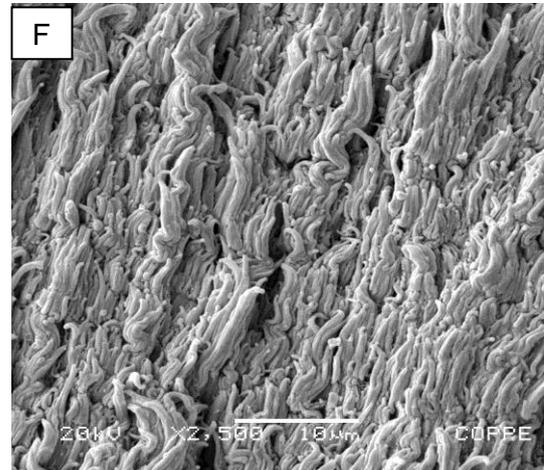
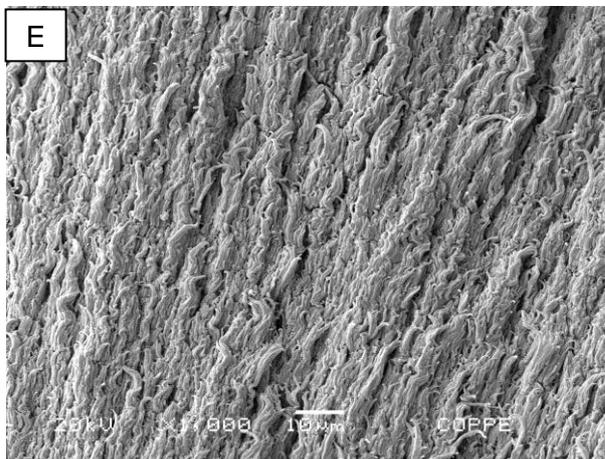
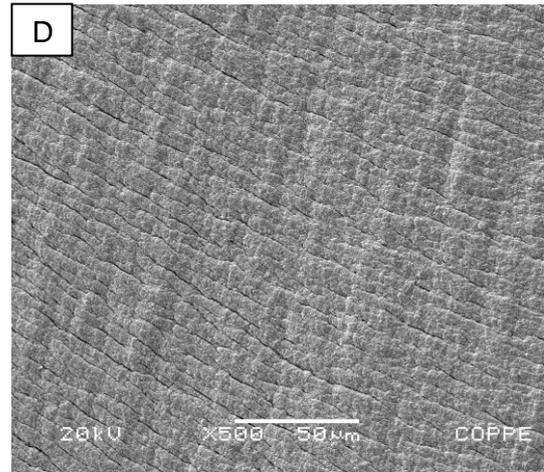
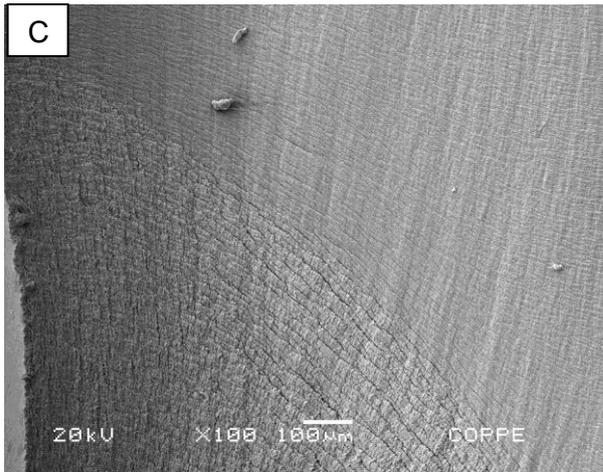
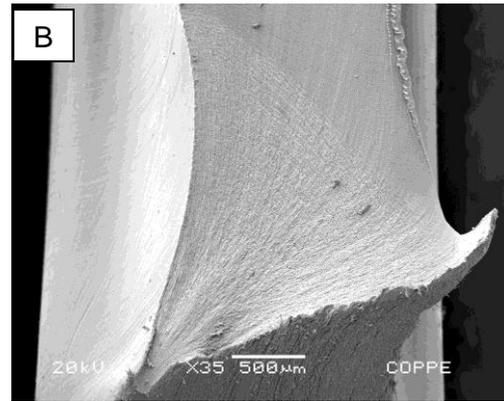
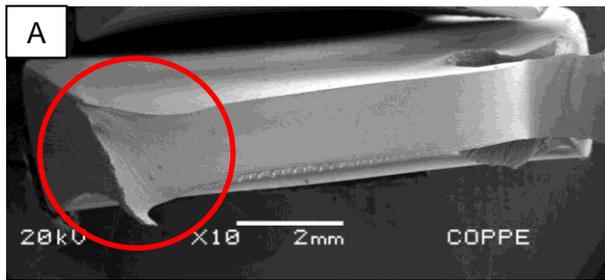


