



UNIVERSIDADE FERDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROPAGAÇÃO DE TRINCAS DESENCADEADAS EM PMMA (ACRÍLICO) POR
MEIO DE DIFUSÃO DE ACETONA**

CHRISTIAN EIKE PRECKER

CAMPINA GRANDE – PB
JULHO/2013

CHRISTIAN EIKE PRECKER

**PROPAGAÇÃO DE TRINCAS DESENCADEADAS EM PMMA (ACRÍLICO) POR
MEIO DE DIFUSÃO DE ACETONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Unidade Acadêmica de Física, Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln R. S. de Araújo

Co-orientador: Dr. Helmut Neff

Campina Grande

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

P923p Precker, Christian Eike.

Propagação de trincas desencadeadas em PMMA (acrílico) por meio de difusão de acetona / Christian Eike Precker. -- Campina Grande, 2013.

55 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Prof. Dr. Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo, Prof. Dr. Helmut Neff".

Referências.

1. Corrosão por Tensão Fraturante. 2. Polímeros. 3. Crescimento de Trinca. 4. Desencadeio Químico I. Araújo, Lincoln Rodrigues Sampaio de. II. Neff, Helmut. III. Título.

CDU 531.222(043)

CHRISTIAN EIKE PRECKER

**PROPAGAÇÃO DE TRINCAS DESENCADEADAS EM PMMA (ACRÍLICO) POR
MEIO DE DIFUSÃO DE ACETONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Unidade Acadêmica de Física, Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física pela banca examinadora composta pelos membros:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lincoln R. S. de Araújo, UAF/UFCG (Orientador)
Doutor pela Universidade Federal de Pernambuco – Recife, Brasil.

Dr. Helmut Neff (Co-orientador)
Doutor pela Technische Universität Berlin – Berlin, Alemanha.

Prof. Dr. Francisco de Assis de Brito, UAF/UFCG
Doutor pela Universidade Federal da Paraíba – João Pessoa, Brasil.

Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello, UAEMA/UFCG
Doutor pela University of Newcastle Upon Tyne – Newcastle, Inglaterra.

Aprovada em: _____ 2013.

Local de defesa: Auditório Jürgen Precker, na Unidade Acadêmica de Física, Bloco CY-2, *Campus I* da Universidade Federal de Campina Grande.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família (pais, irmã e noiva), por terem estado ao meu lado tanto em situações difíceis quanto nas agradáveis. O apoio moral e espiritual vindo destas pessoas fizeram com que eu me tornasse capaz de superar momentos desagradáveis durante a minha formação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que acreditaram em mim, me deram educação e valores. Ao meu pai Prof. Dr. Jürgen Wolfgang Precker (*in memoriam*) que me incentivou a fazer o curso de física e me apoiou em momentos difíceis. Sem ele com certeza não teria feito este curso de pós-graduação. À minha mãe Iciberg Precker, que sempre foi atenciosa, ela também contribuiu muito para a minha formação profissional. À minha irmã Ulla Gitz, por estar presente sempre que precisei.

À minha noiva Rafaella Lima de Meneses, que me incentivou, apoiou e passou madrugadas estudando comigo enquanto eu trabalhava e estudava para o mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física – PPGfís, por ter permitido e possibilitado a realização do meu trabalho de pesquisa.

Aos professores Dr. Lincoln Rodrigues Sampáio de Araújo da UAF/UFCG, Dr. Antonio Marcus Nogueira Lima e Dr. Helmut Neff do DEE/UFCG por terem me orientado nesta pesquisa que se transformou na minha dissertação de mestrado. Sem eles não seria possível a realização do mesmo, pois através deles que recebi orientação, meios e local para realização da pesquisa.

Aos meus amigos e colegas do departamento de física, Eugênio, Sérgio Batista, Paulo Sérgio, Rodrigo Lima, Miguel, Kennedy, Igor, Érico, Wagner, Pablo Wagner, Diego Barros, Armelle e Damien.

À CAPES pela provisão da bolsa de mestrado.

O importante é não parar de questionar.

