

QUIMIOMECÂNICA DE PVDF: INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA E CARREGAMENTO CÍCLICO

Geovanio Lima de Oliveira

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro

Abril de 2014

QUIMIOMECÂNICA DE PVDF: INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA E
CARREGAMENTO CÍCLICO

Geovanio Lima de Oliveira

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

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

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

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D.Sc.

Prof. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva, D.Sc.

Prof.^a. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2014

Oliveira, Geovanio Lima de

Quimiomecânica de PVDF: Indentação Instrumentada e Carregamento Cíclico/Geovanio Lima de Oliveira. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XX, 185 p.: il; 29,7 cm.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Tese (Doutorado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 159-172.

1. PVDF. 2. Indentação Instrumentada. 3. Carregamento Cíclico. I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais,
Antonio e Sonia.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me proporcionar mais uma vitória e por todas as benções concedidas.

À minha orientadora, Marysilvia Ferreira da Costa, pela orientação, formação, apoio, atenção e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho. Também gostaria de agradecer-lá por confiar no meu trabalho e por todas as oportunidades que me deste no Laboratório de Polímeros (LabPol).

Ao Professor Celio Albano da Costa Neto por todas as contribuições e ideias que também colaboraram para a produção deste trabalho, pelos conhecimentos transferidos e atenção.

Aos meus pais, Antonio e Sonia, pelo amor, apoio, incentivo, orações e por tudo que fizeram por mim. Também agradeço aos meus irmãos, Sílvia e Wellington, e aos meus sobrinhos, Davi e Samara, pela torcida e confiança.

À Adriana pelo carinho, companheirismo e por todo incentivo ao longo desses anos.

A todos os Professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela formação e pelos conceitos apresentados.

Ao Professor Maxwell Ribeiro Moreira pela amizade, apoio, conselhos e, principalmente, pelas caronas durante a graduação e pelo auxílio financeiro no início do mestrado.

Aos amigos, Jeremias de Souza Macedo, Carolina Mello, Viviane Gonzalez, Agmar José de Jesus Silva e Fabrício Gardingo Abreu, pela amizade, risadas e trocas de conhecimentos.

Ao senhor Roberto Medeiros pelos serviços realizados na oficina mecânica e por estar sempre disposto quando solicitado.

Ao Professor Carlos Maurício Lepienski pelo auxílio nas análises de indentação realizadas no Laboratório de Propriedades Mecânicas dos Sólidos da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e pelo conhecimento transferido sobre Indentação Instrumentada.

Aos colegas e funcionários do Laboratório de Polímeros pelos auxílios prestados e compartilhamento de informações.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos e a Petrobras e Solvay Solexis pelo petróleo e pelo PVDF SOLEF[®] 60512 cedidos.

Aos laboratórios, LabPol, Cerâmicos, Laboratório de Superfícies e Filmes Finos e demais laboratórios da COPPE/UFRJ/PEMM pelas análises e testes realizados.

A todos que contribuíram de alguma forma para a elaboração deste trabalho.

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

QUIMIOMECÂNICA DE PVDF: INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA E CARREGAMENTO CÍCLICO

Geovanio Lima de Oliveira

Abril/2014

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, o efeito do petróleo sobre as estruturas cristalina e química dos PVDF envelhecidos e não envelhecidos a 80 °C durante o período de 30, 120 e 320 dias, respectivamente, foi avaliado por difração de raios - X (DRX) e pela análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). No entanto, nenhuma mudança foi observada nos resultados encontrados. Embora, os períodos de envelhecimento não alterou significativamente o módulo elástico determinado por tração, pela técnica de indentação instrumentada nas escalas micro e nano (TII - μ e TII - n) uma redução do módulo e da dureza foi notada devido ao efeito plastificante do fluido. Além disso, a TII permitiu verificar um aumento de E_{IT} com aumento da taxa de carregamento na escala micro e redução na escala nano. Essa queda foi justificada pela redução da viscosidade devido ao aumento da tensão de cisalhamento. O comportamento mecânico do material submetido ao carregamento cíclico foi avaliado em dois níveis de carga, 200-400 N e 1000-1200 N, respectivamente. No maior nível de carga, verificou-se uma maior deformação dos materiais com o número de ciclo, porém nenhuma alteração foi observada nas estruturas cristalina e química. Um aumento nos valores de resistência à tração e módulo elástico foi notado quando os materiais foram submetidos à tração após serem ciclados nesse maior nível de carga. Uma hipótese para tal aumento foi apresentada como a formação de pequenos cristais na fase amorfa devido ao aquecimento interno e estiramento das cadeias.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CHEMOMECHANICAL OF PVDF: INSTRUMENTED INDENTATION AND CYCLIC LOADING

Geovanio Lima de Oliveira

April/2014

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work, the effect of oil on chemical and crystalline structures of aged and no aged PVDF samples at 80 °C during 30, 120 and 320 days, respectively, was evaluated by DRX and FTIR. However, there was not change at results found. Although, it was not observed alteration on modulus values by tension testing, by instrumented indentation at nano and micro scales was verified a drop of modulus as also of instrumented hardness, HIT, that was explained by plasticizer effect of the fluid. Moreover, TII allowed verifying an increase of E_{IT} when loading rate was increased at micro scale and decreased at nano scale. This fact is associated to reduction of the viscosity due to increase of shear tension. The mechanical behavior of material under cycle loading was evaluated at two load levels, 200-400 and 1000-1200 N, respectively. For higher load level, it was noted a greater increase of displacement of the aged and no aged materials in function of the cycles number, but changes were not observed on chemistry and crystalline structures of the materials after cycle loading. An increase on tensile stress and elastic modulus values was verified when materials were subject to tensile test after cycle loading at 1000-1200 N. A hypothesis for this increase was showed as a possible formation of small crystals in the amorphous phase due to the inside heating and stretching of the chains.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xx
1. CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Dutos flexíveis	6
2.2. O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)	10
2.2.1. Estrutura química do PVDF	11
2.2.2. Fases cristalinas do PVDF	13
2.2.3. Aplicações típicas do PVDF	16
2.2.4. Propriedades do PVDF	17
2.2.4.1. Propriedades físicas e mecânicas e resistência química	18
2.3. Viscoelasticidade	19
2.3.1. Fluência e comportamento de recuperação de polímeros	23
2.3.2. Relaxação de tensão	28
2.4. Cavitação	29
2.5. Indentação Instrumentada	31
2.5.1. Equipamento de teste	33
2.5.2. Tipos de indentadores	34
2.5.3. Método Oliver-Pharr	35
2.5.4. Correlação entre dureza instrumentada e tensão no limite de escoamento	41
2.5.5. Índice de plasticidade	44
2.6. Fadiga de materiais poliméricos	47
2.6.1. Fatores que alteram a vida em fadiga de polímeros	51

2.6.1.1. Efeito da tensão média sobre a vida em fadiga	51
2.6.1.2. Efeito da frequência sobre a vida em fadiga	52
2.6.2. Estudo de casos: PVDF	53
2.7. Degradação	56
2.8. Mecanismo de degradação do PVDF	58
2.9. Análise da vida de serviço	59
2.10. Moldagem por compressão.....	61
2.11. Inferência Estatística - Teste de Hipóteses	63
3. CAPÍTULO III - MATERIAIS E METODOLOGIA	66
3.1. Materiais	66
3.2. Metodologia.....	67
3.2.1. Preparação das amostras	67
3.2.2. Envelhecimento em petróleo das amostras de PVDF copolímero	69
3.2.3. Variação de massa de PVDF em petróleo	70
3.3. Caracterização Físico-Química	71
3.3.1. Análise de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR	71
3.3.2. Difração de raios-X, DRX.....	72
3.3.3. Análise termogravimétrica , TGA	73
3.3.4. Calorimetria exploratória diferencial, DSC.....	73
3.3.5. Análise dinâmico-mecânica, DMA	74
3.4. Caracterização Mecânica	75
3.4.1. Ensaio de tração	75
3.4.2. Fluência por tração	76
3.4.3. Teste de Indentação Instrumentada, TII	76
3.4.3.1. Teste de Microindentação Instrumentada, TII - μ	76

3.4.3.2. Teste de Nanoindentação Instrumentada, TII - n	80
3.4.3.3. Fluência por Indentação Instrumentada	80
3.4.4. Teste de Fadiga	81
4. CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
4.1. Caracterização Físico-Química	83
4.1.1. Variação de massa de PVDF em petróleo a 80 °C	83
4.1.2. Análise de FTIR com acessório ATR	85
4.1.3. Difração de raios-X	87
4.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)	89
4.1.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	91
4.1.6. Análise dinâmico mecânica (DMA)	94
4.2. Caracterização Mecânica.....	99
4.2.1. Teste de tração	99
4.2.2. Fluência por tração de PVDF copolímero	106
4.2.3. Teste de Indentação Instrumentada - TII	110
4.2.3.1. TII na escala micro (TII - μ)	111
4.2.4. Correlação entre H_{IT} e tensão no limite de escoamento	130
4.2.5. Índice de Plasticidade (ψ)	132
4.2.6. Nanoindentação Instrumentada	133
4.2.7. Fluência por Indentação Instrumentada.....	138
4.2.8. Fadiga de PVDF copolímero	141
4.3. Cavitação	144
4.4. Análise de FTIR após Fadiga	145
4.5. Análise de DRX após Fadiga.....	147
4.6. Tração após Carregamento Cíclico.....	149

5. CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	155
6. CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	158
7. CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159
8. ANEXO 1: Resultados das Análises Estatísticas.....	173
9. ANEXO 2: Metodologia do Teste de Nanoindentação Instrumentada do Laboratório de Propriedades Mecânicas dos Sólidos da Universidade Federal do Paraná (UFPR).....	185

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema <i>flowline/pipeline/riser</i> . Adaptado de JAEYOUNG LEE, 2009.	7
Figura 2: Corte de uma seção longitudinal de um duto flexível não aderido usado em aplicações <i>offshore</i> de petróleo e gás. Adaptado de SOLMS <i>et al.</i> , 2005.....	8
Figura 3: Estrutura química do PVDF.....	11
Figura 4: Estrutura do PVDF; em cinza os átomos de carbono, em listrado os átomos de flúor e em branco os átomos de hidrogênio. Conformação alternada trans-gauche (<i>TGTG</i>) da fase paraelétrica α . Adaptado de DUCHARME <i>et al.</i> , 2000	14
Figura 5: Estrutura do PVDF; em cinza os átomos de carbono, em listrado os átomos de flúor e em branco os átomos de hidrogênio. Conformação toda trans <i>TTTT</i> da fase ferroelétrica β . Adaptado de DUCHARME <i>et al.</i> , 2000	15
Figura 6: Comportamento tensão <i>versus</i> deformação dos materiais, elástico e viscoelástico, para dois valores de tempos decorridos, <i>t</i> . Adaptado de CRAWFORD, 1998.....	22
Figura 7: Fluência e comportamento de recuperação de um plástico. Adaptado de CRAWFORD, 1998	24
Figura 8: (a) Deformação <i>versus</i> tempo e (b) taxa de deformação <i>versus</i> tempo para um corpo de prova de PA 6 submetido a $\sigma = 76$ MPa. Adaptado de REGRAIN <i>et al.</i> , 2009.....	25
Figura 9: Deformação de um sólido elástico (a); deformação de um sólido viscoelástico linear (b). Adaptado de WARD e SWEENEY, 2004	26
Figura 10: Flexibilidade à fluência <i>J(t)</i> como uma função do tempo <i>t</i> ; τ' é o tempo característico (tempo de retardação). Adaptado de WARD e SWEENEY, 2004	28
Figura 11: Representação esquemática dos componentes básicos de um sistema de teste de indentação instrumentada. Adaptado de HAY e PHARR, 2000	33
Figura 12: Ilustração dos dados de carga e profundidade de indentação mostrando os importantes parâmetros medidos. Adaptado de OLIVER e PHARR, 2004.....	36

Figura 13: Esquema de uma curva de força <i>versus</i> profundidade. F : carga, h : profundidade de penetração total, h_c : profundidade de contato, h_r : profundidade residual após descarregamento. Curva pontilhada a direita - curva de descarregamento típica de um material viscoelástico. Adaptado de MENČÍK <i>et al.</i> , 2011	37
Figura 14: Processo de descarregamento mostrando parâmetros que caracterizam a geometria de contato. Adaptado de OLIVER e PHARR, 2004	38
Figura 15: Funções de área para os indentadores Berkovich, Vickers e cone 70,3°. Adaptado de TSUI <i>et al.</i> , 1997	41
Figura 16: Modelo idealizado de uma indentação. Adaptado de STUDMAN, 1977.....	42
Figura 17: Variação da dureza com tensão no limite de escoamento por testes de tração (símbolos pretos) e de compressão (símbolos brancos). ○, ●: amostras moldadas por compressão; △, ▲: amostras recozidas em pressão atmosférica; □, ■: amostras com cadeias estendida.....	44
Figura 18: Curva de indentação instrumentada ilustrando as áreas de carregamento e descarregamento. Adaptado de SHOKRIEH, 2013.....	45
Figura 19: Efeito da força sobre o índice de plasticidade para as amostras de resina epóxi, PMMA e PVDF, respectivamente. Adaptado de TANG <i>et al.</i> , (2011).....	46
Figura 20: Variáveis de tensão associadas à fadiga dinâmica de tensão controlada. Adaptado de SWALLOWE, 1999.....	50
Figura 21: Resposta de fadiga de PVC: relação entre tensões aplicadas e número de ciclos para levar à falha, para ambos, iniciação de trincas por fadiga e falha final. Adaptado de WARD e SWEENEY, 2004.....	51
Figura 22: Efeito da tensão média sobre a curva S-N. Adaptado de MEYERS e CHAWLA, 2009	52
Figura 23: Fadiga com ciclo de carga revertida e falha térmica em acetal, com frequência de +, 0,167; ∇, 0,5; □, 1,67; o, 5,0; △, 10,0 Hz. T corresponde à falha térmica. Adaptado de CRAWFORD e BENHAM, 1975	53
Figura 24: Curva semi-log S-N para todos os dados em três temperaturas diferentes, sem inclusão de dados do teste de rampa. Adaptado de AL-ABDULJABBAR <i>et al.</i> , 2007.	54

Figura 25: Curva S-N log-log para todos os dados em três temperaturas diferentes, com inclusão dos dados do teste de rampa para cada caso. Adaptado de AL-ABDULJABBAR <i>et al.</i> , 2007	54
Figura 26: Curva de deslocamento <i>versus</i> número de ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF a 25 °C. Adaptado de ABREU, 2012	55
Figura 27: Curva de deslocamento <i>versus</i> número de ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF envelhecido em petróleo durante 4 meses a 60 °C. Adaptado de ABREU, 2012	55
Figura 28: Mecanismo de degradação do PVDF. Adaptado de BOTELHO <i>et al.</i> , 2008.....	58
Figura 29: Gráfico de Arrhenius da vida de serviço contra temperatura para poliamida 11 (PA 11). Adaptado de BRAESTRUP <i>et al.</i> , 2005.....	61
Figura 30: Sequência de operações na moldagem por compressão semiautomática. Adaptado de BLASS, 1985	62
Figura 31: Prensa hidráulica modelo MA 098/A	67
Figura 32: (A) Prensa hidráulica Carver com suporte para resfriamento a quente e (B) banho ultratermostático	68
Figura 33: Corpo de prova Tipo I de acordo com a norma ASTM D638-10 (ASTM, 2010)	69
Figura 34: Alteração da coloração dos corpos de prova envelhecidos e não envelhecidos em petróleo durante 30, 120 e 320 dias a 80°C.....	70
Figura 35: Corpos de prova para ganho de massa	71
Figura 36: Equipamento Netzsch DMA 242 C	75
Figura 37: Microdurômetro modelo MHT, S/N: 01-02802.....	77
Figura 38: Máquina servo-hidráulica modelo 370.02 (MTS) para a realização dos ensaios de fadiga	81
Figura 39: Variação de massa em função do tempo para PVDF copolímero imerso em petróleo a 80 °C	85

Figura 40: (A) Espectros das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C em 30, 120 e 320 dias e (B) região ampliada dos espectros dos materiais.....	86
Figura 41: Difratomogramas das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C durante 30, 120 e 320 dias, respectivamente	88
Figura 42: Curvas termogravimétricas das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo. (B) Região ampliada da Figura (A).	90
Figura 43: Curva de DTG para os PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 80 °C. (B) Região ampliada da Figura (A).....	91
Figura 44: (A) Endotermas de DSC das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C. (B) Região ampliada da endoterma do PVDF não envelhecido, ressaltando o pico de fusão do polietileno presente nesse PVDF	92
Figura 45: Módulo de armazenamento e fator de amortecimento em função da temperatura para amostra de PVDF não envelhecida.....	94
Figura 46: Módulo de perda em função da temperatura para amostra de PVDF não envelhecida	95
Figura 47: Módulo de armazenamento (A) e fator de amortecimento (B) em função da temperatura para amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C.....	97
Figura 48: Módulo de perda em função da temperatura para amostra de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C.....	97
Figura 49: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C durante o período de: (A) 0; (B) 30; (C) 120; (D) 320 dias, respectivamente	101
Figura 50: (A) Curva de tensão <i>versus</i> deformação de PVDF exibindo duplo limite de escoamento. (B) Duplo empescoçamento em PVDF durante o carregamento uniaxial....	103
Figura 51: Variação do módulo de Young com o tempo de envelhecimento das amostras de PVDF imersas em petróleo a 80 °C durante 30, 120 e 320 dias, respectivamente	106

Figura 52: Efeito <i>overshot</i> sobre o valor de tensão máxima desejável de 7 MPa durante a etapa inicial do teste de fluência de PVDF carregado a 50 mm.min^{-1} para alcançar a carga desejável a 23°C	107
Figura 53: Avaliação da velocidade do travessão de 10 mm.min^{-1} sobre as curvas de tensão e deformação <i>versus</i> tempo para amostra de PVDF a 23°C	108
Figura 54: Curvas de flexibilidade à fluência das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C por 30, 120 e 320 dias, respectivamente	109
Figura 55: Taxa de deformação <i>versus</i> tempo para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo	110
Figura 56: Curvas de indentação de PVDF não envelhecido realizadas em diferentes taxas de carregamento de 300, 600, 1000 e 2000 mN.min^{-1} , respectivamente.....	113
Figura 57: Efeito da taxa de carregamento sobre o módulo elástico e profundidade máxima para PVDF, através do $TII - n$	115
Figura 58: Efeito da taxa de carregamento sobre o módulo elástico e profundidade máxima para PVDF, empregando o $TII - \mu$	116
Figura 59: Comportamento do módulo elástico proposto como função da taxa de carregamento para o PVDF como processado.....	118
Figura 60: Módulo elástico em função da taxa de carregamento determinado por $TII - n$ e $TII - \mu$, respectivamente.....	119
Figura 61: (A) Curva de força <i>versus</i> profundidade de indentação para PVDF não envelhecido sem tempo de permanência (O) e com 180 s ($\square$) na carga máxima; (B) região ampliada da curva sem período de permanência na carga máxima, onde predomina o “efeito nariz”	121
Figura 62: Mudança de profundidade com o período de permanência na carga máxima para o PVDF não envelhecido.....	123
Figura 63: Curva de fluência e taxa de deformação correspondente ao tempo de permanência de até 180 s para amostra de PVDF	124

Figura 64: Microdureza e módulo elástico como uma função do tempo de permanência (T_p) na carga máxima para PVDF não envelhecido.....	125
Figura 65: Curvas representativas de carga <i>versus</i> deslocamento para PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em petróleo por 30, 120, e 320 dias a 80°C	126
Figura 66: Mudanças das propriedades de microdureza (A) e módulo elástico (B) com a profundidade máxima para os PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em diferentes períodos de tempo.....	129
Figura 67: Efeito da carga sobre a profundidade máxima para os PVDF envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 80 °C por 30, 120 e 320 dias, respectivamente.....	130
Figura 68: Curva representativa de microindentação de PVDF como processado, ressaltando as áreas de carregamento, A_1 , e descarregamento, A_2	132
Figura 69: Curva carga <i>versus</i> deslocamento obtida através da análise de nanoindentação instrumentada para amostra de PVDF	134
Figura 70: Matriz de indentações da amostra de PVDF envelhecida em 120 dias	135
Figura 71: Dureza (A) e módulo elástico (B) <i>versus</i> deslocamento na superfície de PVDF em função do período de tempo de envelhecimento em petróleo	136
Figura 72: (A) Curvas de indentação de PVDF em diferentes taxas de carregamento e descarregamento. (B) Ampliação da região superior das curvas de indentação em diferentes taxas.....	139
Figura 73: Curvas de fluência por indentação dos materiais PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 80 °C por 30, 120 e 320 dias, respectivamente	140
Figura 74: Curva de deslocamento em função do número de ciclos sob controle de carga de 200-400 N, para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 30 e 320 dias, respectivamente	143
Figura 75: Curvas de deslocamento em função do número de ciclos sob controle de carga de 200-400 N, para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 15, 30, 120 e 320 dias, respectivamente.	143

Figura 76: Corpos de prova de PVDF após fadiga a: (A) 200-400 N sem cavitação; (B) 1000-1200N com cavitação	145
Figura 77: (A) Espectros das amostras de PVDF não envelhecidas antes e após fadiga com controle de carga a 200-400 N e 1000-1200 N, respectivamente. (B) Região ampliada da Figura (A)	146
Figura 78: Espectros das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas antes e após fadiga com controle de carga a 1000-1200 N.....	147
Figura 79: Difrátogramas das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas, antes e após fadiga com controle de carga a 1000-1200N	148
Figura 80: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação de engenharia de PVDF fadigados e não fadigados a 200-400 N. Em: (A) material não fadigado; (B) material fadigado; (C) material envelhecido em 30 dias e fadigado; (D) material envelhecido em 320 dias e fadigado....	150
Figura 81: Curvas de tensão <i>versus</i> deformação de engenharia de PVDF fadigado a 1000-1200 N. Amostras não envelhecidas (A) e envelhecidas em: (B) 15 dias; (C) 30 dias; (D) 120 dias; (E) 320 dias	152
Figura 82: Módulo elástico em função do tempo de envelhecimento para os materiais fadigados e não fadigados a 200-400 e 1000-1200N, respectivamente	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades típicas do PVDF homopolímero (DROBNY, 2006)	19
Tabela 2: Definição das variáveis de tensão (SWALLOWE, 1999)	50
Tabela 3: Dimensões do corpo de prova, Tipo I (ASTM, 2010).....	69
Tabela 4: Número de onda e modo vibracional do PVDF	87
Tabela 5: Valores de grau de cristalinidade dos materiais envelhecidos e não envelhecidos	89
Tabela 6: Propriedades térmicas e grau de cristalinidade determinados pela análise de DSC nos segundos aquecimento e resfriamento dos materiais	93
Tabela 7: Temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento a 1Hz	99
Tabela 8: Propriedades mecânicas determinadas no primeiro limite de escoamento dos materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 80°C	104
Tabela 9: Influência da taxa de carregamento sobre E_{IT} e h_{max} , respectivamente	114
Tabela 10: Efeito do fluido na profundidade máxima, h_{max} , determinada na carga de aproximadamente 310 mN.....	126
Tabela 11: Valores de tensão no limite de escoamento determinados a partir da dureza instrumentada em diferentes taxas de carregamento e por tração	131
Tabela 12: Índice de plasticidade dos materiais envelhecidos e não envelhecidos.....	133
Tabela 13: Módulo elástico e dureza das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C	137
Tabela 14: Tensão e deformação no limite de escoamento dos materiais fadigados e não fadigados a 200-400 N.....	150
Tabela 15: Tensão e deformação no limite de escoamento de materiais fadigados e não fadigados a 1000-1200 N.....	153

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o consumo de materiais plásticos sofreu um crescimento significativo visto que a sociedade, em geral, e a indústria, em particular, tem utilizado intensamente esses materiais para substituir outros materiais (BOTELHO *et al.*, 2008).

Como parte desse crescimento significativo e com a necessidade de substituição de materiais de acordo com as demandas apresentadas pela engenharia moderna, os materiais poliméricos vêm sendo cada vez mais associados a materiais estruturais como componentes em estruturas complexas. Sua introdução nos setores de energia e transporte, tais como, oleodutos, tanques de combustível para automóveis, tubos para abastecimento de água e gás, entre outros, envolve a ação de cargas termomecânicas em ambientes agressivos. No domínio petrolífero, esses materiais são utilizados, principalmente, como barreiras de pressão em estruturas metálicas flexíveis para transporte de petróleo. Esses materiais devem resistir às altas pressões (até 100 MPa) ocasionadas pelos fluidos químicos agressivos, na faixa de temperatura de serviço de 80 a 140 °C (CANGÉMI e MEIMON, 2001).

Como exemplo de estruturas complexas podem-se destacar os *risers* flexíveis que são utilizados mundialmente no processo de extração de óleo cru em águas profundas, moderadas e rasas (<http://www.wellstream.com/products/offshore/download.php?did=126>). Devido à necessidade de exploração em campos cada vez mais profundos há motivação para o desenvolvimento de novas tecnologias de *riser*, estendendo dessa forma a aplicação desse tipo de estrutura (LEMOS e VAZ, 2005).

Embora as águas profundas por si mesmas apresentem desafios aos fabricantes e as equipes de projeto, os desafios são mais graves quando as condições ambientais são severas. Sendo assim, os avanços em *risers* flexíveis estão associados a novos materiais e melhores projetos de configuração de *riser* para águas profundas (O'BRIEN e O'SULLIVAN, 1966).

Os materiais plásticos vêm sendo empregados na estrutura destes tipos de *risers*, para atender tais exigências, devido à sua liberdade de design, elevada razão desempenho/peso, resistência química e resistência à corrosão (KALLIO e HEDENQVIST, 2008). Nessa estrutura, esses materiais são utilizados como camadas plásticas que atuam como barreira de pressão contra fluidos interno e externo e a seleção desses depende das condições de operação, tais como pressão e temperatura.

O material classicamente empregado como barreira de pressão é a poliamida 11 (PA 11). No entanto, a poliamida é susceptível à hidrólise quando em contato com água ou metanol em temperatura elevada (BRAESTRUP *et al.*, 2005). Isso limita a temperatura de operação do PA a 60-65 °C para alcançar uma vida de projeto para os *risers* de 20 anos (PROCIDA e RISHØJ NIELSEN, 2007).

O PVDF é um polímero termoplástico semicristalino que tem elevadas propriedades de resistência química e pode ser extrusado facilmente. Estas características o tornam uma excelente alternativa em substituição a PA11 quando condições mais drásticas de operação são esperadas, sendo sua temperatura de trabalho de até 130 °C (AL-ABDULJABBAR *et al.*, 2007).

Na literatura, no entanto, não são encontrados muitos estudos sobre o comportamento desse polímero fluorado em longo prazo e não se sabem os mecanismos de degradação e se eles existem. Sabendo-se da importância do emprego de PVDF como

barreira de pressão em estrutura de *risers* flexíveis (aplicações *offshore*) e, atento as condições ambientais severas onde os mesmos são empregados, neste trabalho, faz-se necessário avaliar: o efeito do petróleo na estrutura química e na cristalina deste material com o auxílio da análise de FTIR e DRX; o comportamento mecânico por tração, fluência e carregamento cíclico; as propriedades térmicas pela calorimetria exploratória diferencial (DSC) e pela análise termogravimétrica (TGA); o comportamento dinâmico-mecânico pela análise dinâmico-mecânica (DMA). Além disso, é de suma importância analisar o comportamento viscoelástico e as propriedades mecânicas na superfície devido ao contato entre fluido e material. Para tal, a TII foi utilizada nas escalas micro e nano e, dessa forma, verificará se existe algum gradiente de propriedades em função da profundidade, que possa ser um indicativo de degradação a partir da superfície. Todas essas análises e testes serão detalhados nos objetivos deste trabalho.

OBJETIVOS

Decorrente do desconhecimento ou não detalhamento de possíveis modos de falhas do PVDF quando empregado como barreira de pressão em linhas flexíveis devido, principalmente, ao contato entre fluido e material, os objetivos deste trabalho foram organizados como se segue:

Gerais:

§ Avaliações do comportamento viscoelástico do polímero pela técnica de indentação instrumentada nas escalas micro e nano e do efeito do petróleo sobre as propriedades mecânicas, tais como módulo elástico e dureza, determinadas na superfície e no volume, após envelhecimento do material neste fluido a 80 °C;

Específicos:

§ Aferir as propriedades mecânicas, dureza (H_{IT}) e módulo elástico (E_{IT}), com auxílio da técnica de indentação instrumentada nas escalas micro e nano, além de avaliar o efeito do fluido nessas propriedades determinadas em função da profundidade;

§ Avaliações da fluência na curva de indentação e do tempo de permanência na carga máxima sobre as propriedades, E_{IT} e H_{IT} ;

- § Investigar o comportamento mecânico por tração e a estabilidade térmica do PVDF pelo TGA, em função do período de envelhecimento em petróleo;
- § Averiguar a estrutura química e a cristalinidade dos materiais envelhecidos nos períodos de 30, 120 e 320 dias, respectivamente;
- § Avaliar o efeito do carregamento cíclico sobre o comportamento mecânico dos materiais envelhecidos e não envelhecidos;

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dutos flexíveis

O uso de dutos flexíveis em conexão com sistemas de produção flutuantes é uma área que tem crescido muito desde o início de 1990 (BRAESTRUP *et al.*, 2005). Estes dutos constituem um importante elemento estrutural no desenvolvimento dos campos *offshore* de petróleo, profundos ou marginais (FUKU e ISHII, 1992). Ao contrário do duto rígido de aço convencional que tem suas propriedades mecânicas bem definidas, um duto flexível é uma estrutura complexa formada por camadas de diferentes materiais, onde cada camada desempenha uma função específica (RIISER, 1987). Sua estrutura compreende armaduras de tiras de aço trançadas helicoidalmente combinadas com camadas concêntricas de polímeros, tecidos, fitas e lubrificantes. Essa estrutura é projetada para garantir principalmente resistência às cargas axiais e às pressões externa e interna (RIISER, 1987).

Os dutos flexíveis são amplamente utilizados como *flowlines* e *risers* para a produção de óleo e gás. Para uma melhor compreensão do emprego dessas estruturas em aplicações *offshore*, a **Figura 1** apresenta um sistema *flowline/pipeline/riser* onde os mesmos podem ser observados.

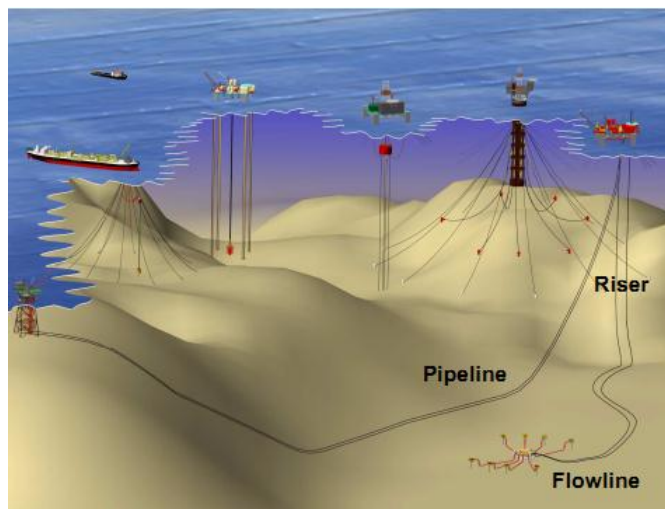


Figura 1: Sistema *flowline/pipeline/riser*. Adaptado de JAEYOUNG LEE, 2009.

Uma das principais funções dos dutos flexíveis é garantir o transporte de fluidos, tais como, gás, petróleo e outras fontes de hidrocarbonetos do fundo do oceano para as plantas de processamento das plataformas flutuantes (CHAI e VARYANI, 2006). Além disso, essas estruturas também são utilizadas como *risers* dinâmicos conectando as linhas de fluxo a partir dos solos oceânicos até as instalações de produção flutuantes e como linhas de fluxo estáticas do solo oceânico onde esse apresenta maior custo para ser instalado comparado ao duto rígido de aço (BRYANT *et al.*, 2007).

As principais vantagens do uso de dutos flexíveis são: capacidade para trabalhar sob condições dinâmicas extremas; isolamento relativamente bom da estrutura metálica (devido à presença de camadas poliméricas); compatibilidade química (polímero é inerte ao fluido) comparado aos dutos rígidos de aço carbono (BRAESTRUP *et al.*, 2005); menor custo de investimento; são instalados com mais facilidade e rapidez.

Existem dois tipos de construções de dutos flexíveis, a **construção não aderida** e a **construção completamente aderida**.

A **construção completamente aderida** é feita de cabos de aço dispostos helicoidalmente embebidos em uma matriz de compostos elastoméricos. A colagem dos dutos é alcançada vulcanizando o duto através de um processo de aplicação de calor e pressão (RIISER, 1987).

Nos últimos 30 anos, os **dutos flexíveis não aderidos** têm sido considerados um componente fundamental na produção *offshore* de gás e petróleo (RUBIN, 2006). O duto flexível não aderido é feito de camadas individuais de aço e materiais termoplásticos e é fabricado usando técnicas utilizadas na fabricação de cabos e umbilicais (RIISER, 1987). Esse tipo de duto é caracterizado pela sua excelente flexibilidade tão boa quanto a sua adequabilidade à fabricação contínua e instalação de seções longas (FUKU e ISHII, 1992).

A **Figura 2** apresenta um corte de uma seção longitudinal de um duto flexível padrão não aderido. A seção transversal do duto é composta pelas camadas de polímero extrusado responsáveis pela contenção de fluido, tiras de aço dispostas helicoidalmente e arames de armadura para garantir a resistência, visto que a estrutura atende aos movimentos de dobramento. O design da camada e a seleção do material dependem do fluido interno, da pressão e da temperatura (SMITH *et al.*, 2007).

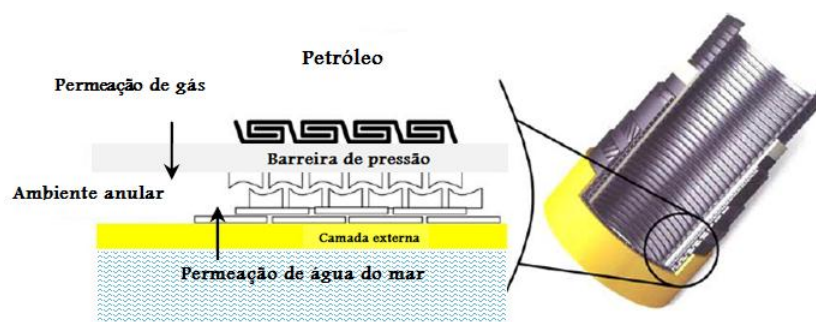


Figura 2: Corte de uma seção longitudinal de um duto flexível não aderido usado em aplicações *offshore* de petróleo e gás. Adaptado de SOLMS *et al.*, 2005.

As principais funções das camadas são descritas a seguir. As tiras de aço inoxidável intertravadas na carcaça interna garantem ao duto resistência às cargas externas, pressão hidrostática e compressão. A barreira de pressão garante estanqueidade do fluido. A armadura de pressão fornece a capacidade de resistência radial requerida para suportar as cargas de pressão interna e as externas, pressão hidrostática e compressão. A armadura de tração garante resistência à tração, suportando dessa forma o peso do duto e a carga externa (tração). A capa externa previne a entrada de água do mar. As camadas adicionais incluem fitas antidesgaste entre as camadas de armaduras e opções para camadas intermediárias e uma camada de isolamento (SMITH *et al.*, 2007).

O espaço entre as camadas interna e externa e as armaduras de pressão e tração é conhecido como espaço anular. Os espaços facilitam pequenos movimentos laterais da armadura como a curva do duto e vazão de gás e vapor que permeiam através da camada interna de pressão. As armaduras de pressão e tração são normalmente os componentes críticos à fadiga em duto flexível, embora, todas as camadas estão sujeitas à fadiga (SMITH *et al.*, 2007).

A camada interna de material polimérico é manufaturada através do processo de extrusão de *grades* específicos dos materiais, tais como polietileno de alta densidade (HDPE) ou polietileno reticulado (XLPE), poliamida 11 (PA 11) e PVDF. Estes materiais são utilizados em dutos flexíveis e apresentam como funções, estanqueidade da parede do duto (camadas extrusadas, interna e externa) para garantir o isolamento térmico, ou servir como camadas antidesgaste. Os principais requisitos desses materiais podem ser exemplificados em (BRAESTRUP *et al.*, 2005):

- ★ suportar deformações dinâmica e estática durante a aproximadamente 20 anos;
- ★ resistência aos fluidos interno e externo em longo prazo;

- ★ baixa permeabilidade ao fluido;
- ★ baixa susceptibilidade ao inchamento;
- ★ boa resistência mecânica contra impacto, desgaste e abrasão;

A escolha relativamente limitada de materiais poliméricos disponíveis para dutos flexíveis é devida aos requerimentos de larga escala de extrusão, tais como diâmetro, espessura da parede, comprimento do duto e os problemas associados à degradação do material dependendo do período do tempo de residência do mesmo na extrusora. Normalmente, a camada interna é extrusada em apenas uma camada, mas a extrusão de duas e três camadas é realizada onde camadas de sacrifício ou barreiras térmicas são requeridas. As temperaturas máximas admissíveis de projeto para os polímeros são 65 °C para o HDPE, 95 °C para XLPE e PA 11, 130 °C para o PVDF (BRAESTRUP *et al.*, 2005).

Visando a necessidade de exploração em águas profundas e os desafios existentes nesses ambientes, no *tópico 2.2* será dada maior atenção às características e às propriedades do polímero fluorado PVDF. Esse material vem sendo empregado nas estruturas dos *risers* flexíveis, atendendo as solicitações dessas estruturas e do ambiente severo onde as mesmas são empregadas.

2.2. O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O **PVDF** é um polímero fluorado de estrutura química linear. Dos plásticos fluorados, esse material tem sido empregado em muitas aplicações. Sua desvantagem na

área de resistência química é a não estabilidade a álcalis fortes, solventes polares, aminas, cetonas e ésteres. Entretanto, esse polímero apresenta elevada resistência à tração e ao ambiente radioativo onde alguns plásticos teriam sua confiabilidade questionável (SIXSMITH e HANSELKA, 1997).

Esse polímero é constituído pela alternância de grupos CH_2 e CF_2 ao longo da sua cadeia polimérica. O grau de cristalinidade desse polímero semicristalino pode variar de 35 a mais que 70% dependendo do método de preparação e da história termomecânica (DROBNY, 2006). Apresenta temperatura de fusão de aproximadamente 170°C , boa resistência química, ao intemperismo e à fluência. Pode ser utilizado na faixa de temperatura compreendendo a -60 e 150°C (HARPER e PETRIE, 2003) e pode ser extrusado para dutos flexíveis, apresentando resistência à temperatura até 130°C , na qual o fabricante garante que o material não sofre degradação e o duto pode ser usado por 20 anos (http://www.arkema.com/pdf/EN/press_release/2008/rio_oil_gas_2008).

2.2.1. Estrutura química do PVDF

A estrutura química do PVDF é simples. A unidade monomérica consiste de dois átomos de flúor e dois de hidrogênio ligados a cada átomo de carbono, separadamente (NALWA, 1995). A representação dessa estrutura pode ser observada na **Figura 3**.

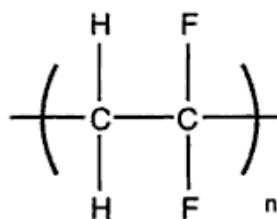


Figura 3: Estrutura química do PVDF.

Sua unidade monomérica apresenta repetibilidade de $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, na qual os átomos são ligados covalentemente formando longas cadeias. Como os átomos de hidrogênio são eletropositivos e os átomos de flúor são eletronegativos com relação aos átomos de carbono, o PVDF é polar (HARPER e PETRIE, 2003).

Sua estrutura constituída pela alternância dos grupos CH_2 e CF_2 tem efeito nas suas propriedades que combinam algumas das melhores características de desempenho de ambos os materiais, polietileno (PE) $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ e poli (tetrafluoretileno) (PTFE) $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ (DROBNY, 2006). Essa alternância na cadeia polimérica contribui para suas características, tais como, flexibilidade e tenacidade. No entanto, a presença de átomos de hidrogênio na cadeia reduz a resistência química e permite a degradação mais facilmente (LOKENS GARD, 2004).

Alguns *grades* comerciais de PVDF são copolímeros de difluoreto de vinilideno (VDF) em menores quantidades, normalmente menos que 6% de outros monômeros fluorados, tais como hexafluorpropeno (HFP), clorotrifluoretileno (CTFE) e tetrafluoretileno (TFE). Estes apresentam propriedades um pouco diferentes das do homopolímero (DROBNY, 2006), como por exemplo, maior flexibilidade, menor resistência à tração, entre outras.

Embora sua estrutura seja considerada simples, o PVDF pode apresentar pelo menos quatro **fases cristalinas**, α , β , γ e δ . As condições em que uma conformação ou fase específica pode ser formada dependem fortemente do processamento, tratamentos mecânicos e térmicos que o polímero pode sofrer (QUDAH e AL-RAHEIL, 1995).

2.2.2. Fases cristalinas do PVDF

O PVDF exibe um polimorfismo cristalino complexo, o qual não pode ser encontrado em outro polímero sintético. Na literatura, muitos autores referem-se aos quatro polimorfos α , β , γ e δ como fases **II**, **I**, **III** e **IV**, respectivamente. Estas fases estão presentes em diferentes proporções no material, dependendo de uma variedade de fatores que afetam o desenvolvimento da estrutura cristalina, tais como pressão, intensidade do campo elétrico, cristalização controlada do fundido, precipitação em solventes e cristalização com nucleantes como, por exemplo, surfactantes. As formas α e β são as mais comuns em situações práticas (DROBNY, 2006).

Dentre as fases polimórficas que o PVDF pode apresentar a **fase α** é a mais estável termodinamicamente e pode ser obtida diretamente do material fundido (BOTELHO *et al.*, 2008), pelo resfriamento abaixo de 160 °C. Em temperaturas acima deste valor uma mistura das fases α e γ é formada, sendo que a fração γ aumenta com o tempo e com a temperatura de cristalização (GREGORIO JR. e CESTARI, 1994). Esta fase apresenta forma cristalográfica monoclínica com parâmetros de rede $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$ (NALWA, 1995).

Esta fase cristalina é formada quando a cadeia apresenta conformação alternada trans-gauche ($TGT\bar{G}$) conforme apresentado na **Figura 4** (DUCHARME *et al.*, 2000). Essa conformação é distorcida devido ao impedimento estérico entre os átomos de flúor (NALWA, 1995).

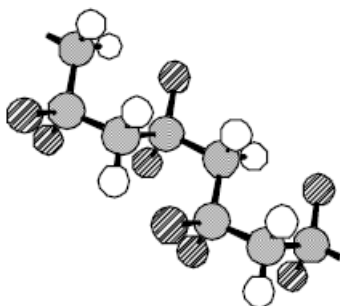


Figura 4: Estrutura do PVDF; em cinza os átomos de carbono, em listrado os átomos de flúor e em branco os átomos de hidrogênio. Conformação alternada trans-gauche ($TGT\bar{G}$) da fase paraelétrica α . Adaptado de DUCHARME *et al.*, 2000.

O PVDF cristalizado na fase apolar α é usado em aplicações estruturais, tais como nas indústrias *offshore* e química devido às suas boas propriedades, em especial, mecânica e química (CASTAGNET *et al.*, 2000).

A **fase β** é construída de uma estrutura trans que leva a piezoeletricidade, piroeletricidade e ferroeletricidade; essa característica permite que esse material atenda a muitas aplicações tecnológicas em vários campos, tais como sensores e atuadores, além de aplicações eletro-ópticas e biológicas. Essa fase pode ser obtida principalmente por duas técnicas: diretamente de solução ou pelo estiramento mecânico da fase α (NALWA, 1995).

Esta fase polar é a fase cristalina de mais interesse para a ferroeletricidade. Nesta fase, todas as cadeias poliméricas estão nas conformações: trans, zig-zag planar distorcida. Isso é devido ao impedimento estérico provocado pelos átomos de flúor por serem muito grandes não permitindo uma simples conformação toda trans. Essa conformação resulta uma célula ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$ e $c = 2,56 \text{ \AA}$ (NALWA, 1995).

A **Figura 5** mostra a conformação toda trans (TTTT) da fase polar β (DUCHARME *et al.*, 2000).

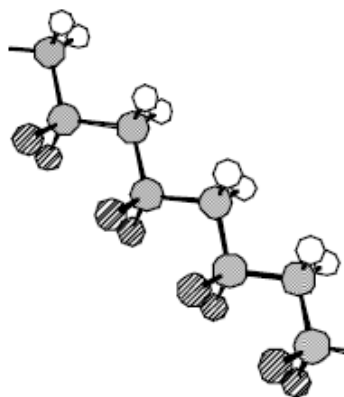


Figura 5: Estrutura do PVDF; em cinza os átomos de carbono, em listrado os átomos de flúor e em branco os átomos de hidrogênio. Conformação toda trans *TTTT* da fase ferroelétrica β . Adaptado de DUCHARME *et al.*, 2000.

Quando a **fase β** é obtida por estiramento da fase α , a eficiência dessa transformação depende das condições como, por exemplo, temperatura. A conversão aumenta quando a transformação é realizada em temperaturas menores que 100 °C (HSU e GEIL, 1989), (BOTELHO *et al.*, 2008)) e razão de estiramento com valor superior a 5 (MCGRATH e WARD, 1980). As temperaturas mais altas reduzem a quantidade da fase α transformada na fase β , sendo que acima de 120 °C praticamente não ocorre conversão, resultando dessa forma na fase α orientada (HSU e GEIL, 1989).