Figura 76 Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas do PVDF sob tração 25^oC; a)x10, b)x35, c)x100, d)x500, e)x1000, f)x2500

5.6.3 Microscopia eletrônica de varredura do PVDF após ensaio de tração a 4°C

Na Figura 77a é indicado em vermelho as possíveis regiões de início de fratura. Como o material nesta temperatura de ensaio sofre pouco deslocamento, o início do processo de fratura ocorre com pouca deformação plástica.

Os possíveis riscos deixados no material na hora do acabamento são destacados com os aumentos assim como visto na lateral direita da figura 77a. A Figura 77b mostra a região em destaque da Figura 77a aumentada de 40 vezes, destacando o ponto inicial da fratura com início de propagação, gerando marcas similares a estrias (Figura 77c e 77d) que se propagam até atingir a outra lateral do corpo de prova mudando o sentido a partir daí e propagando por todo o corpo de prova de forma horizontal.

LAIARINANDRASANA et al. [22] relatam que a superfície fraturada do PVDF em tração apresentam três características principais. Existe uma zona localizada (inclusão ou vazio) a partir do qual inicia a fratura, uma área de transição aparece mostrando estrias perpendiculares à direção de propagação e, finalmente, uma zona frágil é observada, onde o crescimento da trinca é supostamente rápido.

Em contrapartida, a fratura a 25 °C onde o material mostrou uma elongação nas superfícies analisadas, as imagens de MEV do material a 4 °C revelaram que o mecanismo de fratura parece o mesmo, mostrando diferenças como indicado pelas morfologias da Figura 77e e 77f imagens da fratura ampliadas de 1000 e 2500 vezes, respectivamente, onde mostram que a elongação sofrida pelo material é mais contida. comportamento que era esperado devido ao fato do material mostrar, nos ensaios de tração e nesta temperatura, uma deformação de ruptura de apenas 20 %. Contudo, um estudo mais rigoroso sobre a mecânica de fratura dos materiais deve ser realizado para se obter informações mais detalhadas sobre as mudanças observadas no sistema.

