



## ANÁLISE POR INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) COM SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

Bianca Bastos dos Santos

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.

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa  
Ison Paranhos Pasqualino

Rio de Janeiro  
Junho de 2015

ANÁLISE POR INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) COM SIMULAÇÃO PELO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

Bianca Bastos dos Santos

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. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

---

Prof. Ilson Paranhos Pasqualino, D.Sc.

---

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

---

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida, D.Sc.

---

Prof. Bianca de Carvalho Pinheiro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2015

Santos, Bianca Bastos dos

Análise por Indentação Instrumentada de Poli(Fluoreto de Vinilideno) com Simulação pelo Método dos Elementos Finitos / Bianca Bastos dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XV, 69 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa

Ibson Paranhos Pasqualino

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 66-69.

1. PVDF. 2. Indentação Instrumentada. 3. Viscoelasticidade. 4. Elementos Finitos. I. Costa, Marysilvia Ferreira da., *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,  
João Rafael e Mônica, aos meus  
irmãos João Guilherme e Bruna e  
aos meus avós Hélio e Velúcia.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me dá forças para superar os obstáculos e me motiva a tentar me tornar a cada dia uma pessoa melhor.

A minha família, por todo amor, suporte, carinho, dedicação e compreensão que me oferecem em todas as etapas da minha vida.

A professora Mary, por mais uma vez acreditar em mim, por ser sempre tão solícita e por todo o incentivo e orientação, sem os quais não conseguiria chegar até aqui. Ao professor Ilson, que ascendeu uma luz nessa área de simulação numérica, que é tão nova para mim.

As minhas amigas Carol, Nanda, Nana, Nina, Caroll, Clara e Rachel, que há tantos anos me acompanham.

Aos amigos que tive a oportunidade de fazer durante o mestrado na COPPE, especialmente a Marceli, por todo apoio e companhia.

A Quadrant Solidur do Brasil Ltda. pela doação dos corpos de prova de PVDF utilizados nesta pesquisa.

A CAPES pelo apoio financeiro.

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

## ANÁLISE POR INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) COM MODELAGEM POR ELEMENTOS FINITOS

Bianca Bastos dos Santos

Junho/2015

Orientadores: Marysilvia Ferreira da Costa  
Ilson Paranhos Pasqualino

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, foram caracterizadas as propriedades termomecânicas de uma placa de poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF a temperatura ambiente, por meio do ensaio de microindentação instrumentada, difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e ensaios de compressão. Observou-se um aumento no grau de cristalinidade acompanhado de uma mudança de fase cristalina após a realização do ensaio de compressão até a deformação de 50%, sendo esse aumento maior para taxas de deformação superiores. Esse resultado indica a possibilidade de mudança de fase cristalina também durante o ensaio de micro indentação instrumentada. A partir de um conjunto de ensaios de relaxação de tensão em compressão e compressão à taxa de deformação constante, foram obtidos os parâmetros da série de Prony, utilizados na modelagem do comportamento viscoelástico, os parâmetros da equação de Norton-Hoff e curva elastoplástica utilizada na modelagem do comportamento elastoplástico-viscoelástico do PVDF. O modelo viscoelástico não foi suficiente para descrever o comportamento do material durante o ensaio, onde foi observada a necessidade de inclusão do efeito da plasticidade no comportamento do material. O modelo elastoplástico-viscoelástico mostrou uma boa correlação com o comportamento plástico e de fluência do material, mas não foi adequado na descrição de sua parte viscoelástica.

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

ANALYSIS OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE FROM INSTRUMENTED  
INDENTATION USING FINITE ELEMENT MODELING

Bianca Bastos dos Santos

June/2015

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Ilson Paranhos Pasqualino

Department: Materials and Metallurgical Engineering

In this work, the thermomechanical properties of a commercial polyvinylidene fluoride – PVDF were characterized at room temperature, using microhardness indentation, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy and compression tests. An increase of the level of crystallinity and type of crystalline structure after the compression test until 50% of strain was observed, and this increase was greater for higher strain rates. This indicates a possibility of a similar change in the crystalline structure during the instrumented indentation test. Using a set of relaxation tests in compression and compression tests with constant strain rates, the Prony series terms were obtained and used for the modeling of the viscoelastic behavior and the parameters of the Norton-Hoff equation and the theoretical elastoplastic curve used in the modeling of the elastoplastic-viscoelastic behavior of the PVDF. The viscoelastic model was not enough to describe the behavior of the material during the IIT test, where the need of including the plasticity effect in the behavior of the material was noticed. The elastoplastic-viscoelastic model presented a good correlation with the plastic and creep behavior of the material, but it was not adequate to represent the viscoelastic behavior.

## SUMÁRIO

Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xii
Lista de Símbolos .....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	3
2. Revisão da Literatura.....	4
2.1. Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF).....	4
2.2. Comportamento Viscoelástico .....	8
2.2.1. Modelos Mecânicos .....	10
2.2.2. Série de Prony.....	13
2.3. Comportamento Viscoplastico.....	15
2.3.1. A Equação de Eyring .....	16
2.3.2. O Critério de von Mises .....	17
2.3.3. Modelo <i>Two-Layer Viscoplasticity</i> (TLV) .....	19
2.4. Indentação em Polímeros .....	21
2.4.1. Propriedades Mecânicas .....	24
2.4.2. <i>Pile-up</i> e <i>Sink-in</i> .....	31
2.5. Simulação numérica.....	32
3. Materiais e Métodos .....	34
3.1. Material.....	34
3.2. Caracterização dos Corpos de Prova .....	34
3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	34
3.2.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	35
3.2.3. Ensaio de Difração de Raios-X (DRX) .....	35
3.2.4. Ensaio de Indentação Instrumentada (IIT) .....	36
3.3. Ensaio de Compressão .....	37

3.3.1.	Obtenção dos Parâmetros Viscoelásticos .....	37
3.3.2.	Obtenção dos Parâmetros Elastoplásticos-Viscoelásticos .....	38
3.4.	Simulação Numérica .....	40
4.	Resultados e Discussão.....	44
4.1.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	44
4.2.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	44
4.3.	Difração de Raios-X (DRX) .....	46
4.4.	Ensaio de Microindentação Instrumentada.....	48
4.5.	Modelo viscoelástico .....	50
4.5.1.	Obtenção dos Parâmetros .....	50
4.5.2.	Modelagem Computacional.....	51
4.6.	Modelo Elastoplástico-Viscoelástico.....	54
4.6.1.	Obtenção dos Parâmetros .....	55
4.6.2.	Modelagem Computacional.....	58
5.	Conclusões.....	63
6.	Sugstões para Trabalhos Futuros .....	65
	Referências Bibliográfica .....	66

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina do esferulito [7].....	5
Figura 2. Configurações polimórficas do PVDF: (a) $\alpha$ Trans-Gauche, (b) $\beta$ all-trans e (c) $\gamma$ . Adaptado de [5].....	5
Figura 3. Parâmetros de rede da fase cristalina $\alpha$ [8]. .....	6
Figura 4. Transformações de fases cristalinas do PVDF [8]. .....	7
Figura 5. Módulo em função da temperatura (a) e módulo em função do tempo (b) [10]. .....	8
Figura 6. Modelos mecânicos para representação da viscoelasticidade.....	11
Figura 7. (a) Modelo de Maxwell generalizado e (b) Modelo de Kelvin-Voigt [10,11].	12
Figura 8. Comportamento em fluência de um sólido viscoelástico segundo o PSB. ....	13
Figura 9. Determinação da tensão limite de escoamento a partir das curvas tensão-deformação e força-deslocamento, obtidas pelo ensaio de tração uniaxial [11]. .....	16
Figura 10. Energia potencial necessária ao movimento das cadeias poliméricas, no equilíbrio dinâmico (linha sólida) e durante a aplicação de uma tensão (linha tracejada) [11]. .....	17
Figura 11. Representação do modelo <i>Two-Layer Viscoplasticity</i> . .....	19
Figura 12. Exemplo de curva elastoplástica e dos parâmetros obtidos a partir desta, adaptado de [16]. .....	20
Figura 13. (a) Curva de indentação onde se destacam a carga máxima, $P_{max}$ , a rigidez, $S$ , a profundidade final, $h_f$ , e a profundidade máxima, $h_{max}$ . (b) Seção de uma indentação. Adaptado de OLIVER & PHARR [21] .....	22
Figura 14. Desenho esquemático do pile-up e sink-in.....	32
Figura 15. Parcelas viscosa e elástica da curva de relaxação de tensão em compressão. .....	39
Figura 16. Geometria e dimensões da amostra em milímetros.....	41
Figura 17. Malha utilizada, com destaque para o refinamento na região de interesse...	41
Figura 18. Condições de contorno e carregamento aplicado.....	42
Figura 19. Curva obtida no ensaio de DSC para o corpo de prova recebido.....	44
Figura 20. Espectro FTIR obtido para o PVDF recebido. ....	45
Figura 21. Espectro FTIR para as fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ do PVDF. [28].....	46
Figura 22. Difratomogramas obtidos para as regiões centrais dos corpos de prova: não ensaiado (PVDF1) e após o ensaio de compressão até 50% de deformação a uma taxa de $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (PVDF2) e $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (PVDF5). .....	47

Figura 23. Curvas do ensaio IIT para 500, 600, 700 e 800mN/min e carga máxima de 400mN.....	49
Figura 24. Curva obtida no ensaio de compressão em relaxação de tensão a uma deformação de 0,03.....	51
Figura 25. Curvas de indentação experimentais (símbolo sólido) e obtidas pela simulação (símbolo vazado), para as taxas de 500mN/min, 600mN/min, 700mN/min e 800mN/min.....	52
Figura 26. Curvas de indentação experimentais e obtidas numericamente, para as taxas de 500mN/min e carga máxima de 200mN. ....	52
Figura 27. Tensão de von Mises (MPa) durante a aplicação de uma carga máxima de 400mN .....	53
Figura 28. Tensão de von Mises (MPa) durante a aplicação de uma carga máxima de 400mN (a) e após o seu descarregamento (b).....	54
Figura 29. Curvas tensão-deformação obtidas no ensaio de compressão em relaxação de tensão por três horas, com taxa de carregamento até a deformação de $0,04s^{-1}$ . ....	55
Figura 30. Curvas elastoplásticas teóricas obtidas para diferentes taxas de deformação. ....	56
Figura 31. Curvas de tensão de engenharia (linha sólida) e verdadeiras (linha tracejada) para quatro diferentes taxas de deformação. ....	57
Figura 32. Curvas de tensão total de engenharia (linha sólida) e verdadeiras (linha tracejada) para quatro diferentes taxas de carregamento.....	58
Figura 33. Pontos experimentais da curva de tensão viscosa e superfície ajustada aos pontos. ....	58
Figura 34. Curvas IIT experimentais (símbolo sólido) e obtidas numericamente (símbolo vazado) para as taxas de carregamento de 500mN/min, 600mN/min, 700mN/min e 800mN/min até uma força máxima de 400mN. ....	59
Figura 35. Curvas IIT experimentais (símbolo sólido) e obtidas numericamente (símbolo vazado) para taxa de carregamento de 500mN/min. ....	59
Figura 36. Tensão de von Mises (MPa) durante a aplicação de uma carga máxima de 400mN (a) e após o descarregamento desta carga uma carga máxima de 400mN. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dimensões das células unitárias das estruturas cristalinas do PVDF [5,8]. ....	6
Tabela 2. Algumas propriedades do PVDF [5]. .....	7
Tabela 3. Comportamento do modelo de Maxwell generalizado e do modelo de Kelvin-Voigt em fluência e relaxação de tensão [10]......	12
Tabela 4. Propriedades extraídas das curvas de DSC.....	44
Tabela 5. Número de onda e modos vibracionais encontrados pelo ensaio de FTIR [6,27]. .....	45
Tabela 6. Áreas cristalinas e amorfas e graus de cristalinidade calculados a partir dos difratogramas para os corpos de prova: não ensaiado (PVDF1) e após o ensaio de compressão até 50% de deformação a uma taxa de $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (PVDF2) e $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (PVDF5). .....	47
Tabela 7. Planos cristalográficos e respectivas fases referentes aos principais picos encontrados nos difratogramas. ....	48
Tabela 8. Planos cristalográficos das fases cristalinas do PVDF e seus picos correspondentes. ....	48
Tabela 9. Dureza, módulo de elasticidade calculado por Oliver & Pharr e por Cheng & Cheng (item 2.4.1) e diferença percentual entre os dois módulos para diferentes cargas taxas de carregamento e carga máximas.....	50
Tabela 10. Parâmetros viscoelásticos. ....	51
Tabela 11. Parâmetros elásticos.....	51
Tabela 12. Parâmetros elastoplásticos inseridos no modelo.....	56
Tabela 13. Constantes da equação de Norton-Hoff, A, m e n, e módulo instantâneo, $(K_p+K_v)$ , módulo viscoso, $K_v$ e parâmetro f utilizados na definição das propriedades do PVDF na simulação. ....	58

## LISTA DE SÍMBOLOS

- A constante da equação de Norton-Hoff
- A constante do material
- A área
- $C_f$  *compliance* do equipamento
- D *compliance* em fluência de tração
- $d\varepsilon(\xi)/d\xi$  taxa de deformação
- $d\sigma(\xi)/d\xi$  taxa de tensão
- E módulo de relaxação de tensão trativa
- $E_0$  módulo elástico instantâneo
- $E_{ef}$  módulo efetivo
- $E_r$  módulo reduzido
- f razão entre o módulo elástico da rede viscoelástica e o módulo instantâneo
- G módulo de relaxação de tensão cisalhante
- $G_0$  módulo instantâneo de cisalhamento
- $G_\infty$  módulo *long-term* de cisalhamento
- $g_k$  constante de Prony no termo k para módulo de cisalhamento
- h profundidade da indentação
- H dureza
- H' encruamento
- $h_c$  profundidade de contato
- $h_f$  profundidade final da indentação (após o descarregamento)
- taxa de deslocamento do indentador no final do tempo de espera logo antes do
- $h_h$ . descarregamento
- $h_{max}$  profundidade máxima alcançada
- $I_a$  resultado da integração do halo amorfo do difratograma
- $I_c$  resultado da integração dos picos de difração da porção cristalina do difratograma
- J *compliance* em fluência de cisalhamento
- k constante de proporcionalidade
- $K_0$  módulo instantâneo normal
- $K_\infty$  módulo *long-term* normal
- $k_k$  constante de Prony no termo k para módulo normal
- $K_p$  módulo elástico da rede elastoplástica

- $K_v$  módulo elástico da rede viscoelástica
- $m$  constante da equação de Norton-Hoff
- $m$  constante do material
- $n$  constante da equação de Norton-Hoff
- $n_1$  expoente da lei de potência do encruamento
- $p$  pressão hidrostática
- $P$  carga
- $p_i$  constante de Prony no termo  $i$
- $P_{max}$  carga máxima atingida
- $P_u$  taxa de descarregamento no ensaio de indentação instrumentada
- $R$  constante dos gases
- $S$  rigidez
- $S_e$  rigidez elástica
- $t$  tempo
- $T$  temperatura
- $\beta$  constante da equação de Eyring
- $\beta$  fator de correção
- $\gamma$  deformação cisalhante
- $\Gamma$  função fatorial ou gamma
- $\Delta H$  barreira de energia potencial
- $\Delta H_m$  entalpia de fusão para a amostra
- $\Delta H_m^c$  calor de fusão do PVDF completamente cristalino
- $\gamma_0$  deformação cisalhante constante
- $\varepsilon$  deformação normal
- $\epsilon$  constante dependente da geometria do indentador
- $\varepsilon$  taxa de deformação
- $\varepsilon_0$  deformação constante
- $\varepsilon_0$  fator constante pré-exponencial da equação de Eyring
- $\varepsilon^{el}$  deformação elástica total
- $\varepsilon_p^{el}$  parcela da deformação elástica da rede plástica
- $\varepsilon_v^{el}$  parcela da deformação elástica da rede viscosa
- $\varepsilon^{pl}$  deformação na rede elastoplástica
- $\varepsilon^v$  deformação na rede viscoelástica

- $\varepsilon_v$ . taxa de deformação viscoelástica constante
- $\eta$  viscosidade
- $\sigma$  tensão
- $\sigma_0$  tensão cisalhante constante
- $\sigma_{21}$  tensão cisalhante
- $\sigma_E$  tensão normal
- $\sigma_{E,0}$  tensão normal constante aplicada
- $\sigma_p$  parcela da tensão total correspondente à tensão na rede elastoplástica
- $\sigma_v$  parcela da tensão total correspondente à tensão na rede viscoelástica
- $\sigma_y$  tensão limite de escoamento
- $\tau$  tempo de relaxação
- $\nu$  frequência
- $\nu_0$  razão de Poisson
- $\chi_c$  porcentagem cristalina

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros semicristalinos em aplicações industriais, como componentes estruturais de sistemas mecânicos complexos, vem crescendo expressivamente nos últimos anos. As propriedades mecânicas dos polímeros são dependentes do tempo, devido à sua estrutura molecular e consequentes efeitos viscoelásticos apresentados por ela. Sendo assim, para que seu uso em aplicações estruturais nos mais diversos setores industriais seja possível, faz-se necessária a correta caracterização destas propriedades.

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um termoplástico semicristalino de importante aplicação industrial, devido à sua combinação única de propriedades. Entre elas, destacam-se resistência e estabilidade térmica e mecânica quando aplicado em ambientes agressivos, mesmo em temperaturas elevadas. Além disso, o PVDF é um material de fácil processamento, o que favorece ainda mais a sua utilização. Na indústria petroquímica, importante atividade econômica no Brasil, esse material é empregado principalmente como um dos componentes dos dutos flexíveis utilizados para o transporte de petróleo. Esses dutos são formados por diversas camadas de materiais distintos, sendo um delas a de PVDF, cuja finalidade é servir como barreira de pressão.

Uma forma comum de se medir a dureza e o módulo de elasticidade é através do ensaio de indentação instrumentada, que vem desempenhando um papel crescente no estudo do comportamento mecânico em pequena escala de materiais em geral, e, mais recentemente, materiais com comportamento viscoelástico [1]. Essa técnica permite o ensaio de filmes, recobrimentos e pequenas estruturas, além de possibilitar o mapeamento das propriedades mecânicas dessas pequenas regiões, associando-as às condições de processamento e morfologia. Essas características tornam a microindentação uma ferramenta fundamental no estudo de materiais poliméricos [2].

Na indentação instrumentada, o indentador penetra na direção normal à superfície do corpo de prova até alcançar uma força máxima determinada. A área de contato entre o indentador e o corpo de prova é medida e utilizada para calcular as propriedades mecânicas desejadas. Entretanto, a determinação experimental da área e pontos de contato em materiais que apresentam comportamento dependente do tempo ainda é difícil, uma vez que suas propriedades mecânicas são dependentes da taxa de

deformação e de carregamento e os resultados do ensaio afetados por sua natureza viscoelástica [3].

Os métodos para medição de dureza e propriedades mecânicas baseados nesta técnica foram inicialmente desenvolvidos para materiais elásticos e elasto-plásticos. Muitos pesquisadores vêm tentando criar novos métodos ou adequar os já existentes para alcançar acurácia e precisão nas medidas obtidas através do ensaio de indentação instrumentada realizado em materiais viscoelásticos.

Muitos estudos consideram a melhoria de modelos analíticos para a previsão do comportamento na indentação de materiais viscoelásticos assim como a obtenção de propriedades desses materiais a partir da curva carga versus deslocamento obtida. Uma série de pesquisadores usou a análise por elementos finitos para determinar as propriedades do material a partir de estudos de indentação de materiais elastoplásticos e viscoelásticos [4]. Esses modelos utilizam parâmetros obtidos a partir da caracterização do material e apresentam-se como uma ferramenta poderosa para auxiliar em projetos de sistemas mecânicos mais confiáveis e eficientes. Alguns modelos permitem a representação do comportamento dependente do tempo e vêm sendo usados para a simulação do comportamento de materiais poliméricos.

Dada a importância do PVDF na indústria de forma geral, destacando-se seu uso na estrutura complexa dos dutos flexíveis da indústria do petróleo, vê-se a necessidade de definir parâmetros que permitam a simulação do comportamento deste material em programas comerciais de simulação numérica, levando em consideração a sua dependência em relação ao tempo. Neste trabalho, buscaram-se uma avaliação das propriedades termomecânicas deste material e a definição de parâmetros de modelos viscoelásticos e elastoplásticos presentes nas teorias constitutivas de um programa comercial de elementos finitos, o Abaqus.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

Validação de um modelo baseado no método dos elementos finitos que possibilite a modelagem computacional do ensaio de microindentação instrumentada do PVDF.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- ✓ Avaliação do comportamento viscoelástico e elastoplástico do PVDF por meio da simulação numérica da técnica de microindentação instrumentada.
- ✓ Aferição de propriedades termomecânicas do PVDF comercial.
- ✓ Avaliação do efeito de diferentes taxas de deformação na estrutura cristalina do material.
- ✓ Avaliação do efeito das taxas de carregamento no ensaio experimental e na simulação numérica.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) (PVDF)

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero termoplástico cuja fórmula da unidade repetitiva é  $-\text{[CH}_2\text{-CF}_2\text{]}-$  [5]. Por ser termoplástico, ao elevar-se a temperatura e a pressão, ele amolece e flui e ao diminuí-los, se solidifica, o que permite a sua moldagem. Esse processo pode ser repetido, o que leva este material a ser considerado um material reciclável.

O PVDF é um polímero semicristalino que possui um alto grau de cristalinidade intrínseco, tipicamente próximo de 60%, o que lhe confere rigidez, dureza e resistência à fluência. Em alguns casos, a incorporação de baixos níveis de diversos comonômeros fluorados aumenta sua flexibilidade através da redução do grau de cristalinidade, o que também reduz as faixas finais de temperaturas de utilização. Em algumas configurações, o arranjo espacial dos grupos alternados  $\text{CH}_2$  e  $\text{CF}_2$  ao longo da cadeia polimérica e o forte momento de dipolo do  $\text{CF}_2$  levam a uma polaridade única, uma constante dielétrica elevada, um polimorfismo complexo e altas atividades piezoelétrica e piroelétrica quando o polímero é processado adequadamente para a obtenção de uma das formas cristalinas polares [5].

O PVDF possui a resistência característica dos polímeros fluorados à ambientes químicos, à temperatura, à radiação ultravioleta, à degradação e à oxidação. Possui também alta resistência mecânica, resistência à abrasão e excelente resistência à fluência sob tensão a longo prazo e à fadiga durante carregamento cíclico. Este polímero apresenta excelente estabilidade térmica e resiste a danos causados pela maioria dos agentes químicos e solventes assim como pela radiação ultravioleta e de alta energia [5].

As propriedades do PVDF são sensíveis à composição química, às características de massa molar e à conformação molecular. Estas, por sua vez, são ditadas pelas substâncias e métodos de polimerização utilizados, pela história térmica e mecânica e o subsequente processamento. Isso porque várias das propriedades do polímero dependem do seu grau de cristalinidade e do tipo de estrutura cristalina [5].