(Albert Einstein)

PROPAGAÇÃO DE TRINCAS DESENCADEADAS EM PMMA (ACRÍLICO) POR MEIO DE DIFUSÃO DE ACETONA

RESUMO

A evolução dinâmica e o mecanismo da corrosão sob tensão fraturante acelerada (accelerated stress corrosion cracking – aSCC) em uma amostra de acrílico (PMMA – poly methyl 2-methylpropenoate) foi explorada quantitativamente na ausência de carga mecânica externa. Uma incomum e rápida propagação de trincas em amostras usinadas deste material foi induzida por solvente, onde estas foram monitoradas por imagens de vídeo de um microscópio. As trincas emanaram de canais fresados na amostra a partir de um breve contato do solvente acetona com a sua superfície. O período da propagação das trincas durou em torno de 1 minuto, compreendendo um comprimento final de 0,2 a 0,3 mm, e uma taxa de crescimento que decai de 2×10^{-5} para 10^{-6} m/s. A evolução temporal da trinca concorda com a difusão unidimensional do solvente ao longo da trinca, sobreposto por um campo de tensão residual. Através de birrefringência que foi ópticamente registrada, bem como uma simulação da estrutura mecânica foi feita por meio de elementos finitos, identificamos tensão de tração residual (residual tensile stress) na zona da trinca como sendo uma força motriz. O fator de intensidade de tensão residual ΔK foi determinado em 1–2 MPa m^{1/2}. A aSCC no material se origina de uma combinação de tensões residuais, induzida pela fresagem da superfície da amostra; stress que induz uma rápida difusão do solvente acetona no material e uma degradação associada com os parâmetros da estrutura mecânica.

Palavras-Chave: Corrosão por tensão fraturante – Polímeros – Crescimento de trinca – Desencadeio químico.

DIFFUSION DRIVEN ACCELERATED STRESS CORROSION CRACKING IN AN ACRYLIC POLYMER (PMMA)

ABSTRACT

The dynamic evolution and mechanism of accelerated stress corrosion cracking (aSCC) in an acrylic (PMMA–poly methyl 2-methylpropenoate) polymer sample have been exploited quantitatively, in absence of external mechanical load. Unusually fast propagation of solvent induced cracks in micro-machined sections of the material has been monitored by microscopic video imaging of a test device. Crack emanation from milled micro-channels was precisely triggered by brief surface wetting with acetone solvent. The crack propagation period persists over a time span of approximately 1 min, comprises a final crack length of 0.2–0.3 mm, and an associated crack growth rate that decreases from 2×10^{-5} to 10^{-6} m/s. The temporal crack evolution scales in accord with 1-dim solvent diffusion along the flaw, superimposed with the residual stress field. Optically recorded birefringence, as well as finite element structure mechanic simulation, identified residual tensile stress in the crack zone as the driving force. The residual stress intensity factor ΔK was determined to 1–2 MPa m^{1/2}. The aSCC (accelerated stress corrosion cracking) in the material originates from a detrimental combination of residual stress, induced by surface milling; stress induced fast diffusion of the acetone solvent into the material and an associated degradation of structure-mechanic parameters.

Keywords: Stress corrosion cracking – Polymers – Crack growth – Chemical trigger.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Ao lado esquerdo, uma amostra de polímero transparente com suas macromoléculas emaranhadas antes da aplicação do solvente. Ao lado direito, a mesma amostra após o contato com o solvente, mostrando sua difusão e o novo alinhamento macromolecular sob condições de carga de tração em polímeros transparentes. 20
- Figura 2** Amostra macroscópica de PMMA após ser usinada. (a) sem contanto com acetona. (b) após contato com acetona, ficando praticamente totalmente destruído (onde as trincas bidimensionais se estendem por toda a peça). 21
- Figura 3** Unidade química de repetição do polimetil-metacrilato. 22
- Figura 4** Influência da temperatura sobre as características tensão-deformação do polimetil-metacrilato (PMMA). Imagem extraída da referência (CALLISTER, 2010). 23
- Figura 5** Diferentes fases da vida da fadiga e fatores relevantes. 29
- Figura 6** Ilustração de como ocorre uma propagação de trinca no modo de abertura ou tração. As setas indicam a direção em que as tensões atuam sobre o material (Adaptada do CALLISTER 2002). 30
- Figura 7** Ilustração esquemática do elemento de fadiga ao longo do trajeto da trinca. (Imagem reproduzida de ZHENG, 1983). 33
- Figura 8** Suposição do aumento da quantidade de propagação de trincas por fadiga (Imagem reproduzida de ZHENG, 1983). 34
- Figura 9** (a) Desenhos esquemáticos de um fendilhamento mostrando microvazios e pontes fibrilares, (b) Um fendilhamento seguido por uma trinca (CALLISTER, 2010). 36