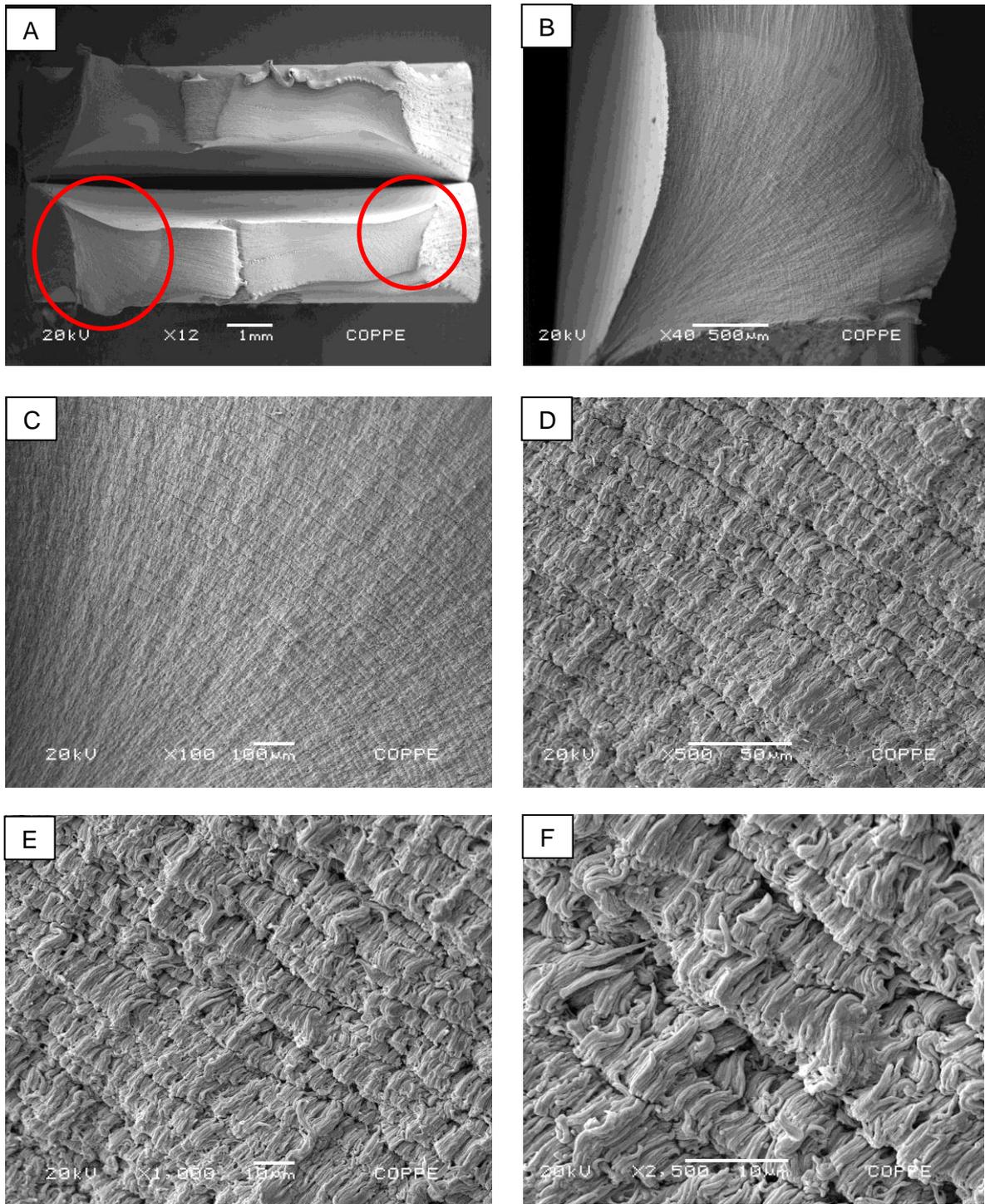


Figura 77 Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas do PVDF sob tração 4°C; a)x12, b)x40, c)x100, d)x500, e)x1000, f)x2500

5.6.4 Microscopia eletrônica de varredura PVDF Fadigado a 4 °C.

Como descrito no item 5.4.5 (curva S-N) para um valor de tensão média de 42,5 MPa, nos ensaios de fadiga à baixa temperatura, o material sofreu rompimento e a morfologia das superfícies de fratura desses corpos de prova foram avaliadas por MEV e o resultado é mostrado na Figura 78.

A Figura 78a apresenta a imagem da seção transversal do corpo de prova fraturado por completo no ensaio de fadiga, com aumento de 10 vezes.

A região em destaque na Figura 78a é aumentada em 35 vezes e apresentada na Figura 78b onde observa uma possível iniciação de fratura macroscópica dúctil ampliada 100 vezes e mostrada na Figura 78c.

Na Figura 78d assim como citado AL-ABDULJABBAR *et al.* [40] podem ser observadas estrias, que foram possivelmente geradas em condições dinâmicas que criam marcas no material ou pelo processo de fadiga.