Dependendo das condições, as configurações da cadeia linear do PVDF cristalizam em esferulitos (Figura 1) que são lamelas de segmentos da cadeia polimérica. Apesar de sua estrutura simples, as cadeias poliméricas do PVDF podem assumir pelo menos quatro

conformações:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Entre elas, a configuração  $\alpha$  (Figura 2a), também conhecida como forma II, é a forma termodinamicamente estável e que predomina no sólido obtido a partir do resfriamento do PVDF fundido. Esta fase é apolar e normalmente utilizada em aplicações estruturais, como na indústria *offshore* e química [5,6].

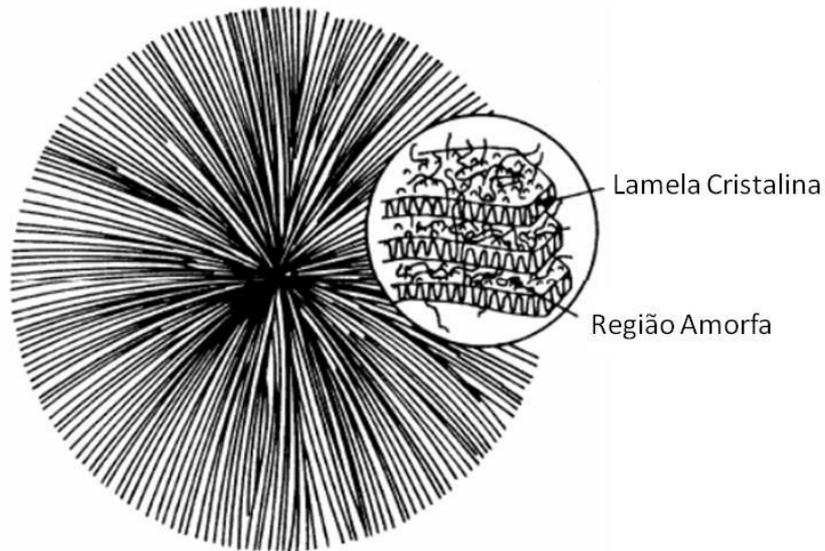


Figura 1. Estrutura cristalina do esferulito [7].

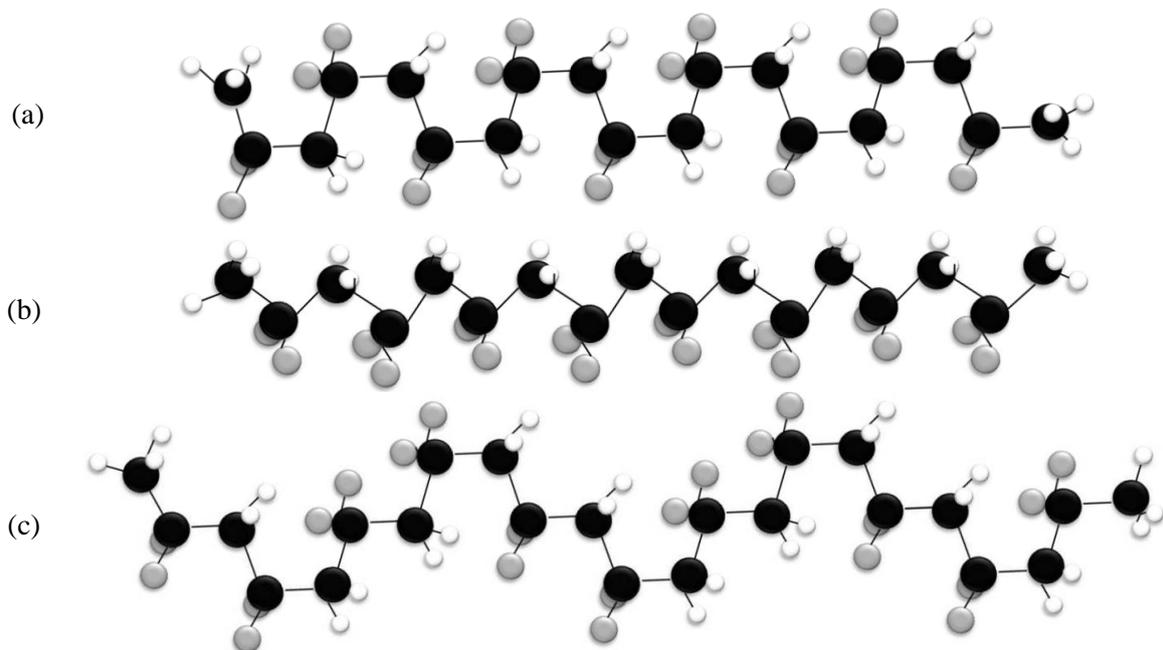


Figura 2. Configurações polimórficas do PVDF: (a)  $\alpha$  Trans-Gauche, (b)  $\beta$  all-trans e (c)  $\gamma$ . Adaptado de [5].

Na Figura 3 encontra-se ilustrada a configuração da célula unitária da fase  $\alpha$ , cujas dimensões estão listadas na Tabela 1. As quatro fases possuem estrutura ortorrômbica,

sendo as dimensões das fases  $\gamma$  e  $\delta$  similares às da fase  $\alpha$ , pois as três apresentam uma estrutura semi-helicoidal. [8]

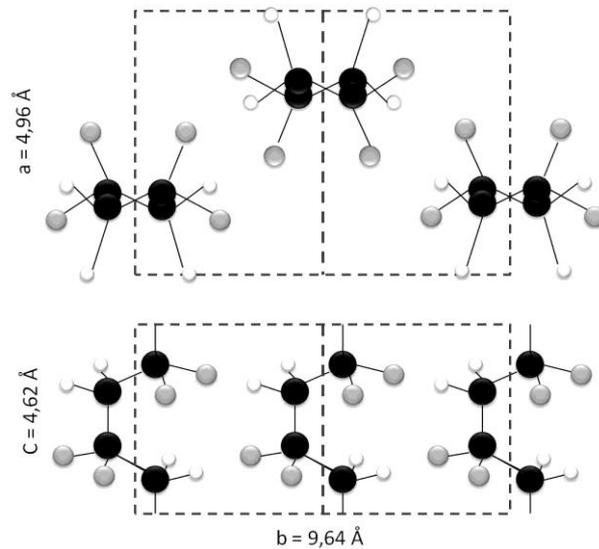


Figura 3. Parâmetros de rede da fase cristalina  $\alpha$  [8].

A conformação  $\beta$  (Figura 2b) possui uma estrutura trans que leva a piezoelectricidade, piroelectricidade e ferroelectricidade, atendendo a diversas aplicações tecnológicas em diferentes campos, como sensores e atuadores e aplicações eletro-ópticas e biológicas. Essa fase pode ser obtida pelo estiramento da fase  $\alpha$ , sendo a conversão maior para temperaturas abaixo de 100°C.

Tabela 1. Dimensões das células unitárias das estruturas cristalinas do PVDF [5,8].

Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
$\alpha$	P2 <sub>1</sub> /C	5,02	9,63	4,62	1,92
$\beta$	C <sub>m</sub> 2 <sub>m</sub>	8,58	4,91	2,56	1,97
$\gamma$	C <sub>2</sub> C <sub>m</sub> , $\beta = 90^\circ$	4,97	9,66	9,18	1,93
	C <sub>c</sub> C <sub>m</sub> , $\beta = 90^\circ$	4,96	9,58	9,23	

As condições de formação de determinada fase ou conformação dependerão fortemente do processamento, tratamentos térmicos e mecânicos aos quais o polímero possa ser submetido [6]. A Figura 4 mostra as formas de transformação entre as conformações do PVDF.

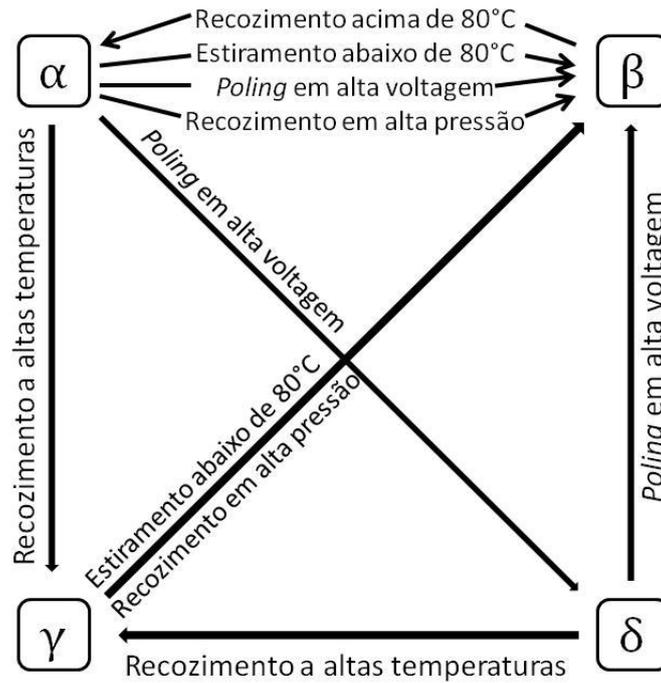


Figura 4. Transformações de fases cristalinas do PVDF [8].

Entre os diversos fatores que têm impulsionado a demanda pelo PVDF, podemos citar seu conjunto único de propriedades, a facilidade e versatilidade no seu processamento e fabricação, seu desempenho comprovado sob diversos e severos ambientes térmicos, químicos, radiação e degradação e a necessidade de propriedades específicas. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades do PVDF analisadas e utilizadas neste trabalho.

Tabela 2. Algumas propriedades do PVDF [5].

Propriedade	Valor
Temperatura de Fusão	155°C-192°C
Tensão de escoamento a 25°C	38MPa-52MPa
Módulo de elasticidade (tração ou compressão)	1,0GPa-2,3GPa
Calor de fusão	105J/g

O PVDF pode ser utilizado em uma faixa de temperaturas entre -60°C e 130°C. Como exemplo de sua utilização, temos aplicações onde o PVDF é exposto a temperaturas de vapor superaquecido em alguns processos químicos. É usado também em sistemas de ácidos fortes, cloro, bromo e água ultrapura assim como em aplicações onde a resistência ao fogo é necessária na forma de tubos, revestimento interno, peças de máquinas ou tanques. O PVDF vem sendo amplamente usado nos últimos anos em ambientes de radiação nuclear, pois, diferente da maioria dos plásticos, ele forma ligações cruzadas conservando sua integridade mecânica [5,6].

Uma importante aplicação do PVDF é na composição de dutos flexíveis utilizados na indústria petrolífera *offshore*. Esses dutos são constituídos por camadas metálicas com diferentes configurações helicoidais as quais conferem aos dutos resistência ao colapso, pressão interna e tração. A camada formada pelo PVDF funciona como barreira de pressão interna e mantém contato com o fluido em temperatura elevada, que pode ser óleo, água, sedimentos e contaminantes como ácido sulfídrico e dióxido de carbono [9].

## 2.2. COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

Os polímeros pertencem à classe dos materiais viscoelásticos, o que significa que respondem a esforços externos com um comportamento intermediário entre o de um sólido elástico e o de um líquido viscoso. O módulo de um material polimérico varia em função da temperatura e do tempo, como pode ser visto na representação esquemática para um polímero linear amorfo da Figura 5 [10]. A primeira curva foi construída pela avaliação do módulo a um tempo constante e, a segunda, a uma temperatura constante.

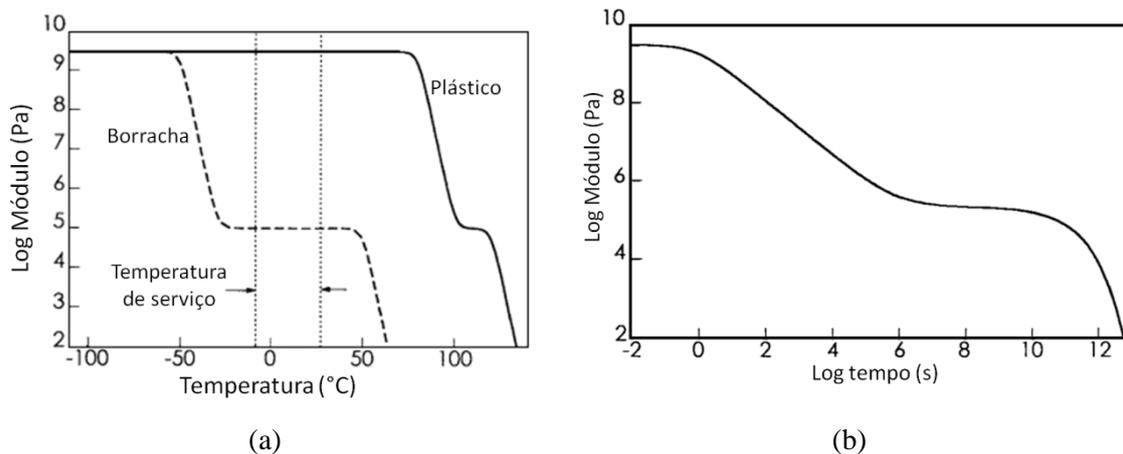


Figura 5. Módulo em função da temperatura (a) e módulo em função do tempo (b) [10].

Os gráficos possuem formas similares, apresentando as quatro regiões diferentes do comportamento viscoelástico. A baixas temperaturas, na região vítrea, a energia térmica é insuficiente para vencer a barreira potencial para o movimento dos segmentos da cadeia polimérica, que vibra em torno de uma posição fixa. Nessa primeira região, o módulo é alto (da ordem de 1GPa) e o polímero é frágil. Com o aumento da temperatura, a barreira de potencial é vencida e começam a haver pequenos movimentos difusionais. Essa segunda região, chamada de transição vítrea, é acompanhada de uma queda abrupta do módulo. Aumentando ainda mais a temperatura, o módulo atinge um novo patamar, chamado de patamar borrachoso. Nessa região, os movimentos difusionais de pequeno alcance ocorrem muito mais rapidamente que o tempo utilizado

na medida, mas os movimentos difusionais cooperativos de longo alcance ainda são restritos pela presença de interações locais entre cadeias vizinhas (emaranhamento). Na quarta região, para o caso de polímeros lineares, o aumento da temperatura levará ao movimento molecular em larga escala até que moléculas poliméricas inteiras comecem a se mover. A interação entre as moléculas não é mais suficiente para evitar seu fluxo e o módulo é baixo. Se a temperatura for elevada ainda mais, a amostra se tornará um fluido viscoso.

Os ensaios normalmente utilizados para a caracterização de propriedades físicas de sistemas poliméricos são os ensaios transientes e os ensaios dinâmicos. Nos ensaios transientes, o corpo de prova é submetido a uma tensão ou deformação constante, enquanto a deformação ou tensão correspondente é medida em função do tempo. Esse tipo de ensaio será utilizado nessa pesquisa e está descrito mais detalhadamente a seguir. Nos ensaios dinâmicos, a tensão ou deformação não é mais uma função escalonada e sim uma função oscilatória de frequência angular  $\omega$ . Nesse caso, módulo dinâmico também será função dessa frequência angular [10].

Os ensaios transientes podem ser realizados a tensão constante, chamado de ensaio de fluência ou a deformação constante, chamado de ensaio de relaxação de tensão [10].

No ensaio de fluência, uma tensão constante é aplicada e a deformação é medida em função do tempo. O *compliance* em fluência de cisalhamento  $J(t)$  e o *compliance* em fluência de tração  $D(t)$  são dados por [10]:

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_{E,0}} \quad (1)$$

onde  $\varepsilon(t)$  é a deformação medida em função do tempo e  $\sigma_{E,0}$  é a tensão constante aplicada.

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad (2)$$

onde  $\sigma_0$  é a tensão cisalhante constante e  $\gamma(t)$  é deformação cisalhante medida em função do tempo.

No ensaio de relaxação de tensão, a deformação é mantida constante e a tensão é medida em função do tempo. Nesse caso, temos as seguintes equações para o módulo de relaxação de tensão trativa,  $E(t)$ , e cisalhante,  $G(t)$ :

$$E(t) = \frac{\sigma_E(t)}{\varepsilon_0} \quad (3)$$

onde  $\sigma_E$  é a tensão normal medida em função do tempo e  $\varepsilon_0$  é a deformação normal constante aplicada.

$$G(t) = \frac{\sigma_{21}(t)}{\gamma_0} \quad (4)$$

onde  $\gamma_0$  é a deformação cisalhante constante aplicada e  $\sigma_{21}$  é a tensão cisalhante medida em função do tempo.

Como o módulo e o *compliance* são dependentes do tempo e da temperatura, seus valores irão variar muito de acordo com as condições exatas em que o ensaio é realizado.

Vale ressaltar que, apesar de numa situação estática o módulo ser definido como o inverso do *compliance* ( $E=1/D$  e  $G=1/J$ ), essas relações não são aplicáveis ao comportamento dependente do tempo, uma vez que:

$$E(t) = \frac{\sigma_E(t)}{\varepsilon_0} \neq \frac{\sigma_{E,0}}{\varepsilon(t)} = \frac{1}{D(t)} \quad (5)$$

### 2.2.1. Modelos Mecânicos

A viscoelasticidade linear pode ser representada por modelos mecânicos compostos por molas *hookeanas* sem massa, que caracterizam o módulo,  $E$ , e amortecedores newtonianos, cilindros preenchidos com óleo, nos quais o pistão se move a uma taxa proporcional à viscosidade do líquido,  $\eta$ , e à tensão aplicada. A razão da viscosidade pelo módulo define a constante de tempo  $\tau$ , conhecida como tempo de relaxação (equações 6 e 7). O tempo de relaxação é definido como o tempo necessário para que o sistema retorne a 1/e do seu valor inicial de equilíbrio após uma solitação mecânica. Os dois modelos básicos de combinação desses elementos são o modelo de Voigt e o modelo de Maxwell [10,11,12].

$$\eta = \tau E \quad (6)$$

$$\eta = \tau G \quad (7)$$

O modelo de Voigt é composto por uma mola e um amortecedor em paralelo (Figura 6a). A tensão aplicada é dividida entre os dois elementos, que estão sujeitos à mesma deformação. Esse modelo não é capaz de descrever o processo de relaxação de tensão, pois a uma deformação constante o material se comportaria apenas como um sólido elástico [10,11].

O modelo de Maxwell é composto por uma mola e um amortecedor em série (Figura 6b). A deformação aplicada é dividida entre os dois elementos, que estão submetidos a uma mesma tensão. A uma tensão constante, o material se comportaria apenas como um fluido newtoniano, o que não representa o comportamento real de um material viscoelástico. O modelo de Maxwell descreve bem a relaxação de tensão, mas não é capaz de descrever o comportamento em fluência [10,11].

Para um entendimento mais global do comportamento de um sólido viscoelástico é desejável descrever tanto o comportamento em fluência quanto em relaxação de tensão. Uma melhor aproximação é obtida com o modelo de Zener, conhecido como sólido linear padrão (Figura 6), constituído por uma mola em série com o modelo de Voigt. As duas molas do modelo possuem diferentes módulos, o que permite a representação da transição vítrea [10,11].

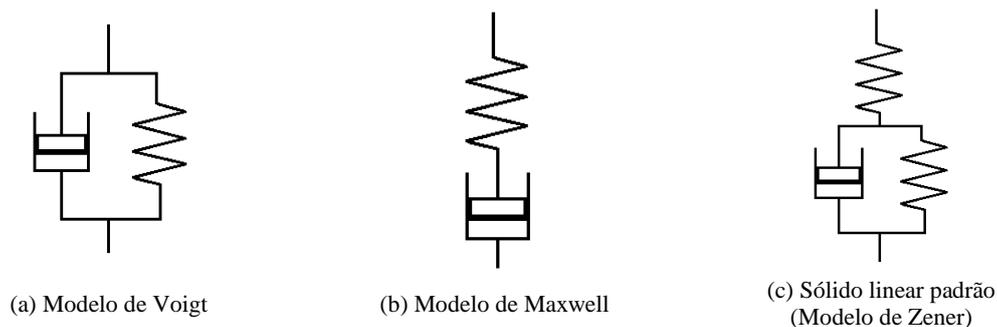


Figura 6. Modelos mecânicos para representação da viscoelasticidade.

Os sistemas poliméricos reais são compostos por uma distribuição de massas molares, tamanhos conformacionais, heterogeneidade de empacotamento, heterogeneidade na distribuição dos pontos de interação física e química, etc., e isso leva a uma distribuição de tempos de relaxação. Para representar esses sistemas, é feita a simulação de fluência com um número arbitrário de elementos de Voigt em série e a simulação da relaxação de tensão com um número arbitrário de elementos de Maxwell em paralelo (Figura 7). Estes modelos são chamados de modelo de Maxwell generalizado e modelo de Kelvin-

Voigt, respectivamente. Cada elemento é caracterizado por uma constante de mola  $E_i$  e uma viscosidade  $\eta_i$ , a partir dos quais cada tempo de relaxação  $\tau_i$  é determinado. O amortecedor do primeiro elemento é considerado como preenchido com fluido de baixa viscosidade, para que a resposta seja efetivamente instantânea, representando a resposta elástica do material. No modelo de Maxwell generalizado, a deformação é a mesma para todos os elementos individuais e a tensão total é a soma da tensão em cada elemento. No modelo de Kelvin-Voigt, a tensão é a mesma para todos os elementos e a deformação total é a soma da deformação de cada elemento. Nesse modelo, as funções de *compliance* são facilmente determinadas, mas a obtenção do módulo é extremamente complicada. A Tabela 3 apresenta as funções de módulo e *compliance* para os dois modelos [10,11].

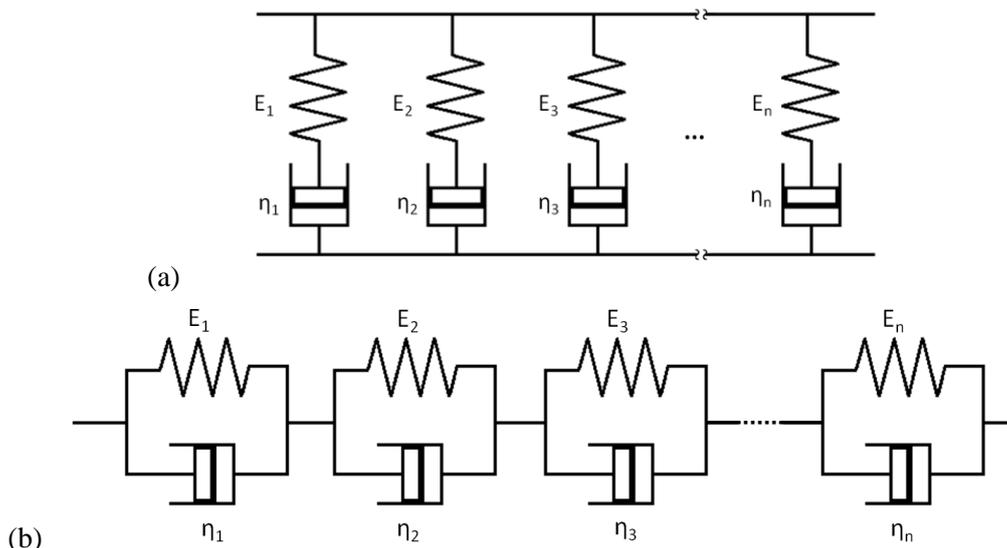


Figura 7. (a) Modelo de Maxwell generalizado e (b) Modelo de Kelvin-Voigt [10,11].

