

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

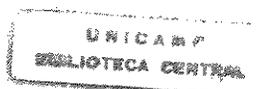
**Estudo de Tensões Residuais em Policarbonato Moldado por  
Injeção**

Joceli Maria Giacomini Angelini

Orientadora: Profa. Dra Lúcia Helena Innocentini Mei  
Departamento de Tecnologia de Polímeros, FEC,  
(UNICAMP)

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Dezembro de 1999



26.10.1999

NÚMERO 3.0  
 CHAMADA:  
 T/UNICAMP  
 An 43e  
 Ex.  
 OMBO BC/40533  
 ROC. 278/00  
 C  D   
 REÇO 511,00  
 ATA 16103100  
 L.º CPD

CM-00135081-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

An43e Angelini, Joceli Maria Giacomini  
 Estudo de tensões residuais em policarbonato moldado por injeção / Joceli Maria Giacomini Angelini.-- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Lúcia Helena Innocentini Mei.  
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Policarbonatos - Fratura. 2. Polímeros. 3. Tensões residuais. 4. Deformações e tensões. 5. Resistência dos materiais. 6. Raman, Espectroscopia de. 7. Medidores de tensão. 8. Termoplásticos. Policarbonatos - Propriedades mecânicas. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

**Colaboradores Orientadores Externos:**

Prof. José Augusto Marcondes Agnelli  
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA),  
Universidade Federal de São Carlos(UFSCAR).

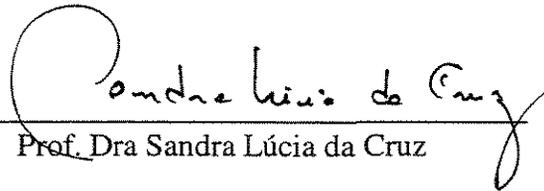
Prof. Robert J. Young  
Polymer Science and Technology Group,  
Manchester Materials Science Centre,  
University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST),  
England, UK.

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 20 de dezembro de 1999, pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



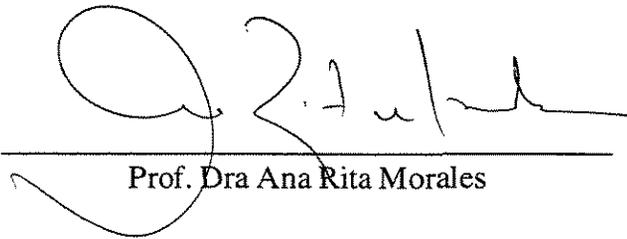
---

Prof. Dra Lúcia Helena Innocentini Mei



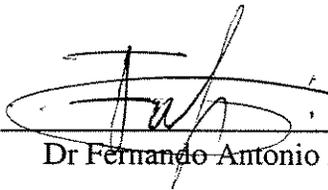
---

Prof. Dra Sandra Lúcia da Cruz



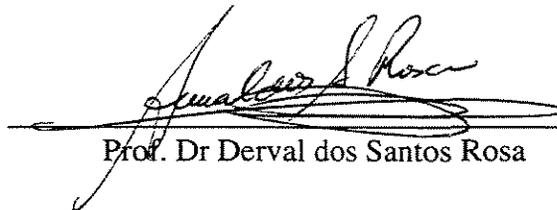
---

Prof. Dra Ana Rita Morales



---

Dr Fernando Antonio Pinto



---

Prof. Dr Derval dos Santos Rosa

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Joceli Maria Giacomini Angelini e aprovada pela Comissão Julgadora em 20 de dezembro de 1999.



---

Orientadora Profa. Dra Lúcia Helena Innocentini Mei

Agradecimentos

Aos orientadores, Profs. Lúcia Helena Innocentini Mei do DTP/UNICAMP e José Augusto Marcondes Agnelli do DEMA/UFSCAR, por todos estes anos de incentivo e amizade. Aos Professores do DTP/FEQ, pela boa convivência durante os cursos.

A TELEBRÁS, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, hoje Fundação CPqD, agradece também à UMIST, Materials Science Centre, em especial ao orientador Prof. Robert Young, por toda atenção; também a Dra. Yanling Huang, Prof. Yang, Dr Mike Andrews, Dr Ivan Gonzalves and Nicolas, Mr. Andrew; Mr Gerard; Mr Ian Brough; Mr Mac, e todo pessoal da oficina; Mr Robin e Miss Margaret; Francisco e Carlos; Rosa e Mr Rhaman, Ivan; Mr Anthony, Mary, Dr Park e Mrs Yan, e Mr. Kwent; ao Prof. R. N. Haward por toda atenção.

Meu particular agradecimento ao Prof. Young e a todas as pessoas da TELEBRÁS, hoje Fundação- CPqD: José Henrique de Oliveira, Heitor Pires Barbosa, Sebastião Sahão Jr, Tuca, Derval S. Rosa, José Eduardo Azarite, Fernando Miquelino, Marinho, Volponi, Abílio.

Um agradecimento especial ao Bernardo pelo apoio particular, como procurador durante o estágio em Manchester e também ao Mr Marshall, nosso landlord e amigo.

À Merli, Horicléa, Sônia, Angela, Fernando Pinto, João Guilherme, Bete, Hiran, Andrade, Gisolfi, Konishi, Fábio, Márcia, Simey, Manuel, Mário, Atílio, Sílvio, Nilo, Zezinho, Eliane, Edi, Bel, Márcia, Carmem, Chico, Fatinha, Júlio, Edgar, Ary, Petra, China, Nilo, Urso, Orion, Claudinho, Edgar, Max, Eliane e a todos os amigos e colegas do CPqD.

Ao Chico Papa e às meninas da biblioteca, Márcia, Raquel, Nelly, Mazé, Jane Raquel, Rô e estagiárias, pela simpatia e atenção. Ao Benetton, pela força para o retorno, e a todos outros amigos e colegas do CPqD, pelos 20 anos de agradável convivência. Ao Luis Neves, Fabiana, Andréa, estagiário Chico, Júlio, João, Ricardo, Lázaro, Mariangela, Márcia, Zé, Roberto, Wedson, Marcos, Rose, Vasco, Angélica, Celso, Alexandre, Richard, Cláudia, Zezinho, José Luis, Nilo, Rômulo, Eliane, Salla, Curado, Sonia, Zé Henrique, Maria Rosa e Emílio Abud.

Ao Fisher, da Telesp, hoje Celular, e ao Tornel, da Teletj, por terem-me introduzido neste maravilhoso desafio dentro da fascinante área de polímeros, já nos idos de 1982.

Ao amigo Fernando Pinto, pelas valiosas aulas, discussões e sugestões.

À Tia Lena, pela alegria e apoio antes dedicados e à Cecília.

*“Amanhã será, sem dívida, um belo dia mas, para trabalhar e servir, renovar e aprender,  
hoje é melhor.....”*

*Ao meu Pai Eterno, com toda a minha gratidão por tudo que sou, penso, aprendo e vivo...*

Aos meus pais queridos, José e Sônia, e “meus pseudo-pais, Vó Alice e Vô Angelini”; aos meus irmãos Célia, Eliana, Carmo e Zé Henrique, meus cunhados Maria Helena, Carlos, Paulo, Pedro, Zé Luis, Rosa Maria, e sobrinhos, Gisele, Denise, Juliano, Eduardo, Murilo, Laurinha, Estelinha, Pedrinho e Luan; também à Thaís e ao Renato.

Aos meus filhos Rodrigo, Camila e Rodolfo, objetos de minha alegria, dedicação, perseverança...

Ao Toninho, pelos 25 anos de feliz casamento...

*Minhas desculpas, novamente, pelas minhas ausências forçadas, Toninho, Rodrigo, Camila,  
Rodolfo. Eu amo vocês!!!!*

**SUMÁRIO**

GLOSSÁRIO.....	6
RESUMO .....	11
ABSTRACT .....	13
1. HISTÓRICO DA ORIGEM DOS TRABALHOS.....	15
2. OBJETIVO.....	18
3 INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 Processamento de Policarbonato (PC) e Tensões Residuais .....	20
3.1.1 Tensões Residuais em Artigos Moldados Por Injeção .....	21
3.1.2 Tipos de Fratura.....	22
3.2 Fissuras e Trincas em Polímeros Vítreos.....	23
3.2.1 Colapso ou Divisão de Fissuras e Iniciação das Trincas.....	24
3.2.2 Efeitos Ambientais.....	25
3.2.3 Solvente Revelador de Tensão através de Fissuras e Trincas (ESC) .....	26
3.2.4 Iniciação de Fissuras em Agentes Ambientais: em Ar e em Fluidos.....	26
3.2.5 Crescimento da Fissura.....	27
3.2.6 Ponto Máximo na Formação de Fissuras.....	27
3.2.7 Critério de Aparecimento de Fissuras.....	28
3.2.8 Cavidades “Diamante” e Propagação da Trinca.....	31
3.2.9 Abordagem Cinética à Fratura.....	31
3.3 O Mecanismo de Fratura e a Teoria do Mecanismo de Fratura Elástico-Linear (MFEL).....	33
3.3.1 Teoria da Fratura Frágil de Griffith.....	34
3.3.2 Fator de Intensidade de Tensão .....	35
3.3.3 Ensaio de Impacto Charpy.....	36
3.3.4 Aplicação da Teoria do MFEL ao Ensaio de Impacto.....	38
3.4 Técnicas Utilizáveis para Avaliação de Tensões Residuais.....	41
3.5 Aplicação de Espectroscopia Raman acoplada à Microscopia, para Avaliação de Tensões Residuais .....	42
3.5.1 Espectroscopia e Microscopia Raman aplicada ao Policarbonato .....	43
3.5.1.1 Tensão em Flexão.....	44
3.5.1.2 Tensão de Tração.....	47
3.5.1.3 Extensometria “Strain gage”.....	48
Adesivos para “Strain gages” e Métodos de Montagem.....	49
3.5.1.4 Carga .....	51
3.5.2 Espectroscopia Raman em Polímeros Tensionados e Copolímeros .....	51
4. PARTE EXPERIMENTAL- Materiais e Métodos .....	56
Etapas de Desenvolvimento do Trabalho .....	56
4.1 Material.....	58
4.2 Condições de Injeção do Material.....	58
4.3 Condições Experimentais.....	59
4.3.1 Ensaio de Impacto Charpy.....	59
4.3.2 Ensaio de Tração.....	60
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	61
4.3.4 Espectroscopia Raman e Microscopia Óptica Acoplada .....	61
5. RESULTADOS e DISCUSSÃO.....	68
5.1 Luz Polarizada .....	68
5.2 Ensaio de Impacto Charpy Instrumentado.....	73
5.3 Ensaio de Tração.....	77
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	79
5.5 Espectroscopia Raman e Microscopia Óptica Acoplada .....	87
6. CONCLUSÕES .....	96
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	98
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	103
APÊNDICE.....	108
ANEXOS.....	111

## GLOSSÁRIO

Annealing: alívio de tensões, através de tratamento térmico.

Bending: flexão ou curvatura.

Bending Stress: tensão em flexão.

Brittle fracture: fratura frágil ou quebradiça.

Cold-drawing: estiramento à frio.

Compliance: deformação dividido pela tensão; inverso do módulo de elasticidade.

Crazes: fissuras.

Crazing: formação de fissuras.

Cracks: fissuras.

DCG: discontinuous crack growth: fenômeno do crescimento descontínuo das fissuras.

Ductile fracture: fratura dúctil.

ESC: Environmental stress cracking: fragilização ambiental sob tensão; revelação de tensões através de trincas e fissuras.

Hang up: material pendurado na prensa

Hardening strain/stress: deformação/tensão, por endurecimento, com aumento no Módulo de Young.

Holle-drilling strain gage: medidor de deformação por perfuração de orifício (extensometria).

MFEL: mecanismo de fratura elástico – linear.

LEFM: mecanismo de fratura elástico – linear.

Micro-dumb-bell specimen: pequeno ou microcorpo-de-prova de tração.

Módulo de Young, módulo de Elasticidade, E: relação entre tensão e deformação,  $E = \sigma/\epsilon$  .

Módulo de Bulk (de Massa): módulo de compressividade:  $k = \sigma/ (\Delta V/ V_0)$  (variação em volume por volume inicial)<sup>[1]</sup>.

Módulo de Rigidez (shear):  $G = \sigma/ \gamma$  (tensão de cisalhamento)<sup>[1]</sup>.

Razão de Poisson,  $\nu$ : relação entre alongamento lateral e alongamento longitudinal<sup>[1]</sup>.

Shear Yielding: tensão de cisalhamento no escoamento.

Gc: Energia Crítica de Fratura; G<sub>Ic</sub>: Energia Crítica de Fratura no Modo I.

Shear Flow: fluxo ou escoamento por cisalhamento.

Shift: alteração ou deslocamento na posição do pico de absorção do espectro Raman.

Strain gage: medidor de deformação, extensometria.

Stress yielding: tensão de tração no escoamento.

Softening strain/stress: deformação/tensão, por amolecimento, com diminuição no Módulo de Young.

Simple Beam Theory: teoria da viga simples.

Tensile strength: resistência à tração:

Yielding: escoamento.

Yield force: força no escoamento.

## Lista de Figuras

Figura 1: Blocos de Telecomunicações de PC, sem e com pinos metálicos cravados

Figura 2: Trincas em blocos de PC, reveladas através de mistura de solventes (TnP 1:2), após 3 minutos de submersão

Figura 3: Estrutura do Policarbonato, PC<sup>[4]</sup>

Figura 4: Representação esquemática de crescimento de trincas através de uma simples

Figura 5: Representação esquemática de curva de tensão-deformação de polímero dúctil, com alteração nas dimensões do corpo-de-prova<sup>[9]</sup>

fissura para PMMA<sup>[9]</sup>

Figura 6: Representação esquemática da mudança de energia livre,  $\Delta G_f$ , para ruptura de ligação química

Figura 7: Ilustração dos três modos de deformação: I modo de tração; II, de cisalhamento planar e III, de cisalhamento anti-planar<sup>[9]</sup>

Figura 8: Seção de uma Viga<sup>[24]</sup>

Figura 9: Tensão numa viga<sup>[24]</sup>

Figura 10: Deformação em uma Viga<sup>[24]</sup>

Figura 11: Diferentes espécies de medidores de deformação “strain gages”<sup>[25]</sup>

Figura 12: Montagem de “strain gage”

Figura 13: Figura ilustrativa de Espectroscópio e Microscópio Raman Renishaw<sup>[21]</sup>

Figura 14: Corpos-de-prova com entalhe de 5,0 mm em V, sem “annealing”

Figura 15: Corpos-de-prova com entalhe de 5,0 mm em V, entalhados antes do

Figura 16: Corpos-de-prova com entalhe de 5,0 mm em V, entalhados depois do “annealing”

Figura 17: Corpos-de-prova sem entalhe e sem “annealing”

Figura 18: Corpos-de-prova com entalhe de 1,0 mm em V, sem “annealing”

Figura 19: Corpos-de-prova com entalhe de 1,0 mm em V, entalhados antes do “annealing”

Figura 20: Corpos-de-prova com entalhe de 1,0 mm em V, entalhados depois do “annealing”

Figura 21: Superfície de amostra de PC empescoçado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 20mm/min, mostrando uma cavidade “diamante”

Figura 22: Corpo-de-prova de amostra de PC empescoçado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 20 mm/min , mostrando o lado da superfície de fratura

Figura 23: Superfície de corpo-de-prova de PC empescoçado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 50 mm/min, mostrando uma cavidade “diamante”

Figura 24: Outro corpo-de-prova de PC empescoçado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 50 mm/min, mostrando outra extremidade da superfície de fratura

Figura 25: Superfície de amostra com “annealing”, de PC empescoçado, depois de ensaio de tração à 20 mm/min, mostrando a cavidade “diamante” iniciando na extremidade

Figura 26: Corpo-de-prova de PC da Figura anterior mostrando uma lateral da superfície de fratura

Figura 27: Superfície da amostra de PC empescoçado, com “annealing”, após ensaio de tração à 50 mm/min, mostrando uma cavidade “diamante” iniciando na extremidade

Figura 28: Corpo-de-prova da Figura 27, mostrando o outro lado da superfície de fratura

Figura 29: Corpo-de-prova de PC empescoçado sem “annealing”, após ensaio de tração à 100 mm/min; observação da extremidade da superfície de fratura

Figura 30: Corpo-de-prova de PC empescoçado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 100 mm/min; observação da superfície e outra extremidade da superfície de fratura

Figura 31: Corpo-de-prova de PC, com 2,5 mm de entalhe em V, sem “annealing”; superfície de fratura após ensaio de impacto, na região do entalhe

Figura 32: Corpo-de-prova de PC, da Figura 31; observação de outra extremidade da superfície de fratura

Figura 33: Corpo-de-prova de PC, com 2,5 mm de entalhe em V, entalhado antes do “annealing”, mostrando superfície de fratura após o ensaio de impacto, na região do entalhe

Figura 34: Corpo-de-prova de PC, com 2,5 mm de entalhe em V, entalhado antes do “annealing”; vista das linhas do entalhe na fratura após ensaio de impacto

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores típicos dos diferentes parâmetros para alguns plásticos

Tabela 2: Parâmetros obtidos através da aplicação da Teoria do MFEL aos resultados\*\* dos Ensaio de Impacto Charpy Instrumentado, para corpos-de-prova de PC, à temperatura ambiente

Tabela 3: Resultados obtidos diretamente no Ensaio de Impacto Charpy

Tabela 4: Resultados obtidos, por Ensaio de Tração, em corpos-de-prova de PC, a  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$

Tabela 5: Resultados ilustrativos obtidos por aplicação de carga, em Espectroscopia e Microscopia Raman, longe do orifício

Tabela 6: Resultados ilustrativos obtidos por aplicação de carga, em Espectroscopia e Microscopia Raman, perto do orifício

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é mostrar os resultados encontrados nos estudos de tensão e deformação de amostras de policarbonato (PC) moldadas por injeção. A determinação quantitativa da tensão residual, neste polímero amorfo, era um desafio. Para isto, vários estudos foram conduzidos e algumas técnicas foram utilizadas.

Corpos de prova de tração e impacto, com e sem tratamento térmico de alívio de tensões (“annealing”) foram acompanhados por luz polarizada para comparação das linhas de tensão antes e após relaxação de tensões. O ensaio de impacto foi realizado com posterior análise do mecanismo de fratura. A aplicação da teoria do mecanismo de fratura elástico linear (MFEL) foi realizada e a tensão crítica,  $\sigma_c$ , determinada. Foram realizados os ensaios de tração com os corpos de prova apropriados, em três diferentes velocidades, na temperatura ambiente; o módulo de Young, assim obtido, foi utilizado para cálculos posteriores de tensão e deformação.

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a superfície de fratura dos corpos-de-prova. Após os ensaios de tração, a estrutura diamante foi encontrada, inédita para policarbonato, mesmo à temperatura ambiente. Em pesquisa bibliográfica, até então, isto somente tinha sido encontrado para altas temperaturas.

Espectroscopia Raman e Microscopia Óptica acoplada foram utilizadas, para microcorpos-de-prova de tração, sendo esta a aplicação pioneira a polímeros sem carga, para medidas de tensão e deformação. Corpos-de-prova em curvatura ou flexão também foram estudados. Foi tentada a construção de uma curva de calibração de tensão medida com “micro strain gage” ou micro-extensômetro, para baixa deformação, versus “shift” ou a alteração no espectro Raman. Medidas de deformação, por deslocamento na microscopia óptica, também foram tentadas, mas não houve significativas alterações nos comprimentos de onda das absorções Raman, nos

espectros obtidos. Os melhores resultados na Espectroscopia Raman foram obtidos com aplicação de carga; por este meio, a posição do pico no espectro foi medida em função da força aplicada em uma determinada área, ou tensão. A faixa de carga aplicada foi no mesmo nível da tensão residual medida anteriormente pelo método do “hole drilling strain gage” para produtos de policarbonato <sup>[2]</sup>.

As tensões residuais, tensões internas, tensões de moldagem, diferentes formas de tensões congeladas, tensões de tração, tensões de compressão, enfim, todas fazem parte do contexto total de tensão-deformação. Estes conceitos, bem como o acompanhamento de fissuras e trincas, devem também ser utilizados em estudos de termo e fotodegradações.

Palavras-chave: Policarbonato (PC), Tensões Residuais, Tensão/Deformação, Mecanismo de Fratura, Ensaio de Impacto Instrumentado, Teoria do Mecanismo de Fratura Elástico-Linear, Tensão Crítica, Espectroscopia e Microscopia Raman Acoplada a Acessórios para Medições de Tensão/Deformação, “Strain gage”, Termoplásticos de Engenharia, Degradação de Polímero.

## ABSTRACT

The aim of this work is to show the studies that have been made and the results found in stress and deformation of polycarbonate injection moulded sample. The quantitative evaluation of the residual stress in this amorphous polymer, was an challenge. For this, a lot of studies have been made and some techniques have been employed.

The dumb-bell and impact test specimens, with and without “annealing”, were followed by polarized light to compare the stress lines, before and after stress relaxation. The impact test has been made with later fracture mechanism analyses. The application of the linear elastic fracture mechanics (LEFM) theories have been made and the critical stress,  $\sigma_c$ , have been calculated. With the dumb-bell specimens, had been made in the tensile test at three different rates, at room temperature; the Young's Modulus here obtained was used for later calculations of stress and strain.

Scanning electron microscopy (SEM) has been used for to see the fracture surface of the samples. After the tensile tests, the diamond structure had been found even at room temperature; in literature survey, until now, this only was found at high temperature.

Raman spectroscopy and optical microscopy technique has been useful in micro dumb-bell specimens, to evaluation of stress, in one first application to polymers without fillers. Samples in bending state have been also studied. It was try to make the calibration curve of strain measured with strain-gauge, for low strain, versus the shift in Raman spectra. The measurement of strain, by displacement in optical microscope, also was tried, but no significantly shift in Raman wavenumber was obtained. The best results have been got with application of load; in this way, the Raman spectral peak position have been measured in function of applied load in one determined area, or stress. The applied load range was in the same level of the residual stress measured earlier by the hole drilling strain gage method, for polycarbonate products.

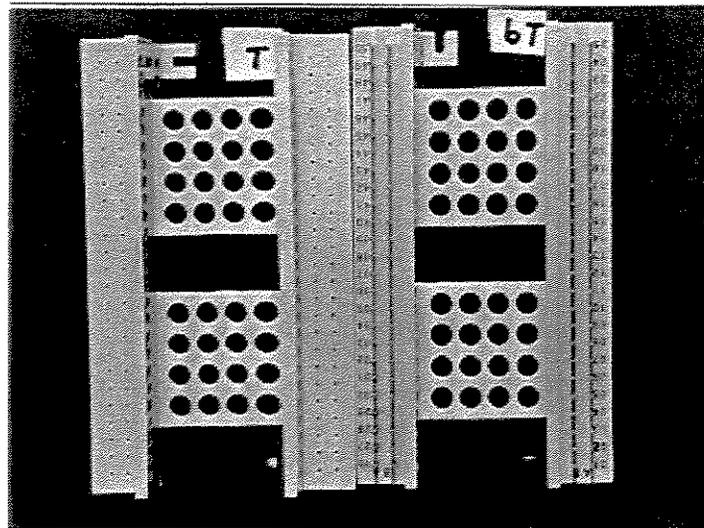
The residual stress, and all kinds of stress citation, were understood in the whole of stress-strain approach and this concept and evaluation of crazes and cracks should to be also used in thermal and photodegradation studies.

## 1. HISTÓRICO DA ORIGEM DOS TRABALHOS

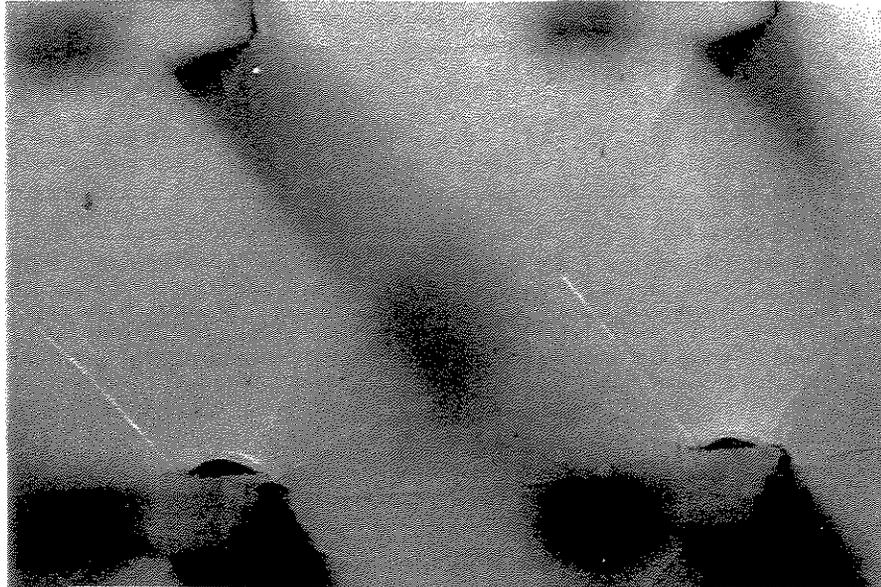
A ocorrência de fissuras em diferentes produtos de telecomunicações, como blocos e conectores, era noticiada e reclamada por uma série de empresas operadoras do sistema de telecomunicações, desde meados da década passada. Estas fissuras propagavam transformando-se em trincas, levando à ruptura total ou catastrófica do produto, interrompendo, deste modo, a comunicação. Isto foi atribuído às tensões internas ou tensões residuais de moldagem ou ainda tensões congeladas existentes no polímero. Houve então, no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) em Telecomunicações, TELEBRÁS, o desenvolvimento de metodologias qualitativas para a revelação da presença destas tensões nos produtos, através de solventes, que antecipavam o aparecimento de fissuras. Sugestões foram feitas, aos fabricantes dos produtos, para alteração das condições de processamento, como pressão e temperaturas. A aplicação do “annealing”, ou seja, o alívio de tensões através do tratamento térmico de recozimento das peças moldadas, também foi sugerido. Paralelamente, no caso de aceitação de produtos, na mesma época, foram colocados, em práticas internas e normas nacionais, requisitos de não existência de tensões internas nos produtos, que afetassem o desempenho destes; a presença destas tensões era evidenciada através da revelação qualitativa por solventes específicos, como por exemplo, para policarbonato, tetracloreto de carbono ou solução de diferentes proporções de tolueno, n-propanol (TnP) (1:2, 1:3 ou 1:10). Assim, diferenciavam-se os produtos com e sem tensões internas, ou mesmo tensões não detectáveis. O anseio continuava, no entanto, no sentido de se saber estimar que níveis de tensões estavam sendo revelados e até que nível, mínimo ou máximo, isto levaria um produto polimérico à falha catastrófica, com diminuição de seu desempenho ou até perda total de funcionalidade. Tais contratempos acarretam interferências negativas ou paradas de telecomunicações, com gastos exorbitantes nas manutenções necessárias à rede. Assim, técnicas quantitativas de medidas foram iniciadas, como a do “holle-drilling strain gage”, medidor de deformação durante a perfuração, desenvolvida com o Centro de Tecnologia (CT) da UNICAMP, com resultados positivos na tentativa da aplicação desta técnica para um

material polimérico, desde que ela só era utilizada para metais <sup>[2]</sup>. As demais técnicas foram desenvolvidas na UMIST; todas fazem parte então do conteúdo deste trabalho. Destaca-se como inovação a Espectroscopia Raman acoplada ao Microscópio Óptico, para medidas de tensões e deformações. Esta técnica, até então, tinha sido aplicada com sucesso somente para compósitos com altos módulos. Também a aplicação da teoria do MFEL a polímeros amorfos, para a determinação de tensão crítica, por ensaio de impacto instrumentado, foi outra importante inovação deste trabalho.

As seguintes Figuras ilustram um bloco de telecomunicações (Figura 1) e a revelação de trincas, qualitativamente, por solventes, nestes Blocos de Policarbonato (PC) (Figura 2).