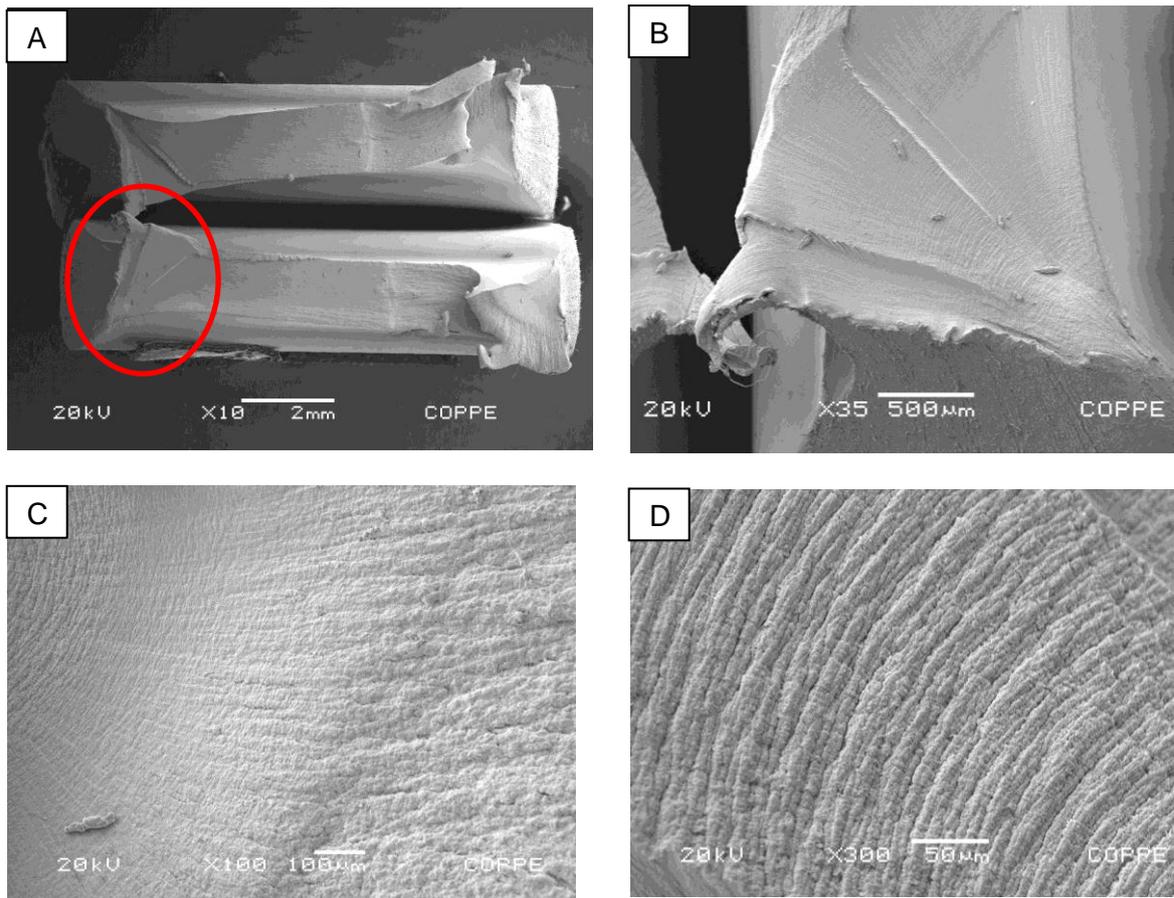


Figura 78 Imagem de MEV obtida para as superfícies de fraturas do PVDF Fadigado 4 °C; a)x10, b)x35, c)x100, d)x300

6 CONCLUSÃO

Os ensaios de caracterização do PVDF copolímero PVDF Solef® 60512 indicaram pelas análises de DRX e de FTIR que a fase α é predominante no material, no entanto uma análise mais detalhada se faz necessária para a compreensão das diferentes estruturas formadas nesse material visto que apresenta diferentes formas cristalinas.

O grau de cristalinidade foi avaliado por DRX e DSC apresentando uma pequena variação entre os resultados explicado pela diferença de técnica utilizada, e também, devido ao fato do pico endotérmico no ensaio de DSC incluir a energia necessária para fusão dos cristais e a interfase cristal-amorfo. Sendo assim o grau de cristalinidade utilizado para os trabalhos foi o obtido por DRX (36,25). Os valores encontrados estão dentro da faixa de cristalinidade fornecida pelo fabricante (SOLVAY (2010)).

Para determinação das transições térmicas existentes no material optou-se por análises de DSC e DMA. Os valores encontrados por DSC foram para T_g (- 41 °C), T_c (149,32 °C) e T_f (170 °C) estando dentro dos apresentados pelo fabricante e sendo de extrema importância para a metodologia usada no processamento por compressão dos corpos de prova sobre temperatura. O valor da temperatura de transição vítrea encontrado por DMA (-38,8 °C) mostrou apenas uma pequena diferença para DSC, justificada pela diferença das técnicas.

A forma de processamento utilizada neste trabalho, compressão sobre temperatura, para obtenção dos corpos de prova mostrou-se satisfatória. Os corpos de provas apresentaram apenas pequenas variações, desprezíveis, em relação a área útil, não comprometendo os resultados das análises mecânicas. Tendo em vista que os mesmos necessitaram passar por uma etapa de acabamento, o processo utilizado de lixamento requer uma melhor análise visto que as superfícies analisadas em MEV do material pós-tração indicaram a presença de riscos no material com possível efeito sobre os resultados obtidos.