Filmes não orientados exclusivamente na **fase β** também podem ser obtidos da cristalização do PVDF da solução com N,N dimetilformamida ou dimetilacetamida em temperatura abaixo de 70 °C (SENCADAS *et al.*, 2006).

A **fase polar γ** , obtida da cristalização em temperatura elevada, tem uma conformação intermediária entre aquela das fases α e β , consistindo de uma sequência de

três trans ligadas a uma gauche ($TTTG^-TTTG^+$) (DAVIS *et al.*, 1978), e com célula ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 4,97 \text{ \AA}$, $b = 9,66 \text{ \AA}$ e $c = 9,66 \text{ \AA}$ (MARK, 1999). Esta fase também pode ser produzida por cristalização do fundido sob alta pressão (WELCH e MILLER, 1976) ou através de uma transformação da fase α induzida por recozimento em pressão atmosférica (PREST JR e LUCA, 1975).

A **fase δ** , uma versão polar da fase α , pode ser obtida polarizando a fase α em altos campos elétricos (DAVIS *et al.*, 1978). Esta fase apresenta forma cristalográfica ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$ (MARK, 1999).

2.2.3. Aplicações típicas do PVDF

O PVDF é amplamente utilizado em aplicações, tais como tubos, revestimento interno, peças de máquinas ou tanques destinados a ambientes agressivos como, por exemplo, nos processos químicos ou em produção *offshore* de petróleo ou em ambientes com alto requerimento de pureza, tais como tubulações de água ultrapura para fabricação de semicondutores. Em todas essas aplicações a fase cristalina α é a predominante (GACOUGNOLLE *et al.*, 2006). Devido à sua resistência a ambientes hostis e às suas propriedades, piro e piezoelétricas e mais baixa fricção (HARPER e PETRIE, 2003), este material atende aplicações desde simples recobrimentos protetores para tubos e construção para dispositivo transdutor, detectores, memórias ferroelétricas, entre outras (GREGÓRIO JR, 2005).

Outro amplo campo de aplicação deste material é a indústria química em sistemas de distribuição de fluidos para tubos condutores e sólidos, acessórios, válvulas, bombas, embalagens de proteção e forros de tanques. Outras aplicações estão voltadas para

equipamento de fluidos de tratamento e filtros nas indústrias alimentícia, bioquímica e farmacêutica, além de ser utilizado para a fabricação de membranas microporosas e de ultrafiltração (DROBNY, 2006). Nos campos elétricos e eletrônicos, esse material é aplicado a revestimento de multifios, tubulações que encolhem em presença de calor, fios de computador, cabos e abraçadeiras. Devido à sua aceitação no manuseio de alimentos e produtos farmacêuticos, as mangueiras de transferência são revestidas com esse material. Sua resistência à corrosão também é um fator predominante nestas aplicações (SCHWEITZER, 2000).

Em sistemas de distribuição de fluidos, esse material encontra aplicações, tais como material de vedação, diafragmas de válvulas e membranas para filtros microporosos e ultrafiltração (SCHWEITZER, 2000).

2.2.4. Propriedades do PVDF

As propriedades específicas dependem da estrutura do polímero. Os plásticos fluorados oferecem uma variedade de propriedades únicas, em particular, boa resistência química (DROBNY, 2006). Em resumo, esses polímeros apresentam as seguintes propriedades:

- ✿ *boas resistências mecânicas e tenacidade;*
- ✿ *boa resistência à abrasão;*
- ✿ *boa resistência à fluência;*
- ✿ *elevada estabilidade térmica;*
- ✿ *temperatura de serviço relativamente alta;*

- ✿ *processável por extrusão;*
- ✿ *resistência química a muitos produtos químicos e solventes;*
- ✿ *excepcional resistência a intempéries;*
- ✿ *aditivos estabilizantes não são necessários;*

Como o grau de cristalinidade altera significativamente a resistência mecânica e a tenacidade assim como a resistência ao impacto do polímero, outros fatores mais relevantes que influenciam as propriedades do PVDF são a massa molar, a distribuição da massa molar, a quantidade de irregularidades ao longo da cadeia polimérica e a forma cristalina (DROBNY, 2006).

2.2.4.1. Propriedades físicas e mecânicas e resistência química

O comportamento mecânico de um polímero está associado às suas fases amorfa e cristalina e à sua região interfacial. O principal fator que controla suas propriedades é a conformação da cadeia no estado sólido, que depende da cristalização e, portanto, da história térmica do polímero (PETERLIN, 1975). No caso do PVDF, o resfriamento realizado de forma lenta permite que os esferulitos nucleados no primeiro estágio de resfriamento se tornam maiores, antes de encontrarem outras zonas de cristalização. Isso reduz o número de regiões amorfas inter-esferulíticas e, conseqüentemente, aumenta o grau de ordem na rede (LUDWIG e URBAN, 1997) aumentando o módulo de elasticidade e a tensão no limite de escoamento (EL MOHAJIR e HEYMANS, 2001).

Algumas propriedades típicas do homopolímero PVDF podem ser observadas na *Tabela 1* (DROBNY, 2006).

Tabela 1: Propriedades típicas do PVDF homopolímero (DROBNY, 2006).

Propriedades	Método ASTM	Unidade	Valor
Resistência à tração a 25 °C	D 638	MPa	30-50
Alongamento na ruptura a 25 °C	D 638	%	50-250
Tensão no limite de escoamento (25°C)	D 638	MPa	38-52
Módulo de flexão	D 790	MPa	900-
Dureza, Shore D	D 2240	-	77-80
Densidade	D 792	-	1,75-
Temperatura de fusão cristalina	-	°C	160-190
Coefficiente de atrito em aço	-	-	0,14-
Absorção de água	-	%	0,04
Temperatura de degradação	-	°C	390

Este material também apresenta baixa tensão superficial, boa resistência à chama e pode ser soldado por fusão térmica. Além disso, o PVDF pode manter sua resistência mecânica e química em uma faixa de operação de -40 a 160 °C (SCHWEITZER, 2000).

2.3. Viscoelasticidade

O comportamento dos materiais de massa molar baixa é normalmente discutido em termos de dois tipos particulares de materiais ideais: o *sólido elástico* e o *líquido viscoso*. O primeiro tem uma forma definida e é deformado por forças externas dentro de uma nova forma de equilíbrio; quando a força é removida, o material volta instantaneamente a sua

forma original. O sólido armazena toda energia que é obtida da força externa durante a deformação, e essa energia é disponível para restabelecer a forma original quando as forças são removidas. Ao contrário, um líquido viscoso não tem forma definida e flui irreversivelmente sob a ação de forças externas (WARD e SWEENEY, 2004).

Os materiais poliméricos formam uma classe de materiais cujo comportamento intermediário entre um sólido elástico e um líquido viscoso está relacionado à natureza/caráter da sua longa cadeia (BASTIAANSEN *et al.*, 1990). Assim, seu comportamento depende da temperatura e da escala de tempo escolhida experimentalmente. A forma de resposta, que combina ambos, características de um líquido e de um sólido, é denominada viscoelasticidade (WARD e SWEENEY, 2004).

Para um componente exposto à força uniaxial, a tensão de engenharia, σ , no material é a força aplicada, seja de tração ou compressão, dividida pela área inicial da seção transversal. A deformação de engenharia, ε , no material é a extensão, ou redução no comprimento, dividido pelo comprimento inicial. Em um **material perfeitamente elástico** (Hookeano) a tensão, σ , é diretamente proporcional à deformação, ε , e a relação pode ser escrita pela tensão uniaxial e deformação como na *Equação 1*.

$$\sigma = constante . \varepsilon \quad (1)$$

Onde a constante é o módulo de elasticidade do material.

Em um **fluido perfeitamente viscoso** (Newtoniano) a tensão de cisalhamento, τ , é diretamente proporcional à taxa de deformação (dy/dt ou $\dot{\gamma}$) e a relação pode ser escrita como na *Equação 2*.

$$\tau = constante . \dot{\gamma} \quad (2)$$

Onde a constante neste caso representa a viscosidade do fluido.

Em um **material viscoelástico** a tensão é função da deformação e do tempo, conforme pode ser observado pela *Equação 3*.

$$\sigma = f(\varepsilon, t) \quad (3)$$

Esse tipo de resposta se refere ao comportamento viscoelástico não linear. Para um material com comportamento viscoelástico linear, no entanto, a mesma pode ser simplificada, como mostra a *Equação 4*.

$$\sigma = \varepsilon f(t) \quad (4)$$

Esta equação mostra que em um teste de tração, por exemplo, para um determinado valor de tempo decorrido, a tensão e a deformação serão diretamente proporcionais. Os diferentes tipos de resposta desses materiais estão apresentados na **Figura 6** (CRAWFORD, 1998).

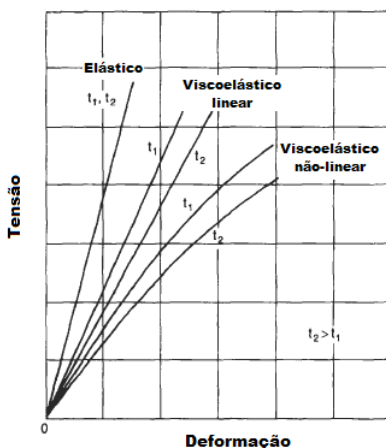


Figura 6: Comportamento tensão *versus* deformação dos materiais, elástico e viscoelástico, para dois valores de tempos decorridos, t . Adaptado de CRAWFORD, 1998.

Os polímeros são os sistemas viscoelásticos mais importantes. Acima da temperatura de transição vítrea, a resposta desses materiais para o campo de perturbação mecânica envolve vários tipos de movimentos moleculares. Esses movimentos implicam cooperatividade nas mudanças conformacionais que os produzem. A cooperatividade ocorre mesmo quando a relaxação se propaga ao longo das cadeias, envolvendo um número crescente de segmentos da cadeia com o passar do tempo. Em tempos muito longos ocorre o desemaranhamento das cadeias e o maior tempo de relaxação associado com esse processo mostra uma forte dependência em ambos: massa molar; estrutura molecular, ou seja, presença de ramificação do sistema; reticulação; tamanho de grupos laterais; entre outros. O processo no qual ocorre o desemaranhamento, governa o escoamento do sistema. Como uma consequência da complexidade das respostas moleculares, as cadeias poliméricas apresentam uma ampla distribuição dos tempos de relaxação que se estendem desde tempos muito curtos até ao longo de várias décadas no tempo ou domínio de frequência (CRAWFORD, 1998).

Para as propriedades de fluência, relaxação de tensão e recuperação após a remoção de uma tensão ou deformação aplicada, dois efeitos podem existir, sendo um físico e o outro químico. O efeito físico é devido à natureza viscoelástica dos polímeros, que significa que a resposta para uma tensão ou deformação aplicada não é instantânea, mas se desenvolve com o tempo. O efeito químico é devido ao envelhecimento do material sob influências ambientais. Contudo, em curto prazo, a temperatura em ambiente normal e com a ausência de outros efeitos ambientais, o efeito físico predominará, mas em longo prazo, temperaturas mais elevadas e a introdução de outros agentes de degradação, o efeito químico torna-se significativo (BROWN, 1999).

2.3.1. Fluência e comportamento de recuperação de polímeros

Fluência é a deformação do material durante o tempo devido à aplicação de uma tensão constante e contínua. Essa deformação pode ser elástica e/ou plástica. Materiais poliméricos se deformam por fluência e essa deformação é suscetível a três fatores: tensão; tempo; temperatura (GERRY e RON, 1994). De maneira similar se a tensão sob o material é removida, ocorrerá uma recuperação da deformação dependente do tempo. Esses comportamentos são ilustrados na **Figura 7** (CRAWFORD, 1998).

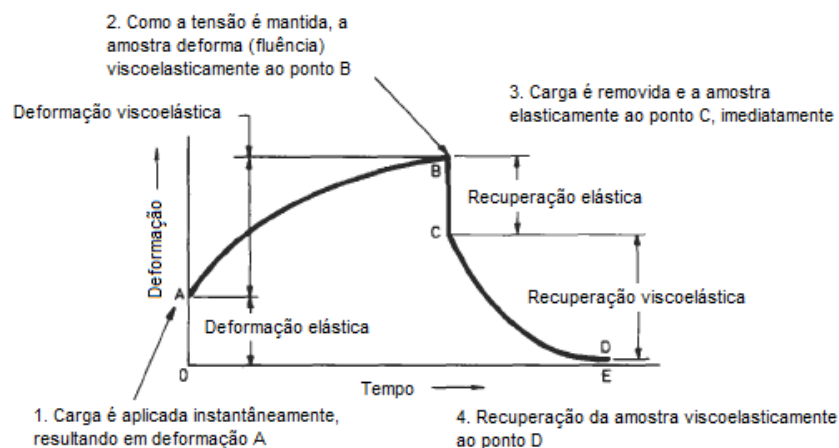


Figura 7: Fluência e comportamento de recuperação de um plástico. Adaptado de CRAWFORD, 1998.

Uma vez que a tensão é removida no final de um teste de fluência, o polímero pode não retornar às suas dimensões originais. A recuperação incompleta pode acontecer mesmo quando a tensão aplicada é menor que a do limite de escoamento. A quantidade de recuperação dependerá da magnitude da tensão aplicada, do período de tempo durante o qual a tensão foi aplicada e das propriedades do material.

Na fluência em curto prazo ou em condições de baixa tensão, o período de recuperação pode ser rápido, mas em longo prazo ou em condições de alta tensão e/ou (alta temperatura), a recuperação pode ser muito lenta (PLASTICS PIPE INSTITUTE, 2007).

Embora uma curva típica ressaltando os três estágios de fluência não foi encontrada para o PVDF, uma curva de fluência da poliamida 6 (PA 6) apresentando os três estágios pode ser observada na **Figura 8**. A curva apresentada correspondente a carga de 76 MPa e é representativa de todos os testes realizados em diferentes valores de cargas constantes e

contínuas, na qual os três estágios de fluência podem ser identificados (REGRAIN *et al.*, 2006):

- ★ o estágio de fluência primário onde a taxa de deformação por fluência diminui continuamente;
- ★ o estágio de fluência secundário com taxa de deformação por fluência quase constante que é também a mínima taxa de deformação por fluência. Possui um caráter viscoso e não é recuperável;
- ★ um estágio de fluência terciário onde a taxa de deformação por fluência aumenta. O empescoamento aparece próximo ao início desse estágio e a fratura ocorre no seu término;

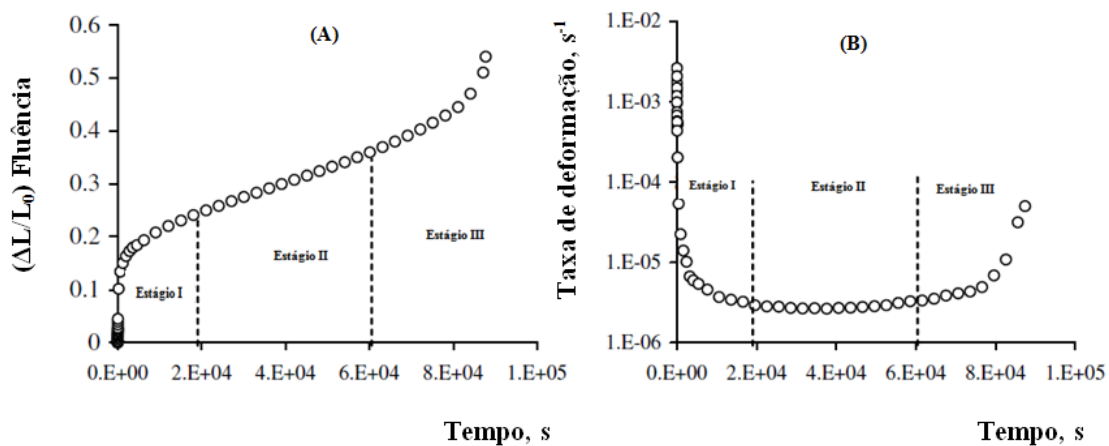


Figura 8: (a) Deformação *versus* tempo e (b) taxa de deformação *versus* tempo para um corpo de prova de PA 6 submetido a $\sigma = 76$ MPa. Adaptado de REGRAIN *et al.*, 2009.

A taxa de deformação durante o regime do estado estacionário é obtida através da Equação 5:

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (5)$$

Onde σ é a tensão, T é a temperatura (K), A é uma constante, n é o expoente de tensão e Q é a energia de ativação para fluência (J/mol). Esses são constantes do material que devem ser determinados experimentalmente (CHARLES *et al.*, 1997).

As respostas para dois níveis de tensão para materiais elástico linear e viscoelástico linear são comparadas na **Figura 9**. No primeiro caso a deformação segue exatamente o padrão do programa de carregamento e em exata proporcionalidade à magnitude da tensão aplicada. Para o caso mais geral de um sólido viscoelástico linear, a deformação total, e , é a soma das três partes essencialmente separadas: e_1 , deformação elástica instantânea; e_2 , deformação elástica atrasada; e_3 , o fluxo Newtoniano (WARD e SWEENEY, 2004).

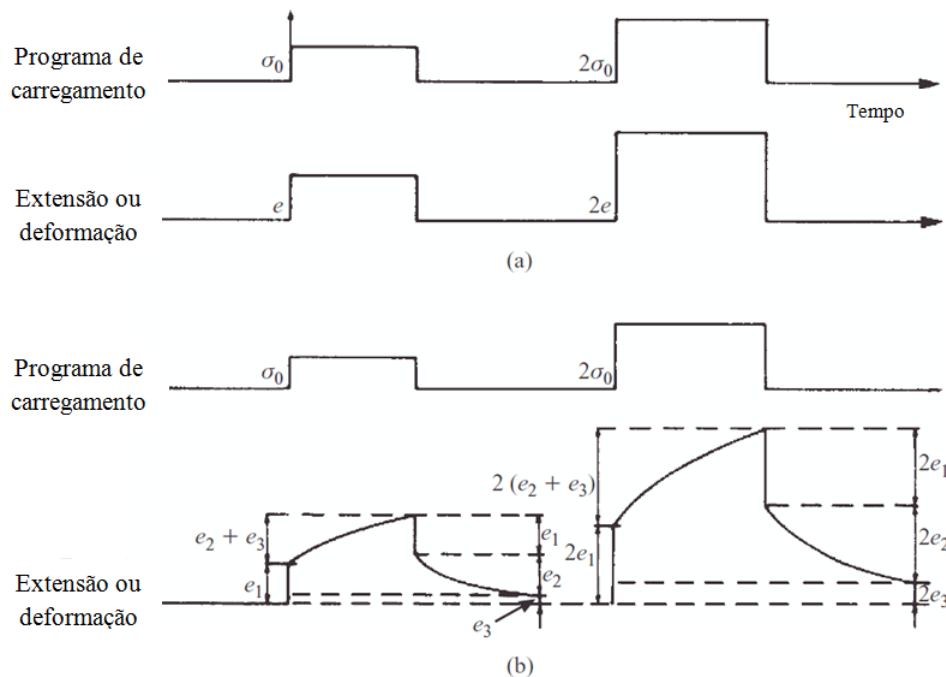


Figura 9: Deformação de um sólido elástico (a); deformação de um sólido viscoelástico linear (b). Adaptado de WARD e SWEENEY, 2004.

Como o material apresenta comportamento linear, as magnitudes de e_1 , e_2 e e_3 são exatamente proporcionais à magnitude da tensão aplicada, tal que a flexibilidade à fluência $J(t)$, que é apenas função do tempo, pode ser definida conforme a *Equação 6*:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = J_0 + J_1 + J_2 \quad (6)$$

Onde, J_0 , J_1 e J_2 estão relacionados às deformações: $\varepsilon_0 = \sigma_0 J_0(t - \sigma_0)$, $\varepsilon_1 = \sigma_1 J_1(t - s_1)$ e $\varepsilon_2 = \sigma_2 J_2(t - s_2)$, respectivamente. Onde s_1 e s_2 são tempos arbitrários ($\neq 0$) e σ_0 é a tensão correspondente a $t = 0$.

A máxima compreensão na natureza da fluência é obtida apresentando graficamente o logaritmo da flexibilidade à fluência *versus* o logaritmo do tempo sob uma ampla escala de tempo, como mostra a **Figura 10**. Este diagrama mostra que em tempos muito curtos a flexibilidade à fluência (caracteristicamente 10^{-9} Pa^{-1}) é um valor correspondente para um sólido vítreo e independe do tempo; por outro lado, em tempos muito longos a flexibilidade à fluência (normalmente 10^{-5} Pa^{-1}) está atribuída a um sólido borrachoso e é independente do tempo. Em tempos intermediários, a flexibilidade à fluência se encontra entre esses extremos e é dependente do tempo, tal que o comportamento é viscoelástico (WARD e SWEENEY, 2004). É de suma importância frisar que esses valores (10^{-9} e 10^{-5} Pa^{-1}) não são absolutos e nem sempre o comportamento vítreo é observado porque vai depender da temperatura de ensaio em relação à T_g do material. Se a T de ensaio for maior que a T_g , logo não observará um comportamento de um sólido vítreo.

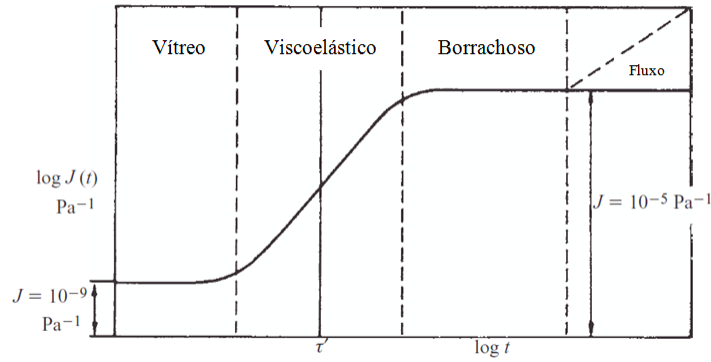


Figura 10: Flexibilidade à fluência $J(t)$ como uma função do tempo t ; τ' é o tempo característico (tempo de retardação). Adaptado de WARD e SWEENEY, 2004.

2.3.2. Relaxação de tensão

Outra importante consequência da natureza viscoelástica de materiais como, por exemplo, polímeros é que se eles são submetidos à deformação e essa deformação é mantida constante; com o progresso do tempo, a tensão necessária para manter essa deformação constante diminui. Esse fenômeno é conhecido como relaxação de tensão (CRAWFORD, 1998).

Para essa classe de materiais, normalmente, a relaxação e a fluência podem ser representadas pelo **módulo de relaxação $E(t, T)$** (Equação 7) onde a tensão está variando e a deformação é constante e pela **flexibilidade à fluência $J(t, T)$** (Equação 8) onde a deformação está variando com a tensão constante. Em ambos os casos, T é a temperatura que influencia as propriedades de deformação dos polímeros e t é o tempo. Assim,

$$E(t, T) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \quad (7)$$

$$J(t, T) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad (8)$$

Entretanto, $E(t, T)$ não se iguala a $1/J(t, T)$ a menos que não exista dependência do tempo (SWALLOWE, 1999).

2.4. Cavitação

A deformação plástica de muitos polímeros semicristalinos, em particular, PVDF, quando tensionados uniaxialmente induz uma quantidade significativa de cavitação. Essa é sinalizada no material na forma do aparecimento de uma cor esbranquiçada (visível a olho nu) quando cargas são aplicadas próximo ao valor do limite de escoamento.

A cavitação nem sempre é observada no teste de tração. A ocorrência desse processo depende do tipo de material e das condições de teste. Além dessas observações, nunca é notado em teste de compressão realizado com material similar (GALESKI, 2003). Este fenômeno está associado à nucleação e crescimento de microvazios no material.

Normalmente um polímero que sofre cavitação apresenta lamelas mais perfeitas e maiores e as cavidades são formadas na fase amorfa antes da ocorrência do escoamento plástico dos cristais. Se os cristais lamelares são defeituosos e finos, as tensões de cisalhamento críticas para iniciarem os deslizamentos cristalográficos são menores que a tensão necessária para a cavitação ocorrer. Dessa forma, os vazios não são ativados.

Além dos vazios ocasionados pelo estiramento por tração, alguns vazios podem ser formados durante a solidificação. Vazios com dimensões na escala de μm são

desenvolvidos próximo ao término da cristalização, e seu número e tamanho dependem das condições de solidificação (PAWLAK e GALESKI, 2008).

Três faixas de comportamento mecânico podem ser identificadas no PVDF (CASTAGNET, *et al.*, 2000a):

- ℵ Quando a temperatura de ensaio (T) é menor que a T_g , o comportamento mecânico do PVDF é frágil. A fratura ocorre com numerosos fragmentos e o fenômeno de cavitação não é observado;
- ℵ Quando $T_g < T < T_g'$, a fase amorfa livre é borrachosa. A fase amorfa restrita e/ou os primeiros defeitos cristalinos dentro dos cristais não têm mobilidade. O comportamento mecânico torna-se dúctil. Enquanto a deformação ainda é homogênea, a cavitação influencia a amostra;
- ℵ Se $T_g' < T$, a mobilidade completa da fase amorfa e talvez de algumas cadeias dentro dos cristais aumente. O comportamento mecânico ainda é dúctil e o empescoamento é propagado ao longo da amostra. A cavitação aparece durante a deformação homogênea e persiste na área de propagação do pescoço;

Isso pode ser um indicativo de que o fenômeno de cavitação envolve relaxação da fase amorfa; a mobilidade molecular aumenta com a temperatura. Sendo assim, conclui-se que um elevado grau de mobilidade da cadeia é necessário para que a cavitação seja observada.

Normalmente a cavitação é identificada pela técnica de difração de raios-X a baixo ângulo, visto como um rápido aumento da intensidade de dispersão. Na escala

macroscópica, a intensidade de vazios também é observada como cavitação de um material deformado (PAWLAK e GALESKI, 2008).

2.5. Indentação Instrumentada

A indentação instrumentada também conhecida como indentação sensível à profundidade é uma forma relativamente nova de teste mecânico que significativamente expande-se sobre as capacidades do teste de dureza. A indentação instrumentada emprega instrumentação de alta resolução para controlar e monitorar continuamente as cargas e os deslocamentos de um indentador enquanto o mesmo penetra e é retirado de um material (HAY e PHARR, 2000).

Como os testes de microdureza convencional utilizam a imagem da indentação para a determinação da dureza, muitos erros são introduzidos quando se mede o comprimento das diagonais, principalmente, quando as indentações são pequenas. Além disso, a indentação sensível à profundidade oferece outras vantagens, tais como a possibilidade de obter informações sobre as propriedades elástica e plástica dependente do tempo da amostra (DOERNER e NIX, 1986).

Alguns efeitos de parâmetros de teste podem influenciar a microdureza (LOPEZ, 1993). Dentre esses podemos ressaltar os seguintes:

★ Temperatura

Espera-se uma ligeira dependência da microdureza com a temperatura porque essa propriedade está relacionada ao módulo elástico e esse é dependente da temperatura.

★ *Tempo de carregamento*

Os polímeros exibem comportamento viscoelástico e devido ao efeito de fluência, um aumento nas dimensões da indentação com tempo de indentação muito longo é observado. Consequentemente, um menor valor de microdureza é medido. O decréscimo do número de microdureza com o tempo de carregamento pode ser verificado através da Equação 9.

$$MH = At^{-K} \quad (9)$$

Nesta equação t corresponde ao tempo de indentação, A é o coeficiente que para uma dada morfologia depende da temperatura e da tensão de carregamento correspondente à microdureza antes de qualquer recuperação, e k é uma constante que fornece uma medida qualitativa para o estado de recuperação do material.

★ *Efeito da plataforma*

Este efeito é atribuído ao indentador penetrando no material contra uma plataforma de aço. Pequenas cargas devem ser selecionadas para resultar pequenas indentações a fim de evitar alguma perturbação influenciada pela plataforma do equipamento que pode levar a valores de microdureza mais altos. Quanto mais espessa é a amostra, menor é o efeito.

2.5.1. Equipamento de teste

A **Figura 11** mostra esquematicamente um equipamento para realizar os testes de indentação instrumentada. Esse consiste de três componentes básicos (HAY e PHARR, 2000):

- ✿ indentador de geometria específica, normalmente montado em uma coluna rígida através da qual a força é transmitida;
- ✿ atuador para aplicar a força;
- ✿ sensor para medir o deslocamento do indentador;

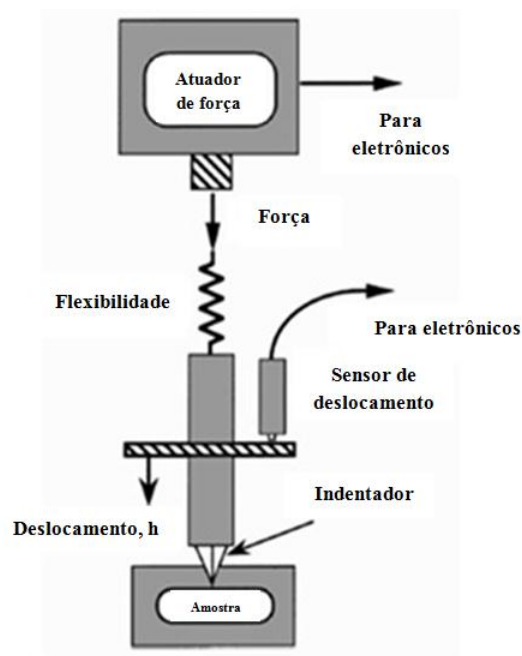


Figura 11: Representação esquemática dos componentes básicos de um sistema de teste de indentação instrumentada. Adaptado de HAY e PHARR, 2000.

2.5.2. Tipos de Indentadores

Uma variedade de indentadores feitos de vários materiais é usada em teste de indentação instrumentada. O diamante provavelmente é o material mais frequentemente utilizado devido à sua alta dureza e módulo elástico que minimizam a contribuição do deslocamento de medida a partir do indentador (HAY e PHARR, 2000).

O *indentador piramidal* mais frequentemente utilizado em teste de indentação instrumentada é o indentador Berkovich; uma pirâmide de três lados com a mesma relação profundidade-área como a pirâmide Vickers de quatro lados. Esse normalmente é usado em trabalhos de microdureza convencional. No entanto, a geometria Berkovich apresenta como vantagem a menor suscetibilidade a defeito na fabricação, uma vez que três lados se unem formando um ponto. Assim, sua geometria se mantém em escala muito pequena. Por outro lado, uma pirâmide de quatro lados tende a terminar em uma aresta ao invés de um ponto, ocasionando uma diferença de geometria em escala pequena comparada a geometria em escalas maiores; mesmo para os melhores indentadores Vickers, o defeito associado à aresta tem comprimento de aproximadamente 1 μm (HAY e PHARR, 2000).

Os *indentadores esféricos* são importantes tipos de indentadores no teste de indentação instrumentada. Os esféricos se diferenciam dos contatos agudos dos indentadores Berkovich ou Vickers na forma como as tensões desenvolvem durante a indentação. Para os indentadores esféricos, as tensões de contato são inicialmente pequenas e produzem apenas deformação elástica. Conforme o indentador é pressionado na superfície, uma transição da deformação elástica para plástica ocorre, a qual pode ser utilizada para examinar o limite de escoamento e o endurecimento por trabalho, e recriar a

curva uniaxial, tensão-deformação, do dado obtido em um único teste (FIELD e SWAIN, 1993 apud in HAY e PHARR, 2000).

Os ***indentadores canto de cubo*** são indentadores cuja geometria corresponde a uma pirâmide de três lados, com faces reciprocamente perpendiculares, dispostas em uma geometria como a canto de cubo. O ângulo formado pela face e linha de centro para esse indentador é de 34.3° , considerando que para o indentador Berkovich o ângulo é de $65,3^\circ$. Esse tipo de indentador é mais agudo e produz tensões e deformações mais elevadas na vizinhança do contato (PHARR, 1998).

Os ***indentadores cônicos***, assim como o Berkovich, têm uma geometria aguda auto-similar, mas sua simples simetria cilíndrica o torna atrativo de um ponto de vista de modelagem. Esses também são interessantes porque as complicações associadas com os concentradores de tensão nas bordas agudas do indentador são ausentes. Todavia, poucos testes de indentação instrumentada têm sido realizados com esses tipos de indentadores. Isso se deve a dificuldade de manufaturar diamantes cônicos com pontas agudas (TSUI *et al.*, 1997 apud in HAY e PHARR, 2000).

2.5.3. Método Oliver-Pharr

OLIVER e PHARR (2004) desenvolveram uma metodologia para medir a dureza e o módulo elástico de um material através dos dados de carga-profundidade de indentação obtidos durante um ciclo de carregamento e descarregamento. Embora tenha sido desenvolvido para aplicações com indentador com geometria aguda, tal como uma pirâmide triangular Berkovich, essa metodologia se aplica a uma variedade de geometrias dos indentadores, incluindo também a esférica.

A **Figura 12** representa uma curva típica obtida com o emprego de um indentador Berkovich, onde **P** é a carga e **h** a profundidade relativa à superfície inicial não deformada. Durante o carregamento, tanto a deformação elástica quanto a plástica são consideradas naturais, como formas de impressão de dureza permanente. Durante o descarregamento, é considerado que apenas deslocamentos elásticos são recuperados; essa natureza elástica que facilita a análise (OLIVER e PHARR, 2004).

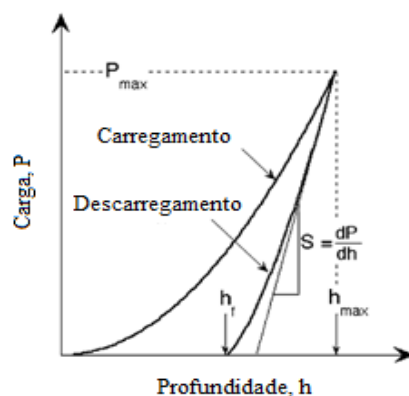


Figura 12: Ilustração dos dados de carga e profundidade de indentação mostrando os importantes parâmetros medidos. Adaptado de OLIVER e PHARR, 2004.

A **Figura 13** ilustra a curva de força *versus* profundidade onde por ser observado o comportamento de um material viscoelástico representado pela curva pontilhada mais a direita. Diferentemente do comportamento dos materiais elasto-plásticos que apresentam linearidade na região superior da curva de descarregamento, os materiais viscoelásticos se mostram sensíveis ao efeito de fluência e, assim, exibem uma curva em forma de "nariz" devido ao descarregamento imediato após alcançar a carga máxima.

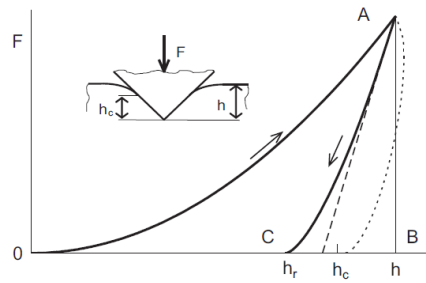


Figura 13: Esquema de uma curva de força *versus* profundidade. F : carga, h : profundidade de penetração total, h_c : profundidade de contato, h_r : profundidade residual após descarregamento. Curva pontilhada a direita - curva de descarregamento típica de um material viscoelástico. Adaptado de MENČÍK *et al.*, 2011.

Existem três parâmetros importantes que são medidos das curvas carga *versus* profundidade: carga máxima (P_{max}); profundidade máxima (h_{max}); rigidez de descarregamento elástico ou rigidez de contato ($S = dP/dh$) que corresponde a inclinação da parte superior da curva de descarregamento durante o estágio inicial dessa etapa. A precisão das propriedades mecânicas aferidas, tais como a dureza e o módulo elástico dependem inerentemente da precisão da medida desses parâmetros. A profundidade final também é outro parâmetro importante. Essa representa a profundidade permanente da penetração após o descarregamento completo do indutor (OLIVER e PHARR, 2004).

A análise utilizada para determinar a dureza, H , e o módulo elástico, E , é uma extensão da metodologia proposta por DOERNER e NIX (1986) que pondera o fato do descarregamento ser curvo de forma que não pode ser considerado pela aproximação, punção plana. Nesta aproximação utilizada por DOERNER e NIX (1986), a área de contato permanece constante quando o indutor é retirado do material e a curva de

descarregamento resultante é linear. Ao contrário, experimentos têm mostrado que as curvas de descarregamento não são lineares e normalmente são aproximadas pela relação da lei da potência, *Equação 10*.

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (10)$$

Onde α e m são as constantes de ajuste da lei da potência.

O procedimento exato usado para medir H e E baseia-se no processo de descarregamento apresentado na **Figura 14**, no qual é considerado que o comportamento do indentador Berkovich pode ser modelado por um indentador cônico com um semi-ângulo incluso, $\phi = 70,3^\circ$ (OLIVER e PHARR, 2004).

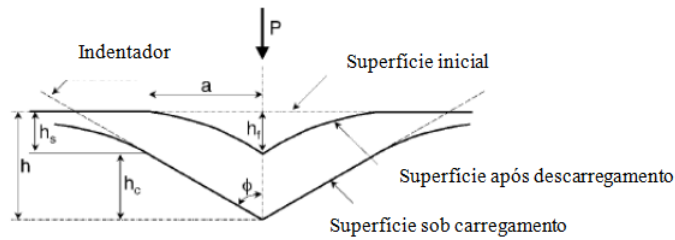


Figura 14: Processo de descarregamento mostrando parâmetros que caracterizam a geometria de contato. Adaptado de OLIVER e PHARR, 2004.

A profundidade ao longo da qual o contato é feito entre o indentador e a amostra, $h_c = h_{max} - h_s$, segue a *Equação 11*:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (11)$$

Onde ϵ é uma constante que depende da geometria do indentador.

Sendo $F(d)$ a função de área que descreve a área projetada (seção transversal) do indentador a uma distância d da sua ponta, a área de contato, A , é dada pela *Equação 12*.

$$A = F(h_c) \quad (12)$$

À medida que a área de contato é determinada, a dureza é calculada através da *Equação 13*.

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (13)$$

O módulo elástico, E , entretanto, é determinado da relação entre a área de contato e a rigidez de descarregamento medida através da *Equação 14*.

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad (14)$$

Onde E_{eff} é o módulo elástico efetivo definido pela *Equação 15* e β é um parâmetro que considera os desvios na rigidez ocasionados pela ausência de simetria axial para indentadores piramidais.

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (15)$$

O módulo elástico efetivo considera que o deslocamento elástico ocorre no material, sendo E o módulo elástico e ν a razão de Poisson, e no indentador, com módulo elástico E_i e razão de Poisson, ν_i .

A **Figura 15** mostra as funções de área determinadas com estes procedimentos para três indentadores de diamante, de geometria Berkovich, Vickers e cone 70,3°. Todos têm as mesmas funções de área, $A = 24,5.d^2$, e tendem para esta função em profundidades elevadas. Contudo, os dados mostram que realmente em cargas muito baixas (profundidade $< 10^2$) existe um distanciamento da área real em relação à área ideal para todos os três indentadores, sendo mais intenso para o indentador cônico e menos para o Berkovich. Os dados corroboram a afirmação de que as pontas de diamante mais agudas são aquelas com geometria Berkovich. Embora a função de área ideal, $A = 24,5.d^2$, é teoricamente a mesma para todos os indentadores, as funções de área diferem devido a distintos graus de arredondamento da ponta (HAY e PHARR, 2000).

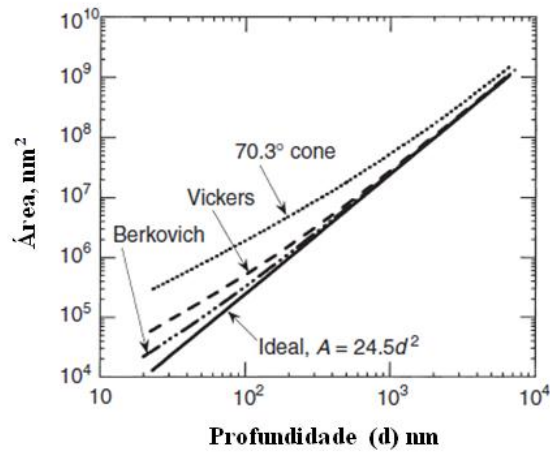


Figura 15: Funções de área para os indentadores Berkovich, Vickers e cone 70,3°. Adaptado de TSUI *et al.*, 1997.

2.5.4. Correlação entre dureza instrumentada e tensão no limite de escoamento

A correlação entre dureza instrumentada e tensão no limite de escoamento (σ_Y) é de amplo interesse na área de materiais poliméricos, principalmente, porque σ_Y não é definido trivialmente a partir de curvas de tensão-deformação. Para materiais metálicos, TABOR (1951) mostrou que a pressão de indentação média P_m está relacionada à tensão de fluxo do material, Y_F , pela *Equação 16*.

$$P_m = CY_F \quad (16)$$

Onde C é uma constante dependente da geometria do indentador com um valor de aproximadamente 3. Este valor é válido quando a deformação do sólido é considerada idealmente plástica.

JOHNSON (JOHNSON, 1970a) considerou que o indentador está penetrado em um núcleo semiesférico de raio a , conforme a **Figura 16** que representa um modelo idealizado de uma indentação, onde um núcleo semiesférico está anexado ao indentador e é rodeado por uma zona plástica, que por sua vez, está circundada por uma zona elástica. Além disso, considera-se que uma pressão hidrostática uniforme exista por todo o núcleo, cuja magnitude é similar à pressão aplicada, P . Fora do núcleo, a tensão e o deslocamento são obtidos da análise de HILL (HILL, 1950). A fronteira entre a região das deformações elástica e plástica é como uma semiesfera de raio c (HILL, 1950). Para JHONSON (1985b) o material indentado consiste de três regiões semiesféricas (DARLIX, 1986):

- (i) um núcleo (uma zona “morta” sob pressão hidrostática) de raio a (raio da área de contato);
- (ii) uma região elastoplástica, entre o raio a e c ;
- (iii) um material elástico além do raio c ;

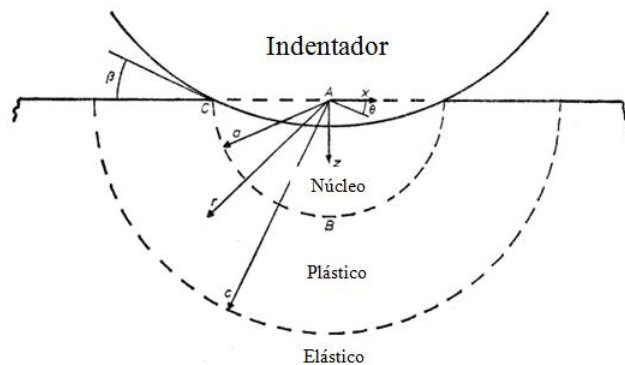


Figura 16: Modelo idealizado de uma indentação. Adaptado de STUDMAN, 1977.

Assumindo que a mudança de volume da indentação é acomodada pelo campo de deformação elástica no material, JOHNSON (1985b) derivou a *Equação 17* para a pressão de indentação.

$$\frac{P}{Y} = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \ln \left[\frac{E(\tan \beta)}{3Y} \right] \right\} \quad (17)$$

Esta relação é válida para $E(\tan \beta)/Y \leq 70$; para $E(\tan \beta)/Y > 70$, a indentação é denominada plástica e $P \approx 3Y$ (DARLIX, 1986).

FLORES *et al.* (2000) estudaram a correlação entre **H** e σ_Y por tração (σ_{Yt}) e por compressão (σ_{Yc}) para uma variedade de amostras de polietileno (PE) com diferentes morfologias, conforme a **Figura 17**. Verificou-se que em ambos os casos, os valores mais elevados corresponderam às amostras de cadeias estendidas, em relação aos valores das cadeias dobradas. Além disso, observaram que σ_{Yc} foi maior que σ_{Yt} . Essa diferença está associada ao efeito da componente hidrostática em tensão nos polímeros isotrópicos, tal como PE. Os dados apresentados na **Figura 17** mostram que a correlação entre **H** e σ_Y foi de $(H/Y_t \sim 3)$ e $(H/Y_c \sim 2)$ para tração e compressão, respectivamente. Quando a taxas de deformações são similares nos testes de tração e microdureza, BALTÁ CALLEJA *et al.*, 1995, observaram que $(H \sim 3 Y_t)$, para amostra de PE fundida e cristalizada.

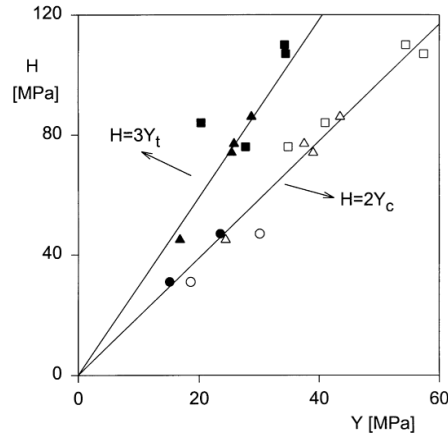


Figura 17: Variação da dureza com tensão no limite de escoamento por testes de tração (símbolos pretos) e de compressão (símbolos brancos). $\circ$, $\bullet$: amostras moldadas por compressão; $\triangle$, $\blacktriangle$: amostras recozidas em pressão atmosférica; $\square$, $\blacksquare$: amostras com cadeias estendidas.

2.5.5. Índice de plasticidade

O índice de plasticidade (ψ) de um corpo sólido é utilizado para caracterizar o comportamento relativo elástico/plástico do material quando esse sofre tensão ou deformação externa. Para materiais poliméricos, o índice de plasticidade corresponde à razão da área envolvida entre as curvas de carregamento e descarregamento (igual ao trabalho plástico e outra perda, tal como fricção interna durante a indentação) pela área total englobada sob a curva de carregamento (trabalho total incluindo o trabalho plástico e a recuperação viscoelástica) (TANG *et al.*, 2011).

No teste de indentação, esse índice pode ser determinado através da *Equação 18*.

$$\psi = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \quad (18)$$

Nesta equação A_1 corresponde à área sob a curva de carregamento e A_2 é a área sob a curva de descarregamento.