**Figura 1: Blocos de Telecomunicações de PC, sem e com pinos metálicos cravados  
(após autorização de Fábio Noronha)**



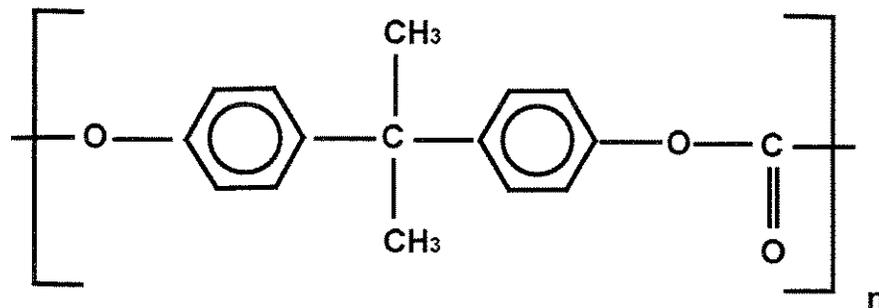
**Figura 2: Trincas em blocos de PC, reveladas através de mistura de solventes (TnP 1:2), após 3 minutos de submersão**

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é mostrar os estudos realizados em tensões, deformações, fissuras e fraturas, em policarbonato moldado por injeção, com o desafio de se avaliar quantitativamente as tensões residuais de moldagem, cuja aplicação na área de Engenharia e, em particular, na de Telecomunicações, é bastante expressiva.

### 3. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Policarbonato (PC) é um polímero amorfo transparente, tenaz, rígido e com alta temperatura de transição vítrea (Tg), 150°C. Em condições especiais, o policarbonato pode cristalizar, apresentando, neste caso, uma temperatura de fusão (Tf), (“melting temperature”) (Tm), em torno de 270°C<sup>[3]</sup>. Os policarbonatos são obtidos por polimerização interfacial<sup>[4]</sup>, por policondensação<sup>[3]</sup>, a partir de bisfenóis e fosgênio; podem cristalizar em certo grau, por aquecimento prolongado, a temperaturas elevadas (180°C, por 8 dias), ou mais rapidamente, por tratamento com sistemas de solventes. Possuem características inerentes de resistência à ignição. A estrutura do PC de Bisfenol-A é representada a seguir:



**Figura 3: Estrutura do Policarbonato de Bisfenol-A, PC<sup>[4]</sup>**

A importância comercial do PC vem junto com a dos plásticos de engenharia, que são conhecidos há mais de vinte anos<sup>[3]</sup>; o PC é um dos três mais importantes, juntamente com o polioximetileno ou poliacetal (POM) e as poliamidas (PA); no Brasil, o PBT é bem utilizado<sup>[5]</sup>. Os plásticos de engenharia apresentam módulo de elasticidade elevado a temperaturas relativamente altas, com ampla oportunidade de substituição dos materiais tradicionais por terem peso reduzido, facilidade de fabricação e processamento, eliminação

de tratamento anti-corrosivo, alta resistência ao impacto, bom isolamento elétrico, menor custo de fabricação e transformação e custo de acabamento reduzido. Os principais plásticos de engenharia são termoplásticos, isto é, são polímeros não-reticulados cuja fusibilidade permite um fácil processamento. Todos apresentam uma boa resistência mecânica, com alto módulo de elasticidade ou de Young, ou seja, são rígidos à temperatura ambiente e sua estrutura pode permitir ordenação interna, que se reflete na cristalinidade e conseqüentemente no reforço das propriedades mecânicas e resistência a reagentes químicos e solventes. Outro fator importante em aplicações de engenharia é a resistência à oxidação e intempéries, o que é conseguido pela ausência de insaturações olefínicas nesses polímeros<sup>[3]</sup>.

### *3.1 Processamento de Policarbonato (PC) e Tensões Residuais*

O processamento de PC requer muitos cuidados, devido a alta temperatura de processo e à viscosidade deste polímero. Assim, os seguintes pontos são importantes<sup>[6]</sup>:

- a) Todo resíduo de outros termoplásticos precisa ser purgado fora da máquina de moldagem por injeção, antes do uso.
- b) A temperatura necessária do processo precisa ser acertada antes das operações serem iniciadas.
- c) Se interrupções pequenas forem necessárias, a máquina precisará ser resfriada até 160°C, acima da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), enquanto a massa polimérica ainda tem propriedades plásticas.
- d) PC com massa molar na faixa de 15000 e 50000 pode ser processado entre 220°C e 350°C para moldagem por injeção ou extrusão.
- e) Os “pellets” ou grânulos precisam ser secos porque a água diminui a massa molar alterando as propriedades e também para evitar microfissuramento sob tensão.
- f) Os desenhos dos moldes são importantes para minimizar as tensões internas e a viscosidade do fundido é alta;

g) Devido ao alto valor da Tg (145-150°C), é necessária elevada temperatura do molde, 85°C no mínimo, e preferivelmente, 120°C. Conseguem-se maiores velocidades de produção com temperaturas de molde maiores e assim diminuem-se problemas na desmoldagem, que resultam em tensões congeladas; os agentes desmoldantes não são necessários e devem ser evitados. A contração no molde do PC é de 0,7 a 0,8%. A temperatura do polímero é de 270°C a 320°C; o tempo de residência deve ser o mínimo possível e relativamente uniforme, devendo-se evitar que o material fique pendurado na prensa (“hang up”).

h) A temperatura do tratamento térmico de “annealing” deve ser abaixo da Tg, por tempos pequenos, em ar ou banho líquido. O tempo deste “annealing” varia com a espessura e geometria da peça e com o nível requerido de alívio de tensão; temperaturas uniformes são necessárias na superfície e no interior da peça. Experiências indicam que são obtidos melhores resultados quando são utilizadas temperaturas menores e tempos maiores de “annealing”. Com respeito às taxas de resfriamento serem altas, da ordem de 60° C/h, ou baixas, 2-5°C/h, pode-se dizer que precisam ser muito baixas na vizinhança da Tg mas, abaixo da Tg, estas taxas de resfriamento podem ser mais altas. Quanto ao meio para o “annealing”, sabe-se que quando um líquido é usado, pequenos tempos de “annealing” são requeridos, desde que a taxa de transferência de calor num banho líquido é muito maior que no ar; no líquido, consegue-se temperaturas mais uniformes, mas há a desvantagem de ocorrerem manchas na peça. Para o PC, pode ser ar ou Gulf Oil 205, ou similar, à 125°C-130° C, por 1 hora, para espessuras de 0,1 polegadas<sup>[6]</sup>.

### *3.1.1 Tensões Residuais em Artigos Moldados por Injeção*<sup>[7-8]</sup>

As operações de processamento em polímeros ocorrem em condições não-isotérmicas, nas quais o material fundido passa por uma complicada história térmica até a solidificação. Materiais poliméricos são usualmente moldados no estado fundido, seguido por taxa rápida de resfriamento abaixo da temperatura de transição vítrea, ou de fusão. Em operações de moldagem seguidas por resfriamento, os materiais são sujeitos, simultaneamente, às ações, mecânicas e térmicas desde quando fluido, até o estado sólido ou elastomérico. As ações

mecânicas causam tensões no fluido, as quais são congeladas durante seu resfriamento; por outro lado, o resfriamento rápido induz as tensões térmicas. Devido às diferenças entre taxas de resfriamento após fusão, na superfície e no interior, podem ocorrer tensões de tração na superfície e tensões internas de compressão, por exemplo, na fase inicial de resfriamento. No estágio final de resfriamento, a compressão no interior é maior que na superfície, o que resulta em tensões internas de tração e tensões superficiais de compressão. Estas tensões, decorrentes da taxa de resfriamento rápida e não homogênea, são chamadas de tensões térmicas. Durante a solidificação, o produto pode conter estas tensões não aliviadas; em virtude da natureza viscoelástica do polímero fundido, estas tensões são chamadas de tensões congeladas ou tensões residuais e são responsáveis por permanente orientação molecular. O desenvolvimento de tensões residuais em produtos poliméricos durante o processamento é decorrente então dos dois efeitos: das tensões térmicas, por gradiente de temperatura e das forças externas. Estas tensões residuais podem comprometer o desempenho de produtos poliméricos<sup>[7-8]</sup>, causando consequências indesejáveis. O tratamento térmico de “annealing”, na temperatura próxima à da T<sub>g</sub>, alivia ou relaxa as tensões congeladas, alterando o estado de equilíbrio molecular.

### *3.1.2. Tipos de Fratura*

A Fratura pode ser definida como a criação de novas superfícies dentro de um corpo através da aplicação de forças externas. A falha através da fratura pode ser catastrófica. É possível classificar os materiais que sofrem fratura frágil (“brittle”), como os vidros que estilhaçam ou dúcteis (“ductile”), extensíveis, como os metais puros tais como cobre ou alumínio, que apresentam elevada deformação antes da falha. Os polímeros têm ambos os tipos de comportamento, dependendo de suas estruturas e condições de ensaio como temperatura ou velocidade. Eles passam por fratura apresentando várias formas de curvas tensão-deformação. Os polímeros vítreos tendem a ser quebradiços, falhando sob baixas deformações e com muito pouca deformação plástica. Por outro lado, polímeros semicristalinos são mais dúcteis, especialmente entre T<sub>g</sub> e T<sub>m</sub>, e passam por estiramento antes da falha final. Borrachas vulcanizadas, são capazes de ser estiradas elasticamente até altas extensões, mas irão rasgar, a

menores deformações, se pré-existir um corte na amostra. A transição dúctil-frágil, por exemplo por redução da temperatura do ensaio, comportamento típico de aço, é muito comum em polímeros; PMMA, com Tg em torno de 105°C, a baixa temperatura, tem fratura frágil, mas quando a temperatura de ensaio é aumentada acima da ambiente, o polímero passa por escoamento e a fratura passa a dúctil. Este tipo de transição frágil-dúctil é explicada porque a fratura frágil e a deformação plástica são processos que têm diferentes dependências da temperatura. Como a tensão de escoamento aumenta mais rapidamente enquanto a temperatura é reduzida, a um valor crítico, ela torna-se maior que a tensão para causar fratura frágil. A temperatura, na qual isto ocorre, é chamada de temperatura de transição dúctil- frágil. Também, a velocidade de ensaio afeta as propriedades mecânicas tanto quanto a temperatura: nylon, com Tg em torno de 40-50°C, pode ser estirado à temperatura ambiente com relativamente baixa velocidade, mas torna-se quebradiço quando esta é aumentada. A temperatura, na qual ocorre a transição dúctil- frágil para um polímero particular, é sensível à estrutura do polímero bem como à presença de defeitos e entalhes sendo aumentada por reticulação e por cristalinidade. Ambos os fatores tendem a aumentar a tensão no escoamento sem afetar a tensão de ruptura significativamente. Os plastificantes reduzem a tensão no escoamento; fissuras ou entalhes produzem o efeito de reduzir a resistência à tração (“tensile strength”) do material e também de aumentar a temperatura da transição dúctil- frágil. Assim, a presença de um entalhe pode causar uma falha de maneira frágil, à temperatura na qual seria dúctil<sup>[9]</sup>.

### *3.2 Fissuras e Trincas em Polímeros Vítreos<sup>[9]</sup>*

A diferença básica entre fissuras e trincas é que as fissuras contêm polímeros, na faixa de 50%, dentro de sua massa, enquanto que as trincas não. A presença do polímero dentro das fissuras foi originalmente deduzida através de medidas de índice de refração do material fissurado, mas pode ser demonstrado mais diretamente por uso de microscopia eletrônica de transmissão. A distinção entre trincas e rachaduras, que são trincas maiores, é feita pelas dimensões dos defeitos.

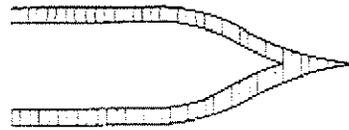
Em sólidos cristalinos, há um número de defeitos facilmente identificados que atuam como pontos de concentração de tensões e pontos para iniciação de deslocamentos e eventualmente, de trincas. Em polímeros vítreos de pureza razoável, é difícil identificar fissuras iniciadoras de defeitos fora da superfície rugosa, ou seja, internas ao material. Então, a pureza do polímero é fundamental mas, as resinas comerciais não são livres de partículas estranhas, de 50 nm ou maiores; estas partículas podem ter módulo de elasticidade diferente do da resina e podem atuar como agente nucleante heterogêneo.

A iniciação da fissura pode envolver três estágios. Inicialmente há o desenvolvimento de uma região de microporosidade; se o conteúdo vazio é suficiente, uma reorganização espontânea ocorre; os vazios aglomeram-se em um vazio estável maior, seguindo um carregamento não elástico da redondeza, ou seja, o material é tensionado. Após isto, um processo de extensão ocorre e a fissura toma uma forma planar. Um bom exemplo disso vem da tensão de tração crítica em poliestireno (PS) que é 10 MPa (1450 psi), enquanto que a tensão de tração para o cisalhamento máximo é de cerca de oito vezes maior. Mas se há partículas estranhas nos sítios de iniciação, as falhas na adesão da interface resina/partícula devem ser consideradas como iniciadoras da formação de vazios ou fissuras. Para as partículas serem efetivas na nucleação de fissuras, seus tamanhos devem ser maiores que o núcleo crítico, que é 75 nm. Um outro modelo de iniciação de fissura envolve um aumento no volume livre do material, de forma que a  $T_g$  é diminuída até a temperatura ambiente.

### **3.2.1 Colapso ou Divisão de Fissuras e Iniciação das Trincas<sup>[9-10]</sup>**

Em polímeros vítreos, as fissuras constituem os defeitos nos quais as trincas iniciam. Além disto, como há propagação das trincas, mais fissuras são produzidas nas suas extremidades, o que faz com que haja uma resistência no avanço da trinca. A resistência à quebra de um material varia com o tempo, tensão, história da tensão, temperatura, massa molecular, estrutura da cadeia e fatores ambientais.

As fissuras ou trincas chegam à quebra por, no mínimo, dois meios. Às vezes, as trincas iniciam-se no ponto fraco de uma fissura sem o qual a trinca não teria continuidade. Estas trincas internas crescem lentamente e, eventualmente, ligam-se. Este mecanismo é encontrado em resina de alto peso molecular, massa molar, em temperaturas bem abaixo da Tg. Em resinas de pesos moleculares menores e em temperaturas mais próximas à Tg, a fissura pode deteriorar-se por processo de crescimento de fibrilas, resultando em afinamento e em redução da força na fissura. Tensões cíclicas, em alguns casos, produzem um enfraquecimento generalizado; isto resulta num fenômeno chamado de crescimento descontínuo da trinca, “discontinuous crack growth” (DCG). A Figura 4 ilustra a formação de trincas através de fissuras<sup>[9]</sup>.



**Figura 4: Representação esquemática de crescimento de trincas através de uma simples fissura para PMMA<sup>[9]</sup>**

### 3.2.2 Efeitos ambientais

Há vários agentes ambientais que atuam sobre os polímeros; são os chamados agentes reveladores de tensão, os produtores de fissuras e trincas em plásticos. Eles se dividem em duas classes: agentes de corrosão química, os quais produzem cisão de cadeias, quebrando as ligações primárias (por exemplo, ácido nítrico em Polipropileno (PP)); a segunda classe constitui-se dos solventes de moléculas pequenas e agentes de inchamento, isto é, agentes que interferem com forças coesivas entre cadeias. A porosidade da fissura e o tamanho pequeno de suas fibrilas fazem com que ela seja vulnerável a ambas as classes de agentes; no entanto, a segunda classe é mais agressiva à fissura. Esta segunda classe é chamada de solvente revelador de tensão, com conseqüente aparecimento de fissuras e trincas.

### **3.2.3 Solvente revelador de tensão através de aparecimento de fissuras e trincas (“environmental stress cracking”, ESC)**

Embora a revelação de tensões por agentes ambientais, ou a fragilização sob tensão ambiental, seja mais associada aos plásticos semicristalinos, especialmente às poliolefinas tensionadas em detergentes, em geral, os polímeros vítreos são os mais susceptíveis a este efeito; os agentes reveladores de tensão interagem com o polímero num grau suficiente para alterar a mobilidade molecular. Estes agentes são líquidos e vapores orgânicos, de moléculas relativamente pequenas e que podem dissolver o polímero o suficiente, de forma a induzir o aparecimento de fissuras sob tensão.

### **3.2.4 Iniciação de Fissuras em Agentes Ambientais: em Ar e em Fluidos**

O tempo de iniciação de fissuras no polímero, em ar, é inversamente proporcional à tensão aplicada: quanto menor a tensão ou deformação aplicada, maior o tempo de iniciação destas; no entanto, uma mudança brusca neste comportamento ocorre de forma que, abaixo de certa tensão ou deformação aplicada, chamada tensão crítica,  $\sigma_c$  ou deformação crítica,  $\epsilon_c$ , não ocorrem fissuras ou trincas. Na presença de agentes ambientais, o tempo crítico,  $t_c$ , no qual a mudança ocorre, varia muito de um para outro agente sendo este tempo crítico fortemente dependente da taxa de absorção. Como regra, quanto maior a viscosidade do fluido, maior o tempo para que a tensão crítica ou a deformação crítica sejam atingidas. Foi determinada a deformação crítica para iniciação de fissura por solvente para poli (2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) em função do parâmetro de solubilidade<sup>[10]</sup>. As taxas de absorção dos agentes de moléculas pequenas dependem de algumas variáveis incluindo tamanho molecular e tensão. A sensibilidade da taxa com relação à tensão aumenta com o aumento do tamanho molecular do difusor. O efeito, provavelmente, é maior para agentes com baixa solubilidade de equilíbrio (1-3%). O resultado prático disto é que partes do plástico, aparentemente livres de tensão, que

não são inchadas por um certo líquido orgânico, rapidamente apresentam fissuras e trincas quando tensionadas em contato com o agente.

### *3.2.5 Crescimento da Fissura*

As fissuras induzidas pelo ambiente crescem muito mais rapidamente e atingem tamanhos maiores que aquelas originadas em meio inerte. Isto ocorre em virtude do efeito localizado do diluente nas propriedades mecânicas das fibrilas, ao redor da massa da resina. Primeiramente, as fibrilas são amolecidas e enfraquecidas, havendo então uma concentração maior de tensão no topo da fissura. Posteriormente, a fase imediatamente vizinha da massa do polímero é plastificada e menor tensão é requerida para completar a fluidização necessária para a formação da fibrila.

Foi determinada a dependência do comprimento da fissura em função do tempo elevado a meio ( $t^{1/2}$ ) para poli (metacrilato de metila) (PMMA), em metanol. Também, a resistência à trinca,  $R$ , versus a velocidade,  $c$ , para o terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), sob o agente revelador de fissuras, oleato de butila<sup>[10]</sup>.

### *3.2.6 Ponto Máximo na Formação de Fissuras*

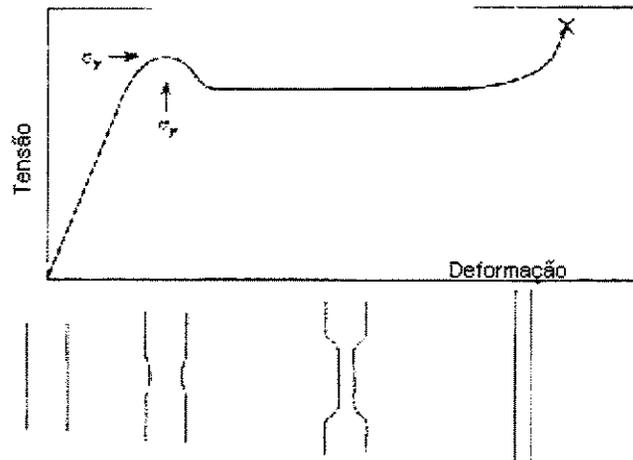
A deformação plástica de polímeros tem sido relacionada somente com o cisalhamento no escoamento. Isto ocorre a volume constante e se estende uniformemente através da amostra. Certos polímeros, particularmente termoplásticos no estado vítreo, são capazes de sofrer uma forma localizada de deformação plástica conhecida como formação de fissuras, "crazing". Isto ocorre somente quando há uma tensão de tração hidrostática total ( $p > 0$ ) e a formação de fissuras faz com que o material passe por um aumento de volume significativo.

As fissuras em polímeros aparecem como pequenas trincas as quais são usualmente iniciadas na superfície do corpo-de-prova e são orientadas perpendicularmente ao eixo de tensão. Exames mais detalhados mostram que elas são regiões e cavidades contendo polímero e não

são trincas verdadeiras. As trincas podem levar a eventuais falhas na amostra, usualmente nucleadas pelas fissuras pré-existentes. As fissuras pré-existentes são muito pequenas, aproximadamente 1000Å de espessura e muitos micras nas dimensões laterais; mesmo assim, elas podem ser vistas à olho nú porque são menos densas que a matriz não deformada e portanto refletem e espalham luz. As fissuras podem ocorrer facilmente pela presença de certos líquidos, agentes reveladores de fissuras, “crazing agents”, ou até por causa do óleo contido nos dedos. Na prática, o uso de polímeros vítreos é limitado pela suas tendências a passar por formação de fissuras, a relativamente baixas tensões, na presença destes agentes reveladores de tensões. As fissuras podem alterar o aspecto das espécies e levar a eventuais falhas catastróficas. A formação das fissuras em polímeros e as suas propriedades mecânicas dependem da temperatura do ensaio e da taxa ou período de tempo de carregamento. A tensão de iniciação das fissuras cai com o aumento da temperatura de ensaio e com a diminuição da taxa de alongamento. A presença de agentes reveladores de tensão (por exemplo, metanol para poliestireno) faz com que a tensão de iniciação da fissura diminua.

### *3.2.7 Critério de Aparecimento de Fissuras*

As fissuras ocorrem na metade do valor da tensão no escoamento do polímero, ou seja, na região elástica, visualizado pela Figura 5, na metade de  $\sigma_y$ ; mas, a ocorrência destas fissuras não causa usualmente nenhuma mudança detectável na inclinação da curva tensão-deformação, porque a fração de volume do material fissurado, inicialmente, é muito baixa.



**Figura 5: Representação esquemática de curva de tensão-deformação de polímero dúctil, com alteração nas dimensões do corpo-de-prova<sup>[9]</sup>**

Embora o “annealing” afete a tensão no escoamento,  $\sigma_y$ , Young<sup>[9]</sup> diz também que o ponto de tensão no escoamento para o polímero é muito difícil de ser definido. O ponto de tensão no escoamento corresponde ao ponto no qual ocorre a deformação plástica permanente; para o polímero, uma indicação deste ponto pode ser encontrada, para espécies sob cargas, a uma tensão abaixo da máxima, onde a curva torna-se não-linear. Observa-se que, mesmo para espécies sob cargas muito superiores as da tensão no escoamento, a deformação plástica pode algumas vezes ser completamente recuperada, por “annealing” da espécie à elevada temperatura. Na prática, a posição exata do ponto de tensão no escoamento não é de grande importância e o ponto máximo da curva basta como definição desta. O valor da deformação no escoamento para polímeros ocorre tipicamente para alongamentos de 5 a 10%, muito maior que para o dos metais e cerâmicos. A tensão no escoamento em metais, normalmente, ocorre abaixo de 0,1%. Como o “pescoço” ou região de estricção começa a se formar, a área da seção transversal diminui mais rapidamente. Em geral, o efeito do aumento da velocidade de ensaio sobre as propriedades como módulo de Young ou tensão no escoamento é o mesmo que a

redução da temperatura <sup>[9]</sup>. Recentemente, Yamini & Young mostraram que a deformação plástica de uma série de polímeros termoplásticos vítreos pode também ser explicada pelas teorias do ponto de tensão no escoamento.

A existência de bandas de cisalhamento em iniciação de fissuras foram confirmadas nos trabalhos de Camwell e Hull<sup>[11]</sup>, que examinaram PS submetido à compressão; Mills<sup>[11]</sup> estudou a tensão de impacto de corpos-de-prova de PC entalhados e Narisawa et al <sup>[11]</sup> examinaram barras de PMMA, PVC e PC entalhadas, submetidas à curvatura ou flexão (“bending”) de três pontos, numa faixa de baixa taxa de deformação, de  $10^{-1}$  a  $10^{-4}$  cm s<sup>-1</sup>; todos os ensaios foram conduzidos sob condições de deformações planas. Todos eles encontraram que as fissuras internas iniciam-se na interseção de bandas de cisalhamento.

Segundo Young<sup>[11]</sup>, os passos para a ocorrência de fratura são:

- 1) deformação por amolecimento na extensão planar causando heterogeneidades (bandas de cisalhamento);
- 2) interseção das bandas de cisalhamento causando concentração de tensão;
- 3) iniciação de fissuras internas na concentração de tensão no escoamento, que poderá ser a interseção da banda de cisalhamento no topo da zona plástica, e
- 4) colapso ou divisão da fissura com início e crescimento da trinca.

Estas etapas do mecanismo de fratura frágil por fissuramento são favorecidas por condições de deformações planas, isto é, trincas finas em espécies espessas, causadas por baixas temperaturas, altas taxas de deformação e tratamento térmico do material. Estas condições resultam em tensão, relativamente alta, para o cisalhamento no escoamento da massa; mas, a interseção das bandas intensas de cisalhamento formadas é uma região de alta concentração de tensões; assim, ocorre a iniciação e colapso ou divisão das fissuras.

Finalmente, Narisawa et al<sup>[11]</sup> e Mills<sup>[11]</sup> usaram a análise de campo de linha deslizante, para estimar a tensão na zona plástica de cisalhamento em PC. Eles reportaram que a maior tensão de tração hidrostática, a qual estava no topo da zona plástica onde a fissura iniciou, foi em torno de 70-100 MPa, enquanto que Mills calculou um valor maior, de 150 MPa, através de fratura por impacto<sup>[11]</sup>.

O papel do cisalhamento total localizado na nucleação de microdefeitos, que podem levar à iniciação de trincas, é muito pobremente entendido; “é uma área difícil a ser explorada mas, sem dúvida, uma área onde mais trabalhos são necessários”, conclui Young<sup>[11]</sup>.

### *3.2.8 Cavidades “Diamante” resultantes do Escoamento por Cisalhamento (“Shear Yielding”) e Propagação da Trinca.*

Foram observadas, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)<sup>[11-12]</sup>, cavidades que foram denominadas “diamante”, sob condições de tensões planas em PVC, UHMWPE, PET, acetato de celulose, à temperatura ambiente e, para elevada temperatura, 70°C, em PC, PMMA, PES e PS. Num ensaio de tração típico destes polímeros, sob estas condições, um pescoço ou região de estricção surge nos corpos-de-prova sob tensão constante em tração. Como o pescoço propaga-se, as cavidades diamante iniciam-se no material estirado, a partir dos defeitos superficiais ou fissuras múltiplas. Com baixas taxas de deformação, o diamante cresce lentamente, de maneira estável, até alcançar um tamanho crítico e iniciar uma falha rapidamente. Isto pode ocorrer antes ou após a propagação do pescoço, ao longo do comprimento total do corpo-de-prova. A iniciação de uma cavidade diamante, a partir de uma fissura gerada em PC altamente estirado, obtido pela deformação de um filme fino à 70°C, foi observada. Walker et al<sup>[11]</sup> demonstraram que o tipo característico de cavidade diamante é produzido pelo material adjacente ao topo deste diamante, deformando plasticamente em simples movimentos de tesoura, paralelamente à direção de estiramento. As cavidades diamante podem ser internas ou nas extremidades dos corpos de prova<sup>[11]</sup>.