Os ensaios de tração realizados no material foram de extrema importância para determinação das forças empregadas nos ensaios de fadiga. O material apresentou um aumento de módulo de elasticidade (17,90%) e limite de escoamento (22,60%) quando ensaiado à baixa temperatura (4 °C). Como o PVDF é um polímero semicristalino esse aumento se deve ao fato do material perder mobilidade.

Quando comparado os valores de deformação na ruptura nos ensaios de tração, o material à temperatura ambiente apresentou uma grande variação. Já o material à baixa temperatura sofre pouca deformação na ruptura.

Para o material envelhecido em petróleo pode-se observar decréscimo nos valores de resistência mecânica. Essa diferença ocorreu devido ao petróleo se comportar como um agente plastificante, reduzindo as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Essas diferenças possibilitaram verificar o quanto esse fluido pode afetar as propriedades mecânicas do material sendo necessário um estudo mais rigoroso em envelhecimento para obter informações mais detalhadas sobre as mudanças promovidas.

De acordo com a metodologia utilizada para os ensaios de fadiga a 25 e 4 °C o material apresentou uma queda significativa no deslocamento axial quando comparado nas mesmas tensões de trabalho, chegando a apresentar uma ordem de aproximadamente três de progressão geométrica entre as temperaturas.

Assim como para outros materiais poliméricos, o PVDF em estudo não sofreu rompimento por fadiga na maioria das forças utilizadas mesmo com um número de ciclos superior a $1,0 \times 10^6$.

O PVDF em estudo apresentou um limite de resistência à fadiga diferente para cada temperatura analisada. Para as condições de ensaio e critério utilizados obteve-se para o material ensaiado a 4°C, um valor de tensão máxima a que o material pode ser submetido sem que ocorra fratura por fadiga, de 25 MPa e para os ensaios de fadiga a 25°C um valor de 13,75 MPa.

Como o material não sofreu fratura por fadiga nas três principais tensões média de trabalho o mesmo foi tracionado pós-fadiga. Foi possível detectar modificações nas propriedades mecânicas proporcionadas pela fadiga, principalmente no módulo de elasticidade, que apresentou uma queda nos valores com o aumento das forças utilizadas em fadiga.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica apresentaram características diferentes para tração a 25 e 4 °C, mas aparentemente, os mecanismos de fratura foram os mesmos, apenas com mais ou menos elongação observada no material. Contudo, um estudo mais rigoroso sobre a mecânica de fratura dos materiais deve ser realizado para se obter informações mais detalhadas sobre as mudanças promovidas com as diferentes temperaturas.

7 SUGESTÕES P/ TRABALHOS FUTUROS

Estudar uma forma de acabamento dos corpos de prova que seja capaz de minimizar defeitos, rugosidade na superfície do material, decorrentes do processo de lixamento.

Dentre as observações encontradas para o material envelhecido em petróleo, se faz necessário um estudo mais aprofundado de envelhecimento em petróleo desse material. Caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier dos corpos de prova envelhecidos em petróleo para checar um possível ataque químico desse fluido e caracterização por difratometria de Raios-x, para possíveis observações no grau de cristalinidade de cada material para que se possa comprovar as possíveis variações de resultados encontradas.

Promover ensaios mecânicos de tração do material em estudo desde temperaturas baixas (abaixo da T_g) até temperaturas mais elevadas. Para com isso conseguir ter uma relação de módulo de elasticidade, limite de escoamento, entre outros com a temperatura.

Realizar um estudo sobre os mecanismos estruturais responsáveis pelo surgimento da tenacidade no material, uma vez que a deformação na ruptura apresentou desvio padrão elevado (22,74% para tração 25 °C).

Investigar as possíveis presenças de outras fases cristalinas por FTIR após os ensaios de fadiga visto que o material, quando ensaiado em determinadas forças, tem seu aspecto visual modificado, apresentando-se esbranquiçado.

Desenvolver uma metodologia adequada de ensaios mecânicos de fadiga de corpos de prova com entalhe com modificação de diferentes parâmetros uma vez que estudos de vida em fadiga de termoplásticos semicristalinos não são ainda bem estabelecidos.