A **Figura 18** representa a curva carga *versus* deslocamento em um teste de indentação instrumentada. A área abaixo da curva de carregamento (A_1) corresponde à energia total gasta durante a indentação e a área abaixo da curva de descarregamento (A_2) está associada à energia liberada durante o descarregamento. A diferença entre ambas as áreas corresponde ao trabalho irreversível durante o teste de indentação.

Os materiais que apresentam comportamento viscoelástico-plástico, tais como os materiais poliméricos, o índice de plasticidade está na faixa de $0 < \psi < 1$. Para materiais com comportamento completamente elástico e totalmente plástico os valores deste índice corresponde a 0 e 1, respectivamente (SHOKRIEH, 2013).

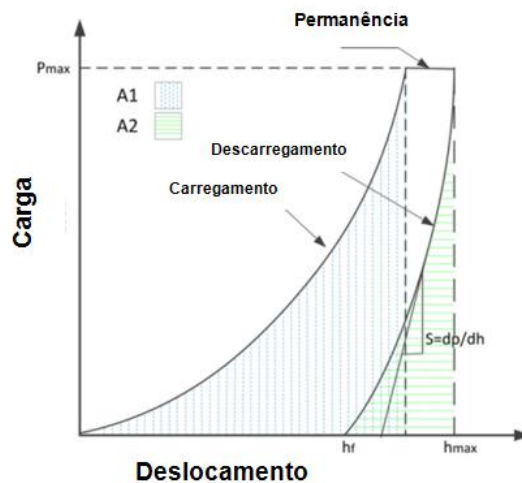


Figura 18: Curva de indentação instrumentada ilustrando as áreas de carregamento e descarregamento. Adaptado de SHOKRIEH, 2013.

TANG *et al.*, (2011) estudaram o efeito da carga sobre o índice de plasticidade das amostras de resina epóxi, poli(metacrilato de metila) (PMMA) e PVDF pela técnica de nanoindentação. Na **Figura 19** é possível observar os resultados encontrados e, além disso, verificar que o índice de plasticidade mudou com o aumento da carga, porém após alcançar um valor crítico de carga, o índice de plasticidade se manteve constante. A força crítica para o PVDF foi de 3000 μN e pode ser explicada pelo fato dessa força corresponder à grande deformação. Segundo TANG *et al.* (2011) para pequenas deformações, existem alguns fatores que influenciam os resultados e esses estão associados à: mudança na área de contato entre o indentador e o polímero; resposta das macromoléculas na superfície é considerada muito mais rápida ao estímulos mecânicos comparada à resposta das macromoléculas do volume devido a menos interações de nós físicos.

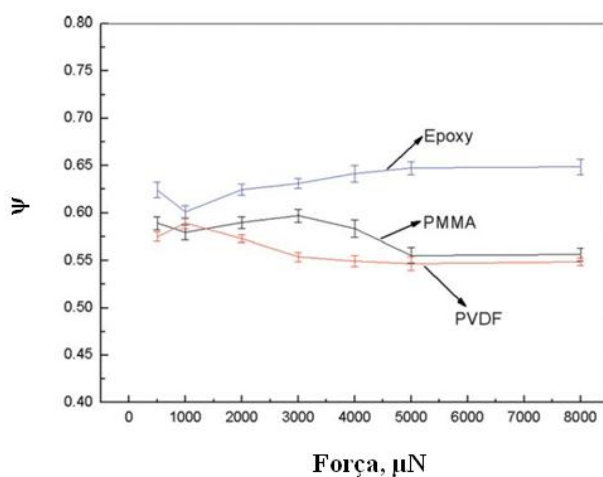


Figura 19: Efeito da força sobre o índice de plasticidade para as amostras de resina epóxi, PMMA e PVDF, respectivamente. Adaptado de TANG *et al.*, (2011).

2.6. Fadiga de materiais poliméricos

Os polímeros são suscetíveis à fratura frágil por crescimento de trinca como resultado de tensões cíclicas, em grande parte da mesma forma como são os metais. Além disso, por causa do seu alto amortecimento e baixa condutividade térmica, os polímeros também são propensos ao amolecimento térmico se a tensão cíclica é próxima ao valor de tensão no limite de escoamento (CRAWFORD, 1998).

Os dados da vida em fadiga normalmente são apresentados em uma **curva S-N**, na qual o número de ciclos (N) que o material pode resistir é apresentado contra a amplitude da tensão cíclica (S). Para os termoplásticos, normalmente dois regimes de falha por fadiga podem ser distinguidos: o regime de baixo ciclo, no qual a falha do material ocorre após um baixo número de ciclos em alta tensão e o regime de alto ciclo em baixa tensão, onde o polímero pode resistir a um grande número de ciclos antes de falhar (JANSSEN *et al.*, 2008). É importante enfatizar que a curva S-N representa o número de ciclos necessário para dar início a uma trinca mais o número de ciclos necessários para a trinca se propagar até a falha. A iniciação da trinca é normalmente um processo aleatório e pode consequentemente levar a uma dispersão significativa na curva S-N. Contudo, uma peça polimérica em serviço pode conter defeitos de processamento, tais como vazios, linhas de solda, partículas que podem atuar como defeitos capazes de facilmente iniciarem o crescimento da trinca. Sob estas condições, a aproximação da curva S-N pode subestimar a vida útil em fadiga (SWALLOWE, 1999).

No regime de baixo ciclo, a falha é ocasionada por aquecimento da amostra normalmente levando a falha dútil. Referindo-se ao aquecimento como o mecanismo predominante de falha, esse regime é conhecido como regime predominantemente térmico.

O calor gerado durante o carregamento em fadiga não pode ser transferido ao ambiente devido ao amortecimento e à baixa condutividade térmica dos polímeros (JANSSEN *et al.*, 2008). Já o regime de alto ciclo pode ser identificado por uma alta vida em fadiga devido à baixa tensão aplicada e/ou baixa frequência. Normalmente, a falha observada é de natureza frágil e apenas pouca dissipação de energia é observada na curva de histerese, indicando que a carga aplicada não tem efeito significativo na temperatura da amostra (HACHMANN e STRICKLE, 1968). Esse regime é conhecido como regime predominantemente mecânico, no qual a resposta intrínseca de fadiga pode ser observada (MANSON, 1970). Este processo envolve a nucleação do dano e seu subsequente crescimento na forma de *crazes*, microtrincas e por fim trincas grandes que são responsáveis pela falha do corpo de prova (LESSER, 1995a).

A falha de um componente devido à fadiga geralmente ocorre através de um processo em duas etapas. A primeira etapa envolve a iniciação de microtrincas ou outro dano relacionado à heterogeneidade ou defeitos no material. Esse dano pode iniciar e envolver nível de tensão muito abaixo do valor de resistência à tração ou limite de escoamento do material. Essa etapa é referida normalmente como estágio de iniciação. A segunda etapa envolve o crescimento do dano através da coalescência de microtrincas e a propagação subcrítica dessas pequenas trincas para formar trincas grandes e por fim ocasionar a falha do componente. Nessa etapa o processo de falha é referido como estágio de propagação (LESSER, 2002b).

A falha observada em fadiga normalmente ocorre quando a tensão aplicada excede a resistência do material. A falha também pode estar atribuída às baixas propriedades dos materiais resultantes das condições impróprias de processamento que resultam defeitos no mesmo. Defeitos superficiais podem resultar do processamento mecânico ou do manuseio.

Estes incluem ranhuras e outras marcas que introduzem concentradores de tensão. Então, os defeitos podem nuclear e crescer em um material durante o serviço como um resultado do carregamento cíclico em níveis de tensões abaixo do limite de escoamento nominal, mesmo quando o material tem propriedades satisfatórias e não contém defeitos acidentais. Quando essas falhas ocorrem como uma consequência da condição de carregamento cíclico induzido termo ou mecanicamente, elas são referidas como falhas de fadiga (LESSER, 2002b).

Em polímero cristalino a iniciação de trincas capazes de propagação pode ocorrer através do deslizamento das moléculas. Além disso, atuando como um caminho para propagação de trincas, os limites dos esferulitos, áreas frágeis, podem desenvolver trincas durante a deformação. Em polímeros amorfos as trincas podem ser desenvolvidas nos espaços vazios formados durante o fluxo viscoso (CHANDA e ROY, 1998).

A avaliação da resistência à fadiga de um polímero é complicada pelo número de variáveis envolvidas, tais como frequência, amplitude, natureza oscilatória da tensão aplicada, controle por tensão ou deslocamento/deformação. O teste é frequentemente realizado tanto em condições de tensão controlada do carregamento periódico entre limites de tensão fixa ou sob condição de deformação controlada do carregamento periódico entre limites de deformação fixa. A resposta de um polímero à fadiga dependerá da forma da onda, frequência da tensão aplicada e das variáveis de tensão apresentadas na **Figura 20** e definidas, conforme a *Tabela 2* (SWALLOWE, 1999):

Tabela 2: Definição das variáveis de tensão (SWALLOWE, 1999).

	Significado	Equações
$\sigma_{\max}$	Tensão máxima	—
$\sigma_{\min}$	Tensão mínima	—
σ_m	Tensão média	$\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})/2$
σ_a	Amplitude de tensão	$\sigma_a = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2$
$\Delta\sigma$	Variação de tensão	$\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$
R	Razão de tensões	$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max}$

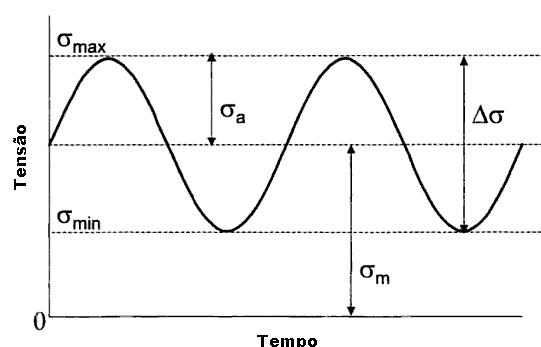


Figura 20: Variáveis de tensão associadas à fadiga dinâmica de tensão controlada.

Adaptado de SWALLOWE, 1999.

Alguns estudos iniciais de fadiga em polímeros se baseiam no ciclo de tensão de amostras não entalhadas, para produzir curvas S-N similares às usuais para a caracterização de fadiga em metais. Um exemplo desse tipo pode ser visualizado na **Figura 21** que mostra o comportamento do poli (cloreto de vinila) (PVC) ao carregamento cíclico. O aquecimento adiabático, entretanto, pode levar o material à falha através da “fusão” térmica. Existirá uma frequência crítica acima da qual os efeitos térmicos são predominantes (WARD e SWEENEY, 2004).

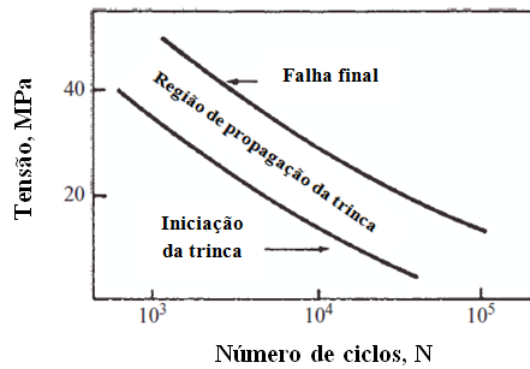


Figura 21: Resposta de fadiga de PVC: relação entre tensões aplicadas e número de ciclos para levar à falha, para ambos, iniciação de trincas por fadiga e falha final. Adaptado de WARD e SWEENEY, 2004.

2.6.1. Fatores que alteram a vida em fadiga de polímeros

2.6.1.1. Efeito da tensão média sobre a vida em fadiga

A tensão média σ_m pode ter um importante efeito sobre a resistência à fadiga de um dado material. Uma maneira de demonstrar o efeito da σ_m é através da **curva S-N** em diferentes valores de σ_m para um dado material, conforme apresentado na **Figura 22**. Para uma dada amplitude de tensão σ_a , assim que a tensão média aumenta, a vida em fadiga diminui (MEYERS e CHAWLA, 2009).

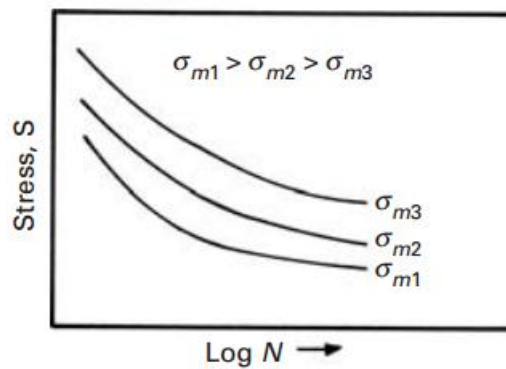


Figura 22: Efeito da tensão média sobre a curva S-N. Adaptado de MEYERS e CHAWLA, 2009.

2.6.1.2. Efeito da frequência sobre a vida em fadiga

A frequência do ciclo pode ter um efeito sobre o comportamento em fadiga de um material polimérico. O aumento da frequência de teste ocasiona uma vida em fadiga muito menor em um valor de tensão respectivo. O decréscimo da vida em fadiga em frequência mais alta está atribuído à elevação da temperatura que resulta nos testes em frequências mais elevadas (MEYERS e CHAWLA, 2009). Um exemplo do efeito da frequência sobre a vida em fadiga pode ser visualizado na **Figura 23**, que representa o comportamento do material acetato em função da frequência (CRAWFORD e BENHAM, 1975).

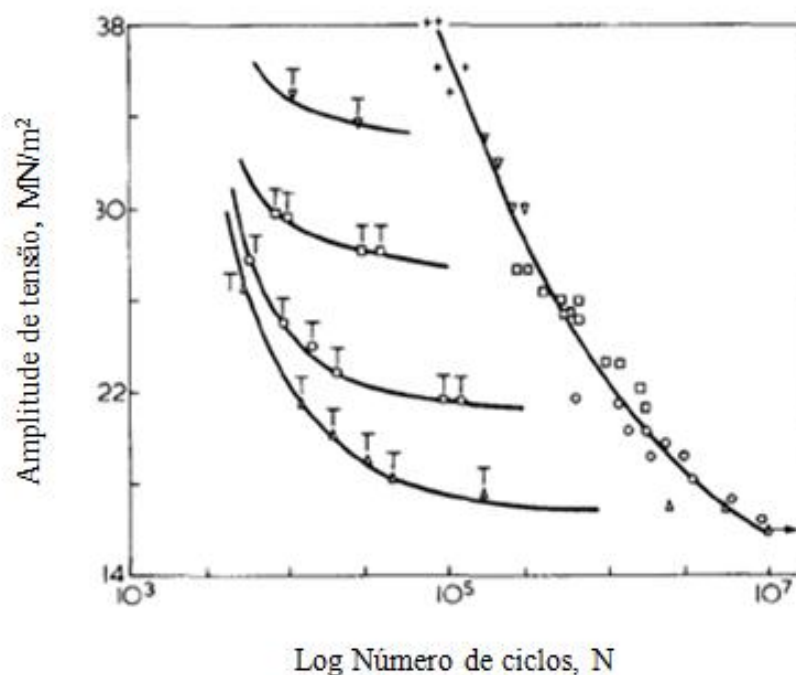


Figura 23: Fadiga com ciclo de carga revertida e falha térmica em acetato, com frequência de +, 0,167; ∇ , 0,5; $\square$, 1,67; $\bullet$, 5,0; Δ , 10,0 Hz. T corresponde à falha térmica. Adaptado de CRAWFORD e BENHAM, 1975.

2.6.2. Estudo de casos: PVDF

AL-ABDULJABBAR *et al.* (2007) investigaram o efeito da baixa temperatura no comportamento de fadiga de tubulações de PVDF. A **Figura 24** apresenta um gráfico semi-log de tensão *versus* a vida em fadiga para todos os corpos de provas testados em três temperaturas diferentes: -20 °C, -10 °C e na temperatura ambiente 23 °C. Junto com os dados para cada caso, é mostrado um ajuste de uma reta que indica a característica de cada caso. A **Figura 25** mostra o mesmo resultado, mas em um gráfico log-log com os resultados do teste de rampa inclusos no gráfico (AL-ABDULJABBAR *et al.*, 2007).

Ao observar estes gráficos pode-se verificar que a curva S-N para o material é influenciada pela redução na temperatura pela redução no nível de tensão e aumento no número de ciclos para ocasionar a falha. Estes resultados estão de acordo com a tendência na faixa de temperatura mais elevada. Também é possível notar que a sensibilidade da tensão ao número de ciclos é reduzida em baixas temperaturas, conforme pode ser observado pela curva semi-log (AL-ABDULJABBAR *et al.*, 2007).

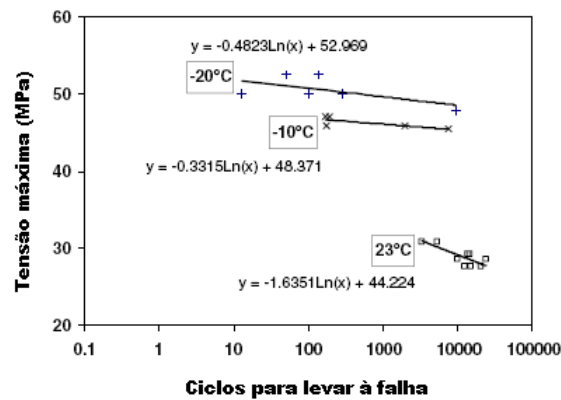


Figura 24: Curva semi-log S-N para todos os dados em três temperaturas diferentes, sem inclusão de dados do teste de rampa. Adaptado de AL-ABDULJABBAR *et al.*, 2007.

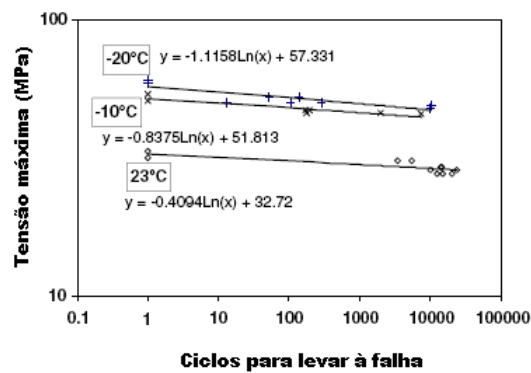


Figura 25: Curva S-N log-log para todos os dados em três temperaturas diferentes, com inclusão dos dados do teste de rampa para cada caso. Adaptado de AL-ABDULJABBAR *et al.*, 2007.

Abreu (2012) analisou o comportamento das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 60 °C durante 4 meses, submetidas ao carregamento cíclico com tensão média de 27,5 MPa na temperatura de 25 °C. Os resultados encontrados podem ser observados nas **Figuras 26 e 27** que correspondem aos valores de deslocamento no pico. No início, verificou-se que ambos os materiais apresentam um crescimento acelerado nos valores de deslocamento, mas que tenderam a estabilizar com a progressão do número de ciclos. Em ambos os casos, notou-se que os materiais não falharam dentro das condições de teste, frequência de 4 Hz e $1,2 \times 10^6$ ciclos.

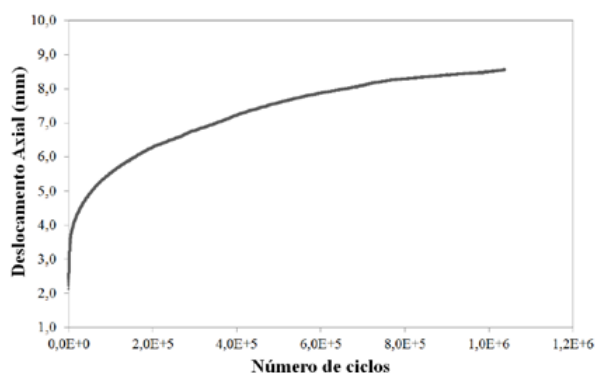


Figura 26: Curva de deslocamento *versus* número de ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF a 25 °C. Adaptado de ABREU, 2012.

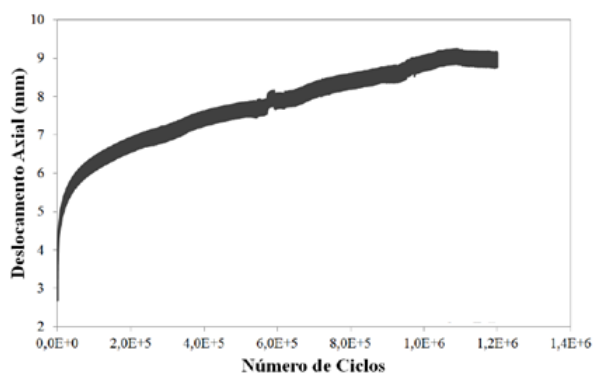


Figura 27: Curva de deslocamento *versus* número de ciclos ($\sigma_m = 27,5$ MPa) do PVDF envelhecido em petróleo durante 4 meses a 60 °C. Adaptado de ABREU, 2012.

2.7. Degradação

De maneira mais ampla, a degradação de polímeros inclui biodegradação, pirólise, oxidação e degradação mecânica, foto e catalítica. De acordo com a estrutura química, os polímeros são vulneráveis aos efeitos prejudiciais do ambiente. Isso inclui ataque por oxigênio, suas formas ativas, umidade, emissões prejudiciais e poluentes atmosféricos, tais como óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre e ozônio; tensões físicas como: calor; forças mecânicas; radiação.

A degradação dessa classe de materiais denota as mudanças nas propriedades físicas provocadas pelas reações químicas envolvendo a cisão da ligação da cadeia da macromolécula. Em polímeros lineares, essas reações químicas levam à redução de massa molar, como, por exemplo, a redução do comprimento da cadeia (SCHNABEL, 1981). Esse amplo campo pode ser subdividido de acordo com os modos de iniciação. Esses modos compreendem degradação térmica, mecânica, fotoquímica, química radioativa, biológica e química que os materiais poliméricos são suscetíveis. Todavia, nesta tese, somente os possíveis tipos de degradação que o material polimérico PVDF poderá sofrer, ao ser empregado em aplicações *offshore*, serão ressaltados (SCHNABEL, 1981).

A **degradação térmica** se refere ao caso onde o polímero, em temperaturas elevadas, sofre mudanças químicas sem o envolvimento simultâneo de outro composto. Frequentemente é mais difícil distinguir a degradação térmica e termoquímica porque os materiais poliméricos raramente são quimicamente puros. Impurezas ou aditivos presentes no material podem reagir com polímero se a temperatura é suficientemente alta (SCHNABEL, 1981).

A **degradação mecânica** geralmente se refere aos efeitos macroscópicos oriundos das forças de cisalhamento. Além da fratura dos polímeros em determinadas aplicações, deve-se também salientar que os processos induzidos por tensão em materiais poliméricos são frequentemente acompanhados pela ruptura das ligações nas cadeias poliméricas principais (SCHNABEL, 1981).

A **degradação química** se refere exclusivamente aos processos que são induzidos sob a influência de produtos químicos, tais como ácidos, bases, solventes, gases reativos entre outros, em contatos com os polímeros. Em muitos casos, observam-se conversões significativas, as quais ocorrem apenas em temperaturas elevadas porque a energia de ativação para esses processos é alta. Todos os polímeros contêm pequenas quantidades de compostos de baixa massa molar, tais como impurezas, plastificantes, etc., que podem sofrer reações químicas com as macromoléculas quando a temperatura é elevada. Geralmente a razão de reações químicas é intensamente dependente da temperatura, o que implica que os processos químicos e térmicos se sobrepõem (SCHNABEL, 1981).

Frequentemente, artigos de polímeros sólidos mudam ou perdem formas ou deterioram quando imersos em produtos químicos líquidos. Esse fenômeno pode ser ocasionado por reações químicas ou ser o resultado de um processo físico consistindo de uma interação forte entre o polímero e o líquido. Sob a influência dessa interação, o polímero dissolve eventualmente ou incha até a um grau limitado, mas permanece quimicamente intacto. O efeito da interação física ou química nas propriedades do polímero é equivalente. O termo estabilidade química é frequentemente usado como amplo sentido abrangendo ambas as interações físicas e químicas dos compostos de baixo peso molecular com os polímeros. Outro fenômeno é que muitos polímeros apresentam de frações amorfas e cristalinas. Para algumas reações químicas, como, por exemplo, a hidrólise, as regiões

cristalinas são consideradas impermeáveis aos agentes químicos. Assim, a fração amorfa do polímero é seletivamente atacada (SCHNABEL, 1981).

2.8. Mecanismo de degradação do PVDF

A **Figura 28** mostra uma proposta para o mecanismo de degradação térmica do PVDF. Na primeira etapa da degradação ocorre a cisão da ligação carbono-hidrogênio (energia de ligação de 410 KJ.mol^{-1}) e a presença de ambos os átomos leva à formação de fluoreto de hidrogênio, HF. Posteriormente, a perda de HF ao longo da cadeia polimérica resulta em uma sequência poliênica de acordo com as etapas de reações de 1-3 (BOTELHO *et al.*, 2008). ZULFICAR *et al.* (1994) sugerem a ocorrência da cisão da cadeia polimérica e com isso é formada uma pequena quantidade de $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$, conforme pode ser observado nas etapas de 4 a 6. Como a sequência poliênica é instável, a macromolécula formada sofre mais reações acarretando a cisão e a formação de moléculas aromáticas. Na segunda etapa, que ocorre em temperatura mais alta, um processo de degradação complexo torna-se predominante, resultando em uma reação de poli (aromatização) (SHEA *et al.*, 1990).

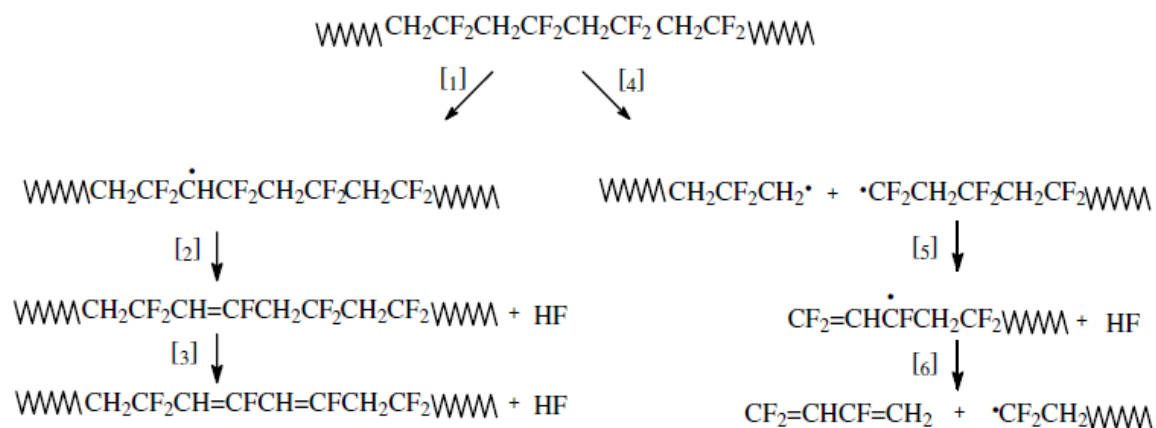


Figura 28: Mecanismo de degradação do PVDF. Adaptado de BOTELHO *et al.*, 2008.

2.9. Análise da vida de serviço

A previsão da vida de serviço para um duto flexível requer que considerações devidas sejam dadas ao desempenho dos materiais metálicos e poliméricos aplicados com respeito à (BRAESTRUP *et al.*, 2005):

- ★ degradação química (corrosão de metais e envelhecimento de polímeros);
- ★ degradação mecânica (desgaste, abrasão e corrosão de atrito acelerada por vibrações diferenciais na zona interfacial);
- ★ propriedades de fadiga;
- ★ efeitos dependentes do tempo (relaxação de tensão e fluência de polímeros);

Os materiais poliméricos são suscetíveis ao envelhecimento quando expostos às condições ambientais particulares. Esse processo de degradação normalmente afeta as propriedades dos materiais não propícios, em particular, isso pode reduzir a resistência e a ductilidade. O mecanismo de envelhecimento pode ser associado a uma mudança da estrutura molecular do material polimérico, tão quanto à extração de constituintes plastificantes. Exemplos de ambientes típicos de envelhecimento para dutos flexíveis constam de (BRAESTRUP *et al.*, 2005):

- ★ Radiação ultravioleta;
- ★ Ácidos orgânicos;
- ★ Constituintes de fluidos aromáticos;
- ★ Produtos químicos de injeção;

- ★ Metanol;
- ★ Água quente (hidrólise de poliamida);

Como o processo de envelhecimento é acelerado em temperatura elevada, dados da previsão da vida útil normalmente são apresentados em gráficos de Arrhenius, definidos através da *Equação 19*:

$$T_{crit} = \alpha e^{\left(\frac{-\beta}{\theta}\right)} \quad (19)$$

Onde, T_{crit} é tempo de exposição crítico em uma dada temperatura e θ , α , β são constantes.

Um exemplo típico é o das poliamidas que são susceptíveis ao envelhecimento quando expostas à água e/ou ao metanol na temperatura entre 60-65 °C, na qual o material sofre hidrólise. Esse fenômeno de hidrólise pode ser crítico para os dutos flexíveis assim como pode reduzir consideravelmente a vida de serviço dependendo da temperatura do fluido como mostrado no gráfico de Arrhenius na **Figura 29** para a PA 11 (API Technical Report TR17 RUG, 2002). A razão do envelhecimento depende do número de parâmetros de operação, tais como o teor de água do fluido de hidrocarboneto, temperatura, valor de pH, ácidos orgânicos, produtos químicos de injeção e da composição do fluido (BRAESTRUP *et al.*, 2005).

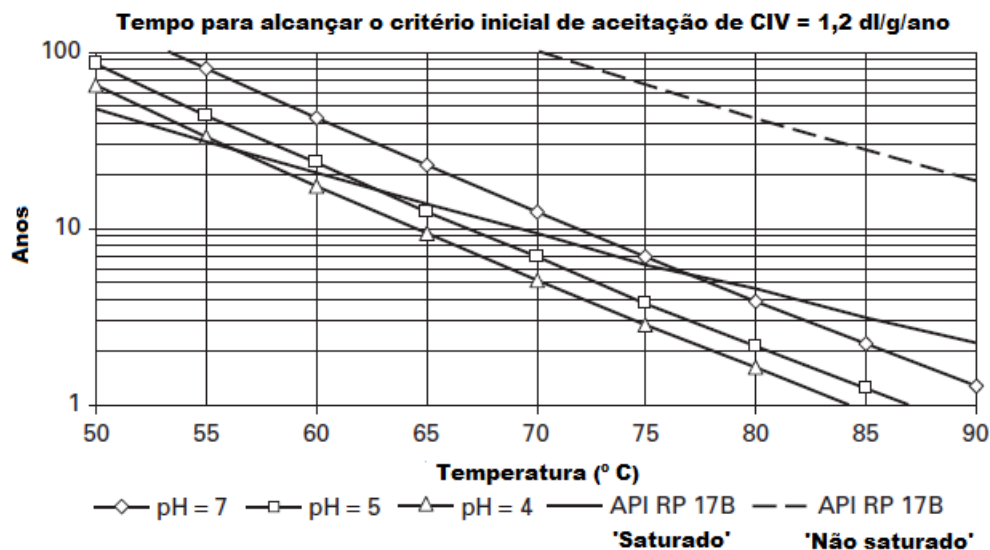


Figura 29: Gráfico de Arrhenius da vida de serviço contra temperatura para poliamida 11 (PA 11). Adaptado de BRAESTRUP *et al.*, 2005.

Embora o mecanismo de falha para a poliamida foi apresentado anteriormente, esse mecanismo não é válido para o PVDF e o mecanismo deste polímero fluorado não é bem determinado e não se sabe se o mesmo ocorre. Dessa forma, é de suma importância averiguar o efeito do petróleo nas propriedades físico-químicas e mecânica dos materiais envelhecidos em petróleo com a progressão do tempo de envelhecimento.

2.10. Moldagem por compressão

A **Figura 30** ilustra a sequência de etapas que caracteriza o processo de moldagem por compressão, o qual foi utilizado para a obtenção dos corpos de prova utilizados para o desenvolvimento desse trabalho. O molde, em duas partes, é montado em uma prensa, geralmente hidráulica, e aquecido até a temperatura específica para o serviço, que depende

das características do material a ser moldado. Com a prensa aberta, deposita-se o material de moldagem, em forma de pó, flocos, esferas, tabletes ou pré-formas sobre o molde inferior. A prensa é, então, acionada, de forma que os moldes incidam suavemente um contra o outro, aumentando progressivamente a pressão exercida sobre o material a ser moldado. Após o tempo de processo, que dependerá do material a ser moldado, aciona-se a prensa, abre-se o molde e o moldado é extraído (BLASS, 1985).

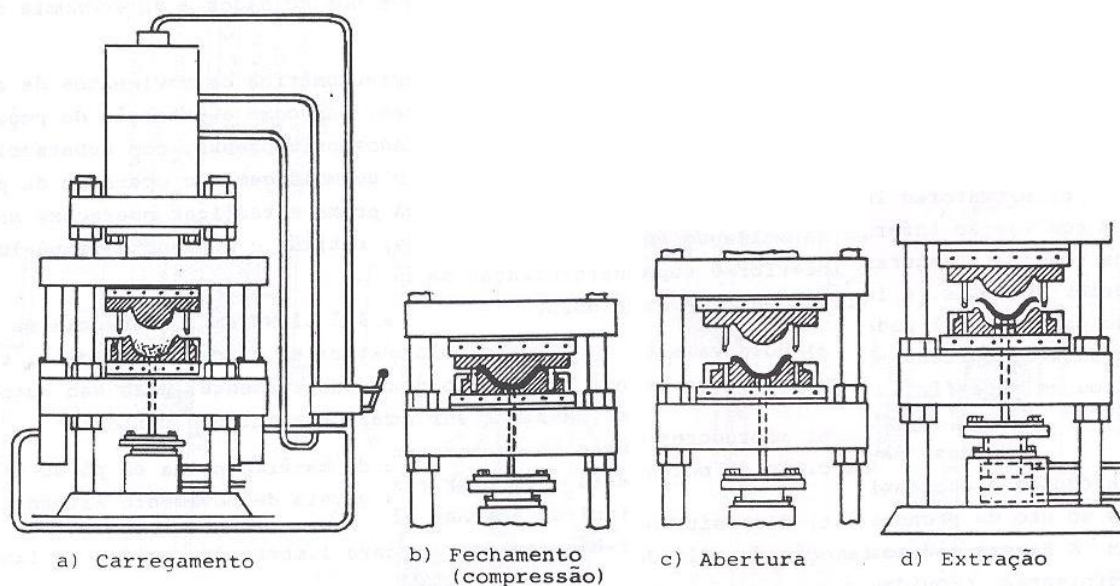


Figura 30: Sequência de operações na moldagem por compressão semiautomática. Adaptado de BLASS, 1985.

Na moldagem de peças de grande porte é usual introduzir-se uma etapa em que se remove momentaneamente a pressão, tornando aplicá-la depois de alguns segundos. Essa retirada de pressão ou respiro é conhecida como degasagem. Essa etapa tem como finalidade libertar gases que possam permanecer aprisionados no material de moldagem. Assim, a formação de bolhas que atuam como concentradores de tensão tende a ser mínima (BLASS, 1985).

2.11. Inferência Estatística - Teste de Hipóteses

Em engenharia, muitos problemas requerem que decidamos entre não rejeitar ou rejeitar uma afirmação acerca de algum parâmetro. A afirmação é chamada de hipótese e o procedimento de tomada de decisão sobre a hipótese é chamado de teste de hipóteses.

O teste de hipóteses leva à não rejeição ou rejeição de H_0 (hipótese nula), que corresponde a rejeição ou não rejeição de H_1 (hipótese alternativa). Qualquer decisão que seja tomada, no entanto, pode acarretar erros. Se rejeitarmos a hipótese nula H_0 quando ela for verdadeira, essa conclusão equivocada é conhecida como **erro tipo I**. Por outro lado, se não rejeitamos a hipótese nula quando ela é falsa, esse erro é conhecido como **erro tipo II** (MONTGOMERY, 2011).

A probabilidade de cometermos o **erro do tipo I** é denominada pela letra grega α (nível de significância do teste). Normalmente esse valor é muito pequeno e, neste trabalho, o valor adotado foi de 0,05 (5%), que significa que existem 95 % de confiança de termos tomado a decisão correta (MONTGOMERY, 2011).

Uma maneira de reportar os resultados de um teste de hipótese é estabelecer se a hipótese nula será ou não rejeitada a um valor específico de α . Essa forma de conclusão, no entanto, é inadequada porque ela não dá ideia se o valor calculado da estatística de teste estava apenas nas proximidades da região de rejeição ou se estava muito longe dessa. Para evitar essas dificuldades, adota-se a abordagem do valor P , que é o menor nível de significância que conduz à rejeição da hipótese nula H_0 (MONTGOMERY, 2011). Neste trabalho o valor de P foi calculado pelo programa comercial *STATISTICA 10*, aplicando a análise de variância. É costume considerar a estatística de teste significativa quando a hipótese nula H_0 for rejeitada. Neste trabalho, como o nível de significância foi de 0,05

(5%), valores de $P < 0,05$, considerou-se que os dados (diferença entre os pares de médias amostrais) são significativos. Uma vez que foi verificado, pela análise de variância, que existe diferença entre os pares de média (valor de $P < 0,05$), o método da mínima diferença significativa (**LSD**) de Fisher foi aplicado. A estatística de teste para a hipótese $H_0 (\mu_i = \mu_j)$ segue a *Equação (20)* (CALADO e MONTGOMERY, 2003):

$$t_o = \frac{\bar{y}_{it} - \bar{y}_{jt}}{\sqrt{MQ_E \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)}} \quad (20)$$

Um par de médias será estatisticamente diferente se $|\bar{y}_{it} - \bar{y}_{jt}| > \mathbf{LSD} = t_{\alpha/2, N-a} \sqrt{MQ_E (1/n_i + 1/n_j)}$. Se as amostras tiverem o mesmo tamanho, então se utiliza a *Equação (21)*:

$$\mathbf{LSD} = t_{\alpha/2, N-a} \sqrt{\frac{2 MQ_E}{n}} \quad (21)$$

Os valores médios referentes aos resultados encontrados nos testes e nas análises que serão apresentados no próximo capítulo foram analisados estatisticamente aplicando-se a análise de variância, **ANOVA**, e, posteriormente, o método **LSD** quando existiu diferença entre os pares médios das variáveis dependentes analisadas. Para a aplicação do método LSD, verificou-se a normalidade dos resíduos e a homogeneidade da variância para todos os resultados oriundos das análises e dos testes. No entanto, somente alguns resultados foram apresentados no **Anexo 1** devido à extensão dos mesmos.

Todos os valores dos testes e análises apresentados nas tabelas ao longo do CAPÍTULO IV referente aos resultados e discussões correspondem aos valores médios seguidos do desvio padrão (s) e, entre parênteses, do desvio padrão relativo (DPR).

MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado resina de PVDF Solef® 60512 que é um copolímero de clorotrifluoretileno-fluoreto de vinilideno (CTFE-VF₂), em forma de *pellets*, cedido pela Solvay Solexis. Esse material apresenta densidade de 1,77 g/cm³, índice de fluidez de 1 g/10 min (ASTM D 1238 / 230°C - 5 kg) e é utilizado em aplicações *offshore*. A caracterização desse material foi realizada pelo fornecedor. Utilizou-se também óleo cru da Bacia de Campos, fornecido pela Petrobras SA, o qual foi usado como fluido de envelhecimento das amostras e para a análise de variação de massa.

A parte metodológica foi organizada de acordo com a metodologia a ser apresentada e as análises e os testes foram realizados no Laboratório de Polímeros, *LabPol*, e em outros laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ.

3.2. Metodologia

3.2.1. Preparação das amostras

PVDF comercial, de fase α foi obtido por moldagem por compressão usando uma prensa hidráulica modelo MA 098/A da empresa Marconi Equipamentos para Laboratório LTDA, conforme a **Figura 31**. Inicialmente, os *pellets* desse material foram pré-aquecido em uma estufa a vácuo a 150 °C por 20 minutos. O pré-aquecimento foi realizado para que o material estivesse menos exposto à pressão e temperatura durante o processo de moldagem. Assim, a probabilidade de degradação se torna menor.



Figura 31: Prensa hidráulica modelo MA 098/A.

Então, os *pellets* foram imediatamente transferidos para um sistema de placas de aço inoxidável utilizando um espaçador de 3 mm de espessura e o sistema foi submetido a pressão de 6 toneladas por 5 minutos na prensa hidráulica. A temperatura das placas foi mantida por 220 °C. Ao término do processo de fusão, promoveu-se o resfriamento gradativo do sistema a 80 °C durante 10 minutos em uma prensa hidráulica Carver modelo C/S/N 41000-915, **Figura 32 (A)**. Nesta etapa, o resfriamento realizado a 80 °C foi

alcançado com o auxílio de um banho, conforme a **Figura 32 (B)**. Na segunda etapa, o material foi resfriado à temperatura ambiente por 5 minutos para posterior extração da placa de PVDF. Optou-se por esse tipo de resfriamento para que não fosse promovido um choque térmico no material. Assim, um produto com cristais mais perfeitos poderia ser obtido e, conseqüentemente, apresentaria boas propriedades. As placas foram cortadas nas dimensões de 45 x 25 x 3 mm com o auxílio de uma serra automática para a realização do teste de indentação instrumentada.

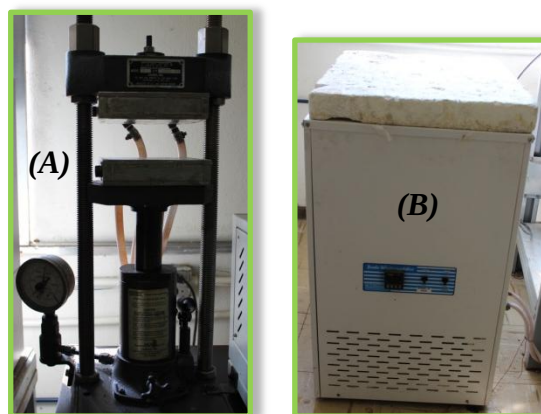


Figura 32: (A) Prensa hidráulica Carver com suporte para resfriamento a quente e (B) banho ultratermostático.

Os copos de prova para os ensaios de tração, tais como os para fluência e fadiga, foram obtidos pelo mesmo processo e em condições similares. Entretanto, ao invés de utilizarmos um espaçador vazado na forma de placa, utilizou-se um espaçador na forma de corpo de prova, **Tipo I**, de acordo com a norma **ASTM D 638-10**. A geometria e dimensões dos corpos de prova podem ser verificadas na **Figura 33** e **Tabela 3**.

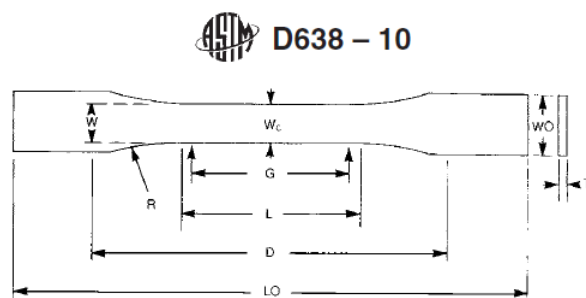


Figura 33: Corpo de prova Tipo I de acordo com a norma ASTM D638-10 (ASTM, 2010).

Tabela 3: Dimensões do corpo de prova, Tipo I (ASTM, 2010).

Dimensões, mm	
<i>T</i>	~ 3
<i>W</i>	13
<i>L</i>	57
<i>WO</i>	19
<i>LO</i>	150
<i>G</i>	50
<i>R</i>	76

3.2.2. Envelhecimento em petróleo das amostras de PVDF copolímero.

Para melhor entendimento sobre o efeito do petróleo na estrutura química do PVDF e nas suas propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, fluência, microdureza e fadiga, amostras de PVDF copolímero foram envelhecidas em petróleo. Para tal, corpos de prova para ensaio de tração, fluência, microdureza e fadiga foram imersos em sistemas contendo o respectivo fluido nas temperaturas de 80 °C durante 30, 120 e 320 dias, respectivamente. Após o período de envelhecimento os corpos de prova foram secos e ensaiados de acordo com os respectivos testes. Na **Figura 34** pode ser observado o efeito do petróleo na coloração do material em função do período de envelhecimento.



Figura 34: Alteração da coloração dos corpos de prova envelhecidos e não envelhecidos em petróleo durante 30, 120 e 320 dias a 80°C.

3.2.3. Variação de massa de PVDF em petróleo

A análise da variação de massa das amostras de PVDF procedeu-se durante o período de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 320 dias, respectivamente, com a imersão das mesmas em pirex contendo petróleo. Os corpos de prova em forma retangular e com dimensões de 20 x 20 x 3 mm, como mostra a **Figura 35**, foram enumerados de acordo com o período de tempo, pesados em uma balança analítica modelo AG 200 (Gehaka), e presos a uma tela de aço inox com o auxílio de fios de arame. Para que os corpos de prova não fossem expostos ao contato com água que pudesse imergir para o pirex durante o envelhecimento, as extremidades maiores das telas foram dobradas. Sendo assim, todas as amostras estariam distante do fundo do pirex. O pirex foi depositado em banho-maria na temperatura de 80 °C para acelerar o processo de envelhecimento.

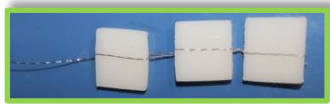


Figura 35: Corpos de prova para variação de massa.

As amostras foram retiradas a cada dia específico e, posteriormente, secas. Então, procedeu-se a aferição das massas das mesmas para a determinação da variação de massa, de acordo com a *Equação 22*.

$$M(\%) = \left(\frac{M_f - M_0}{M_0} \right) * 100 \quad (22)$$

Onde M_f é a massa final após o envelhecimento e M_0 é a massa antes do envelhecimento.