Tabela 3. Comportamento do modelo de Maxwell generalizado e do modelo de Kelvin-Voigt em fluência e relaxação de tensão [10].

Ensaio	Modelo de Maxwell generalizado	Modelo de Voigt-Kelvin
Fluência	$D(t) = \sum_{i=1}^n D_i(1 + t/\tau_i)$	$D(t) = \sum_{i=1}^n D_i(1 - e^{-t/\tau_i})$
Relaxação de tensão	$E(t) = \sum_{i=1}^n E_i e^{-t/\tau_i}$	Não se aplica

No estudo do comportamento de um material polimérico, não se deve levar em conta apenas a sollicitação que está sendo aplicada naquele momento. De acordo com o princípio de superposição de Boltzmann, PSB [11], a fluência de um polímero é função de toda a história de carregamento desse material e cada sollicitação contribui de forma independente para a deformação final, e a deformação total será a soma de todas as

contribuições (Figura 8). Segundo o PSB, a deformação total sofrida pelo polímero será expressa por [11]:

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i J(t - t_i) \quad (8)$$

onde  $i$  é a solicitação. Quando uma tensão é retirada, o termo correspondente à recuperação do material tem a mesma forma, mas com valor negativo ( $\varepsilon_i(t) = -\Delta\sigma_i J(t - t_i)$ ). O PSB pode ser expresso também pela integral:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \tau) d\sigma(\tau) \quad (9)$$

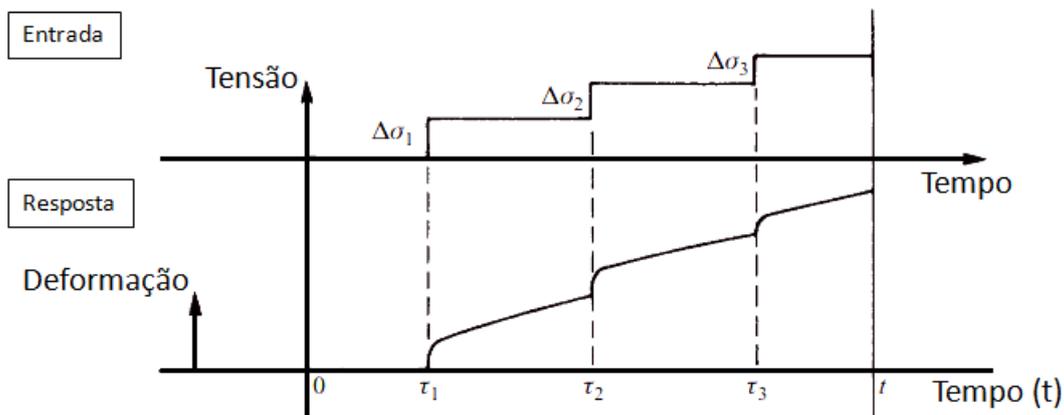


Figura 8. Comportamento em fluência de um sólido viscoelástico segundo o PSB.

### 2.2.2. Série de Prony

As equações constitutivas de um sólido viscoelástico são comumente escritas sob a forma de uma série de Prony. Elas são dependentes do tempo e devem incluir o efeito da história de deformação do material, o que torna necessário o conhecimento sobre a história de tensão – deformação, a taxa de carregamento (taxa de deformação) e tempo de aplicação da força no corpo de prova para a determinação das constantes da equação constitutiva [13].

A aplicação de métodos não lineares tem sido usada para a obtenção de uma ótima representação dos dados de relaxação por série de Prony com um mínimo de termos. Uma série de Prony pequena é desejável, pois cada termo adiciona um número

substancial de variáveis globais. Considerando o modelo de Maxwell generalizado, temos a seguinte série de Prony para o módulo em relaxação de tensão (equação 10):

$$E(t) = E_0 \cdot \left( 1 - \sum_{i=1}^n p_i \cdot (1 - e^{-t/\tau_i}) \right) \quad (10)$$

onde  $p_i$  é uma constante de Prony do termo  $i$ ,  $\tau_i$  é um tempo de relaxação do termo  $i$  e  $E_0$  é o módulo instantâneo do material.

Integrais hereditárias com série de Prony no interior podem ser aplicadas para modelar o processo de carregamento e descarregamento em um material polimérico. Para isso, define-se a taxa de deformação  $d\varepsilon(t)/dt$  para cada etapa do carregamento, descarregamento ou tempo de espera, e substitui-se na equação da tensão em função do tempo (equação 11), juntamente com  $E(t)$  (equação 10).

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \cdot E(t) + \int_0^t E(t - \xi) \frac{d\varepsilon(\xi)}{d\xi} d\xi \quad (11)$$

onde  $(d\varepsilon(\xi))/d\xi$  é a taxa de deformação. No caso de um ensaio de fluência, temos uma equação similar para a deformação em função do tempo (equação 12):

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \cdot J(t) + \int_0^t J(t - \xi) \frac{d\sigma(\xi)}{d\xi} d\xi \quad (12)$$

onde  $(d\sigma(\xi))/d\xi$  é a taxa de tensão.

Uma vez estabelecida a equação para a tensão, resta apenas a determinação dos coeficientes da série de Prony e dos tempos de relaxação, o que é feito a partir de uma análise de regressão. Um método padrão de regressão não-linear comumente usado é o Método de Marquardt-Levenberg [13].

No software Abaqus, as séries de Prony usadas para descrever o comportamento viscoelástico do material se baseiam nas equações 13 e 14 [14]:

$$G_R(t) = G_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^N g_k^{-P} (1 - e^{-t/\tau_k}) \right) \quad (13)$$

$$K_R(t) = K_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^N k_k^{-P} (1 - e^{-t/\tau_k}) \right) \quad (14)$$

onde  $G_0$  e  $K_0$  são os módulos instantâneos de cisalhamento e normal definidos a partir do módulo elástico instantâneo,  $E_0$ , e a razão de Poisson,  $\nu_0$ , por (equações 15, 16)

$$G_0 = \frac{E_0}{2(1 + \nu_0)} \quad (15)$$

$$K_0 = \frac{E_0}{3(1 - 2\nu_0)} \quad (16)$$

Os módulos instantâneos de cisalhamento e normal também podem ser definidos à partir do módulo elástico *long-term* (equações 17 e 18):

$$G_\infty = G_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^N g_k^{-P} \right) \quad (17)$$

$$K_\infty = K_0 \left( 1 - \sum_{k=1}^N k_k^{-P} \right) \quad (18)$$

### 2.3. COMPORTAMENTO VISCOPLÁSTICO

A aplicação de determinado campo de tensões pode levar ao material polimérico a deformações permanentes. A tensão limite de escoamento é uma propriedade intrínseca do material e pode ser considerada de forma mais simples como a tensão mínima na qual uma deformação permanente é produzida quando a tensão aplicada é subsequentemente removida. Esta definição é suficiente para metais, onde é possível fazer uma distinção clara entre a recuperação elástica e a deformação plástica permanente, quando se trata de materiais poliméricos, entretanto, essa distinção não é simples.

Em muitos casos o escoamento coincide com a observação de uma carga máxima na curva carga versus deslocamento do travessão. A tensão de escoamento pode ser então definida como a tensão verdadeira nesta carga máxima observada. Como essa tensão é alcançada em deformações relativamente pequenas do corpo de prova, é comumente adequado se usar a definição de engenharia de tensão de escoamento, onde ele é calculado dividindo-se a carga máxima observada pela área da seção inicial do corpo de prova. Outras definições de tensão de escoamento são utilizadas quando não é observado um máximo na carga, como mostra a Figura 9, onde o limite de escoamento é calculado também pelo ponto B de união entre as curvas tangentes ao final e início da curva tensão versus deformação. Outra maneira possível de se obter o limite de

escoamento é através da interseção entre a curva tensão - deformação e uma reta paralela à região linear inicial da curva que passe por uma deformação de 2%, representado na Figura 9 pelo ponto C [11].

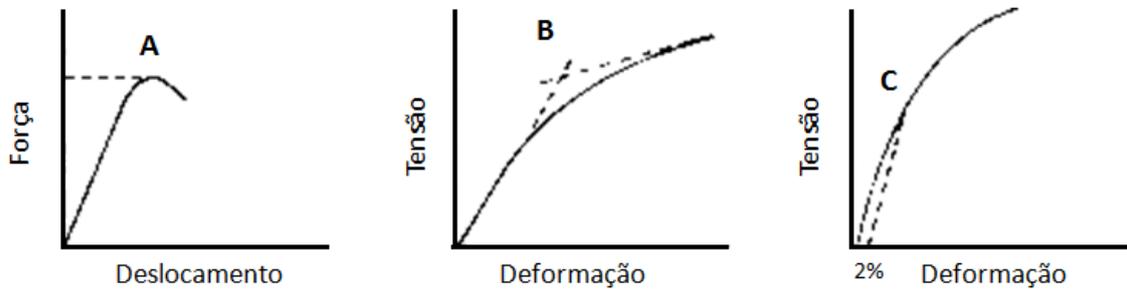


Figura 9. Determinação da tensão limite de escoamento a partir das curvas tensão-deformação e força-deslocamento, obtidas pelo ensaio de tração uniaxial [11].

Segundo WINEMAN E WALDRON [15], o escoamento do material polimérico pode ser modelado de duas formas: utilizando a viscoelasticidade não-linear ou aplicando direta da plasticidade usada para materiais metálicos. Teorias simples de plasticidade, onde não há dependência da taxa, estão disponíveis no campo dos metais e podem ser úteis para a aplicação em polímeros quando a variação na taxa de deformação é pequena [11].

### 2.3.1. A Equação de Eyring

O comportamento viscoelástico não-linear é geralmente descrito pela equação de Eyring, que fornece uma representação convincente da dependência do escoamento tanto em relação à temperatura quanto à taxa de deformação [11].

A deformação macroscópica é assumida como sendo o resultado de processos básicos intermoleculares (deslizamento de cadeias) e intramoleculares (mudança na conformação da cadeia), cuja frequência depende da facilidade com que cada elemento da cadeia pode transpor a barreira de energia potencial de altura  $\Delta H$ . Na ausência de tensão, existe o equilíbrio dinâmico, ou seja, um número igual de segmentos de cadeia se move de um lado para outro da barreira de potencial (Figura 10) [11].

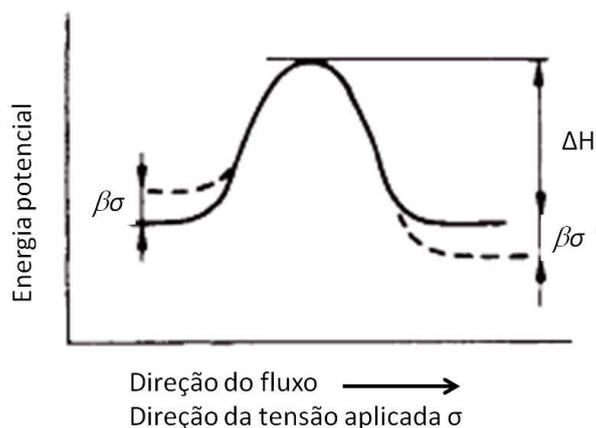


Figura 10. Energia potencial necessária ao movimento das cadeias poliméricas, no equilíbrio dinâmico (linha sólida) e durante a aplicação de uma tensão (linha tracejada) [11].

Uma tensão aplicada produz um deslocamento  $\beta\sigma$  da barreira de energia de forma simétrica, onde  $\beta$  tem dimensões de volume. O fluxo resultante na direção da tensão aplicada está relacionado à taxa de deformação pela equação 19 [11]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh\left(\frac{v\sigma}{RT}\right) \quad (19)$$

onde  $\dot{\epsilon}_0$  é um fator constante pré-exponencial e  $v$ , que substitui  $\beta$ , é denominado o volume de ativação para o evento molecular,  $T$  é a temperatura e  $R$  a constante dos gases. Essa equação define uma viscosidade ativada que é incorporada ao amortecedor do modelo de sólido linear padrão (Figura 6c, página 11) e leva a uma relação mais complicada entre tensão e deformação do que para o modelo linear.

Aplicando a equação de Eyring (equação 19) a uma situação onde ocorre o escoamento, chega-se a equação 20, que indica a existência de um relação linear entre  $\sigma_y/T$  e  $\ln(\dot{\epsilon})$ , que já foi demonstrada para uma variedade de polímeros [11].

$$\sigma_y = \frac{RT}{v} \ln \left[ \frac{2\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \right] \quad (20)$$

### 2.3.2. O Critério de von Mises

A natureza da deformação plástica depende tanto da geometria do corpo de prova quanto da forma das tensões aplicadas. As teorias mais simples sobre a plasticidade excluem o tempo como uma variável e ignoram qualquer característica do comportamento que ocorre antes do escoamento, ou seja, não há deformação plástica para tensões abaixo do escoamento. O escoamento pode ser produzido por uma variedade de estados de tensão, sendo o critério de escoamento essencialmente função

do estado de tensões triaxial. Se o material for tal que sua tendência ao escoamento seja independente da direção das tensões aplicadas, ou seja, se for isotrópico, então seu critério de limite de escoamento é uma função apenas de suas tensões principais [11].

O critério de von Mises (Equação 21) assume que o comportamento no escoamento é independente da pressão hidrostática,  $p$ , e que as tensões de escoamento em tração ou compressão simples são iguais.

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = \text{constante} \quad (21)$$

onde  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  são as tensões principais.

O termo constante da equação pode ser expresso em termos da tensão limite de escoamento,  $\sigma_y$ , em um ensaio uniaxial. Assim, assumi-se  $\sigma_1 = \sigma_y$  e  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$  [11].

Em outras palavras, o critério de escoamento de von Mises assume que o escoamento depende apenas dos componentes do tensor tensão desviador, obtido pela diferença entre o tensor tensão total e os componentes hidrostáticos da tensão, podendo ser expressa em termos dos componentes principais do tensor de tensões desviadoras [11]:

$$\begin{bmatrix} \sigma'_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 + p & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 + p & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 + p \end{bmatrix} \quad (22)$$

onde  $p$  é a pressão hidrostática, dada por:

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (23)$$

De maneira mais simples, o critério de escoamento de von Mises pode ser escrito como:

$$\sigma'^2_1 + \sigma'^2_2 + \sigma'^2_3 = \text{constante} \quad (24)$$

Se for assumido que o material permanece isotrópico após o escoamento, então não haverá dependência em relação ao histórico de deformações. O critério de escoamento de von Mises (Equação 21) toma formas analíticas muito simples quando expresso em termos de tensões principais (Equação 24) [11].

É importante notar que nem todo elemento do material segue a mesma curva tensão-deformação, pois a tensão para a iniciação é maior que para a propagação do escoamento.

Neste trabalho, o comportamento constitutivo do PVDF foi feito através de um modelo já existente no software Abaqus, conhecido como *Two-Layer Viscoplasticity*. Neste modelo, o comportamento elasto-plástico será inserido conforme critério de von Mises.

### 2.3.3. Modelo *Two-Layer Viscoplasticity* (TLV)

O modelo *two-layer viscoplaesticity* é usado para descrever as propriedades de materiais que apresentam, simultaneamente, comportamento dependente do tempo e plasticidade significativos, como é o caso de metais em altas temperaturas e materiais poliméricos semicristalinos [14].

Nesse modelo, o comportamento do material é dividido em três partes: elástica, plástica e viscosa. Ele é constituído por uma rede elastoplástica (comportamento independente do tempo) em paralelo com uma rede viscoelástica (modelo de Maxwell). O modelo elastoplástico-viscoelástico é representado por um conjunto de molas, um amortecedor e um elemento de fricção, para a representação dos comportamentos elástico, viscoso e plástico, respectivamente. A Figura 11 é uma representação simples unidimensional deste modelo, onde  $K_p$  é o módulo elástico da rede elastoplástica,  $K_v$  é o módulo elástico da rede viscoelástica,  $\sigma_y$  é a tensão de escoamento inicial,  $A$  e  $n$  são os parâmetros de fluência de Norton-Hoff, que serão apresentados a seguir (equação 27) e  $H'$  é a lei de potência do encruamento com expoente  $n_1$  [14,16].

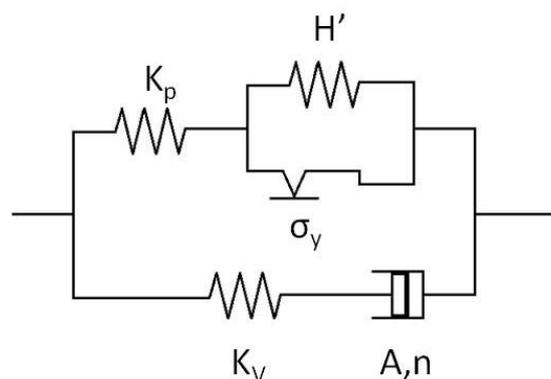


Figura 11. Representação do modelo *Two-Layer Viscoplasticity*.

Assume-se que os dois mecanismos são independentes e a tensão total é dada pela soma da tensão da parte viscoelástica, descrita pela lei de potência de Norton-Hoff e da parte elastoplástica, baseada na condição de escoamento de von Mises [16].

A parte elástica da resposta de ambas as redes é especificada por elasticidade isotrópica linear e as razões de Poisson são as mesmas para as duas redes. As propriedades especificadas para o comportamento elástico são assumidas como as propriedades instantâneas ( $K_p + K_v$ ). A razão  $f$  entre o módulo elástico da rede viscoelástica e o módulo instantâneo ( $K_p + K_v$ ), divide o módulo instantâneo para o comportamento entre as redes viscoelástica e elastoplástica (Equação 25). Tanto  $f$  quanto o módulo instantâneo são parâmetros especificados no modelo pelo usuário [14].

$$f = \frac{K_v}{(K_p + K_v)} \quad (25)$$

A definição da plasticidade pode ser feita através dos dados de encruamento estático do modelo do material [14]. O comportamento simples da curva elastoplástica de tensão verdadeira-deformação verdadeira é assumido como:

$$\sigma_p = \begin{cases} K_p \varepsilon, & \sigma_p < \sigma_y \\ H' \varepsilon^{n_1}, & \sigma_p \geq \sigma_y \end{cases} \quad (26)$$

onde  $\sigma_y$  é a tensão limite de escoamento,  $n_1$  é o expoente de encruamento e  $H'$  o encruamento [16]. Um desenho esquemático desta curva é apresentado na Figura 12. Ela representa o comportamento do material quando  $d\varepsilon/dt \equiv 0$ .

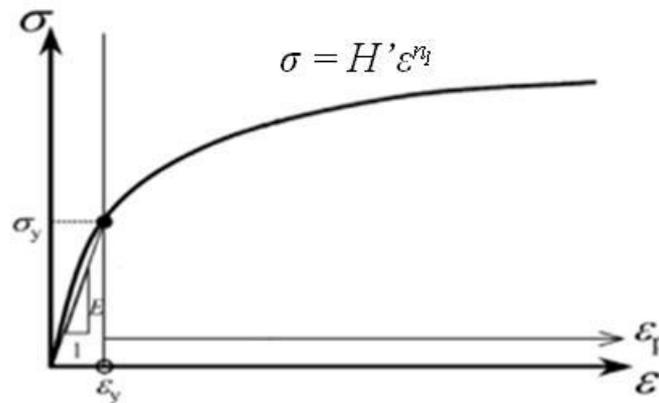


Figura 12. Exemplo de curva elastoplástica e dos parâmetros obtidos a partir desta, adaptado de [16].

Considerando o modelo unidimensional, assume-se que o comportamento viscoso é governado pela lei de Norton-Hoff, dada pela equação 27 [14]:

$$\dot{\varepsilon}_v = A\sigma_v^n t^m \quad (27)$$

onde  $\sigma_v$  é a tensão na rede viscoelástica e  $A$ ,  $n$  e  $m$  são constantes da equação de Norton-Hoff [16]. O subscrito  $v$  indica que a tensão e a taxa representam apenas a parte viscoelástica do modelo.

No modelo TLV, os mecanismos elastoplásticos e viscoelásticos são independentes, sendo o tensor tensão composto por três termos [9].

$$\sigma = \sigma_y + f\sigma_v + (1-f)\sigma_p \quad (28)$$

onde  $\sigma_y$ ,  $\sigma_v$  e  $\sigma_p$  são tensores tensão referentes ao comportamento elástico, viscoelástico e elastoplástico, respectivamente [9].

A deformação elástica é definida pela equação 29 e a deformação total está relacionada às deformações elástica, plástica e viscosa através da equação 30 [14]:

$$\varepsilon^{el} = f\varepsilon_v^{el} + (1-f)\varepsilon_p^{el} \quad (29)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^{el} + (1-f)\varepsilon^{pl} + f\varepsilon^v \quad (30)$$

onde  $\varepsilon^{pl}$  é a deformação na rede elastoplástica,  $\varepsilon^v$  é a deformação na rede viscoelástica,  $\varepsilon^{el}$  é a deformação elástica total,  $\varepsilon_v^{el}$  é a parcela da deformação elástica da rede viscosa e  $\varepsilon_p^{el}$  é a parcela da deformação elástica da rede plástica [14].

#### 2.4. INDENTAÇÃO EM POLÍMEROS

O ensaio de indentação instrumentada é um teste comumente usado para obter informações sobre propriedades mecânicas próximas à superfície dos materiais, mais frequentemente o módulo de elasticidade e a dureza. A compreensão do processo mecânico que ocorre durante este ensaio é essencial para fazer qualquer previsão quantitativa das propriedades poliméricas [2,17,18,19,20].

Neste ensaio, um indentador é pressionado sobre o material até uma profundidade ou força pré-determinados, fornecendo dados de um ciclo completo de carregamento e descarregamento (Figura 13). Para a microindentação, são aplicadas geralmente forças de 0,05 a 2N. Os dados de descarregamento são analisados de acordo com um modelo de deformação de uma superfície parcialmente elástica por indentador elástico, relacionando a área de contato na carga máxima com o módulo de elasticidade. Foram criados diferentes métodos para se estimar a área de contato entre o indentador e o

corpo de prova, que permitem a obtenção de medidas de módulo de elasticidade e dureza. No caso de materiais poliméricos, a duração da medida de microdureza e o tempo de aplicação da força devem ser especificados, uma vez que a variação destes levará a diferentes medidas das propriedades devido aos efeitos viscoelásticos apresentados por esse material. Além dos efeitos viscoelásticos e viscoplásticos, os polímeros exibem sensibilidade à pressão, o que resulta em uma significativa sensibilidade da resposta do material à taxa de tensão. A recuperação do material se dará a uma taxa decrescente, o que levará a uma redução da profundidade de indentação após a remoção da carga [17,18,19].