### *3.2.9 Abordagem Cinética à Fratura<sup>[11]</sup>*

A teoria cinética da fratura de polímeros foi desenvolvida nos anos 50 e revisada por muitos autores; Young<sup>[11]</sup> mostra os principais aspectos desta teoria, aqui resumidos. O evento básico da fratura é a ruptura da ligação química e a somatória de eventos de ruptura

leva a eventual falha do corpo. Assume-se que a taxa, na qual ocorrem os acúmulos de fratura, é controlada pela cinética química. As energias do processo são representadas esquematicamente na Figura 6<sup>[11]</sup>. O corpo é estável na forma não tensionada; assim, as quebras das ligações somente ocorrerão com um aumento na energia livre de Gibbs,  $\Delta G_f$  (Figura 6a). Quando a tensão é aplicada ao corpo, a curva modifica-se (Figura 6b) e, com suficiente nível de tensão aplicada,  $\Delta G_f$  torna-se negativa e então, pode ocorrer a ruptura no corpo. O pico da barreira da energia de ativação,  $\Delta G_{AB}^*$ , para a cisão de cadeia, é também reduzido e assim irá controlar a taxa de ruptura da ligação; o avanço da reação será favorecido. A formulação matemática da teoria cinética da fratura é, usualmente, expressa na seguinte forma <sup>[11]</sup>:

$$v_r = v_{r0} \{ [A] \exp(-\Delta G_{AB}^*/KT) - [B] \exp(-\Delta G_{BA}^*/KT) \} \dots \dots \dots \text{(Equação 1)}$$

onde,

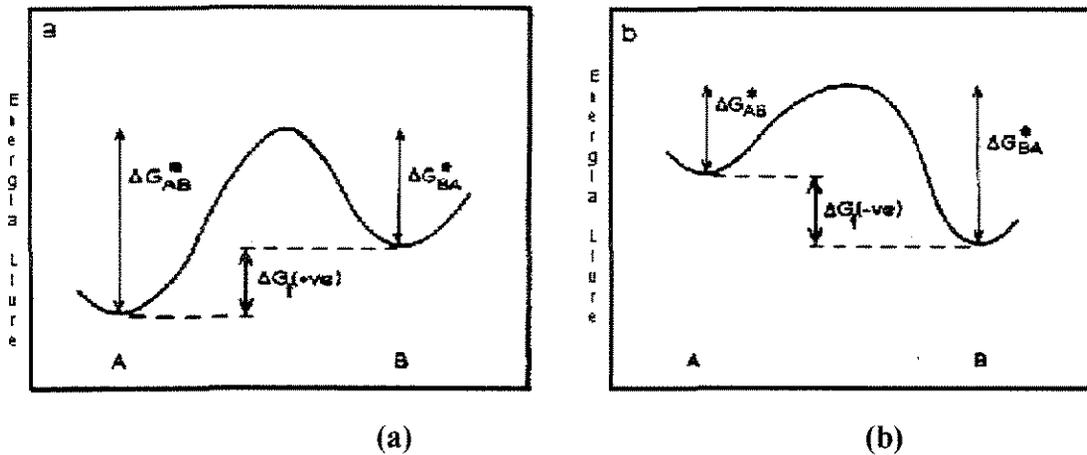
$v_r$  = taxa na qual as ligações são quebradas;

$v_{r0}$  = constante independente da temperatura;

$[A]$  e  $[B]$  = concentrações nos estados A e B, respectivamente;

$K$  = constante de Boltzmann.

As seguintes ilustrações, apresentadas pela Figura 6, mostram representações esquemáticas da mudança de energia livre,  $\Delta G_f$ , para rupturas de ligações químicas. O Estado A representa a ligação intacta e o Estado B, a ligação rompida. A situação (a) mostra o estado sem aplicação de tensão, quando há um aumento de  $\Delta G_f$  e a situação (b), representa a situação onde há uma grande tensão aplicada, com diminuição de  $\Delta G_f$  <sup>[11]</sup>.



**Figura 6: Representação esquemática da mudança de energia livre,  $\Delta G_f$ , para ruptura de ligação química. Estado A representa a ligação intacta e Estado B, a ligação rompida. Figura a: situação sem aplicação de tensão ( $\Delta G_f$  aumenta) e b: situação com uma grande tensão aplicada ( $\Delta G_f$  diminui) <sup>[11]</sup>**

### 3.3 O Mecanismo de Fratura e a Teoria do Mecanismo de Fratura Elástico- Linear (MFEL)

O mecanismo de fratura é baseado na suposição de que o material, quando sofre fratura, pode ser considerado como um sólido contínuo respondendo, uniformemente, a nível macroscópico, à tensão e deformação aplicados, embora a deformação, em nível atômico ou molecular, possa ser altamente heterogênea. Em amostras de polímeros deformadas, as moléculas são

envolvidas em fratura somente em frações de minuto e assim, a suposição é válida. Algum processo de deformação irá causar um distúrbio das ligações inter e intramoleculares. Os micromecanismos de fratura são diferentes para os diferentes tipos de polímeros<sup>[13]</sup>; o policarbonato tem mecanismo de fratura similar ao acrílico<sup>[14]</sup>. Durante a deformação dos polímeros vítreos, poucos radicais podem ser detectados, porque a deformação é localizada em determinadas regiões, como nas fissuras, por exemplo, na vizinhança do plano de fratura. No entanto, radicais podem ser detectados, se os polímeros vítreos são induzidos a sofrer deformação plástica; um exemplo é quando o PC é estirado à frio<sup>[15]</sup>. A fratura em polímeros vítreos ocorrerá quando as fissuras se transformarem em trincas. Os defeitos, como vazios, bolhas, impurezas, atuam como concentradores de tensão.

O MFEL pode ser aplicado aos materiais que seguem à Lei de Hooke. Pode-se deduzir que:

$$Gc = (Pc^2 / 2b) \cdot (\partial C / \partial a) \quad \text{(Equação 2)}$$

onde,

$b$  = espessura,

$C$  = a “compliance” ou a deformação dividida pela tensão,

$(\Delta P)$  = comprimento da trinca ou a metade do maior eixo do furo elíptico,

$Pc$  = a carga aplicada no início da propagação da trinca e pode ser medido durante a propagação desta;

$Gc$  = a energia crítica de deformação ou energia de fratura, podendo ser então deduzido<sup>[11]</sup>.

### 3.3.1 Teoria da Fratura Frágil de Griffith

A teoria da fratura frágil de Griffith pode ser resumida na seguinte Equação:

$$\sigma_f (\pi a)^{1/2} = (E Gc)^{1/2} \quad \text{(Equação 3)}$$

onde,

$\sigma_f$  (ou  $\sigma_c$ ) = tensão de fratura,

$\sigma_f (\pi a)^{1/2}$  = resistência à fratura,

$E$  = módulo de Young.

### 3.3.2 Fator de Intensidade de Tensão

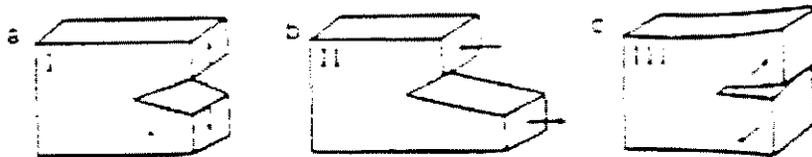
Westergard<sup>[9]</sup> desenvolveu uma solução para a função tensão de fratura, que relata a concentração de tensão na ponta de uma fenda,  $\sigma$ , para a deformação aplicada. Segundo ele, a trinca num sólido pode ser tensionada em diferentes modos, ou seja:

Modo I: no modo de tração, o mais importante deles.

Modo II: no modo de cisalhamento planar.

Modo III: no modo de cisalhamento anti-planar.

A Figura 7, que se segue, exemplifica os três modos mencionados acima:



**Figura 7: Ilustração dos três modos de deformação: I modo de tração; II, de cisalhamento planar e III, de cisalhamento anti-planar<sup>[9]</sup>**

$$\sigma_f = (E G_c / \pi a)^{1/2} \quad (\text{Equação 4})$$

Esta Equação, desenvolvida por Westergard, prediz a tensão crítica e o comprimento de trincas onde elas irão se propagar de maneira instável. As falhas irão ocorrer quando  $\sigma (\pi a)^{1/2} = (E G_c)$

<sup>1/2</sup>

O termo  $\sigma(\pi a)^{1/2}$  é responsável pela propagação da trinca e o fator intensidade de tensão é definido como:  $k = \sigma(\pi a)^{1/2}$ . A condição para ocorrer a propagação da trinca é que  $K$  alcance o valor crítico  $K_c$ , dado por:  $K_c = (EG_c)^{1/2}$ . É importante lembrar que  $K_c$  e  $G_c$  são os dois parâmetros principais usados na MFEL e que  $E$  depende da velocidade de ensaio<sup>[9]</sup>. Como é conhecido:

$E$  = Módulo de Young;

$G_c$  = Energia Crítica de Fratura;

$KI = K_{Ic}$  é um critério de falha em fratura;

$K$  = fator de intensidade de tensão;

$KI$  = fator de intensidade de tensão no Modo I;

$K_{Ic}$  = valor medido do fator de intensidade de tensão para falha no modo I.

A fratura é entendida como ruptura e quebra sendo, portanto, diferente de falha. Para que haja fratura é necessário, geralmente, que a espécie seja sujeita às cargas mecânicas. A falha é um fenômeno mais geral e pode resultar de uma quebra não necessariamente mecânica.

O mecanismo de deformação em polímeros vítreos pode ocorrer por dois processos: o de cavitação, que inclui fissuras, formação de vazios e fraturas com perda de coesão intermolecular e diminuição na densidade local e o segundo, o de cisalhamento, sem perda de coesão intermolecular no polímero, com pouca ou nenhuma mudança na densidade.

Os fatores que afetam a resistência à fratura como velocidade de crescimento da trinca, temperatura, massa molar e orientação molecular, são os mesmos que afetam as medidas de  $G_c$  e  $K_{Ic}$ .

### 3.3.3 Ensaio de Impacto Charpy

A Resistência ao Impacto é frequentemente a primeira propriedade a deteriorar nos polímeros, como resultado de ataques ambientais, temperatura, exposição à radiação ultravioleta, agressores químicos e outros fatores, os quais podem levar desde ao decréscimo na resistência, até às falhas mecânicas.

Em fratura frágil, a trinca se inicia na espécie quando a carga aplicada atinge um valor crítico, o qual depende da geometria e da energia da superfície de fratura.

$$G_{Ic} = 9 S^2 a Y^2 (1 - \nu^2) / 4 B^2 D^4 E, \quad (\text{Equação 5})$$

onde,

$G_{Ic}$  = a energia de fratura crítica, energia crítica de deformação liberada no modo I de propagação da trinca;

$S$  = extensão, o comprimento da trinca;

$Y$  = um parâmetro geométrico;

$\nu$  = razão de Poisson;

$B$  = espessura do corpo-de-prova ;

$E$  = módulo de Young;

$D$  = espessura do corpo-de-prova;

$a$  = comprimento da fenda ou trinca; profundidade do entalhe.

A energia de impacto pode ser expressa como:

$$U = P \rho e / 2 = P c^2 / 2, \quad (\text{Equação 6})$$

onde,

$Pc$  = força máxima (é medida diretamente no instrumental de ensaio);

$U$  = energia de impacto (somente isto é medido num ensaio do tipo padrão e é necessário que a espécie deforme elasticamente numa fratura frágil);  $U$  é relacionado com a deflexão crítica elástica,  $\rho e$ , no ponto de impacto, como mostra a Equação 6;

$\rho$  = abertura da trinca;

$P$  = carga aplicada.

A relação entre a força máxima e a energia crítica de fratura pelo modo I é dada por:

$$G I_c = (P^2 / 2B) (\partial C / \partial a) \quad (\text{Equação 7})$$

onde,

$C$  = “compliance”, ou a deformação dividida pela tensão.

A energia de impacto relaciona-se com  $G I_c$ :

$$U = B D \phi G I_c, \quad (\text{Equação 8})$$

onde,

$\phi$  = fator de correlação geométrica no mecanismo de fratura; pode ser encontrado em tabelas apresentadas por Williams<sup>[15]</sup> e é dado por:

$$\phi = 1/2(a/D) + 1/18\pi(S/D)(D/a) \quad (\text{Equação 9})$$

A Equação 8 é de uma reta passando pela origem; então, num gráfico de  $U$  em função de  $BD\phi$ , a inclinação desta reta é  $G I_c$ .

### 3.3.4 Aplicação da Teoria do MFEL ao Ensaio de Impacto

O fator geométrico  $Y$ , visto anteriormente na Equação 5, é dado por:

$$Y = 1,93 - 3,07(a/D) + 14,53(a/D)^2 - 25,11(a/D)^3 + 25,8(a/D)^4 \quad (\text{Equação 10})$$

onde,

$D$  = espessura do corpo-de-prova;

$a$  = profundidade do entalhe.

A área sob a curva é a energia requerida para a fratura, sendo  $E(FMax)$  a energia do impacto.

Se num gráfico de energia de impacto versus  $BD\phi$  há uma linearidade, o modo de fratura frágil é confirmado. A dependência de  $\phi$  sobre  $a/D$  é também maior para valores menores de  $a/D$ , os quais correspondem a valores pequenos de comprimentos da trinca. Medidas para amostras com profundidades de entalhes maiores podem levar a erros. O cálculo para  $\sigma_c$  depende fortemente da carga crítica,  $P_c$ . Por exemplo, para  $a/D=0,4$  e  $0,5$ , foi encontrado maior  $P_c$  quando comparado ao de comprimentos de trincas menores,  $a/D=0,2$  e  $0,3$ ; isto pode ser devido a problemas no entalhe e erros no equipamento de ensaio de impacto. Velocidades de impacto menores minimizam qualquer possível efeito dinâmico<sup>[13]</sup>.

Em resumo, sobre o MFEL e sua aplicação a ensaios de impacto pode-se dizer que a teoria MFEL pressupõe que um comportamento perfeitamente elástico ocorre durante o ensaio de impacto. Em polímeros, no entanto, este comportamento é raro, desde que a maioria deles exibe algum grau de ductilidade. A LEFM expressa que, quando algum corpo é tensionado, a energia é guardada no corpo como energia de deformação e se o material responde à deformação de maneira elástica, a curva de deflexão da carga é triangular e a energia guardada é dada pela área sob a curva. Williams<sup>[16]</sup> e outros mostram que, para condições de propagação instáveis de trincas, caso da fratura do corpo-de-prova, a taxa de energia liberada alcança um valor crítico,  $G_c$ , o qual é dado por:

$$W=G_cBD\phi, \quad \text{(Equação 11)}$$

onde,

$W$  = energia total armazenada, liberada no ponto de fratura;

$B$  = largura;

$D$  = espessura do corpo-de-prova;

$\phi$  = fator de calibração de energia.

Então, um gráfico de energia de fratura,  $W$ , contra  $BD\phi$  será linear com a inclinação igual a  $G_c$ . Os valores  $W$ ,  $B$  e  $D$  podem ser medidos experimentalmente, enquanto que  $\phi$  é encontrado em tabelas dadas por Williams<sup>[15][16]</sup>.

A partir da Equação de Griffith <sup>[17]</sup>, pode-se derivar uma relação como a seguinte:

$$G = K^2/E, \quad (\text{Equação 12})$$

onde,

$G$  = taxa de energia de deformação liberada;

$E$  = módulo de Young;

$K$  = fator de intensidade de tensão, o qual é dado por:

$$K^2 = Y^2 \sigma^2 a \quad (\text{Equação 13})$$

que é uma Equação utilizada neste trabalho. Nesta Equação:

$Y$  = fator geométrico para efeitos de largura;

$\sigma$  = tensão máxima antes da fratura;

$a$  = profundidade do entalhe.  $Y$  foi avaliado para vários modelos de deformação da espécie e de relação extensão-profundidade e é dado por uma forma polinomial de quarto grau.

O  $\phi$  pode ser obtido pela divisão da carga máxima  $P_c$ , sustentada pelo corpo-de-prova durante a fratura, pela área. Assim, um gráfico da tensão no escoamento,  $\sigma$ , contra  $1/Ya^{1/2}$ , dá uma linha reta, com inclinação igual a  $K_c$ , através do qual,  $G_c$  pode ser calculada utilizando-se a Equação 12. Assim, a tensão máxima é obtida da carga máxima suportada na fratura <sup>[18]</sup>.

Crawford <sup>[19]</sup> mostrou que:

$$K = Y\sigma (\pi a)^{1/2} \quad (\text{Equação 14})$$

e considera  $K$  como um meio de caracterizar a distribuição da tensão elástica próxima à ponta da trinca, mas ela própria não tem significado físico. O  $a$  na Equação 14 é a metade do comprimento da trinca ou entalhe.

Uma outra Equação é mostrada na referência [11] <sup>[11]</sup>:

$$KI_c = \sigma_c (\pi a)^{1/2} \quad (\text{Equação 15})$$

onde  $\sigma_c$  é a tensão crítica, ou seja, a máxima tensão antes da fratura.

Para Crawford<sup>[19]</sup>, a base da teoria MFEL é que:

- a) todo material contém defeitos ou trincas;
- b) o fator de intensidade de tensão,  $K$ , pode ser calculado para diferentes cargas e configurações geométricas de trincas;
- c) a fratura ocorre quando  $K$  excede o valor crítico para o material.

A Tabela 1, onde  $K^{**}$  é o Fator de ductilidade<sup>[19]</sup>, dá valores típicos de  $KI_c$  e outros parâmetros para alguns plásticos.

**Tabela 1: Valores típicos dos diferentes parâmetros para alguns plásticos**

Plásticos	Tensão (de Trabalho, com segurança) (MN/m <sup>2</sup> )*	$G I_c$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$KI_c$ (MN/m <sup>3/2</sup> )	$KI_c/\sigma_y$	$(k^{**}/\sigma_y)^{1/2}$
ABS	6,3	5,0	2-4	0,13	17
PP	5,0	8,0	3-4,5	0,15-0,20	22-40
Poliéster/FV	-	5-7	5-7	0,12	14
PC	-	0,4-5,0	1,0-2,6	0,02-0,5	0,4-2,7

### 3.4 Técnicas Utilizáveis para Avaliação de Tensões Residuais

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para avaliar-se as tensões residuais em materiais poliméricos. Algumas delas são:

- Difractometria de Raios X, utilizável para polímeros semicristalinos.
- Análises Térmicas: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) ou Exploratória Diferencial; Análise Termomecânica (TMA) e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).
- Técnicas Fotoelásticas, não destrutivas, para materiais transparentes.
- Fratografia, por Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Variações em Dureza.

- Variações em Densidade.
- Técnicas de Remoção de Fases para Compósitos.
- Ensaio de Tração e de Impacto.
- Técnica de Extensometria na perfuração, “Hole Drilling Strain Gage Technique”.

Apenas Espectroscopia e Microscopia Raman e seus Acessórios, serão brevemente introduzidos a seguir.

### *3.5 Aplicação de Espectroscopia Raman acoplada à Microscopia, para Avaliação de Tensões Residuais*

A Espectroscopia Raman tem sido uma ferramenta muito utilizada para estudar diferentes polímeros, copolímeros e blendas. Sua aplicação vai desde a identificação de polímeros, análise de grupos finais, estudos de morfologia, medidas cinéticas, investigações de mudanças mecânicas, até o acompanhamento da degradação de polímeros expostos às intempéries. Ela também é utilizada para se estudar os mecanismos de polimerização, em sistemas vulcanizados como borrachas; em medidas cinéticas e dinâmicas; na avaliação da cristalinidade em polímeros; para identificar termoplásticos e compósitos aromáticos, através da banda dupla, “doublet”, próximo a  $1600\text{ cm}^{-1}$ ; para análise quantitativa em tintas, para cristais-líquidos, para polímeros condutores, etc.

Micro-Espectroscopia e Microscopia Raman estão se tornando populares também em laboratórios industriais; no entanto, no Brasil, são pouco utilizadas para polímeros. Assim, por exemplo, com a utilização do microscópio, pode-se focar o laser através da objetiva num pequeno ponto da amostra, coletando-se a luz retroespalhada (“back scattered”) na região visível do espectro onde uma melhor resolução pode ser alcançada. No caso da microscopia Raman, ela é uma ferramenta ideal para caracterização de fibras e compósitos poliméricos, contaminantes microscópicos, inclusões, revestimentos, coberturas e na análise de laminados poliméricos. Excelentes espectros de uma simples fibra como a de Kevlar, vista ao longo e

perpendicular ao eixo da fibra, têm sido obtidos. A espectroscopia Raman, em conjunto com a tecnologia de guia de onda, é um método aceito e usado para estudar filmes poliméricos de espessuras submicron<sup>[20]</sup>.

### *3.5.1 Espectroscopia e Microscopia Raman aplicada ao Policarbonato*

Em Espectroscopia Raman, com uma linha de 632,8 nm de radiação laser He-Ne como fonte de excitação, quase todos os polímeros podem ser analisados<sup>[20]</sup>.

O cerne da questão é o acompanhamento das variações em tensões aplicadas através das alterações nas absorções principais do polímero no espectro Raman, pontualmente, com o foco seguido pelo microscópio óptico.

Para estudos de tensão ou deformação em materiais poliméricos, por monitoração da alteração na posição do pico no espectro Raman, o módulo de Young precisa ser alto <sup>[21, 22]</sup>; isto é desejável porque, nestes casos de altos módulos, para pequena alteração na deformação que se aplique, haverá um significativo deslocamento de posição na banda Raman, correspondente à alteração na tensão. Para o PC, o valor é baixo: foi de 1,71 GPa no presente trabalho, dentro do esperado para o PC sem cargas. A resolução no espectro é, em situações normais, para altos módulos, muito boa; a amostra gera fortes linhas Raman com um tempo, dez segundos, relativamente pequeno, de exposição à radiação laser. Em um único trabalho prévio, não publicado, variações no número de onda Raman para PC foram na faixa de 1,5 cm<sup>-1</sup> na posição de 1100 cm<sup>-1</sup> e de 1,5 cm<sup>-1</sup> para 890 cm<sup>-1</sup>, a 5% de deformação, com outro equipamento; a alteração para 1600 cm<sup>-1</sup> não foi estudada. A avaliação da tensão e deformação, em PC, em pequenos níveis, caso das tensões residuais, apesar do pequeno módulo, foi discutida<sup>[14]</sup>. Foi encontrada, por exemplo para Poliésteres com FV, com módulo de 4,0 GPa, uma alteração na número de onda Raman de 1,0 cm<sup>-1</sup> <sup>[23][14]</sup>. No entanto, para o PC, foi realizada a pesquisa bibliográfica, em diferentes bancos de dados, sobre alterações nas frequências Raman, em função do aumento da tensão ou deformação, mas nada foi obtido; o mesmo com relação às alterações nas bandas de absorção do espectro Infravermelho.

As seguintes situações dos materiais em tensão sob tração ou flexão, deformação, aplicação de cargas e em medições de deslocamentos foram estudadas, sobre as quais segue alguma teoria.

### 3.5.1.1 Tensão em Flexão

Williams <sup>[24]</sup> foi um dos pesquisadores que se dedicou à análise de estruturas que suportam cargas sob curvatura. A base dessa análise foi o estudo da tensão e deflexão em vigas finas (“slender beams”), o que é usualmente classificado como Teoria da Viga Simples (“Simple Beam Theory”).

A Figura 8, que se segue, mostra um elemento de uma viga de comprimento,  $\delta x$ , que é sujeito à carga uniformemente distribuída,  $W$ , por unidade de comprimento, junto com uma força de cisalhamento,  $Q$ , em uma face, que aumenta para  $Q + \delta Q$  na face oposta. Em adição, há um momento de curvatura,  $M$ , que aumenta para  $M + \delta M$ .

O equilíbrio do elemento pode ser considerado primeiramente em termos de momento sobre AD e resulta:  $(M - (M + \delta M) + (Q + \delta Q) \delta x - w \delta x \delta x / 2 = 0$ , ou, simplesmente:

$$dM/dx = Q \quad \text{(Equação 16)}$$

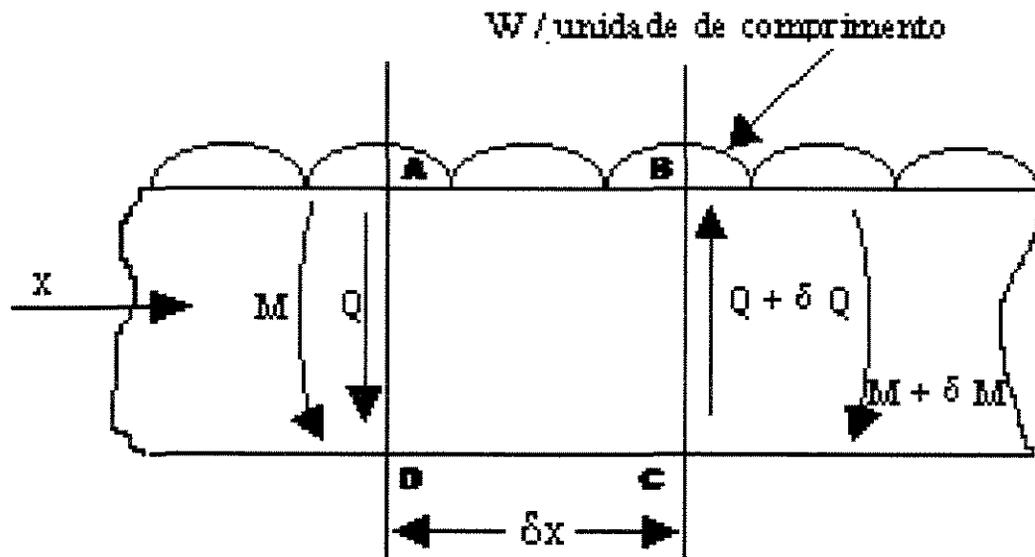
Do equilíbrio das forças verticais vem :

$$Q - (Q + \delta Q) + W \delta x = 0 \quad \text{(Equação 17)}$$

e

$$dQ/dx = W \quad \text{(Equação 18)}$$

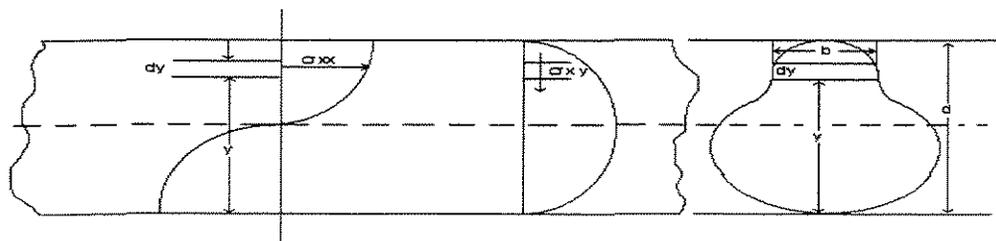
$$d^2 M/dx^2 = dQ/dx = W \quad \text{(Equação 19)}$$



**Figura 8: Seção de uma Viga<sup>[24]</sup>**

A tensão no eixo  $x$ ,  $P_{xx} = \sigma_{xx}$ , deve satisfazer a condições de equilíbrio:  $M = Fd = \sigma A d$ , onde  $d$ = distância.