3.3. Caracterização Físico-Química

Para a avaliação de possíveis processos de degradação e alterações na estrutura cristalina e química do material ocasionados pelo envelhecimento progressivo em petróleo, diversas técnicas foram empregadas na caracterização físico-química do PVDF.

3.3.1. Análise de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR

A identificação e a determinação de grupos funcionais dos materiais PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em petróleo foram realizadas através da

espectroscopia na região do infravermelho utilizando um espectrômetro Espectro 100 com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, operando na região de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.3.2. Difração de raios-X, DRX

Análise de difração de Raios-x foi realizada para amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo, em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542\text{ \AA}$), voltagem de 30 KV , corrente de 30 mA e com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Os ângulos 2θ inicial e final foram 2° e 70° , respectivamente. Foi esperado com o emprego dessa análise, identificar possíveis alterações na estrutura cristalina do material com os tempos de envelhecimento estudados.

O grau de cristalinidade de todos os materiais foi determinado através da *Equação 23*, que leva em consideração os picos cristalinos e banda amorfa na faixa de ângulos 2θ de 2° a 70° .

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + K_x I_a} * 100\% \quad (23)$$

Onde I_c e I_a são os resultados da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos e banda amorfa, respectivamente. A constante K_x é o fator de proporcionalidade para a determinação da cristalinidade. Uma vez que o valor de K_x não foi encontrado na literatura, neste trabalho, utilizou-se o valor de 1.

3.3.3. Análise termogravimétrica, TGA

A análise térmica também poderá ser utilizada para auxiliar na identificação das possíveis alterações na estrutura do material ocasionadas pelo fluido. Essas mudanças podem resultar em perda de estabilidade térmica.

Sabendo-se da importância da análise de TGA e objetivando complementar o entendimento do efeito do petróleo sobre o PVDF, em conjunto com as outras técnicas utilizadas neste trabalho, promoveu-se a caracterização dos materiais através desta técnica. Assim, posteriores observação e comparação das respostas das amostras envelhecidas em relação ao material não envelhecido puderam ser consolidadas, principalmente, quanto ao número de estágios de decomposição e estabilidade térmica. Para tal, as análises foram realizadas em um equipamento TGA Q50 V20.10 Build 36. Para todos os materiais, utilizou-se uma porção de massa de aproximadamente 11 mg empregando razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ e faixa de temperatura de 50 a 700°C, em atmosfera de nitrogênio.

3.3.4. Calorimetria exploratória diferencial, DSC

A análise de DSC foi empregada com o objetivo de determinar as transições de primeira ordem que envolve variação de entalpia (temperatura de fusão cristalina, T_m) e temperatura de cristalização, T_c) e de segunda ordem, variação da capacidade calorífica (temperatura de transição vítrea, T_g). Além disso, esta técnica também permitiu a determinação do grau de cristalinidade das amostras envelhecidas e não envelhecidas. O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado através da *Equação 24*,

assumindo entalpia de fusão do polímero 100% cristalino ($\Delta H_c = 104,7 \text{ J/g}$) (NAKAGAWA e ISHIDA, 1973).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} * 100 \quad (24)$$

Esta análise foi realizada para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo por 30, 120 e 320 dias a 80°C em um calorímetro DSC 8000 (Perkin Elmer) de acordo com a norma ASTM (**ASTM D3418-08**). O primeiro aquecimento foi realizado na faixa de temperatura de 25 até 200 °C. Esta temperatura foi mantida por 5 minutos para apagar a história térmica dos materiais. Posteriormente, foi promovido o resfriamento dos materiais, na mesma razão de aquecimento, até a temperatura de -100 °C, a qual foi mantida por 5 minutos. Em seguida, realizou-se o segundo aquecimento também a 10 °C.min⁻¹, através do qual foram determinados a T_g , T_c , T_m e ΔH . Um segundo resfriamento foi realizado até -100°C, na mesma razão, para comparar a T_c do primeiro e do segundo resfriamento. Assim, os termogramas foram obtidos do primeiro aquecimento (característico do processamento e de como o material é aplicado) e também do segundo aquecimento (característico do material).

3.3.5. Análise dinâmico-mecânica, DMA

A análise dinâmico-mecânica foi realizada para todos os materiais em um equipamento de DMA, modelo Netzsch DMA 242 C, conforme ilustrado na **Figura 36**, para a detecção dos processos de relaxação e informações sobre: os módulos de

armazenamento (E') e de perda (E''); amortecimento mecânico ($\tan \delta$). Esse equipamento trabalha com suporte tipo flexão a três pontos. Sendo assim, corpos de prova retangulares nas dimensões de 55 x 10 x 3 mm foram usados para a análise realizada na faixa de temperatura de - 100 a 150 °C e com razão de aquecimento de 2°C.min⁻¹.



Figura 36: Equipamento Netzsch DMA 242 C.

3.4. Caracterização Mecânica

3.4.1. Ensaio de Tração

Para observar mudanças no desempenho mecânico das amostras envelhecidas em petróleo, realizou-se o ensaio de tração das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas, segundo a norma ASTM (*ASTM D638-10*). Esse teste foi procedido em uma máquina universal Instron modelo 5582 com vídeo extensômetro. As condições de teste foram: temperatura de aproximadamente 23 °C; velocidade do travessão de 50 mm.min⁻¹.

3.4.2. Fluência por Tração

Para analisarmos a evolução da propriedade viscoelástica das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C, o ensaio de fluência foi realizado segundo a norma ASTM (*ASTM D2990-01*). Inicialmente foi utilizado uma velocidade de 50 mm.min⁻¹ para alcançar a tensão de 10 MPa, a qual foi selecionada para evitar deformação plástica. Entretanto, essa velocidade ocasionou um *overshoot* como poderá ser observado no primeiro resultado referente a esse teste. Para solucionar esse problema, uma velocidade menor foi empregada. Essa correspondeu ao valor de 10 mm.min⁻¹ e, dessa forma, a tensão desejada foi alcançada com sucesso. Sendo essa velocidade ótima, o teste foi realizado durante o período de 4 h para alcançar a estabilidade da curva de deformação *versus* tempo para todos os materiais.

3.4.3. Teste de Indentação Instrumentada, TII

Novos ensaios de caracterização física foram realizados para auxiliar no entendimento dos comportamentos dos materiais avaliados através dos testes mecânicos.

3.4.3.1. Teste de Microindentação Instrumentada, TII - μ

O teste de microindentação instrumentada foi realizado em um equipamento *Micro-Indentation Test*, modelo MHT; S/N: 01-02802, da Empresa CSM Instruments AS, como pode ser visualizado na **Figura 37**. Como o processo de penetração do fluido no material é um processo difusional, é natural que a superfície em contato direto com o fluido seja

afetada mais severamente pelo fluido. À medida que avaliamos a profundidade da amostra, acredita-se que o efeito do fluido seja menor devido ao gradiente de penetração. Todos os ensaios propostos anteriormente permitem apenas a avaliação média da propriedade sem considerar o problema da profundidade de penetração do fluido. Ensaios de microdureza podem fornecer informações diferenciadas de acordo com as diferentes profundidades. Novamente, não existe na literatura muita informação referente a esse tipo de ensaio em polímeros, principalmente, em PVDF. No entanto, um desenvolvimento metodológico se faz necessário.

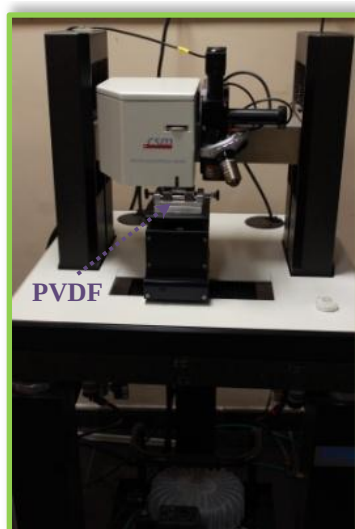


Figura 37: Microdurômetro modelo MHT, S/N: 01-02802.

O equipamento disponível no LabPol permite não só a indentação com forças variáveis, como permite a aquisição das curvas de força e profundidade. Esse tipo de equipamento possibilita, por exemplo, que seja realizado um conjunto de indentação sequencial controlando-se o tempo de penetração. Isso permite a avaliação da fluência na

superfície. Com a obtenção dessa informação em profundidades controladas, pretende-se obter informações sobre o gradiente de propriedade.

As medidas de microdureza das amostras envelhecidas e não envelhecidas foram realizadas utilizando-se um indentador piramidal Berkovich. Para tal, duas etapas de procedimento foram desenvolvidas. Na primeira, o ciclo de indentação, carregamento-permanência na carga máxima-descarregamento, foi realizado com taxas de carregamento e descarregamento de 600 mN.min^{-1} e carga máxima de aproximadamente 310 mN. A carga máxima foi mantida em diferentes tempos. Os tempos estudados foram 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 s, respectivamente. Independente do tempo empregado, a distância entre duas indentações sucessivas foi de cinco vezes o tamanho da impressão de cada indentação na direção de dois planos. Este procedimento foi adotado a fim de determinar o ótimo tempo de permanência para minimizar o efeito de fluência que foi definido como o tempo mínimo onde nenhuma variação de profundidade pudesse ser observada com o aumento do tempo de permanência. Sendo assim, o período de tempo de 180 s foi determinado ser o tempo mínimo e suficiente para garantir a estabilização da profundidade como será discutido detalhadamente na seção de resultados.

Uma vez que os parâmetros experimentais foram estabelecidos, a segunda etapa das análises foi realizada para avaliar como as propriedades **MH** e **E_{IT}** variam após a imersão dos corpos de prova em petróleo. Neste caso, várias cargas máximas foram aplicadas para alcançar profundidades cada vez maiores dentro do material. A progressão da profundidade foi alcançada empregando-se as seguintes cargas: 210, 310, 410, 510, 610, 810 e 1010 mN, respectivamente. As razões carga e descarga foram às mesmas descritas anteriormente.

O valor de *MH* foi calculado da *Equação 13* (do item 2.5.3) através do método desenvolvido por OLIVER e PHARR (2004).

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (13)$$

Onde, P_{max} é a carga máxima e A_c é a área de contato projetada naquela carga. Contudo, o módulo elástico instrumentado, E_{IT} foi derivado da análise da inclinação da região inicial da curva de descarregamento para todas as condições, seguindo a mesma metodologia desenvolvida por OLIVER e PHARR (2004). Esta propriedade segue da relação entre a área de contato e a rigidez de descarregamento da *Equação 14* (item 2.5.3).

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad (14)$$

Onde E_{eff} é o módulo elástico efetivo definido pela *Equação 15* (do item 2.5.3).

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 + \nu_i^2}{E_i} \quad (15)$$

O módulo elástico efetivo considera que há deslocamento elástico em ambos, material com módulo elástico, E , e razão de Poisson, ν , e indentador, com módulo elástico E_i e razão de Poisson, ν_i (OLIVER e PHARR, 2004).

3.4.3.2. Teste de Nanoindentação Instrumentada, TII - n

Para avaliar o efeito do petróleo mais na superfície dos materiais foi empregada a técnica de nanoindentação instrumentada. Realizou-se o teste em um nanoindentador modelo G200 MTS/Agilent do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos (COPPE/UFRJ/PEMM), desenvolvido pela empresa MTS. O procedimento adotado consistiu no emprego do indentador Berkovich para alcançar as cargas máximas de 0,38, 0,75, 1,52, 3,07, 6,18, 12,41, 24,91, 49,96, 99,90 mN, respectivamente. Todas as cargas foram alcançadas em 15 s e mantidas por 30 s para minimizar o efeito viscoelástico. Após este período nas respectivas cargas, promoveu-se o descarregamento na mesma velocidade. Vinte e cinco indentações foram realizadas para cada carga. Para todos os materiais testados, a dureza e o módulo elástico instrumentado foram determinados segundo o método OLIVER e PHARR (2004).

3.4.3.3. Fluência por Indentação Instrumentada

O comportamento de fluência dos materiais foi estudado através do equipamento *Micro-Indentation Test*, modelo MHT; S/N: 01-02802, da Empresa CSM Instruments SA com o auxílio de um indentador esférico de raio de 50 μm de diâmetro. Inicialmente foi necessário verificar a razão de carregamento para evitar os efeitos *undershot* e *overshot* na carga máxima de 100 mN, para evitar deformação plástica. Para tal propósito taxas de carregamento de 50, 200, 400 e 600 $\text{mN}\cdot\text{min}^{-1}$ foram utilizadas e o efeito de cada taxa pode ser observado através das curvas de força *versus* profundidade para o PVDF não envelhecido. O valor da carga máxima empregada foi escolhido de forma que evitasse a

indução de deformação plástica. Uma vez que a metodologia foi otimizada, o efeito do petróleo sobre os materiais envelhecidos e não envelhecidos também pode ser estudado através da fluência por indentação instrumentada.

3.4.4. Teste de Fadiga

Os ensaios de fadiga por tração foram realizados para observar possíveis mudanças no comportamento mecânico dos materiais ocasionadas pelo carregamento cíclico e pelo envelhecimento dos materiais. Corpos de prova com geometria similar aos utilizados em tração também foram utilizados neste teste. A exposição dos materiais ao fluido a 80 °C foi procedida nos períodos de envelhecimento de 30, 120 e 320 dias, respectivamente. Os ensaios foram desenvolvidos em uma máquina servo-hidráulica MTS modelo **Sistema de Teste Servo-hidráulica 370.02 Bionix 25 KN**, conforme a **Figura 38**.



Figura 38: Máquina servo-hidráulica modelo 370.02 (MTS) para a realização dos ensaios de fadiga.

Atualmente, pouco se conhece a respeito do comportamento em fadiga deste material. Raros são os trabalhos encontrados na literatura, como já mostrado no item 3.4, sobre o PVDF. Para a realização dos testes, utilizou-se uma metodologia já desenvolvida no laboratório. Pensou-se na melhor forma para controlar o ensaio, se por força ou deformação. A metodologia utilizada no laboratório mantém o controle de carga. Optando-se por este tipo de controle, todos os materiais foram ensaiados através desse método. Duas faixas de cargas dentro do regime elástico foram escolhidas para avaliar o comportamento em fadiga dos materiais envelhecidos em relação ao material não envelhecido. Mantendo-se a amplitude de tensão constante $\sigma_a = 100 \text{ N}$ (2,5 MPa) escolhida arbitrariamente, as cargas empregadas corresponderam a (13-26 %) e (66-79 %) da tensão no limite de escoamento, 200-400 N (5-10 MPa), e 1000-1200 N (25-30 MPa), respectivamente. Cargas compressivas não foram aplicadas devido à possibilidade de flambagem dos corpos de prova usados nesta tese. Outros parâmetros de teste utilizados foram razões de tensão, $R = 0,5$ e $0,8$, frequência de 4 Hz e $1,2 \times 10^6$ ciclos. Esses parâmetros foram utilizados para reduzir o tempo de ensaio. Todos os ensaios de fadiga à tração foram realizados na temperatura de aproximadamente 23 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o desenvolvimento deste trabalho e de acordo com as condições hostis de aplicação do PVDF em estrutura *offshore*, fez-se necessário desenvolver e efetuar diversas análises e testes, cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

4.1. Caracterização Físico-Química

4.1.1. Variação de massa de PVDF em petróleo a 80 °C

Em virtude do contato entre a barreira de pressão, PVDF, e petróleo em aplicações *offshore*, onde normalmente o escoamento do óleo ocorre em torno de 40°C ou 60 °C, dependendo das condições do campo de exploração, a integridade desse polímero fluorado deve ser avaliada com o tempo. Para tal, torna-se necessário verificar o tempo de equilíbrio/saturação no qual a variação de massa do material nesse fluido específico alcança um valor constante. O ensaio de variação de massa em função do tempo foi realizado em petróleo à temperatura de 80 °C para acelerar o processo de envelhecimento. Através desse ensaio, pode-se observar o tempo no qual a variação de massa atinge a estabilidade. Sendo assim, o tempo correspondente a essa estabilização serve de base para o envelhecimento das amostras na temperatura de estudo. Além disso, esse resultado também permite avaliar a afinidade entre fluido e material.

A **Figura 39** mostra a variação de massa do PVDF copolímero com o tempo de imersão em petróleo. Nota-se que é uma variação positiva onde é possível observar um ganho de massa de aproximadamente 0,29 % nos primeiros 10 dias. Para o tempo de 150 dias, no entanto, essa variação foi quase 0,72 % e a curva ainda continuou íngreme. Sendo assim, tempos superiores são necessários para a estabilização da curva. Em 320 dias foi realizada a última aferição, na qual o valor encontrado correspondeu a 0,90 % de ganho de massa. Embora a curva não tenha alcançado completa estabilização, nota-se uma redução da inclinação da mesma, comparado com os primeiros dias de imersão. Diferentemente do valor de ganho de massa de aproximadamente 11 % encontrado durante 20 dias para polietileno de alta densidade, PEAD, (material apolar) (OLIVEIRA, 2008), também é possível salientar que o valor aferido em 320 dias corrobora a não afinidade química entre PVDF (material polar) e petróleo (fluido apolar).

Almejando avaliar o efeito desse fluido sobre as propriedades do material e com base na curva de variação de massa, realizou-se o envelhecimento das amostras de PVDF dentro dos períodos de tempo escolhidos de 30, 120 e 320 dias, respectivamente. À medida que os respectivos tempos foram alcançados, promoveu-se a caracterização dos materiais e os resultados encontrados foram comparados com os resultados do material não envelhecido. Todas as comparações podem ser observadas a partir dos resultados de FTIR.

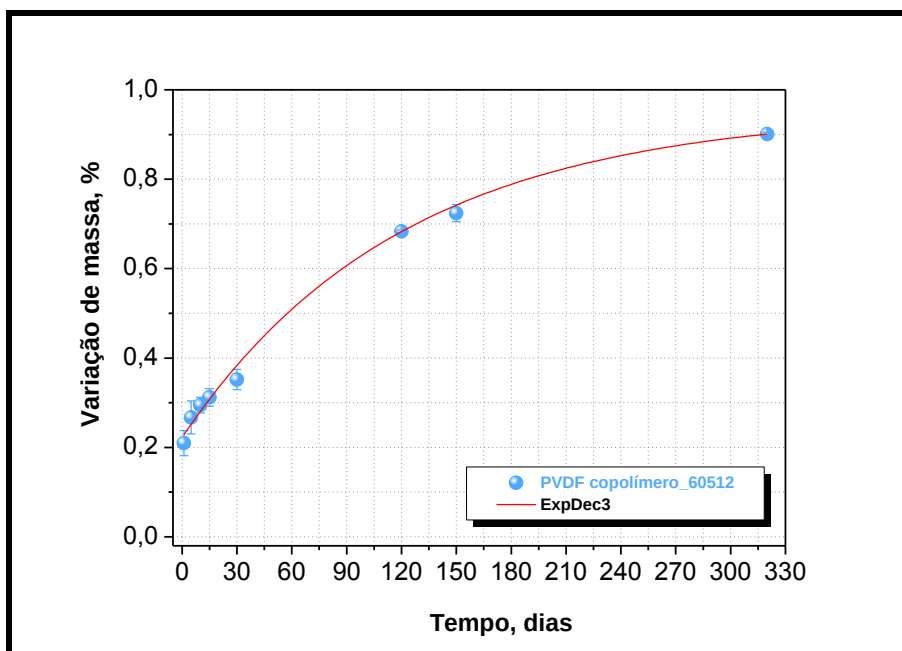


Figura 39: Variação de massa em função do tempo para PVDF copolímero imerso em petróleo a 80 °C.

4.1.2. Análise de FTIR com acessório ATR

Para identificar e determinar os grupos funcionais característicos do PVDF e observar possíveis mudanças nas estruturas químicas dos materiais envelhecidos em 30, 120 e 320 dias, respectivamente, utilizou-se a análise de FTIR com acessório ATR. Esse acessório foi utilizado porque se espera que exista um maior gradiente de propriedades quando a análise é realizada na superfície dos materiais. A **Figura 40 (A)** mostra os espectros dos materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo. É possível notar que os materiais apresentaram as bandas de absorção características da fase cristalina α (765, 796, 855 e 976 cm^{-1}) (GREGÓRIO e UENO, 1999). Verifica-se também que todos os materiais apresentam espectros semelhantes. Isso indica que não houve modificações

pronunciadas na estrutura química dos materiais imersos em petróleo durante os períodos de envelhecimento estudados. No entanto, é possível observar em todos os espectros dos PVDF envelhecidos, um alargamento nas bandas em torno de 2854 e 2923 cm^{-1} que correspondem ao grupamento CH_2 (SILVERSTEIN *et al.*, 2012). Embora o ganho de massa tenha sido menor que 1%, esse alargamento pode ser detectado porque a análise foi realizada no modo ATR e, portanto, a detecção é predominantemente na superfície. Essa observação pode ser facilmente visualizada na **Figura 40 (B)** que é uma ampliação da região dos espectros dos materiais envelhecidos e não envelhecidos. Tal fato está associado à difusão de petróleo no volume livre existente entre as cadeias poliméricas. Esse processo é facilitado pela temperatura de envelhecimento e, conseqüentemente, aumenta a quantidade de fluido no material. Desse modo, os picos referentes ao grupamento CH_2 que compõem a estrutura química do fluido se tornam mais intensos e largos.

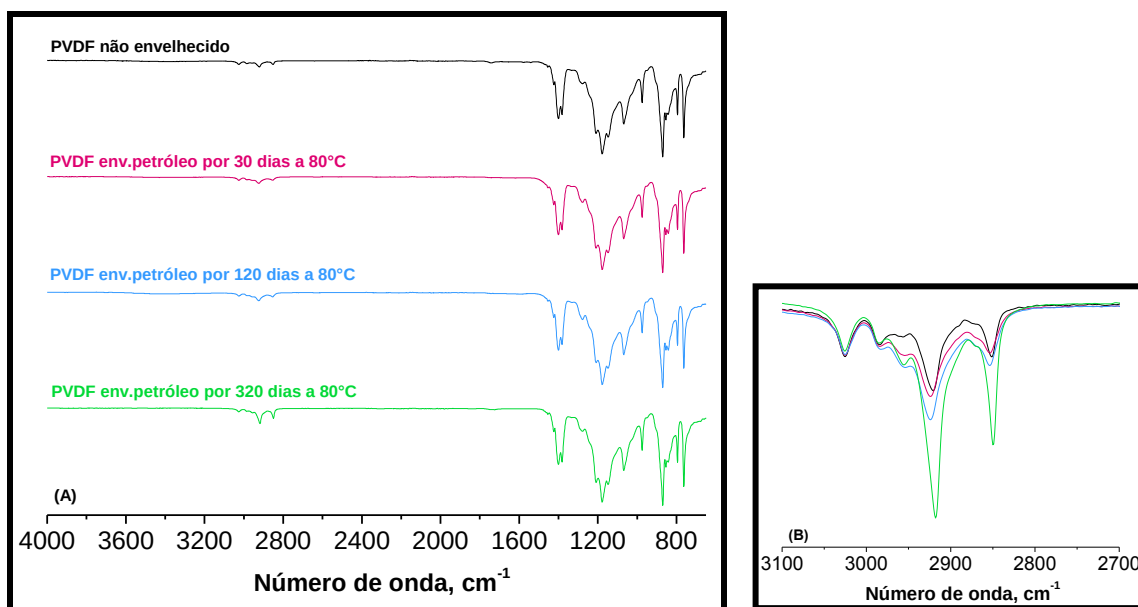


Figura 40: (A) Espectros das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C em 30, 120 e 320 dias e (B) região ampliada dos espectros dos materiais.

Como complemento, podemos notar na *Tabela 4* as demais bandas de absorção e os modos vibracionais característicos de grupamentos desse polímero semicristalino de fase α predominante. Nessa tabela também é possível observar algumas bandas típicas do PVDF de fase β , as quais podem estar presentes neste polímero, porém não majoritariamente.

Tabela 4: Número de onda e modo vibracional do PVDF.

Banda, cm^{-1}	Fase	Grupo	Modo vibracional	Referências
766	α	CF_2	Flexão	GREGORIO e CAPITÃO (2000), SALIMI (2003)
795	α	CH_2	Torção	GREGORIO e CAPITÃO (2000), SALIMI (2003)
840	β ou γ	CH_2	Torção	GREGORIO e CAPITÃO (2000), SALIMI (2003)
855	α	CH	Deformação fora do plano	GREGORIO e CAPITÃO (2000)
872		C-C	Estiramento simétrico	BASKARAN, 2006
976	α	CH	Deformação fora do plano	GREGORIO e CAPITÃO (2000)
1067		C-C	Estiramento simétrico	BASKARAN, 2006
1180		CF_2/CH_2	Deformação axial assimétrica	BASKARAN, 2006
1279	β	CF	Deformação fora do plano	GREGORIO e CAPITÃO (2000)
1399		CH_2	Deformação angular fora do plano	KOBAYASHI, 1975
2854		CH_2	Deformação axial simétrica	SILVERSTEIN <i>et al.</i> , 2012
2923		CH_2	Deformação axial assimétrica	SILVERSTEIN <i>et al.</i> , 2012
3023		CH_2	Estiramento assimétrico	KOBAYASHI, 1975

4.1.3. Difração de raios-X

Para verificar possíveis mudanças na estrutura cristalina do PVDF ocasionadas pelo envelhecimento das amostras em petróleo, realizou-se a análise de DRX e os resultados estão apresentados na *Figura 41*. Nota-se que todos os materiais apresentaram difratogramas similares, sem qualquer aparecimento e/ou desaparecimento de novos picos. Os picos de difração mais intensos nos mesmos foram 2θ a 17,6, 18,4, 20, 26,6 e 38,6

referentes à difração nos planos (100), (020), (110), (021) e (002), respectivamente, que são característicos do PVDF de fase cristalina α (DAVIS *et al.*, 1978, INOUE *et al.*, 2007).

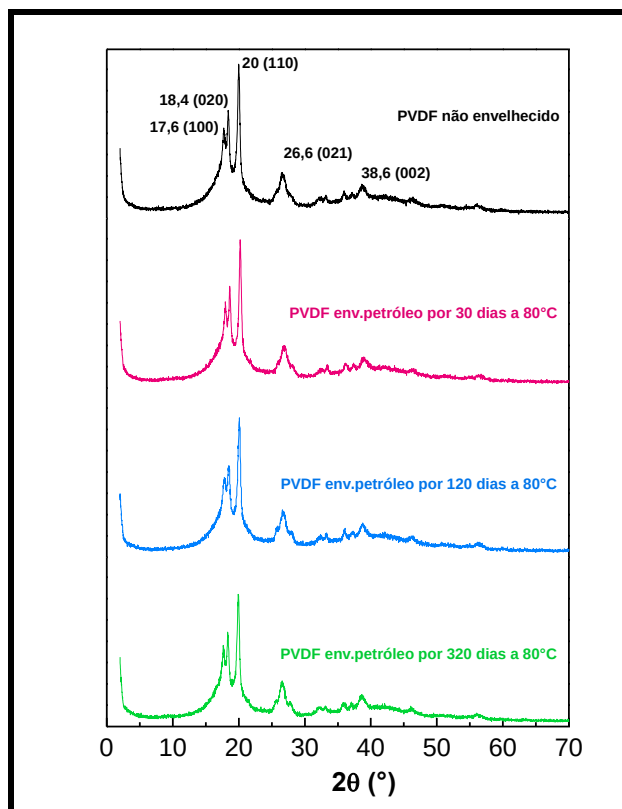


Figura 41: Difratomogramas das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C durante 30, 120 e 320 dias, respectivamente.

O grau de cristalinidade, X_c , foi calculado usando o *software* Origin Pro 8.0 e pode ser observado na *Tabela 5*. Os valores apresentados são referentes a apenas uma análise para cada amostra. Observa-se também que não houve diferença pronunciada entre os valores de cristalinidade encontrados para todos os materiais analisados. Isso é uma indicação de que a integridade da estrutura cristalina dos materiais foi mantida dentro das condições de envelhecimento estudadas.

Tabela 5: Valores de grau de cristalinidade dos materiais envelhecidos e não envelhecidos.

Materiais	X_c, %
<i>PVDF não envelhecido</i>	37,22
<i>PVDF envelhecido em 30 dias</i>	36,93
<i>PVDF envelhecido em 120 dias</i>	37,41
<i>PVDF envelhecido em 320 dias</i>	37,19

4.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com o propósito de aferir a estabilidade térmica dos materiais. Além disso, faz-se necessário avaliar se o petróleo e a temperatura de envelhecimento são capazes de levar os materiais à degradação química acelerada, uma vez que em aplicações *offshore* a barreira de pressão de PVDF está diretamente em contato com o fluido. As curvas de **TG** obtidas a 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio podem ser observadas na **Figura 42**. Nota-se que todos os materiais apresentaram estabilidade térmica relativamente similar até aproximadamente 390 °C. A temperatura de decomposição extrapolada, T_{onset} , para o PVDF como processado correspondeu a um valor ao redor de 450 °C. Também é possível verificar que em torno de 500 °C as curvas tendem à estabilidade com a formação de resíduo, cujo valor está entre 20 e 30% para todos os materiais até 700 °C.

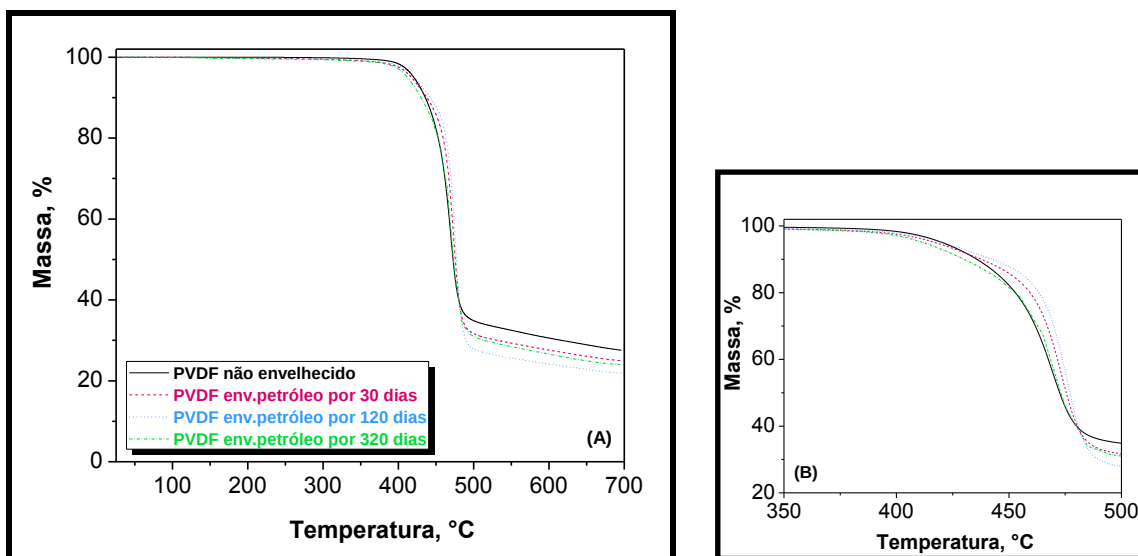


Figura 42: (A) Curvas termogravimétricas das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo. (B) Região ampliada da Figura (A).

A **Figura 43** exibe as curvas de DTG dos materiais analisados e permite melhor visualização dos estágios de decomposição desse *grade* de PVDF. Observa-se que independente do período de envelhecimento, todos os materiais apresentaram dois estágios de decomposição. O primeiro estágio foi iniciado em torno de 390 °C e termina ao redor de 440 °C. Esse está associado à decomposição do polietileno de alta densidade (PEAD) como também notado por (OLIVEIRA, 2009, LENŽA *et al.*, 2012). A partir dessa temperatura, tem início o segundo estágio que é referente à decomposição do material como processado e, cuja temperatura em que a massa está variando mais rapidamente, T_{pico} , correspondeu a 469,26 °C. Nota-se que dentro das condições de envelhecimento, não houve mudança significativa na estabilidade térmica dos materiais envelhecidos, indicando que a integridade desses materiais foi conservada. Isso corrobora com o resultado de FTIR previamente apresentado.

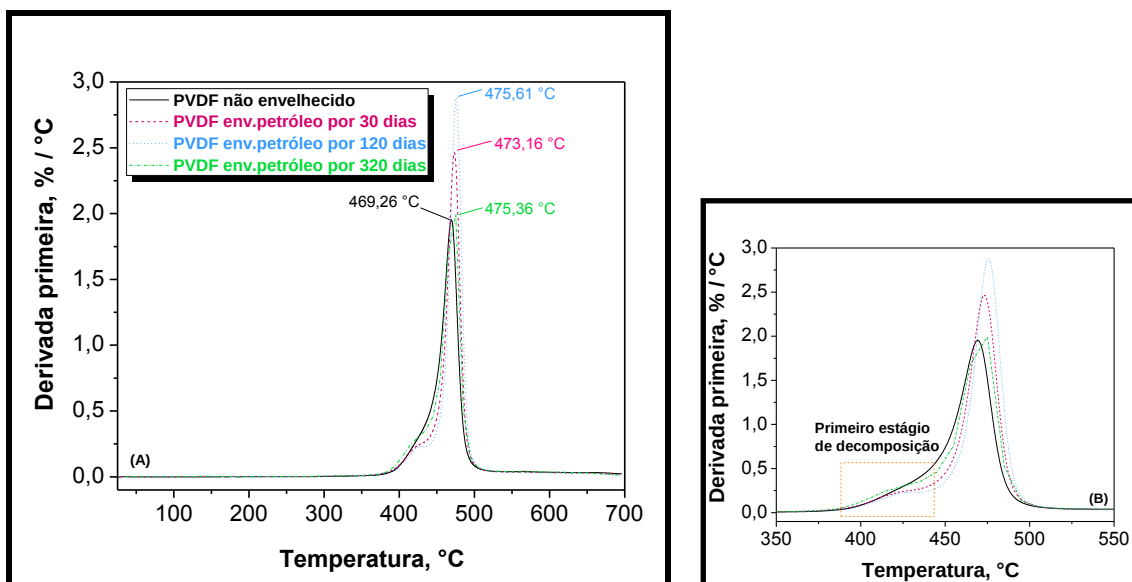


Figura 43: (A) Curva de DTG para os PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 80 °C. (B) Região ampliada da Figura (A).

4.1.5. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Uma vez que a estabilidade térmica foi determinada para os materiais envelhecidos e não envelhecidos através da análise de TGA, a análise de DSC foi procedida com segurança dentro da estabilidade térmica dos materiais.

A análise de DSC foi realizada para verificar o efeito do petróleo sobre o grau de cristalinidade, X_c , dos materiais envelhecidos e também sobre as propriedades térmicas, tais como T_m , T_c e ΔH , respectivamente. A **Figura 44** (A) mostra as endotermas de fusão dos materiais com a progressão do tempo de envelhecimento. Essas curvas foram obtidas do segundo aquecimento dos materiais e, conseqüentemente, são características do material, uma vez que a história térmica foi apagada no primeiro aquecimento. Observa-se que não houve mudança significativa nas curvas de DSC com o envelhecimento das

amostras. Esse resultado corrobora a observação realizada nos resultados de TGA. Isso é um indicativo de que a estrutura cristalina dos materiais envelhecidos foi mantida dentro do período de tempo estudado e nas condições de envelhecimento. Além disso, é possível observar em ambas as endotermas, a presença de um pequeno pico entre 120 e 130°C. A **Figura 44** (B) mostra esse pico dentre a faixa de temperatura ressaltada. Essa transição de primeira ordem está associada à temperatura de fusão cristalina do polietileno que está presente neste *grade* de PVDF copolímero. Valor de T_m próximo a 130 °C foi encontrado por (KHONAKDAR *et al.*, 2006) para o PEAD.

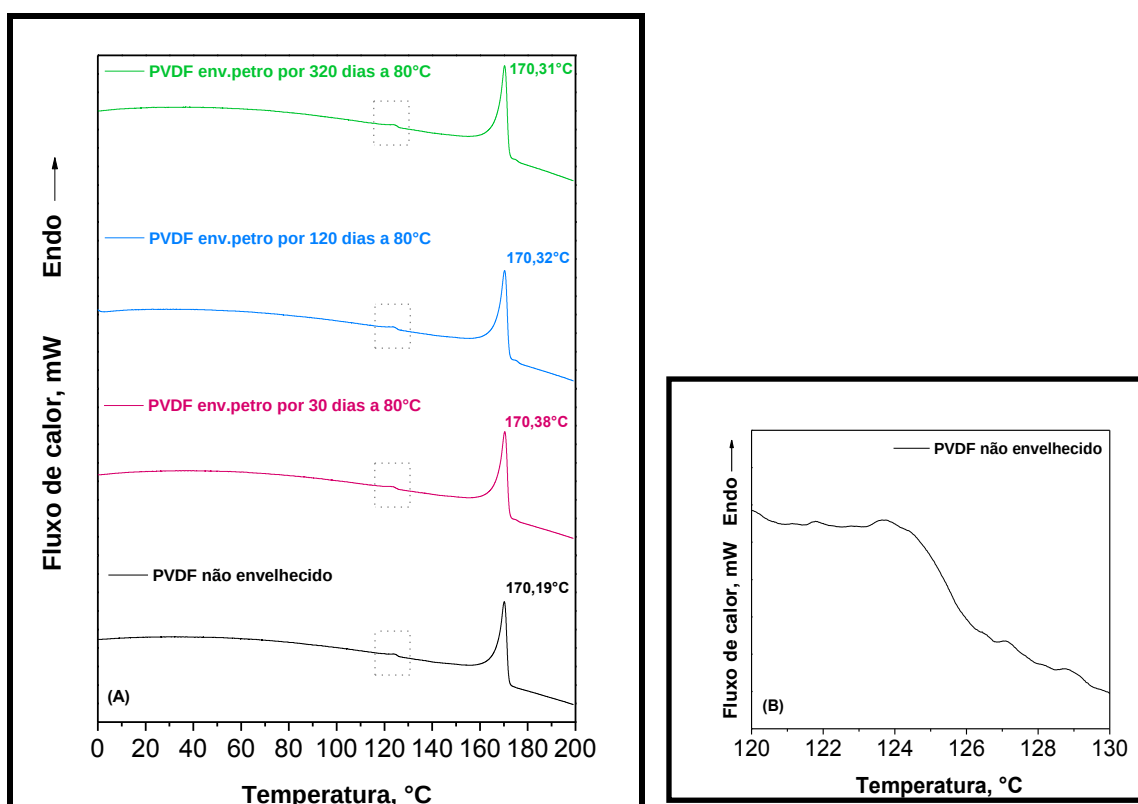


Figura 44: (A) Endotermas de DSC das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C. (B) Região ampliada da endoterma do PVDF não envelhecido, ressaltando o pico de fusão do polietileno presente nesse PVDF.

As propriedades mecânicas e térmicas são consideravelmente influenciadas pelo grau de cristalinidade dos polímeros semicristalinos. Sendo assim, os valores das temperaturas, T_c e T_m , ΔH e X_c determinados por DSC são apresentadas na *Tabela 6*. Nesta, os valores de propriedades apresentados são referentes ao segundo aquecimento. Os valores de ΔH foram calculados dentro da faixa de 80 a 174 °C, sendo esta faixa utilizada pelo fornecedor do material para a determinação da entalpia e, posteriormente, cálculo do grau de cristalinidade. É possível observar que não houve alterações expressivas no comportamento térmico e na estrutura cristalina dos materiais envelhecidos. Além disso, é possível verificar que os valores de X_c determinados por esta técnica foram maiores que os encontrados por DRX, por exemplo, 37,22 % para o PVDF não envelhecido. Isso está associado à energia envolvida na interfase das regiões amorfa e cristalina (GREGÓRIO *et al.*, 2010) e também à área utilizada para o cálculo de ΔH que levou em consideração as endotermas do PVDF e do PEAD. Sendo assim, o grau de cristalinidade mais próximo ao real seria o encontrado por DRX porque pela análise de DSC a energia envolvida na interfase (energia relacionada à área no início da endoterma) também foi considerada.

Tabela 6: Propriedades térmicas e grau de cristalinidade determinados pela análise de DSC nos segundos aquecimento e resfriamento dos materiais.

Materiais	Propriedades			
	T_m , °C	T_c , °C	ΔH , J/g	X_c , %
<i>PVDF não envelhecido</i>	170,19	145,67	50,40	48,18
<i>PVDF env. por 30 dias</i>	170,38	145,51	49,43	47,26
<i>PVDF env. por 120 dias</i>	170,32	145,37	49,98	47,74
<i>PVDF env. por 320 dias</i>	170,31	145,85	50,28	48,02

$\Delta H_c = 104,7$ J/g (NAKAGAWA e ISHIDA, 1973).

4.1.6. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Devido a maior sensibilidade do DMA em comparação ao DSC e por permitir a determinação das transições secundárias, o comportamento dinâmico-mecânico do PVDF copolímero foi estudado empregando-se essa técnica. Diferentemente do módulo elástico proveniente das curvas de tensão *versus* deformação determinadas em processo isotérmico, esta técnica permite o mapeamento do módulo em função da temperatura. Considerando essas observações, a análise de DMA foi realizada e os resultados encontrados para o material como processado, na frequência de 1 Hz, são apresentados nas **Figuras 45 e 46**.

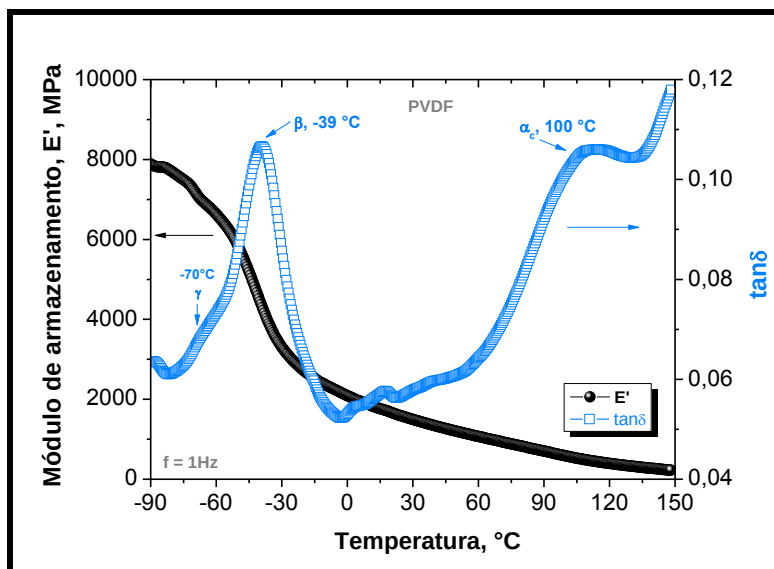


Figura 45: Módulo de armazenamento e fator de amortecimento em função da temperatura para amostra de PVDF não envelhecida.

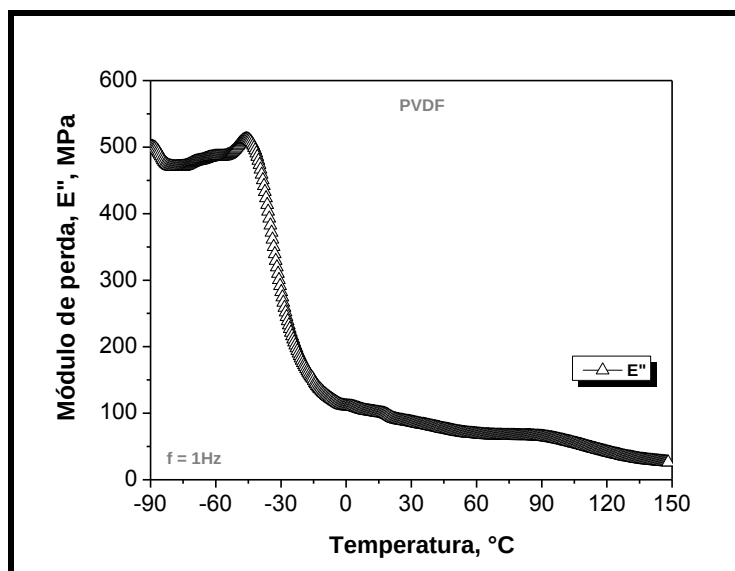


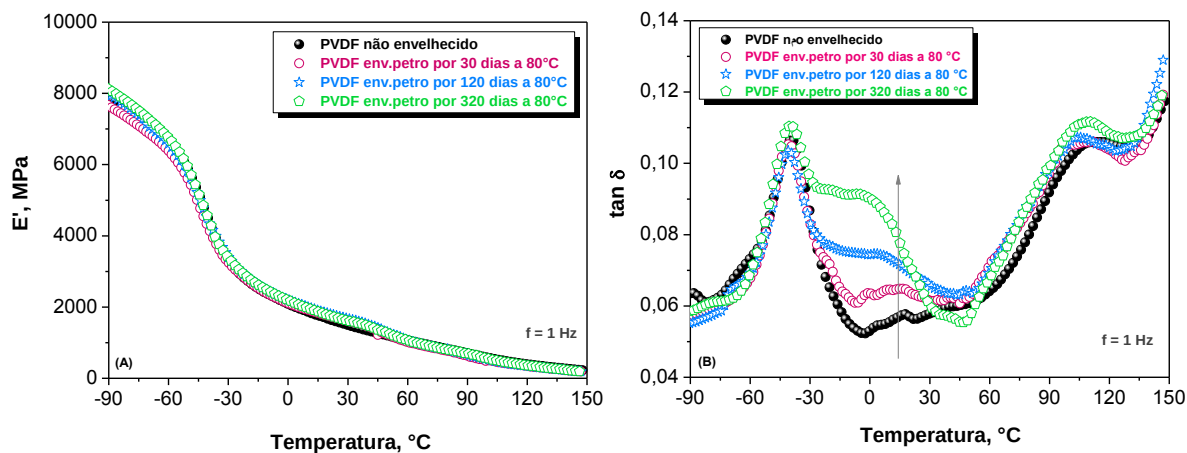
Figura 46: Módulo de perda em função da temperatura para amostra de PVDF não envelhecida.