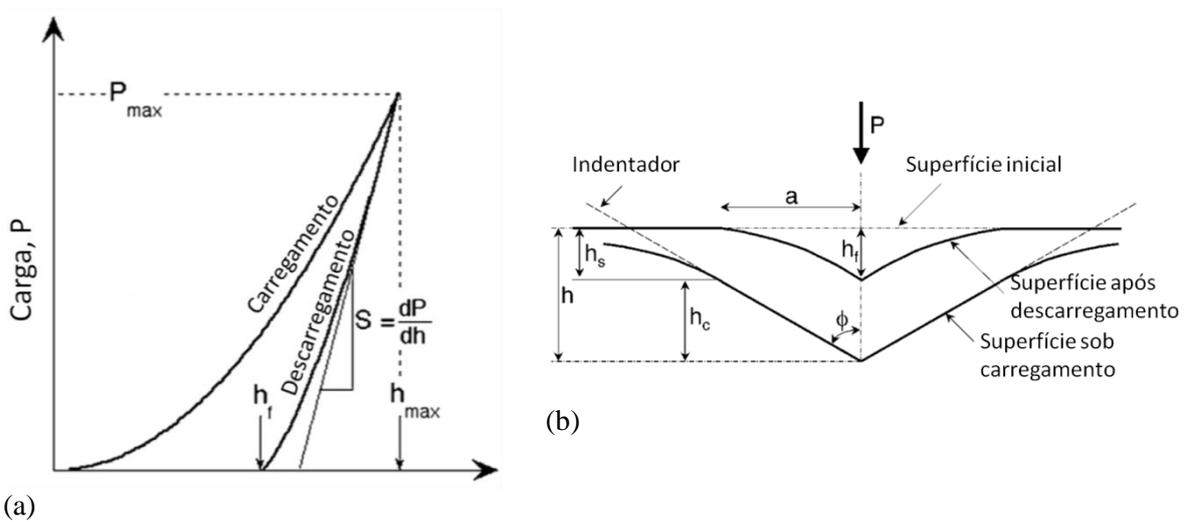


Figura 13. (a) Curva de indentação onde se destacam a carga máxima,  $P_{max}$ , a rigidez,  $S$ , a profundidade final,  $h_f$ , e a profundidade máxima,  $h_{max}$ . (b) Seção de uma indentação. Adaptado de OLIVER & PHARR [21]

A fluência do material na indentação pode levar a erros significativos no módulo medido. Isso ocorrerá quando o material cerâmico ou metálico possuir baixo ponto de fusão ou for macio (como os materiais poliméricos), quando o tempo de espera antes do descarregamento for curto demais, quando a taxa de descarregamento for muito baixa ou quando a carga máxima for muito grande. Em situações extremas, a curva de descarregamento pode exibir um “nariz” o que significa que o indentedor continua a penetrar no corpo de prova mesmo com a diminuição da carga. Para materiais metálicos e cerâmicos, o efeito da fluência pode ser eliminado com um maior tempo de espera antes do descarregamento, mas para polímeros, esse tempo pode ser muito longo e difícil de ser definido [22].

Existem diversos tipos de equipamentos disponíveis para o ensaio de indentação nas escalas nano e micro. Os conceitos de nano e micro indentação são similares, mas o tipo

de instrumentação e processamento de dados necessários é essencialmente diferente. A principal diferença, no entanto, não está no equipamento, mas sim no volume médio afetado pela profundidade da indentação. O ensaio de indentação instrumentada, IIT, se torna um ensaio de nanoindentação quando o tamanho da indentação é pequeno demais para ter uma resolução adequada no microscópio óptico. Isso significa que, mesmo quando as indentações são pequenas demais para a geração adequada de imagens, as propriedades mecânicas da superfície podem ser determinadas a partir das curvas de carga versus deslocamento obtidas, o que possibilita o seu mapeamento com uma resolução submicrométrica. Esse ensaio é normalmente usado para caracterizar filmes finos e regiões distantes até 1000 nm da superfície [3,18,19].

Entre os diversos tipos de indentadores existentes, aqueles em forma de pirâmide se mostram mais adequados para a pesquisa de pequenos corpos de prova e amostras microestruturalmente não homogêneas. Eles fornecem uma pressão de contato aproximadamente independente do tamanho da indentação e são menos afetados pela liberação das tensões elásticas que os outros indentadores [19].

A microindentação oferece a vantagem particular de ser um processo de deformação local restrito a profundidades de alguns micrometros, deixando o resto do corpo de prova inalterado. Por consequência, o ensaio se mostra adequado para a caracterização de recobrimentos sobre um substrato. Além disso, quando é feito o uso do indentador e dos parâmetros de ensaio apropriados, pode ser um método não-destrutivo. O ensaio também pode ser aplicado sem a remoção do material para confecção de corpos de prova, tornando-se uma alternativa aos ensaios de tração normalmente utilizados na determinação de propriedades mecânicas [4,19].

Os valores de microdureza estão intimamente relacionados aos modos específicos de deformação dos polímeros. No caso de polímeros semicristalinos, essa deformação recebe a contribuição da fase amorfa e da fase cristalina: os cristais restringem a mobilidade das moléculas das camadas amorfas, que por sua vez transmitem parcialmente as forças necessárias para quebrar os cristais e fornecem a recuperação elástica quando o campo de tensões locais é removido. A deformação dos cristais é predominantemente determinada pelo arranjo e estrutura dos domínios microcristalinos e sua conexão com a fase amorfa ou outros cristais através das *tie molecules* (moléculas que possuem segmentos tanto na fase amorfa quanto na fase cristalina) [19].

As medidas de microdureza vêm sendo amplamente utilizadas em pesquisas como um meio de identificar uma diversidade de morfologias e mudanças estruturais em polímeros cristalinos. Isso se deve ao fato de a dureza medida estar diretamente relacionada aos mecanismos de deformação molecular que ocorrem localmente e dependem da morfologia do material (tamanho e perfeição dos cristais, grau de cristalinidade etc.) [19].

No ensaio de nanoindentação, as propriedades medidas representam o pequeno volume de material sob o indentador, que está sujeito à restrição do grande volume que o cerca, ao acabamento da superfície e ao perfil da ponta do indentador. A resposta obtida dependerá não apenas das condições em que esse material se encontra, mas também das condições em que o ensaio é realizado. Uma pequena profundidade de indentação avalia camadas mais superficiais e características que estão na mesma escala que o tamanho da indentação. Um aumento na carga do ensaio corresponde a uma maior profundidade de indentação e pode representar propriedades do interior do material [3].

Experimentos de microindentação mostram uma forte dependência da dureza em relação à dimensão do indentador, essa dependência foi recentemente analisada através da teoria da plasticidade do gradiente de deformação e da teoria da plasticidade do deslocamento discreto [17,23].

Existem fatores que afetam os resultados do ensaio para pequenas deformações, mas são negligenciáveis ou permanecem constantes a grandes deformações, como por exemplo: a resposta mais rápida das macromoléculas superficiais a estímulos mecânicos devido a uma menor interação de emaranhados; as propriedades do polímero como a região viscoelástica linear e o limite de escoamento; e a mudança na área de contato entre o indentador e o polímero [2].

#### 2.4.1. Propriedades Mecânicas

Os estudos teóricos para a caracterização das propriedades dos materiais através da indentação foram iniciados por Hertz. Hertz analisou o contato entre duas superfícies elásticas com diferentes constantes elásticas e desenvolveu uma relação entre o carregamento e a profundidade da indentação para corpos elásticos. Seus resultados serviram como base para muitos trabalhos experimentais e teóricos, fornecendo uma estrutura fundamental que permite a inclusão de indentadores não rígidos. Mais tarde,

Lee e Radok adaptaram essa teoria para materiais viscoelásticos através da incorporação de operadores de integral de Boltzmann para desenvolver um modelo para indentação esférica [4,18].

OLIVER & PHARR [18,21] propuseram um novo procedimento para determinar a área de contato na carga máxima através da função de forma do indentador e da profundidade definida. O método, publicado pela primeira vez em 1992, foi amplamente usado na caracterização de materiais em pequena escala e pode ser aplicado a diversas geometrias de indentadores axissimétricos. Ele se baseia numa única suposição: a de que o módulo de elasticidade é independente da profundidade de indentação. Depois de alguns anos de estudo, uma versão aprimorada do método foi publicada em 2004. A seguir, é feita uma descrição destes métodos.

Na primeira publicação, o método se baseava em uma primeira estimativa da área para determinar o módulo reduzido,  $E_r$ , e o *compliance* do equipamento,  $C_f$ , na maior profundidade para cada material. As áreas eram então recalculadas assumindo o módulo constante e a função de área determinada novamente. Esse processo era repetido iterativamente até a convergência da função de área para todos os materiais em todas as profundidades. A calibração de  $C_f$  e função de área do indentador através desse método se mostrou complexa e algumas vezes difícil de ser implementada. As mudanças feitas em seu aprimoramento permitiram o cálculo da função de área sem a necessidade de aplicar um procedimento iterativo.

A área de contato entre o indentador e o corpo de prova muda continuamente durante o descarregamento, gerando uma curva côncava que pode ser descrita com uma boa aproximação pela equação de lei de potência (equação 31):

$$P = A(h - h_f)^m \quad (31)$$

onde  $A$  e  $m$  são constantes do material,  $P$  é a carga e  $(h - h_f)$  é o deslocamento elástico.

A razão entre a carga e o quadrado da rigidez é um parâmetro que pode ser medido experimentalmente e independe da profundidade de penetração, área de contato, *pile-up* ou *sink-in*, definidos no item 2.4.2. Ele pode ser usado na determinação do *compliance* do equipamento sem a necessidade de determinar uma função de área. Em profundidades maiores que algumas centenas de nanômetros, onde a dureza e o módulo

devem ser independentes da profundidade,  $P/S^2$  também deve ser constante de acordo com a equação 32:

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi}{(2\beta)^2} \frac{H}{E^2} \quad (32)$$

onde  $\beta$  é um fator de correção,  $S$  a rigidez,  $H$  a dureza e  $E$  o módulo.

O fator  $\beta$  é usado para considerar o desvio na rigidez causado pela falta de simetria axial. No caso de pequenas deformações de um material elástico causadas por um indentador rígido axissimétrico liso,  $\beta$  seria exatamente 1. Essa, entretanto, não é uma situação real. Levando em consideração alguns estudos e equações para dedução de  $\beta$ , OLIVER & PHARR [21] concluíram que  $1,05 \pm 0,05$  seria uma escolha adequada para esse fator.

Como nos valores de deslocamento calculados há uma contribuição do equipamento, o valor de  $S$  deve ser determinado a partir da equação 33.

$$C = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (33)$$

O *compliance* do equipamento adequado é então encontrado mudando o valor de  $C_f$  até encontrar um que produza uma curva horizontal de  $P/S^2$  versus  $h$  em grandes profundidades. Não é necessário saber a função de área para implementar esse processo, não havendo necessidade de um processo iterativo. As medidas feitas em profundidades muito pequenas devem ser ignoradas, pois normalmente são uma variação na dureza medida devido a imperfeições na ponta do indentador.

O parâmetro  $P/S^2$  é bastante sensível a erros de calibração da carga, deslocamento e *compliance* do equipamento. Como consequência, checar esse parâmetro permite avaliar rapidamente o estado de calibração do sistema.

Uma vez estabelecido o *compliance* do equipamento e feita a correção na rigidez medida, a área,  $A$ , pode ser deduzida em função da profundidade de contato,  $h_c$ , de forma bastante simples. A equação 34 descreve de forma conveniente a área de contato para uma série de geometrias importantes de indentadores.

$$A(h_c) = \sum_{n=0}^8 C_n h_c^{2^{1-n}} = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (34)$$

onde  $C_0, \dots, C_8$  são constantes determinadas no processo de ajuste da curva.

No caso de indentadores esféricos, uma esfera perfeita de raio  $R$  é descrita pelos dois primeiros termos da equação 34 iguais a  $C_0 = -\pi$  e  $C_1 = 2\pi R$  [21].

O procedimento começa pela determinação da profundidade de contato correspondente a cada ponto da curva de carregamento a partir da equação 35:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (35)$$

onde  $\epsilon$  é uma constante que depende da geometria do indentador e pode ser obtida, após a medida experimental do expoente  $m$ , pela equação 36:

$$\epsilon = m \left[ 1 - \frac{2\Gamma\left(\frac{m}{2(m-1)}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)}\right)}(m-1) \right] \quad (36)$$

onde  $m$  é a constante do material apresentada na equação 31 e  $\Gamma$  é a função fatorial ou gamma.

A área de contato correspondente pode ser gerada de duas formas diferentes. Quando é possível medir com precisão os ângulos das faces do indentador, a constante  $C_0$  no primeiro termo da função de área (equação 34) pode ser estimada a partir da geometria de um indentador perfeito (sem irregularidades). O primeiro termo vai dominar a função de área em grandes profundidades e pode ser usado para determinar a área de contato nessa condição.

Através da equação 37, a quantidade  $\beta E_{ef}$  na maior profundidade pode ser computada a partir da rigidez e da área de contato:

$$\beta E_{ef} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}} \quad (37)$$

onde  $\beta$  é o fator de correção apresentado na equação 32 e  $E_{ef}$  é o módulo efetivo.

O módulo efetivo,  $E_{ef}$ , é definido por:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (38)$$

onde as grandezas sem subscritos se referem ao corpo de prova e com subscrito  $i$  se referem ao indentador.

Tendo o valor de  $\beta E_{ef}$ , a mesma equação, reescrita como equação 39, pode ser usada para calcular a área para as medidas de rigidez feitas.

$$A = \frac{\pi S^2}{4 (\beta E_{ef})^2} \quad (39)$$

A função de área é então determinada pelo ajuste dos dados de  $A$  versus  $h_c$  à equação 34.

Se o indentador não está afiado ou os ângulos não foram medidos, uma maneira alternativa é assumir um valor de  $\beta$  e  $E_{ef}$  e usá-lo na equação 39 para gerar as áreas.

Para completar o processo de calibração da função de área, os outros termos da equação 34 devem ser determinados pelo ajuste aos dados de  $A$  versus  $h_c$ . Deve-se avaliar o intervalo experimental de profundidade de interesse usada e medir a função de área em torno dele.

Uma vez determinada a área de contato, a dureza e o módulo são obtidos através das seguintes equações:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (40)$$

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{ef} \sqrt{A} \quad (41)$$

A vantagem desta técnica em relação aos métodos anteriormente usados é a possibilidade de determinar as propriedades mecânicas diretamente dos dados de carga versus deslocamento medidos, sem a necessidade do uso de imagens de indentação. Isso se torna importante quando o ensaio é realizado em uma escala micrométrica, onde a obtenção de uma imagem adequada é difícil. O método, entretanto, possui algumas limitações, principalmente em materiais que apresentam *pile-up*. Quando ocorre o *pile-up* a área de contato real é maior que a prevista pelo método, levando a uma superestimação do módulo e da rigidez. Nesse método, a deformação é considerada como elástica e plástica, e toda a recuperação que ocorre no descarregamento é considerada elástica. Não foram incluídos no estudo materiais com mecanismos de deformação dependentes do tempo, como fluência e viscoelasticidade.

Apesar do método de Oliver-Pharr ter sido deduzido para problemas de contato elástico, ele também foi usado para estimar a profundidade de contato para indentações em

sólidos elasto-plásticos e viscoelásticos. CHENG & CHENG [1] mostraram, entretanto, que o procedimento de Oliver-Pharr não é aplicável a sólidos viscoelásticos, uma vez que pode levar a erros significativos na determinação da profundidade e área de contato na análise da indentação nesses materiais. Essa prova envolveu cálculos por elementos finitos usando três perfis de taxas de deslocamento constantes e uma mesma profundidade máxima e profundidade de contato, levando a diferentes cargas máximas. Esse resultado está de acordo com o comportamento viscoelástico, onde a carga necessária para alcançar determinada profundidade aumenta com o aumento da taxa de carregamento. Uma vez que a carga máxima é diferente, e  $h_m$  e  $S$  possuem os mesmos valores para os três casos, o valor calculado para a profundidade de contato,  $h_c$ , pelo método de Oliver-Pharr (equação 35) seria diferente nos três casos, levando a um erro de até 45% no valor calculado.

A baixas taxas de carregamento, quando os efeitos da fluência são significativos, a equação de Oliver-Pharr superestima o tamanho do contato e para taxas mais altas superestima o valor do módulo [22].

Através da modelagem analítica e por elementos finitos, CHENG & CHENG [1] examinaram a relação entre a inclinação inicial da curva de descarregamento, a profundidade de contato e as propriedades viscoelásticas na indentação de sólidos viscoelásticos lineares com indentador cônico sob diferentes condições de carregamento. A partir daí, estabeleceram uma relação entre a profundidade de contato e o deslocamento de indentador (equação 42) e uma relação entre a inclinação inicial da curva de descarregamento, a profundidade de contato e o módulo instantâneo (equação 43):

$$\frac{h_c}{h} = \alpha \frac{2}{\pi} \quad (42)$$

onde  $\alpha = 1,034 \pm 0,002$ . Essa relação pode ser usada na determinação da profundidade de contato quando o arredondamento na ponta do indentador puder ser negligenciado.

$$\left. \frac{dF}{dh} \right|_{h=h_m} = \beta \frac{4G(0) \tan \theta}{1 - \nu} h_c = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{E(0)}{1 - \nu^2} \sqrt{A} \quad (43)$$

onde  $\beta$  é o mesmo fator de correção usado para sólidos elásticos,  $\beta = 1,06 \pm 0,02$ .

Acredita-se que os fatores  $\alpha$  e  $\beta$  não são sensíveis à escolha das propriedades viscoelásticas, pois são aproximadamente os mesmos que os de materiais elásticos e elasto-plásticos.

Para a mesma condição de carregamento, a forma e inclinação inicial da curva de descarregamento são função das condições de descarregamento. A inclinação inicial da curva e toda a curva de descarregamento convergem para um caso limite com o aumento da taxa de descarregamento. Cheng & Cheng [1] concluíram que os métodos de carregamento não são importantes quando a taxa de descarregamento é suficientemente rápida, o que significa um tempo de descarregamento em torno de 0,1 a 0,01 vezes o tempo de relaxação do material.

Apesar de o estudo ter sido realizado para um indentador cônico, espera-se que os resultados também sejam aplicados ao indentador Berkovich, pois seu semiângulo foi escolhido de forma a apresentar a mesma relação profundidade-volume. Conclusões similares também são verdadeiras para indentadores esféricos em sólidos viscoelásticos.

NGAN, *et al.* [22] propuseram uma fórmula de correção para o comportamento no descarregamento de materiais viscoelásticos lineares e não lineares de um material que segue o modelo de Maxwell e aplicaram a dados experimentais para verificação de sua validade. Para eliminar os efeitos da fluência, a rigidez elástica,  $S_e$ , deve ser calculada pela equação 44, que leva à conseqüente correção para o cálculo de  $h_c$  (equação 45) segundo o método de OLIVER e PHARR (equação 35).

$$\frac{1}{S_e} = \frac{1}{S} - \frac{\dot{h}_h}{\dot{P}_u} \quad (44)$$

onde  $S=dP/dh$  é a rigidez aparente,  $\dot{h}_h$  é a taxa de deslocamento do indentador no final do tempo de espera logo antes do descarregamento e  $\dot{P}_u$  é a taxa de descarregamento.

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S_e} = h_{max} - \epsilon P_{max} \left( \frac{1}{S} - \frac{\dot{h}_h}{\dot{P}_u} \right) \quad (45)$$

Assim como Cheng & Cheng [1], NGAN, *et al.* [22] concluíram que um descarregamento suficientemente rápido era fundamental na determinação do módulo a partir da inclinação da curva de descarregamento.

TANG, *et al.* [2], através do ensaio de nanoindentação com um indentador Berkovich, estudaram o efeito da carga durante o carregamento e o efeito das taxas de carregamento e descarregamento para três polímeros representativos: PVDF, PMMA e epoxy. Observaram uma taxa constante de variação das propriedades viscoelásticas com a taxa de descarregamento em torno de -0,033 para os três polímeros, o que pode ser uma manifestação do fato de muitos polímeros terem um deslocamento tempo/temperatura similar. Outra observação importante é do fenômeno de plastificação com o aumento da taxa de carregamento, o que eles atribuíram ao acúmulo de energia em forma de calor que, como não tem tempo suficiente para ser dissipado, leva ao aumento local da temperatura.

OLIVEIRA, *et al.* [3] avaliaram a micro e nano indentação do PVDF com diferentes taxas de carregamento e tempos de espera para verificar o volume efetivo de indentação (IVE) no módulo de elasticidade e dureza. Os dois ensaios forneceram resultados contrários para curvas de profundidade de indentação e módulo de elasticidade. Na nanoindentação, com o aumento da taxa de carregamento, há em um primeiro momento uma diminuição do módulo de elasticidade, que em seguida se estabiliza e passa a seguir o mesmo comportamento de um ensaio de microindentação. Para carregamentos em escala nano, um pequeno volume de material é dominado por tensões de cisalhamento, levando a um aumento localizado da temperatura durante a deformação. Por sua vez, esse aumento da temperatura leva a uma diminuição da viscosidade dessa região e conseqüentemente à diminuição de seu módulo de elasticidade.

Foi lançada a hipótese de que esse comportamento é controlado por uma combinação de volumes de fluxo distintos associados ao campo de tensão sob o indentador. OLIVEIRA, *et al.* [3] então propuseram que quando o volume do indentador e a carga se tornam grandes o suficiente, um campo de indentação elásto-viscoelástico-plástico atua, e o tamanho e resposta de cada região dependem dos parâmetros de indentação, como a carga e as taxas de carregamento e descarregamento aplicados.

#### 2.4.2. *Pile-up* e *Sink-in*

No ensaio de indentação, a profundidade de penetração do indentador é uma medida importante para o cálculo das propriedades mecânicas do material. Muitas vezes essa medida é difícil de ser determinada teoricamente devido à formação de *pile-up*

(acúmulo de material na borda da indentação) ou de *sink-in* (retração da borda da indentação) durante o ensaio (Figura 14).

Em todos os modelos de indentação, a acurácia das propriedades mecânicas estimadas depende da determinação da área de contato entre a ponta do indentedor e a superfície do material [2]. Os métodos que estimam a área de contato não levam em consideração a ocorrência de *pile-up* o que pode levar a um erro em sua medida e conseqüente erro nas medidas de módulo de elasticidade e dureza.

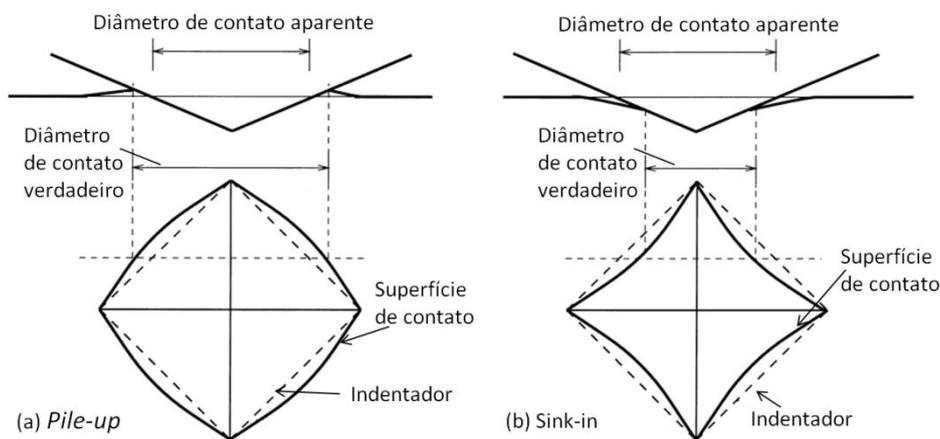


Figura 14. Desenho esquemático do *pile-up* e *sink-in*

As propriedades fundamentais do material que afetam o *pile-up* são a razão entre o módulo efetivo,  $E_{ef}$ , e o limite de escoamento,  $\sigma_y$ , e a capacidade de encruamento. De maneira geral, o *pile-up* é maior em materiais com elevado  $E_{ef}/\sigma_y$  e capacidade de encruamento pequena ou nula [21].