Analisar as superfícies de fratura de PVDF uma vez que os mecanismos de falha são, em geral, mistos e afetados pela viscoelasticidade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sousa, R. *História do Petróleo no Brasil*. Equipe brasilescola. Disponível em: <http://www.brasilescola.com/brasil/historia-do-petroleo-no-brasil.htm>. Acesso em: 10 nov. 2011, 08:30:30.
- [2] Betanzos, Jailson Torma, 2004, “*Projeto, construção e teste de equipamento para ensaios de fadiga de risers flexíveis*”, Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFRGS Rio Grande do Sul, RS, Brasil.
- [3] <http://blog.iranivilela.net/2010/05/sistema-submarino-de-producao.html>. Site visitado em janeiro 2012.
- [4] Lemos, Carlos Alberto Duarte de, 2005, “*Análise de Fadiga em Risers Flexíveis*”, Dissertação de Doutorado, COPPE/UFRJ Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [5] Berrehili, A., Castagnet, S., Nadot, Y. “*Multiaxial fatigue criterion for a high-density polyethylene thermoplastic*”. In: *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures* 33 (6), pp. 345-357, 2010.
- [6] Remery, j., Groves, S., Morand, h. *et al*, “*High-Pressure Flexible Pipe, The Next Frontier*”, *Offshore*, V. 67, Issue 5. pp. 1-5, 2007.
- [7] API RP 17B, 2002, *Recommended Practice for Flexible Pipe*, 2nd ed., Washington, American Petroleum Institute.
- [8] 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.
- [9] Boyer S.A.E., Grolier J.P.E., “*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* v. 46, PP. 3737–3747, 2005.
- [10] Freire, Estevão, 2007, “*Estudo de misturas de poli(fluoreto de vinilideno)/poli(metacrilato de metila) processadas em condições de baixo e alto cisalhamento*”, Dissertação de Mestrado, PPGEM/UFRGS Rio Grande do Sul, RS, Brasil.

- [11] Silva, Aline Bruna da, 2009, "*Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do Poli(fluoreto de vinilideno)*", Dissertação de Mestrado, UFSCar São Paulo, SP, Brasil.
- [12] Martins, Johnny de Nardi, 2010, "*Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) com poss e nanotubos de carbono*", Dissertação de Mestrado, UFRGS Rio Grande do Sul, RS, Brasil.
- [13] <http://www.apvcoatings.com/>. Site visitado em novembro 2010.
- [14] Gregorio Filho, R. "*Influência das Condições de Cristalização Na Morfologia de Filmes de Polifluoreto de Vinilideno*". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos- SP, v. 3, pp. 20-27, 1993.
- [15] Zucolotto V., Gregório F. R., Avlyanov J., Mattoso LH.C., "*Influência de Negro de Fumo Modificado com Polianilina na Estrutura de Compósitos com Poli(Fluoreto de Vinilideno)*". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 12, Nº 3, pp. 213-219, 2002.
- [16] Simião D. F., Cardoso C. X., Teixeira S. R., *Análise térmica de nanocompósitos de PVDF/Fe2O3*. In: 8a. Jornada Científica e Tecnológica da UFSCar no XVII Congresso de Iniciação Científica, São Carlos/SP. Anais de Eventos da UFSCar. São Carlos: aisystems.com.br, v. 5. pp. 712, 2009.
- [17] <http://www.solvayplastics.com/>. Site visitado em janeiro 2012.
- [18] Gregorio R. J., Borges D. S., "*Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride)*", *Polymer*, v. 49 pp. 4009–4016, 2008.
- [19] Badr-Eddine El Mohajir, Nicole Heymans, "*Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments*", *Polymer*, v. 42 pp. 5661-5667, 2001.
- [20] Canevarolo JR, S.V., "*Ciência doa polímeros*", 2ª Edição, São Paulo, Artiber, 2006.
- [21] Bretas R.E.S., D'Ávila M. A., "*Reologia de Polímeros fundidos*", São Carlos, EdUFSCAR, 2000.