O PVDF pode apresentar quatro principais transições que podem ser observadas nas curvas de DMA de acordo com o tratamento da amostra. A relaxação γ ocorre em torno de -80°C e está atribuída à rotação de cadeias da fase amorfa. A relaxação β corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g) e é observada em aproximadamente -40 °C. A relaxação β' ocorre na fase amorfa e normalmente é observada entre 0 e 30 °C. Este processo de relaxação está associado ao movimento molecular de grupos de cadeias na superfície lamelar. A última transição apresentada por este polímero é denominada relaxação α_c e acredita-se que esta ocorra na fase cristalina (MEKHILEF, 2001, WORMALD, 2005).

Nas **Figuras 47 e 48** podem ser observados os resultados referentes às propriedades E' , E'' e $\tan \delta$ obtidos para os materiais envelhecidos e não envelhecidos. A temperatura de transição vítrea (T_g) é a principal característica da fase amorfa e pode ser observada na

relaxação que ocorre em um máximo na curva de ***tan δ*** em torno de - 39 °C, denominada **relaxação β** (MEKHILEF, 2001). Valores próximos ao encontrado nesse trabalho também têm sido obtidos por outros autores (CASTAGNET *et al.*, 2000, MOHAJIR e HEYMANS, 2001). No entanto, as variações nos valores são em função das possíveis diferenças na composição do material, presença de plastificantes, entre outros. Em aproximadamente 15 °C pode ser observado uma sutil relaxação no PVDF a qual tem sua amplitude aumentada com a progressão do tempo de envelhecimento. Essa relaxação é conhecida como **relaxação β'** e está associada ao movimento molecular de grupos de cadeias na superfície lamelar (WORMALD, 2005). Sua intensificação com o tempo de envelhecimento provavelmente está associada à exposição do material ao efeito térmico em longo prazo. É possível identificar também um largo pico na curva de ***tan δ*** ao redor de 100 °C. Esse processo é conhecido como **relaxação α_c** e está associado ao movimento molecular na fase cristalina (KIM *et al.*, 2002).

Embora esse *grade* de PVDF copolímero possua esferas de polietileno, nenhuma transição associada à essa poliolefina foi observada nas curvas obtidas na análise de DMA. Como essas esferas são pequenas, as mesmas podem ser imobilizadas pelo próprio PVDF. Na temperatura mais alta, teoricamente o PE já atingiu o ponto de fusão e essa relaxação pode estar encoberta pelas próprias relaxações do PVDF.



Figuras 47: Módulo de armazenamento (A) e fator de amortecimento (B) em função da temperatura para amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C.

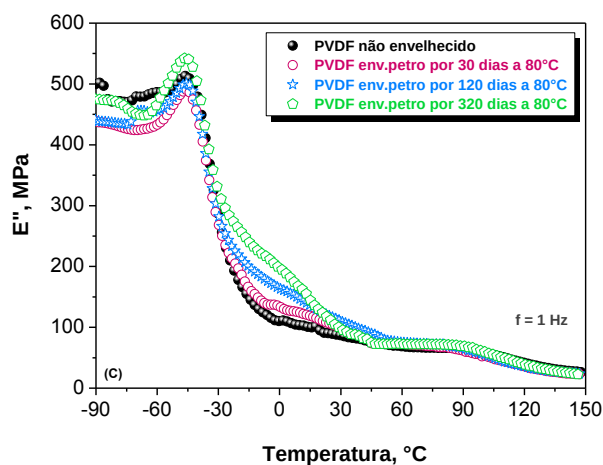


Figura 48: Módulo de perda em função da temperatura para amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C.

Na *Tabela 7* são apresentados os valores de temperatura de transição vítrea, T_g , e o módulo de armazenamento a 23 °C em função do período de envelhecimento das amostras de PVDF. Os valores resultam da média de quatro amostras de PVDF não envelhecidas, três para amostras envelhecidas em 30 dias e 2 para os períodos de 120 e 320 dias devido à

limitação de espaço nos recipientes de envelhecimento. Observa-se que todos os materiais envelhecidos apresentaram módulos de armazenamento inferiores ao valor encontrado para o material como processado. Essa redução foi comprovada estatisticamente pela análise de variância, conforme **Anexo 1**, no qual é possível observar que o valor de **P** foi inferior a 0,05, na análise do fator tempo. Uma vez que a normalidade dos resíduos (gráfico de probabilidade), a condição de variância constante (gráfico de resíduos *versus* valores previstos) e a homogeneidade da variância (testes de homogeneidade de variância) foram verificadas (**Anexo 1**), o método **LSD** foi empregado para saber quais médias podem ser consideradas estatisticamente diferentes para $\alpha = 0,05$. Pelos resultados desse teste, notou-se que apenas existe diferença entre as médias dos materiais envelhecidos em relação a do material analisado como processado. Provavelmente, esse decaimento de rigidez está associado a rearranjos das cadeias da fase amorfa, alcançando um nível energético mais estável e/ou ao efeito plastificante do petróleo. Embora a difusão possa acarretar o distanciamento e o aumento da mobilidade das cadeias devido ao aumento do volume livre, uma diferença significativa nos valores de T_g não foi observada. A não alteração significativa nos valores de T_g pode estar associada: à nenhuma alteração do grau de cristalinidade do material que pudesse ter sido ocasionada pelo efeito do fluido; similaridade nos termogramas apresentados na análise de DSC o que justifica a não alteração do grau de cristalinidade com o tempo de envelhecimento; a baixa variação de massa (ganho de 0,9 % em 320 dias) como mostrado no ganho de massa também pode justificar. Como o valor do ganho de massa foi baixo, a mobilidade das cadeias não se tornou expressiva a ponto de levar à queda da T_g devido ao afastamento das cadeias ocasionado pelo fluido.

Tabela 7: Temperatura de transição vítrea e módulo de armazenamento a 1 Hz.

Amostras	E' (23 °C), MPa	T _g , °C
PVDF não envelhecido	1919,96 ± 35,09 (1,83)	- 39,52 ± 1,04 (2,64)
PVDF env. por 30 dias	1640,96 ± 117,09 (7,14)	-40,24 ± 1,03 (2,57)
PVDF env. por 120 dias	1738,22 ± 48,56 (2,79)	-39,95 ± 1,36 (3,42)
PVDF env. por 320 dias	1745,06 ± 27,25 (1,56)	- 39,59 ± 0,69 (1,75)

4.2. Caracterização Mecânica

4.2.1. Teste de tração

O comportamento mecânico e as propriedades mecânicas são características de suma importância para a seleção e aplicação de polímeros semicristalinos, tal como o PVDF. As respostas dos materiais ao carregamento uniaxial quando submetidos ao ensaio de tração podem ser observadas na **Figura 49**. Esses resultados mostram que independente do envelhecimento, houve uma grande dispersão na deformação na ruptura para todos os materiais. Isso corrobora o comportamento intrínseco desse polímero devido ao tipo de força intermolecular que atua na sua estrutura química.

Quanto ao mecanismo de deformação característico desse material, os mecanismos associados às fases amorfa e cristalina devem ser considerados. Devido ao alto grau de cristalinidade desse polímero fluorado, duas fases amorfas coexistem, a fase amorfa livre e a restrita, de acordo com a proximidade das mesmas em relação às lamelas (CASTAGNET *et al.*, 2000b).

No mecanismo de deformação de polímeros semicristalinos, acredita-se que quando o material é deformado por tração, a deformação das cadeias moleculares ocorre na fase

amorfa interlamelar seguido da separação das lamelas, rotação dos empilhamentos de lamelas e cisalhamento lamelar. No limite de escoamento que está associado ao início da deformação plástica, que geralmente envolve mecanismo de fluxo, um intenso deslizamento das cadeias nos cristais é observado. Após o limite de escoamento, um pescoço é formado e se propaga ao longo do comprimento útil do corpo de prova. Anteriormente a formação do pescoço, as lamelas sofrem rotação na direção da tensão aplicada e a estrutura cristalina mais ou menos orientada aleatoriamente é convertida em uma estrutura altamente orientada. A transformação ocorre dentro do pescoço em locais onde sucede a fratura lamelar e as zonas de destruição são aleatoriamente distribuídas através do pescoço em temperaturas altas (PAWLAK, 2008, COURTNEY, 1990). Não diferente desse mecanismo apresentado, no polímero semicristalino PVDF, a fase amorfa também é a primeira a ser solicitada no início da deformação, a qual caracteriza a deformação elástica. Como esse material apresenta duas fases amorfas, livre e restrita, na temperatura ambiente, a fase amorfa livre é rapidamente deformada. O processo de cavitação, no entanto, compete com o fluxo amorfo. O início da cavitação ocorre quando o fluxo amorfo não consegue mais suportar a deformação macroscópica. Desse modo, os microvazios são nucleados e, ao redor desses, ocorre a relaxação de tensão. Após o limite de escoamento, a cavitação se torna bastante pronunciada, acarretando um comportamento macroscópico de amolecimento. A fratura ocorre quando a intensa quebra dos cristalitos predomina e ocasiona a coalescência dos microvazios (CASTAGNET *et al.*, 2000b).

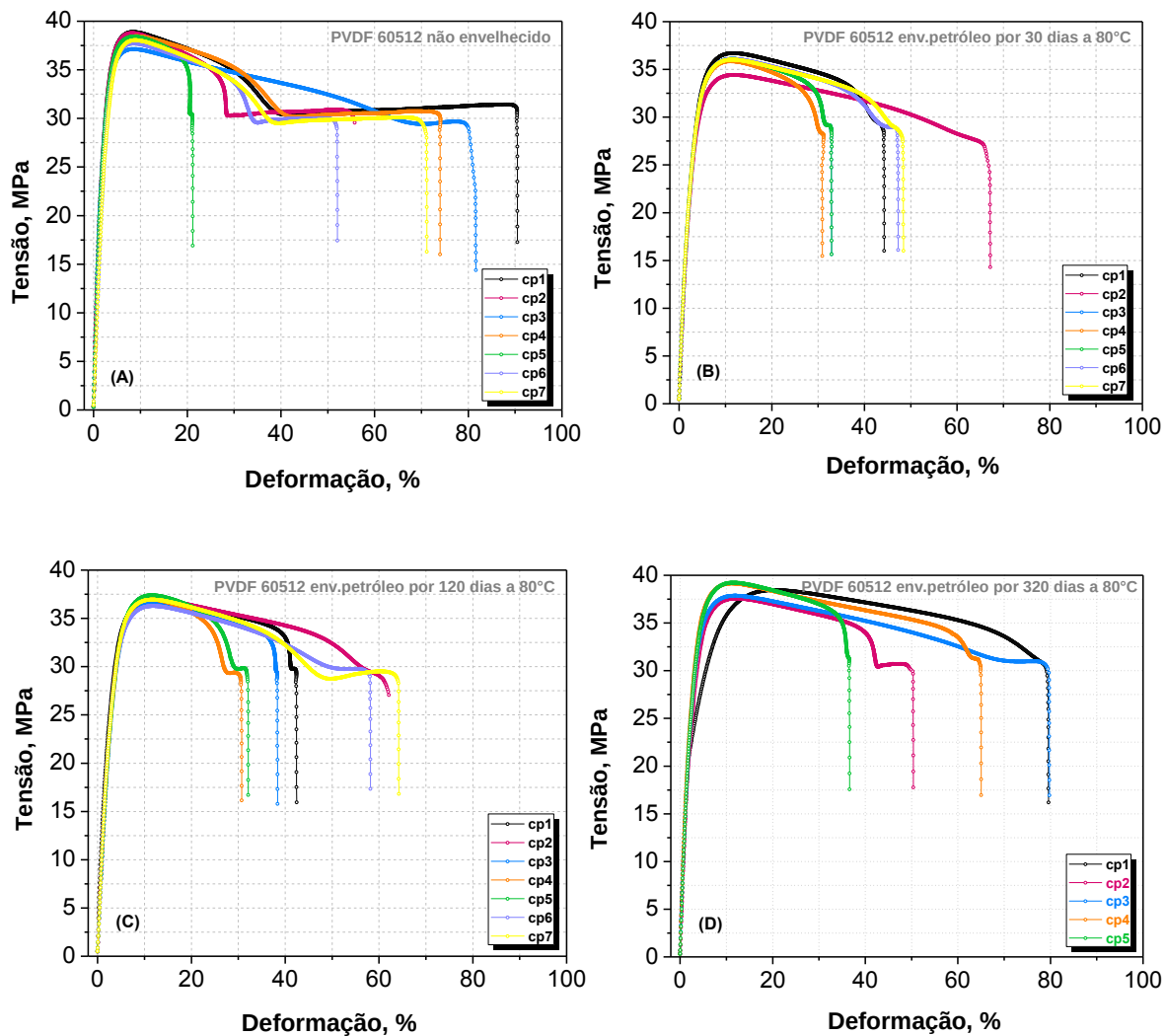


Figura 49: Curvas de tensão versus deformação das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C durante o período de: (A) 0; (B) 30; (C) 120; (D) 320 dias, respectivamente.

A **Figura 50** ilustra a curva de tensão versus deformação de engenharia e o duplo empescoamento formado durante o carregamento uniaxial do PVDF como, por exemplo, no corpo de prova 3. Através da resposta mecânica do material, nota-se a presença de dois limites de escoamento devido ao seu grau de cristalinidade; o primeiro limite de

escoamento ocorre em aproximadamente 37,12 MPa e o segundo ao redor de 32 MPa. Esse fenômeno também é comum em polímeros semicristalinos, tais como poliamida 6 (PA6) (SHAN *et al.*, 2006) e PE (MANZUR e RIVAS, 2007), e diferentes mecanismos de deformação ocorrem em cada um desses pontos. No início da deformação plástica, a partir do primeiro limite de escoamento (σ_{Y1}) predominantemente ocorre o deslizamento "fino", onde os blocos cristalinos deslizam uns pelos outros na estrutura cristalina. Pequena quantidade de deformação é distribuída uniformemente em muitos planos de deslizamento. Esse processo também é conhecido como deslizamento heterogêneo. Em grandes deformações, o deslizamento "fino" é acompanhado pelo deslizamento "grosso", com grandes deformações sobre poucos planos de deslizamento, resultando na quebra da lamela cristalina. Esse deslizamento "grosso" ao mecanismo que procede no segundo ponto do limite de escoamento (σ_{Y2}) é referente ao deslizamento homogêneo decorrente do cisalhamento homogêneo dos blocos cristalinos (SHAN *et al.*, 2006). A origem desse fenômeno está diretamente ligada ao grau de cristalinidade de polímeros semicristalinos. LUCAS *et al.* (1995) estudaram o polímero semicristalino PE linear com diferentes graus de cristalinidade e notaram que o duplo limite de escoamento é observado nesse material quando o grau de cristalinidade está entre 20 e 50%. Para valores de cristalinidade acima de 50%, apenas um único ponto de limite de escoamento foi verificado.

Diferenças entre a magnitude dos valores de tensão no limite de escoamento também são observadas. Nesse caso específico, o primeiro limite de escoamento é maior que o segundo. Conforme MANZUR e RIVAS (2007) um valor mais alto para o primeiro ponto em relação ao segundo normalmente é observado quando o teste é realizado em alta taxa de deformação, baixa temperatura ou alta cristalinidade.

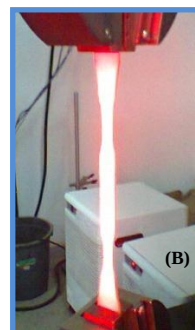
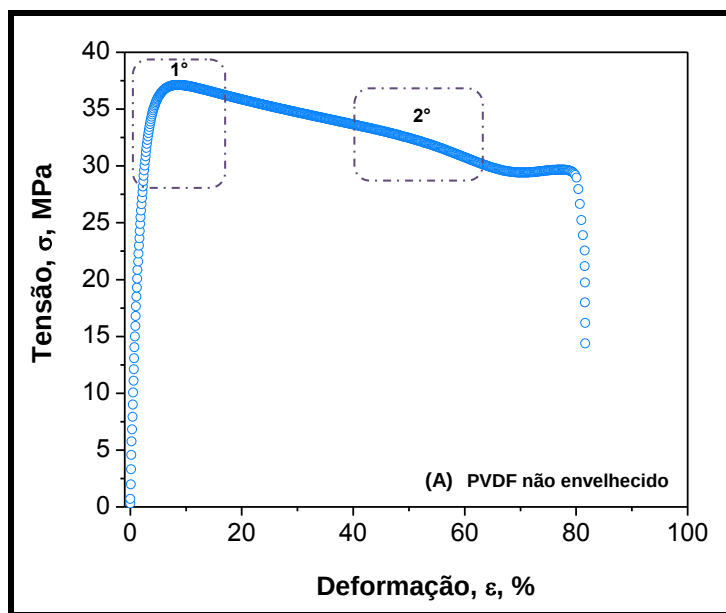


Figura 50: (A) Curva de tensão *versus* deformação de PVDF exibindo duplo limite de escoamento. (B) Duplo empescoamento em PVDF durante o carregamento uniaxial.

A Tabela 8 apresenta os valores de tensão e deformação de engenharia no primeiro limite de escoamento (σ_Y e ϵ_Y) para os materiais envelhecidos e não envelhecidos de acordo com a progressão do período de envelhecimento em petróleo. Os valores resultam da média de 5 e 7 corpos de prova. É possível notar uma redução da resistência ao escoamento dos materiais envelhecidos em 30 e 120 dias, respectivamente. No período de 320 dias, todavia, observou-se um aumento no valor dessa propriedade. Para confirmar tais observações, realizou-se a análise de variância e, posteriormente, foi aplicado o método **LSD** ($\alpha = 0,05$). A análise comprovou que existe diferença entre as médias de σ_Y ($P < 0,05$), **Anexo 1**, e com o resultado do método **LSD** foi possível notar que em 30 e 120 dias não há diferença estatística nas médias de σ_Y . No entanto, o material envelhecido em 320 dias se mostrou mais resistente ao carregamento uniaxial comparado aos menores tempos de

envelhecimento. Provavelmente, a queda de resistência pode estar associada ao efeito térmico que em menor período de tempo, pode estar contribuindo para o rearranjo das cadeias na fase amorfa, alcançado um nível energético mais estável.

Embora não tenha sido verificado aumento de cristalinidade tanto pela análise de DSC tanto quanto pelo DRX, esse acréscimo de σ_Y para o período de 320 dias talvez esteja associado à formação de pequenos cristais na fase amorfa, os quais podem reduzir a mobilidade das cadeias e dificultar o desentrelaçamento das mesmas. Consequentemente, maior será a força necessária para orientar as cadeias da fase amorfa e dar início ao escoamento das mesmas. Diferente do que foi observado na análise de σ_Y , pela análise estatística dos valores de ϵ_Y (**Anexo 1**), nota-se que a dispersão nos valores de ϵ_Y foi maior, principalmente, para o material envelhecido em 320 dias, cujo valor do desvio padrão relativo foi de 23,47. Mesmo assim, pode-se verificar que os valores de ϵ_Y para 30 e 120 dias foram similares e ambos os valores são maiores que o encontrado para o PVDF não envelhecido. Esse aumento de deformação também pode estar associado às causas do efeito térmico, anteriormente, justificadas para σ_Y .

Tabela 8: Propriedades mecânicas determinadas no primeiro limite de escoamento dos materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 80°C.

Materiais	σ_Y, MPa	ϵ_Y, %
<i>PVDF não envelhecido</i>	$38,40 \pm 0,33$ (0,85)	$08,64 \pm 0,31$ (3,57)
<i>PVDF env.petro.30 dias</i>	$36,14 \pm 0,29$ (0,79)	$11,24 \pm 0,19$ (1,72)
<i>PVDF env.petro.120 dias</i>	$36,56 \pm 0,26$ (0,70)	$10,35 \pm 0,76$ (7,33)
<i>PVDF env.petro.320 dias</i>	$37,96 \pm 0,57$ (1,49)	$9,75 \pm 2,29$ (23,47)

As propriedades mecânicas, oriundas do ensaio mecânico de tração, comumente utilizadas na caracterização dos materiais são as tensões e deformações no limite de escoamento e na ruptura. No entanto, outra propriedade de grande importância e amplamente utilizada em projetos é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E). Essa propriedade é determinada em pequena escala de deformação, dentro da região linear na curva de tensão *versus* deformação, e indica a rigidez do material. Sendo assim, na **Figura 51** os valores médios do módulo são apresentados em função do período de envelhecimento. Nota-se um decréscimo nos valores de módulo com a progressão do tempo de envelhecimento. Para comprovar se essa redução foi significativa, realizou-se a análise de variância (**Anexo 1**) e foi observado que realmente existem diferenças significativas entre os valores médios de E (valor de $P < 0,05$). Para identificar se há diferenças entre os valores de E dos materiais envelhecidos e não envelhecidos e se também o período de tempo de envelhecimento foi efetivo, o **método LSD** foi aplicado. Observou-se, no entanto, que o módulo não foi influenciado pela progressão do período de envelhecimento. Apenas existiu diferença significativa entre os valores de E encontrados para os materiais envelhecidos e não envelhecidos. A hipótese apresentada anteriormente para avaliação de σ_Y também se aplica a esse caso. Sendo assim, essa redução provavelmente está associada ao efeito térmico que pode facilitar o rearranjo das cadeias, com movimentos rotacionais e translacionais, alcançando um estado energético mais estável.

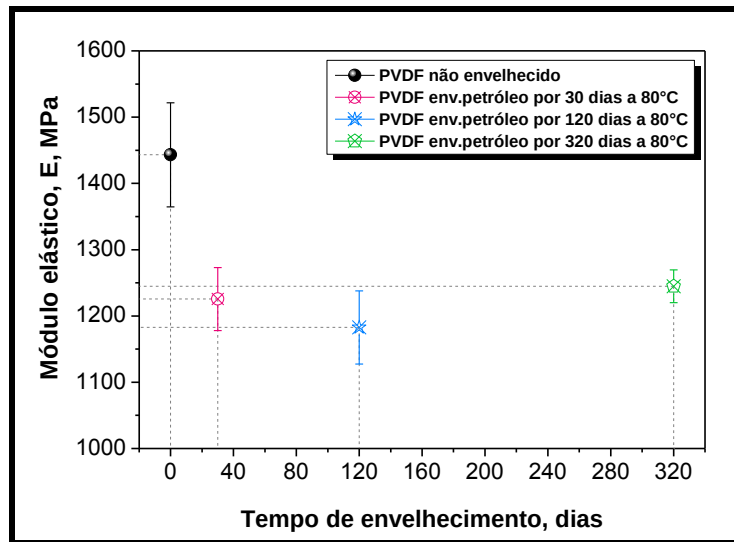


Figura 51: Variação do módulo de Young com o tempo de envelhecimento das amostras de PVDF imersas em petróleo a 80 °C durante 30, 120 e 320 dias, respectivamente.

4.2.2. Fluência por tração de PVDF copolímero

A avaliação do comportamento dos materiais em longo prazo é de suma importância e um teste que tem sido utilizado é o de fluência que pode ser realizado nas condições próximas às condições reais que o material pode estar exposto durante a aplicação.

Um dos fatores que deve ser levado em consideração para que resultados mais precisos sejam alcançados no teste de fluência é a escolha da velocidade do travessão. A norma **ASTM 2290-96** ressalta que um carregamento adequado deve ser realizado preferencialmente entre 1 e 5 s para alcançar a tensão desejada. À medida que uma velocidade inadequada é utilizada, ou seja, um valor muito alto ou muito baixo é selecionado, esse poderá ocasionar *overshot* ou *undershot* para o valor de tensão desejado. Dessa forma, a tensão desejável não poderá ser mantida em um valor constante; frequentemente, a mesma diminui com o tempo. Observações a respeito desse contexto

podem ser verificadas na **Figura 52** que exhibe o efeito do *overshot* sobre o valor de tensão de 7 MPa, inicialmente almejado. É notável que quando o carregamento é realizado em 50 mm.min⁻¹, o PVDF é carregado muito rapidamente e o ótimo valor de tensão é excedido. Consequentemente, esse erro leva à superestimação do valor de deformação do material, bem como a uma oscilação na curva até que o controle do equipamento conseguiu atuar e alcançar as condições inicialmente estabelecidas.

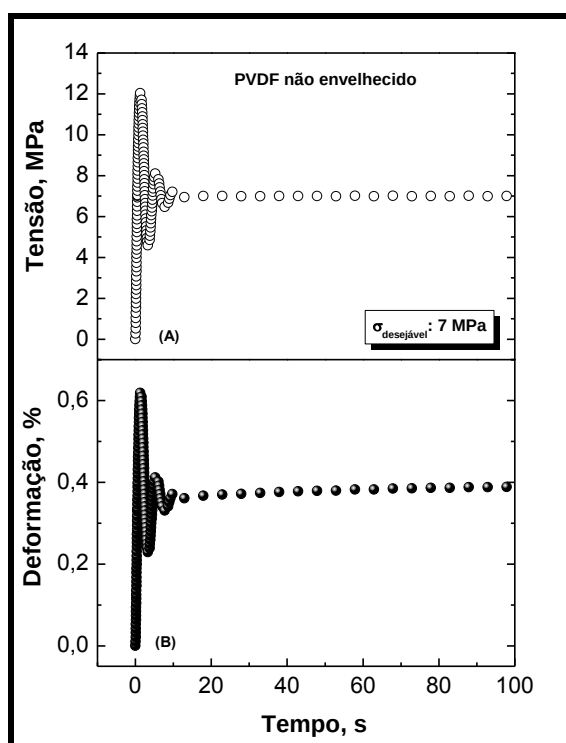


Figura 52: Efeito *overshot* sobre o valor de tensão máxima desejável de 7 MPa durante a etapa inicial do teste de fluência de PVDF carregado a 50 mm.min⁻¹ para alcançar a carga desejável a 23 °C.

Uma vez notado o efeito *overshot* quando a velocidade do travessão foi de 50 mm.min⁻¹, optou-se por realizar os testes a 10 mm.min⁻¹. Além disso, a tensão máxima foi aumentada para 10 MPa a fim de submeter os materiais a maior tensão e, dessa forma, observar maior efeito do fluido sobre o comportamento viscoelástico dos materiais. Nessas condições o tempo necessário para alcançar a carga máxima foi de aproximadamente 4 s.

A **Figura 53** mostra as curvas de tensão e deformação *versus* tempo para amostra de PVDF. Diferentemente do efeito *overshot* notado anteriormente na **Figura 52**, é possível verificar que a velocidade do travessão escolhida foi adequada para avaliar o comportamento de fluência do PVDF.

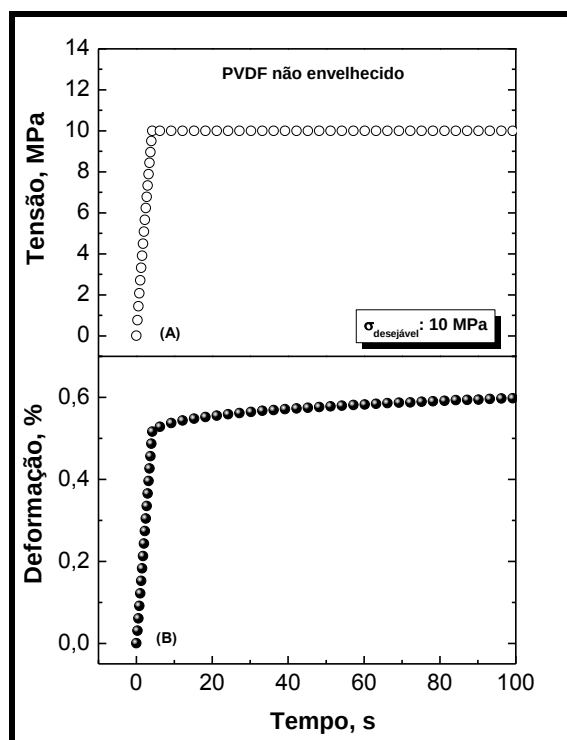


Figura 53: Avaliação da velocidade do travessão de 10 mm.min⁻¹ sobre as curvas de tensão e deformação *versus* tempo para amostra de PVDF a 23 °C.

Com a otimização da velocidade do travessão, todos os testes de fluência foram realizados a 10 mm.min^{-1} e 10 MPa. A **Figura 54** mostra os resultados da avaliação da flexibilidade à fluência com o tempo a 23°C para as amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas a 80°C . Entretanto, nenhuma diferença significativa foi observada nos resultados de flexibilidade à fluência em função do tempo, referentes a cada material no período de teste empregado.

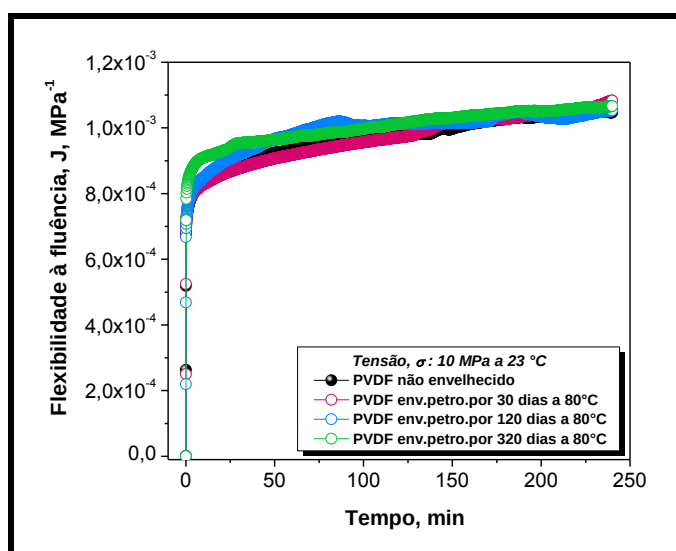


Figura 54: Curvas de flexibilidade à fluência das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80°C por 30, 120 e 320 dias, respectivamente.

Nas curvas de fluência é possível notar a existência de três regiões de deformação, independente do material analisado. As três regiões são caracterizadas inicialmente pela deformação elástica instantânea seguida dos estágios de fluência primária e secundária. Os estágios de fluência podem ser distinguidos através da apresentação da taxa de deformação *versus* tempo, conforme a **Figura 55**. Quando a taxa de deformação diminui continuamente, o estágio de fluência primária predomina. No entanto, quando a taxa se

torna constante, indica o início da fluência secundária, que para todas as amostras de PVDF e nas condições empregadas, ocorre a partir de aproximadamente 12 minutos.

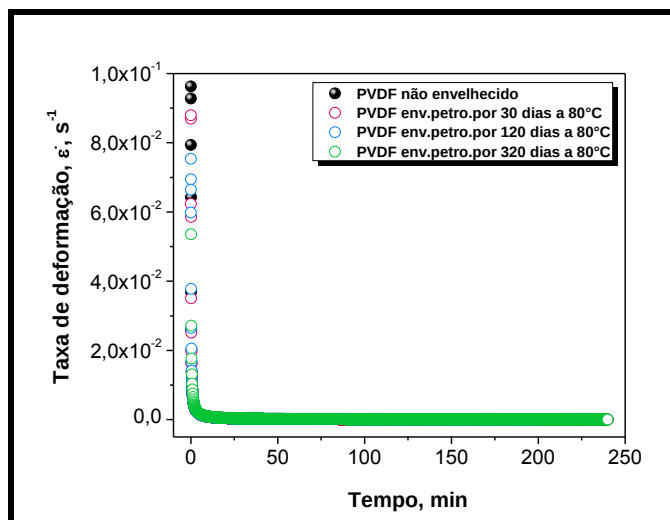


Figura 55: Taxa de deformação *versus* tempo para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo.

4.2.3. Teste de Indentação Instrumentada - TII

A indentação instrumentada é uma técnica que tem sido amplamente empregada para a caracterização de muitos materiais, dentre esses, os materiais poliméricos, por ser uma técnica: não destrutiva; relativamente fácil e rápida quando se trabalha com condições já ajustadas para um material específico; permite mapear as propriedades mecânicas, tais como módulo elástico e dureza, de forma localizada e, para isso, requer pequeno volume de material. Sabendo-se da importância e do potencial dessa técnica, neste trabalho, os efeitos do fluido e viscoelástico do PVDF sobre as propriedades mecânicas foram avaliados pela TII nas escalas nano e micro a fim de detectar diferenças significativas nas propriedades

com a progressão do período de envelhecimento, que não existiram ou não puderam ser detectadas pelas técnicas volumétricas convencionais.

Inicialmente, os resultados nas escalas micro e nano para o material como processado serão apresentados devido à necessidade de um desenvolvimento metodológico e também por causa do comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos. Posteriormente, os resultados dos materiais envelhecidos oriundos dos testes de indentação instrumentada nas escalas micro e nano serão apresentados. Neste último caso, a metodologia utilizada para avaliação do comportamento viscoelástico e determinação das propriedades mecânicas seguiu o padrão do Laboratório de Propriedades Mecânicas dos Sólidos da Universidade Federal do Paraná (UFPR), **Anexo 2**.

4.2.3.1. TII na escala micro (TII - μ)

Para a avaliação do efeito do fluido nesse polímero fluorado, faz-se necessário conhecer o comportamento desse material frente à tecnologia de indentação instrumentada, para afirmar qualquer alteração nas propriedades do material.

A natureza dos sólidos viscoelásticos requer a avaliação da taxa de carregamento e tempo de permanência na carga máxima a fim de verificar a sensibilidade do material à condição de ensaio. Com esse propósito, neste trabalho foi utilizada a metodologia OLIVER e PHARR (1992, 2004) que é uma extensão do método proposto por DOERNER E NIX (1986) para materiais elasto-plásticos, no qual a área de contato permanece constante quando o indentador é removido do material e a curva de descarregamento resultante é linear, permitindo o ajuste de uma linha tangente à curva e extrapolada até a carga zero. Dessa forma, determina-se a profundidade associada à deformação plástica e

com a inclinação da curva, obtêm-se a rigidez de contato ($S = dP/dh$) que em conjunto com a área de contato, é possível determinar o módulo elástico. No entanto, experimentos têm mostrado que os descarregamentos são curvos e normalmente são aproximados pela relação da lei da potência, conforme a *Equação 10*, previamente apresentada na revisão. Como materiais viscoelásticos são dependentes do tempo, além da temperatura e da carga, esses materiais sofrem fluência quando estão sob carga constante e contínua. Em um teste de indentação instrumentada, normalmente é observado aumento na profundidade de indentação durante o início do descarregamento, ou seja, quando o indentador começa a ser retirado do material polimérico. Consequentemente, a região superior da curva de descarregamento distancia da linearidade e a metodologia utilizada para a determinação das propriedades pode acarretar erro nos valores das mesmas. No entanto, independente do regime, testes realizados na escala nano ou micro, as curvas de indentação possuem a mesma forma, apresentando linearidade na região superior da curva de descarregamento quando um tempo mínimo de permanência na carga máxima é utilizado. Dessa forma, a metodologia OLIVER e PHARR (1992, 2004) desenvolvida para materiais elasto-plásticos pode ser utilizada para analisar os dados dos materiais viscoelásticos.

O efeito da taxa de carregamento ($\dot{F}$) sobre o comportamento viscoelástico do PVDF determinado por *III - μ* pode ser observado na **Figura 56**. Essa descreve as curvas de indentação desse polímero fluorado para taxas de carregamento de 300, 600, 1000 e 2000 mN.min⁻¹, respectivamente, e com carga máxima de 310 mN mantida por 180s. A resposta viscoelástica do material é claramente observada. À medida que a taxa de carregamento aumenta, a rigidez do material e a inclinação da curva aumentam e menor é o tempo para alcançar a carga máxima. Dessa forma, menor é a permanência do indentador

no material e, conseqüentemente, a profundidade de indentação diminui, conforme pode ser observado na *Tabela 9*. Contudo, uma avaliação da significância estatística do efeito da taxa de carregamento sobre as propriedades, E_{IT} e h_{max} , foi realizada para uma interpretação correta dos resultados. A partir da análise **ANOVA** foram observados valores de $P < 0,05$ para as análises de ambas as propriedades, **Anexo 1**. Isso mostra que estatisticamente existe efeito da taxa $\dot{F}$ nas propriedades estudadas, hipótese nula, H_0 , é rejeitada. Sendo assim, aplicou-se o método **LSD** para verificar em quais valores médios são diferenciados devido ao efeito da taxa. Sendo assim, observou-se estatisticamente que só não há diferença entre as médias das propriedades determinadas nas taxas de carregamento de 600 e 1000 $mN.min^{-1}$.

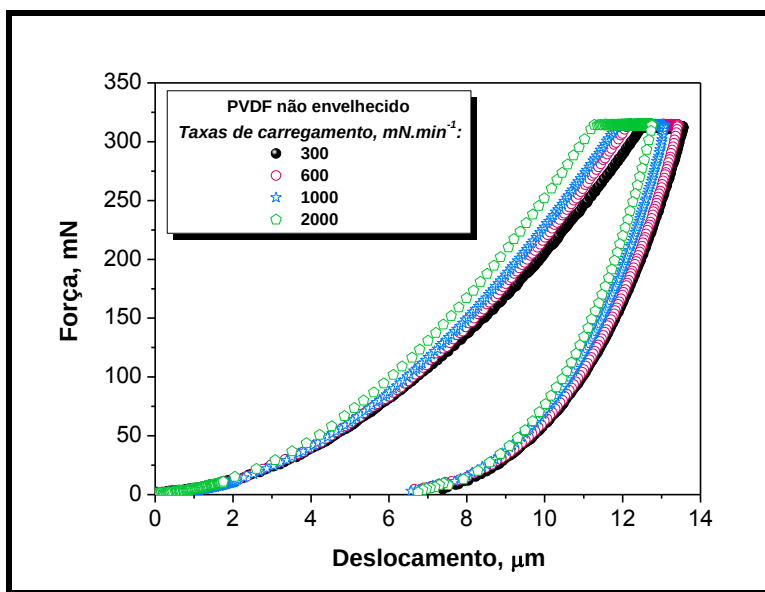


Figura 56: Curvas de indentação de PVDF não envelhecido realizadas em diferentes taxas de carregamento de 300, 600, 1000 e 2000 $mN.min^{-1}$, respectivamente.

Tabela 9: Influência da taxa de carregamento sobre E_{IT} e h_{max} , respectivamente.

$\dot{F}$, mn.min ⁻¹	E_{IT} , MPa	h_{max} , μ m
300	1408,03 $\pm$ 34,31 (2,44)	13,49 $\pm$ 0,11 (0,81)
600	1531,77 $\pm$ 35,23 (2,30)	13,21 $\pm$ 0,17 (1,27)
1000	1547,19 $\pm$ 50,88 (3,29)	13,13 $\pm$ 0,16 (1,22)
2000	1645,93 $\pm$ 25,21 (1,53)	12,99 $\pm$ 0,14 (1,04)

A. Avaliação do comportamento viscoelástico por $TII - n$ e $TII - \mu$

A **Figura 57** mostra os dados obtidos através da **$TII - n$** na qual um tempo de 10 s foi fixado para alcançar a carga desejável. Para tal, as cargas utilizadas foram desde 0,81 a 52,87 mN, respectivamente, e faixa de taxa de carregamento correspondente foi de 4,9 a 317 mN.min⁻¹, respectivamente. Nessas condições, é possível notar que o módulo elástico diminui de 1826 a 1609 MPa, redução de aproximadamente 12 %. No entanto, a profundidade máxima de indentação aumentou de 594 a 5454 nm. Ao contrário do esperado, esse comportamento tem sido observado em materiais poliméricos testados com cargas na escala nano. A explicação encontrada na literatura para tal fato está associada aos efeitos do tamanho da indentação, os quais podem combinar imperfeição do indentador, calibração incorreta, determinação imprecisa do ponto de contato, a qualidade da superfície a ser analisada ou alguma modificação superficial capaz de induzir endurecimento (UZUN *et al.*, 2010, HU *et al.*, 2006, FLORES, A., 1998). Segundo OLIVEIRA *et al.*, 2014 esse comportamento está associado à redução da viscosidade à medida que cargas maiores, dentro da escala nano são alcançadas.

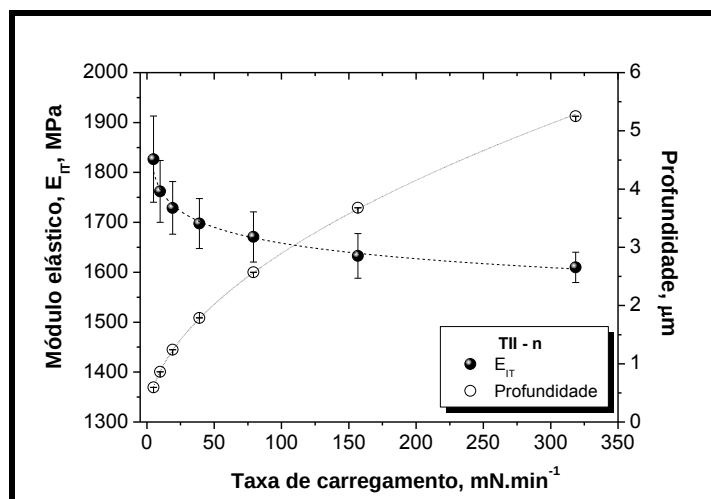


Figura 57: Efeito da taxa de carregamento sobre o módulo elástico e profundidade máxima para PVDF, através do *TII - n*.

Diferentemente do resultado obtido através da *TII - n* e apresentado na **Figura 57**, a **Figura 58** mostra a variação do módulo com a taxa de carregamento determinado pela *TII - μ*. Verifica-se que o módulo elástico aumentou de 1408 a 1820 MPa (aumento de 29 %) e a profundidade máxima de indentação diminuiu de 13,49 para 12,10 μm quando a taxa de carregamento aumentou de 300 a 10000 mN.min⁻¹. Este fato pode ser explicado pelo menor tempo para a relaxação do material ocorrer, ou seja, menos tempo o material tem para ser deformado. Observações similares também foram notadas por TANG *et al.* (2011) para esse polímero fluorado.

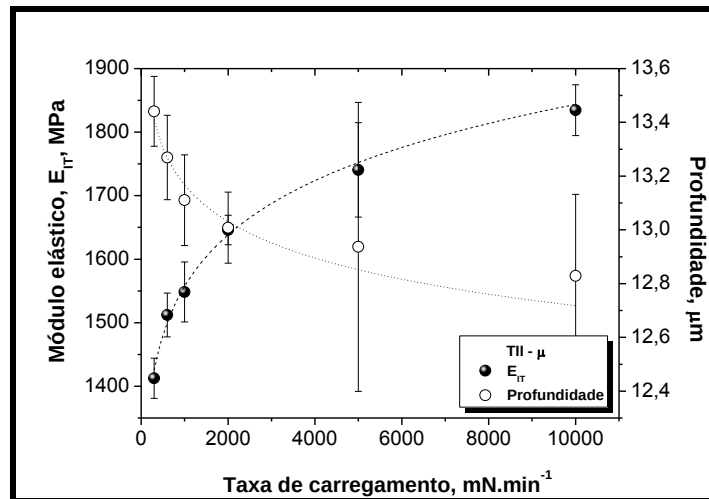


Figura 58: Efeito da taxa de carregamento sobre o módulo elástico e profundidade máxima para PVDF, empregando o *TII - μ* .

Na **Figura 59** pode ser observado um comportamento proposto do módulo elástico em função da taxa de carregamento. Diferentemente do que é encontrado na literatura quando se trabalha na escala nano, a queda do módulo tem sido justificada pela imperfeição do indentador, calibração incorreta, determinação imprecisa do ponto de contato, a qualidade da superfície a ser analisada, entre outras (UZUN *et al.*, 2010, HU *et al.*, 2006, FLORES, A., 1998). Segundo Oliveira (OLIVEIRA *et al.*, 2014), no entanto, nesse nível de carga a queda dessa propriedade está associada à redução da viscosidade devido ao aquecimento localizado ocasionado pelo aumento da tensão de cisalhamento. Essa justificativa será detalhada melhor a seguir.

Para cargas e taxas de carregamento muito baixas, até 100 mN.min^{-1} , o volume deformado plasticamente é muito pequeno e aprisionado pelo campo elástico vizinho, ambos similares em magnitude. A deformação é acomodada pela expansão elástica do material circundante, seguindo o modelo de Johnson para o início da produção plástica de

sólidos não elásticos (JOHNSON, 1985). Em um material viscoelástico, o início da deformação plástica está associado ao movimento das cadeias da fase amorfa aprisionada pela fase cristalina, que atua como parte elástica do sistema. Como a fase amorfa é sensível à tensão de cisalhamento localizada e, de acordo com a teoria de Eyring (WARD e SWEENEY, 2013), um aumento na tensão aplicada ocasiona o acúmulo de temperatura local resultando a diminuição da viscosidade nesse pequeno volume de escoamento. Nesse nível de carga, a redução do módulo elástico deve ser esperada porque esse material tem T_g igual a $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ e aproximadamente 60 % de fase amorfa, que pode ser mais elevada e menos reprimida devido à localização próxima à superfície. Pode-se deduzir que a resposta mecânica de materiais termoplásticos é sensível à fase local presente quando o campo de tensão/deformação é da mesma magnitude como o volume de fluxo de Eyring. O comportamento da fase local é refletido por alto módulo elástico para cargas menores, que representa a fase cristalina e pela queda do módulo devido à redução da viscosidade. Essa pode ser justificada pela profundidade de indentação que aumenta à medida que a taxa de carregamento aumenta. Dessa forma, o fluxo se torna mais fácil decorrente da redução de viscosidade.