Em seus estudos, OLIVER & PHARR [21] concluíram que, para indentedores cônicos e de Berkovich, a quantidade de *pile-up* ou *sink-in* depende da razão entre a profundidade final da indentação,  $h_f$  e a profundidade na carga máxima,  $h_{max}$  e da capacidade de encruamento. O *pile-up* é grande quando  $h_f/h_{max}$  se aproxima de 1 e o encruamento é pequeno e muito pequeno quando  $h_f/h_{max}$  é inferior a 0,7 independente do encruamento do material.

## 2.5. SIMULAÇÃO NUMÉRICA

Muitos pesquisadores analisam o ensaio de indentação com auxílio do método dos elementos finitos. A modelagem apropriada da matéria vem se tornando um passo cada vez mais importante nas simulações numéricas da previsão de fenômenos como aderência, fratura ou dano. Essa modelagem pode ser considerada do ponto de vista

discreto, relacionado ao fato de que, microscopicamente, o meio é composto de partículas ou do ponto de vista contínuo, assumindo valores médios para o comportamento do material. O método dos elementos finitos se baseia na mecânica do contínuo, onde a matéria é vista como um meio contínuo e homogêneo e é caracterizada em escala macroscópica por médias de ensaios experimentais que determinam o comportamento do material. A integração das equações de equilíbrio da mecânica do contínuo é usada para prever a deformação de sólidos e fluidos. Nessa abordagem, as heterogeneidades são frequentemente negligenciadas, o que permite a simulação de sistemas de grandes dimensões e em larga escala de tempo [24].

Grande parte dos trabalhos citados anteriormente utilizou a modelagem por elementos finitos para comparação com resultados experimentais e estudo do comportamento do material sob indentação. Dentre estes, RESAPU, NAGENDRAN, & BRADSHAW [4] utilizaram o método dos elementos finitos, EF, com auxílio do programa comercial ANSYS, para determinar as propriedades viscoelásticas diretamente a partir dos dados de indentação para um filme de PVC, uma folha de PE e um cabo com isolamento em PVC com e sem envelhecimento térmico. Para a minimização do erro entre a previsão do modelo e os dados experimentais, a análise por EF foi parametrizada em termos do *compliance* de cisalhamento (parâmetro desconhecido) modelado como uma série de Prony. Eles apresentaram um método de otimização para a determinação dos parâmetros do material pela minimização da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) entre o modelo e os dados experimentais.

TVERGAARD & NEEDLEMAN [17,23] realizaram análises tridimensionais da indentação de um polímero, caracterizando-o por uma relação constitutiva de deformação finita elástica-viscoplástica. Os cálculos foram realizados com um programa de elementos finitos dinâmico usado para simular o comportamento quase-estático. Para isso, eles usaram indentadores de forma cônica e piramidal, considerando diferentes ângulos e velocidades de indentação. Posteriormente, investigaram o efeito dos parâmetros do material na caracterização do fluido viscoplástico na resposta do polímero à indentação usando uma análise tridimensional por elementos finitos e a expansão de um modelo unidimensional de cavidade esférica. Os parâmetros que mais influenciaram a resposta à indentação foram os valores da tensão inicial e tensão estacionária que definem os níveis do pico de tensão inicial e do subsequente patamar a uma velocidade de indentação fixa.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAL

O PVDF utilizado, fabricado pela Solvay, foi fornecido pela Quadrant Solidur do Brasil Ltda na forma de corpos de prova para ensaio de compressão. Os corpos de prova foram retirados de uma mesma placa de PVDF e usinados segundo as dimensões estipuladas pela norma ASTM D695-10 para corpos de prova cilíndricos: 12,7mm de diâmetro e 25,4mm de comprimento. Para a caracterização do material fornecido, foram feitos ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

#### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

##### 3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) permite a identificação das transformações físicas ou químicas sofridas por uma substância durante uma variação controlada de sua temperatura. A curva de DSC fornece informações sobre o fluxo de calor em função da temperatura da amostra. Variações de entalpia promovidas por transformações sofridas pela amostra são acusadas na curva pela formação de um pico endo ou exotérmico. Este tipo de transição é chamado de transição de primeira ordem, e as de maior interesse são a de fusão e a de cristalização do material. Existem também transições que não promovem alterações na entalpia na amostra, mas alteram a sua capacidade calorífica, chamadas de transições de segunda ordem. São identificadas na curva de DSC através de um deslocamento da linha de base. Como exemplo de transição de segunda ordem, temos a transição vítrea do material [25,26]. Neste trabalho, este ensaio foi realizado visando a definição das temperaturas de fusão e de cristalização do material recebido.

A análise foi feita no equipamento Perkin Elmer, modelo DSC8500. A varredura foi realizada na faixa de temperaturas entre 30°C e 250°C, a uma taxa aquecimento e resfriamento de 10°C/min em atmosfera de Nitrogênio. Foi feito um primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento para se apagar a história térmica do material e em seguida foi realizado um novo aquecimento. As temperaturas dos dois aquecimentos foram medidas e a variação de entalpia do primeiro aquecimento foi utilizada no cálculo do grau de cristalinidade do material utilizado (Equação 46). O primeiro aquecimento

representa as propriedades do material como recebido e como utilizado e o segundo, as características do material sem suas condições de processamento.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^c} \cdot 100\% \quad (46)$$

onde  $\chi_c$  é o grau de cristalinidade,  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão para a amostra e  $\Delta H_m^c$  é o calor de fusão do PVDF completamente cristalino (Tabela 2).

### 3.2.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para identificar os grupos funcionais característicos do PVDF recebido. A análise foi feita em um espectrômetro Espectro 100 com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , operando na região de  $4000$  a  $550 \text{ cm}^{-1}$ . Para isso, foi cortado de um dos corpos de prova recebidos, um cilindro de mesma seção transversal e  $3\text{mm}$  de comprimento. A superfície da amostra foi lixada e polida antes da realização do ensaio.

### 3.2.3. Ensaio de Difração de Raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios X (DRX) foi realizado visando o cálculo do grau de cristalinidade do PVDF recebido e a identificação das alterações provocadas pela compressão dos corpos de prova com a maior e a menor taxa de deformação constante utilizadas neste trabalho (item 3.3.2).

A base de cálculo utilizada para a interpretação do fenômeno de espalhamento de raios X por estruturas cristalinas e sua utilização quantitativa, foi desenvolvida por W. Ruland. Algumas condições devem ser satisfeitas para o uso adequado dessas equações: as imperfeições nos cristais devem ser mínimas ou quantificáveis por outra técnica, os cristais devem estar distribuídos aleatoriamente, a organização dos cristais deve ser tridimensional e devem existir métodos que permitam separar os picos cristalinos do espalhamento amorfo no difratograma do material, uma vez que o método se baseia na relação entre as áreas destes [25].

A determinação do grau de cristalinidade por este método é feita aplicando a seguinte equação 46:

$$\chi_c = \frac{I_c}{(I_c + KI_a)} \cdot 100 \quad (47)$$

onde  $\chi_c$  é a porcentagem cristalina,  $I_c$ , é o resultado da integração dos picos de difração da porção cristalina,  $I_a$ , é o resultado da integração do halo amorfo e  $K$  é a constante de proporcionalidade, característica do polímero, neste trabalho, considerou-se  $K=1$  [25].

A análise foi realizada no corpo de prova como recebido e em amostras retiradas da região central dos corpos de prova utilizados no ensaio de compressão, realizados a taxa de deformação constante de  $4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ , até uma deformação de 50%. Os ensaios de DRX foram realizados em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, operado com uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ). A medição foi feita ao longo de uma região angular de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) com uma velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### 3.2.4. Ensaio de Indentação Instrumentada (IIT)

O ensaio de microindentação instrumentada foi realizado no equipamento MHT-Z-AE-0000 da CSM Instruments a  $23^\circ\text{C}$ , utilizando uma ponta esférica com raio de  $50 \mu\text{m}$ . O módulo e dureza do material foram calculados segundo o modelo de OLIVER E PHARR [7,8]. Assegurou-se que houvesse uma distância de pelo menos cinco vezes o diâmetro de indentação medido entre duas indentações subsequentes.

Foram feitas 20 indentações em uma superfície previamente lixada e polida de corpo de prova confeccionado da mesma forma que o utilizado no ensaio de compressão. As indentações foram feitas por controle de carga, a uma taxa de carregamento e descarregamento de  $500 \text{ mN}/\text{min}$ , um tempo de espera de 30s e uma carga máxima de  $200 \text{ mN}$ . Esse tempo de espera foi escolhido baseado no trabalho de OLIVEIRA, *et al.*, [3], onde se concluiu que, para o PVDF, um tempo de espera na carga máxima de 30 a 40s é o ideal para garantir a obtenção de um módulo de elasticidade constante e uma boa aproximação da dureza. Posteriormente foram realizadas indentações por controle de carga, a taxas de carregamento e descarregamento de  $500 \text{ mN}/\text{min}$ ,  $600 \text{ mN}/\text{min}$ ,  $700 \text{ mN}/\text{min}$  e  $800 \text{ mN}/\text{min}$  com uma carga máxima de  $400 \text{ mN}$  e, como no caso anterior, um tempo de espera de 30s. Foram realizadas pelo menos cinco indentações para cada taxa de carregamento.

O módulo e dureza do material foram calculados segundo o modelo de OLIVER & PHARR [18,21] e segundo as equações propostas por CHENG & CHENG [1] para correção dos efeitos viscoelásticos (item 2.4.1). As curvas experimentais obtidas foram

utilizadas para a comparação com os resultados obtidos pela simulação numérica realizada no Abaqus.

### 3.3. ENSAIO DE COMPRESSÃO

O ensaio de compressão foi realizado para a obtenção dos parâmetros viscoelásticos e elastoplástico-viscoelásticos que descrevem o comportamento do material. Esse ensaio foi escolhido, pois o comportamento do polímero em compressão é o que mais se aproxima daquele em que os dados de indentação foram obtidos. O ensaio de compressão foi realizado em uma máquina universal de ensaios Instron 5582, utilizando corpos de prova cilíndricos com 12,7mm de diâmetro e 25,4 mm de comprimento, dimensões estipuladas pela norma ASTM D695. Todos os ensaios foram realizados a temperatura de 23°C, utilizando uma célula de carga de 30kN. As condições de deformação e taxa de deformação variaram de acordo com os métodos utilizados na obtenção dos parâmetros viscoelásticos e elastoplásticos e estão descritas nos itens 3.3.1 e 3.3.2.

#### 3.3.1. Obtenção dos Parâmetros Viscoelásticos

Existem diferentes formas de se representar matematicamente o comportamento viscoelástico de um material. No programa Abaqus, esse comportamento é expresso no domínio do tempo por meio de séries de Prony (equação 10). O número de termos da série de Prony não deve exceder o número de décadas logarítmicas geradas experimentalmente. Esse número é definido como [14]:

$$\log_{10}(t_{max}/t_{min}) \quad (48)$$

onde  $t_{max}$  e  $t_{min}$  são os tempos máximo e mínimo dos dados experimentais, respectivamente.

Como o ensaio foi realizado em 1 hora, foram utilizados três termos para definir o material utilizado neste trabalho. Considerou-se também que o material possui comportamento linear elástico isotrópico.

Para a caracterização do PVDF como material viscoelástico, foi determinada a equação do módulo de elasticidade, utilizando uma série de Prony determinada segundo a metodologia apresentada na seção 2.2.2 e os resultados experimentais anteriormente obtidos.

Para a obtenção dos parâmetros viscoelásticos do PVDF, foi realizado o ensaio de relaxação de tensão em compressão, onde os corpos de prova foram submetidos a uma deformação constante de 3% durante 1 hora. O carregamento até esta deformação aconteceu a uma taxa de deformação constante de 0,04 mm/mm/s. Essa deformação foi escolhida, pois se encontra antes do limite de escoamento do material e as curvas obtidas possuem uma menor dispersão se comparadas a deformações muito pequenas.

O software utilizado para a modelagem, Abaqus, possui como um de seus recursos a definição da viscoelasticidade no domínio do tempo através de séries de Prony. A série de Prony do PVDF foi obtida através do ajuste da curva gerada no ensaio de compressão, utilizando a metodologia proposta por Chen [6]. Para esse ajuste, foi considerada uma curva média dos corpos de prova e foram descartados seus 10 primeiros segundos.

### 3.3.2. Obtenção dos Parâmetros Elastoplásticos-Viscoelásticos

Para a simulação numérica do PVDF, considerando os efeitos da viscoplasticidade, foi utilizado o modelo *two-layer viscoplasticity* (TLV), cujos parâmetros elastoplástico-viscoelásticos são divididos em: viscoso, elástico e plástico. Foram realizados assim dois conjuntos de ensaios, sendo um para os parâmetros referentes ao comportamento viscoso e outro para os parâmetros referentes ao comportamento elástico e plástico.

Para a obtenção dos parâmetros elastoplásticos, foram realizados ensaios de relaxação de tensão durante 3h, com deformações iniciais de 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13%, 15% e 19% e velocidade de carregamento até esta deformação de  $4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ . A tensão total, medida assim que a deformação do ensaio é alcançada, é considerada composta por uma parcela viscoelástica e uma parcela elastoplástica. Considera-se que a tensão do material que foi recuperada corresponde à parcela viscoelástica,  $\sigma_v$ , e a tensão medida após a relaxação corresponde à parcela elastoplástica,  $\sigma_p$  (Figura 15). Para garantir que houvesse a relaxação completa das tensões viscoelásticas, ajustou-se cada curva de relaxação obtida a uma série de Prony com três termos. Para a tensão elastoplástica foram então usados os valores encontrados para a equação de tensão obtida neste ajuste, quando  $t \rightarrow \infty$ .

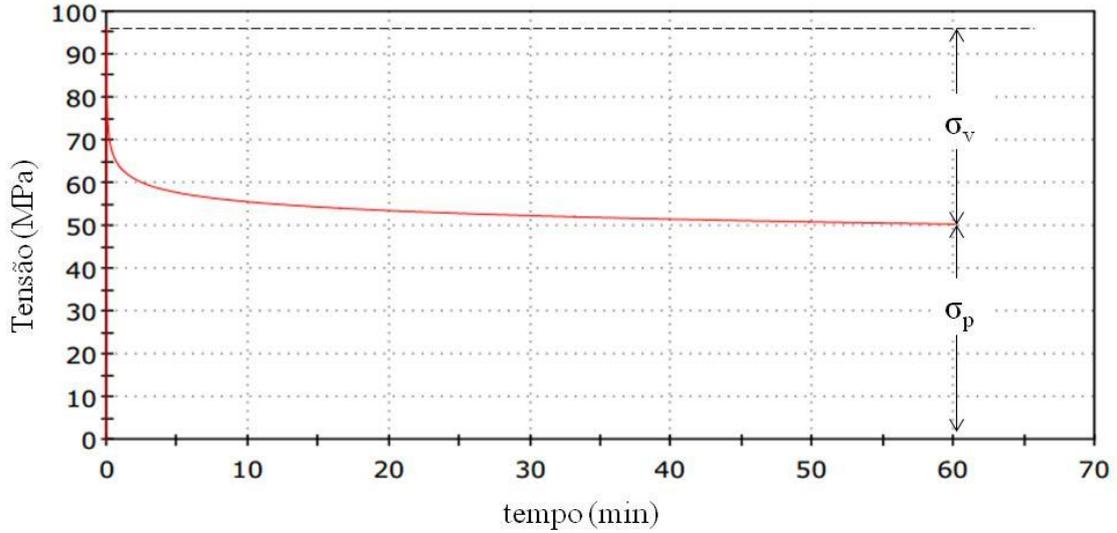


Figura 15. Parcelas viscosa e elástica da curva de relaxação de tensão em compressão.

Os pontos experimentais obtidos para as tensões elastoplásticas em cada deformação inicial foram ajustados à equação de Tvergaard (Equação 49) para a obtenção da curva elastoplástica teórica. A partir desta curva, calculou-se a tensão de escoamento,  $\sigma_y$ , e o módulo plástico,  $K_p$ , do material (Figura 12, página 20).

$$\sigma_p = \sigma_0 \left( \frac{n\varepsilon}{\varepsilon_0} + 1 - m \right)^{\frac{1}{m}}, \quad \sigma \geq \sigma_0 \quad (49)$$

onde  $\sigma_0$  e  $\varepsilon_0$  são a tensão e deformação de proporcionalidade.

Para a obtenção dos parâmetros viscosos, foram realizados ensaios de compressão a quatro taxas de deformação constantes diferentes:  $4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ , até uma deformação de 50%. Destas curvas, foi subtraída a parcela da tensão correspondente à tensão elastoplástica, que corresponde à curva elastoplástica teórica obtida anteriormente, resultando em uma curva de tensão viscosa para cada taxa.

Para a obtenção dos parâmetros de Norton-Hoff (Equação 27) os dados de tensão viscosa em função do tempo e da taxa foram passados para a escala logarítmica para facilitação dos cálculos. A equação de Norton-Hoff foi reescrita na forma logarítmica (equação 50), permitindo o ajuste simples dos dados a uma superfície plana e a obtenção dos parâmetros  $A$ ,  $m$  e  $n$  da equação.

$$\log \sigma_v = \frac{1}{n} \log \dot{\varepsilon} - \frac{1}{n} \log A - \frac{m}{n} \log t \quad (50)$$

A equação 50 representa a superfície ajustada, onde a constante relacionada à variável  $\log \dot{\epsilon}$  corresponde a  $1/n$ , a constante relacionada à variável  $\log t$  corresponde a  $-m/n$  e a constante que intercepta o eixo  $\log \sigma_v$  corresponde a:  $-(1/n) \log A$ .

Da região elástica da curva de tensão-deformação obtida para a maior taxa de carregamento ( $4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ) foi retirado o módulo instantâneo,  $(K_p + K_v)$ . Com o módulo instantâneo e o módulo plástico,  $K_p$ , foi calculado o módulo viscoso e a partir deste, o parâmetro  $f$  (Equação 25).

### 3.4. Simulação Numérica

Foi desenvolvido um modelo numérico objetivando simular computacionalmente o comportamento do PVDF durante o ensaio de microindentação instrumentada. Esta análise foi feita por meio do método dos elementos finitos, com a utilização do software comercial Abaqus Standard 6.11. Em um primeiro momento, as propriedades do material foram prescritas de maneira viscoelástica, através do uso de séries de Prony. Devido à identificação da necessidade de se considerar também a resposta plástica do material durante o ensaio, seus parâmetros elastoplástico-viscoelásticos foram estabelecidos posteriormente e utilizados no modelo *two-layer viscoplasticity*. Os dois modelos estão presentes no software, o que torna sua implementação fácil e prática, sem a necessidade de criação de subrotinas.

Os resultados extraídos durante a simulação foram: a força de reação na base do corpo de prova e o deslocamento do indentador esférico ao longo do tempo.

#### Geometria e Malha

O corpo de prova foi modelado como uma placa circular de 0,2mm de raio e 0,2mm de altura (Figura 16), de geometria axissimétrica com elementos quadriláteros (no Abaqus, CAX4). O indentador foi representado por um semicírculo de raio 0,05mm, utilizando um corpo axissimétrico analítico rígido.

O modelo axissimétrico foi adotado para a simplificação do modelo, considerando a existência de simetria no eixo. Essa simplificação torna a análise mais rápida, diminuindo o tempo dispensado para realizar a simulação.

Na região logo abaixo do indentador, com 0,05mm de raio e 0,05mm de profundidade, utilizou-se uma maior densidade de elementos. Essa malha mais fina foi empregada

devido ao grande gradiente de tensões esperado no local. A partir daí, até as extremidades opostas do corpo de prova, a malha vai se tornando progressivamente mais grosseira (Figura 17). Esse refinamento gradual é importante para evitar que ocorram distorções na malha.

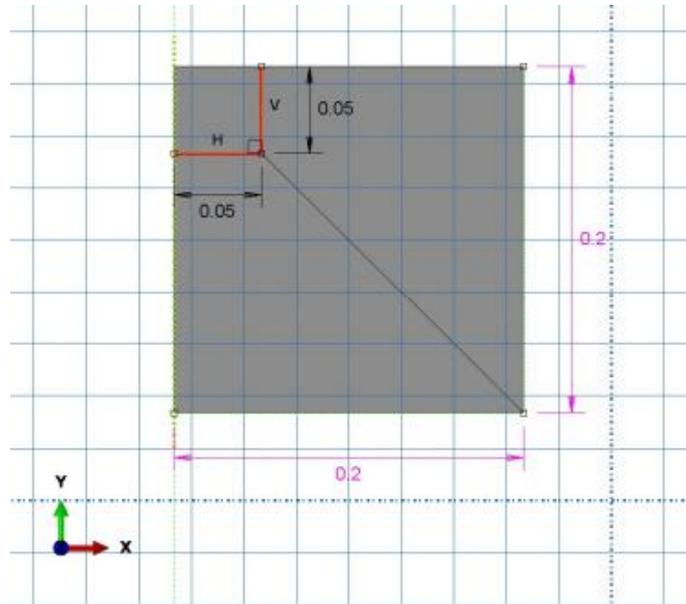


Figura 16. Geometria e dimensões da amostra em milímetros.

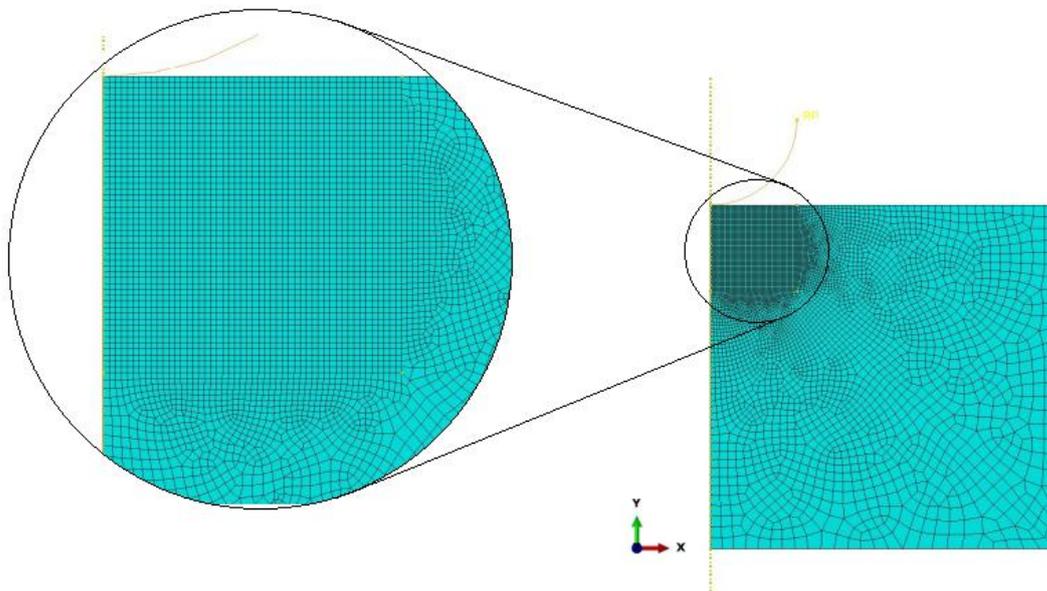


Figura 17. Malha utilizada, com destaque para o refinamento na região de interesse.