A Figura 9 mostra a tensão numa viga:



**Figura 9: Tensão numa viga<sup>[24]</sup>**

$F = 0$  para carga axial. O momento de curvatura é:

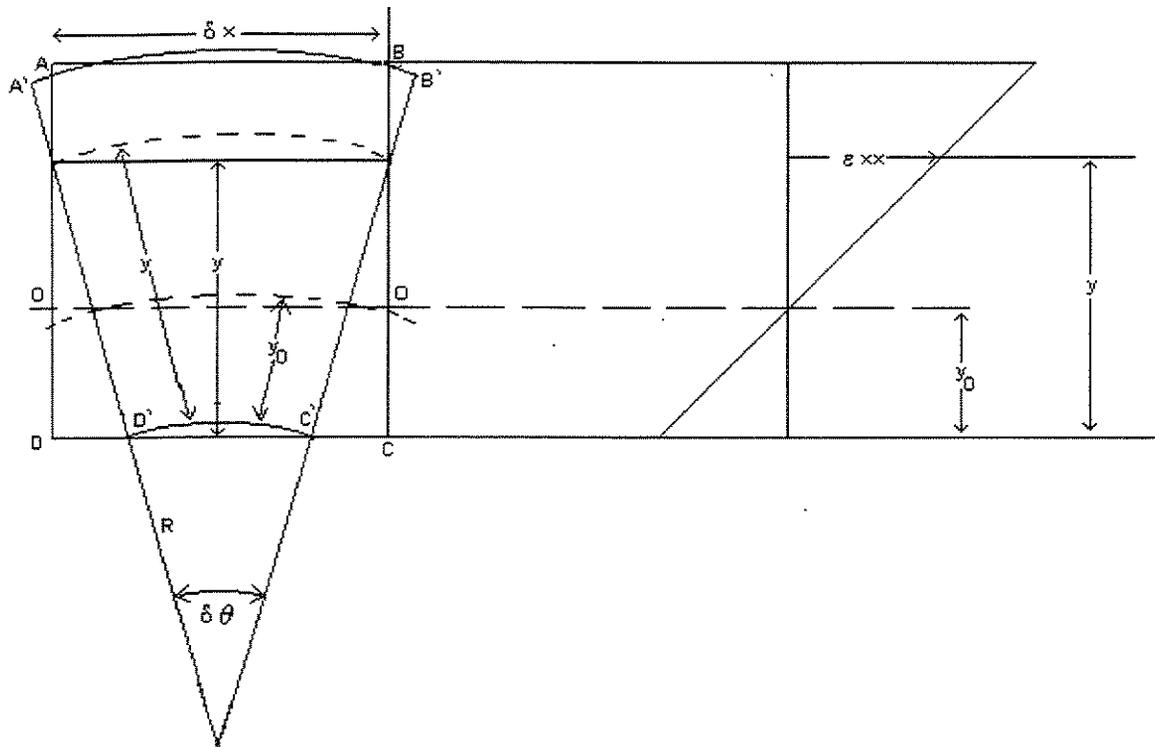
$$M = \int \sigma x b dy \quad (\text{Equação 20})$$

A força de cisalhamento é:

$$Q = \int \sigma xy b dy \quad (\text{Equação 21})$$

( $b dy =$  Área da seção da viga)

A Figura 10 mostra a deformação numa viga.



**Figura 10: Deformação em uma Viga<sup>[24]</sup>**

A teoria assume que o material é isotrópico e segue à lei de Hooke, ou seja, a tensão é proporcional à deformação independente da velocidade de carregamento ou ensaio<sup>[9]</sup>; então a tensão em  $yy$  ( $\sigma_{yy}$ ) pode ser ignorada e<sup>[24]</sup>:

$$\epsilon_{xx} = \sigma_{xx}/E \text{ e } \epsilon_{xx} = y-y_0/R \quad (\text{Equação 22})$$

onde  $R$  é o raio local de curvatura.

A Equação da viga é:

$$\sigma_{xx} = E/R (y-y_0), \quad (\text{Equação 23})$$

onde:

$E$  = módulo de Young.

$$\epsilon_{xx}(t) = 1/E(t) [\sigma_{xx} - \nu(t) (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \quad (\text{Equação 24})$$

que é Equação geral da elasticidade, onde:

$\nu$  = uma constante, razão de Poisson;

$K$  = constante de massa.

### 3.5.1.2 Tensão de Tração

Um pequeno ou micro corpo-de-prova de tração (“micro-dumb-bell specimen”) é tracionado, utilizando-se um Minimat, um dos acessórios para medições na Espectroscopia e Microscopia

Raman, realizando-se um micro ensaio de tração. Uma das formas de se medir as tensões seria por extensometria, detalhada a seguir.

### 3.5.1.3 Extensometria

Os medidores de deformação ou de tensão por resistência elétrica, os “strain gage”, baseiam-se<sup>[25]</sup>.

- 1) na resistência do fio que muda em função da deformação, isto é, quando há um aumento na deformação, a resistência também aumenta;
- 2) em diferentes materiais terem diferentes sensibilidades;
- 3) na ponte de Wheatstone que pode ser usada para medir, precisamente, a variação de resistência, isto é:

$$R = \rho L/A, \quad (\text{Equação 25})$$

onde,

$R$  = resistência elétrica de um condutor uniforme com um comprimento  $L$ ;

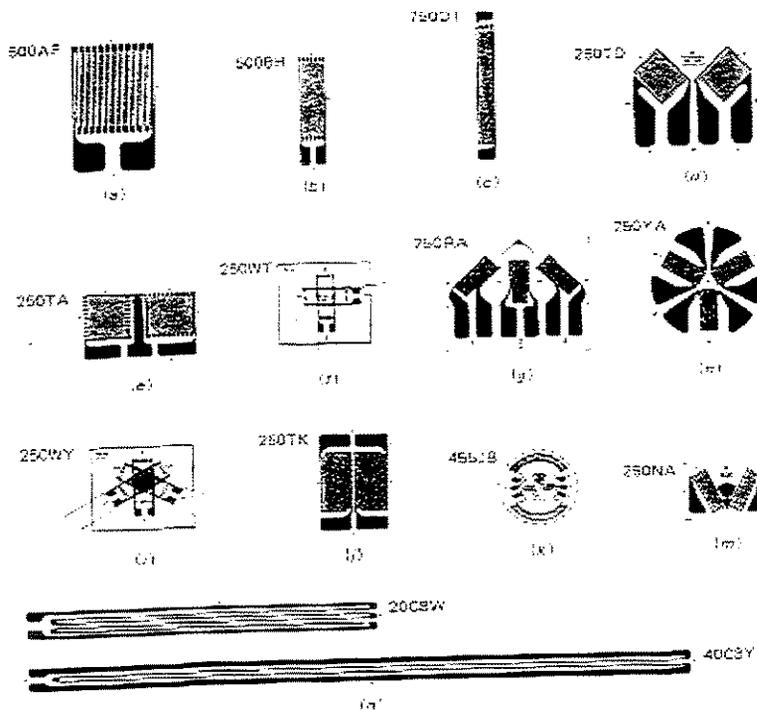
$A$  = área da seção transversal;

$\rho$  = resistência específica (ou resistividade).

A maioria dos extensômetros, ou medidores de deformação por resistência elétrica, hoje é fabricado com ligas de cobre-níquel, conhecidas como Advance ou Constantan. A mudança percentual na resistência,  $\Delta R/R$ , como função da porcentagem de deformação para esta liga, é linear até 8% de deformação (a inclinação é  $S_A$ ). Esta liga é utilizada em extensômetros, “strain gages”, pelas seguintes razões:

- 1) o valor da sensibilidade à deformação  $S_A$  é linear em uma faixa grande de deformação e a histerese dos filamentos ligados é extremamente pequena.

- 2) o valor de  $S_A$  não muda significativamente quando o material torna-se plástico.
  - 3) a liga tem uma resistência específica ( $\rho = 0,49 \text{ u}\Omega\text{m}$ ) e a liga tem uma excelente estabilidade térmica; não é apreciavelmente influenciada pela variação de temperatura quando montada em materiais estruturais comuns.
  - 4) a pequena mudança induzida pela temperatura na resistência da liga pode ser controlada com traços de impurezas ou tratamentos térmicos.
- Há diferentes espécies de medidores elétricos de deformação, como pode ser visto na Figura 11, que se segue. Os utilizados neste trabalho foram dos tipos (a) e (b).



**Figura 11: Diferentes espécies de medidores de deformação “strain gages”<sup>[25]</sup>**

### *Adesivos para “strain gages” e métodos de montagem*

O adesivo correto e o procedimento apropriado de montagem do “strain gage” devem ser observados para medidas precisas de deformação. A forma como é ligada a resistência do

“strain gage” e o fio ou a chapa usados na sua construção são de alta precisão e necessitam ser ligados ao corpo-de-prova com adesivo apropriado. O adesivo tem uma função vital no sistema de medida da deformação; ele precisa transmitir a deformação da espécie ao elemento sensível do medidor “gage”, sem distorção. Este papel pode ser facilmente desempenhado se o adesivo for apropriadamente forte; as características do adesivo polimérico usado para colar “strain gages” influenciam na resistência do “gage”, no fator aparente ou na constante especificada pelo fornecedor do “gage”, nas características de histerese, na resistência à relaxação de tensão, na direção do zero induzido pela temperatura e na resistência à isolação.

Depois da instalação adequada do “gage”, o adesivo precisa ser exposto à apropriada combinação de pressão e temperatura por um período de tempo adequado para se garantir sua cura completa. Este processo de cura também é crítico desde que o adesivo poderá expandir-se por causa da temperatura; reduzir seu volume devido à polimerização; exibir uma contração com o resfriamento ou, ocasionalmente, sofrer contração pós-cura. Se o adesivo for suficientemente rígido para controlar deformações sensíveis às alterações do elemento no “gage”, as tensões residuais surgidas neste adesivo irão influenciar o desempenho do “strain gage”. O encolhimento pós-cura é de particular importância e deve ser controlado, para não interferir negativamente nas medições. Uma grande variedade de adesivos está disponível para a colagem de “strain gages”. Os fatores que influenciam a seleção destes adesivos específicos incluem o material do substrato, a temperatura de operação, a temperatura de cura e o máximo de deformação a ser medida. Eles podem ser cimentos de resinas epoxídicas, de cianoacrilatos, adesivos de poliésteres e cimentos cerâmicos <sup>[25]</sup>.

Uma Equação, que é utilizada pelo grupo da UMIST, para calcular a deformação através da resistência elétrica medida é <sup>[22]</sup>:

$$\varepsilon (\%) = (R - R_0) \cdot 100 / F \cdot R_0 \quad (\text{Equação 26})$$

onde,

$\varepsilon (\%)$  = a deformação percentual;

$R$  = resistência elétrica medida;

$R_0$  = resistência inicial no “strain gage”;

$F$  = fator do “gage” a 24°C.

A resistência elétrica inicial medida no “strain gage” precisa ser similar à especificada pelo fornecedor nos dados do extensômetro ( $350,0 \pm 0,15\%$  ohms, à 24°C, no presente trabalho).

#### 3.5.1.4 Carga

Com o acessório apropriado da Miniature Materials Tester da Polymers Laboratories, a carga aplicada com o Minimat é medida e a tensão determinada com relação à área. Então, seleciona-se o Minimat adequado (1000 N, máximo), aplica-se a carga gradativamente, acompanhando-se a cada nível com uma varredura no espectro Raman.

#### 3.5.2 Espectroscopia Raman em Polímeros Tensionados e Copolímeros

As alterações nas posições das bandas são maiores para fibras com maiores módulos que para as de menores. Assim:  $d\Delta\nu/d\varepsilon$  é maior,

onde:

$\Delta\nu$  = número de onda Raman;

$\varepsilon$  = deformação e  $d\Delta\nu$  é proporcional à  $d\varepsilon$ .

A alteração da posição do pico Raman no espectro é relacionada diretamente ao estiramento da cadeia e não à rotação do cristal. As deformações por tração acontecem pela combinação de estiramento da cadeia e rotação do cristal [26].

As bandas características do anel benzeno parecem não ser afetadas pela cristalinidade no espectro Raman de polímeros não predominantemente cristalinos, por exemplo, para o PS isotático cristalino e PS atático amorfo. Por outro lado, PE de alta e baixa densidade têm diferentes espectros. Devido à ausência de estrutura, polímeros não cristalinos não mostram grades ou vibrações acústicas. Pelo modelo acústico longitudinal (LAM), todo polímero cristalino sofre vibrações à baixa frequência as quais produzem um movimento do tipo

acordion ao longo da cadeia. Neste caso, o módulo de limitação ou restrição da cadeia é idêntico ao módulo de Young do cristal, ao longo do eixo da cadeia.

$$\Delta\nu = m/(2L) (E/\rho)^{1/2}, \quad (\text{Equação 27})$$

onde,

$m$  = ordem de vibração, o número de nós;

$L$  = comprimento da vibração;

$E$  = módulo de Young;

$\rho$  = densidade da cadeia.

Em parafinas:  $\nu=3000/L \text{ cm}^{-1}$ , onde  $L$  é o comprimento da cadeia em Å.

Young, Day et al <sup>[27]</sup>, em Espectroscopia Raman de fibras de poli(p-fenileno benzobistriazol) (PFBT) de alto módulo têm estudado os seguintes comprimentos de onda para monitorar alterações: banda a  $1175 \text{ cm}^{-1}$ , devido à ligação C-C entre os anéis aromáticos ou possíveis resíduos ácidos;  $1480 \text{ cm}^{-1}$ , a mais intensa das excitações na frequência do comprimento de onda de  $632,8 \text{ nm}$ , banda de estiramento de anéis heterocíclicos; a  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento de anéis fenílicos, mas também contendo contribuições de outras vibrações. Os espectros de ambos os PFBT, o estirado ou tensionado e o material tratado termicamente, mudam com a deformação. A posição de certos picos mudam para frequências menores e a intensidade do pico também muda. Cada fibra de PFBT tem o módulo na faixa de  $110 \text{ GPa}$  mas este pode ser aumentado, por tratamento térmico, para até  $300 \text{ GPa}$ . O tratamento térmico aumenta o comprimento da conjugação no polímero, aumentando a planaridade da molécula, resultando numa estrutura molecular melhor definida e aumento na orientação. Quando os polímeros são deformados as ligações moleculares são estiradas e algumas das frequências de absorção Raman ativas diminuem por uma quantidade,  $\Delta\nu$ , dependente da banda sob consideração. As mudanças nas amostras isotrópicas, como polímeros cristalizados após a fusão, são muito pequenas ( $\Delta\nu$  é aproximadamente  $1 \text{ cm}^{-1}$  perto da falha). No entanto, para polímeros com cristais simples tensionados paralelamente ao eixo molecular, a alteração pode

ser considerável. Por exemplo,  $\Delta\nu \sim -20\text{cm}^{-1}$ , para 1% de alongamento, para o estiramento da ligação tripla em poli(diacetilenos); alterações para frequências menores, aproximadamente  $5\text{cm}^{-1}$ , para 1% de alongamento, foram encontradas para a banda a  $1610\text{cm}^{-1}$ , em fibras de Kevlar. Por infravermelho (IR), a frequência induzida pela tensão muda no polímero, como no PP orientado, onde a banda devido ao estiramento C-C é a mais sensível à tensão.

A Microscopia à laser Raman oferece vantagens significativas sobre a Espectroscopia Infravermelho para estudos de deformação de fibras. A possibilidade do feixe de laser poder ser focado num determinado ponto bem fino ( $\sim 1\mu\text{m}$  no diâmetro) é uma delas. Para fibras bem orientadas, uma retroligação covalente, como o estiramento C-C, tende a ser mais ativa na Espectroscopia Raman do que na Espectroscopia Infravermelho, por exemplo.

O efeito da deformação cíclica sobre as alterações nos picos de diferentes fibras estiradas foi observado<sup>[28]</sup>. Uma das fibras foi estirada até 2% de deformação, relaxada e então deformada até a fratura ou ruptura. Pode ser visto que há uma deformação plástica permanente de aproximadamente 1%, desde que a frequência do pico Raman retorna ao seu valor sem deformação ( $\sim 1480\text{cm}^{-1}$ ) mesmo enquanto há uma deformação da fibra de 1,0%. Também foi observado um alargamento na banda de  $1480\text{cm}^{-1}$  para uma fibra tratada com aquecimento. Neste caso, houve um gradual alargamento da banda até a fratura da fibra. Stanford, Young et al<sup>[28]</sup>, reportaram que diacetileno rígido, contendo copolímeros em blocos, mostram espectros similares aos de cristais simples de poliacetileno. As frequências vibracionais Raman de certos modos ativos da cadeia principal dos copolímeros são sensíveis ao alongamento, o que permite que medidas de deformação possam ser feitas seguindo-se as alterações nas posições das bandas Raman.

Medidas da concentração de tensões ao redor de defeitos em copolímeros, durante deformação, foram realizadas por espectroscopia Raman e os resultados foram comparados com análise teóricas de concentração de tensões. Há uma boa concordância entre medidas teóricas e experimentais e isto demonstrou que o uso de espectroscopia Raman permite medidas de tensão e deformação em situações complexas nas quais não existem soluções

teóricas. Assim, é possível investigar concentrações de tensões ao redor de defeitos, como orifícios ou entalhes, usando microscopia Raman. É necessário conseguir uma curva de calibração com extensômetros, “strain gage”, por exemplo, para relacionar a deformação da espécie com a frequência da banda Raman.

Pode ser visto que há uma relação aproximadamente linear entre a alteração no número de onda Raman  $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ , e a deformação,  $\varepsilon$ , até aproximadamente 1,5% deformação ou alongamento.

Traçando-se uma curva de número de onda Raman  $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$  versus  $\varepsilon$  % (alongamento), a inclinação da parte linear da curva é S. Assim:

$$d\Delta\nu/d\varepsilon = S \quad (\text{Equação 28})$$

e  $\Delta\nu/\varepsilon$  depende da estrutura do polímero ou copolímero.

Da teoria<sup>[28]</sup> sabe-se que  $K_E$  é o fator de concentração de tensão experimental, o qual pode ser expresso pela tensão local ( $\sigma_{yy}$ ) dividida pela tensão total aplicada na massa de um corpo-de-prova ( $\sigma_o$ ). A mesma relação também é válida para a deformação ( $\varepsilon$ ). Assim, por similaridade, tem-se:

$$K_E = \sigma_{yy}/\sigma_o = \varepsilon_{yy}/\varepsilon = d\Delta\nu_{yy}/d\Delta\nu_o \quad (\text{Equação 29})$$

onde,

$d\Delta\nu_{yy}$  = alteração no número de onda Raman local na posição A ou B do defeito;

$d\Delta\nu_o$  = alteração no número de onda Raman na posição fora da área do defeito e assim, livre de concentração de tensões (em todos os casos com os feixes de laser polarizados paralelamente ao eixo y). Assim, a Equação seguinte pode ser utilizada para a medida do fator de concentração de tensões com orifícios:

$$K_T = \sigma_{yy} / \sigma_o = [Lf a^{1/2} (1 + \rho/r)] / [(2r)^{1/2} (1 + \rho/2r)^{3/2}], \quad (\text{Equação 30})$$

onde,

$K_T$  = fator experimental de concentração de tensões;  $Lf$  = parâmetro de correlação de largura finita;  $r$  = distância ao longo do equador da borda do orifício.  $K_T$  é correlacionado também com o raio do orifício<sup>[28]</sup>.

M. C. Andrews and R. J. Young<sup>[29]</sup> usaram Espectroscopia Raman para analisar a deformação de fibras de aramida e compósitos e concluíram que esta técnica pode ser usada para estudar a deformação molecular de fibras de aramida e também para analisar os micromecanismos de deformação destas fibras de aramida em matrizes de resina epoxídicas. Foi encontrado que a distribuição da tensão ou deformação pode ser medida ao longo de uma pequena fibra seguindo-se a deformação que induz alterações nas bandas Raman. A técnica Raman pode também ser utilizada para estudar o processo de fragmentação em detalhes ao longo de uma fibra de aramida de alto módulo e comparar as propriedades interfaciais das fibras com diferentes tratamentos superficiais. Este resultado é de importância fundamental para o entendimento da transferência de tensão da matriz para a fibra num compósito.

Há outros trabalhos com bons resultados no grupo da UMIST, utilizando esta técnica, mas nenhum deles trata do material aqui em questão, PC, ou outro polímero, sem cargas.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e Métodos

Para atingir o Objetivo, os seguintes passos foram percorridos:

Etapas de desenvolvimento do trabalho:

- escolha de tipo de material ou grau do Policarbonato (PC);
- definição das condições mais adequadas de moldagem;
- injeção dos corpos-de-prova;
- avaliação do efeito do “annealing”, tratamento térmico para alívio de tensões, nos corpos-de-prova injetados, quanto à alteração nas linhas ou campos de tensão e no nível destas tensões;
- avaliação do efeito desse tratamento térmico nas propriedades mecânicas, resistência à tração, alongamento à ruptura e resistência ao impacto;
- acompanhamento por luz polarizada dos corpos de prova de tração e impacto, com e sem “annealing”; os últimos entalhados, alguns antes e outros após o tratamento térmico, para comparação das linhas de tensões, antes e após a relaxação destas;
- aplicação da teoria do mecanismo de fratura elástico-linear (MFEL) ao polímero amorfo em questão, com abordagem do efeito do crescimento de fissuras;
- determinação da tensão crítica,  $\sigma_c$ , por ensaio de impacto instrumentado;
- acompanhamento das superfícies de fratura, após tração e impacto, por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- realização dos ensaios de tração com os corpos de prova apropriados, em três diferentes velocidades, na temperatura ambiente;

- obtenção do módulo de Young, utilizado para cálculos posteriores de microtensão e deformação;
- obtenção de estrutura em fratura, para a condição e material utilizados e da inédita estrutura diamante, para alguns casos;
- aplicação de Espectroscopia Raman acoplada ao microscópio óptico e a acessórios de aplicação de força, para a determinação quantitativa da tensão em microcorpos-de-prova de tração;
- comparação de resultados preliminares encontrados para o PC, mesmo sem carga, obtidos microscopicamente, com os determinados em nível macro, anteriormente, por “holle drilling strain gage” (HDST);
- determinações de tensão, por Espectroscopia Raman e microscopia óptica, em pequenos corpos-de-prova de impacto, em curvatura ou flexão (“bending”);
- construção de uma curva de calibração de tensão medida com “micro strain gage” ou micro-extensômetro, para baixa deformação, versus “shift” ou a alteração nas absorções do espectro Raman;
- medição da deformação na absorção Raman, por deslocamento medido na tela, com microscopia óptica;
- aplicação de carga, com Espectroscopia Raman; por este meio, a posição do pico no espectro foi medida em função da força aplicada em uma determinada área, ou tensão. A faixa de carga aplicada foi no mesmo nível da tensão residual medida anteriormente pelo método do “hole drilling strain gage” para produtos de policarbonato;
- detecção de melhores resultados na espectroscopia Raman (foram obtidos com a aplicação de carga);
- entendimento das tensões residuais, tais como: tensões residuais internas, tensões de moldagem, diferentes formas de tensões congeladas, tensões de tração, tensões de compressão, etc, todas fazendo parte do contexto total de tensão-deformação.

A avaliação de tensões existentes no polímero, por várias maneiras, foi realizada para conseguir-se as determinações quantitativas das tensões residuais internas ou diferentes

formas de tensões congeladas; também na tentativa de correlacionar-se estes níveis de tensões com a determinação qualitativa, já bem conhecida, através de revelação de fissuras ou trincas por solventes.

#### *4.1 Material*

Foi utilizado o Policarbonato Lexan, grau 141 R, da General Electric. As características foram enviadas pelo fornecedor e encontram-se no Anexo 1.

#### *4.2 Condições de Injeção do Material*

Os grãos ou “pellets” foram secos em estufa com circulação de ar, a 120°C, por quatro horas. Após isto, foram injetados em uma Máquina Injetora Negri Bossi Plastics Machinery-John Brown NB 60, com Dimigraphic 90, D90, nas seguintes condições:

Rosca usada: pequena e fechada.

Molde usado: corpos-de-prova para tração e de impacto.

As seguintes condições foram usadas, segundo a referência [1]:

- 350°C para injetora, com ou sem pré- plastificação;
- 1200 kgf/cm<sup>2</sup> (inicial) e 500-800 kgf/cm<sup>2</sup> (final);
- bico de injeção: aquecido e fechado.

Foram utilizadas as seguintes variáveis:

Cilindro 2: 300°C

Cilindro 3: 280°C

Cilindro 4: 270°C

1ª velocidade de injeção: 80%

2ª velocidade de injeção: 80%, 30,0 mm.

3ª velocidade de injeção: 80%, 29,5 mm.

4ª velocidade de injeção: 80%, 29,0 mm.

5ª velocidade de injeção: 80%, 28,5 mm.

Pressão máxima de injeção: 80 bar. Posição de desengate do parafuso: Não, 28 mm.

Desengate da pressão hidrostática: Sim, 79 bar. Decaimento: 1,0 segundo.

1ª Contenção na pressão: 60 bar. Decaimento: 10,0 segundos.

1ª Velocidade da Rosca: 50%. 2ª : 50%.

1ª pressão de Retorno: 10 bar. 2ª : 10 bar.

Descompressão antes da Rosca: Não, 20 mm.

Descompressão depois da Rosca: Não, 20 mm.

Tempo de Transporte de Retorno: 3,0 segundos.

Transporte de Retorno anterior: sim/posterior: Não.

Tempo de Resfriamento: 30 segundos.

Temperatura do Molde: 100°C; não foi usado agente desmoldante.

Força de Travamento ou Retenção: 50%.

A metade das amostras moldadas por injeção passou por “annealing” por 2 horas, a 120°C;

1/3 das amostras, para ensaio de impacto, passou pelas mesmas condições de “annealing” antes e 1/3 após o entalhe. Após o “annealing”, foram resfriadas até a temperatura ambiente.

Para avaliar o efeito do tempo de “annealing” na alteração do nível de tensões, somente para alguns corpos-de-prova, aumentou-se este tempo de duas para quatro horas, na mesma temperatura de 120°C; estes também foram observados por luz polarizada.

### *4.3 Condições Experimentais*

#### *4.3.1 Ensaio de Impacto Charpy*

Os seguintes equipamentos foram utilizados:

-Ceast AFS/MK4-6500.000.1 Máquina de Ensaio de Impacto, com programa computacional específico Ceast para DOS-4.

- Milling Machine, para produzir os entalhes nos corpos-de-prova para Impacto.
- Travelling Microscope, para medidas da profundidade dos entalhes.
- Micrômetros.

Os corpos-de-prova foram injetados em moldes de 12,3 por 1,0 por 0,4 cm. Os entalhes em V (60°) foram realizados com máquina frezadora, com diferentes profundidades: 5,0; 2,5 e 1,0 mm. Em todos os entalhes foi utilizada uma lâmina “Gillete”; há uma citação na referência Protocolo de Williams <sup>[15][30]</sup>, sobre a melhoria na repetitividade das medidas após este procedimento. As condições para o ensaio foram:

Tempo de Ensaio: 8 ms

Comprimento do Martelo: 0,327m

Massa do Martelo: 4,18 kg

Ângulo de Início: 50,0 graus

Velocidade: 1,51 m/s

Energia: 4,78 J

Pré-gatilho: 96

Faixa de Golpe: 1,2 kN

Faixa de Trabalho: 0,24 kN

Corpo-de-prova na posição horizontal, preparado segundo ASTM D-256.

#### 4.3.2 Ensaio de Tração

Foi utilizada uma Máquina para Ensaio Mecânico de Tração Instron-1122.

As condições para este ensaio foram:

Velocidades: 20, 50 e 100 mm/min.

Célula de Carga: 5kN

Fundo de Escala: 50 N

Velocidade do Papel: 20 mm/min

Os corpos-de-prova para este ensaio foram preparados, segundo ASTM D-638, com e sem “annealing” .

Após os ensaios de impacto e de tração, utilizou-se Luz Polarizada, com lâmpada de sódio para fotografia, para verificação das linhas e franjas de tensões.

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV)

Um Microscópio Eletrônico de Varredura, Philips EM 505 foi utilizado.

As superfícies de fratura, após tração e impacto, foram recobertas por uma fase fina de ouro depositada em uma unidade de cobertura<sup>[31]</sup>. Os corpos-de-prova foram examinados no equipamento, a 10kV, que é a melhor condição para polímeros<sup>[32]</sup>, no equipamento utilizado.

#### 4.3.4 Espectroscopia Raman e Microscopia Óptica Acoplada

Os seguintes equipamentos e acessórios foram utilizados:

- Sistema de Espectroscópio Raman Renishaw e Microscópio Modelo 1000 acoplado.
- Micro-Medidores de Alongamento por Resistência Elétrica, (“Electrical Resistance Strain Gage”), tamanho grande (fator= $2,06 \pm 0.5\%$ , a  $24^{\circ}\text{C}$ ) e tamanho pequeno (fator= $2,09 \pm 0.5\%$ , a  $24^{\circ}\text{C}$ ), da MM Engineering Data Sheet, Micro-Measurements Division.
- Célula para Deformação Minimat, Minimat Straining Rig Road Cell, da Polymer Laboratories.
- Multímetro Digital Thurlby 1905 a.
- Medidor de Carga com Máquina de Ensaio de Materiais em Miniaturas, da Polymer Laboratories. (Measure for Load with Machine Miniature Materials Tester, Polymer Laboratories).
- Máquina de fresagem para diferentes orifícios.