- [22] Laiarinandrasana L., Besson J., Lafarge M., Hochstetter G., “*Temperature dependent mechanical behaviour of PVDF: Experiments and numerical modeling*”, In: *International Journal of Plasticity* 25, pp. 1301–1324, 2009.
- [23] Castagnet S., Gacougnolle J.L., Dang P., “*Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF)*”, In: *Materials Science and Engineering* 276, pp. 152–159, 2000.
- [24] Laiarinandrasana L., Lafarge M., Hochstetter G., “*Accounting for porosity, time and temperature dependency in fracture mechanics concepts on polyvinylidene fluoride material*”, In: *Engineering Fracture Mechanics* 76, pp. 2766–2779, 2009.
- [25] Santos M. S., 2008, “*Avaliação do PVDF como material para aplicação na indústria do petróleo*”, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [26] Godoy, Joao Mauricio, 2008, “*Estudo da Ocorrência de Trinca por Fadiga em Tubos de Aço Soldados, devido ao Transporte*”. Dissertação de Mestrado, FEG/UNESP São Paulo, SP, Brasil.
- [27] Dieter, George, “*Metalurgia Mecânica*”. Segunda Edição, Editora Guanabara Koogan S. A. Rio de Janeiro, 1981.
- [28] William D. Callister, Jr ; “*Ciência e Engenharia de Materiais*”. Sétima Edição, 2006.
- [29] PETROBRAS N-2409 “*Flexible Pipe Specification*”.
- [30] R.J. Crawford and P.P. Benham. “*Some fatigue characteristics of thermoplastic*”. In: *Polymer*, Vol 16, pp. 908-914, 1975.
- [31] Alan F. Liu. “*Fatigue*”. In: *Mechanics and Mechanisms of Fracture: An Introduction*, Vol 1, pp.307-312, 2005.
- [32] R. W. Hertzberg, J. A. Manson, and M. D. Skibo. “*Frequency Sensitivity of Fatigue Processes in Polymeric Solids*”. In: *Polymer engineering and science* 15, pp.252-260, 1975.
- [33] Dao, Kim C., Dicken, Dennis J. “*Fatigue failure mechanisms in polymers*”. In: *Polymer Engineering and Science* 27 (4), pp. 271-276, 1987.

- [34] Marissen, R., Lange, R.F.M., Bißels, S., Hinkel, P., Nowack, H. "Scanning electron microscope visualisation of crack initiation and propagation under static and fatigue loading on thermoplastic elastomers". In: *International Journal of Fatigue* 27 (1), pp. 71-84, 2005.
- [35] Girard D., Castagnet S., Gacougnolle J.L., Hoschstetter G., "On the relevance of a notch creep test for the comprehension and prediction of slow crack growth in PVDF". In: *Polymer Testing* 26, pp. 937–948, 2007.
- [36] Yelle, H., Gauvin, R., Narvaez, G. "Flexural fatigue resistance of ultra-high molecular weight polyethylene at ambient and low temperature". In: *International Journal of Fatigue* 7 (4), pp. 219-223, 1985.
- [37] Kultural, S.E., Eryurek, I.B. "Fatigue behavior of calcium carbonate filled polypropylene under high frequency loading". In: *Materials and Design* 28 (3), pp. 816-823, 2007.
- [38] Marissen, R., Schudy, D., Kemp, A.V.J.M., Coolen, S.M.H., Duijzings, W.G., Van Der Pol, A., Van Gulick, A.J. "The effect of material defects on the fatigue behaviour and the fracture strain of ABS". In: *Journal of Materials Science* 36 (17), pp. 4167-4180, 2001.
- [39] Mélanie Challier, Jacques Besson, Lucien Laiarinandrasana, Roland Piques. "Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20 °C: Experiments and modeling". In: *Engineering Fracture Mechanics*, v. 73 pp. 79–90, 2006.
- [40] Al-Abduljabbar, A., Melve, B., Dodds, N., Gibson, A.G. "Investigation of low temperature effects on fatigue behavior of PVDF". In: *Engineering Failure Analysis* 14 (8 SPEC. ISS.), pp. 1594-1604, 2007.
- [41] Frioui, N., Bezazi, A., Remillat, C., Scarpa, F., Gomez, J., "Viscoelastic and compression fatigue properties of closed cell pvdf foam". *Mechanics of Materials* 42 (2), pp.189–195, 2010.
- [42] Bezazi A., Frioui N., Scarpa F., " Tensile static, fatigue and relaxation behaviour of closed cell electret PVDF foams". In: *Mechanics of Materials* 43, pp. 459 - 466, 2011.
- [43] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM D-638, 2010.
- [44] Oliveira L.M., Araújo E.S., Guedes S.M.L., "Gamma Irradiation Effects on Poly(hydroxybutyrate), *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 2157-2162, 2006.