### Condições de Contorno e Carregamentos

Para garantir que não houvesse movimento do corpo de prova durante a indentação, o deslocamento e, conseqüentemente, a rotação de sua base foram restringidos nas duas

direções (x e y), o que corresponde à região do corpo de prova que é fixada no equipamento durante o ensaio (Figura 18). A indentação ocorre em três etapas: carregamento, tempo de espera e descarregamento. No carregamento, uma força é aplicada de forma crescente e linear, a partir do zero até chegar a 200mN (força máxima especificada no ensaio), em 25s, o que corresponde a taxa de carregamento utilizada no ensaio experimental de 500mN/min. Para as taxas de carregamento de 500mN/min, 600mN/min, 700mN/min e 800mN/min e força máxima de 400mN, a etapa é realizada em 48s, 41s, 35s e 30s, respectivamente. Com a aplicação da carga, o indentador se desloca verticalmente para baixo, penetrando no corpo de prova. No tempo de espera, a força máxima atingida é mantida durante 30s. No descarregamento, a força aplicada retorna à zero, de forma decrescente e linear, com o mesmo tempo utilizado para o carregamento.

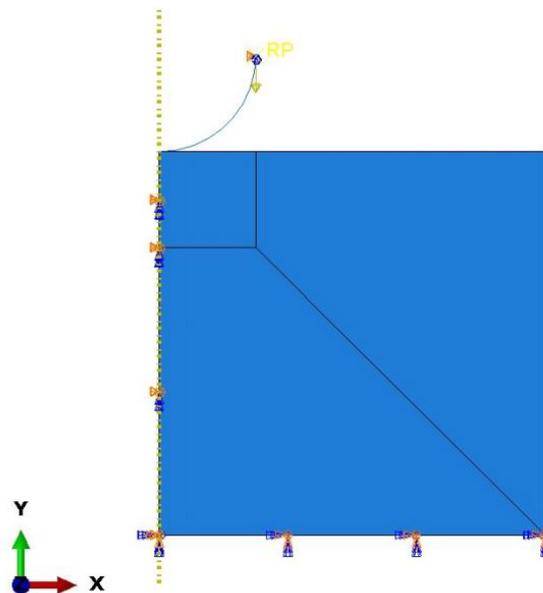


Figura 18. Condições de contorno e carregamento aplicado.

É válido ressaltar que, para que os incrementos do tempo sejam apropriados, eles devem ser pequenos em relação ao tempo de relaxação típico do material [14].

Devido à existência de grandes deformações no processo de indentação, foi incorporada ao modelo a não linearidade geométrica e plasticidade com encruamento isotrópico.

O deslocamento do indentador foi restringido na direção x, ou seja, ele é permitido apenas na direção vertical, perpendicular ao corpo de prova. Na Figura 18, estão ilustradas as condições de contorno estabelecidas e a carga aplicada.

## Interações e contato

O contato entre o indentador esférico e o corpo de prova isotrópico foi modelado. O coeficiente de fricção entre as superfícies do indentador e do corpo de prova que estão em contato foram consideradas nulas, uma vez que seu efeito é negligenciável durante a indentação [16]. O indentador foi assumido perfeitamente liso. O contato do tipo *master-slave* foi aplicado entre a superfície o indentador rígido e a superfície do corpo de prova.

## Propriedades do Material

As propriedades do material foram definidas segundo o modelo viscoelástico, definido pela série de Prony e segundo o modelo viscoplástico TLV. Os parâmetros que descrevem essas propriedades foram obtidos através de ensaios de compressão a deformação constante e a taxa de deformação constante, de acordo com a metodologia descrita nos itens 3.3.1 e 3.3.2.

A complexidade dos mecanismos de deformação do material polimérico e a grande quantidade de parâmetros utilizados para descrevê-lo nos regimes elástico, plástico e viscoso, torna a precisão na definição desses parâmetros extremamente importante.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As curvas obtidas nos ensaios de DSC estão expostas na Figura 19. As curvas de aquecimento apresentam um pico único de fusão com máximo em  $T_{f1}=172,2^{\circ}\text{C}$  para o primeiro aquecimento e  $T_{f2}=171,4^{\circ}\text{C}$  para o segundo aquecimento. A curva de resfriamento apresenta um pico de cristalização com mínimo em  $T_c=141,7^{\circ}\text{C}$ . A faixa de temperaturas analisada não permitiu a identificação da temperatura de transição vítrea do material.

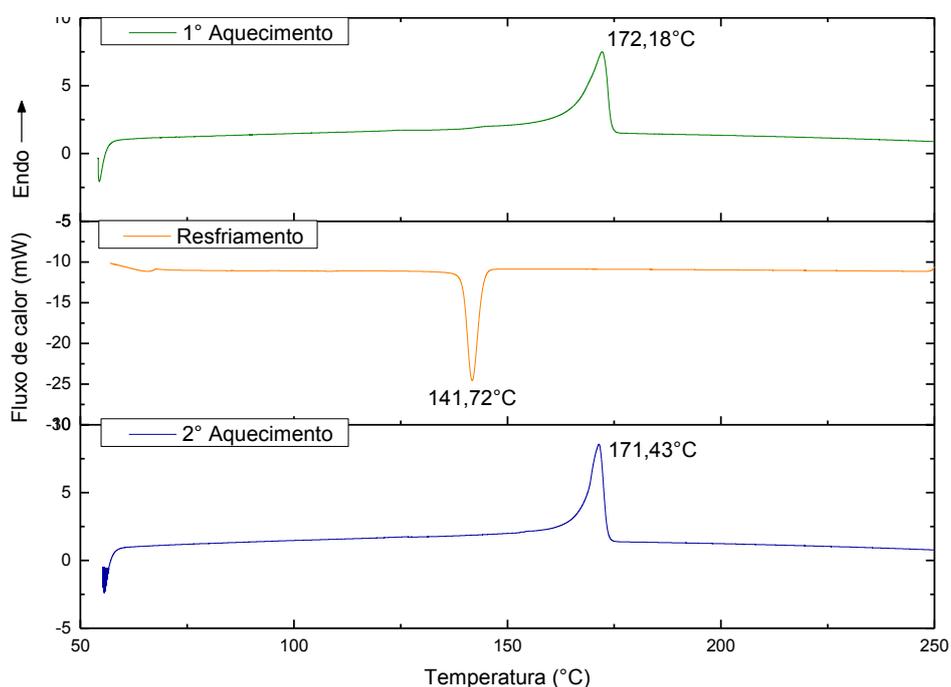


Figura 19. Curva obtida no ensaio de DSC para o corpo de prova recebido.

Os valores encontrados para as transições do PVDF (Tabela 4) estão de acordo com os valores encontrados na literatura para este material, bem como o grau de cristalinidade calculado, que normalmente se encontra em torno de 60% (item 2.1) [5].

Tabela 4. Propriedades extraídas das curvas de DSC

$T_{f1}$	$T_c$	$T_{f2}$	$\Delta H$	$\chi_c$
$172,2^{\circ}\text{C}$	$141,7^{\circ}\text{C}$	$171,4^{\circ}\text{C}$	$61,67\text{J/g}$	59%

### 4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 20 mostra o espectro obtido pelo FTIR realizado no PVDF recebido, com a identificação das bandas para os picos encontrados. Visando uma melhor visualização

da região de interesse, a região da curva acima de  $1600\text{cm}^{-1}$  foi cortada, uma vez que não apresentava picos significativos.

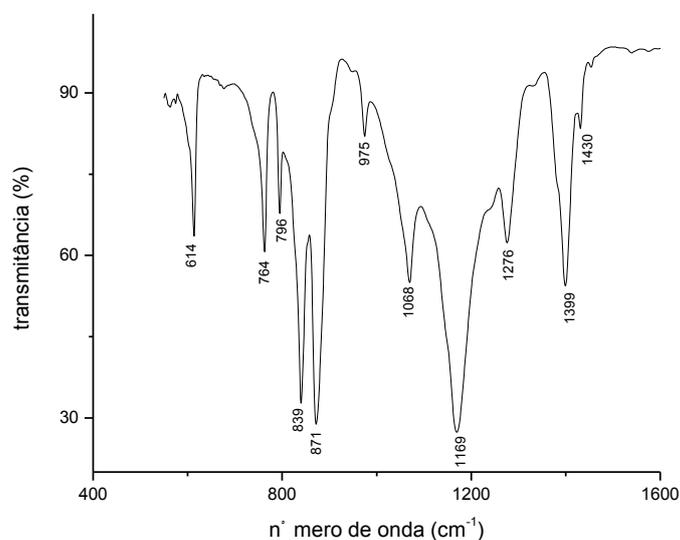


Figura 20. Espectro FTIR obtido para o PVDF recebido.

A tabela 5 apresenta o modo vibracional e números de onda para os grupos funcionais característicos deste PVDF que foram identificados no espectro do FTIR. É possível ver que existem bandas de absorção características tanto da fase  $\alpha$  quanto da fase  $\beta$ , indicando que existe mais de uma estrutura cristalina presente na composição do material.

Tabela 5. Número de onda e modos vibracionais encontrados pelo ensaio de FTIR [6,27].

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fase	Grupo	Modo Vibracional
614	$\alpha$	$\text{CF}_2$	Flexão
764	$\alpha$	$\text{CF}_2$	Flexão
796	$\alpha$	$\text{CH}_2$	Torção
839	$\beta$ ou $\gamma$	$\text{CH}_2$	Torção
871	$\alpha$	C-C	Estiramento simétrico
975	$\alpha$	CH	Deformação fora do plano
1068		C-C	Estiramento simétrico
1169		C-F	Estiramento
1276	$\beta$	CF	Deformação fora do plano
1399		$\text{CH}_2$	Deformação angular fora do plano
1430	$\beta$	$\text{CH}_2$	
2851		$\text{CH}_2$	Deformação simétrica
2920		$\text{CH}_2$	Deformação assimétrica
3018		$\text{CH}_2$	Estiramento assimétrico

A Figura 21 mostra os espectros característicos das fases do PVDF. A grande similaridade entre os espectros característicos das fases cristalinas  $\beta$  e  $\gamma$  muitas vezes não permite que seja feita a distinção entre as duas fases e a conclusão de qual delas

compõe o material. Os picos apresentados em  $1430\text{cm}^{-1}$  e  $1276\text{cm}^{-1}$ , entretanto, permitem que seja feita a identificação da fase  $\beta$  no material analisado. Pode-se afirmar assim, que o espectro obtido é uma sobreposição de picos característicos de duas fases cristalinas,  $\alpha$  e  $\beta$ .

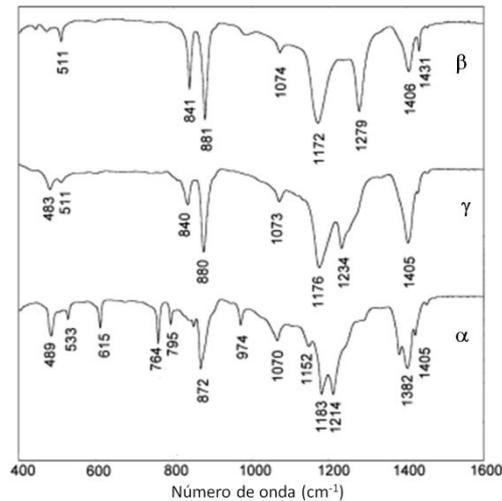


Figura 21. Espectro FTIR para as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF. [28]

### 4.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 22 apresenta os difratogramas obtidos no ensaio de difração de raios-X realizado nos corpos de prova submetidos ao ensaio de compressão a taxas de deformação constante de  $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (PVDF2) e  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (PVDF5) e do corpo de prova não ensaiado (PVDF1). É possível observar uma nítida mudança dos picos, principalmente em relação ao pico de difração em torno de  $2\theta = 20^\circ$  e um ligeiro deslocamento de seu ponto máximo para a direita, para os dois casos analisados. O aumento significativo deste pico no PVDF2 indica um aumento expressivo no grau de cristalinidade do corpo de prova ocasionado pela taxa elevada em que o ensaio foi realizado.

As áreas amorfa e cristalina das curvas foram calculadas usando o software Origin Pro 8.0. O grau de cristalinidade calculado para as três amostras, bem como a área cristalina e amorfa de cada curva estão dispostos na Tabela 6. Em ambos os casos houve aumento do grau de cristalinidade do PVDF após o ensaio de compressão. O aumento no grau de cristalinidade após o ensaio a  $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , entretanto, é quase três vezes maior que o aumento gerado com o ensaio realizado a  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , onde o material teve mais tempo para que a relaxação ocorresse à medida que a sollicitação era aplicada. Essa diferença

de cristalinidade para as diferentes taxas ocorre, pois quanto menor a taxa, maior o tempo que as moléculas têm para se reorganizarem. A elevada energia fornecida ao material pela compressão, somada ao pouco tempo de relaxação das macromoléculas, permite esse aumento da cristalinidade.

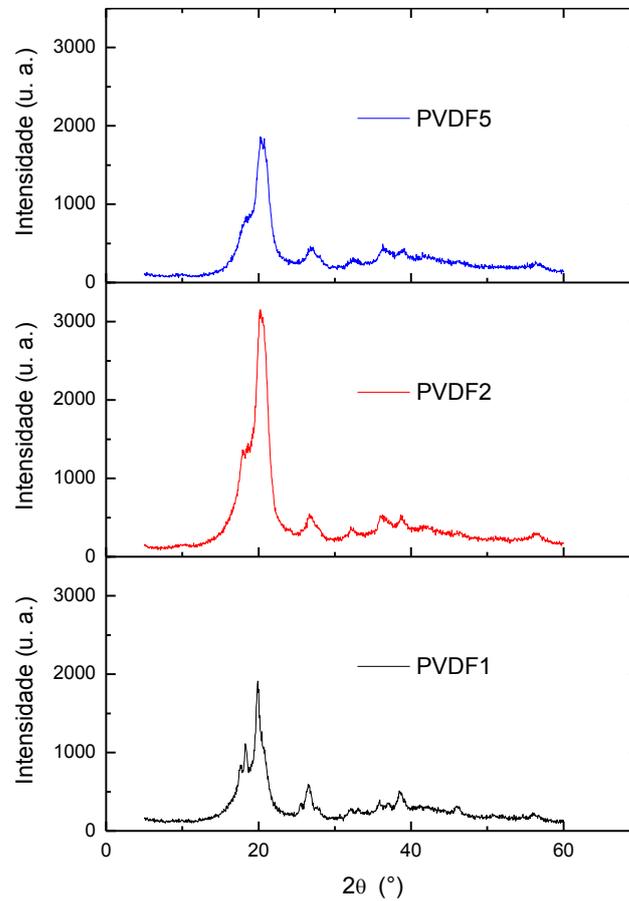


Figura 22. Difratogramas obtidos para as regiões centrais dos corpos de prova: não ensaiado (PVDF1) e após o ensaio de compressão até 50% de deformação a uma taxa de  $4 \times 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> (PVDF2) e  $5 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup> (PVDF5).

O grau de cristalinidade está de acordo com o encontrado, corroborando o resultado obtido pelo DSC, está de acordo com os valores encontrados na literatura para o PVDF [5].

Tabela 6. Áreas cristalinas e amorfas e graus de cristalinidade calculados a partir dos difratogramas para os corpos de prova: não ensaiado (PVDF1) e após o ensaio de compressão até 50% de deformação a uma taxa de  $4 \times 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> (PVDF2) e  $5 \times 10^{-5}$  s<sup>-1</sup> (PVDF5).

	$I_c$	$I_a$	$\chi_c$
PVDF 1	5141,38	3746,41	57,85%
PVDF 2	9560,98	4853,68	66,33%
PVDF 5	6472,48	4126,25	61,07%

Na Tabela 7, encontra-se a relação dos planos e fases correspondentes aos principais picos encontrados na análise de DRX para os três corpos de prova ensaiados. Para o

PVDF recebido, os picos principais encontrados correspondem à fase  $\alpha$ . Entretanto, após o ensaio de compressão, nota-se um ligeiro alargamento e deslocamento dos picos para graus mais próximos dos característicos da fase  $\gamma$ . Isso sugere uma mudança na estrutura cristalina da fase  $\alpha$  para a fase  $\gamma$  ocasionada pelo ensaio de compressão, independente da taxa aplicada [8].

Tabela 7. Planos cristalográficos e respectivas fases referentes aos principais picos encontrados nos difratogramas.

PVDF 1			PVDF 2			PVDF 5		
Plano	Fase	Ângulo	Plano	Fase	Ângulo	Plano	Fase	Ângulo
(100)	$\alpha$	17,65°	(100)	$\alpha$	17,9°	(020)	$\alpha$	18,4°
(020)	$\alpha$	18,25°	(020)	$\gamma$	18,6°	(101)	$\gamma$	20,25°
(021)	$\alpha$	19,9°	(101)	$\gamma$	20,25°	(022)	$\gamma$	26,8°
(022)	$\gamma$	26,5°	(022)	$\gamma$	26,7°	(200)	$\gamma$	36,3°
(200)	$\alpha$	35,9°	(200)	$\gamma$	36,25°	(022)	$\alpha$	39,1°
(211)	$\gamma$	38,45°	(211)	$\gamma$	38,65°			

A Tabela 8 apresenta os planos cristalográficos com maior contribuição para os padrões de DRX das fases cristalinas do PVDF [8]. É possível ver na Figura 4 (página 7) que a transformação da fase  $\alpha$  para a fase  $\gamma$  é muito mais difícil e envolve o *poling* ou então a exposição a algumas substâncias químicas [5], enquanto umas das formas de transformação da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  é uma sollicitação mecânica abaixo de 80°C. A fase  $\beta$  encontrada por meio do ensaio de FTIR não pôde ser observada para o mesmo material nos difratogramas obtidos através do ensaio de DRX.

Tabela 8. Planos cristalográficos das fases cristalinas do PVDF e seus picos correspondentes.

$\alpha$		$\beta$		$\gamma$	
Plano	Ângulo	Plano	Ângulo	Plano	Ângulo
(100)	17,7°	(110)	20,8°	(020)	18,5°
(020)	18,4°	(200)	20,7°	(002)	19,2°
(021)	19,9°	(020)	36,6°	(110)	20,1°
(111)	27,8°	(101)	36,6°	(101)	20,3°
(200)	35,7°	(221)	56,1°	(022)	26,8°
(002)	39°			(200)	36,2°
(022)	57,4°			(211)	38,7°

#### 4.4. ENSAIO DE MICROINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

A Figura 23 mostra as curvas representativas obtidas no ensaio de indentação instrumentada para quatro taxas de carregamento diferentes até uma força máxima de 400mN. As curvas para as três maiores taxas de carregamento são quase coincidentes, não havendo diferença na parte de carregamento. Durante o tempo de espera, ocorre um maior efeito de fluência para maiores taxas de carregamento, o que leva o

descarregamento a começar em profundidades de indentação maiores. As durezas e módulos de elasticidade calculados também foram os mesmos nesses três casos. Esse resultado está de acordo com a conclusão de Cheng & Cheng [1] de que a curva de descarregamento tende a um mesmo valor de inclinação à medida que se aumenta a taxa de descarregamento, o que torna o descarregamento rápido essencial para a determinação do módulo instantâneo. A curva obtida a uma taxa de carregamento de 500mN/min, está um pouco deslocada para a esquerda em relação às demais e apresenta valores maiores calculados para o módulo de elasticidade.

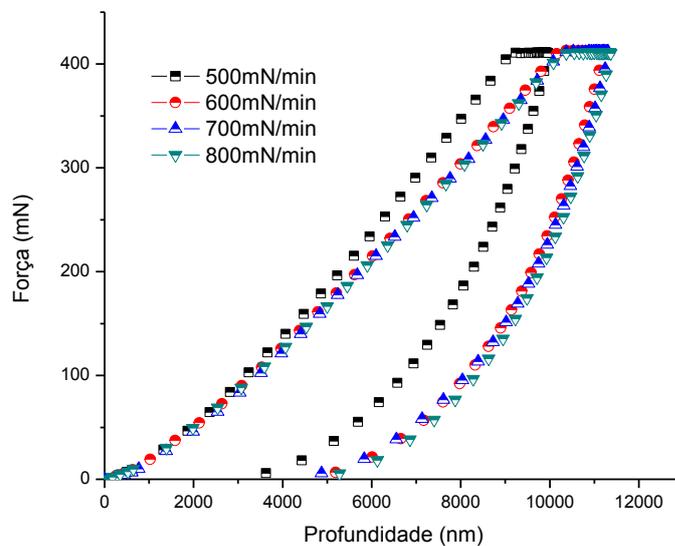


Figura 23. Curvas do ensaio IIT para 500, 600, 700 e 800mN/min e carga máxima de 400mN.

Na Tabela 9 encontra-se a dureza, o módulo calculado pelo método de Oliver & Pharr [21], e segundo Cheng & Cheng [1] e a diferença percentual encontrada para o cálculo do módulo segundo os dois métodos. O módulo calculado pelo método de Cheng & Cheng, que corrige os efeitos viscoelásticos, mostra uma diferença muito pequena para a faixa de força máxima e taxas de carregamento empregadas, chegando a uma diferença máxima no valor calculado de 5%. É possível perceber uma diminuição dessa diferença com o aumento da taxa de carregamento e da força máxima. Essa diferença pequena entre os resultados obtidos para o cálculo do módulo pelos dois modelos está relacionada, também, à diminuição dos efeitos viscoelásticos pela utilização de um tempo de espera adequado [6].

Tabela 9. Dureza, módulo de elasticidade calculado por Oliver & Pharr e por Cheng & Cheng (item 2.4.1) e diferença percentual entre os dois módulos para diferentes cargas taxas de carregamento e carga máximas.