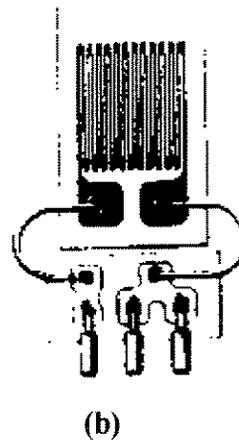
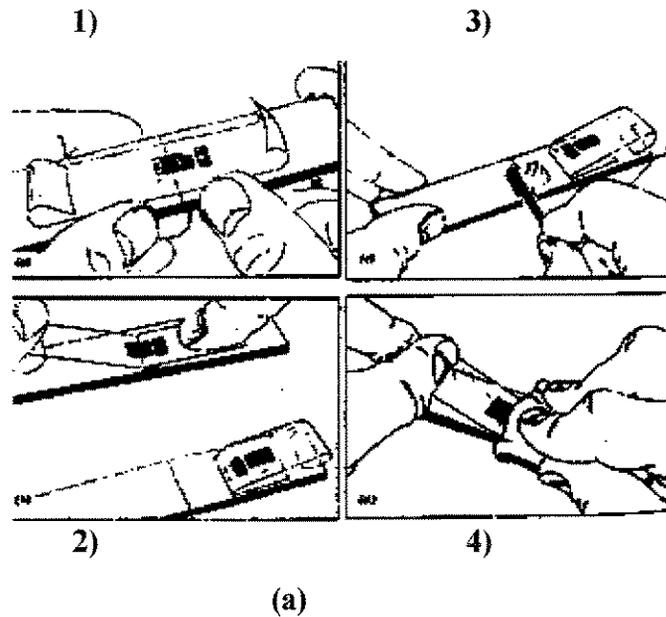
A- Preparação de amostras

Métodos de montagem dos “Strain gages”: adesivos e soldagem<sup>[25][33]</sup>

Procedimento:

- 1- Alisar, mas não polir, a superfície da amostra.
- 2- Limpar com solvente ou solventes; o solvente não pode mudar a superfície da amostra.
- 3- Aplicar solução ácida (HCl 0,1 N) para aumentar pontos de adesão.
  
- 4- Neutralizar a amostra com solução básica (NaOH 0,1 N).
- 5- Com uma pinça, colocar o “strain gage” com uma fita selante, tipo Durex, na região central da superfície e fazer uma dobra em ambas as extremidades do pedaço do Durex, o qual precisa cobrir a superfície do corpo-de-prova onde o “strain gage” será colado. A principal superfície do “strain gage” deve ser colada para baixo, em contato com o corpo-de-prova.
- 6- Colocar, adequadamente, quantidade suficiente de adesivo selecionado na superfície do corpo-de-prova.
- 7- Com a fita selante do tipo Durex, colar, cuidadosamente, o “strain gage” na superfície do corpo-de-prova, sobre a camada de adesivo.
  
- É necessário esperar a cura total do adesivo; depois disto, continua-se o procedimento com a soldagem.
  
- 8- Realizar a microsoldagem muito cuidadosamente, utilizando somente a parte de cobre para treinamento, porque é menos cara.
- 9- Conectar os fios, previamente preparados e com as extremidades já soldadas, no “strain gage”: dois são soldados juntos com o condutor metálico, no pequeno final do “strain gage” e os outros condutores metálicos, no contato de cobre próximo ao “strain gage”. O mesmo procedimento precisa ser feito para ambas as extremidades do strain gage.
- 10- Conectar os outros finais dos fios a um multímetro e acertar a resistência inicial do “strain gage” (em geral, 350 ohms, aproximadamente).

A Figura 12, que se segue, ilustra este procedimento:



**Figura 12: Montagem de “strain gage”:** (a) 1) posicione o medidor, “gage”, e coloque-o com a fita; 2) exponha a área para a colagem; 3) aplique uma camada fina de adesivo sobre a área de colagem;  
4) coloque a fita com o “strain gage” e limpe algum excesso de adesivo que possa sair.  
(b) detalhe de um “strain gage” usado.<sup>[25]</sup>.

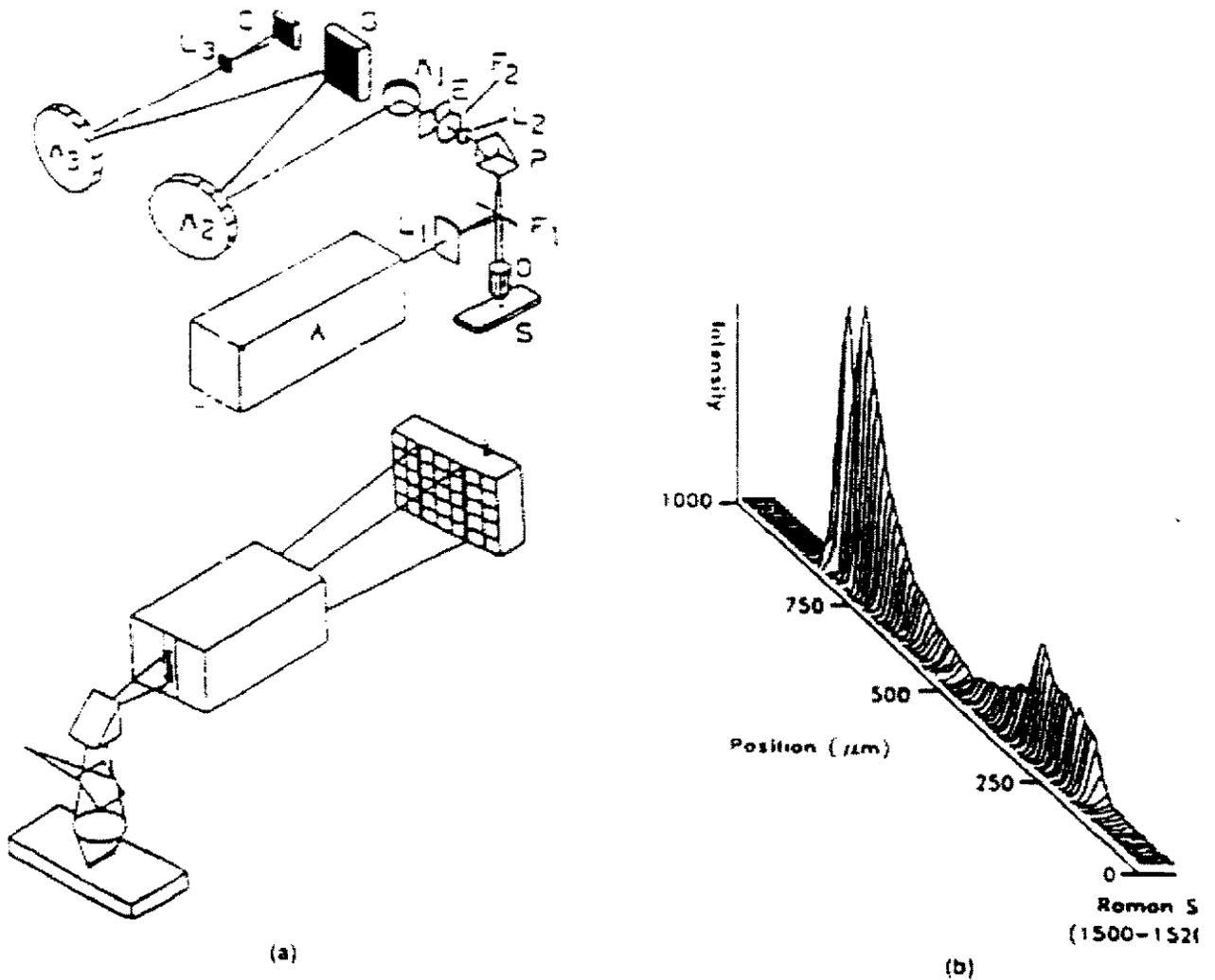
## B- Medições de absorções Raman

As medições de absorções Raman foram realizadas com o Espectrofotômetro Raman Renishaw, acoplado ao Microscópio Óptico.

A Figura 13 mostra um esquema representativo do equipamento utilizado<sup>[21]</sup>:

Foi obtido um espectrograma na faixa de 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , com boa resolução. Primeiramente, a faixa de varredura selecionada foi 1200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , espectro centralizado em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , com tempo de exposição de 10 segundos.

Foi tentada a obtenção de espectros de corpos-de-prova para o ensaio de impacto, com acessório de flexão ou “bending”, a diferentes tensões, tentando-se medições por deslocamento, sem “strain gage”; como resultado, não foram obtidas variações nas posições das absorções Raman. Foi então aplicada muita curvatura, até o ponto máximo possível, atingindo a lente do microscópio; mesmo assim, não houve deslocamento significativo nas posições das absorções Raman.



**Figura 13:** Figura ilustrativa de Espectroscópio e Microscópio Raman Renishaw<sup>[21]</sup>

Foi vista a repetitividade da posição Raman no número de onda de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , em corpos-de-prova para o ensaio de impacto e o resultado encontrado foi satisfatório (média= $1600,17 \pm 0,02\%$ ). Foram realizadas medições dos outros lados dos corpos-de-prova, obtendo-se piores resoluções nos espectrogramas. O melhor lado é o brilhante, lado oposto ao do bico da injeção; este lado posiciona-se para cima.

Em micros-corpos-de-prova para o ensaio de tração, foram tentadas medições com Minimat com pequeno “strain gage”, obtendo-se bons espectros, mas, apesar de aumentar-se muito o alongamento, manualmente, a medida da resistência no multímetro não mudou. Então, estes

corpos-de-prova foram levados à oficina onde foram realizados os pequenos buracos ou orifícios, para posteriores medições, para aplicação da referência <sup>[28]</sup>.

Em corpos-de-prova de impacto, com “strain gage” grande, foram realizadas medições em acessório de “bending”, que resultaram em bons espectros para diferentes alongamentos; a resistência aumentou até quase 4% em alongamento. A posição na banda no espectro Raman não mudou significativamente. O acessório para “bending” era somente para 1% de alongamento.

Micro-corpos-de-prova de tração, com pequeno “strain gage”, e agora com orifícios ou buracos, foram para as medições em Minimat; foi difícil conseguir alcançar resistência para 1% alongamento, desde que era necessário um aumento manual muito grande, no alongamento no Minimat, mesmo assim, sem muita mudança na resistência. Subitamente ocorreu um aumento incontrolado, até 700 ohms aproximadamente; nesta circunstância, um bom espectro foi obtido, sem mudança na posição na banda Raman. Após este alto valor de resistência, ela tornou-se mais estável e iniciou-se um decréscimo até aproximadamente o valor inicial, 350,8 ohms. Mais dois espectros foram realizados, com a mesma posição Raman. Então, novamente tentando-se um aumento na resistência, os corpos-de-prova passaram por uma falha catastrófica, até a fratura. Após isto, foi feita tentativa na mesma amostra, em outros corpos-de-prova, sem “strain gage”, somente com uma marcação, para medições de deformações por deslocamento, mas não foram obtidos bons espectros, o que pode ter sido devido à tinta fluorescente<sup>[22]</sup>.

O adesivo utilizado foi do tipo epoxídico; uma outra tentativa foi feita com um adesivo de cianoacrilato, que mostrou melhor desempenho. Duas outras tentativas com pequenos “strain gages” não foram satisfatórias, em corpos-de-prova usados anteriormente; pensou-se que o adesivo à base de cianoacrilato atacava a superfície da amostra; então, foi feita uma tentativa de se retornar ou de se aproximar da superfície original com polimento, mas não foram obtidos bons resultados. Novamente mais corpos-de-prova foram ensaiados, somente por deslocamento, mas não houve boa resolução do espectro.

Houve a necessidade de calibração do equipamento; após isto, obteve-se boa resolução nos espectros.

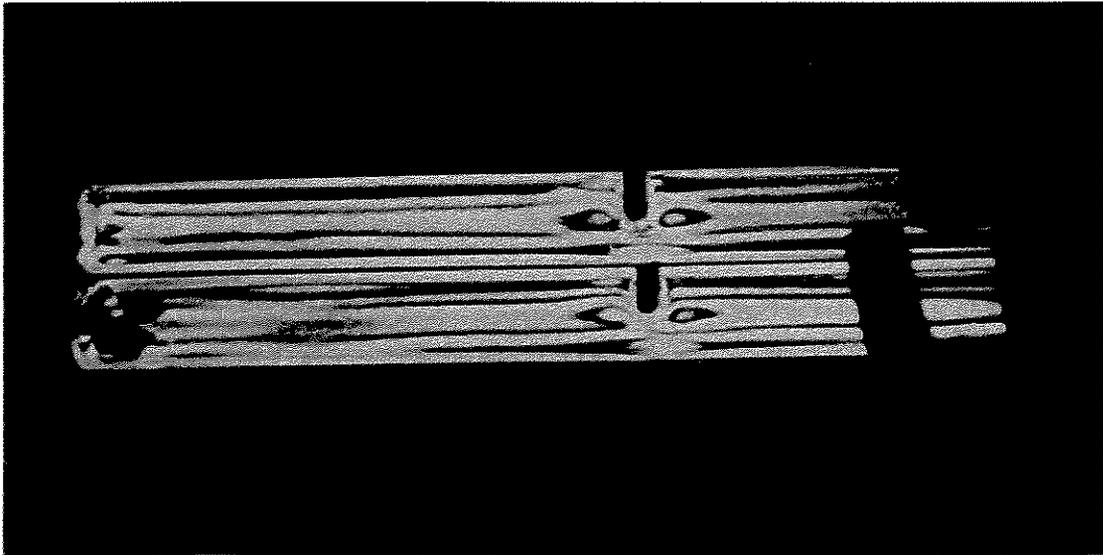
Foi tentada a medição da tensão por aplicação de carga, obtendo-se boas respostas, mas com corpos-de-prova já anteriormente ensaiados. A partir disso, novas amostras foram preparadas na oficina e novas medições realizadas, novamente com “strain gages”, com bons resultados, que aqui são mostrados. Estas últimas medições foram realizadas com aplicação de carga, a qual foi a melhor condição para Policarbonato não carregado.

Encontra-se, no Anexo 2, o Procedimento para conseguir-se um espectro e realizar-se medições de resistência<sup>[22][20]</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Luz Polarizada

Esta técnica foi utilizada para observação visual de linhas ou franjas de tensões ao redor de entalhes, pontos concentradores de tensões. O efeito do alívio de tensões pelo “annealing” (2 horas a 120°C) foi acompanhado. As seguintes fotografias de corpos-de-prova com e sem “annealing”, mostram os diferentes níveis de concentração de tensão e alívio destas tensões (Figuras 14 a 20).



**Figura 14:** Corpos-de-prova com entalhe de 5,0 mm em V, sem “annealing”

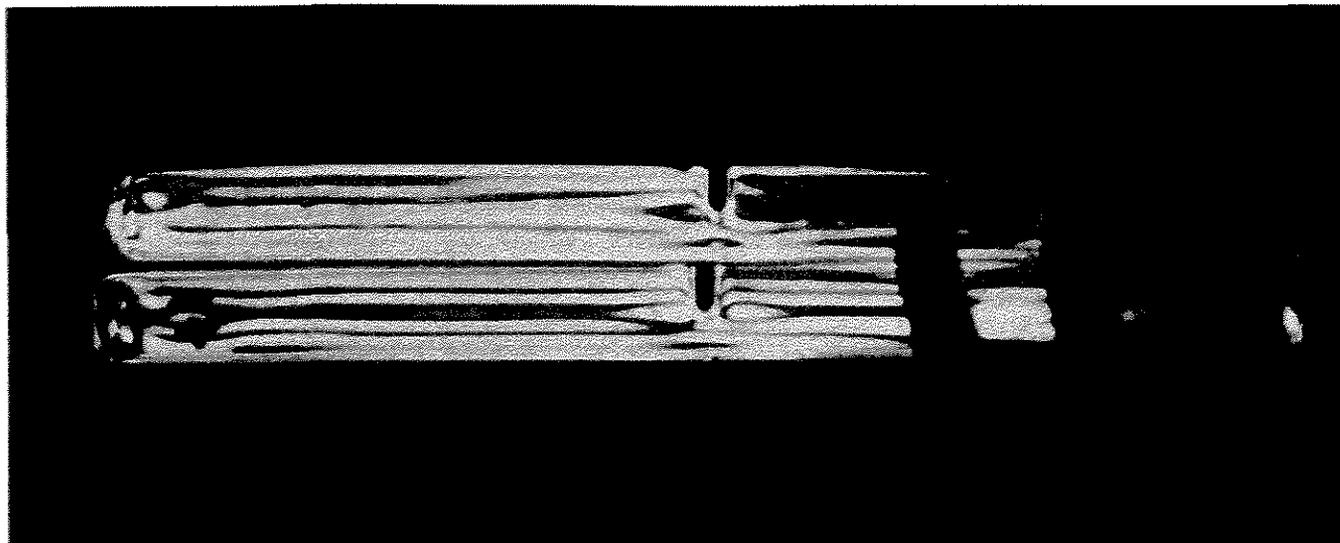


Figura 15: Corpos-de-prova com entalhe de 5,0 mm em V, entalhados antes do  
“annealing”

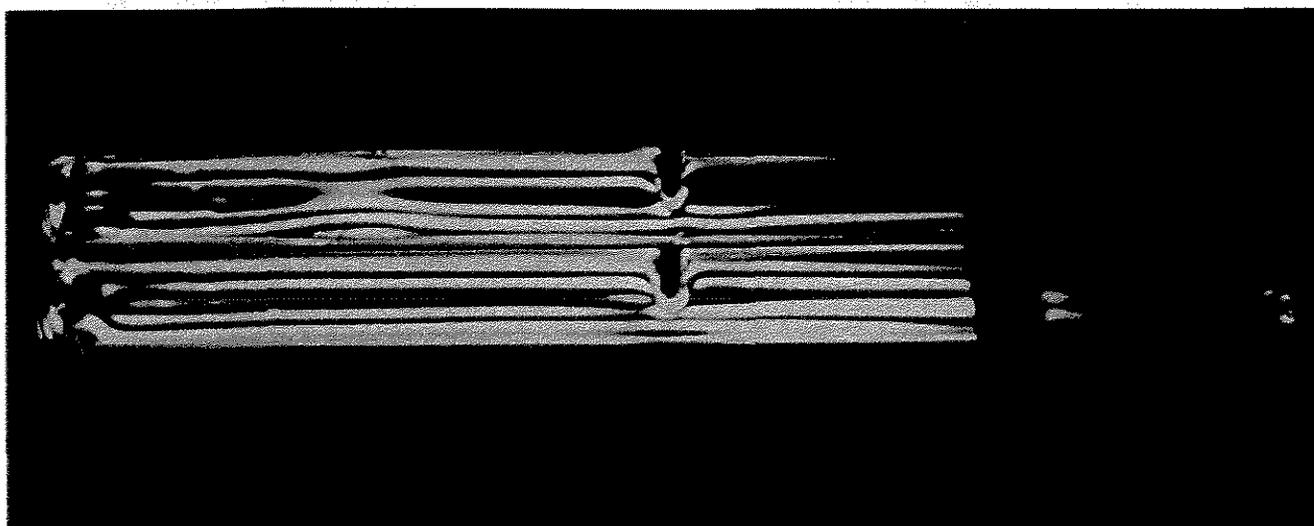
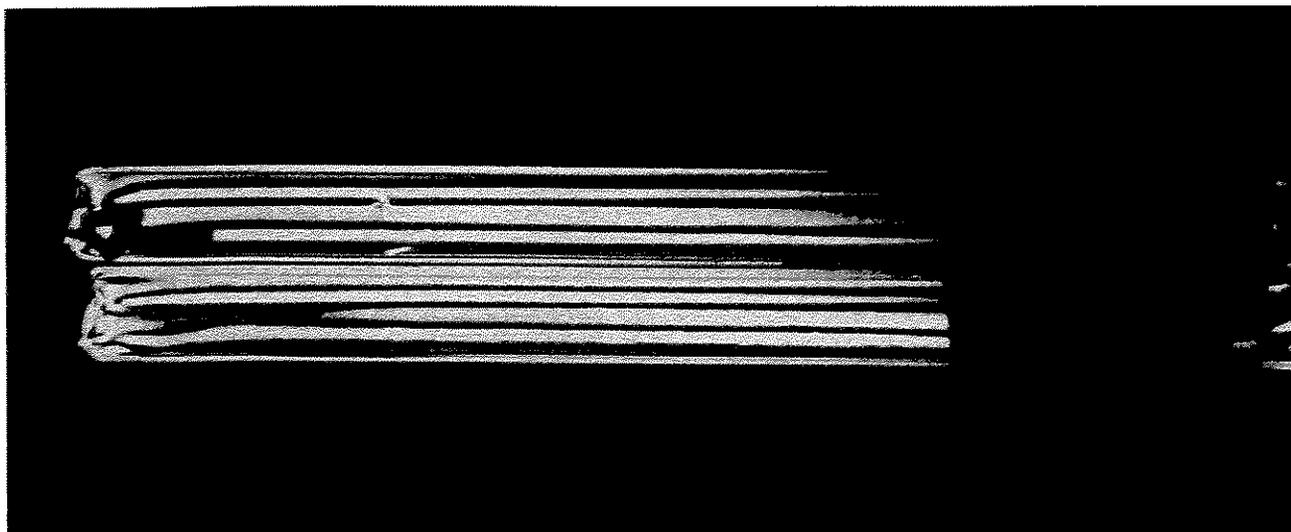
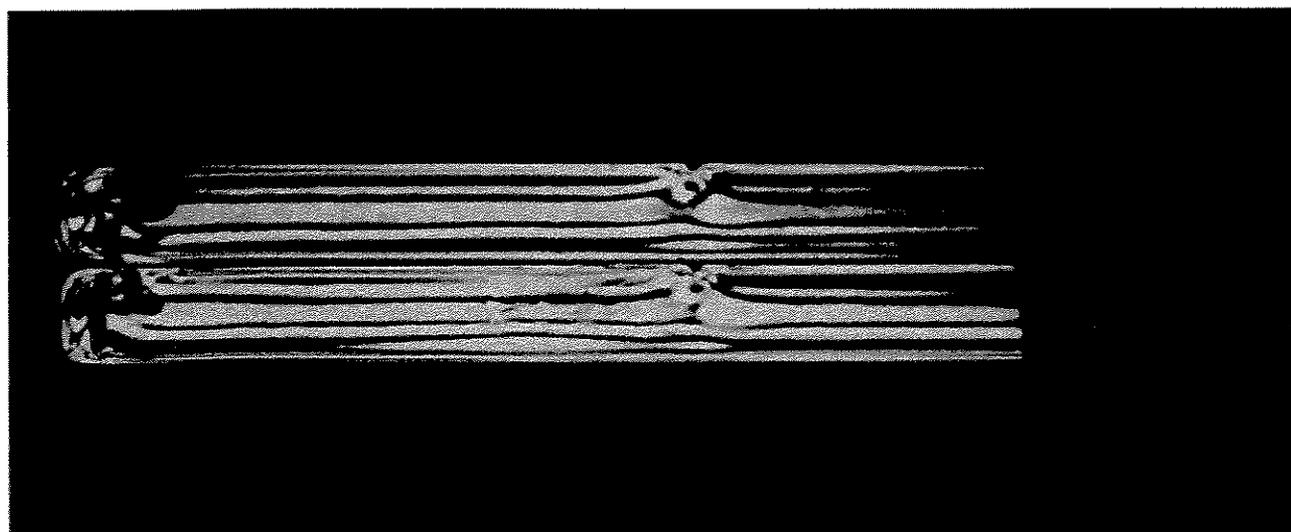


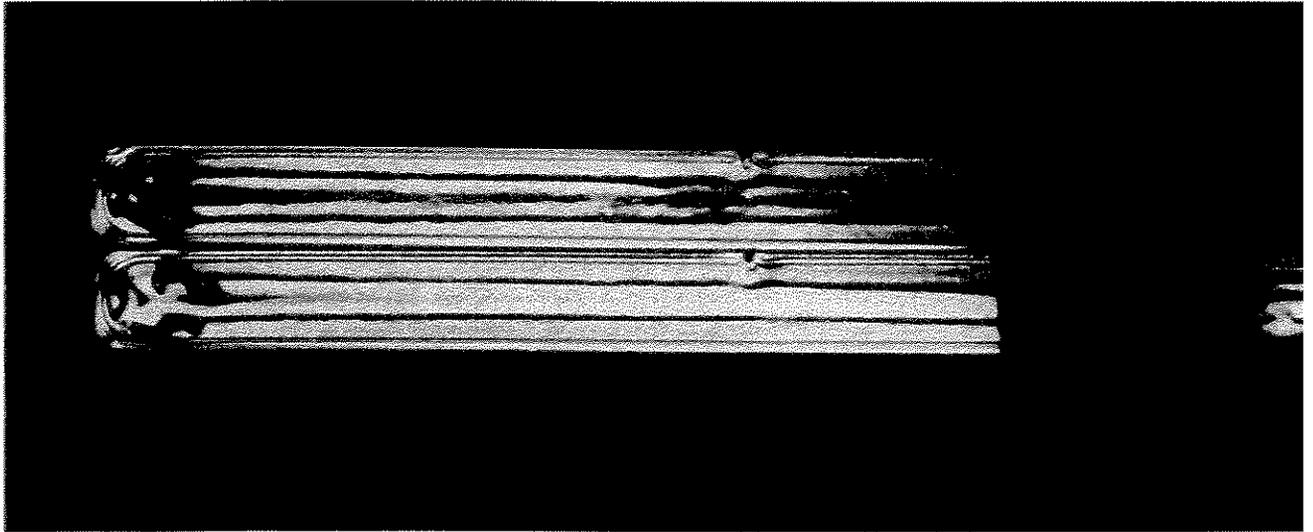
Figura 16: Corpos-de-prova com entalhe de 5,0 mm em V, entalhados depois do  
“annealing”



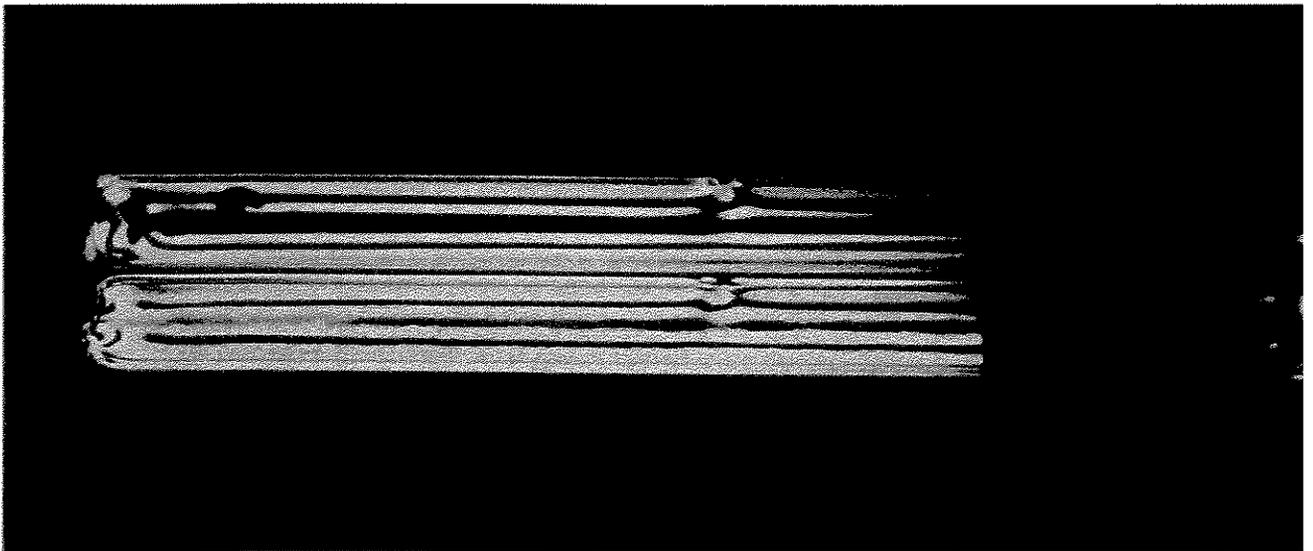
**Figura 17: Corpos-de-prova sem entalhe e sem “annealing”**



**Figura 18: Corpos-de-prova com entalhe de 1,0 mm em V, sem “annealing”**



**Figura 19: Corpos-de-prova com entalhe de 1,0 mm em V, entalhados antes do “annealing”**



**Figura 20: Corpos-de-prova com entalhe de 1,0 mm em V, entalhados depois do “annealing”**

Na Figura 14 podem ser vistas as linhas de tensão e a região das concentrações de tensões ao redor dos entalhes com muita intensidade; pode-se dizer que os corpos-de-prova com entalhe

de 5,0 mm em V, sem “annealing” constituem o pior caso. Na Figura 15 pode ser visto que houve uma diminuição nas franjas de tensão e também na região de concentração de tensão, a qual foi menos acentuada que as das Figuras 14 e 16. Na Figura 16, a região de concentração de tensões foi bem menor; esta situação é melhor que a da Figura 14, porque o “annealing” foi eficiente no alívio de tensões. O tratamento térmico de “annealing”, na temperatura próxima à da Tg, alivia ou relaxa as tensões congeladas, por alteração no estado de equilíbrio orientacional molecular. A questão do entalhe é importante, no caso de produtos, que durante sua manufatura passam por operações como esta, como é o caso dos blocos de conexões utilizados em telecomunicações, apresentados na Figura 1, que passam por cravamento dos pinos metálicos.