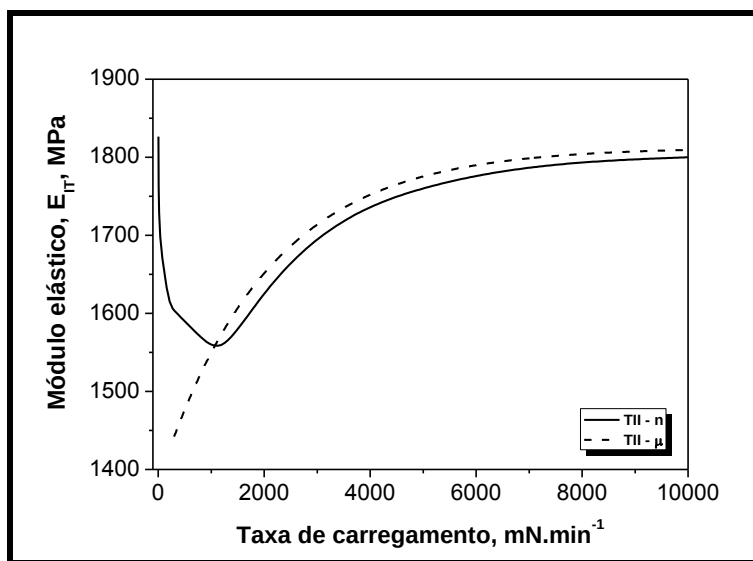


Figura 59: Comportamento do módulo elástico proposto como função da taxa de carregamento para o PVDF como processado.

A **Figura 60** comprova o comportamento proposto na **Figura 59**. Verifica-se que quando a taxa de carregamento, $\dot{F}$, é muito baixa, o módulo encontrado é alto e o decréscimo dessa propriedade é acentuado à medida que $\dot{F}$ aumenta. Conforme explicado anteriormente, essa redução se deve ao efeito da tensão de cisalhamento que ocasiona a redução da viscosidade. Ainda dentro da escala nano, nota-se uma inversão na curva e, com a progressão de $\dot{F}$, os valores de E_{IT} aumentam. Na escala micro, os valores de E_{IT} continuam progredindo com o aumento de $\dot{F}$ até que a curva alcança a estabilidade e o efeito de $\dot{F}$ não é mais significativo.

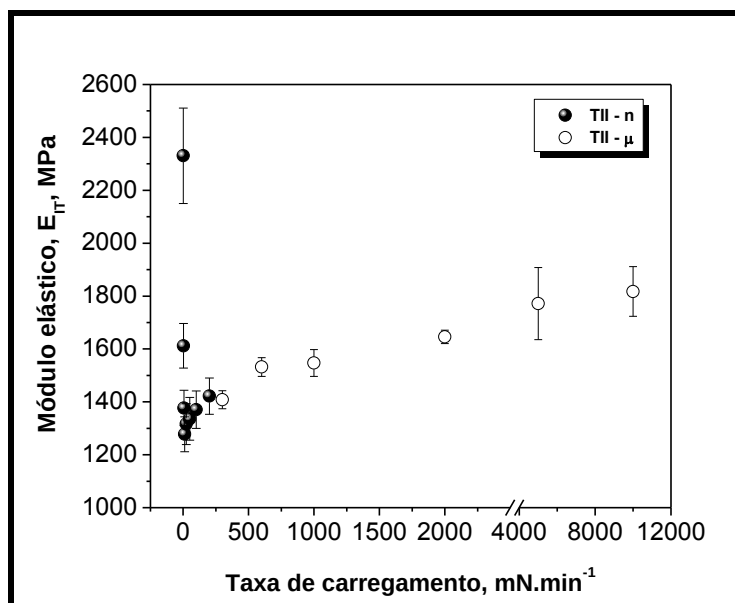


Figura 60: Módulo elástico em função da taxa de carregamento determinado por *TII - n* e *TII - μ*, respectivamente.

B. Efeito viscoelástico sobre a curva de indentação instrumentada

A fim de avaliar corretamente o efeito de envelhecimento usando a técnica de indentação instrumentada, TII, a primeira etapa requer a definição dos parâmetros experimentais eliminando possíveis imprecisões sobre os valores de propriedades. Para os materiais poliméricos, o principal problema está associado ao comportamento viscoelástico. O “efeito nariz” sobre as medições realizadas em polímeros usando esta técnica e, mais drasticamente em termoplásticos, é bem conhecido na literatura. Diferentemente do comportamento de indentação típico encontrado para os materiais elasto-plásticos, tais como metais (DOERNER e NIX, 1986) e outros materiais, como cerâmicos (PETIT *et al.*, 2007) e pós-cerâmicos (BUCHHEIT e VOGLER, 2010), é notado que durante o descarregamento, a deformação não é reduzida rapidamente com um rápido decréscimo na

carga. Isso resultará em uma informação equivocada sobre as propriedades aferidas da curva de indentação. Para evitar tal problema, todavia, a carga máxima deverá ser mantida por um período de tempo suficiente para eliminar a fluência. O período ideal não é bem estabelecido e, provavelmente, está relacionado ao caráter do material que está sendo analisado, variando de polímero para polímero, dependendo do grau de comportamento viscoelástico.

Na **Figura 61 (A)** o efeito de fluência pode ser observado muito claramente. Para uma melhor visualização deste efeito podemos observar a **Figura 61 (B)** a qual representa a região ampliada da curva onde tal efeito ocorre. Esse efeito conhecido como “efeito nariz” aparece na curva de descarregamento como resultado da resposta viscoelástica do polímero. Isso acontece quando o descarregamento é realizado imediatamente após alcançar a carga máxima. Contudo, o efeito desaparece quando um período de permanência adequado é permitido para a fluência ocorrer. A curva com tempo de permanência, T_p , de 180 s na carga máxima de aproximadamente 310 mN, tal efeito é negligenciável.

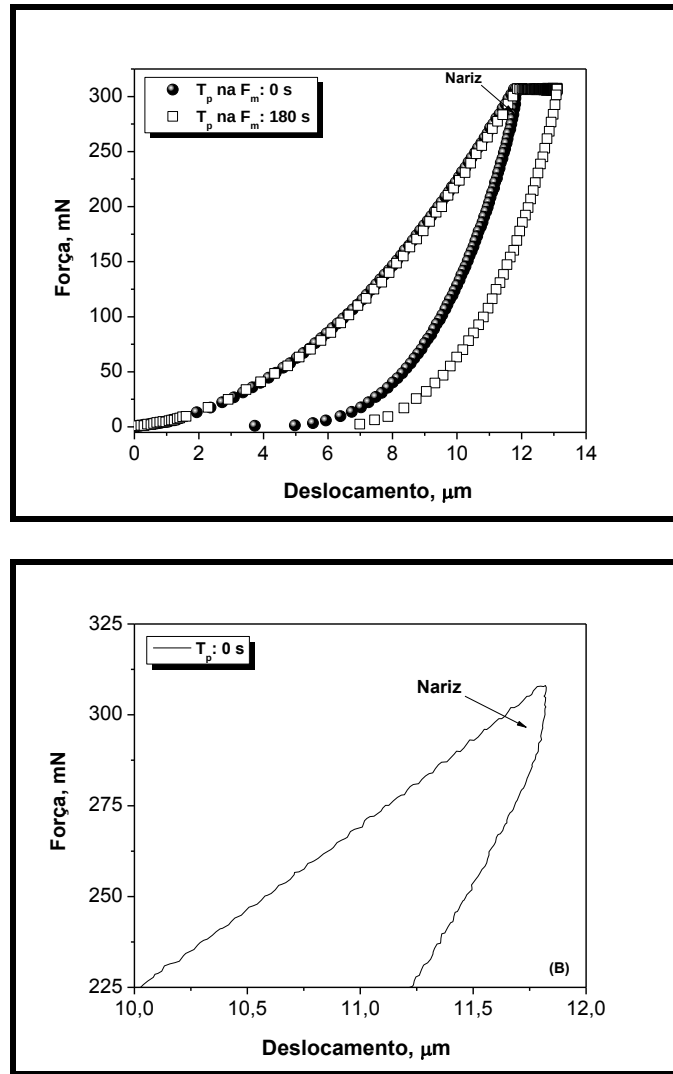


Figura 61: (A) Curva de força *versus* profundidade de indentação para PVDF não envelhecido sem tempo de permanência (O) e com 180 s ($\square$) na carga máxima; (B) região ampliada da curva sem período de permanência na carga máxima, onde predomina o “efeito nariz”.

C. Fluência e avaliação do período de permanência na carga máxima para o PVDF

A avaliação de alguns materiais através das técnicas *TII - n* e *TII - μ* deve considerar o “efeito nariz” sobre a curva carga *versus* deslocamento, que ocasiona informações equivocadas dos valores das propriedades medidas, um fenômeno bem conhecido na literatura (TURNBULL e WHITE, 1996, MENČÍK *et al.*, 2011, PENG *et al.*, 2012). Para evitar tal problema, entretanto, a carga máxima deverá ser mantida durante um período de tempo suficiente para minimizar o efeito viscoelástico, conhecido como fluência (MENČÍK *et al.*, 2011, TURNBULL e WHITE, 1996). Em materiais poliméricos, o comportamento viscoelástico também deverá ser considerado no procedimento experimental. Contudo, o tempo de permanência ideal na carga máxima não é bem estabelecido uma vez que as propriedades dependentes do tempo podem mudar de um polímero para o outro e com os parâmetros de teste usados, como mostrado acima.

Vários estudos podem ser encontrados na literatura adotando diferentes tempos de permanência para os testes de indentação em distintos materiais poliméricos e, muitos deles, são escolhidos arbitrariamente. KOCH e SEIDLER (2009) e GONZÁLEZ *et al.* (1986) testaram com 30 s, CONTÉ *et al.* (2006) reportou 100 s para o PMMA e TURNBULL *et al.* (1996) empregou 200 s para o poli (cloreto de vinila) (PVC) mostrando que um período de tempo específico pode diferir para cada polímero.

Para a avaliação do período de tempo de permanência, as taxas de carregamento e descarregamento foram ajustadas para 600 mN.min⁻¹, sendo que com esta taxa não foi observado *overshoot* na carga máxima desejada. A **Figura 62** mostra a mudança na profundidade com o tempo de permanência na carga máxima de aproximadamente 310 mN. Pode-se observar que a profundidade aumenta continuamente assim que o tempo de

permanência aumenta, mas se torna quase estacionária para períodos maiores que 150 s, um comportamento comum de fluência. Assim, a natureza da fluência e o comportamento viscoelástico do material certamente assegura que uma profundidade máxima constante nunca poderá ser alcançada, mesmo para cargas muito baixas. Contudo, um período de tempo de permanência mínimo que não influêncie as propriedades mecânicas determinadas por $TIII - \mu$ (ou $TIII - n$) deverá ser avaliado e definido. Para isso, a taxa de deformação do PVDF foi calculada através da *Equação 25* ($\dot{\epsilon} = c \left(\frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \right)$), e os resultados são apresentados na **Figura 63**. É notado que quando o indentador é mantido dentro do material até aproximadamente 90 s, onde a taxa de deformação é de $2,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, o estado transiente é predominante. No entanto, para maiores valores de tempo de permanência, nota-se um decréscimo na taxa de deformação e, a curva de taxa de deformação, torna-se saturada com o tempo. Neste estágio, a fluência do estágio estacionário é alcançada.

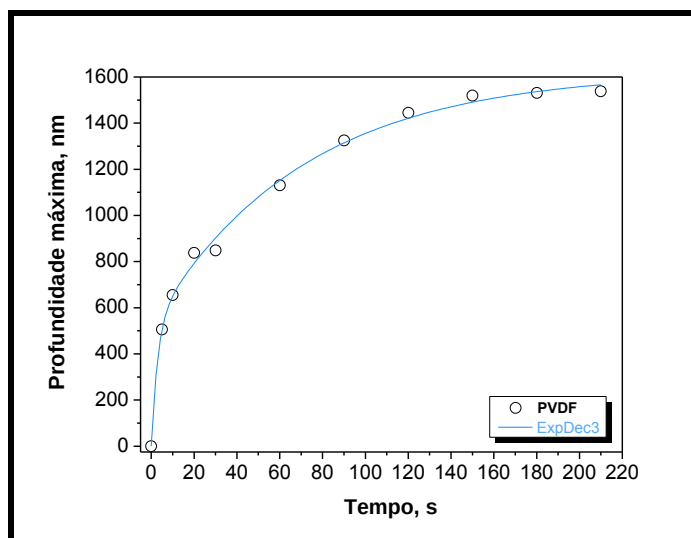


Figura 62: Mudança de profundidade com o período de permanência na carga máxima para o PVDF não envelhecido.

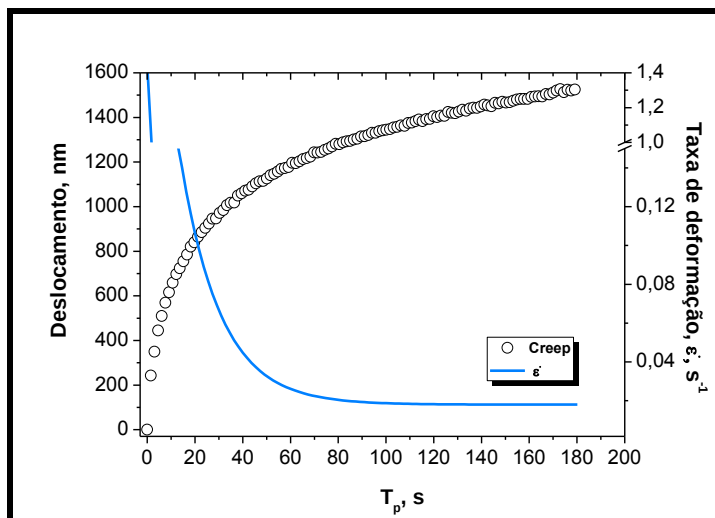


Figura 63: Curva de fluência e taxa de deformação correspondente ao tempo de permanência de até 180 s para amostra de PVDF.

Para avaliar a variação do módulo elástico e microdureza para PVDF copolímero com o tempo de permanência na carga máxima, uma faixa de tempo foi escolhida conforme a **Figura 62** e o resultado dessa avaliação pode ser verificado na **Figura 64**. No início das curvas, é possível constatar uma queda acentuada dos valores de ambas as propriedades com o aumento do período de permanência. A redução do módulo e da microdureza foi de aproximadamente 10 % e 16%, respectivamente. Todavia, após aproximadamente 30 s, o módulo elástico tende a um valor estável e o erro dessa propriedade associado ao efeito de fluência pode ser negligenciável. Além disso, é possível notar que a microdureza não estabiliza durante o período de tempo utilizado nesse estudo. Essa propriedade decresce continuamente, porém a taxa de decréscimo diminui conforme esperado. Comportamento similar também foi notado por CONTÉ e RANDALL (2006) para o poli (metacrilato de metila) (PMMA). Os autores sugerem que para esse polímero, o tempo de 100 s deveria ser o suficiente para minimizar o efeito viscoelástico sobre essa propriedade.

O presente resultado para o PVDF demonstra que o E_{IT} pode ser considerado uma propriedade do material para uma taxa de carregamento específica, caso essa propriedade atinja um valor constante antes de alcançar o estado estacionário de fluência. No entanto, a dureza nunca alcançará um valor constante, mesmo durante o estado estacionário. Dessa forma, a escolha de um tempo de permanência entre 30 e 40 s garantiria um módulo constante e uma boa representação para a microdureza desse material polimérico.

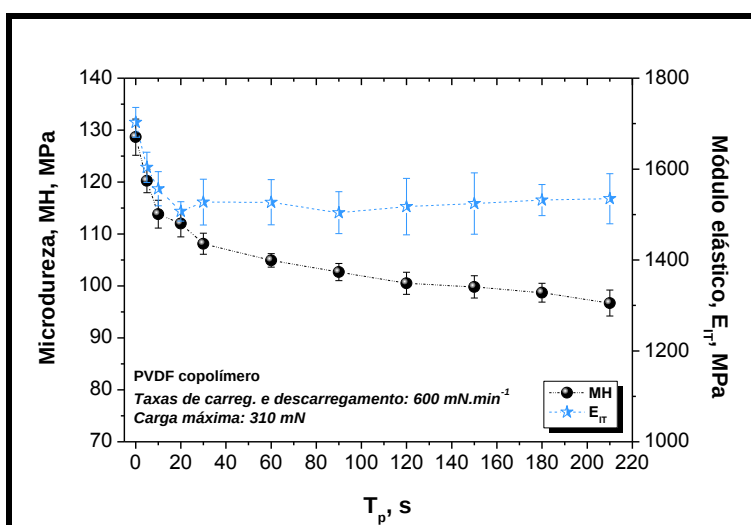


Figura 64: Microdureza e módulo elástico como uma função do tempo de permanência (T_p) na carga máxima para o PVDF não envelhecido.

D. Avaliação do efeito do petróleo sobre a curva de II, MH e E_{IT}

Uma vez que os parâmetros experimentais foram estabelecidos, o efeito do petróleo sobre o PVDF copolímero foi avaliado. A **Figura 65** mostra as curvas representativas de carga-profundidade para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em diferentes tempos. É possível observar que à medida que o tempo de envelhecimento aumenta, as

curvas são deslocadas para profundidades de penetração maiores. Isso indica que os materiais envelhecidos se tornam menos resistentes à deformação localizada induzida pelo indentador decorrente do efeito plastificante do petróleo. Na *Tabela 10* foram apresentados os valores médios de profundidade máxima, $h_{\max}$, em função do tempo de envelhecimento. Com os resultados oriundos da análise estatística, **Anexo 1**, pode-se verificar que estaticamente só não existe diferença significativa entre os resultados encontrados nos períodos de 120 e 320 dias, respectivamente.

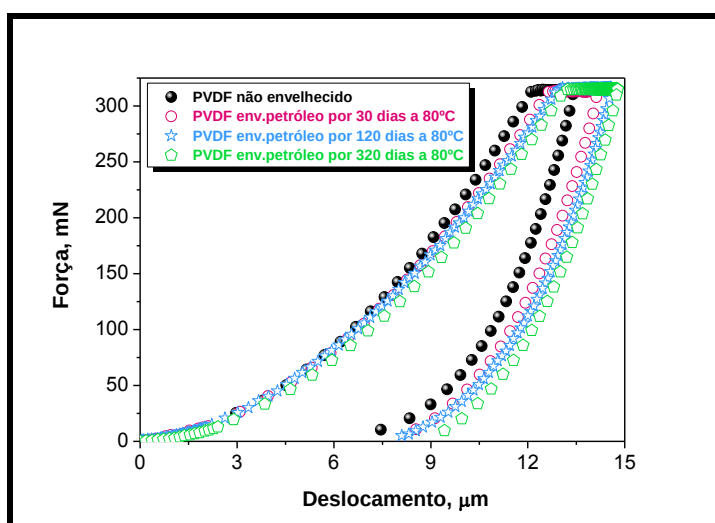


Figura 65: Curvas representativas de carga *versus* deslocamento para PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em petróleo por 30, 120, e 320 dias a 80 °C.

Tabela 10: Efeito do fluido na profundidade máxima, $h_{\max}$, determinada na carga de aproximadamente 310 mN.

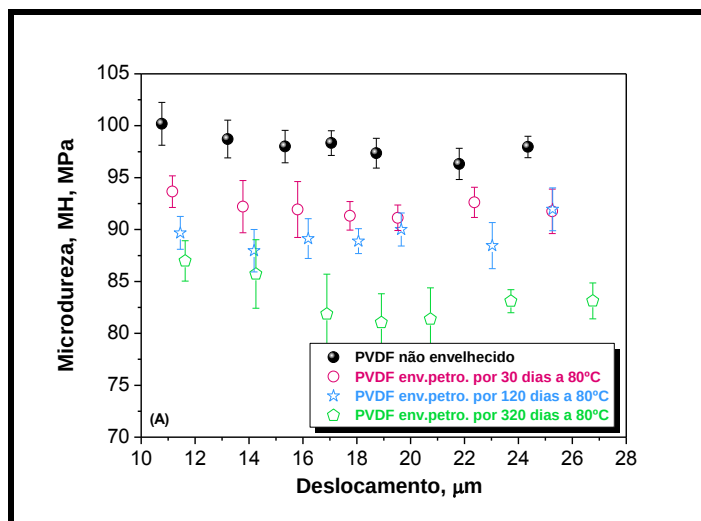
Materiais	$h_{\max}$, nm
PVDF	13,21 ± 0,17 (1,27)
PVDF 30 dias	13,75 ± 0,15 (1,11)
PVDF 120 dias	14,19 ± 0,24 (1,67)
PVDF 320 dias	14,26 ± 0,22 (1,52)

Essa observação também pode ser notada através dos resultados de propriedades mecânicas, como E_{IT} e MH determinados pelo teste de microdureza, como apresentado na **Figura 66 (A) e (B)**. Para todos os materiais, no mínimo 10 indentações e no máximo 21 indentações foram realizadas para as cargas de aproximadamente de 310, 410, 510, 610, 810 e 1010 mN, respectivamente, para aferir as propriedades em diferentes profundidades. Ao menos 15 indentações para a carga correspondente a 210 mN foram realizadas, visto que em cargas mais baixas, são mais sensíveis à rugosidade das amostras e ruídos no ambiente.

É observado que a microdureza e módulo elástico variaram com a profundidade máxima alcançada através das cargas empregadas neste teste. Esse decaimento se deve aos maiores tempo de relaxação dos materiais e área de contato formada devido ao maior tempo de permanência do indentador no material, uma vez que a taxa de carregamento foi a mesma para todas as cargas. Nota-se também uma redução dessas propriedades com a progressão do tempo de envelhecimento, principalmente, para o período de 320 dias, quando cargas maiores que 310 mN foram aplicadas. Isso pode estar associado à maior área envolvida durante a indentação, aumentando a probabilidade da presença de fluido na mesma. Para confirmar tal observação, realizou-se a análise estatística, **Anexo 1**, e os resultados mostraram que independente da carga aplicada, todos os materiais envelhecidos apresentaram queda nos valores das propriedades avaliadas. Além disso, foi possível observar que os períodos de envelhecimento também influenciaram as propriedades estudadas. Diferentemente dos resultados encontrados pelas técnicas volumétricas, a TII mostrou que existe redução nos valores de E_{IT} e MH na maioria das cargas aplicadas. As exceções foram raras, tais como similaridade nos valores determinados nas cargas de 310 mN (120 e 320 dias), 610 e 1010 mN (30 e 120 dias), respectivamente. No entanto, essas

similaridades provavelmente estejam associadas a menores números de indentações (mínimo 10 indentações usados neste trabalho) e/ou a magnitude de cargas, cujas cargas altas podem induzir a erros.

Embora a quantidade de ganho de massa seja muito pequena, em torno de 0,9 %, o decréscimo nos valores das propriedades estudadas está associado ao efeito plastificante que o fluido promove na superfície do material, decorrente da difusão do mesmo entre as cadeias durante o período de envelhecimento. Dessa forma, tem-se o aumento da distância entre as cadeias e as forças intermoleculares são reduzidas. Consequentemente, a resistência à deformação localizada diminui.



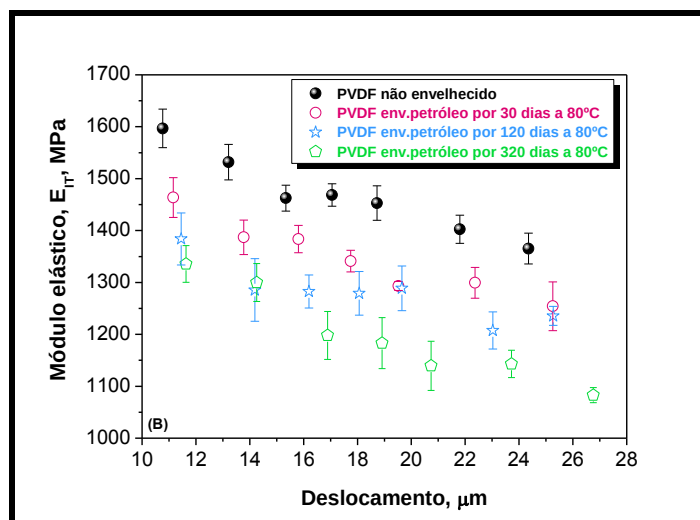


Figura 66: Mudanças das propriedades de microdureza (A) e módulo elástico (B) com a profundidade máxima para os PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em diferentes períodos de tempo.

Para melhor observar a causa do envelhecimento sobre os materiais, a **Figura 67** apresenta os valores máximos de profundidade *versus* carga como uma função do período de envelhecimento. Embora para cargas menores a barra de erro não é facilmente visualizada, indicando baixa dispersão dos resultados, para todos os valores medidos essa foi apresentada. É evidente que para todos os materiais a profundidade máxima aumentou com o aumento da carga. Este resultado corrobora com o resultado encontrado por TANG *et al.* (2011) para o PVDF. Além disso, é possível verificar que com a elevação da carga aplicada, existiu uma tendência de aumento da profundidade máxima do material envelhecido em 320 dias comparado com a dos materiais envelhecidos e não envelhecidos em 30 e 120 dias. Com base nos resultados obtidos empregando a análise estatística, **Anexo 1**, comprovou-se que essa tendência foi significativa. Isso pode ser justificado pelo aumento da área à medida que a carga aumenta e, consequentemente, a probabilidade da presença de

fluido é maior. Independente do período de envelhecimento, o efeito do fluido foi significativo quando comparado à profundidade do material como processado. Conforme já discutido, esse aumento de profundidade está associado ao efeito plastificante que facilita a penetração do indentador nesses materiais durante o processo de indentação.

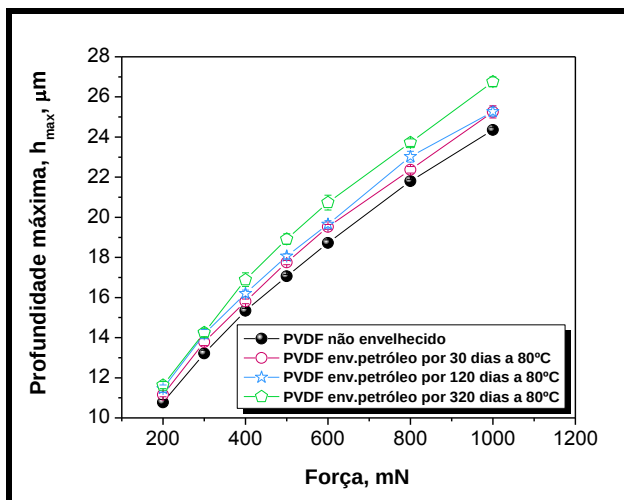


Figura 67: Efeito da carga sobre a profundidade máxima para os PVDF envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 80 °C por 30, 120 e 320 dias, respectivamente.

4.2.4. Correlação entre H_{IT} e tensão no limite de escoamento

A correlação entre dureza instrumentada e tensão no limite de escoamento é de amplo interesse na área de materiais poliméricos porque é necessário pequeno volume de material para realizar a análise e, principalmente, quando o teste de tração é impraticável devido à limitação de material decorrente do alto preço e/ou dificuldade de processabilidade. Sendo assim, a correlação entre ambas as propriedades ressaltadas foi

realizada segundo a *Equação 26* cuja constante correspondeu a aproximadamente 3 (TABOR, 1951).

$$MH \sim 3 \sigma_Y \quad (26)$$

De acordo com o valor de tensão no limite de escoamento, σ_y , encontrado no ensaio de tração a 23 °C para o material como processado, em 50 mm.min⁻¹, na *Tabela 11*, nota-se que os valores determinados ao correlacionar essa propriedade com a microdureza foram menores que os encontrados no ensaio de tração. Tal fato pode estar associado: ao valor da constante (3) utilizado na correlação (para materiais elasto-plásticos), sendo que para polímeros esse valor normalmente é menor que 3 (para materiais viscoelásticos, a recuperação elástica não é negligenciável) e se aproxima de 3 a medida que a cristalinidade aumenta; as taxas de deformação devem ser similares. É esperado que essa discrepância seja minimizada principalmente quando a taxa de carregamento no **TII** for maior, conforme pode ser observado na *Tabela 11*. No entanto, deve-se atentar para não ocasionar *overshot* no valor de carga desejável quando se trabalha com taxas muito altas.

Tabela 11: Valores de tensão no limite de escoamento determinados a partir da dureza instrumentada em diferentes taxas de carregamento e por tração.

Testes	TII - μ		Tração
	$\dot{F}, \text{mN.min}^{-1}$	H_{IT}, MPa	σ_Y, MPa
600	98,71 ± 1,88 (1,91)	32,90 ± 0,63 (1,90)	
1000	100,92 ± 2,23 (2,21)	33,64 ± 0,74 (2,21)	38,40 ± 0,33 (0,85)
2000	102,05 ± 2,20 (2,17)	34,02 ± 0,73 (2,16)	

4.2.5. Índice de Plasticidade (ψ)

A resposta viscoelastoplástica de um material polimérico sob tensão e deformação externas pode ser caracterizada através do índice de plasticidade. A **Figura 68** representa a curva de indentação instrumentada para o PVDF, destacando as áreas utilizadas no cálculo do índice de plasticidade. A área A_1 , abaixo da curva de carregamento, corresponde à energia total gasta durante a indentação e a área abaixo da curva de descarregamento, A_2 , está associada à energia liberada durante essa etapa (SHOKRIEH *et al.*, 2013).

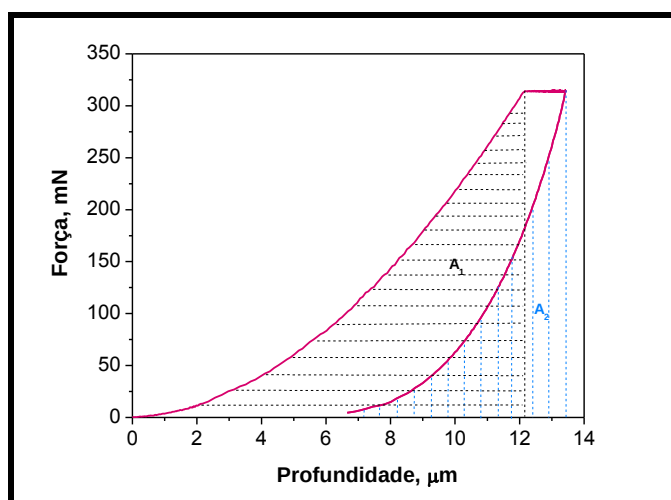


Figura 68: Curva representativa de microindentação de PVDF como processado, ressaltando as áreas de carregamento, A_1 , e descarregamento, A_2 .

A partir das curvas de microindentação referentes à cada material, as áreas A_1 e A_2 foram determinadas através da integral com o auxílio do *software* Origin Pro 8.0. Uma vez que as áreas médias foram encontradas, o índice de plasticidade (ψ) foi calculado de acordo com a *Equação 18* do item 2.5.5. Na *Tabela 12* é possível verificar a variação dos valores

médios de (ψ) com o aumento do tempo de envelhecimento. À medida que o material fica exposto ao fluido em maior período de tempo, sua resposta à indentação se torna mais suscetível à deformação. Esse fato pode ser verificado através dos valores de área associado à curva de carregamento, A_1 . O índice de plasticidade também foi avaliado e analisando estatisticamente os resultados encontrados, pode-se observar pela **ANOVA (Anexo 1)** que existiram diferenças entre os valores médios de ψ para os períodos de 120 e 320 dias em relação ao material não envelhecido. Isso é um indicativo que a plasticidade dos materiais aumenta para tempo de envelhecimento mínimo de 120 dias e, conseqüentemente, o índice de plasticidade também aumenta. Tal fato pode ser explicado pela redução das forças intermoleculares ocasionada pelo efeito plastificante do fluido, acarretando aumento em ψ .

Tabela 12: Índice de plasticidade dos materiais envelhecidos e não envelhecidos.

Material	A_1	A_2	ψ
PVDF	1290,21 $\pm$ 39,36	645,31 $\pm$ 40,73	0,50 $\pm$ 0,03 (5,04)
PVDF 30 dias	1326,18 $\pm$ 23,45	641,56 $\pm$ 30,05	0,52 $\pm$ 0,02 (4,47)
PVDF 120 dias	1402,54 $\pm$ 44,56	665,60 $\pm$ 39,15	0,53 $\pm$ 0,02 (3,96)
PVDF 320 dias	1413,27 $\pm$ 29,68	665,97 $\pm$ 35,44	0,53 $\pm$ 0,02 (3,29)

4.2.6. Nanoindentação Instrumentada

O experimento de nanoindentação foi realizado tendo-se o controle de cargas, as quais corresponderam aos valores máximos de 0,38, 0,75, 1,52, 3,07, 6,18, 12,41, 24,91, 49,96 e 99,90 mN, respectivamente e mantidas durante 30 s para minimizar o efeito viscoelástico. O indentador Berkovich também foi utilizado neste teste. A evolução da

carga com a profundidade para cada valor de carga máxima pode ser visualizada na **Figura 69**, a qual ilustra a resposta do PVDF durante a indentação.

Nas curvas apresentadas, nota-se que durante o carregamento há um desvio da trajetória das curvas à medida que a carga evolui com a profundidade. Esse desvio em forma de “barriga” está associado à parte viscosa retardada do material, geração de plasticidade, a qual pode ser minimizada quando o intervalo de tempo entre o término da primeira indentação e início da segunda é similar ao tempo de permanência na carga máxima.

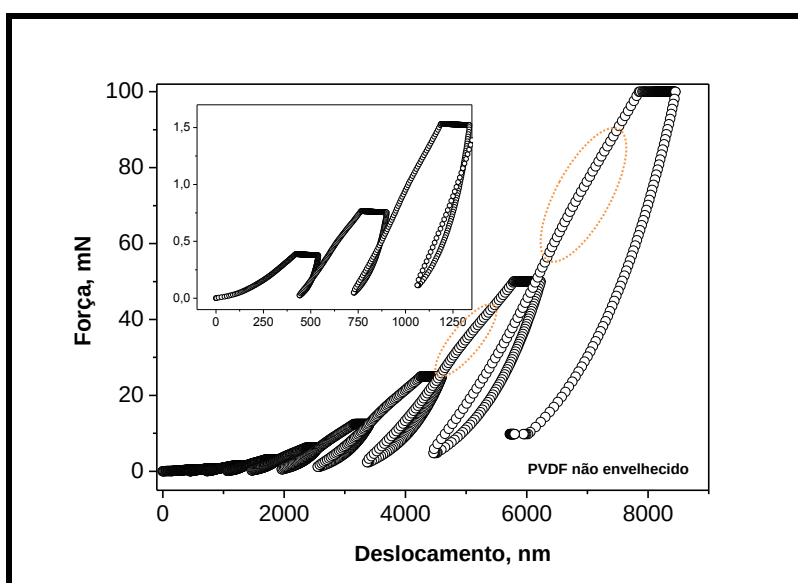


Figura 69: Curva carga *versus* deslocamento obtida através da análise de nanoindentação instrumentada para amostra de PVDF.

A **Figura 70** mostra as indentações formadas após o mapeamento da amostra de PVDF envelhecida em 120 dias utilizando o indentador Berkovich.

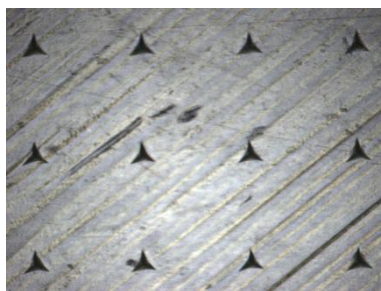


Figura 70: Matriz de indentações da amostra de PVDF envelhecida em 120 dias.

A avaliação do efeito do petróleo sobre as propriedades mecânicas, tais como dureza e módulo elástico, determinadas mais na superfície dos materiais foi realizada em função da profundidade, para distintos períodos de envelhecimento. Os valores médios das propriedades estudadas resultantes de no mínimo 16 e no máximo 25 indentações para cada carga empregada podem ser observados na **Figura 71**. Inicialmente é possível verificar que existe um decréscimo de ambas as propriedades com o aumento da profundidade alcançada. Como já justificado anteriormente, essa queda acentuada é justificada pelo acúmulo térmico localizado ocasionado pelo aumento da tensão aplicada, acarretando a diminuição da viscosidade (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Consequentemente, a rigidez dos materiais é menor. Independente do material analisado, a partir de 1000 nm, nota-se que os valores das propriedades aumentaram à medida que carga máxima foi aumentada. Esse comportamento está atribuído ao aumento da taxa de deformação devido ao tempo constante de 15 s para alcançar as cargas máximas desejáveis. Consequentemente, os materiais se tornam mais rígidos devido à redução do tempo de relaxação das cadeias da fase amorfa. Além disso, um gradiente de propriedade em função da progressão do período de envelhecimento

também pode ser notado. Aparentemente, esse efeito foi maior para o período de 320 dias, no qual ambas as propriedades experimentam um decaimento de aproximadamente 20 % em dureza e 15 % em módulo, na faixa de 7000 a 9000 nm. No entanto, essa observação será verificada utilizando a análise estatística (ANOVA e método LSD).

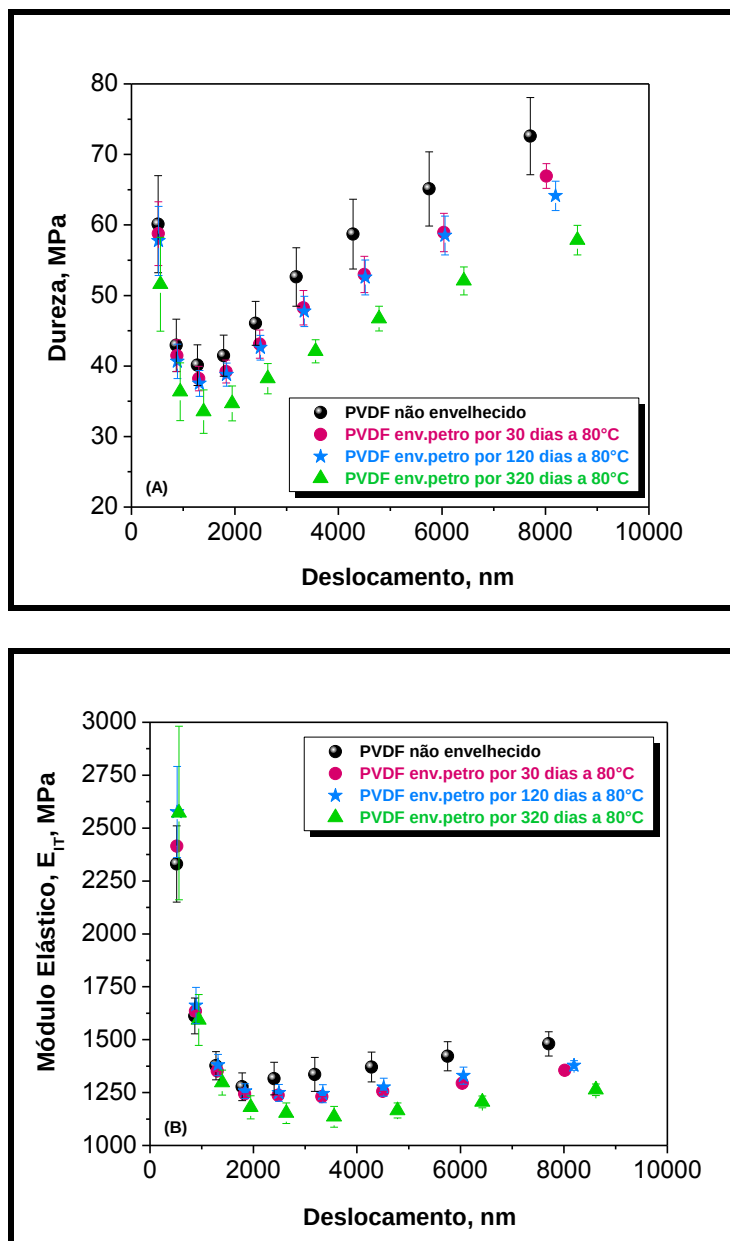


Figura 71: Dureza (A) e módulo elástico (B) *versus* deslocamento na superfície de PVDF em função do período de tempo de envelhecimento em petróleo.

Os valores de dureza e módulo elástico determinados pela **TII - n** para as amostras envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C são apresentados na *Tabela 13*. Estes valores representam a média com no mínimo 16 e no máximo 25 indentações e foram aferidos na carga de aproximadamente 99,90 mN. Conforme já observado previamente, ambas as propriedades diminuem à medida que o período de envelhecimento aumenta. Aplicando-se a análise estatística (**ANOVA** e o método **LSD**), exceto para a propriedade **E_{IT}** determinada para as amostras envelhecidas em 30 e 120 dias, observou-se que o efeito do envelhecimento foi efetivo. Conforme já explicado anteriormente, essa regressão é atribuída ao efeito plastificante do fluido entre as cadeias pertencentes à fase amorfa. Tal resultado também corrobora com os dados obtidos empregando-se a **TII - μ** .

Diferentemente das técnicas convencionais volumétricas utilizadas neste trabalho, as técnicas de indentação instrumentada mostram ser uma técnica poderosa, pois permitiram verificar o efeito do fluido com a progressão do tempo de envelhecimento.

Tabela 13: Módulo elástico e dureza das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C.

Amostras	Módulo elástico, MPa	Dureza, MPa
<i>PVDF</i>	1480,12 ± 57,51 (3,88)	72,59 ± 5,48 (7,55)
<i>PVDF env.30 dias</i>	1355,35 ± 19,47 (1,44)	66,94 ± 1,75 (2,61)
<i>PVDF env.120 dias</i>	1377,88 ± 22,74 (1,65)	64,12 ± 2,09 (3,26)
<i>PVDF env.320 dias</i>	1263,48 ± 27,50 (2,17)	57,92 ± 2,12 (3,66)

4.2.7. Fluência por Indentação Instrumentada

Assim como foi realizado o estudo da propriedade viscoelástica, fluência por tração, na máquina de ensaio universal Instron, essa propriedade também foi estudada pela técnica de indentação instrumentada para avaliação do efeito do petróleo sobre o PVDF. Como o propósito é avaliar esta propriedade viscoelástica na superfície do material e evitar deformação irreversível, baixos valores de carga foram aplicados. O indentador empregado foi o de geometria esférica devido a menor concentração de tensão sobre este indentador comparado aos indentadores Berkovich e Vickers (MENČÍK *et al.*, 2011). Com o uso deste tipo de indentador é possível minimizar a deformação plástica à medida que se utiliza baixa carga e/ou indentador esférico com grande diâmetro. A primeira etapa desse teste consistiu na avaliação da taxa de carregamento necessária para alcançar a carga máxima de 100 mN. Neste estágio, preocupou-se em determinar a taxa de carregamento adequada, na qual os efeitos *undershot* e *overshot* na curva de indentação seriam evitados e, assim, teríamos um maior controle do ensaio. As taxas avaliadas foram 50, 100, 200, 400, 600 e 800 mN.min⁻¹, respectivamente. Como pode ser observado na **Figura 72 (A)**, foram utilizadas diferentes taxas de carregamento para atingir a carga máxima desejada. Para melhor observação dos efeitos, nem todas as curvas referentes às respectivas taxas foram apresentadas. A **Figura 72 (B)** mostra a região ampliada da parte superior das curvas da **Figura 72 (A)**. Observa-se que taxas abaixo de 200 mN.min⁻¹ não foram suficientes para evitar o *undershot* e acima deste valor, a maioria dos pontos das curvas é localizado acima do valor desejado de carga máxima, acarretando *overshot* nas curvas de indentação. Sendo assim, a taxa de carregamento de 200 mN.min⁻¹ foi utilizada para avaliar o efeito do fluido na fluência dos materiais envelhecidos e não envelhecidos.

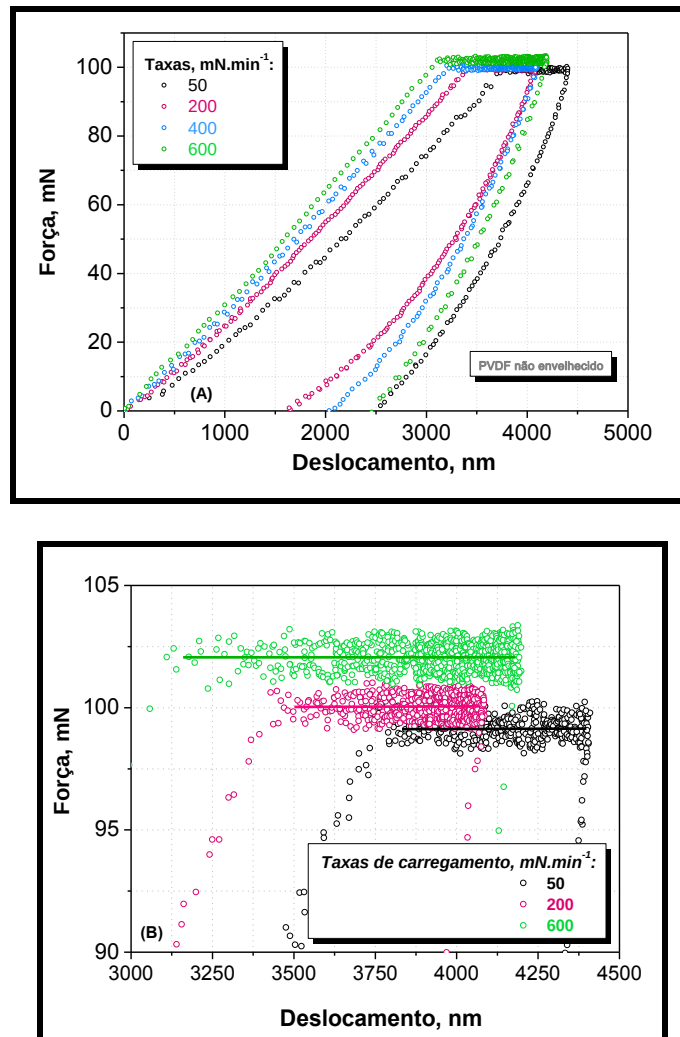


Figura 72: (A) Curvas de indentação de PVDF em diferentes taxas de carregamento e descarregamento. (B) Ampliação da região superior das curvas de indentação em diferentes taxas.