Taxa - $F_{\max}$ (mN/min) -(mN)	Dureza (MPa)	Módulo por Oliver & Pharr (GPa)	Módulo por Cheng & Cheng (GPa)	Diferença entre os valores de módulo
500-200	168,95 ± 13,04	2,34 ± 0,23	2,22 ± 0,27	5,0%
500-400	158,81 ± 20,97	2,40 ± 0,22	2,31 ± 0,20	3,5%
600-400	152,76 ± 29,20	2,03 ± 0,19	2,01 ± 0,22	1,1%
700-400	150,314 ± 21,45	2,12 ± 0,15	2,11 ± 0,12	0,6%
800-400	148,75 ± 17,03	2,10 ± 0,16	2,09 ± 0,15	0,5%

#### 4.5. MODELO VISCOELÁSTICO

##### 4.5.1. Obtenção dos Parâmetros

Para descrever o comportamento viscoelástico do material, sua curva média tensão em função do tempo (Figura 24) para um ensaio de relaxação em compressão a 3% de deformação foi ajustada à equação 51, obtida pela combinação das equações 10 e 11 (item 2.2.2) [13]. Antes da realização do ajuste, a parte da curva que corresponde ao carregamento até a deformação máxima onde a relaxação é realizada foi descartada. Apesar desta parte da curva não ter sido usada no ajuste, o efeito da taxa de carregamento utilizada é considerado na equação 51, que inclui a história de deformação do material. Da equação ajustada, foram extraídos os termos da série de Prony,  $g_i$ ,  $k_i$  e  $\tau_i$ , e o módulo instantâneo,  $E_0$ , que caracterizam o comportamento viscoelástico deste material.

$$\sigma(t) = 0,04E_0 \left( 0,75 - \sum_{i=1}^3 0,75p_i + \sum_{i=1}^3 p_i \tau_i \cdot e^{-\frac{t-0,75}{\tau_i}} - \sum_{i=1}^3 p_i \tau_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \quad (51)$$

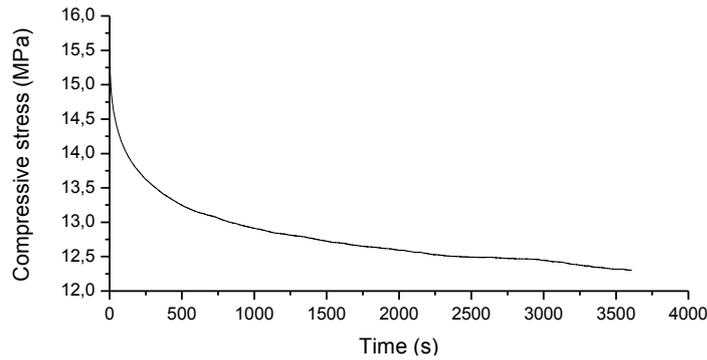


Figura 24. Curva obtida no ensaio de compressão em relaxação de tensão a uma deformação de 0,03.

Nas Tabelas 10 e 11 encontram-se os valores obtidos para esses parâmetros, que foram inseridos na parte elástica e viscoelástica de propriedades do material do Abaqus. Como o material é considerado isotrópico e com razão de Poisson constante, foram utilizados os mesmos valores de  $g_i$  e  $k_i$ . A razão de Poisson,  $\nu_0$ , foi considerada 0,41 [9].

Tabela 10. Parâmetros viscoelásticos.

$i$	$g_i$	$k_i$	$\tau_i$
1	0,17782	0,17782	3,11568
2	0,089287	0,089287	116,0745
3	0,098971	0,098971	1552,427

Tabela 11. Parâmetros elásticos.

$E_0$	$\nu_0$
1693,758	0,41

#### 4.5.2. Modelagem Computacional

A Figura 25 mostra as curvas médias experimentais obtidas para as taxas de carregamento de 500mN/min, 600mN/min, 700mN/min e 800mN/min e as curvas correspondentes obtidas no Abaqus com a utilização dos parâmetros das tabelas 10 e 11. Não houve mudanças significativas nas curvas obtidas através da simulação numérica com a variação da taxa de carregamento, assim como ocorreu experimentalmente para as três maiores taxas de carregamento.

A Figura 26 mostra a curva média experimental e a obtida pela simulação para a taxa de 500mN/min e carga máxima de 200mN. Nesse caso, o carregamento apesar de não ser tão coincidente na parte inicial, apresenta uma melhor correlação entre as curvas de carregamento numérica e experimental do que nos casos anteriores.

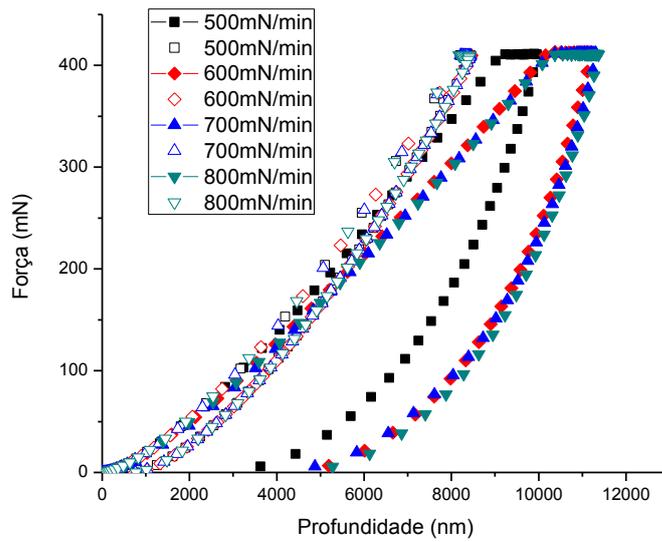


Figura 25. Curvas de indentação experimentais (símbolo sólido) e obtidas pela simulação (símbolo vazado), para as taxas de 500mN/min, 600mN/min, 700mN/min e 800mN/min.

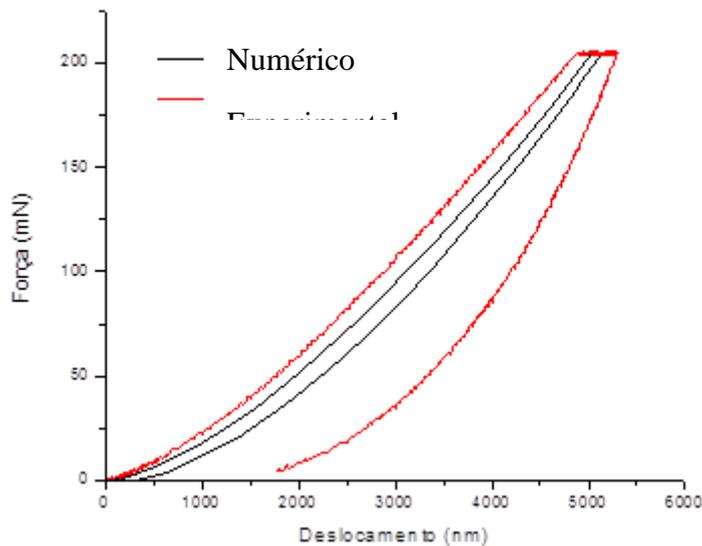


Figura 26. Curvas de indentação experimentais e obtidas numericamente, para as taxas de 500mN/min e carga máxima de 200mN.

Em todos os casos analisados, o material apresenta experimentalmente um efeito de fluência no tempo de espera muito maior do que o encontrado pela simulação numérica utilizando esse modelo. Isso é verificado através do aumento da profundidade enquanto o corpo de prova permanece sujeito à força máxima, que no caso experimental é consideravelmente maior.

Na Figura 27 e 28a vemos a tensão de von Mises durante o ensaio quando o material atinge as cargas máximas de 200mN e 400mN. O valor máximo de tensão encontrado nos dois casos (206MPa e 265 MPa, respectivamente) são muito superiores à tensão limite de escoamento do PVDF, que segundo HUMPHREY E AMIN-SANAYEI [5] se encontra entre 38 e 52MPa a 25°C. Isso significa que parte do corpo de prova que está sendo ensaiado começa a se comportar também dentro do regime plástico, ou seja, o comportamento do material já não se encontra no regime puramente viscoelástico e a inserção de outros parâmetros que permitam também a descrição da plasticidade se torna necessária.

Esse resultado explica a grande diferença no comportamento das curvas experimentais e obtidas numericamente, principalmente durante o tempo de espera e o descarregamento. Após o descarregamento (Figura 28b) a tensão residual obtida é muito pequena e a marca de indentação quase imperceptível.

Analisando-se novamente as curvas obtidas para a simulação do ensaio de indentação com taxa de carregamento de 500mN/min, para as duas cargas máximas (Figura 25 e 26), vemos que ambas possuem uma boa correspondência com a parte de carregamento da curva experimental até aproximadamente 200mN. Provavelmente, para as tensões e deformações encontradas nessa região, há o predomínio do comportamento viscoelástico sobre o plástico.

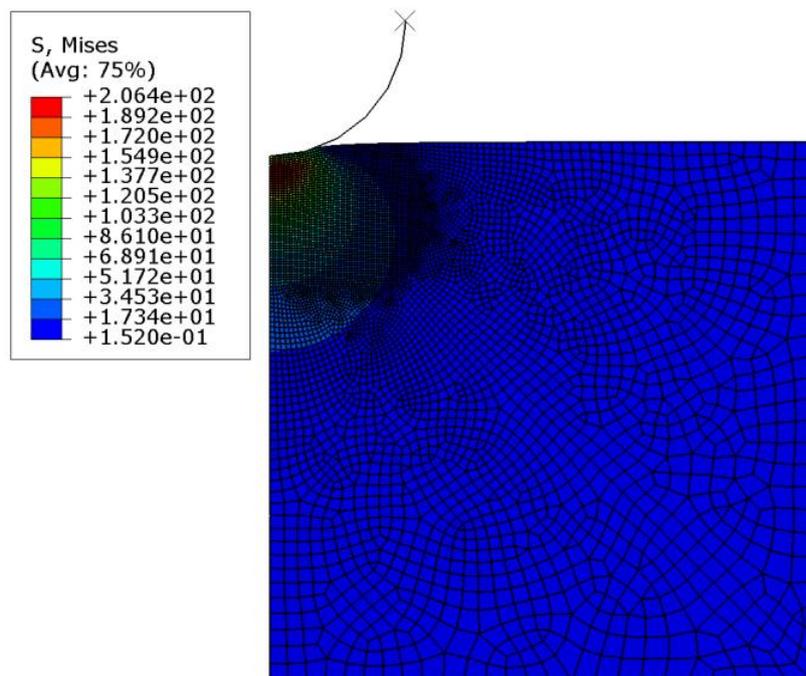


Figura 27. Tensão de von Mises (MPa) durante a aplicação de uma carga máxima de 400mN

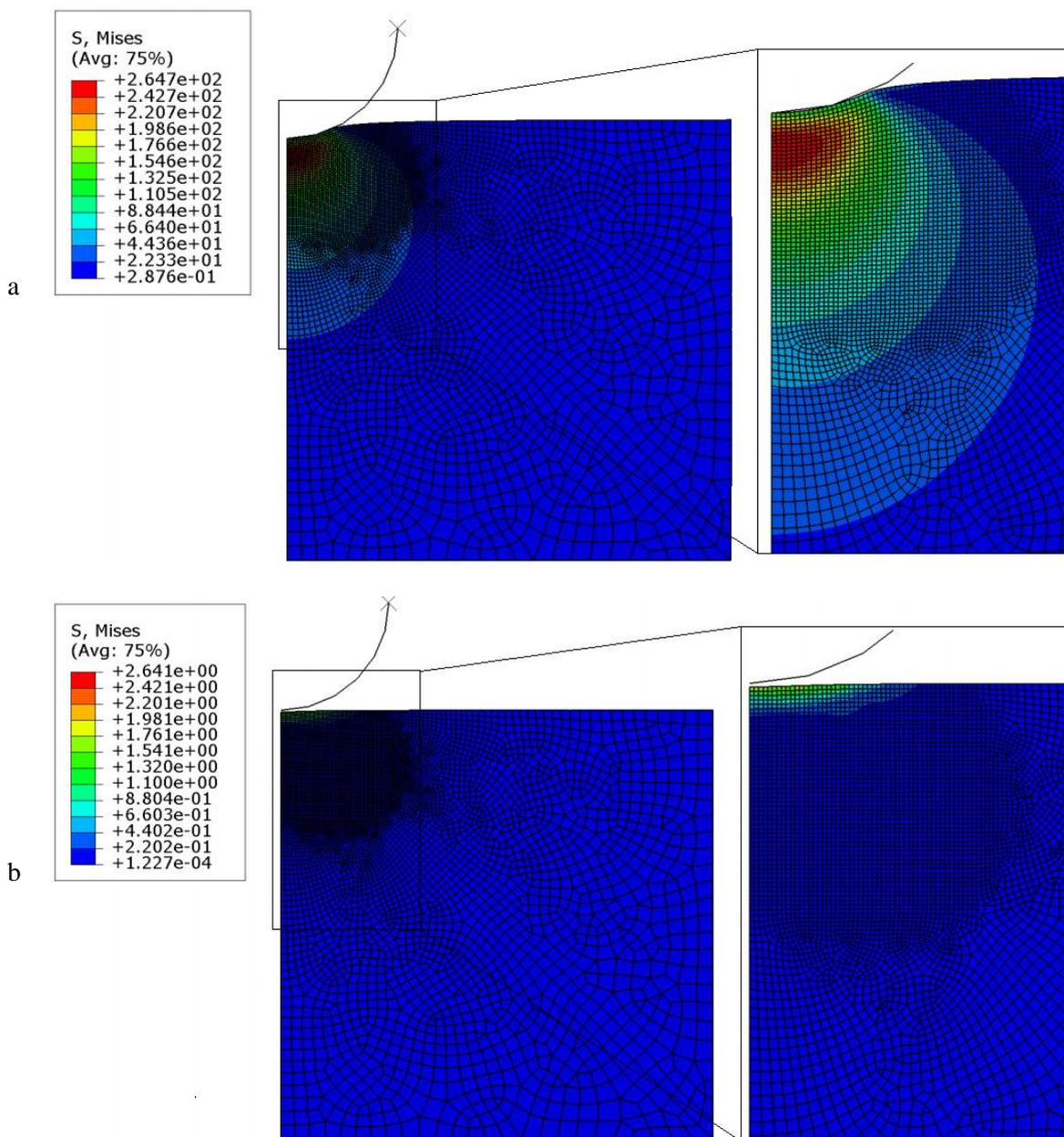


Figura 28. Tensão de von Mises (MPa) durante a aplicação de uma carga máxima de 400mN (a) e após o seu descarregamento (b).

#### 4.6. MODELO ELASTOPLÁSTICO-VISCOELÁSTICO

Os resultados obtidos para a simulação numérica com a utilização de um modelo viscoelástico acusaram a necessidade de se considerar também os efeitos da plasticidade durante a simulação do ensaio de indentação instrumentada. Para isso, utilizou-se o modelo *two-layer viscoplasticity*, cujos resultados estão descritos a seguir.

#### 4.6.1. Obtenção dos Parâmetros

##### Parâmetros Elastoplásticos

Para a obtenção dos parâmetros elástoplásticos, foram realizados ensaios de compressão em relaxação de tensão por 3 horas, com diferentes deformações constantes de 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 11%, 13%, 15% e 19%. A Figura 29 mostra as curvas obtidas para os ensaios realizados à taxa de deformação de  $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

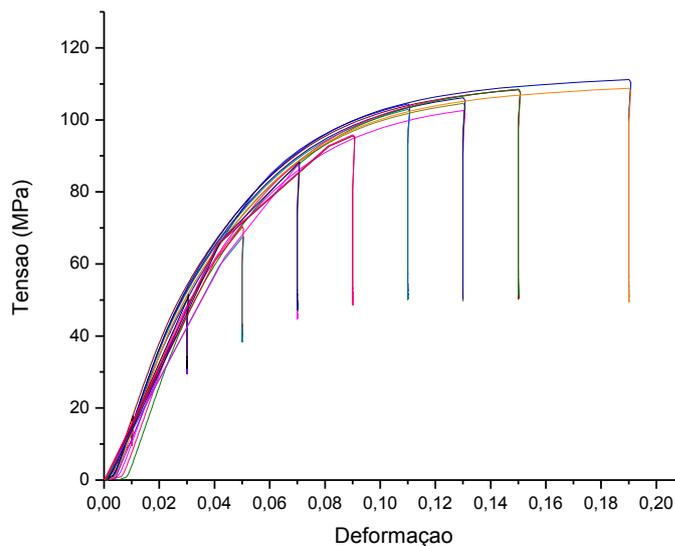


Figura 29. Curvas tensão-deformação obtidas no ensaio de compressão em relaxação de tensão por três horas, com taxa de carregamento até a deformação de  $0,04 \text{ s}^{-1}$ .

No final de cada curva, vê-se o decaimento da tensão para a deformação em que o ensaio foi realizado. Considera-se que a tensão que foi recuperada corresponde à parcela viscoelástica da tensão total medida quando o material chega à deformação desejada e a tensão final alcançada corresponde a sua parcela elástoplástica.

Os pontos para as tensões elástoplásticas obtidas para cada deformação foram ajustados à equação de Tvergaard (equação 49) para a obtenção da curva elástoplástica teórica. A Figura 30 apresenta as curvas elástoplásticas teóricas obtidas para os ensaios de relaxação realizados com taxas de deformação constante de  $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  até a deformação de realização do ensaio.

A mesma curva foi obtida, tanto para a taxa de carregamento alta, quanto para a taxa de carregamento baixa. GONÇALEZ [9] também encontrou a curvas elástoplásticas similares para ensaios de relaxação em tração de PVDF a diferentes taxas de

deformação. A partir da inclinação da parte linear inicial desta curva, foram calculados o módulo plástico,  $K_p$ , e o limite de escoamento,  $\sigma_y$ , deste PVDF, cujos valores são 948,50MPa e 31,15MPa, respectivamente. O limite de escoamento foi obtido traçando-se uma reta paralela à reta inicial da curva, passando pela deformação de 0,5%.

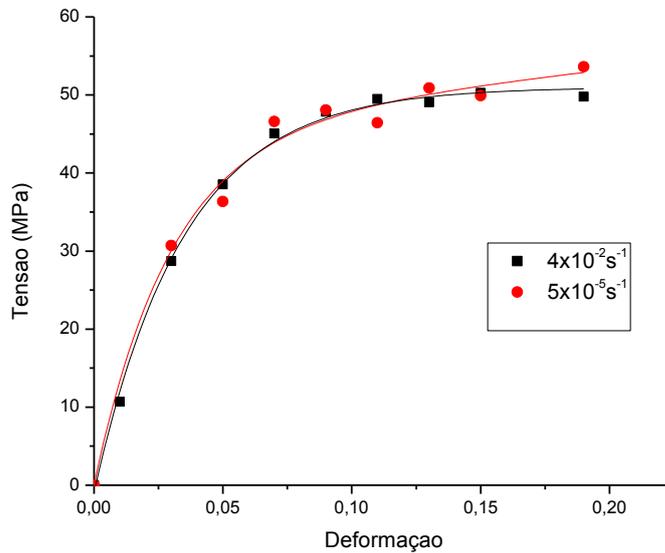


Figura 30. Curvas elastoplásticas teóricas obtidas para diferentes taxas de deformação.

Para descrever as propriedades plásticas do material, foram inseridos diretamente os dados de tensão da curva elastoplástica teórica (Figura 30) a partir do limite de escoamento,  $\sigma_y$ , e as deformações plásticas correspondentes, obtidas com a subtração da deformação elástica (equivalente à deformação na tensão limite escoamento).

O módulo instantâneo ( $K_p + K_v$ ), utilizado corresponde ao módulo de elasticidade obtido na curva de tensão-deformação de maior taxa de deformação constante aplicada,  $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , cujo valor é  $2171,21 \pm 47,20 \text{ MPa}$ . A Tabela 12 mostra os parâmetros elastoplásticos inseridos no modelo.

Tabela 12. Parâmetros elastoplásticos inseridos no modelo.

$K_p$	$\sigma_y$
948,50MPa	31,15MPa

### Parâmetros Viscoelásticos

Pela diferença entre o módulo instantâneo,  $(K_p + K_v)$ , e o módulo plástico ( $K_p$ ), obteve-se o módulo viscoso,  $K_v$ , equivalente a 1222,71 MPa e uma razão  $f$  igual a 0,5631 (Equação 24).

Para a obtenção dos parâmetros relacionados ao comportamento viscoso, realizou-se o ensaio de compressão a taxa de deformação constante, para quatro taxas de deformação diferentes, variando entre uma taxa rápida,  $4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ , e uma taxa lenta,  $5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ . As curvas obtidas estão representadas na Figura 31 com suas respectivas correções para curva de tensão verdadeira.

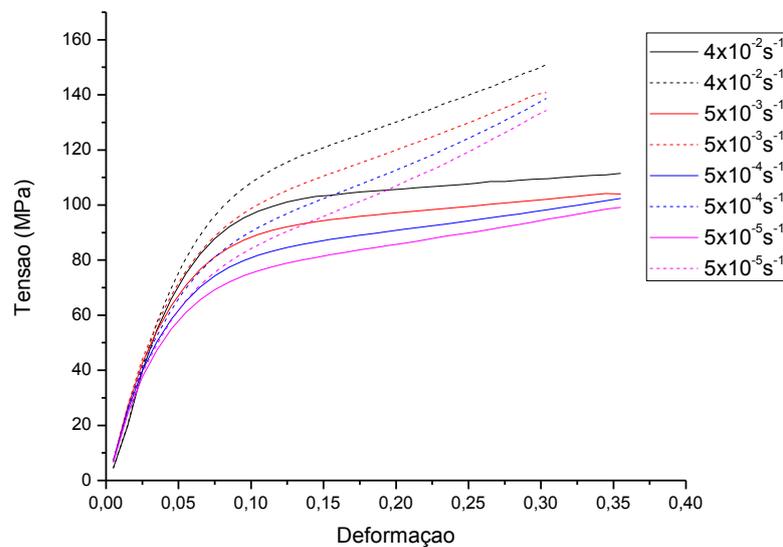


Figura 31. Curvas de tensão de engenharia (linha sólida) e verdadeiras (linha tracejada) para quatro diferentes taxas de deformação.

Das curvas de tensão obtidas, foi subtraída a curva elastoplástica teórica para a obtenção das curvas de tensão viscosa (Figura 32). Observa-se nestas curvas um aumento da inclinação da parte final com a diminuição da taxa de deformação. Isso mostra que quanto menor a taxa, maior a dependência do comportamento em relação ao tempo, já que o comportamento desta curva é descrito pela equação de Norton-Hoff (Equação 27), onde para uma taxa constante, a tensão viscosa é proporcional ao tempo elevado a uma potência.

Para simplificar o ajuste, os dados de tensão viscosa, tempo e taxa de deformação para as quatro curvas verdadeiras obtidas foram transformadas para a escala logarítmica e ajustados à Equação 49. A Figura 33 mostra os pontos experimentais obtidos e a

superfície ajustada a eles. Na tabela 13 encontram-se listados os parâmetros calculados para a equação de Norton-Hoff.

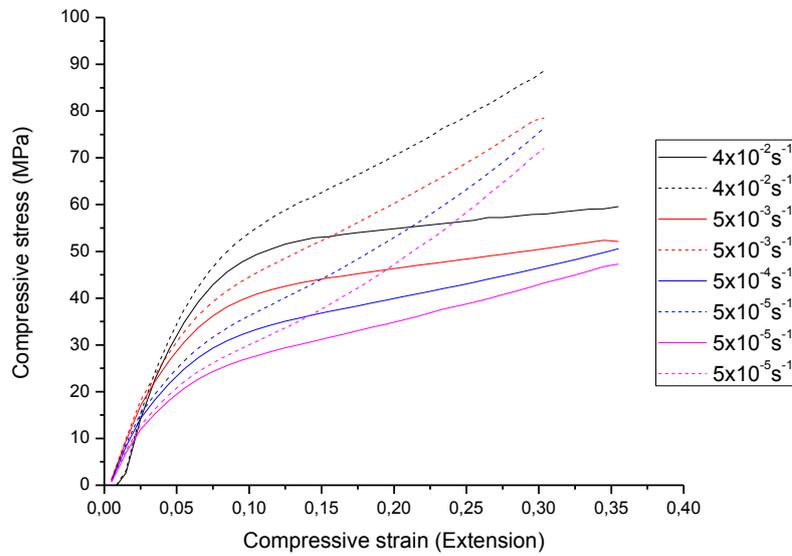


Figura 32. Curvas de tensão total de engenharia (linha sólida) e verdadeiras (linha tracejada) para quatro diferentes taxas de carregamento.