A Figura 17 mostra as linhas de tensões bem definidas. Em corpos-de-prova sem entalhe e com mais que duas horas de “annealing” (4 horas), o nível de tensões diminui muito em comparação com os corpos-de-prova com “annealing” das Figuras apresentadas, os quais passaram por apenas duas horas de tratamento térmico, evidenciando a maior eficiência de um tempo maior de “annealing”, com o qual há mais tempo de rearranjos moleculares para o alívio de tensões. As Figuras 18, 19 e 20 mostram o menor efeito na concentração de tensões de um pequeno entalhe. Esta técnica aqui usada qualitativamente, tem sido muito aplicada para medir quantitativamente o nível de tensões em amostras transparentes, pelo Método de Moire, como citado em Métodos Ópticos de Análises de Tensões<sup>[25]</sup>; neste caso, a seguinte Equação pode ser usada:

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 = np / lg - np \quad (\text{Equação 31})$$

onde,

$p$  = espaçamento entre franjas de Moire

$n$  = número de franjas de Moire no comprimento medido

$lg$  = comprimento medido

Observação: valores positivos para deformação por tração e valores negativos para deformação por compressão.

## **5.2 Ensaio de Impacto Charpy Instrumentado**

Conforme enfocado na introdução teórica, através deste ensaio se almeja também, além da determinação da resistência do material ao impacto, a determinação de  $K_c$  e  $G_c$  como resultado da aplicação da teoria de MFEL, e da tensão crítica. A influência do “annealing” antes e após o entalhe foi verificada, bem como a influência das diferentes profundidades destes. Em todos os casos foi obedecido o procedimento de refino por “Gillete”. Nos Anexos 8 e 9, encontram-se ilustrações de registros de resultados de ensaio de impacto instrumentado.

Os ensaios mecânicos, de impacto, bem como o de tração, foram realizados à temperatura ambiente dos laboratórios, ou seja,  $22 \pm 2$  °C.

Vale a pena novamente ressaltar a importância da aplicação da teoria do MFEL ao ensaio de impacto, para obter-se todos os valores mostrados na Tabela 2, através dos quais consegue-se os valores de tensão crítica,  $\sigma_c$ (MPa), que corresponde à tensão máxima suportável pelo material antes da fratura.

A Tabela 2, a seguir, mostra os resultados dos ensaios de impacto, para os corpos-de-prova de Policarbonato, PC, com diferentes profundidades de entalhes em V, estes confeccionados antes ou após “annealing”, de 2 horas a 120°C. Seguem alguns exemplos de notação destes corpos-de-prova, utilizados na Tabela 2:

5,0 mm Após “Annealing” = corpo-de-prova de entalhe de 5,0 mm de profundidade, entalhado após o “annealing”;

1,0 mm Antes “Annealing” = corpo-de-prova de entalhe de 1,0 mm de profundidade, entalhado antes do “annealing”.

**Tabela 2: Parâmetros obtidos através da aplicação da Teoria do MFEL aos resultados\*\* dos Ensaio de Impacto Charpy Instrumentado, para corpos-de-prova de PC, à temperatura ambiente**

Corpos-de-prova	a/D	Y	BD $\phi(10^{-1})$ (mm <sup>2</sup> )	W(10 <sup>-2</sup> ) (J)**	G <sub>c</sub> (J/m <sup>2</sup> )	K <sub>c</sub> (10 <sup>6</sup> ) (Nm <sup>-3/2</sup> )	$\sigma_c$ (MPa)
5.0 mm Sem "Annealing"	1,3± 0,0	41,0± 0,0	6,5± 0,3	13,9± 7,4	0,2± 0,1	16,8± 6,3	6,1± 2,2
2.5 mm Sem "Annealing"	0,60± 0,04	3,5± 0,4	52,9± 8,5	13,1± 0,2	0,030± 0,003	6,5± 0,5	32,0± 0,3
1.0 mm Sem "Annealing"	0,30± 0,07	1,80± 0,08	165,0± 34,0	18,9± 3,3	0,01± 0,04	4,3± 0,4	75,3± 6,9
5.0 mm Após "Annealing"	1,30± 0,01	38,3± 0,5	6,80± 0,02	4,9± 4,6*	0,07± 0,07	10,8± 4,5	4,1± 1,8
2.5 mm Após "Annealing"	0,80± 0,04	5,7± 0,8	3,30± 0,07	7,5± 1,3	0,30± 0,07	20,2± 3,6	72,1± 4,7
1.0 mm Após "Annealing"	0,3± 0,0	1,8± 0,0	15,9± 0,0	14,5± 1,2	0,090± 0,007	12,5± 0,5	219,3± 9,4
5.0 mm Antes "Annealing"	1,20± 0,06	32,2± 7,0	6,70± 0,09	20,3± 2,9	0,30± 0,04	21,3± 1,0	8,8± 3,6
2.5 mm Antes "Annealing"	0,70± 0,06	4,8± 1,1	34,6± 11,6	10,1± 1,6	0,03± 0,01	6,7± 1,5	26,1± 0,2
1.0 mm Antes "Annealing"	0,3± 0,2	2,0± 0,4	160,9± 106,5	15,90± 0,05	0,010± 0,005	4,2± 0,9	70,9± 1,4

\*O valor seria reduzido, se retirado corpo-de-prova com fratura irregular.

No mínimo, cinco corpos-de-prova foram usados, para cada diferente condição de entalhe e “annealing”. Pode ser observado que amostras com diferentes entalhes e sem “annealing” e as com entalhe antes do “annealing” apresentam valores para  $W=E$  ( $F_{max}$ ), da Tabela 2, sem uma tendência à diminuição ou aumento em função do tamanho dos entalhes. Somente para amostras com entalhes feitos após “annealing”, o valor de  $W$  aumenta com a diminuição no tamanho dos entalhes. Outro ponto a considerar é que o desvio padrão para os valores de  $W$ , para amostras sem “annealing”, foram altos. Pode-se concluir que o annealing aumentou a repetitividade dos resultados deste ensaio de impacto, o que pode ser mais facilmente visualizado na propriedade força de impacto,  $F(N)$ , obtida diretamente no ensaio, com resultados mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3: Resultados obtidos diretamente no Ensaio de Impacto Charpy Instrumentado, para corpos-de-prova de PC**

Corpo-de-prova	F(N)
5.0mm Sem “Annealing”	43,41±23,92
2.5mm Sem “Annealing”	74,93±8,65
1.0mm Sem “Annealing”	101,01±6,28
5.0mm Após “Annealing”	30,46±33,35*
2.5mm Após “Annealing”	64,44±3,39
1.0mm Após “Annealing”	98,62±2,57
5.0mm Antes “Annealing”	37,70±3,31
2.5mm Antes “Annealing”	81,15±3,64
1.0mm Antes “Annealing”	84,82±9,05

\*valor reduzido, se retirado corpo-de-prova com fratura irregular.

Através dos valores de  $G_c$ , vistos na Tabela 2, a energia necessária para a iniciação da trinca por unidade de área, ou a energia de fratura, não mostrou uma variação conclusiva, diferentemente do que ocorreu para a tensão crítica, Através de  $\sigma_c$ , que é a tensão máxima que o material suporta antes da fratura, ou seja, tensão crítica, pode ser visto o melhor desempenho da amostra com entalhe depois do “annealing”. Também, o comportamento das amostras sem “annealing ou com entalhe antes do “annealing” foi praticamente o mesmo. Outro ponto a ser considerado é que esta propriedade,  $\sigma_c$ , refletiu o que é esperado em relação à concentração de tensões pelos entalhes, ou seja, os menores entalhes, para os três casos quanto ao “annealing”, apresentaram maiores tensões críticas; isto indica que um material ou produto na condição de um menor entalhe teria um desempenho melhor.

Assim, com a aplicação da MFEL em propriedades obtidas no ensaio de impacto, pode ser feito o cálculo da tensão crítica,  $\sigma_c$ , de  $Kc$  e de  $G_c$ , importantes em estudos de fratura e análises de falha e, em geral, em estudos de comportamentos de materiais.

Enfatizando, através dos resultados da tensão crítica, pode-se dizer que para pequenos fatores de concentração de tensão, os valores encontrados são muito altos, conforme o esperado, porque o nível de concentração de tensões para menores entalhes é menor.

Outro aspecto a ser discutido é que o nível de tensões residuais calculadas macroscopicamente, pelo método do “hole-drilling strain gage”, anteriormente (-0,10 até 6,7 MPa, para diferentes produtos)<sup>[34]</sup> foi na faixa das tensões críticas para corpos-de-prova com maior entalhe; as amostras sem “annealing” e entalhadas antes do “annealing” apresentaram níveis de tensões bem menores que o das tensões críticas das amostras com entalhe depois do “annealing”, para os menores entalhes.

Então, sobre o “annealing” afetando o nível de tensões e, conseqüentemente, o desempenho dos materiais, a seguinte relação pode ser escrita, onde  $\sigma_c$  é a tensão crítica:

$\sigma_c$  Entalhe Após “Annealing”  $> \sigma_c$  Entalhe Sem “Annealing”  $\geq \sigma_c$  Entalhe Antes “Annealing”.

Isto é importante para o caso de produtos plásticos nos quais os contatos metálicos, tais como os pinos, são colocados ou cravados nos blocos (da Figura 1, por exemplo), em que cada pequeno orifício pode aumentar ou diminuir o nível das tensões em cada ponto. Portanto, o “annealing” antes e após esta operação precisa ser avaliado.

$G_c$  e posteriormente,  $K_c$ , pode ser calculado pela inclinação da curva <sup>[22][15]</sup>,  $\sigma$  versus  $1/Ya^{1/2}$ , com diferentes profundidades de entalhes; com o intuito de avaliar como estes parâmetros afetam a concentração de tensões, bem como pela importância deste aspecto na manufatura de produtos, os três valores foram apresentados na Tabela 2.

A tensão de iniciação de fissuras,  $\sigma_c$ , decresce, conforme a temperatura de ensaio é aumentada e a taxa de deformação é diminuída; as fissuras ocorrem à, aproximadamente, metade da tensão no escoamento<sup>[9]</sup>.

### 5.3 Ensaio de Tração

Verificou-se as influências do “annealing” e das velocidades de ensaio sobre o Módulo de Young, Tensão Máxima de Escoamento, Alongamento no Escoamento, Tensão Máxima na Ruptura e Alongamento na Ruptura. O objetivo deste ensaio também foi o da determinação das tensões críticas, neste caso sendo a metade das tensões máximas de escoamento, ponto onde as fissuras iniciam segundo Young<sup>[9]</sup>. Foram utilizados corpos-de-prova sem entalhes, de acordo com a Norma ASTM D-638. Todos os corpos-de-prova para ensaio de tração foram do tipo “gravata”, ou “halteres”.

A Tabela 4, que se segue, mostra os resultados para os corpos-de-prova com ou sem “annealing”, a diferentes velocidades de ensaio:

**Tabela 4: Resultados obtidos, por Ensaio de Tração, em corpos-de-prova de PC, a 22 ± 2 °C**

CP/ Velocidade de Ensaio (mm/min)	Módulo de Young (10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup> )	Tensão no Escoamento (10 <sup>7</sup> N/m <sup>2</sup> )	Alongamento no Escoamento (%)	Tensão na Ruptura (10 <sup>7</sup> N/m <sup>2</sup> )	Alongamento na Ruptura (%)
Sem Annealing / 20	1,95±0,27	9,83±3,15	5,6±2,3	8,53±1,06	71,0±19,9
Com Annealing/ 20	1,97±0,27	9,43±2,83	6,6±1,2	8,81±1,15	53,9±22,6
Sem Annealing / 50	1,67±0,14	11,09±3,99	6,1±2,1	9,63±2,21	75,4±38,5
Com Annealing/ 50	2,08±0,24	11,80±1,65	6,1±1,7	9,02±0,81	50,5±33,8
Sem Annealing / 100	1,68±0,03	11,56±0,92	7,0±0,9	9,93±1,69	68,1 ±46,3

Sem “Annealing”/20 = Sem “annealing”, a 20 mm/min.

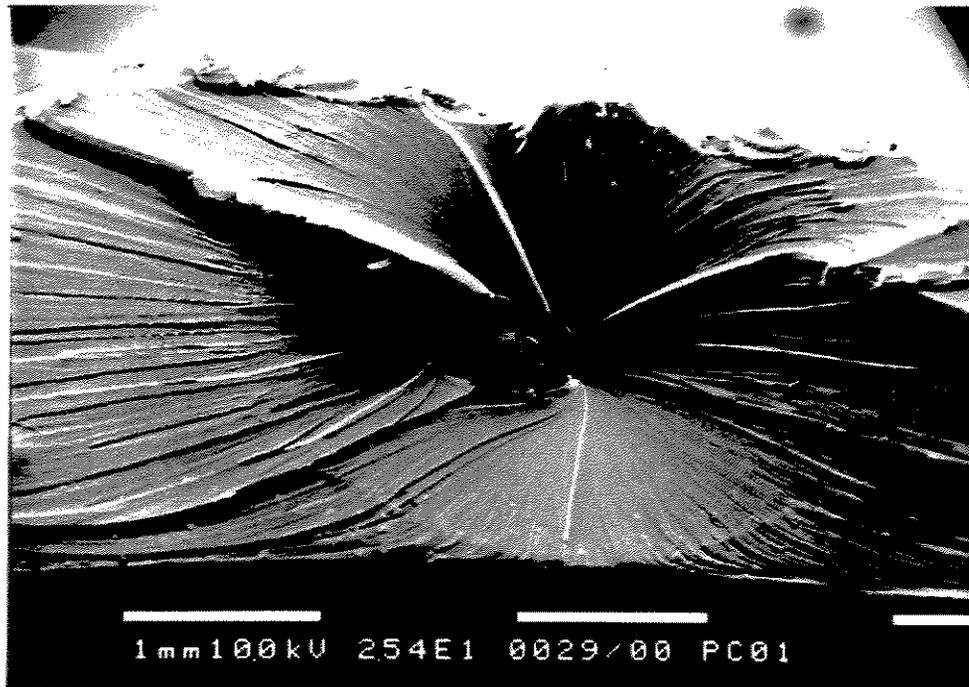
Os resultados são a média de, no mínimo 10 corpos-de-prova; porque os desvios padrão são muito grandes, quase não é possível verificar diferenças entre amostras com e sem “annealing”. Apesar dos altos desvios-padrão, a propriedade alongamento na ruptura (%) parece estar numa faixa de valores maiores para as amostras sem “annealing”, o que concorda com o fato de que o “annealing” torna a amostra mais frágil<sup>[11]</sup>.

Os Módulos de Young obtidos, em torno de 1,9.10<sup>9</sup> N/m<sup>2</sup>, à temperatura ambiente, em ordem de grandeza, concordam com o encontrado em literatura<sup>[9]</sup>. Na avaliação das propriedades físicas como função das taxas de resfriamento de PC envelhecido, a 120°C, estudado por Hill et al<sup>[35]</sup>, os ensaios de tração não mostraram tendência significativa na tensão no escoamento, ou na resistência à tração (no ponto máximo), como função destas taxas de resfriamento devido, possivelmente, às tensões de compressão induzidas pelo resfriamento; já a resistência à fratura no impacto aumenta com o aumento da taxa de resfriamento.

#### *5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As seguintes fotomicrografias, das Figuras 21 a 34, mostram as superfícies de fratura após os ensaios de impacto e de tração, para as amostras em diferentes condições de “annealing” e de ensaios.

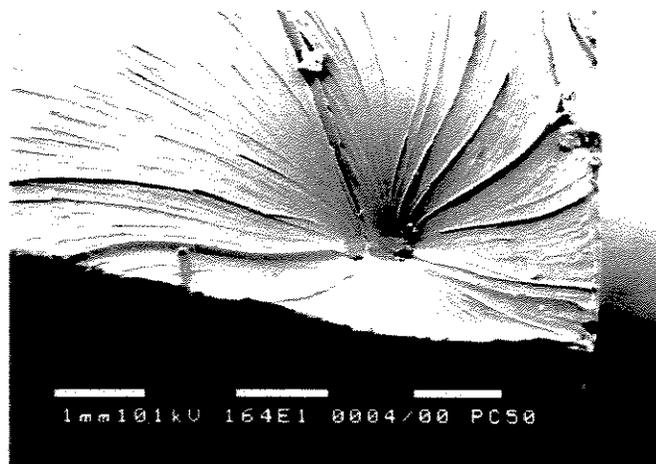
Pode ser visualizada, na Figura 21, a inédita estrutura “diamante”, para PC, à temperatura ambiente.



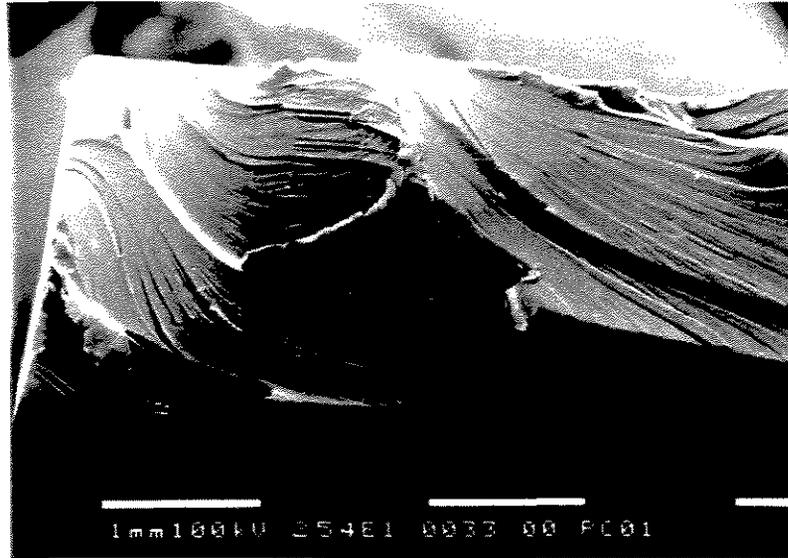
**Figura 21: Superfície de amostra de PC empescoçado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 20mm/min, mostrando uma cavidade “diamante”**



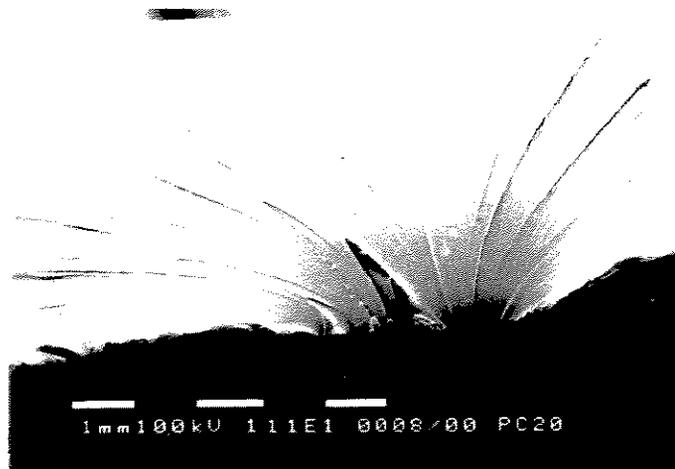
**Figura 22:** Corpo-de-prova de amostra de PC empescoçado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 20 mm/min , mostrando o lado da superfície de fratura



**Figura 23:** Superfície de corpo-de-prova de PC empescoçado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 50 mm/min, mostrando uma cavidade “diamante”



**Figura 24:** Outro corpo-de-prova de PC empescoado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 50 mm/min, mostrando outra extremidade da superfície de fratura



**Figura 25:** Superfície de amostra com “annealing”, de PC empescoado, depois de ensaio de tração à 20 mm/min, mostrando a cavidade “diamante” iniciando na extremidade

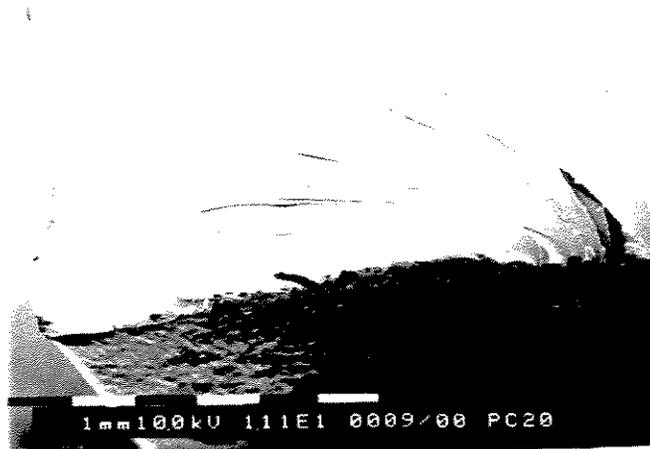


Figura 26: Corpo-de-prova de PC da Figura anterior mostrando uma lateral da superfície de fratura

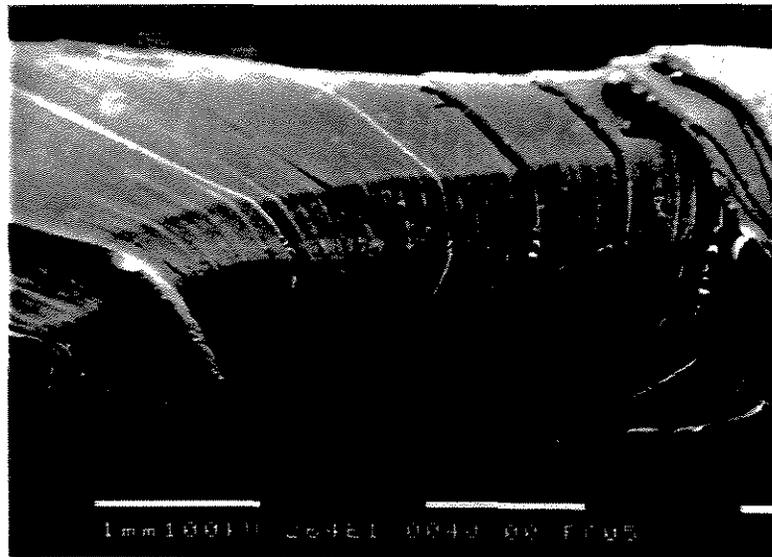
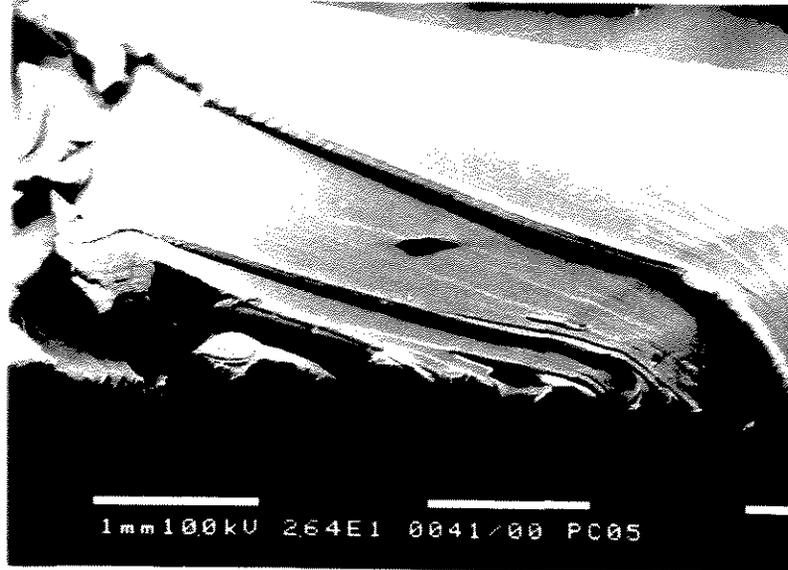
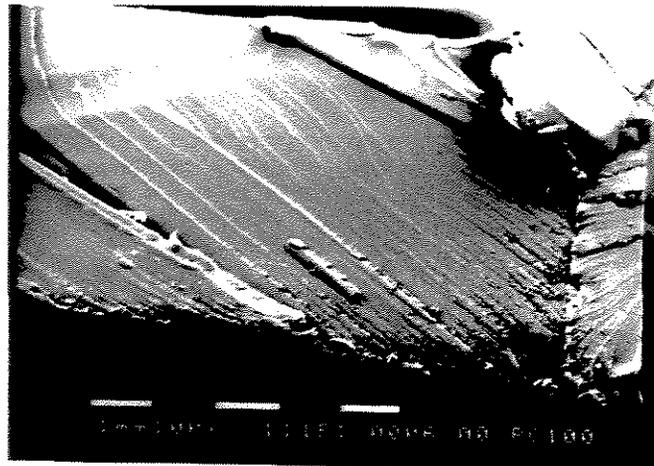


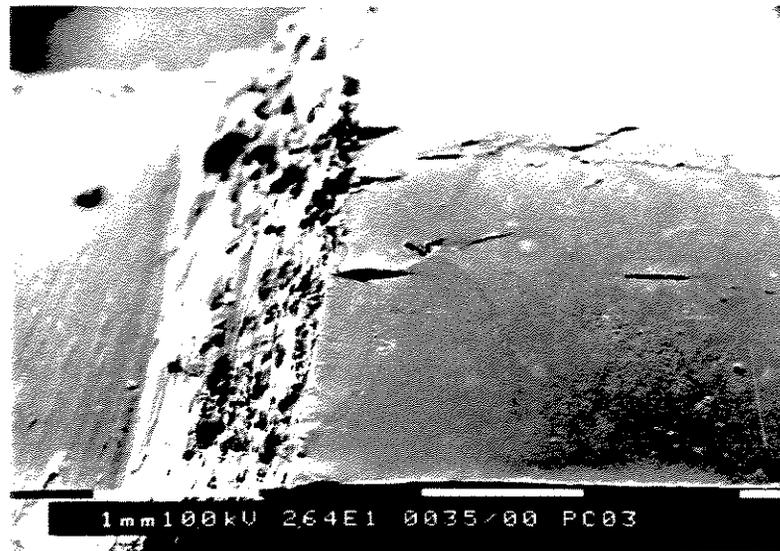
Figura 27: Superfície da amostra de PC empescoado, com “annealing”, após ensaio de tração à 50 mm/min, mostrando uma cavidade “diamante” iniciando na extremidade