- [45] Aline Bruna da Silva, Celio Wisniewski, João Victor Almeida Esteves, Rinaldo Gregorio Jr., “*Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast b-PVDF films*”, J Mater Sci, v.45, pp 4206-4215, 2010.
- [46] Qingping Wang , Shenglin Jiang , Yangyang Zhang, Guangzu Zhang, Longyu Xiong, “*Microstructure and morphology in the PVDF films doped with BiCl₃*” Polym. Bull, v. 66, pp 821-830, 2011.
- [47] A. Salimi, A.A. Yousefi, “ *FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films*”, Polym. Test., v. 22, pp. 699-704, 2003.
- [48] Teysedre, G., Bernes, A., Lacabanne, C., “*Influence of the crystalline Phase on the molecular mobility of PVDF*”, J. Polym. Sci., v. 31, pp 2027-2034, 1993.
- [49] Busick D. N., Spontak R. J., Balik C. M., “*Effects of graphite content on the morphology and barrier properties of poly(vinylidene fluoride) composites*”. Polymer 40, pp. 6023–6029, 1999.
- [50] Mohammadi B., Yousefi A. A., Bellah S. M., “*Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films*” Polym. Test., v. 26, pp. 42-50, 2007.
- [51] I.S. Elashmawi, “*Effect of LiCl filler on the structure and morphology of PVDF films*”, Materials Chemistry and Physics, v. 107, pp 96-100, 2008.
- [52] Davis G. T., McKinney J. E., Broadhurst M. G., Roth S. C., “*Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride)*”, Journal Applied Physics, v. 49, pp. 4998-5002, 1978.
- [53] Yun Peng, Peiyi Wu, “*A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process*”, Polymer, v. 45, pp. 5295–5299, 2004.
- [54] Kim K. J., Cho Y. J., Kim Y. H., “*Factors determining the formation of the β crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) blends*”, Vibrational Spectroscopy, v. 9, pp 147-159, 1995.
- [55] J Gomes, J Serrado Nunes, V Sencadas, S Lanceros-Mendez, “*Influence of the β -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride)*”, Smart Mater. Struct., v.19, 2010.

- [56] R. D. Simoes, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. de Saja, C. J. L. Constantino, "Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber", *J Therm Anal Calorim*, v. 99, pp 621–629, 2010.
- [57] LATOUR, M., "Infra-red analysis of poly(vinylidene fluoride) thermoelectrets", *Polymer*, v.18, pp 278-280, 1977.
- [58] Gregorio, R., Jr.; Ueno, E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF), *Journal of Materials Science*,v. 34, p 4489, 1999.
- [59] Sajkiewicz, P.; Wasiak, A.; Gocłowski, Z., "Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride)", *Eur. Polym. J.*, v.35, pp 423-429 1999.
- [60] Tashiro, T., "Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and related copolymers", in: *Ferroelectric polymers – Chemistry, Physics and Applications*, ed. Hari Singh Nalwa, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [61] Jin X.Y., Kim K. J., Lee H. S., "Grazing incidence reflection absorption Fourier transform infrared (GIRA-FTIR) spectroscopic studies on the ferroelectric behavior of poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene) ultrathin films", *Polymer*, v. 46, pp. 12410–12415, 2005.
- [62] Guney, H. Y., "Elastic properties and mechanical relaxation behaviors of PVDF (poly(vinylidene fluoride)) at temperatures between -20 and 100 °C and at 2MHz ultrasonic frequency". *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 43, pp. 2862-2873, (2005).
- [63] Shaw, M.T., Macknight, W.J., "Introduction to Polymer viscoelasticity". 3 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2005.
- [64] Wu P.D., Van Der Giessen E., "On neck propagation in amorphous glassy polymers under plane strain tension". In: *International Journal of Plasticity* 11 (3), pp. 211–235, 1995.
- [65] <http://www.slideshare.net/Victorslideshare/coppe-desafios-tecnologicos-e-ambientais>. Site visitado em março 2012.
- [66] API SP 17J, 1997, *Specification for Unbonded Flexible Pipe*, 1st ed., Washington, American Petroleum Institute.

[67] Peng Q.Y., Cong P.H., Liu X.J., Liu T.X., Huang S., Li T.S., “*The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties*”. In: *Wear* 266, pp. 713–720, 2009.