Com a otimização da taxa de carregamento para alcançar a carga máxima desejada, os ensaios de fluência por indentação instrumentada foram realizados na carga máxima de 100 mN e com indentador esférico para evitar deformação plástica. Todos os testes foram mantidos na temperatura de 23°C e na **Figura 73** podem ser observados os resultados dessa propriedade para os materiais imersos e não imersos em petróleo a 80°C. Esses resultados

correspondem as curvas representativas que apresentaram valores de E_{IT} próximos aos valores médios dessa propriedade. Através das curvas de fluência é possível verificar que o maior tempo de envelhecimento conferiu ao material menor resistência à deformação com o tempo. Tal observação difere dos resultados de fluência por tração, nos quais não foi detectada diferença no comportamento de fluência dos materiais envelhecidos e não envelhecidos. Como a análise é realizada na superfície dos materiais, neste caso específico, a elevação da deformação dos materiais envelhecidos também pode ser justificada pelo efeito plastificante do petróleo ao difundir entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, reduz as forças intermoleculares. Dessa forma, a resistência à fluência se torna menor com a progressão do tempo de envelhecimento.

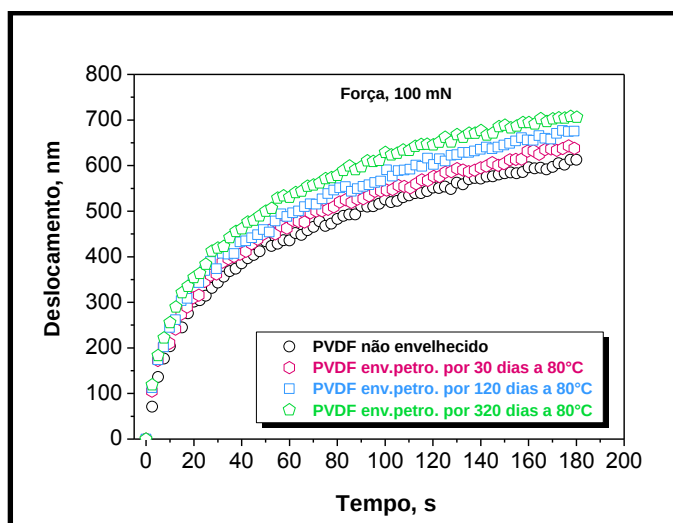


Figura 73: Curvas de fluência por indentação dos materiais PVDF copolímero envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 80 °C por 30, 120 e 320 dias, respectivamente.

4.2.8. Fadiga de PVDF copolímero

Nos *risers* flexíveis, as camadas poliméricas raramente apresentam problemas associados à fadiga. No entanto, a barreira de pressão interna pode apresentar problemas no interior da ponta do acessório devido à pressão ou ciclos de temperatura, principalmente quando o PVDF é usado (LEMOS e VAZ, 2005). Além disso, a flutuação da tensão de serviço pode instigar a iniciação e crescimento de trincas resultando na falha por fadiga do material.

Atento as observações anteriores, o comportamento mecânico dos materiais poliméricos envelhecidos e não envelhecidos submetidos ao carregamento cíclico foi avaliado e os resultados são apresentados nas **Figuras 74 e 75**. Os ensaios foram realizados na temperatura de aproximadamente 23 °C, tendo-se o controle de carga em 200-400 N (5-10 MPa) e 1000-1200 N (25-30 MPa), respectivamente, utilizando uma função de onda senoidal e frequência de 4 Hz. Independente da carga utilizada, todos os materiais não apresentaram nenhum sinal de falha durante o período de aproximadamente $1,2 \times 10^6$ ciclos.

Diferentemente dos materiais submetidos ao carregamento cíclico no modo de controle de carga de 200-400N, os materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo mostraram um maior aumento do deslocamento com a progressão do número de ciclos quando ciclados entre 1000-1200 N. Embora dentro do regime elástico o aumento de tensão acarreta aumento na deformação, a redução de resistência está associada à geração de calor no material, a qual se torna mais significativa quando o material é ciclado em alta tensão. Devido à baixa condutividade térmica dos materiais poliméricos, em particular, PVDF copolímero, a transferência de energia para o ambiente se torna difícil. Assim, os materiais

submetidos a tensões maiores apresentaram maior deformação decorrente do seu amolecimento ocasionado pelo aquecimento interno nos mesmos. Além disso, foi possível observar a olho nu uma região esbranquiçada dentro do comprimento útil dos corpos de prova submetidos a esse carregamento, a qual está associada à cavitação (CASTAGNET *et al.*, 2000a).

O efeito do petróleo sobre o comportamento à fadiga também pode ser verificado nas mesmas figuras. Vários corpos de prova foram perdidos durante os ensaios em virtude de quedas de energia elétrica e, portanto, o número de corpos de prova para cada condição varia para os diferentes tempos de envelhecimento. Independente do valor de carga utilizado no modo de controle de carga é possível observar que os materiais envelhecidos se mostraram mais suscetíveis ao carregamento cíclico, apresentando maior deformação. No entanto, na **Figura 75**, verifica-se que para o período de tempo de envelhecimento de 120 dias o resultado não seguiu a mesma tendência. Isso pode estar associado à média dos valores de deformação obtida com apenas 2 corpos de prova e também pela própria dispersão do ensaio de fadiga. Também é possível observar que para o período de envelhecimento de 30 dias, cujo resultado foi determinado com a média de 3 corpos de prova, o material se mostrou mais sensível ao carregamento cíclico. Todavia, nenhuma conclusão tem sido tomada para esse comportamento irregular, uma vez que a percentagem de variação de massa foi aproximadamente 0,9% para o período de 320 dias. Acredita-se que esse incremento de deformação pode estar associado a rearranjos e relaxações das cadeias na fase amorfa, alcançando um menor nível energético durante o envelhecimento. No entanto, isso é apenas uma hipótese.

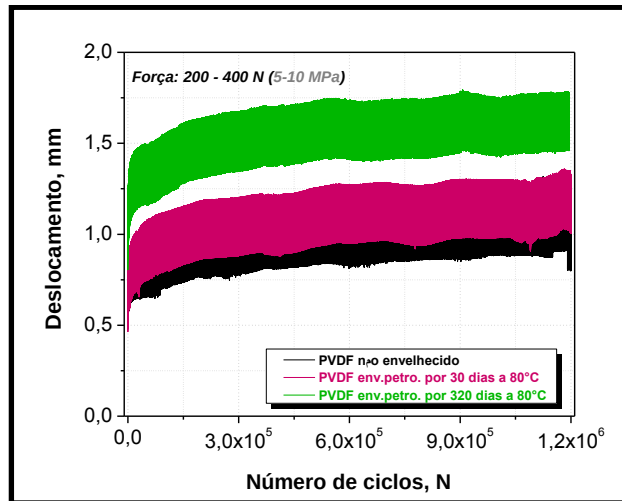


Figura 74: Curva de deslocamento em função do número de ciclos sob controle de carga de 200-400 N, para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 30 e 320 dias, respectivamente.

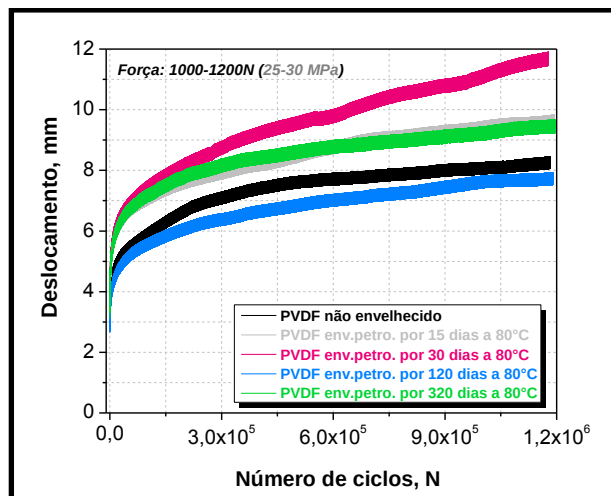


Figura 75: Curvas de deslocamento em função do número de ciclos sob controle de carga de 200-400 N, para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em petróleo a 15, 30, 120 e 320 dias, respectivamente.

4.3. Cavitação

Diferentemente da **Figura 76 (A)**, após o ensaio de fadiga foi possível observar por luz difusa esse fenômeno em amostras submetidas ao carregamento cíclico no modo de controle de carga de 1000-1200 N, conforme ilustra a **Figura 76 (B)**. Nota-se, a olho nu, a mudança de coloração na amostra fadigada próximo ao limite de escoamento do material ($\sigma_Y \approx 38,40$ MPa). Essa alteração de cor na região do comprimento útil do corpo de prova caracteriza o fenômeno conhecido como cavitação que está associado à nucleação e crescimento de microvazios no material (CASTAGNET *et al.*, 2000a).

O fenômeno de cavitação, no entanto, não foi verificado a olho nu quando o material foi fadigado a 200-400N, indicando que esse fenômeno é mais acentuado quando cargas são aplicadas próximas ao limite de escoamento e/ou a partir do mesmo (CASTAGNET *et al.*, 2000a). Como o teste de fadiga foi realizado no modo controle de carga, a cavitação se torna favorável, já que durante o carregamento cíclico o material tende a aquecer, principalmente, para valores de tensão mais próximos ao limite de escoamento. O aquecimento favorece a mobilidade molecular e esse fenômeno também é favorecido. Além disso, os ensaios de fadiga foram conduzidos em temperatura superior a T_g (- 39 °C) do material e o processamento foi realizado visando o aumento de cristalinidade. Durante o processo de moldagem por compressão teve-se o cuidado de promover um resfriamento a temperatura intermediária de 80 °C objetivando a formação de cristais maiores e mais perfeitos. À medida que cristais com essa natureza são formados, tensões de cisalhamento críticas para originarem os deslizamentos cristalográficos são maiores que a tensão necessária para a cavitação ser desenvolvida. Logo, os vazios são ativados e o fenômeno de cavitação prepondera.



Figura 76: Corpos de prova de PVDF após fadiga a: **(A)** 200-400 N, sem cavitação; **(B)** 1000-1200N, com cavitação.

4.4. Análise de FTIR após Fadiga

Para avaliar possível alteração na estrutura química do material ocasionada pelo carregamento cíclico, amostras de PVDF não envelhecidas após fadiga foram analisadas por FTIR e os espectros são apresentados na **Figura 77 (A)**, juntamente com o espectro para o material não fadigado. Independente do valor de carga que o material foi submetido durante o ensaio, mudanças não foram observadas na estrutura química dos materiais após carregamento cíclico. Para uma melhor observação desse resultado, na **Figura 77 (B)** é possível verificar a região de número de onda entre 1600 e 650 cm^{-1} ampliada. Além disso, é possível observar que o carregamento máximo de 1000-1200 N, não foi o suficiente para aumentar a discreta presença da fase cristalina β em 840 e 1279 cm^{-1} (BORMASHENKO *et al.*, 2004), respectivamente, neste material polimérico fadigado.

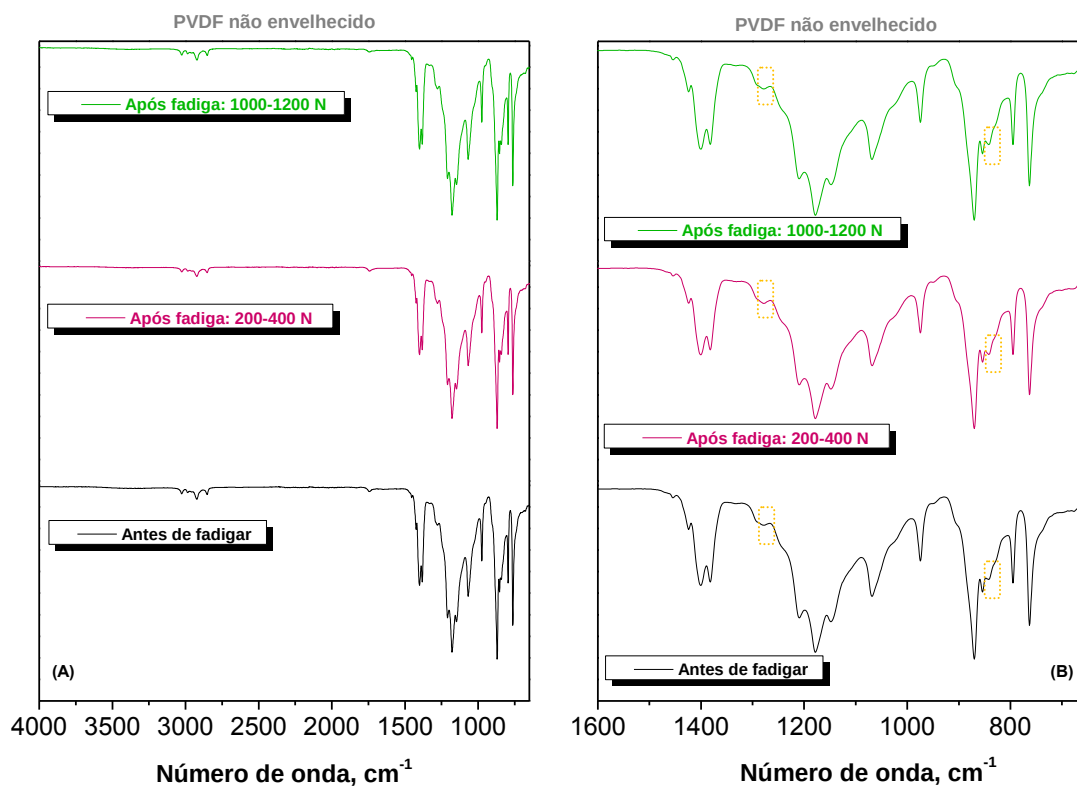


Figura 77: (A) Espectros das amostras de PVDF não envelhecidas antes e após fadiga com controle de carga a 200-400 N e 1000-1200 N, respectivamente. (B) Região ampliada da Figura (A).

Embora diferenças na estrutura química do PVDF não têm sido observadas, quando esse material foi submetido aos controles de carga diferenciados durante o processo cíclico, uma análise de FTIR com os materiais envelhecidos em diferentes períodos também foi realizada. Na **Figura 78**, observa-se que o fluido e o processo de carregamento cíclico não foram suficientes para ocasionar mudanças na estrutura química dos materiais que pudessem ser observadas com auxílio desta análise.

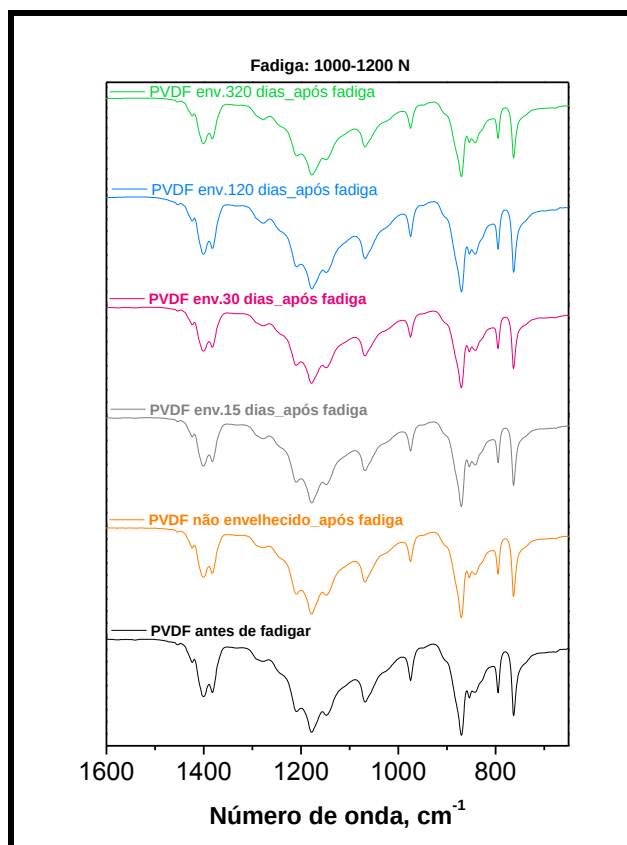


Figura 78: Espectros das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas antes e após fadiga com controle de carga a 1000-1200 N.

4.5. Análise de DRX após Fadiga

Com o propósito de complementar as respostas anteriores e ter conclusões mais precisas, a análise de difração de raios - X foi realizada em amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas após serem submetidas ao ensaio de fadiga com controle de carga de 1000-1200 N, pois apenas essas amostras apresentaram cavitação, como mostrado na **Figura 76 (B)**.

A **Figura 79** exibe os difratogramas das amostras fadigadas dentro desse valor de carga bem como o difratograma para o PVDF não fadigado. Verifica-se que todos os materiais mostraram difratogramas semelhantes. Embora tenha sido observada visualmente mudança na coloração desses materiais após fadiga, ou seja, branqueamento, essa técnica não possibilitou detectar nenhum efeito do carregamento cíclico sobre os materiais. Uma técnica mais adequada seria a difração de raios -X a alto ângulo.

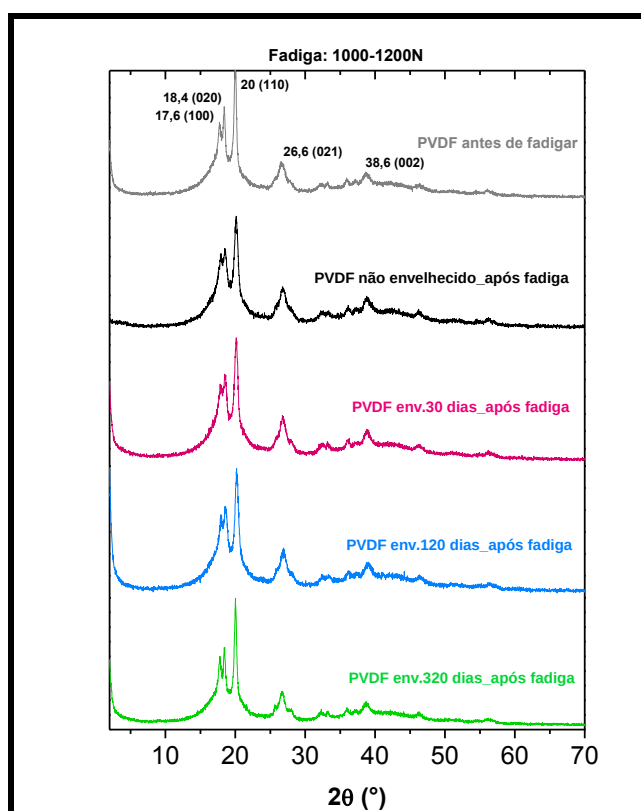


Figura 79: Difratogramas das amostras de PVDF envelhecidas e não envelhecidas, antes e após fadiga com controle de carga a 1000-1200N.

4.6. Tração após Carregamento Cíclico

Após carregamento cíclico, os materiais foram novamente avaliados quanto ao seu comportamento mecânico pelo ensaio de tração dos materiais fadigados a 200-400 N e 1000-1200N, respectivamente. Os testes para todos os materiais foram realizados a 23 °C e com velocidade do travessão de 50 mm.min⁻¹. As respostas dos materiais ciclados e não ciclados no menor nível de tensão e, posteriormente, submetidos ao carregamento uniaxial através do ensaio de tração, podem ser verificadas na **Figura 80**, respectivamente. É possível notar que independentemente do envelhecimento e do período que os materiais foram expostos ao fluido, nenhuma mudança significativa foi observada em σ_Y . Embora a análise de variância não fosse aplicada para o PVDF envelhecido por 30 dias devido a um único corpo de prova ensaiado (perdas devido à queda de energia elétrica), os valores de **P** foram maiores que 0,05 (**Anexo 1**), indicando que não existiu diferença entre as médias. Além disso, observa-se que a discrepância nos valores de deformação na ruptura, já observada anteriormente para o material não fadigado, manteve-se após os ensaios de fadiga a 200-400 N, independente do tempo de envelhecimento. Tal fato ressalta o comportamento intrínseco desse polímero semicristalino quando submetido ao carregamento uniaxial. Por outro lado, verifica-se a homogeneidade nos valores de tensões no limite de escoamento. Isso indica que o carregamento cíclico realizado em 200-400 N não acarretou mudanças significativas na resistência à tração dos materiais após fadiga.

Os valores de σ_Y e ϵ_Y para os materiais ensaiados com controle de carga de 200-400 N estão apresentados na *Tabela 14* juntamente com os valores dessas propriedades para os materiais não fadigados.

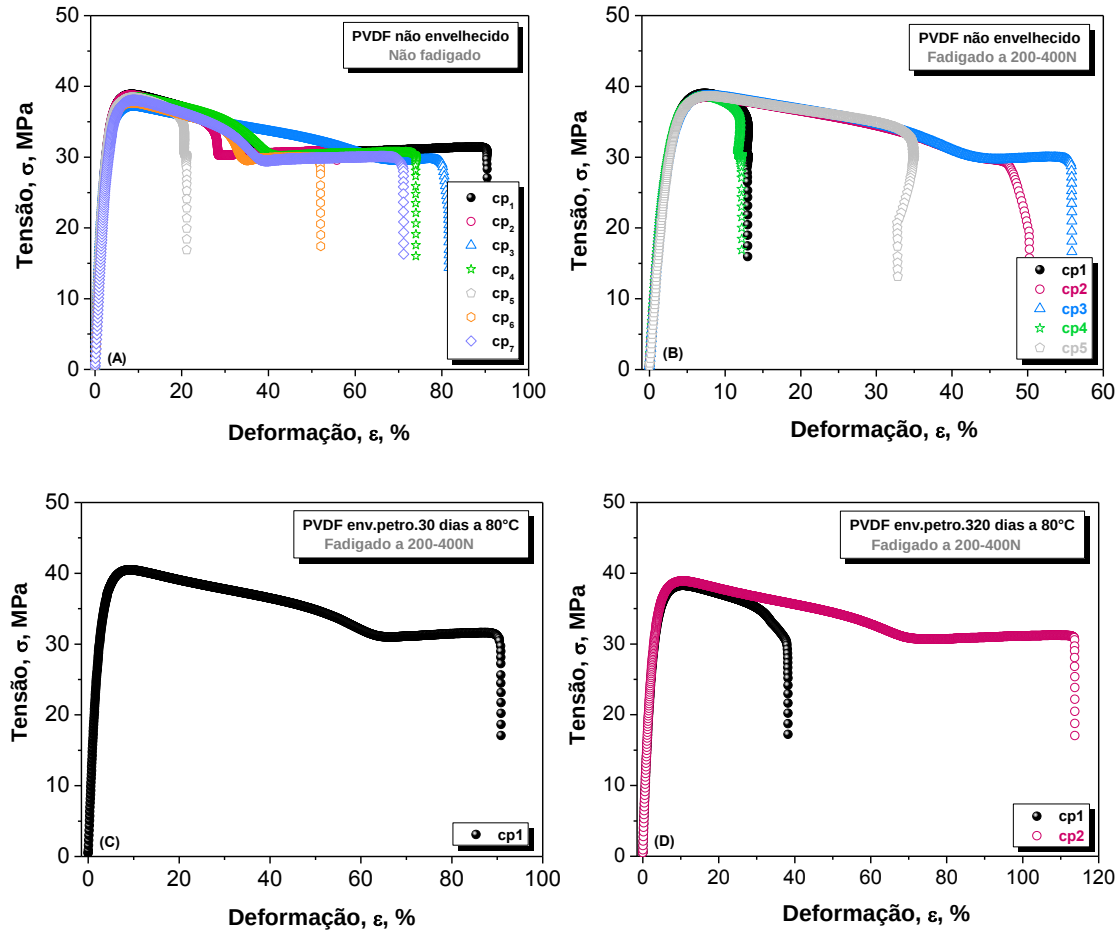


Figura 80: Curvas de tensão versus deformação de engenharia de PVDF fadigados e não fadigados a 200-400 N. Em: (A) material não fadigado; (B) material fadigado; (C) material envelhecido em 30 dias e fadigado; (D) material envelhecido em 320 dias e fadigado.

Tabela 14: Tensão e deformação no limite de escoamento dos materiais fadigados e não fadigados a 200-400 N.

Não fadigados			Fadigados: 200-400 N	
Amostras	σ_y , MPa	ϵ_y , %	σ_y , MPa	ϵ_y , %
PVDF	$38,40 \pm 0,33$ (0,85)	$08,64 \pm 0,31$ (3,57)	$38,66 \pm 0,19$ (0,49)	$7,73 \pm 0,34$ (4,41)
PVDF 30 dias	$36,14 \pm 0,29$ (0,79)	$11,24 \pm 0,19$ (1,72)	$40,48 \pm 0,00$	$9,47 \pm 0,00$
PVDF 320 dias	$37,96 \pm 0,57$ (1,49)	$9,75 \pm 2,29$ (23,47)	$38,59 \pm 0,43$ (1,12)	$10,60 \pm 0,01$ (0,06)

Assim como foi apresentado o comportamento mecânico com o auxílio das curvas de tensão *versus* deformação dos materiais fadigados a 200-400 N, as curvas dos materiais submetidos à fadiga a 1000-1200 N podem ser observadas na **Figura 81**. Similarmente ao comportamento do PVDF não fadigado, todos os materiais apresentaram heterogeneidade na ductilidade. Além disso, é possível verificar um aumento nos valores de tensão no limite de escoamento (*Tabela 15*), o qual foi confirmado pela análise estatística (**ANOVA** e método **LSD**) em que todos os valores **P** foram menores que 0,05. Esse incremento pode estar associado à orientação das cadeias na fase amorfa durante o processo cíclico. Uma vez que esses materiais foram fadigados na temperatura acima da T_g e com controle de carga próximo ao limite de escoamento, a orientação das cadeias na fase amorfa pode ser facilitada. A frequência de 4 Hz também pode contribuir para o aumento da mobilidade das mesmas devido ao aquecimento interno da amostra. Isso pode favorecer a orientação e, conseqüentemente, a formação de pequenos cristais na fase amorfa. As curvas de deslocamento *versus* número de ciclos (**Figura 75**) corroboram para tal observação, pelo simples fato de apresentarem valores de deslocamento similares e/ou superiores aos valores encontrados no limite de escoamento dos materiais não fadigados. Um exemplo disso pode ser citado para o PVDF como processado submetido à tração, o qual apresentou valor médio de deslocamento correspondente a 7,98 mm, enquanto que para o material fadigado o valor encontrado foi de aproximadamente 8,26 mm. Considerando a hipótese apresentada, a formação desses pequenos cristais após fadiga pode tornar os materiais mais resistentes e com comportamento menos dúctil. Embora não foram observadas diferenças nos difratogramas dos materiais submetidos e não submetidos ao carregamento cíclico, com o emprego da técnica DRX, as técnicas de DSC e difração de raios-X a baixo e a alto ângulo

(sigla inglesa **SAXS** e **WAXS**) são ferramentas poderosas que poderiam permitir uma avaliação mais precisa, além do aumento do número de corpos de prova ensaiados.

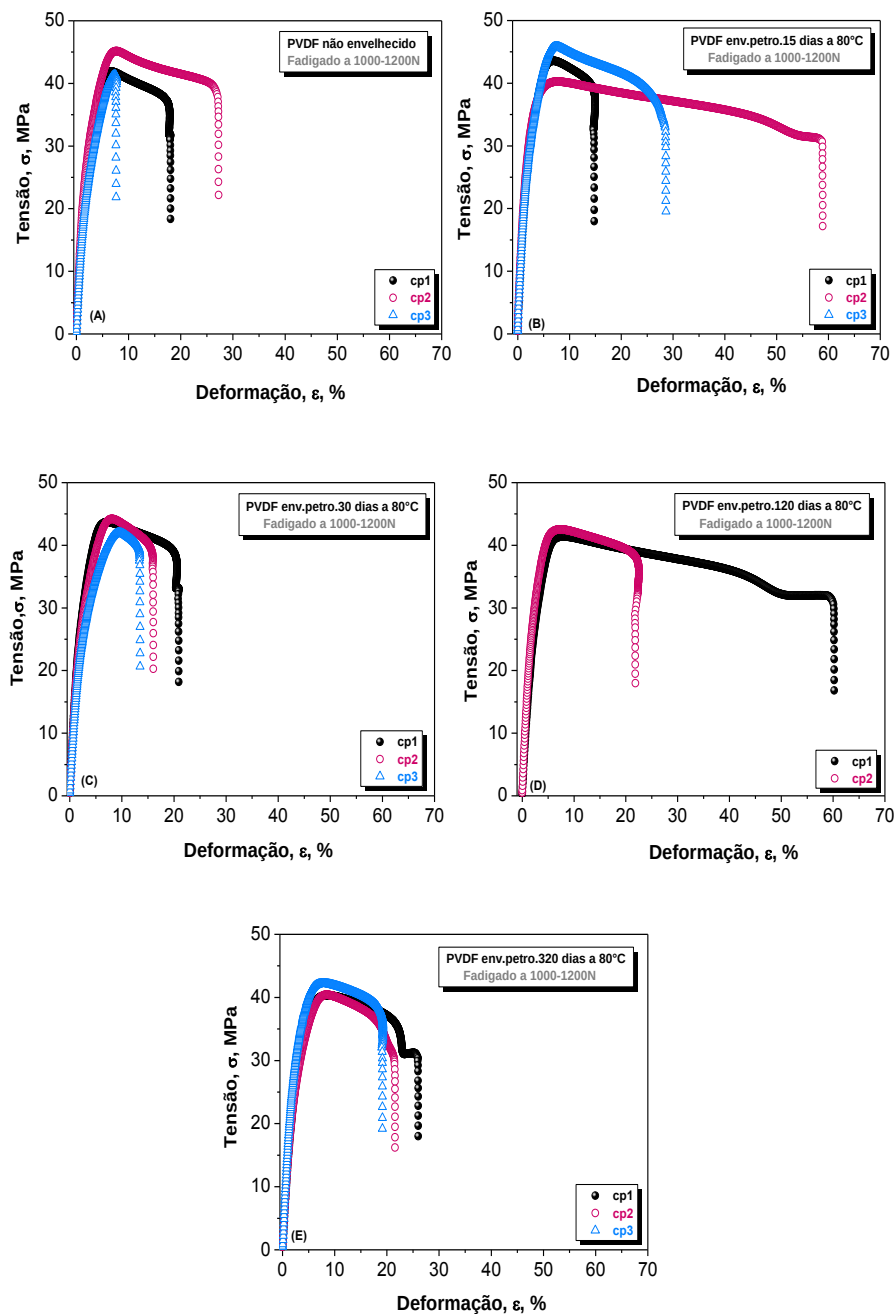


Figura 81: Curvas de tensão versus deformação de engenharia para o PVDF fadigado a 1000-1200 N. Amostras não envelhecidas (A) e envelhecidas em: (B) 15 dias; (C) 30 dias; (D) 120 dias; (E) 320 dias.

Tabela 15: Tensão e deformação no limite de escoamento dos materiais fadigados e não fadigados a 1000-1200 N.

Não fadigados			Fadigados: 1000-1200 N	
<i>Amostras</i>	σ_y, MPa	$\epsilon_y, \%$	σ_y, MPa	$\epsilon_y, \%$
PVDF	38,40 ± 0,33 (0,85)	08,64 ± 0,31 (3,57)	42,81 ± 2,05 (4,80)	7,26 ± 0,49 (6,80)
PVDF 15 dias	–	–	43,22 ± 2,81 (6,50)	7,39 ± 0,49 (6,65)
PVDF 30 dias	36,14 ± 0,29 (0,79)	11,24 ± 0,19 (1,72)	43,30 ± 1,16 (2,68)	8,29 ± 1,16 (13,97)
PVDF 120 dias	36,56 ± 0,26 (0,70)	10,35 ± 0,76 (7,33)	41,96 ± 0,80 (1,90)	7,66 ± 0,43 (5,68)
PVDF 320 dias	37,96 ± 0,57 (1,49)	9,75 ± 2,29 (23,47)	40,98 ± 1,05 (2,56)	8,39 ± 0,42 (5,04)

Assim como a tensão no limite de escoamento pode mudar com o grau de cristalinidade, taxa de deformação e temperatura, o módulo de elasticidade também é suscetível a esses fatores. Além da frequência utilizada, o valor de tensão utilizado no modo de controle de carga no ensaio de fadiga, também pode acarretar no aumento de temperatura do material. Sendo assim, o efeito do carregamento cíclico sobre os módulos dos materiais fadigados também foi avaliado. Os módulos foram determinados quando o coeficiente de determinação (R^2) foi no mínimo 0,998. Uma vez encontrados, os valores foram apresentados graficamente em função do tempo de envelhecimento das amostras, conforme a **Figura 82**. Como já foi avaliado o efeito do fluido em diferentes tempos de envelhecimento, nesta etapa, preocupou-se em verificar o efeito do carregamento cíclico e do valor da carga aplicada durante o ensaio de fadiga assim como comparar esses resultados com os dos materiais não submetidos à fadiga. Observa-se que os materiais sob carregamento cíclico em 200-400 N apresentaram valores de E similares aos dos materiais não fadigados. Isso foi comprovado pela análise de variância **ANOVA** onde $P > 0,05$, significa que não existe diferença entre as médias de E. A verificação dos materiais

ciclados e não ciclados em 1000-1200 N, no entanto, também foi considerada e os resultados encontrados indicaram um aumento dessa propriedade ocasionado por esse nível de carga. Essa diferença não foi notada para as amostras avaliadas como processadas devido à dispersão do material não ciclado. A análise **ANOVA**, **Anexo 1**, confirma tal fato e pelo método **LSD** aplicado para os pares de média determinados em cada período de envelhecimento. Esse incremento no valor de E também pode estar associado ao efeito térmico decorrente do nível de carga utilizado e, conseqüentemente, ao estiramento da fase amorfa possibilitando a formação de pequenos cristais nessa fase. Considerando essa hipótese, a rigidez do material aumenta e a dificuldade para as cadeias desenovelarem e escoarem se torna maior.

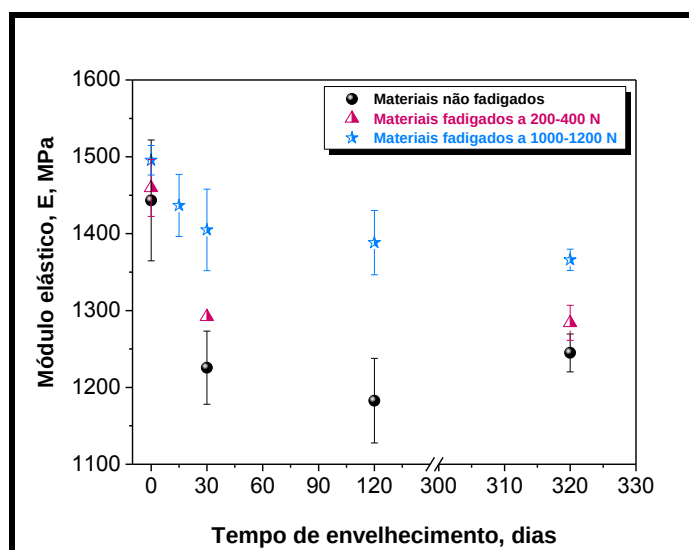


Figura 82: Módulo elástico em função do tempo de envelhecimento para os materiais fadigados e não fadigados a 200-400 e 1000-1200N, respectivamente.

CONCLUSÕES

Ao término deste trabalho foi possível chegar às seguintes conclusões:

- ✓ A variação de massa do PVDF imerso em petróleo a 80 °C foi de aproximadamente 0,9 % para o tempo de 320 dias, indicando a não afinidade química entre fluido e polímero;
- ✓ Os grupos característicos do PVDF de fase α foram confirmados pela análise de FTIR e nenhuma alteração pronunciada foi observada na estrutura química dos materiais envelhecidos;
- ✓ Os picos característicos do PVDF de fase α foram confirmados por DRX e não foram observadas alterações nos difratogramas e nos graus de cristalinidade dos materiais envelhecidos. Os resultados de DSC também corroboraram a não alteração do grau de cristalinidade;
- ✓ Pela análise de TGA foram observados dois estágios de decomposição e não alteração da estabilidade térmica dos materiais em função do período de envelhecimento;
- ✓ Pela análise de DMA, observou-se um aumento na intensidade da relaxação ao redor de 15 °C com a progressão do tempo de envelhecimento e, além disso, verificou-se a redução dos módulos de armazenamento dos materiais envelhecidos devido ao efeito plastificante do fluido e/ou rearranjo molecular;
- ✓ Pelo teste de tração, observou-se uma redução na tensão no limite de escoamento, principalmente, para os períodos de 30 e 120 dias. No entanto, o período de envelhecimento não acarretou mudança significativa no módulo de elasticidade dos materiais envelhecidos;

- ✓ Nenhuma mudança expressiva foi verificada nas curvas de flexibilidade à fluência *versus* tempo quando o comportamento viscoelástico dos materiais foi avaliado por fluência;
- ✓ A TII se mostrou uma ferramenta poderosa para detectar diferenças significativas nas propriedades mecânicas avaliadas em função da profundidade e do período de envelhecimento. Quando o comportamento viscoelástico foi avaliado nas escalas micro e nano, o material apresentou redução do módulo na escala nano e aumento na escala micro com o aumento da taxa de deformação;
- ✓ As propriedades mecânicas, E_{IT} e H_{IT} , foram determinadas pelo método Oliver e Pharr, porém foi necessário avaliar o tempo de permanência na carga máxima para minimizar o efeito viscoelástico, fluência. Verificou-se que o tempo mínimo e necessário para o E_{IT} estabilizar foi de 30 s;
- ✓ O comportamento viscoelástico se mostrou suscetível ao efeito do fluido. À medida que o tempo de envelhecimento aumentou a curva de indentação foi deslocada para profundidades maiores, indicando perda de rigidez dos materiais envelhecidos;
- ✓ As propriedades mecânicas, H_{IT} , E_{IT} e h_{max} , avaliadas nas escalas nano e micro, apresentaram redução com o aumento da carga máxima e do tempo de envelhecimento.
- ✓ Ao contrário do que foi observado quando a fluência foi avaliada volumetricamente, notou-se pela TII - μ uma redução da resistência à deformação com a progressão do período de envelhecimento;
- ✓ O comportamento dos materiais envelhecidos e não envelhecidos foi avaliado sob carregamento cíclico em dois níveis de carga, 200-400 e 1000-1200 N, respectivamente. Os resultados mostraram que a deformação dos materiais aumentou com o aumento da carga e

no maior nível de carga, a olho nu, as amostras apresentaram cavitação. Além disso, as amostras envelhecidas se mostraram mais sensíveis ao carregamento cíclico;

✓ As amostras após carregamento cíclico foram analisadas por FITR e DRX, mas nenhuma mudança significativa foi detectada nos resultados encontrados. No entanto, os materiais ciclados a 1000-1200 N apresentaram maiores valores de módulo elástico e tensão no limite de escoamento, que os encontrados para os materiais ciclados e não ciclados a 200-400 N. Tal fato foi justificado, hipoteticamente, pela formação de pequenos cristais na fase amorfa facilitada pelo aquecimento e estiramento das cadeias durante o carregamento cíclico;

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar envelhecimento na temperatura de 130 °C e se possível com pressão, uma vez que no pré-sal as condições de exploração são consideradas mais severas.

Utilizar a análise de ressonância magnética nuclear (RMN) para a quantificação dos grupos antes e, principalmente, após o envelhecimento das amostras. Além disso, utilizar essa técnica para verificar as transições (relaxações) desse material especificamente.

Realizar a análise de DSC modular na tentativa de verificar pequenos cristais que, possivelmente, foram formados na fase amorfa dos materiais envelhecidos em longo prazo e quando foram submetidos ao carregamento cíclico em 1000-1200 N.

Avaliar o efeito viscoelástico pela TII utilizando taxas de carregamento e descarregamento mais elevadas em comparação às taxas utilizadas neste trabalho para reduzir o tempo de permanência na carga máxima.

Verificar a influência da taxa de deformação no aparecimento de cavitação durante o carregamento uniaxial dos materiais.

Analisar os materiais após carregamento cíclico pelas técnicas de difração de raios-X a alto e a baixo ângulo para verificar a morfologia, a estrutura cristalina e, principalmente, o fenômeno de cavitação. Além disso, é de suma importância verificar o efeito desse fenômeno nas propriedades, E_{IT} e H_{IT} , determinadas pela TII.

Analisar as amostras que apresentaram cavitação utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F.G., 2012, *Análise de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) sob carregamento cíclico*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

AL-ABDULJABBAR, A., MELVE, B., DODDS, N., *et al.*, 2007, "Investigation of low temperature effects on fatigue behavior of PVDF", *Engineering Failure Analysis*, v. 14, pp.1594-1604.

ASTM D638 (2010) Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. American Society for Testing and Materials.

ASTM D2990 (2009) Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics. American Society for Testing and Materials.

ASTM D792 (2008) Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. American Society for Testing and Materials.

BASKARAN, R., SELVASEKARAPANDIAN, S., KUWATA, N., *et al.*, 2006, "ac impedance, DSC and FT-IR investigations on (x)PVAc-(1-x)PVdF blends with LiClO₄", *Materials Chemistry and Physics*, v. 98, pp. 55-61.

BASTIAANSEN, C.W.M., MEYER, H.E.H, LEMSTRA, P.J., 1990, "Memory effects in polyethylenes: influence of processing and crystallization history", *Polymer*, v. 31, pp. 1435-1440.

BERREHILI, A., NADOT, Y., CASTAGNET, S., *et al.*, 2010, "Multiaxial fatigue criterion for polypropylene - Automotive applications", *International Journal of Fatigue*, v.32, pp. 1389-1392.

BLASS, A., *Processamento de polímeros*, Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 1985.

BORMASHENKO, Ye., POGREB, R., STANEVSKY, O., *et al.*, 2004, "Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation", *Polymer Testing*, v. 23, pp. 791-796.

BOTELHO, G., LANCEROS-MENDEZ, S., GONÇALVES, A.M., *et al.*, 2008, "Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) in the β -phase", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, pp. 72-78.

BRAESTRUP, M. W., ANDERSEN, J. B., ANDERSEN, L. W., *et al.*, 2005, *Design and Installation of Marine Pipelines*, 1 ed., Blackwell Science Ltd.

BRISCOE, B.J., FIORI, L., PELILLO, E., 1998, "Nano-indentation of polymeric surfaces", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.31, n. 19, pp. 2395-2405.

BROWN, R., *Handbook of polymer testing: physical methods*, 1999, United States of America, Marcel Dekker.

BRYANT, M., SHANKAR BHAT, S., CHEN, B., "Non-metallic Unbonded Flexible Pipes for Deepwater", *International Oil Conference and Exhibition in México*, n. 108473-MS, 2007.

BUCHHEIT, T.E., VOGLER, T.J., 2010, "Measurement of ceramic powders using instrumented indentation and correlation with their dynamic response", *Mechanics of Materials*, v. 42, pp. 599-614.

CALADO, V., MONTGOMERY, D. C., 2003, *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*, Rio de Janeiro, E-Papers serviços Editoriais.

CANGÉMI, L., MEIMON, Y., 2001, "A Two-Phase Model for the Mechanical Behavior of Semicrystalline Polymers", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, v. 56, n. 6, pp. 555-580.

CANEVAROLO Jr., S.V., 2004, *Técnicas de caracterização de Polímeros*, Editora ArtLiber.

CASTAGNET, S., S. GIRAULT, S., GACOUGNOLLE, J.L., *et al.*, 2000a, "Cavitation in Strained Polyvinylidene Fluoride: Mechanical and X-ray Experimental Studies", *Polymer*, v. 41, pp. 7523-7530.

CASTAGNET, S., GACOUGNOLLE, J.-L., DANG, P., 2000b, "Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF)", *Materials Science and Engineering: A*, v. 276, pp. 152-159.

CHAI, Y.T., VARYANI, K.S., 2006, "An absolute coordinate formulation for three-dimensional flexible pipe analysis", *Ocean Engineering*, v. 33, pp. 23-58.

CHANDA, M., ROY, S.K., 1998, *Plastics Technology Handbook*, 3 ed., Marcel Dekker.

CHARLES, A., CRANE, F. A. A., FURNESS, J. A. G., 1997, *Selection and Use of Engineering Materials*, 3 ed., Reed Educational and Professional Publishing Ltd.

CHASIS, D. A., *Plastic piping systems*, 1988, 2 ed. United States of America, Industrial Press Inc.

CONTÉ, N., RANDALL, N. X., 2006, "Investigation of creep behaviour using Micro or Nano Indentation Tester (MHT/NHT)", *CSM Instruments Advanced Mechanical Surface Testing*.

COURTNEY, T.H., 1990, *Mechanical behavior of materials*, 1 ed., McGraw-Hill, Inc.

- CRAWFORD, R.J., 1998, *Plastics Engineering*, 3 ed., Butterworth-Heinemann.
- CRAWFORD, R.J., BENHAM, P.P., 1975, "Some fatigue characteristics of thermoplastics", *Polymer*, v. 16 (Dez), pp. 908-914.
- CULLITY, B. D., 1978, *Elements of x-ray diffraction*, 2 ed., Philippines, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- DARLIX, B., MONASSE, B., MONTMITONNET, P., 1986, "Hardness Measurement as a Means of Determining Simultaneously the Elastic Modulus and Yield Stress of Polymers as a Function of Temperature", *Polymer Testing*, v.6, pp. 107-120.
- DAVIS, G.T., MCKINNEY, J.E., BROADHURST, M.G., Roth , S.C., 1978, "Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride)" *Journal Applied Physics*, v. 49, n. 10, pp. 4998-5002.
- DOERNER, M.F., NIX, W.D., 1986, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments", *Journal of Materials Research*, n. 1, pp. 601-609.
- DROBNY, J.G., 2006, *Fluoroplastics*, Rapra Technology Limited, v. 16, n. 4.
- DUCHARME, S., PALTO, S.P., BLINOV, L.M., *et al.*, 2000, "Physics of Two-Dimensional Ferroelectric Polymers", *Fundamental Physics of Ferroelectrics*, v. 535, pp. 354-363.
- FEE, D., O'DEA, J., 1986, *Technology for developing marginal offshore oilfields*, Elsevier Applied Science Publishers LTD.
- FIELD, J.S., SWAIN, M.V., 1995, "Determining the Mechanical Properties of Small Volumes of Material from Submicron Spherical Indentations", *Journal Materials Research*, v. 10, n. 1, pp. 101-112.