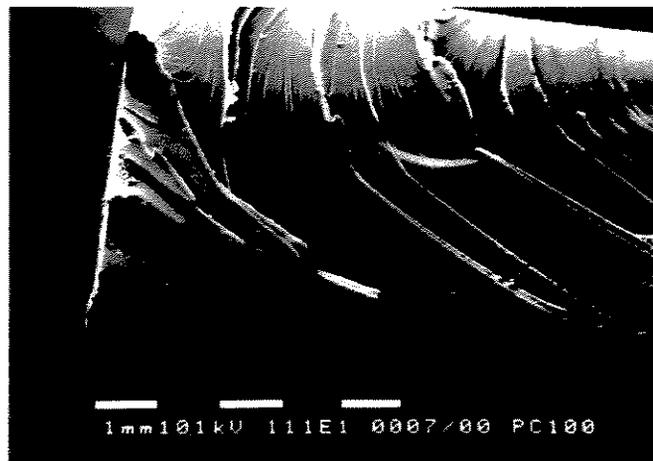
**Figura 28:** Corpo-de-prova da Figura 27, mostrando o outro lado da superfície de Fratura



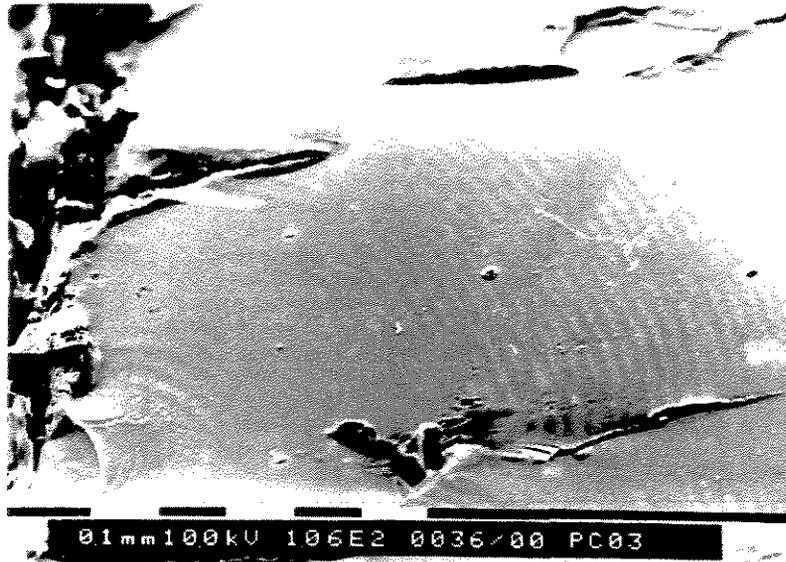
**Figura 29:** Corpo-de-prova de PC empescoçado sem “annealing”, após ensaio de tração à 100 mm/min; observação da extremidade da superfície de fratura



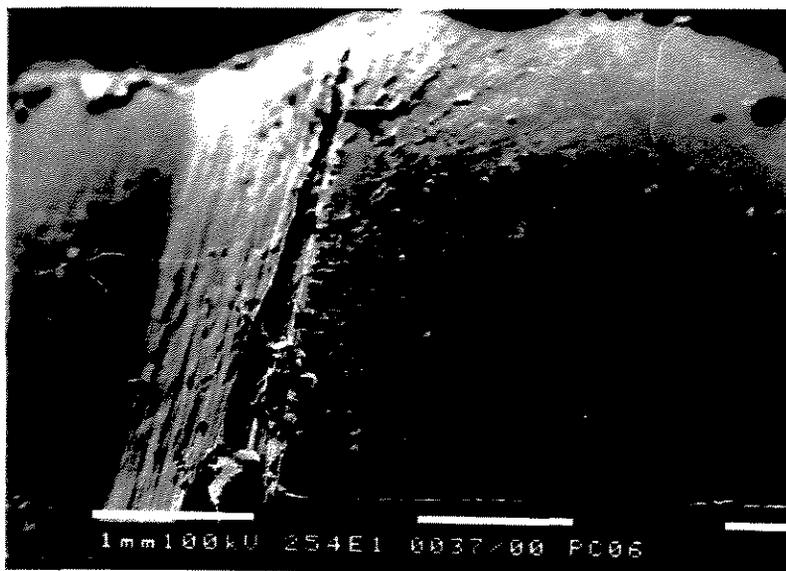
**Figura 30:** Corpo-de-prova de PC empescoado, sem “annealing”, após ensaio de tração à 100 mm/min; observação da superfície e outra extremidade da superfície de fratura



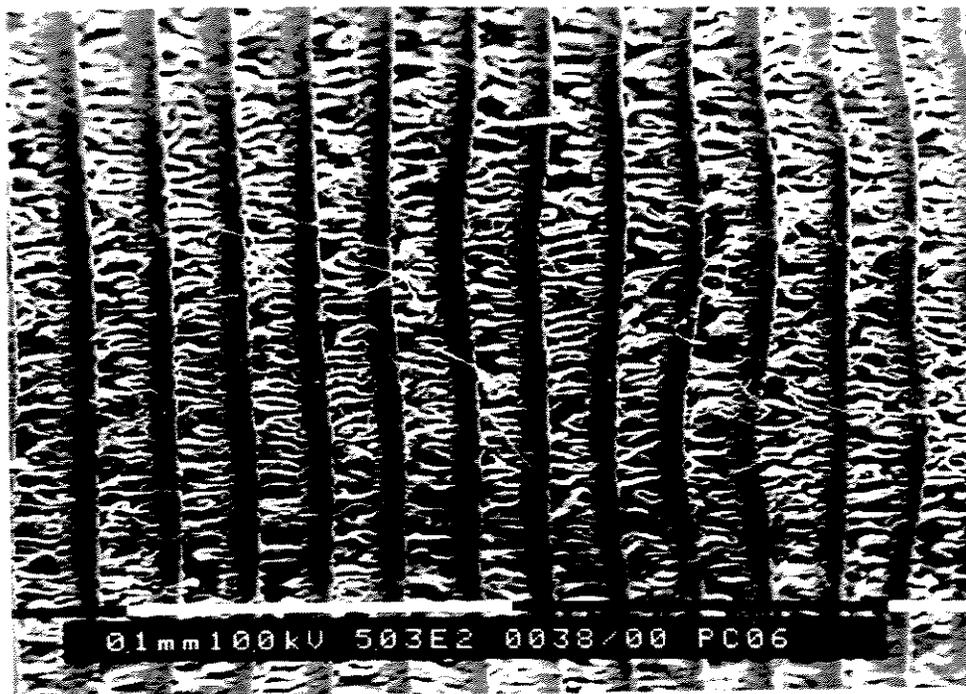
**Figura 31:** Corpo-de-prova de PC, com 2,5 mm de entalhe em V, sem “annealing”; superfície de fratura após ensaio de impacto, na região do entalhe



**Figura 32:** Corpo-de-prova de PC, da Figura 31; observação de outra extremidade da superfície de fratura



**Figura 33:** Corpo-de-prova de PC, com 2,5 mm de entalhe em V, entalhado antes do “annealing”, mostrando superfície de fratura após o ensaio de impacto, na região do entalhe



**Figura 34:** Corpo-de-prova de PC, com 2,5 mm de entalhe em V, entalhado antes do “annealing”; vista das linhas do entalhe na fratura após ensaio de impacto

Pode ser observado que as cavidades “diamante” são formadas na fratura das amostras, à temperatura ambiente, a 20 e 50 mm/min de velocidade de ensaio de tração, inédito até então na literatura. Previamente isto somente havia sido observado para amostras de PC à 70<sup>o</sup> C<sup>[11]</sup>.

Foi verificado que a 100 mm/min, à temperatura ambiente, estas cavidades “diamante” não aparecem. Aumentando a velocidade de ensaio, o efeito sobre as propriedades mecânicas, como resistência à tração e Módulo de Young, é o mesmo que o causado pela redução de temperatura<sup>[9]</sup>. No mecanismo de fratura frágil, que é favorecido por velocidades de deformação altas e “annealing”, neste caso, as cavidades “diamante” não ocorrem. Bandas intensas de cisalhamento são formadas, a intersecção das quais gera alta concentração de tensões, levando à iniciação de fissuras e rupturas<sup>[11]</sup>. Para maiores velocidades de ensaios, o modo de fratura neste trabalho foi o pelas “bordas”<sup>[12]</sup>, pela lateral, sem o aparecimento de

estruturas diamante. Outro ponto a ser considerado é que as cavidades diamante, para amostras sem “annealing”, ocorrem na região central da superfície de fratura e mais que uma cavidade aparece; as linhas não são paralelas à superfície de fratura. No caso de amostras com “annealing”, essas cavidades diamante são nas regiões laterais ou nas extremidades; o modo de fratura é diamante mas iniciando na lateral; as linhas de fratura são mais esticadas, mais paralelas às superfícies. Há uma citação sobre as diferentes superfícies de fratura nas amostras com “annealing” e sem “annealing”<sup>[8]</sup>. Os pesquisadores Harward e Cornes<sup>[12]</sup> conseguiram micrografias por MEV em PC empescoçado, a 70°C, mostrando fissuras as quais alargaram sem formar o diamante; foi notada uma cavidade dentro da fissura. Na mesma referência, os autores concluíram que não é possível, a partir daquela fotomicrografia, decidir se a cavidade iniciou em torno de uma partícula de impureza ou pelo crescimento de um vazio dentro da fissura.

### *5.5 Espectroscopia Raman e Microscopia Óptica Acoplada*

As técnicas acopladas foram utilizadas para determinar os níveis de tensões em micro-corpos-de-prova de PC. As seguintes condições foram obtidas como sendo as mais apropriadas para uso, para a determinação quantitativa de níveis de tensões ao redor dos furos, após construção da curva de calibração:

- A intensidade da fonte utilizada foi a maior, a qual dá um diâmetro de foco de 5 nm de luz [22].
- A dimensão dos micro-corpos-de-prova de tração foi de 4,8×0,6×0,4 cm, com um furo de 0,5 cm de diâmetro, em cada extremidade, para serem suportados nas garras no Minimat.
- A lente foi de 50 vezes de aumento, número 101765.
- A faixa de varredura foi de 400-2000 cm<sup>-1</sup> com a grade central em 1000 cm<sup>-1</sup> para 890 e 1100 cm<sup>-1</sup> e em 1600 cm<sup>-1</sup> para este número de onda.
- Os melhores resultados foram obtidos com aplicação de carga. A variação no número de onda Raman (cm<sup>-1</sup>) em função da tensão aplicada foi muito pequena para os três picos

estudados. Os desvios-padrão obtidos, por microcal-origem, para as muitas medições realizadas foram:

. 0,10  $\text{cm}^{-1}$ , para 890  $\text{cm}^{-1}$ ;

. 0,26  $\text{cm}^{-1}$ , para 1114  $\text{cm}^{-1}$ ; este foi o número de onda que apresentou a maior tendência na variação da absorção Raman em função do aumento da tensão ou deformação aplicada;

. 0,31  $\text{cm}^{-1}$ , para 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

- A faixa em tensão e alongamento escolhida foi 0% até 0,98% em deformação, a qual corresponde a 0 até  $16,67 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$  em tensão. Para o aumento na tensão, foi-se aumentando a carga na máquina apropriada, de 10N em 10N; então, quando a curva de calibração foi construída, obteve-se uma região de linearidade, da qual a inclinação foi obtida.

O objetivo final da utilização desta técnica no trabalho era construir a curva de calibração para utilizá-la para medições de tensão ou deformação, para valores bem baixos, para outras amostras, incluindo produtos, nas mesmas condições de experimento. Assim, um pequeno furo de 1,2 mm em diâmetro foi feito numa das extremidades do corpo-de-prova, para a concentração de tensões; estes corpos-de-prova foram montados no Minimat, com o qual as cargas foram aplicadas em pequenos níveis e as frequências de absorção Raman foram medidas, em cada nível de carga aplicada, primeiro na região afastada do pequeno orifício e depois na região de maior concentração de tensão, no furo, próximo ao equador na região circular<sup>[28]</sup>.

Através da Equação 32 e utilizando-se os resultados da última sessão de experimentos Raman, foi feita a determinação da tensão ou deformação local<sup>[28]</sup>.

Lembrando que o fator de concentração de tensão experimental, ( $F_E$ ) é a tensão local ( $\sigma_{yy}$ ) dividida pela tensão total aplicada no corpo-de-prova ( $\sigma_0$ ); a mesma correlação é válida para o alongamento:

$$F_E = \sigma_{yy} / \sigma_0 = \varepsilon_{yy} / \varepsilon_0 = d\Delta v_{yy} / \Delta v_0 \quad (\text{Equação 32})$$

onde,

$\sigma_{yy}$  é o parâmetro a ser determinado;

$\sigma_0$  é a tensão total aplicada no ponto máximo utilizado na linearidade da curva de calibração;

$d\Delta v_{yy}$  é a variação máxima no número de onda da absorção Raman na posição equatorial do orifício, na linearidade da curva de calibração com o furo;

$\Delta v_0$  é a variação máxima no número de onda da absorção Raman em posição afastada do furo e assim, livre de concentração de tensões, na linearidade da curva de calibração construída.

A posição do feixe de laser foi paralela ao eixo y. Então, aplicando a Equação 32 às variações máximas obtidas nas Tabelas 5 e 6 a seguir, tem-se:

$$\text{Sendo: } \sigma = F/A = 130\text{N}/2,4 \cdot 10^{-7} = 5,42 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$$

$$\sigma_{yy} = 5,4 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 \cdot 0,7/-0,8 = -4,7 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$$

**Tabela 5: Resultados ilustrativos obtidos por aplicação de carga, em Espectroscopia e Microscopia Raman, longe do orifício**

Regiões sem furos	Força (N)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
1	0	890,530	1114,491
3	10	889,590	1113,753
5	20	890,207	1114,198
7	30	890,002	1114,179
9	40	890,157	1114,293
11	50	889,850	1114,094
13	60	890,043	1113,982
15	70	890,023	1114,082
17	80	890,084	1114,279
19	90	889,947	1114,058
21	100	889,849	1114,006
23	110	889,851	1113,910
25	120	890,282	1114,275
27	130	890,276	1114,311
29	140	889,787	1114,052
31	150	890,312	1114,273
33	160	889,836	1114,210
35	170	890,166	1114,306
37	180	890,068	1114,154
39	190	889,874	1114,011
41	200	889,958	1114,011

**Tabela 6: Resultados ilustrativos obtidos por aplicação de carga, em Espectroscopia e Microscopia Raman, perto do orifício**

Regiões com furos	Força (N)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
2	0	890,320	1114,455
4	10	890,452	1114,176
6	20	890,297	1114,142
8	30	890,158	1114,264
10	40	890,289	1114,274
12	50	890,947	1113,196
14	60	890,402	1114,526
16	70	890,315	1114,245
18	80	891,138	1114,323
20	90	890,081	1113,889
22	100	889,211	1115,198
24	110	889,950	1114,337
26	120	890,105	1114,006
28	130	890,356	1114,269
30	140	889,750	1115,214
32	150	890,114	1114,211
34	160	889,114	1114,181
36	170	889,543	1113,720
38	180	890,043	1114,235
40	190	890,160	1113,928

Este valor, para a tensão assim obtido, foi na faixa da tensão residual determinada anteriormente em produtos de mesmo material, pelo método do “hole-drilling strain gage”<sup>[34]</sup>. Este resultado preliminar de tensão, aqui obtido pela Espectroscopia Raman e Microscopia acoplada, foi na faixa de tensões críticas determinadas por ensaios de impacto com aplicação da MFEL, mostrados na Tabela 2, para amostras com diferentes entalhes sem “annealing” e também com entalhes antes do “annealing”, para o maior entalhe. Para o PS, a tensão de tração crítica para fissuramento é de 10 MPa, enquanto que a tensão de tração para o cisalhamento no escoamento é oito vezes maior<sup>[11]</sup>. Mas, se partículas estranhas estão presentes, estes valores diminuem muito.

Encontram-se nos Anexos de 3 a 7, Figuras ilustrando alguns resultados deste experimento, o objetivo seria para todos até 1% de alongamento, na região de deformação elástica.

Foi utilizado o pequeno “strain gage” com “super-glue”, adesivo à base de cianoacrilato, para a colagem, no final dos experimentos; isto porque foi constatado, após inúmeras tentativas, que esta cola de cianoacrilato é a melhor para policarbonato, visando a adesão de “micro-strain gages”.

Para ilustração e histórico do desenvolvimento, nas diferentes condições de experimentos, um total de 1313 arquivos foi conseguido, com uma série de figuras, para corpos-de-prova em “bending”, curvatura, ou tensão de tração, em faixas grandes de deformação (até 4%), por deslocamento ou com grande ou pequeno “micro-strain gage”; também os desvios-padrão para cada caso foram calculados.

Como discussão geral pode-se dizer que, hoje, com o desenvolvimento deste trabalho, o problema de fissuras e trincas em polímeros vítreos, em especial em policarbonato aqui tratado, pode ser entendido dentro do contexto geral de tensão e deformação, em faixa de valores bem pequenos para estas propriedades e no âmbito ou abordagem do complexo assunto de mecanismo de fratura. Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas e

desenvolvidas podem ser vistos dentro do escopo de propriedades mecânicas, químicas e microscópicas, de massa ou de superfície.

Para a tensão crítica, calculada pela aplicação de MFEL em ensaios de impacto, é desejável que estas tensões tenham um valor alto, porque este é o máximo de tensão suportável pela amostra antes da fratura; se este valor é pequeno, na faixa de tensões residuais, a amostra irá rapidamente quebrar; mas há uma tensão favorável que pode e até deve estar presente na amostra; esta tensão pode ser de compressão ou de tração, de valores positivos ou negativos. É esperado que esta faixa de tensões possa ser relacionada com o desempenho de materiais em produtos. Sobre o conceito de tensões favoráveis, uma série de referências, por exemplo a [35], dá as medidas e os valores de tensões favoráveis em PC; foi observado que as tensões de compressão na superfície de amostras aumentam vinte vezes a vida em fadiga, comparada à de material com “annealing”.

A condição de processamento de PC aqui utilizada está de acordo com o recomendado em literatura; o fator “annealing” deve ser considerado. Um novo fator que é adicionado, no caso de produtos, é o pigmento da formulação que deverá ser bem disperso na massa para não se tornar um problema de impureza, que pode ser uma iniciadora de micro-fissuras.

A questão sobre falha e fratura precisa ser pensada na definição de níveis de tensão ou deformação aceitáveis em PC, para que produtos tenham boa performance em uso; no que concerne às tensões residuais, podem existir efeitos benéficos ou danosos a serem considerados nas propriedades mecânicas dos plásticos. Para PC, foram determinadas as tensões superficiais de compressão, na faixa entre 14 MPa (2000psi) e 31 MPa (4500psi); estes valores variam com o processamento e as taxas de resfriamento<sup>[37]</sup>.

Para efeito de comparação de valores de tensões e de técnicas, vale a pena citar que determinações de tensões residuais em PC, com a técnica de remoção de fases, indicam valores de tensões de compressão acima de 10 MPa na superfície e acima de 9 MPa em tração no interior<sup>[38]</sup>. Na referência [43], PC foi estudado em “design”, tensão e predição de tempo

de vida na presença de água do mar, solução salina. O menor limite de tensão, a mínima suportável pelo material antes da falha, foi reduzido de 20 para 5 MPa na presença desta solução salina. Isto é importante no caso de blocos e conectores de PC utilizados no litoral, em telecomunicações.

Vislumbrando o lado funcional e operacional dos blocos de PC, onde há fios de PVC e de PE próximos ao polímero, outro ponto importante a ser considerado é mostrado na referência [44], sobre os plastificantes do PVC que causam trincas no PC; então, espécies de plastificantes utilizados em cabos, em isolamentos de condutores e o aspecto geral de degradação de PVC dos fios e do PC em relação aos outros polímeros, devem ser estudados, desde que estes fios e outros acessórios (tubete de identificação de fios, hoje utilizados) podem estar em contato direto com o PC de blocos e conectores.

A referência [45] diz que, a 20 °C, há risco do PC, após dois anos em exposição natural, de passar por fratura frágil catastrófica com alta velocidade, se o pigmento usado não for efetivo absorvedor de radiação UV.

Na referência [46], foi mostrado que, numa prática típica de moldagem por injeção industrial, as resistências à tração e ao impacto de produtos moldados de PC não-secos e PC/ABS não secos, foram comparáveis ou, em alguns casos maiores que daqueles obtidos moldando-se materiais pré-secos. Oposto a isto, os resultados da referência [47] sugerem que níveis altos de tensões térmicas residuais, na presença de tensões orientadas pequenas ou negativas, tendem a promover fissuras e ou trincas em resinas Lexan moldadas por injeção; o “annealing” reduziu ambos os fatores.

Sobre a técnica para medir tensão e deformação, a níveis baixos, se utilizado um Minimat para corpos-de-prova com “strain gage” com colagem e soldagem adequada e também um multímetro para medir quando as fissuras ocorrem, ou medir a carga aplicada, com ou sem solventes para a revelação de fissuras ou trincas, pode ser um simples método para medir

tensões. Hoje são utilizados os seguintes solventes para os ensaios qualitativos: Tolueno, n-Propanol 1:2 (TnP 1:2) para PC; Metil-etil-cetona (MEK) para PPO/PS, por exemplo, à temperatura ambiente.

Outra técnica, cuja aplicação pode ser tentada para o objetivo em questão, é FTIR e Microscopia acoplada, com a aplicação de tensão ou deformação, utilizando-se variações nas absorções; não há citação, na literatura especializada, sobre FTIR para este propósito<sup>[14]</sup>.

A questão sobre como corpos-de-prova, em número significativamente aceitável, representam o comportamento do total de um lote de produtos no que concerne à tensão e deformação, falhas e fraturas, e como isto afeta o desempenho de produtos em materiais poliméricos, são perguntas cujas respostas são sempre requeridas e importantes para o usuário final na aceitação de um produto para aplicação em campo. Um exemplo disto são amostras que, em presença de solventes, não fissuram nem racham, assim sendo aceitos e colocados em operação; após isto, quando já instalados em campo, apresentam trincas e até fratura, na presença ou não de agentes agressores ambientais. Assim, faz-se necessário uma definição dos níveis de tensões para um bom desempenho do produto em campo<sup>[36]</sup>.

A avaliação de tensões críticas, por ensaios de impacto somente, em produtos bons, os quais têm um bom desempenho em campo, seria suficiente para se ter um nível de tensão crítica mínimo a ser requerido, por exemplo,  $\sigma_c > 210$  MPa (Tabela 2, para 1mm de entalhe em V, entalhado após “annealing”) para corpos-de-prova de produtos de PC.

De acordo com os resultados de ensaios de tração e com os encontrados em literatura<sup>[9]</sup>, as trincas irão ocorrer à 47 MPa ou 59 MPa (metade da tensão no escoamento mostrada na Tabela 3, para amostras com ou sem “annealing”, a diferentes velocidades de ensaio); estes valores são bem maiores que os encontrados para tensão crítica determinados pela teoria MFEL em ensaio de impacto, para os maiores entalhes.

Sobre os resultados encontrados inicialmente, macroscopicamente, pela técnica de “hole-drilling strain gage”, para produtos de PC pigmentado, com muitas conexões metálicas na superfície, ou sem elas, algumas observações com relação à revelação de tensão por solvente, podem ser obtidas, ou seja:

- a. produtos que apresentam  $\sigma_1$  e  $\sigma_2 > 1,5$  MPa, na mesma superfície, não apresentam trincas ou fissuras em solvente apropriado, mesmo que, na outra superfície, os valores de  $\sigma$  estejam na mesma faixa de 0-1,0 MPa.
- b. produtos que apresentam  $\sigma_1$  e  $\sigma_2 > 1,5$  MPa, na mesma superfície, mas em outra tem  $\sigma < 0$  apresentam trincas e fissuras em solventes.
- c. a operação de cravamento dos pinos em produtos, blocos, não mudou o nível de tensões para o caso do bloco sem “annealing”.

Na Equação do strain gage, do tipo roseta, usada para a determinação de tensões residuais por “hole-drilling strain gage”, foram utilizadas propriedades do material retiradas da literatura, como Módulo de Young e Razão de Poisson.

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo mostrar os resultados encontrados nos estudos de tensão e deformação de amostras de policarbonato (PC) moldadas por injeção, com o desafio da determinação quantitativa da tensão residual neste polímero amorfo. Assim, alguns resultados levaram às seguintes conclusões:

- Qualitativamente, utilizando-se luz polarizada, verificou-se que a situação onde se obteve o melhor alívio de tensões para amostras de PC foi com 1,0 mm de entalhe em V, entalhado após “annealing”.
- A aplicação da teoria MFEL em ensaio de tração mostrou-se bastante útil.
- O “annealing” aumenta a repetitividade dos resultados dos ensaios de impacto.
- A tensão crítica para amostras de PC com 2,5 mm de entalhe em V depois do “annealing” (intermediário nível na concentração de tensão) é o mesmo que para amostras sem “annealing” ou com entalhe antes do “annealing” com o menor fator de concentração de tensões (1,0 mm de entalhe em V).
- Sobre a tensão crítica, com exceção do maior entalhe, constatou-se que:  
$$\sigma_c \text{ de amostras entalhadas após o “annealing”} > \sigma_c \text{ de amostras entalhadas sem “annealing”} \geq \sigma_c \text{ de amostras entalhadas antes do “annealing”}.$$
- Através da relação anterior, os produtos de PC não devem passar por “annealing” após o cravamento dos pinos metálicos na sua manufatura, ou devem passar por “annealing” antes do cravamento destes pinos.
- Por MEV, verificou-se que as superfícies de fratura são diferentes para amostras com e sem “annealing”.
- Cavidades “Diamantes”<sup>[80]</sup> são formadas em amostras empescoçadas, à temperatura ambiente, à 20 e 50 mm/min de velocidades de ensaio de tração, reveladas em fotomicrografias, por MEV.
- Através de resultados de ensaio de tração, ficou comprovado que as trincas no PC irão ocorrer, para corpos-de-prova sem entalhe, na faixa de 47-59 MPa.

- A tensão crítica máxima, encontrada pela aplicação da teoria MFEL para os resultados do ensaio de impacto em PC, para amostras de 1,0 mm de entalhe em V, entalhadas após “annealing”, foi de 220 MPa.
- A tensão crítica mínima, encontrada pela aplicação da teoria MFEL aos resultados do ensaio de impacto em PC, para amostras de 5,0 mm de entalhe em V, corpos-de-prova entalhados antes do annealing foi de 5 MPa.
- Todos os resultados de tensão, para corpos-de-prova com 5,0 mm de entalhe em V, estão na mesma faixa de tensão residual determinada macroscopicamente, anteriormente, pela técnica de “hole-drilling strain gage”, para produtos em PC.
- Através de Espectroscopia e Microscopia Raman, pode ser possível determinar as tensões no corpo-de-prova, até 1% na deformação. Somente para ilustração da aplicação desta técnica juntamente com a referência [28], foi possível determinar o valor de 5,6 MPa, que está de acordo com a faixa dos resultados encontrados pelo ensaio de impacto para as tensões críticas, para corpos-de-prova de 5,0 mm de entalhes em V.
- A melhor técnica para medir tensões em PC, acoplada à Espectrofotometria Raman e Microscopia acoplada, foi a aplicação de carga.
- O melhor adesivo para o sistema estudado foi a de cianoacrilato.
- A melhor posição de pico de absorção, para acompanhar as variações nos deslocamentos das absorções Raman, em função da tensão aplicada, para o PC estudado, foi a do localizado no número de onda de  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

## 7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1- Utilizar corpos-de-prova com entalhes afinados por “Gillete”, nos ensaios de tração<sup>[72]</sup>, para a determinação de tensão crítica, como sendo metade da tensão de escoamento (máxima). Utilizar esta tensão crítica, após envelhecimento de corpos-de-prova por 2100 horas em “Weather-Ometer”, como sendo a “tensão de trabalho com segurança” (este valor poderá ser colocado em especificações para PC, conforme Tabela 1, desde que este é um dado desconhecido até pelo fornecedor<sup>[76]</sup>). O mesmo pode ser feito com a tensão crítica obtida por aplicação da teoria MFEL aos resultados de ensaios de impacto, após o mesmo tempo de envelhecimento no intemperismo artificial dos corpos-de-prova preparados de acordo com o presente trabalho. Espera-se resultados concordantes por ambos os meios.