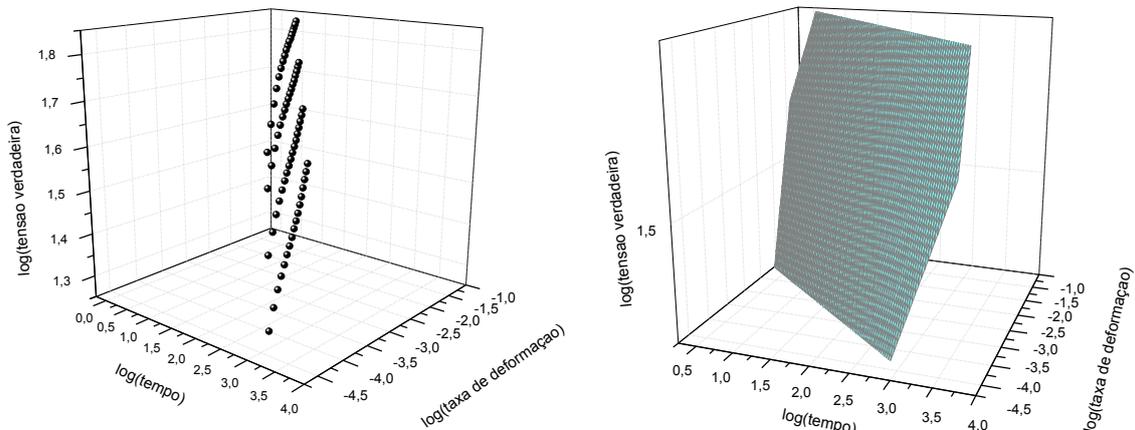


Figura 33. Pontos experimentais da curva de tensão viscosa e superfície ajustada aos pontos.

Tabela 13. Constantes da equação de Norton-Hoff, A, m e n, e módulo instantâneo, (Kp+Kv), módulo viscoso, Kv e parâmetro f utilizados na definição das propriedades do PVDF na simulação.

A	m	n	Kp + Kv	Kv	f
$8,27 \times 10^{-5}$	-0,86	1,78	2171,21 MPa	1222,71 MPa	0,56

#### 4.6.2. Modelagem Computacional

A Figura 34 mostra as curvas médias experimentais e as curvas obtidas através da simulação numérica para as taxas de carregamento de 500mN/min, 600mN/min,

700mN/min e 800mN/min e até a carga máxima de 400mN. As curvas obtidas através deste modelo apresentaram um formato mais semelhante ao das curvas experimentais do que as curvas obtidas pelo modelo viscoelástico analisado anteriormente.

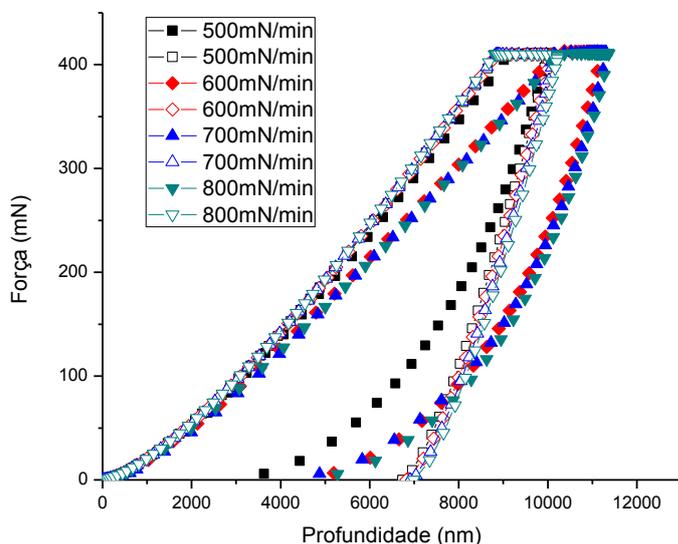


Figura 34. Curvas IIT experimentais (símbolo sólido) e obtidas numericamente (símbolo vazado) para as taxas de carregamento de 500mN/min, 600mN/min, 700mN/min e 800mN/min até uma força máxima de 400mN.

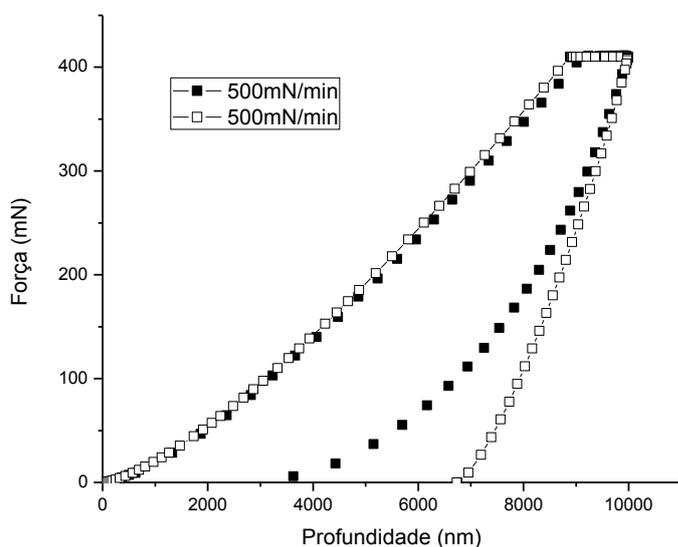


Figura 35. Curvas IIT experimentais (símbolo sólido) e obtidas numericamente (símbolo vazado) para taxa de carregamento de 500mN/min.

O modelo descreveu bem o efeito de fluência no tempo de espera do ensaio, apresentando um aumento da profundidade durante a aplicação da carga máxima

próximo ao obtido experimentalmente, e também apresentou um aumento desse efeito com o aumento da taxa de carregamento. Verifica-se uma boa correlação entre os resultados numéricos e experimentais, principalmente para a curva obtida à taxa de 500mN/min, apresentada separadamente na Figura 35. Para esta taxa, a rigidez de contato, representada pela inclinação do início da curva de descarregamento, foi muito próxima para os resultados experimentais e numéricos, apesar de o restante da curva obtida pela simulação apresentar um formato um pouco mais linear que a curva experimental. Esse resultado é interessante, pois os parâmetros obtidos através do ensaio de IIT baseiam-se nas medidas da carga máxima,  $P_{max}$ , da rigidez,  $S$ , e da profundidade máxima,  $h_{máx}$ , (seção 2.4.2) parâmetros que foram corretamente obtidos para esta taxa. Entre esses parâmetros, o único que poderia ser afetado pelo efeito viscoelástico seria a rigidez, entretanto, como mostrado na seção 4.4, o efeito viscoelástico sobre esse parâmetro foi corrigido pelo uso de um tempo de espera adequado. Pode-se concluir a partir daí, que o modelo TLV descreveu bem os efeitos correspondentes ao comportamento elastoplástico do material e os efeitos relacionados à fluência, mas subestimou sua recuperação viscoelástica.

Essa diferença na curva de descarregamento experimental e por simulação ocorreu para todas as taxas utilizadas, fornecendo um  $h_f$  em torno de duas vezes o encontrado experimentalmente. O comportamento do material durante o descarregamento depende apenas da recuperação elástica e viscosa, o que confirma a conclusão anterior de que o modelo reológico utilizado não é adequada para descrever o comportamento viscoelástico do material, que apresenta um efeito viscoelástico muito maior que o previsto pela simulação.

Na Figura 36, vemos o gradiente de tensão de von Mises após o descarregamento e no momento de aplicação da carga máxima, respectivamente. O gradiente de tensões apresentado neste modelo é muito diferente do obtido para o modelo viscoelástico apresentado na seção 4.5, atingindo uma tensão máxima 50% menor. Nas duas situações, a tensão máxima está localizada na borda de indentação, região cuja geometria forma um concentrador de tensões. É possível ver na Figura 36 que as tensões residuais no eixo x a partir da borda da indentação se distribuem em uma área circular cujo diâmetro é equivalente a cinco vezes o diâmetro da indentação e que durante o ensaio, a região afetada no eixo y chegam a 15 vezes a profundidade de contato  $h_c$  na aplicação da carga máxima.

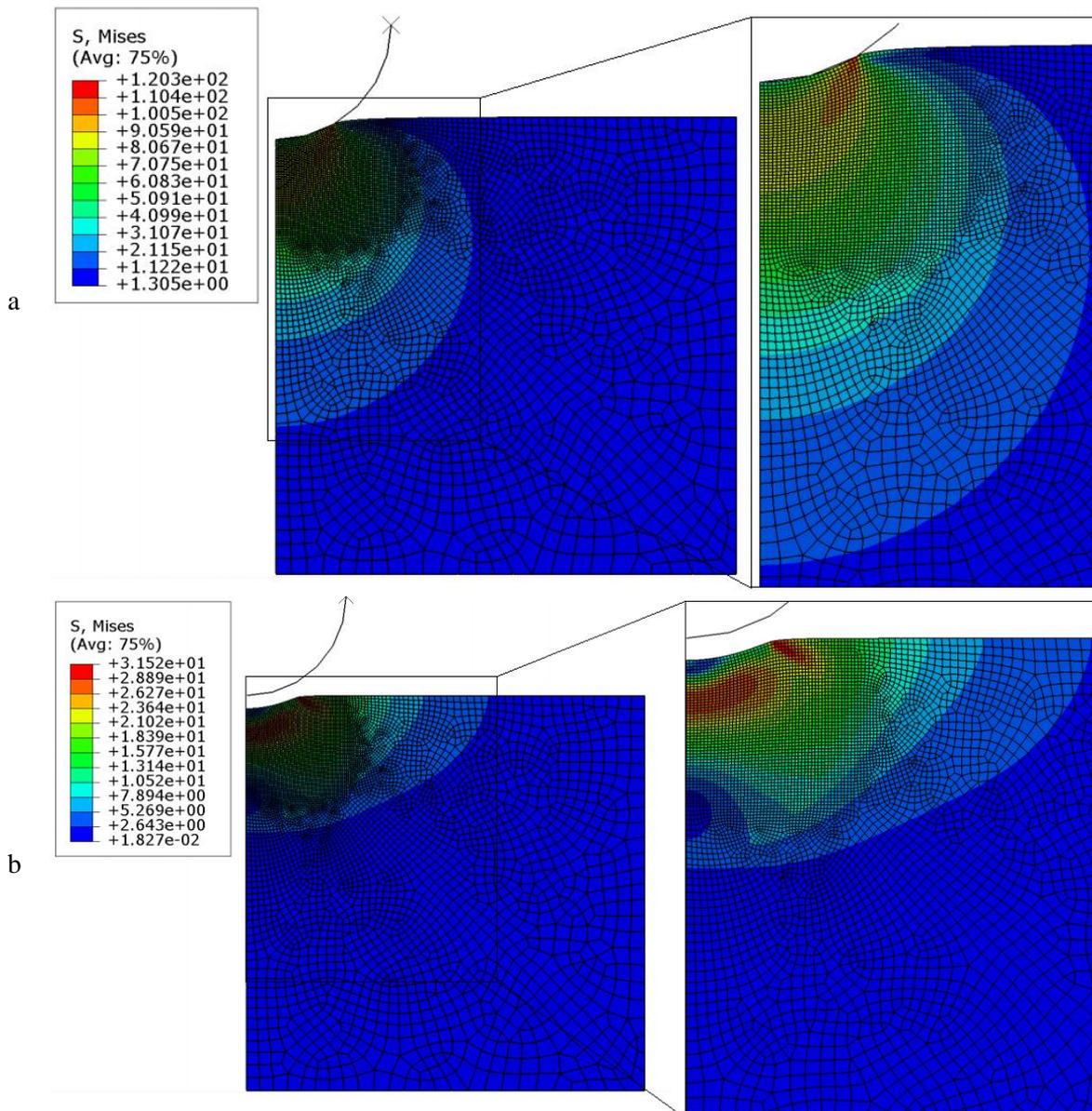


Figura 36. Tensão de von Mises (MPa) durante a aplicação de uma carga máxima de 400mN (a) e após o descarregamento desta carga uma carga máxima de 400mN.

Tang *et al* [2], em seu estudo sobre a nanoindentação do PVDF, chegaram a conclusão de que um menor tempo de descarregamento somado à força a que o material está submetido durante este descarregamento, promovem a fluência do material, já que há tempo suficiente para que ocorra o rearranjo das moléculas. O índice de plasticidade será maior para esses casos e diminuirá com o aumento da taxa de descarregamento seguindo uma lei de potência. A partir de uma determinada taxa, entretanto, esse índice permanecerá constante. Esse comportamento pode explicar o fato de a curva gerada para a taxa de 500mN/min estar separada das demais, apresentando uma maior inclinação no carregamento e descarregamento. Provavelmente, o índice de plasticidade

nessas condições é maior que para as outras taxas, e entre 500mN/min e 600mN/min o índice de plasticidade atinge seu valor constante.

A mudança no índice de plasticidade gerado pela deformação plástica que ocorre no descarregamento não é previsto pelo programa, bem como as alterações microestruturais geradas pela mudança da estrutura cristalina do PVDF em regiões sujeitas a grandes deformações locais.

É válido ressaltar que no ensaio de microindentação, a curva obtida representa uma região muito pequena do material, que pode ser mais cristalina ou mais amorfa dependendo da heterogeneidade do corpo de prova e da região onde é feita a indentação. Os parâmetros obtidos para descrever as propriedades do material na simulação numérica, entretanto, representam o comportamento global deste, já que o ensaio de compressão considera todo o corpo de prova. Além disso, não foi considerada a possibilidade de anisotropia das propriedades do material recebido. Apesar de todos os modelos utilizados assumirem a hipótese de que o material se comporta de maneira isotrópica, não há informações suficientes sobre a forma como ele foi processado para que esse comportamento seja garantido. Para uma melhor correspondência entre a simulação e os resultados experimentais, o ensaio de indentação deve ser realizado em diferentes regiões do corpo de prova para garantir uma representação global de seu comportamento.

## 5. CONCLUSÕES

Pela análise de DSC, observou-se uma temperatura de fusão característica de 171,4°C e uma temperatura de cristalização de 141,7°C, com grau de cristalinidade de 59%, resultado confirmado pelo DRX, onde obteve-se um grau de cristalinidade de 58%.

Pela análise de FTIR, observou-se no material recebido a presença das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ , cujos picos se sobrepunham no espectro.

Pelo ensaio de DRX, constatou-se um aumento de 3% no grau de cristalinidade do corpo de prova submetido ao ensaio de compressão até 50% a uma taxa de deformação  $5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  e de 8,5% no grau de cristalinidade para o mesmo ensaio realizado a uma taxa de deformação de  $4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ . Também pode ser constatada uma mudança da fase cristalina do material, que era constituído majoritariamente da fase cristalina  $\alpha$  antes da realização do ensaio. Existe grande probabilidade que ocorra uma mudança na fase cristalina também durante o ensaio de IIT, pois apesar de ele ser realizado em uma região muito pequena do material, esta região fica submetida a um grande gradiente de tensões e deformações.

Pelo ensaio de IIT, observou-se um módulo de elasticidade de 2,1GPa para o ensaio realizado a taxas de carregamento superiores a 600mN/min até 400mN e de 2,3GPa para o ensaio realizado a 500mN/min até a mesma carga máxima. Para as taxas de carregamento e força máxima utilizadas, não houve diferenças significativas entre os módulos elásticos calculados pelo método de OLIVER & PHARR e os calculados com a correção dos efeitos viscoelásticos sugerida por CHENG & CHENG.

Pelo ensaio de compressão, observou-se uma tensão limite de escoamento de 31,15MPa com uma deformação de 0,034.

Apesar de muitos autores considerarem o regime viscoelástico linear para a simulação numérica do comportamento de polímeros semicristalinos no ensaio de microindentação, a elevada deformação que ocorre durante o ensaio levou o material a se comportar também de maneira plástica. O modelo do comportamento do PVDF baseado em séries de Prony não se mostrou adequado para definir as propriedades deste material durante o ensaio de microindentação instrumentada.

Não houve variação da curva elastoplástica teórica ajustada a partir de ensaios de relaxação feitos com diferentes taxas de carregamento, mesmo com as diferentes estruturas cristalinas e graus de cristalinidade resultantes.

O modelo elastoplástico-viscoelástico representou bem o comportamento do PVDF durante o carregamento e a fluência no ensaio de IIT, mas não conseguiu descrever a recuperação viscoelástica do material devido ao descarregamento da tensão máxima aplicada. É necessário, portanto, modificar o modelo reológico utilizado de forma a alcançar uma melhor definição das propriedades viscoelásticas desse material.

## 6. SUGSTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de sub-rotinas que melhorem a descrição das propriedades do PVDF e possibilitem uma melhor representação da recuperação viscoelástica do material após a retirada de uma carga aplicada.

Análise FTIR ao longo da seção do corpo de prova para verificar as diferenças nas mudanças microestruturais que ocorrem das regiões mais próximas ao centro da circunferência até as mais próximas à lateral do corpo de prova, uma vez que estas estão sujeitas a diferentes restrições de deformação.

Análise das mudanças microestruturais para diferentes taxas de carregamento e cargas máximas em diferentes temperaturas, para avaliação da influência da mesma na variação do grau de cristalinidade e nas mudanças de fase que ocorrem quando o material é submetido a diferentes deformações.

Análise das alterações das propriedades mecânicas do material ocasionadas pelas mudanças de fase e grau de cristalinidade da amostra.

Representação numérica das mudanças de fase e alterações do grau de cristalinidade ocasionadas por solicitações mecânicas em diferentes temperaturas.

Desenvolvimento de um modelo numérico que não apenas melhor descreva o comportamento viscoelástico e viscoplástico do PVDF como também considere as mudanças de fase e grau de cristalinidade ocasionados quando o material é submetido à grandes deformações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

1. CHENG, Y.-T.; CHENG, C.-M. Relationships between initial unloading slope, contact depth, and mechanical properties for conical indentation in linear viscoelastic solids. **Journal of Materials Research**, 2005.
2. TANG, X.-G. et al. An Unexpected Plasticization Phenomenon and a Constant of the Change Rate of Viscoelastic Properties for Polymers During Nanoindentation Test. **Wiley Online Library**, 2011.
3. OLIVEIRA, G. L. et al. The use of nano- e micro-instrumented indentation test to evaluate viscoelastic behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF). **Polymer Testing**, v. 34, p. 10-16, 2014.
4. RESAPU, R. R.; NAGENDRAN, K. B.; BRADSHAW, R. D. A Finite Element Method for the Determination of Optimal Viscoelastic Material Properties from Indentation Tests of Polymer Film and Wire with Polymer Insulation. **Experimental Mechanics**, 48, n. 6, 2007. 713-729.
5. HUMPHREY, J. S.; AMIN-SANAYEI, R. Vinylidene Fluoride Polymers. In: \_\_\_\_\_ **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. [S.l.]: JohnWiley & Sons, v. 4, p. 510-533.
6. DE OLIVEIRA, G. L. **Quimiomecânica de PVDF: Indentação Instrumentada e Carregamento Cíclico**. Rio de Janeiro. 2014.
7. MOURA, W. A. **Determinação da polarização ferroelétrica do PVDF estirado biaxialmente utilizando a técnica de corrente constante**. Escola de engenharia de São Carlos, Instituto de Física. deformation. 1998.
8. ESTERLY, D. M. **Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties**. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg. 2002.
9. GONÇALEZ, V. **Estudo do Comportamento Viscoplastico de Polímero Semicristalino Aplicado na Indústria do Petróleo**. Rio de Janeiro. 2013.

10. SHAW, M. T.; MACKNIGHT, W. J. **Introduction to Polymer Viscoelasticity**. Terceira. ed. [S.l.]: Wiley, 2005.
11. WARD, I. M.; SWEENEY, J. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. Segunda. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.
12. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2a. Edição. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
13. CHEN, T. Determining a Prony Series for a Viscoelastic Material from Time Varying Strain Data. **NASA/TM-2000-210123**, Hampton, Maio 2000.
14. **Abaqus Analysis User's Guide**. Disponível em: <[http://www.oulu.fi/tietohallinto/unix/abaqus\\_docs/v6.13/books/usb/default.htm?startat=pt05ch22s07abm12.html#usb-mat-ctimevisco](http://www.oulu.fi/tietohallinto/unix/abaqus_docs/v6.13/books/usb/default.htm?startat=pt05ch22s07abm12.html#usb-mat-ctimevisco)>. Acesso em: Janeiro 2015.
15. WINEMAN, A. S.; WALDRON, W. K. **Polymer Engineering Science**, v. 33, p. 1217, 1993.
16. KANG, J. **Determination of Elastic-Plastic and Visco-Plastic Material Properties from Instrumented Indentation Curves**. The University of Nottingham. [S.l.]. 2013.
17. TVERGAARD, V.; NEEDLEMAN, A. Effect of viscoplastic material parameters on polymer indentation. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, 20, 2012. 15.
18. OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation. **Journal of Materials Research**, 1992.
19. BALTA' CALLEJA, F. J.; FAKIROV, S. **Microhardness of Polymers**. New York: Cambridge University Press, 2000.
20. PELLETIER, H.; GAUTHIER, C.; SCHIRRER, R. Friction effect on contact pressure during indentation and scratch into amorphous polymers. **Materials Letters**, 63, 2009. 1671–1673.

21. OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, 2004.
22. NGAN, A. H. W. et al. Correcting power-law viscoelastic effects in elastic modulus measurement using depth-sensing indentation. **International journal of solids and structures**, 2005. 1831 -1846.
23. TVERGAARD, V.; NEEDLEMAN, A. Polymer indentation: Numerical analysis and comparison with a spherical cavity model. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 59, 2011. 1669-1689.
24. SOLAR, M. et al. Mechanical behavior of linear amorphous polymers: Comparison between molecular dynamics and finite-element simulations. **PHYSICAL REVIEW E**, 2012.
25. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.
26. ELIZABETE F. LUCASM BLUMA G. SOARES, E. E. C. M. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
27. ZHANG, X.-J. et al. Fabrication of Multi-Functional PVDF/RGO Composites Via a Simple Thermal Reduction Process and Their Enhanced Electromagnetic Wave Absorption and Dielectric Properties. **RSC Advances**, 2014.
28. BOCCACCIO, T. et al. Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 210, p. 315-329, dezembro 2002.
29. BUCAILLE, J.. L.; FELDER, E. Finite-element analysis of deformation during indentation and scratch tests on elastic-perfectly plastic materials. **PHILOSOPHICAL MAGAZINE A**, 82, 2002. 2003 - 201 2.
30. CHAE, S.-H. et al. Characterization of the Viscoelasticity of Molding Compounds in the Time Domain. **Journal of ELECTRONIC MATERIALS**, v. 39, 2010.

31. SORVARI, J.; HÄMÄLÄINEN, J. Time integration in linear viscoelasticity—a comparative study. **Mech Time-Depend Mater**, v. 14, p. 307-328, janeiro 2010.
32. MOHAMADI, S. Preparation and Characterization of PVDF/PMMA/Graphene Polymer Blend Nanocomposites by Using ATR-FTIR Technique. In: PROF. THEOPHILE, T. **Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology**. [S.l.]: [s.n.], 2012. Cap. 10, p. 213-232.