- FLORES, A., BALTÁ CALLEJA, F. J. 1998 , "Mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) at the near surface from depth-sensing experiments", *Philosophical Magazine A*, v. 78, pp. 1283-1297.
- FUKU, T., ISHII, K., 1992, "Fatigue Properties and Analysis of Flexible Riser" *Offshore Technology Conference*, n. 6876-MS.
- GACOUNOLLE, J.L., CASTAGNET, S., WERTH, M., 2006 "Post-mortem analysis of failure in polyvinylidene fluoride pipes tested under constant pressure in the slow crack growth regime", *Engineering Failure Analysis*, v. 13, pp. 96-109.
- GALESKI, A., 2003, "Strength and toughness of crystalline polymer systems", *Progress in Polymer Science*, v. 28, pp. 1643-1699.
- GREGÓRIO JR., R., 2006, "Determination of the α , β , and γ crystalline phases of PVDF films prepared at different conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, pp. 3272-3279.
- GREGORIO Jr., R., CAPITÃO, R.C, 2000, "Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized PVDF", *Journal Material Science*, v. 35, pp. 299-306.
- HABAS-ULLOA, A., D'ALMEIDA, J-R. M., HABAS, J-P., 2010, "Creep Behavior of High Density Polyethylene after Aging in Contact with Different Oil Derivates", *Polymer Engineering and Science*, v. 50, pp. 2122-2130.
- HACHMANN, H., STRICKLE, E. in Soviet Plastics and Engineering Annual Technology Conference, v. 26, pp. 512, 1968.
- Handbook of Polyethylene Pipe, 2007, Plastics Pipe Institute, 2 ed.
- HARPER, C. A., PETRIE, E. M., 2003, *Plastics materials and processes: a concise encyclopedia*, New Jersey, John Wiley & Sons.

HARPER, C.A., 2000, *Modern Plastics Handbook*, United States America, McGraw-Hill Companies.

HAY, J. C., PHARR, G.M., "Instrumented Indentation Testing", In: *Mechanical Testing and Evaluation*, KUHN, H. MEDLIN, D., 2000, Editors, ASM Handbook vol. 8, *ASM International*, 10 ed. Materials Park, OH, pp. 232-243.

HILL, R., 1950, *The Mathematical Theory of Plasticity*, Oxford, Clarendon Press.

HSU, T. C., GEIL, P. H., 1989, "Deformation and transformation mechanisms of poly(vinylidene fluoride) (PVF₂)" *Journal of Materials Science*, v. 24, n. 4, pp. 1219-1232.

HU, Y., SHEN, L., YANG, H., WANG, M., *et al.*, 2006, "Nanoindentation studies on Nylon 11/clay nanocomposites" *Polymer Testing*, v. 25, pp. 492-497.

INOUE, M., TADA, Y., SUGANUMA, K., *et al.*, 2007, "Thermal stability of poly(vinylidene fluoride) films pre-annealed at various temperatures", *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, pp. 1833-1840.

ISHII, K., MAKINO, Y., FUKU, T., *et al.*, 1995, "Flexible Riser Technology for Deep Water Applications", *Offshore Technology Conference*, n. 7726-MS.

JAHEYOUNG LEE, P.E., *Introduction to Offshore Pipelines and Risers*, 2009.

JANSSEN, R. P. M., KANTER, D., GOVAERT, L. E., *et al.*, 2008, "Fatigue Life Predictions for Glassy Polymers: A Constitutive Approach", *Macromolecules*, v. 41, pp. 2520-2530.

JOHNSON, K. L., 1970a, "The Correlation of Indentation Experiments", *Journal Mechanical Physics Solids*, v. 18, pp. 115-126.

JOHNSON, K.L., 1985b, *Contact mechanics*, Cambridge: Cambridge University Press.

- KALLIO, K.J., HEDENQVIST, M.S., 2008, "Ageing properties of polyamide-12 pipes exposed to fuels with and without ethanol", *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, pp. 1846-1854.
- KHONAKDAR, H.A., MORSHEDIAN, J., WAGENKNECHT, U., *et al.*, 2003, "An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene" *Polymer*, v. 44, pp. 4301-4309.
- KHONAKDAR, H.A., JAFARI, S.H., U. WAGENKNECHT, U., *et al.*, 2006, "Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene" *Radiation Physics and Chemistry*, v. 75, pp. 78-86.
- KIM, J.-W., CHO, W.-J., HA, C.-S., 2002, "Morphology, Crystalline Structure, and Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Silica Hybrid Composites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 40, pp. 19-30.
- KOBAYASHI, M., TASHIRO, K., TADOKORO, H., 1975, "Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride)", *Macromolecules*, v. 8, n. 2, pp. 158-171.
- LEADERMAN, H., Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymers, Textile Foundation, Washington, DC, 1943.
- LEMOS, C.A.D., VAZ, M.A., "Flexible Riser Fatigue Design and Testing", *International Offshore and Polar Engineering Conference Seoul*, Korea, June 19-24, 2005.
- LENŽA, J., MERKEL, K., RYDAROWSKI, H., 2012, "Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites", *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, pp. 2581-2593.

- LESSER, A. J., 1995a, "Changes in mechanical behavior during fatigue of semicrystalline thermoplastics", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 58, pp. 869-879.
- LESSER, A. J., 2002b, "Fatigue behavior of polymers" *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons.
- LIM, Y. M., KANG, P. H., LEE, S. M., *et al.*, 2006, "Effect of electron beam irradiation on poly(vinylidene fluoride) films at the melting temperature", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 12, n. 4, pp. 589-593.
- LOKENS GARD, E., 2004, *Industrial Plastics: Theory and Applications*, 4 ed., Thomson Delmar Learning.
- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- LUCAS, J.C., FAILLA, M.D., SMITH, F.L., *et al.*, 1995, "The double yield in the tensile deformation of the polyethylenes", *Polymer Engineering & Science*, v. 35, pp. 1117-1123.
- LUDWIG, B.W., URBAN, M.W., 1997, "Rheo-photoacoustic *FTi.r.* studies of thermal history-strain dependence in poly(vinylidene fluoride)", *Polymer*, v. 38, n. 9, pp. 2077-2091.
- MANO, J.F., LOPES, J.L., SILVA, R.A., *et al.*, 2003, "Creep of PVDF monofilament sutures: service performance prediction from short-term tests", *Polymer*, v. 44, pp. 4293-4300.
- MANSON, S. S., 1970, *Avoidance, Control, and Repair of Fatigue Damage, Metal Fatigue Damage-Mechanism Detection, Avoidance and Repair*, ASTM STP495, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., pp. 254.

MANZUR, A., RIVAS, J. I., 2007, "Crystallinity variations in the double yield region of polyethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, pp. 3103-3111.

MARK, J.E., 1999, *Polymer data handbook*, Oxford University Press, Inc.

MCGRATH, J. C., WARD, I. M., 1980, "High effective draw as a route to increased stiffness and electrical response in poly(vinylidene fluoride)", *Polymer*, v. 21, pp.855-857.

MEKHILEF, N., 2001, Viscoelastic and Pressure–Volume–Temperature Properties of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(vinylidene fluoride)-Hexafluoropropylene Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 80, pp. 230-241.

MENČÍK, J., HE, L. H., NĚMEČEK, J., 2011, "Characterization of viscoelastic-plastic properties of solid polymers by instrumented indentation", *Polymer Testing*, v. 30, pp. 101-109.

MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K., 2009, *Mechanical Behavior of Materials*, 2 ed., Cambridge University Press.

MOHAJIR, B.E., HEYMANS, N., 2001, "Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing or thermal treatment .2. Evolution of mechanical behaviour", *Polymer*, v. 42, pp. 7017-7023.

MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C., HUBELE, N. F., 2011 *Estatística Aplicada à Engenharia*, 2 ed., Rio de Janeiro, LTC.

MOTHÉ, C. G., AZEVEDO, A.D., 2009, *Análise Térmica de Materiais*, Editora Artliber.

NAKAGAWA, K., ISHIDA, Y., 1973, "Annealing effects in poly(vinylidene fluoride) as revealed by specific volume measurements, differential scanning calorimetry, and electron microscopy", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 11, pp. 2153-2171.

NALWA, H. S., 1995, *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*, Marcel Dekker, Inc., New York.

O'BRIEN, P., O'SULLIVAN, E., 1966, "Deepwater Compliant Riser Systems. The Technical Challenges and Solutions", *The Society for Underwater Technology*, pp. 209-232.

OLIVEIRA, G.L., 2008, "Otimização de processamento e propriedades mecânicas de polietileno reticulado por silano", COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OLIVEIRA, G.L., COSTA, C.A., TEIXEIRA, S.C.S., COSTA, M.F., 2014, "The use of nano- and micro-instrumented indentation tests to evaluate viscoelastic behavior of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)", *Polymer Testing*, v. 34, pp. 10-16.

OLIVER, W.C., PHARR, G.M., 1992, "An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, v. 7, pp. 1564-1583.

OLIVER, W.C., PHARR, G.M., 2004, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation - Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal Materials Research*, v. 19, n. 1, pp. 3-20.

PAWLAK, A., GALESKI, A., 2005, Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity, *Macromolecules*, v. 38, pp. 9688-9697.

PENG, G., ZHANG, T., FENG, Y., HUAN, Y., 2012, "Determination of shear creep compliance of linear viscoelastic-plastic solids by instrumented indentation", *Polymer Testing*, v. 31, pp. 1038-1044.

PETERLIN, A., 1975, "Dependence of diffusive transport on morphology of crystalline polymers", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 11, pp. 57-87.

PETIT, F., VANDENEDE, V., CAMBIER, F., 2007, "Relevance of instrumented micro-indentation for the assessment of hardness and Young's modulus of brittle materials", *Materials Science and Engineering: A*, v. 456, pp. 252-260.

PHARR, G.M., 1998, "Measurement of Mechanical Properties by Ultra-low Load Indentation", *Materials Science and Engineering A*, v. 253, pp. 151-159.

Plastic Pipe Institute, 2007, *Handbook of Polyethylene Pipe*, 2 ed.

PREST JR, W. M., LUCA, D. J., 1975, "The Morphology and Thermal Response of High-temperature-crystallized Poly (vinylidene fluoride)", *Journa of Appied Physics*, v. 46, n. 10, pp. 4136.

PROCIDA, I.M., RISHØJ NIELSEN, N.J., 2007, "Inline IR-Cured XLPE Technology for Flexible Pipes", *Offshore Technology Conference*.

QUDAH, A. MA, AL-RAHEIL, I.A., 1995, "Morphology and melting behavior of poly(vinylidene fluoride) crystallized from the melt", *Polymer International*, v. 38, pp. 381-385.

REGRAIN, C., LAIARINANDRASANA, L., TOILLON, S., 2009, "Experimental and numerical study of creep and creep rupture behavior of PA6", *Engineering Fracture Mechanics*, v.76, pp. 2656-2665.

RIANDE, E., DÍAZ-CALLEJA, R., PROLONGO, M.G., *et al.*, 2000, *Polymer viscoelasticity: stress and strain inpractice*, Marcel Dekker.

RIISER, R.M., 1987, "Flexible Dynamic Riser Systems - Application and Design", n. AUTOE-v13-117.

ROZANSKI, A., GALESKI, A., DEBOWSK, M., 2011, "Initiation of Cavitation of Polypropylene during Tensile Drawing", *Macromolecules*, v. 44, pp. 20-28.

RUBIN, A., 2006, "Qualification of Steel Wire for Flexible Pipes", *Corrosion Nacexpo*, n. 06149.

SALIMI, A., YOUSEFI, A. A., 2003, "FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films", *Polymer Testing*, v. 22, pp. 699-704.

SHAN, G-F., YANG, W., YANG, M., XIE, B., *et al.*, 2006, "Effect of crystallinity level on the double yielding behavior of polyamide 6", *Polymer Testing*, v. 25, pp. 452-459.

SCHNABEL, W., 1981, *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*, Carl Hanser Verlag München Wien.

SCHWEITZER, P. A., 2000, *Mechanical and corrosion-resistant properties of plastics and elastomers*, New York, Marcel Dekker.

SENCADAS, V., GREGORIO FILHO, R., LANCEROS-MENDEZ, S., 2006, "Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the β phase", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, pp. 2226-2229.

SHEA, M.L.O., MORTERRA, C., LOW, M.J.D., 1990, "Spectroscopic studies of carbons. XVII. Pyrolysis of polyvinylidene fluoride", *Materials Chemistry and Physics* v. 26, pp. 193-209.

SHOKRIEH, M. M., HOSSEINKHANI, M.R., NAIMI-JAMAL, M.R., TOURANI, H., "Nanoindentation and nanoscratch investigations on graphene-based nanocomposites", 2013, *Polymer Testing*, v. 32, pp. 45-51.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J., 2012, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7 ed., Rio de Janeiro, LTC.

SIMÕES, M.I., FERNANDES, J.V., CAVALEIRO, A., 2002, "The influence of experimental parameters on hardness and Young's modulus determination using depth-sensing testing", *Philosophical Magazine A*, v. 82, pp. 1911-1919.

SILVA, A. B., WISNIEWSKI, C., ESTEVES, J. V. A., GREGORIO Jr., R, 2010, "Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast b-PVDF films", *Journal Material Science*, v.45, pp. 4206-4215.

- SIXSMITH, T., HANSELKA, R., 1997, *Handbook of thermoplastic piping system design*, New York, Marcel Dekker, Inc.
- SMITH, R., O'BRIEN, P., O'SULLIVAN, T., *et al.*, 2007, "Fatigue Analysis of Unbonded Flexible Risers With Irregular Seas and Hysteresis", *Offshore Technology Conference*, pp. 1-8.
- SOLMS, N. V., ZECCHIN, N., RUBIN, A., *et al.*, 2005, "Direct measurement of gas solubility and diffusivity in poly(vinylidene fluoride) with a high-pressure microbalance", *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 341-348.
- STUDMAN, C.J., MOORET, M.A., JONES, S.E., 1977, "On the correlation of indentation experiments", *Journal Physical D: Applied Physical.*, v. 10, pp. 949-956.
- SWALLOWE, G. M., 1999, *Mechanical Properties and Testing of Polymers: an A-Z Reference*, Kluwer Academic Publishers.
- TABOR, D., 1951, *The Hardness of Metals*, Oxford University Press.
- TANG, X.-G., HOU, M., TRUSS, R., ZOU, J., *et al.*, 2011, "An Unexpected Plasticization Phenomenon and a Constant of the Change Rate of Viscoelastic Properties for Polymers During Nanoindentation Test", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, pp. 885-890.
- TSUI, T.Y., OLIVER, W.C., PHARR, G.M., 1997, "Indenter Geometry Effects on the Measurement of Mechanical Properties by Nanoindentation with Sharp Indenters", in *Thin Films-Stresses and Mechanical Properties VI, MRS Symposium Proc.*, Materials Research Society, v. 436, pp. 147-152.
- TURNBULL, A., WHITE, D., 1996, "Nanoindentation and microindentation of weathered unplasticised poly-vinyl chloride", *Journal Material Science*, v. 31, pp. 4189-4198.

UZUN, O., BAŞMAN, N., ALKAN, C., KÖLEMEN, U., *et al.*, 2010, "Depth sensing indentation analysis of electrochemically synthesized polythiophene", *Materials Chemistry and Physics*, v. 124, pp. 196-202.

WARD, I.M., SWEENEY, J., 2013, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 3 ed. John Wiley & Sons, Ltd.

WELCH, G. J., MILLER, R. L., 1976, "Crystallization of poly(vinylidene fluoride): Equilibrium melting point and heat of fusion of the α -polymorph", *Journal Polymer Science.: Polymer Physics Edition*, v. 14, pp. 1683-1692.

WITZ, J. A., 1996 , "A Case Study in the Cross-section Analysis of Flexible Risers", *Marine Structure*, v. 9, pp. 885-904.

WORMALD, P., 2005, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Vinylidenefluoride Polymers*, Ph.D. dissertation, University of Durham, Durham.

YE, Y., JIANG, Y., WU, Z., ZENG, H., *et al.*, 2005, "Characterization and Ferroelectric Properties of Electric Poled PVDF Films", *Electrets*, ISE-12. 12th International Symposium on, pp. 132-135.

ZULFICAR, S., ZULFICAR, M., RIZVI, M., *et al.*, 1994, "Study of the thermal degradation of polychlorotrifluoroethylene, poly(vinylidene fluoride) and copolymers of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride", *Polymer Degradation Stability*, v. 43, pp. 423-430.

[http:// www.arkema.com/pdf/EN/press_release/2008/rio_oil_gas_2008](http://www.arkema.com/pdf/EN/press_release/2008/rio_oil_gas_2008).

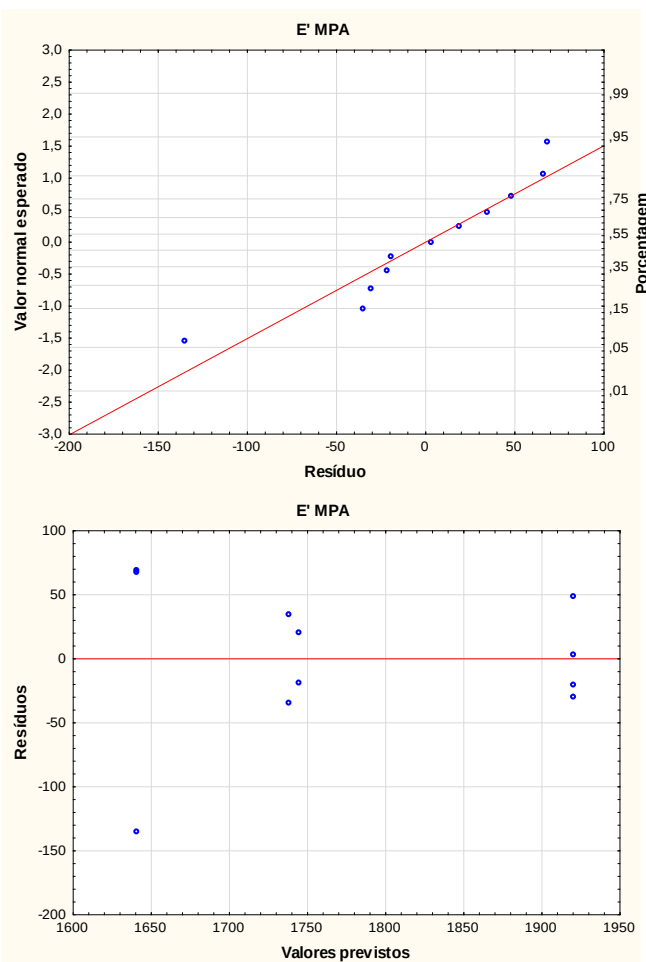
ANEXO 1: Resultados das Análises Estatísticas

DMA

✓ Módulo de armazenamento, E'

LSD test; variable E' MPA (Spreadsheet6)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 4888,1, df = 7,0000					
Cell No.	Time	{1} 1920,0	{2} 1641,0	{3} 1738,2	{4} 1745,1
1	0		0,001219	0,019899	0,023364
2	30	0,001219		0,171372	0,146910
3	120	0,019899	0,171372		0,924808
4	320	0,023364	0,146910	0,924808	

Univariate Tests of Significance for E' MPA (Spreadsheet6)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	31339431	1	31339431	6411,318	0,000000
Time	142268	3	47423	9,702	0,006883
Error	34217	7	4888		



Testes de homogeneidade de variância					
Efeito: Tempo					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
E' MPA	18,46159	0,759881	3,607786	3	0,307049

Observação: Como o valor de p foi maior do 0,05, a hipótese de homogeneidade de variância é aceita.

✓ **Temperatura de transição vítrea, T_g**

Univariate Tests of Significance for Tg (Spreadsheet6.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	16027,42	1	16027,42	14494,73	0,000000
Time	1,03	3	0,34	0,31	0,818068
Error	7,74	7	1,11		

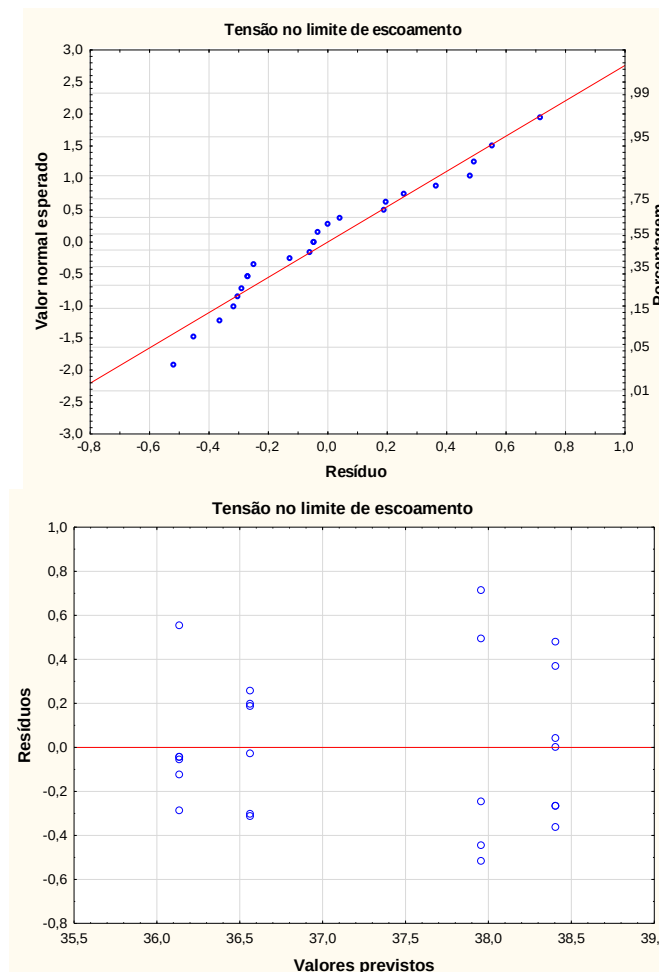
LSD test; variable Tg (Spreadsheet6.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 1,1057, df = 7,0000					
Time		{1}	{2}	{3}	{4}
Cell No.		-39,52	-40,24	-39,94	-39,59
1	0		0,399252	0,656767	0,942987
2	30	0,399252		0,765011	0,517990
3	120	0,656767	0,765011		0,745563
4	320	0,942987	0,517990	0,745563	

☒ **Teste de Tração**

✓ **Tensão no limite de escoamento, σ_Y**

Univariate Tests of Significance for yield point (Spreadsheet1.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	32858,50	1	32858,50	246947,2	0,000000
Time	22,08	3	7,36	55,3	0,000000
Error	2,66	20	0,13		

LSD test; variable yield point (Spreadsheet1.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = ,13306, df = 20,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		38,405	36,136	36,562	37,956
1	0		0,000000	0,000000	0,048633
2	30	0,000000		0,056614	0,000000
3	120	0,000000	0,056614		0,000004
4	320	0,048633	0,000000	0,000004	



Testes de homogeneidade de variância					
Efeito: Tempo					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
Tensão no limite de escoamento	4,840164	0,556444	3,431276	3	0,329785

Observação: Como o valor de p foi maior do 0,05, a hipótese de homogeneidade de variância é aceita.

✓ **Deformação no limite de escoamento, ε_Y**

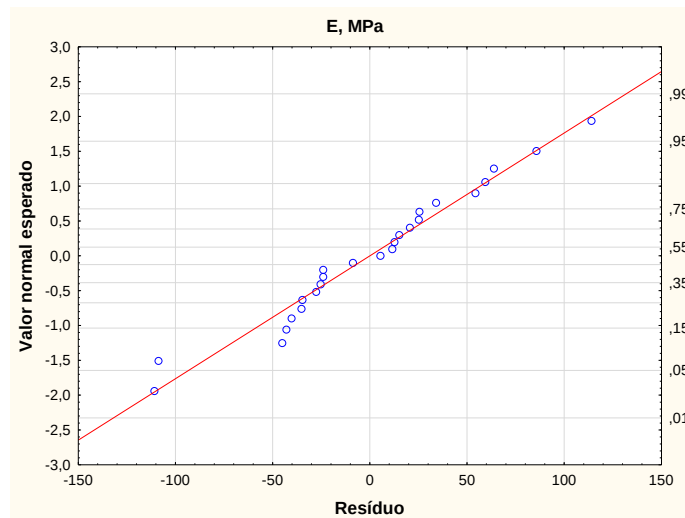
Univariate Tests of Significance for strain (Spreadsheet1.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2364,191	1	2364,191	1922,430	0,000000
Time	23,185	3	7,728	6,284	0,003523
Error	24,596	20	1,230		

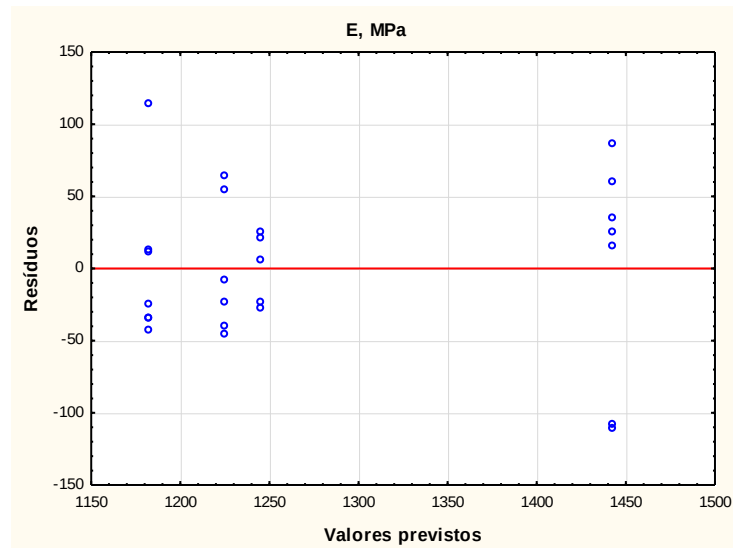
LSD test; variable strain (Spreadsheet1.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 1,2298, df = 20,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		8,6390	11,242	10,348	9,7540
1	0		0,000422	0,011802	0,101415
2	30	0,000422		0,178236	0,038499
3	120	0,011802	0,178236		0,386635
4	320	0,101415	0,038499	0,386635	

✓ **Módulo Elástico, E**

Univariate Tests of Significance for elastic Modulus (Spreadsheet1.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	39813895	1	39813895	12117,26	0,000000
Time	276624	3	92208	28,06	0,000000
Error	69000	21	3286		

LSD test; variable elastic Modulus (Spreadsheet1.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 3285,7, df = 21,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		1443,2	1225,6	1182,7	1244,9
1	0		0,000001	0,000000	0,000007
2	30	0,000001		0,193660	0,583415
3	120	0,000000	0,193660		0,078151
4	320	0,000007	0,583415	0,078151	





Testes de homogeneidade de variância					
Efeito: Tempo					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
E, MPa	10,09593	0,510527	4,883755	3	0,180510

Observação: Como o valor de p foi maior do 0,05, a hipótese de homogeneidade de variância é aceita.

Indentação Instrumentada - TII - μ

✓ *Efeito da taxa de carregamento sobre as propriedades:*

♣ h_{max}

Univariate Tests of Significance for hmax (Spreadsheet17.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	7,546486E+09	1	7,546486E+09	332870,5	0,000000
Loading rate	1,116795E+06	3	3,722651E+05	16,4	0,000000
Error	9,748502E+05	43	2,267093E+04		

LSD test; variable hmax (Spreadsheet17.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 22671,, df = 43,000					
Cell No.	Loading rate	{1} 13489,	{2} 13209,	{3} 13133,	{4} 12995,
1	300		0,000199	0,000009	0,000000
2	600	0,000199		0,190976	0,000695
3	1000	0,000009	0,190976		0,027715
4	2000	0,000000	0,000695	0,027715	

♣ H_{IT}

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet17.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	432485,9	1	432485,9	101574,3	0,000000
Loading rate	144,2	3	48,1	11,3	0,000014
Error	183,1	43	4,3		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet17.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 4,2578, df = 43,000					
Cell No.	Loading rate	{1} 97,775	{2} 98,713	{3} 100,92	{4} 102,50
1	300		0,325864	0,002215	0,000019
2	600	0,325864		0,007119	0,000024
3	1000	0,002215	0,007119		0,063755
4	2000	0,000019	0,000024	0,063755	

♣ E_{IT}

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet17.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						LSD test: variable EIT (Spreadsheet17.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00145, df = 43,000					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	Cell No.	Loading rate	{1}	{2}	{3}	{4}
Intercept	101,7166	1	101,7166	69988,97	0,000000	1	300		0,000000	0,000000	0,000000
Loading rate	0,2561	3	0,0854	58,74	0,000000	2	600	0,000000		0,291764	0,000000
Error	0,0625	43	0,0015			3	1000	0,000000	0,291764		0,000000
						4	2000	0,000000	0,000000	0,000000	

✓ *Efeito do fluido sobre h_{max}*

Univariate Tests of Significance for hmax_310mN (Spreadsheet9.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						LSD test: variable hmax_310mN (Spreadsheet9.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,03779, df = 41,000					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
Intercept	8244,900	1	8244,900	218148,3	0,00	1	0		0,000000	0,000000	0,000000
Time	9,112	3	3,037	80,4	0,00	2	30	0,000000		0,000020	0,000001
Error	1,550	41	0,038			3	120	0,000000	0,000020		
						4	320	0,000000	0,000001	0,430173	

✓ *Efeito do fluido sobre E_{IT} , H_{IT} e h_{max} em diferentes cargas*

♣ 210 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet14) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						LSD test: variable EIT (Spreadsheet14) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00183, df = 49,000					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
Intercept	109,9504	1	109,9504	60125,88	0,00	1	0		0,000000	0,000000	0,000000
Time	0,5147	3	0,1716	93,82	0,00	2	30	0,000000		0,000014	0,000000
Error	0,0896	49	0,0018			3	120	0,000000	0,000014		0,004459
						4	320	0,000000	0,000000	0,004459	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet14) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition						LSD test: variable HIT (Spreadsheet14) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 3,4657, df = 49,000					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p	Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
Intercept	451759,6	1	451759,6	130352,5	0,00	1	0		0,000000	0,000000	0,000000
Time	1300,6	3	433,5	125,1	0,00	2	30	0,000000		0,000001	0,000000
Error	169,8	49	3,5			3	120	0,000000	0,000001		0,000358
						4	320	0,000000	0,000000	0,000358	

Univariate Tests of Significance for hmax (Spreadsheet14)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	6,667712E+09	1	6,667712E+09	232577,1	0,00
Time	5,698947E+06	3	1,899649E+06	66,3	0,00
Error	1,404772E+06	49	2,866883E+04		

LSD test; variable hmax (Spreadsheet14)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 28669,, df = 49,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0		0,000001	0,000000	0,000000
2	30	0,000001		0,000039	0,000000
3	120	0,000000	0,000039		0,006871
4	320	0,000000	0,000000	0,006871	

♣ 310 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet14.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	81,46418	1	81,46418	43597,73	0,00
Time	0,49666	3	0,16555	88,60	0,00
Error	0,07661	41	0,00187		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = ,00187, df = 41,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000008	0,000031
3	120	0,000000	0,000008		0,451700
4	320	0,000000	0,000031	0,451700	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet14.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	357771,7	1	357771,7	54160,37	0,000000
Time	1298,8	3	432,9	65,54	0,000000
Error	270,8	41	6,6		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 6,6058, df = 41,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0		0,000001	0,000000	0,000000
2	30	0,000001		0,000489	0,000000
3	120	0,000000	0,000489		0,055393
4	320	0,000000	0,000000	0,055393	

Observação.: para h_{max} , as tabelas já foram apresentadas anteriormente.

♣ 410 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet14.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	83,22950	1	83,22950	68020,38	0,00
Time	0,47847	3	0,15949	130,34	0,00
Error	0,05261	43	0,00122		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = ,00122, df = 43,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0		0,000002	0,000000	0,000000
2	30	0,000002		0,000000	0,000000
3	120	0,000000	0,000000		0,000001
4	320	0,000000	0,000000	0,000001	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet14.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	382110,7	1	382110,7	49413,59	0,000000
Time	1611,5	3	537,2	69,47	0,000000
Error	332,5	43	7,7		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 7,7329, df = 43,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0		0,000003	0,000000	0,000000
2	30	0,000003		0,020077	0,000000
3	120	0,000000	0,020077		0,000000
4	320	0,000000	0,000000	0,000000	

Univariate Tests of Significance for hmax (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1.210306E+10	1	1.210306E+10	249802.8	0.00
Time	1.556568E+07	3	5.188561E+06	107.1	0.00
Error	2.083370E+06	43	4.845046E+04		

LSD test; variable hmax (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 48450., df = 43,000					
	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
Cell No.		15338.	15805.	16198.	16893.
1	0		0.000005	0.000000	0.000000
2	30	0.000005		0.000103	0.000000
3	120	0.000000	0.000103		0.000000
4	320	0.000000	0.000000	0.000000	

♣ 510 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	75.80096	1	75.80096	51374.38	0.00
Time	0.46589	3	0.15530	105.25	0.00
Error	0.05902	40	0.00148		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet14.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = .00148, df = 40,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		1.4686	1.3412	1.2791	1.1831
1	0		0.000000	0.000000	0.000000
2	30	0.000000		0.000517	0.000000
3	120	0.000000	0.000517		0.000000
4	320	0.000000	0.000000	0.000000	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	352650.9	1	352650.9	98881.19	0.00
Time	1674.1	3	558.0	156.47	0.00
Error	142.7	40	3.6		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet14.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 3,5664, df = 40,000					
Cell No.	Time	{1} 98,330	{2} 91,317	{3} 88,894	{4} 81,049
1	0		0.000000	0.000000	0.000000
2	30	0.000000		0.004671	0.000000
3	120	0.000000	0.004671		0.000000
4	320	0.000000	0.000000	0.000000	

Univariate Tests of Significance for hmax (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1.405131E+10	1	1.405131E+10	461744.1	0.00
Time	1.967152E+07	3	6.557175E+06	215.5	0.00
Error	1.217237E+06	40	3.043093E+04		

LSD test; variable hmax (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 30431., df = 40,000					
	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
Cell No.		17057,	17744,	18060,	18917,
1	0		0.000000	0.000000	0.000000
2	30	0.000000		0.000133	0.000000
3	120	0.000000	0.000133		0.000000
4	320	0.000000	0.000000	0.000000	

♣ 610 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	63.83008	1	63.83008	41798.20	0.00
Time	0.53680	3	0.17893	117.17	0.00
Error	0.05345	35	0.00153		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = .00153, df = 35,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		1.4529	1.2932	1.2888	1.1394
1	0		0.000000	0.000000	0.000000
2	30	0.000000		0.819459	0.000000
3	120	0.000000	0.819459		0.000000
4	320	0.000000	0.000000	0.000000	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	308766,9	1	308766,9	66326,81	0,00
Time	1436,1	3	478,7	102,83	0,00
Error	162,9	35	4,7		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 4,6552, df = 35,000					
	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		97,356	91,134	90,014	81,372
Cell No.					
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,292550	0,000000
3	120	0,000000	0,292550		0,000000
4	320	0,000000	0,000000	0,000000	

Univariate Tests of Significance for hmax (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1,474185E+10	1	1,474185E+10	227423,9	0,00
Time	2,258452E+07	3	7,528175E+06	116,1	0,00
Error	2,268736E+06	35	6,482104E+04		

LSD test; variable hmax (Spreadsheet14.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 64821,, df = 35,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		18726.	19522.	19653.	20733.
1	0		0.000000	0.000000	0.000000
2	30	0.000000		0.295565	0.000000
3	120	0.000000	0.295565		0.000000
4	320	0.000000	0.000000	0.000000	

♣ 810 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	57,29536	1	57,29536	67508,64	0,00
Time	0,37141	3	0,12380	145,87	0,00
Error	0,02801	33	0,00085		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = .00085, df = 33,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		1,4024	1,2844	1,2076	1,1429
1	0		0,000000	0,000000	0,000000
2	30	0,000000		0,000007	0,000000
3	120	0,000000	0,000007		0,000020
4	320	0,000000	0,000000	0,000020	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	292467,7	1	292467,7	103957,3	0,00
Time	927,4	3	309,1	109,9	0,00
Error	92,8	33	2,8		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 2,8133, df = 33,000					
	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		96,323	92,021	88,448	83,099
Cell No.					
1	0		0,000010	0,000000	0,000000
2	30	0,000010		0,000134	0,000000
3	120	0,000000	0,000134		0,000000
4	320	0,000000	0,000000	0,000000	

Univariate Tests of Significance for hmax (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	1,869749E+10	1	1,869749E+10	484900,6	0,00
Time	1,982235E+07	3	6,607449E+06	171,4	0,00
Error	1,272461E+06	33	3,855944E+04		

LSD test; variable hmax (Spreadsheet14.sta)					
Probabilities for Post Hoc Tests					
Error: Between MS = 38559., df = 33,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
		21802.	22447.	23025.	23722.
1	0		0.000000	0.000000	0.000000
2	30	0.000000		0.000001	0.000000
3	120	0.000000	0.000001		0.000000
4	320	0.000000	0.000000	0.000000	

♣ 1010 mN

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	53,19812	1	53,19812	51120,54	0,000000
Time	0,36434	3	0,12145	116,70	0,000000
Error	0,03226	31	0,00104		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet14.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00104, df = 31,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0				
2	30	0,000000	0,000000	0,243162	0,000000
3	120	0,000000	0,243162		0,000000
4	320	0,000000	0,000000	0,000000	

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	290341,7	1	290341,7	80569,44	0,000000
Time	1004,2	3	334,7	92,89	0,000000
Error	111,7	31	3,6		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet14.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 3,6036, df = 31,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0				
2	30	0,000000	0,831816	0,000000	0,000000
3	120	0,000000	0,831816		0,000000
4	320	0,000000	0,000000	0,000000	

Univariate Tests of Significance for hmax (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	2,253582E+10	1	2,253582E+10	382566,1	0,00
Time	2,682893E+07	3	8,942977E+06	151,8	0,00
Error	1,826117E+06	31	5,890700E+04		

LSD test; variable hmax (Spreadsheet14.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 58907,, df = 31,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0				
2	30	0,000000	0,895746	0,000000	0,000000
3	120	0,000000	0,895746		0,000000
4	320	0,000000	0,000000	0,000000	

✓ Índice de Plasticidade

Univariate Tests of Significance for Índice Plasticidade (Spreadsheet5) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	10,81449	1	10,81449	22984,03	0,000000
Tempo	0,00556	3	0,00185	3,94	0,015485
Error	0,01741	37	0,00047		

LSD test; variable Índice Plasticidade (Spreadsheet5) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00047, df = 37,000					
Cell No.	Tempo	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0				
2	30	0,105666	0,364100	0,186994	0,002773
3	120	0,012607	0,364100		0,719346
4	320	0,002773	0,186994	0,719346	

Indentação Instrumentada - TII - n

♣ E_{IT}

Univariate Tests of Significance for EIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	135,2278	1	135,2278	111488,2	0,00
Time	0,4744	3	0,1581	130,4	0,00
Error	0,0849	70	0,0012		

LSD test; variable EIT (Spreadsheet14.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00121, df = 70,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0				
2	30	0,000000	0,067577	0,000000	0,000000
3	120	0,000000	0,067577		0,000000
4	320	0,000000	0,000000	0,000000	

♣ H_{IT}

Univariate Tests of Significance for HIT (Spreadsheet14.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	0,308553	1	0,308553	30777,57	0,00
Time	0,002239	3	0,000746	74,45	0,00
Error	0,000702	70	0,000010		

LSD test; variable HIT (Spreadsheet14.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,00001, df = 70,000					
Cell No.	Time	{1}	{2}	{3}	{4}
1	0		0,000002	0,000000	0,000000
2	30	0,000002		0,012845	0,000000
3	120	0,000000	0,012845		0,000000
4	320	0,000000	0,000000	0,000000	

☼ Tração após Fadiga

✓ Nível de carga: 200-400 N

♣ Tensão no limite de escoamento - PVDF

Univariate Tests of Significance for Tensão (Spreadsheet8.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	17323,26	1	17323,26	220263,2	0,000000
Fadigado_200-400N	0,19	1	0,19	2,5	0,146497
Error	0,79	10	0,08		

♣ Tensão no limite de escoamento - PVDF - 320 dias

Univariate Tests of Significance for Tensão (Spreadsheet8.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	8370,515	1	8370,515	28560,05	0,000000
Fadigado	0,575	1	0,575	1,96	0,220195
Error	1,465	5	0,293		

☼ Tração após Fadiga

✓ Nível de carga: 1000-1200 N

♣ Tensão no limite de escoamento - PVDF

Univariate Tests of Significance for Stress (Spreadsheet1) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	13852,47	1	13852,47	12204,04	0,000000
Fadigado_1000-1200N	40,83	1	40,83	35,97	0,000324
Error	9,08	8	1,14		

LSD test; variable Stress (Spreadsheet1) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 1,1351, df = 8,0000			
Cell No.	Fadigado_1000-1 200N	{1} 42,814	{2} 38,405
1	yes		0,000324
2	No	0,000324	

♣ **Tensão no limite de escoamento - PVDF - 30 dias**

Univariate Tests of Significance for Tensão (Spreadsheet8.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	12619,33	1	12619,33	28455,63	0,000000
Fadigado	102,56	1	102,56	231,26	0,000001
Error	3,10	7	0,44		

LSD test; variable Tensão (Spreadsheet8.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,44347, df = 7,0000			
Cell No.	Fadigado	{1} 36,136	{2} 43,297
1	No		0,000001
2	Yes	0,000001	

♣ **Tensão no limite de escoamento - PVDF - 120 dias**

Univariate Tests of Significance for Tensão (Spreadsheet8.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	9249,353	1	9249,353	57277,17	0,000000
Fadigado/N	43,752	1	43,752	270,93	0,000003
Error	0,969	6	0,161		

LSD test; variable Tensão (Spreadsheet8.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,16148, df = 6,0000			
Cell No.	Fadigado/N	{1} 36,562	{2} 41,963
1	No		0,000003
2	Yes	0,000003	

♣ **Tensão no limite de escoamento - PVDF - 320 dias**

Univariate Tests of Significance for Tensão (Spreadsheet8.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	11682,32	1	11682,32	20164,94	0,000000
Fadigado	17,12	1	17,12	29,56	0,001608
Error	3,48	6	0,58		

LSD test; variable Tensão (Spreadsheet8.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = ,57934, df = 6,0000			
Cell No.	Fadigado	{1} 37,956	{2} 40,978
1	No		0,001608
2	Yes	0,001608	

Módulo elástico após fadiga

✓ **Nível de carga: 200-400 N**

♣ **PVDF**

Univariate Tests of Significance for E (Spreadsheet1.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	24577621	1	24577621	5602,071	0,000000
Fadigado_200-400N	782	1	782	0,178	0,681766
Error	43872	10	4387		

♣ **PVDF - 320 dias**

Univariate Tests of Significance for E (Spreadsheet1.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	9136049	1	9136049	15428,59	0,000000
Fadigado_200-400N	2182	1	2182	3,68	0,113000
Error	2961	5	592		

✓ **Nível de carga: 1000-1200 N**

♣ **PVDF**

Univariate Tests of Significance for E (Spreadsheet1.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	18135629	1	18135629	3844,047	0,000000
Fadigado_1000-1200	5727	1	5727	1,214	0,302586
Error	37743	8	4718		

♣ **PVDF - 30 dias**

Univariate Tests of Significance for E (Spreadsheet1.sta)					
Sigma-restricted parameterization					
Effective hypothesis decomposition					
Effect	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	13839762	1	13839762	5717,427	0,000000
Fadigado_1000-1200	64393	1	64393	26,602	0,001313
Error	16944	7	2421		

LSD test: variable E (Spreadsheet1.sta)			
Probabilities for Post Hoc Tests			
Error: Between MS = 2420,6, df = 7,0000			
Cell No.	Fadigado_1000-1200	{1}	{2}
1	yes	1405,0	1225,6
2	No	0,001313	

♣ **PVDF - 120 dias**

Effect	Univariate Tests of Significance for E (Spreadsheet1.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	10283029	1	10283029	3601,011	0,000000
Fadigado_1000-1200	65760	1	65760	23,028	0,001969
Error	19989	7	2856		

LSD test; variable E (Spreadsheet1.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 2855,6, df = 7,0000			
Cell No.	Fadigado_1000-1200	{1}	{2}
1	yes	1388,3	1182,7
2	No	0,001969	

♣ **PVDF - 320 dias**

Effect	Univariate Tests of Significance for E (Spreadsheet1.sta) Sigma-restricted parameterization Effective hypothesis decomposition				
	SS	Degr. of Freedom	MS	F	p
Intercept	12781824	1	12781824	27084,47	0,000000
Fadigado_1000-1200	27512	1	27512	58,30	0,000263
Error	2832	6	472		

LSD test; variable E (Spreadsheet1.sta) Probabilities for Post Hoc Tests Error: Between MS = 471,92, df = 6,0000			
Cell No.	Fadigado_1000-1200	{1}	{2}
1	yes	1366,0	1244,9
2	No	0,000263	

ANEXO 2: Metodologia do Teste de Nanoindentação Instrumentada do Laboratório de Propriedades Mecânicas dos Sólidos da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

▤ **Parâmetros:**

- ✓ Cargas máximas: 0,81; 1,60; 3,18; 6,56; 13,19; 26,36; 52,87 mN;
- ✓ Tempo para alcançar a carga máxima: 10 s;
- ✓ Tempo de permanência na carga máxima: 30 s;