2- Calcular, além dos desvios-padrão, as Incertezas de Medições, dos resultados dos ensaios de Tração e de Impacto, conforme Nelson Schoeler<sup>[42]</sup> ; avaliar resultados após trinta corpos-de-prova para cada amostra<sup>[79]</sup>, no mínimo.

3- Avaliar os efeitos de solventes ambientais (ESC), os reveladores de tensão, nas propriedades obtidas pelos ensaios de tração e de impacto; avaliar também os efeitos de soluções salinas e de outros polímeros como PVC<sup>[60]</sup> e os de baixa massa molar, geléias de diferentes tipos, que são às vezes usadas nos produtos de PC em telecomunicações; em todos os casos, as tensões críticas de fratura devem ser determinadas.

4- Estudar viscosidade do fundido relacionada à birrefringência<sup>[48]</sup> e polarização de luz em PC transparente, bem como com o processamento.

5- Verificar quanto diferentes condições de processamento, projetos de moldes<sup>[49]</sup> e a parte de pré-secagem de grãos, influenciam nas tensões críticas de fratura; distinguir orientação molecular de tensão induzida termicamente por pressão<sup>[52]</sup>.

6- Tentar o desenvolvimento de um simples método para medir tensões, sob a ação de solventes, por exemplo: TnP 1:2 para PC; MEK para PPO/PS, à temperatura ambiente, utilizando um Minimat, para corpos-de-prova com “strain gage”, com colagem e soldagem adequada e também um multímetro para medir quando as fissuras ocorrem; opcionalmente, pode-se medir a carga aplicada, com ou sem solventes, para a revelação das fissuras ou trincas.

7- Aplicar Espectroscopia Infravermelho, FTIR, e Microscopia Óptica acoplada, com a aplicação de tensão ou deformação, utilizando-se variações nas absorções; não há citação na literatura sobre FTIR para este propósito<sup>[14]</sup>.

8- Definir níveis de tensões aceitáveis, por ensaios de impacto instrumentado, utilizando-se produtos com bom desempenho em campo, tentando correlacionar com os encontrados neste trabalho para corpos-de-prova.

9- Avaliar histórias térmicas por técnicas de análise térmica diversas, correlacionando com o fator de encolhimento em PC<sup>[50]</sup> orientado.

10- Aplicar os estudos à Área Médica, com definições de tensões críticas, mínimas toleráveis antes da falha, em solução salina, por exemplo, redução de 20 para 5 MPa<sup>[43]</sup>, nas condições de implantes de discos de válvulas cardíacas do Brasil.

11- Utilizar valores obtidos neste trabalho, ou outros, em pacotes de simulação, como por exemplo, o de polímeros “Polygraph” da “Molecular Simulations Inc”<sup>[53]</sup>.

12- Estudar reologicamente o PC fundido, com reômetros de tensão controlada, determinando-se as propriedades dinâmicas em função da tensão<sup>[54]</sup>; também por DMTA.

- 13- Utilizar ensaios de flexão (“bending”) <sup>[55]</sup>, com ou sem “strain gage” macro ou micro, com ou sem solventes, com multímetro para aplicação de cargas, para determinação de tensões de moldagem, segundo ASTM D-1639.
- 14- Avaliar o efeito da saturação por CO<sub>2</sub> <sup>[56]</sup> na tensão crítica de PC.
- 15- Avaliar o fato “tensão de compressão, superficiais”, versus “tensões de tração, interiores”, por técnicas de remoção de fases <sup>[57]</sup>.
- 16- Utilizar técnica Raman para tensões <sup>[58] [59]</sup> nos estudos de teorias de reforço em compósitos diferentes, típicos do Brasil.
- 17- Estudar tensões residuais favoráveis em plásticos<sup>[61]</sup> para melhoria de propriedades como resistências à fadiga e ao impacto.
- 18- Estudar Tg, Energia de ativação (Ea) de movimentos de segmentos moleculares, em função de massas molares e índice de fluidez, influenciando nas tensões residuais pelas diferentes contrações térmicas<sup>[62]</sup>.
- 19- Acompanhar intemperismos artificiais<sup>[63]</sup> e naturais<sup>[66] [72] [74]</sup> por variações em tensões residuais.
- 20- Estudar influência de teores e tipos de materiais reciclados<sup>[65]</sup> e reprocessamentos em PC, através de variações em tensões críticas<sup>[64]</sup>.
- 21- Estudar tensões parciais, elástica mais inelásticas, a última responsável pelo aparecimento de fissuras, segundo o autor<sup>[67]</sup>, em presença de solventes, para definição de ponto de partida das fissuras e das tensões críticas.

- 22- Estudar efeitos de difusão em somatória ao de revelação de fissuras por solventes; o autor<sup>[68]</sup> avalia vários pontos importantes no fenômeno ESC, a serem entendidos: compatibilidade química, taxa de difusão no líquido, comportamento visco-elástico, formação e crescimento das fissuras e propõe mecanismos para o crescimento das fissuras em solventes.
- 23- Estudar a história térmica em PC por DMTA<sup>[69]</sup>. As seguintes transições podem ser acompanhadas: Tg, relaxações  $\alpha$  a 144°C, (movimentos da cadeia principal), relaxações  $\beta$ , no patamar de, aproximadamente, 0 a 80 °C (conformações intra e intermoleculares ou várias conformações de diferentes comprimentos, formadas pelo empacotamento intermolecular), e relaxações  $\gamma$ , a -105 °C (movimentos de carbonatos e fenílenos), determinados por DMTA. O pico a 70°C foi atribuído a várias causas, inclusive tensões congeladas de fabricação e rotação de um segmento de cadeia. Cita<sup>[69]</sup> o “rejuvenescimento” por reaquecimento e envelhecimento da amostra a 160°C e resfriamento em água gelada, o que reverte a perda de propriedade resistência ao impacto, que havia acontecido não devido à degradação e sim somente pela alteração estrutural. Verificar também os efeitos do “annealing” nas propriedades mecânicas de resistências à tração e impacto, correlacionado com as alterações nas transições por DMTA.
- 24- Estudar PC em TnP, a várias concentrações e em CCl<sub>4</sub> em ensaios de “bending” segundo ASTM D-1639, utilizando-se o parâmetro de solubilidade de Hildebrand<sup>[70]</sup>, para determinação de tensões críticas<sup>[10]</sup> e predições de comportamento do PC nestes agentes reveladores de tensões. O mesmo para outros polímeros em outros solventes ou mistura de solventes específicos.
- 25- Estudar o tempo de crescimento de fissuras em solventes paralelamente a variações em Tg por DSC, para PC e para PMMA; para o último, o autor mostra o efeito do rejuvenescimento em etanol<sup>[71]</sup>.

- 26- Entender as deformações não-elásticas: anelásticas e plásticas<sup>[73]</sup>; relacioná-las com densidades, FTIR, DSC.
- 27- Estudar a compatibilidade química nos diferentes processos de solvatação, plastificação, ESC<sup>[74]</sup>.
- 28- Verificar as diferenças nos comportamentos e mecanismos de fratura sub-ambientes entre PC e PMMA, conforme mencionado por Cristoph <sup>[75]</sup>.
- 29- Estudar a aplicação de outra mistura de solventes, qual seja, diferentes proporções de acetato de etila em metanol, como alternativa ao TnP, decorrente de recente sugestão de fornecedor de produtos<sup>[77]</sup>.
- 30- Aplicar o estudo realizado a definições de limites de durabilidade dos termoplásticos, cujos critérios, segundo Souza<sup>[78]</sup>, estão baseados nos mecanismos de falha em fratura e em não-homogeneidades microlocalizadas dos tipos: micro-fibrilamento sob tensão (MFST) e micro-estiramento sob cisalhamento (MESC) e outros discutidos no Apêndice.
- 31- Correlacionar Energias de Ativação com fratura e aplicar simulações, conforme Pinto <sup>[79]</sup>.
- 32- Aplicar os estudos às tensões em Fibras Ópticas.
- 33- Validar condição de aceite de Blocos e Conectores em Operadoras e Empreiteiras por ABNT NBR 5426 (NQA= 4 e NGI= II).

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Pinto, F. A. ; Relação entre a Tensão e a Resistência Mecânica de Fibras Ópticas, Tese de Doutorado, Engenharia Mecânica, UNICAMP, 385 (1990).
- 2- Guidetti R. e outros; Relatório do CT-UNICAMP, ao CPqD, com resultados de desenvolvimento conjunto, segundo ASTM E837-83, Standard Test Method for Determining Residual Stress by the Hole-Drilling Strain Gage Method (1992).
- 3- Mano, E. B.; Polímeros como Materiais de Engenharia, Editora Edgar Blücher Ltda, 197 (1991).
- 4- Sanchez, E. M. S.; Degradação Termooxidativa de Termoplásticos de Engenharia para Redes Ópticas, Relatório Interno CPqD/CNPq (1997).
- 5- Agnelli, J. A . M. ; Revista Plástico Moderno: Plásticos de Engenharia- Automóveis Dirigem as Novidades da Série, junho (1998).
- 6- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10, 749 and 2, 144 (1986).
- 7- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 16, 747 (1989).
- 8- Angelini, J. M. G. and Silveira, S.; Evaluation of Residual Stresses in Injection Moulded Polycarbonate Samples; Macromolecular Colloquium, UFRGS (1992).
- 9- Young, R. J. and Lovell, P. A. ; An Introduction to Polymers; Chapman & Hall (1995).
- 10- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 4, 341 and 7, 328 (1989).
- 11- Young, R. J. & Kinloch, A. J.; Fracture Behaviour of Polymers, Elsevier Applied Sci.; London (1995).
- 12- Cornes, P. L.; The Ductile Fracture of Amorphous Thermoplastics; University of Birmingham, Prof. Haward, R. N. (1974).
- 13- Lee, Z. J.; Relationships Between Structure and Properties of Impact-Modified Acrylic Sheet.; University of Manchester and UMIST, UK, Tese de Doutorado, Young, R.J. (1990).
- 14- Prof. Young, R.J., UMIST; private information (1994).

- 15- Williams, J.G.; A LEFM Standard for Measuring  $K_c$  and  $G_c$  for Plastics, Testing Protocol (1989).
- 16- Williams, J.G. and Plati, E.; Poly. Eng. Sci., 15(6), 470 (1975).
- 17- Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. A 221, 163 (1920).
- 18- Ranade, S. V.; Morphology and Properties of Carbon Black-Polypropylene Composites; University of Manchester and UMIST, UK, Dissertação de Mestrado, Young, R.J. (1992).
- 19- Crawford, R. J.; Plastics Engineering, 2nd Ed.; Queen's University, Belfast, UK, Pergamon Press (1990).
- 20- Renishaw Raman Spectroscopy and Microscope User Guide (1992).
- 21- Meier, R. J. and Kip, B. J.; Micro-Raman Spectroscopy Applied to Polymers; Microbeam Analysis, 3, 61-77 (1994).
- 22- Huang Yanling., UMIST; private information (1995).
- 23- Yeh, V., UMIST; private information (1994).
- 24- Williams, J. G.; Stress Analysis of Polymers, 2nd edition, Ellis Horwood Limited, John Willey & Sons (1973).
- 25- Dally, W. and William F. R.; Experimental Stress Analysis, third edition (1991).
- 26- Young, R. J., Lu, D.; Day, R. J.; Knoff, W. F. and Davis, H. A.; Relationship Between Structure and Mechanical Properties for Aramid Fibres; Journal of Materials Science 27, 5431-5440 (1992).
- 27- Day, R. J.; Young, R. J.; Robinson, I. M. and Zakikhani, M.; Raman Spectroscopy of Stressed High Modulus Poly (p-phenylene benzobisthiazole) Fibres; Polymer, 33 (1993).
- 28- Day, R. J.; Young, R. J.; Hu, X. and Stanford, J. L.; The opto-mechanical behaviour of diacetylene-containing segmented block copolymers; Polymer Bulletin, 27, 353-359 (1991).
- 29- Andrews, M. C.; Day, R. J.; Hu, X. and Young, R. J.; Deformation Micromechanics in High-modulus fibres and Composites; Composites Science and Technology 48, 255-261 (1993).
- 30- Cayard, M. S.; Bradley, W. L. The Effect of Various Precracking Techniques on The Fracture Toughness of Plastics; Advances in Fracture Research, 4, 2713-2723 (1989).

- 31- Yang, X. and Young, R.J.; SEM Structure and Deformation of High Modulus Al-Zr; Journal of Materials Science Centre, 1409-1416 (1992).
- 32- Brough, I, UMIST; private information (1994).
- 33- Andrews, M.C.,UMIST; private information (1994).
- 34- Angelini, J. M. G. et al; Relatórios Técnicos Internos, CPqD-TELEBRÁS (1992/1994).
- 35- Hornberger, L. E.; Vries, De; Measurement of Favourable Residual Stresses in PC; Spring Conference on Experimental Mechanical USA, 201-208 (1986).
- 36- Fisher, A e Rosa, D. S.;TELEBRÁS (TELESP e CPqD) (1983 e 1994).
- 37- Hornberger, L. E.; Devries, K. L.; Effects of Residual Stress on the Mechanical Properties of Glassy Polymers; Polymer Engineering and Science 27, 19, 1473-1478 (1987).
- 38- Pham, H. T.; Sehanobish, K.; Residual Stresses in Injection Moulded PC Rectangular Bars; Polymer Engineering and Science, 33, 24, 1634-1643 (1993).
- 39- Kelly, C. T.; Tong, Li; White, J. R.; Slow Strain-Rate Testing of Polymers With Ultraviolet Exposure; Journal of Materials Science, v32, 851-861 (1997).
- 40- Taylor, J. E.; Arnold, J. C.; Environmental Stress Cracking of Polycarbonate in Mixed Environments; Key Engineering Materials, v118-119, 59-69 (1996).
- 41- George, G. A.; Weathering of Polymers; Materials Forum, v19, 145-161(1995).
- 42- Shoeler, N.; Material Didático do Curso “Incerteza de Medição”, Fundação CERTI, 66 (1998).
- 43- Teoh, S. H.; Proceedings of the Symposium on Biomaterials”Mechanical Properties; ASTM Special Technical Publication n1173, 77-86 (1994).
- 44- O'Rourke, Stephen, E.; Stress-Straing Resistance of PC in Contact with Plasticized PVC Compounds; Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineering 45<sup>th</sup> (1987).
- 45- Denning, A.; Mills, N. J.; Plastics, Rubber and Composites Processings and Applications, v 18, 2, 67-77 (1992).
- 46- Henmeti, M. et al; Engineering Plastics, v 5, 3, 185-199 (1992).
- 47- Bouchart, T. et al; Technomic Publishing Co,ANTEC 86, 393-397 (1986).
- 48- Negai, T. et al; Melt viscosity and Flow Birefringence of PC; Journal of Applied Polymer Science 44, 7, 1171-1177 (1992).
- 49- Nimmer, R. et al; Plastics and Plastic Composites: Material Properties, 29,129-148 (1991).

- 50- Trznadel, M.; Journal of Macromolecular Science, B28, 3-4, 285-300 (1989).
- 51- Trznadel, M. et al; Polymer,29, 4, 619-625 (1988).
- 52- Wimberger-Friedel, R.; Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 32, 4, 595-605 (1994).
- 53- Fan, C. F.; Polymeric Material Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering v69, 24-25 (1993).
- 54- Angelos, J. et al; Developments in non-Newtonian Flows American Society of Mechanical Engineers, Applied Mechanics Division, AMD v175, 213-234 (1993).
- 55- Wineman, A. et al; Proceedings of the 1993 ASME Winter Annual Meeting Conference Location:New Orleans, LA.USA.;v46, 121-130 (1993).
- 56- Seeler, K.A.; Kumar, V.; Proceedings of the 1993 ASME Winter Annual Meeting Conference Location:New Orleans, LA.USA.;v46, 439-454 (1993).
- 57- Pham, H. T.; Polymer Engineering and Science 33, 24, 1634-1643 (1993).
- 58- Young R. J.; Day, R. J.; Journal of Microscopy 169, 2, 155-161 (1993).
- 59- Schadler, L. S. et al; Journal of Materials Science, 27, 6, 1663-1671 (1992).
- 60- O'Rourke, Stephen, E.; Stress-Trincaing Resistance of PC in Contact with Plasticized PVC compounds; Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineering 45<sup>th</sup> (1987).
- 61- Hornberger, L. E. et al; Exp. Mech., 27, 1, 94-98 (1987).
- 62- Memetea, T., et al; Mater. Plast. 26, v 1, 43-46 (1989).
- 63- Qayyum, M.M. et al; J. Mater. Science, 20, v 7, 2557-2574 (1985).
- 64- Eguiazabal, J. I. et al., Euro. Polymer Journal, 25, v 9, 891-893 (1989).
- 65- Factor, A ; Mechanisms of Thermal and Photodegradations of Bisphenol A Polycarbonate; Polymer Durability, ACS, 59-76 (1996).
- 66- George, G. A.; Weathering of Polymers; Materials Forum, v19, 145-161 (1995).
- 67- Arnold, J. C.; crazing Initiation During the Environmental Stress Cracking of Polymers; Journal of Materials Science, v30, 665-660 (1995).
- 68- Arnold, J. C.; The Influence of Liquid Uptake on Environmental Stress Cracking of Glass Polymers; Materials Science and Engineering (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing), vA 197,1, 119-124 (1995).

- 69- Chung, J. Y. J.; Effects of Thermal History on Impact Modified, High-Flow Polycarbonate; ANTEC'95, 1705-1710 (1995).
- 70- Taylo, J. E.; Arnold, J. C.; Environmental Stress Cracking of Polycarbonate in Mixed Environments; Key Engineering Materials, v118-119, 59-69 (1996).
- 71- Kawagoe, M.; Nakanishi, M.; Qiu J.; Morita, M.; Growth and Healing of Surface Crack in Poly (methyl methacrylate) Under Case II Diffusion of Methanol; Polymer, v38, 24, 5969-5975 (1997).
- 72- Kelly, C. T.; Tong, Li; White, J. R.; Slow Strain-Rate Testing of Polymers With Ultraviolet Exposure; Journal of Materials Science, v32, 851-861 (1997).
- 73- David, L.; Quinson, R.; Gauthier, C.; Perez, J.; The Role of Anelasticity in High Stress Mechanical Response and Physical Properties of Glassy Polymers; Polymer Engineering and Science, v37, 10, 1633-1640 (1997).
- 74- Galipeau, R. J.; ANTEC 95, vII (1995).
- 75- Christoph, G.; Hartwig, G.; Fracture Behavior of Polymers at Cryogenic Temperatures; Advances in Criogenic Engineering Materials, v42, 7-12 (1996).
- 76- Martin, R. B.; G. E. Plásticos do Brasil, informação particular (1999).
- 77- Denofrio, J.; 3 M do Brasil – Telecom, informação particular (1999).
- 78- Sousa, J. A.; Curso Temoplásticos de Engenharia, ABPOL/FIESP, 27(1991).
- 79- Pinto, F. A.; Crescimento de Micro-trincas em Fibras Ópticas de Sílica Vítreá, VIII Seminário de Elementos Finitos SMI-São Paulo (1997).
- 80- Angelini, J. M.G. et al; Estudos de Tensões Residuais em Policarbonato Moldado por Injeção, III Congresso Brasileiro de Polímeros, RJ (1995).

## **APÊNDICE**

Micro-Fibrilamento sob Tensão (MFST), Micro-Escoamento sob Cisalhamento (MESC) e outros<sup>[78]</sup>

109

**Micro-Fibrilamento sob Tensão (MFST), Micro-Escoamento sob Cisalhamento (MESC) e outros <sup>[78]</sup>**

Fratura frágil: polímero não apresenta material plasticamente deformado na superfície ou região de fratura.

Fratura dúctil: há deformação plástica na superfície de fratura.

Micro-Fibrilamentos sob Tensão (MFST) (“Stress Crazing”): não homogeneidades devido à deformação plástica micro-localizada do material polimérico, normalmente sob tensão tradicional, onde as superfícies das micro-fissuras formadas estão interligadas por fibrilas poliméricas. As micro-fibrilações iniciam nos pontos altos de concentração de tensão (ex: microbolhas de ar preso, heterogeneidades moleculares, defeitos internos, etc...) e crescem num plano perpendicular à tensão máxima aplicada (as fibrilas poliméricas estão orientadas paralelo à tensão máxima), apresentam uma estrutura altamente porosa e dependendo da morfologia do material, podem ter capacidade de sustentação de tensão até altos níveis de deformação (isto é, boa tenacidade do material).

Micro-Escoamentos sob Cisalhamento (MESC)(“Shear Yielding”): não-homogeneidades micro-localizadas devido à formação de bandas de cisalhamento em torno dos pontos altos de concentração de tensão e iniciadas pela tensão de cisalhamento e movimentos moleculares. As bandas de “MESC” não geram porosidade e têm capacidade de dissipar energia deformacional (isto é, sustentação de tensão a altos níveis de deformação sem fratura - alta tenacidade), dependendo da estrutura morfológica do polímero.

Branqueadura sob Tensão (“Stress Whitening”): estado de tensão no qual o material se apresenta esbranquiçado devido a variações microlocalizadas no índice de refração. A

origem destas variações no índice de refração dependem do tipo de polímero e são causadas essencialmente pela formação de microcavitação, em grande escala, induzida pelos mecanismos de microdeformação, tal como “MFST” ou “MESC” de polímeros reforçados com borracha (ex: ABS, Noryl, HIPS, etc....), ou pela desacoplagem interfacil de fibras em polímeros reforçados com fibras de vidro ou, simplesmente, por microfissuramento em grande escala.

Fissuramento sob Tensão (“Stress Cracking”): são estágios de deformação posteriores aos de formação de “microfibrilações” ou “bandas de cisalhamento”, quando fissuras verdadeiras são formadas no polímero e representam o estágio final de deformação, antes da fratura ou ruptura catastrófica do material polimérico<sup>[78]</sup>. Estas fissuras verdadeiras, que representam o estágio final desta deformação antes da fratura ou falha catastrófica, no presente trabalho, foram tratadas como “trincas”.

## ANEXOS

<b>Anexo 1:</b> Informação de Produto LEXAN 141R, GE Plastics	112
<b>Anexo 2:</b> Procedimento para conseguir um espectro Raman acoplado ao microscópio e realizar-se medições de resistência <sup>[22][20]</sup>	113-114
<b>Anexo 3:</b> Variação no número de onda Raman em função da tensão aplicada	115
<b>Anexos 4, 5 e 6:</b> Espectros Raman de PC	116-118
<b>Anexo 7:</b> Curva de Calibração de número de onda Raman versus deformação	119
<b>Anexos 8 e 9:</b> Registros de Ensaio de Impacto Instrumentado	120-121

**Product Information**

**LEXAN  
141R**

Nonhalogenated, 10.5 MFR, Internal mold release.

Typical Properties	Typical Value	Unit	Standard
<b>Mechanical</b>			
Tensile Strength	10000	psi	ASTM D 638
Tensile Strain at Break	130	%	ASTM D 638
Flexural Strength	14000	psi	ASTM D 790
Flexural Modulus	340000	psi	ASTM D 790
Izod Impact @73 F	15.0	ft-lb/in	ASTM D 256
<b>Thermal</b>			
HDT @66 psi	280*	F	ASTM D 548
HDT @264 psi	270*	F	ASTM D 548
Vicat Softening Temp, Rate B	310	F	ASTM D 1525
Relative Thermal Index, Electrical	130	C	UL 746B
Relative Thermal Index, Mech with Imp	130	C	UL 746B
<b>Electrical</b>			
Dissipation Factor @ 60Hz	0.0009		ASTM D 150
Dissipation Factor @ 1MHz	0.0100		ASTM D 150
Dielectric Constant @ 60Hz	3.17		ASTM D 150
Dielectric Constant @ 1MHz	2.96		ASTM D 150
Volume Resistivity	1e+17	ohm-cm	ASTM D 257
<b>Other</b>			
Specific Gravity	1.20		ASTM D 792
Melt Flow Rate @572 F, 2.65 lb	10.5	g/10 min	ASTM D 1238
UL94V-2 Flame Class Rating	0.045	in	UL 94
Mold Shrinkage, at 0.125 in	5-7	E-3 in/in	ASTM D 965
Water Absorption, 24 hrs, 73 F	0.15	%	ASTM D 570
<b>Processing Method:</b> - Injection Molding			
Melt Temp 520 - 560 F, Mold Temp 160 - 200 F			
Dry Temp 250 F, Dry Time 3-4 Hrs., 48 MAX.			

\* Specimen Thickness is: \* 0.25 in or \*\* 0.5 in

Inasmuch as General Electric Company has no control over the use to which others may put this material, it does not guarantee that the same results as those described herein will be obtained. Nor does General Electric Company guarantee the effectiveness or safety of any possible or suggested design for articles of manufacture. Each user of the material or design or both should make his own tests to determine the suitability of the material or any material for the design, as well as the suitability of the material or design or both for his own particular use. Statements concerning possible or suggested uses of the materials or designs described herein are not to be construed as constituting a license under any General Electric patent covering such use or as recommendations for use of such materials or designs in the infringement of any patent.

**Anexo 2: Procedimento para conseguir um espectro Raman acoplado ao microscópio e realizar-se medições de resistência<sup>[22][20]</sup>**

1. Ligar todas as partes do sistema: microscópio óptico, video, espectrofotômetro, microcomputador.
2. Ligar o laser, coma chave especial e com os cuidados especiais (óculos)
3. Colocar o corpo-de-prova fixado no suporte adequado (acessório de "bending", Minimat, extensômetro ou outro) no microscópio, em altura bem definida; escolher previamente a superfície da amostra.
4. Se o "strain gage" é utilizado, coloque o multímetro em um lado do sistema e conecte-o ao fio.
5. Fechar o feixe de laser. Ele é muito perigoso para os olhos, podendo diminuir a visão e até causar cegueira.
6. Focar a amostra somente com a luz do microscópio, incidente ou transmitida. Primeiramente, focar com lente de 10 vezes de aumento; depois disto, selecionar a lente apropriada, de aumento de 20 ou 50 vezes.
7. Abrir o feixe de laser.
8. Registrar um espectro no microcomputador.

Procedimento para usar o software Raman e realizar análise de dados, espectro por espectro:

- 1- Criar um diretório.
- 2- Selecionar a faixa apropriada de comprimento de onda e o espectro central.
- 3- Selecionar o tempo de exposição, 10 segundos para o PC.
- 4- Nomear o arquivo.
- 5- Nomear a amostra.
- 6- Conseguir o espectro, apertando o GET; conseguí-lo novamente , se necessário.
- 7- Apertar o botão MIS.
- 8- Apertar o CURVE FIT.
- 9- Apertar o FIND.

10- Apertar o SCAPE quando o máximo da curva for alcançado.

11- Apertar o PARAMETER.

12- Escolher o NUMBER do pico, ou não.

13- Apertar o PRINT para conseguir um relatório dos picos.

O software é relativamente auto-explicativo. Se necessária a otimização, por “Lorenzian Calculation”, em mais que uma posição do pico, depois de apertar o PARAMETER, seleccionar o NUMBER de picos requeridos.

Se preferir, um programa do micro pode ser usado para seleccionar os picos e do “Origin Program” estes são importados, para posterior confecção dos gráficos. No entanto, perde-se em resolução e se mais de um pico é requerido, a seleção no micro pode ocorrer num pico não desejável.