Figura 10 Em (a), imagem microscópica o canal fresado no PMMA com cores invertidas após o ataque corrosivo. Em (b), os resultados da simulação numérica pelo método de elementos finitos para a direção principal de deformação ϵ_x em torno do canal são representados pelas setas pretas. Condições de carga de tração estão presentes na extremidade esquerda do canal. A magnitude (N/m^2) e distribuição do stress de Von Mises são exibidos por representação de cores.....46

Figura 11 Amostra de PMMA utilizada para a realização dos experimentos. Nas imagens superiores, vemos fotos de uma mesma amostra em ângulos diferentes. A imagem inferior mostra as dimensões da amostra. Várias amostras foram criadas com estas dimensões para a realização dos ensaios..... 39

Figura 12 Esquema da preparação dos canais da amostra. O objeto indicado em 1 é uma fresa que possui o diâmetro de 1,5 mm. **(a)** a fresa em alta rotação perfura a amostra de PMMA, indicada pelo número 2, aplicando uma força de compressão. **(b)** Após criar uma cavidade com 1,5 mm de profundidade, a fresa é movida horizontalmente, percorrendo uma distância de 3 a 4 mm. **(c)** ainda em alta rotação a fresa é retirada verticalmente para cima, não havendo a aplicação de força de compressão. **(d)** Visão lateral do canal formado pela fresa no PMMA.40

Figura 13 Amostra em observação no microscópio óptico. Vários canais foram feitos em cada amostra de PMMA, que podem ser identificados nesta imagem pelas marcas mais claras com relação ao fundo mais escuro em que a amostra se encontra. 40

Figura 14 (a) arranjo experimental utilizado para análise e coleta de dados. 1 – fonte de luz; 2 e 4 – polarizadores; 3 – amostra de PMMA; 5 – lente de ampliação do microscópio; **(b)** 3 – amostra de PMMA; Visualização da preparação da amostra. 6 – fresa perfurando a amostra; 7 – canal criado pela fresa; 8 – campo de stress criado devido à usinagem utilizada para a formação do canal..... 41

Figura 15 Imagem de microscópio para um canal criado em uma amostra de PMMA. As cores da imagem encontram-se invertidas para uma melhor visualização. Os números indicados na figura se referem às mesmas legendas da Fig. 15. Em (a), visualizamos a amostra antes do contato com a acetona. O número 8 mostra a região de tensão de tração (tensile stress

region). O lado (b) mostra a amostra após o contato com a acetona, onde podemos perceber que na região de tensão de tração, o campo de trincas emana de forma perpendicular a parece do canal.....42

Figura 16 Evolução temporal de trincas e método de medição do comprimento das trincas. A parte escura é o canal fresado no acrílico. As elipses vermelhas mostram a evolução de uma única trinca.43

Figura 17 Trincas Palmqvist antes da aplicação do solvente (acetona) em (a) e após a aplicação em (b). Na figura (a), o número 1 indica uma zona de crazing e o número 2 uma trinca ramificada. Na figura (b), vemos uma multiplicidade de trincas sobre a superfície da amostra.....44

Figura 18 Comprimento de trinca $a(t)$, determinado experimentalmente em função do tempo. Os dados foram extraídos dos vídeos, utilizando o método apresentado na Fig. 8. Os pontos são os dados experimentais e a curva o ajuste.....47

Figura 19 Evolução temporal da velocidade da propagação da trinca $da(t)/dt$48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Velocidades de propagação e tempo de duração de trincas para liga de Al-Mg, aço inoxidável e PMMA, geradas em diferentes ambientes. 19

Tabela 2 Características Mecânicas à Temperatura Ambiente de Alguns de Polímeros mais comuns.....24

LISTA DE ABREVIATURAS

aSCC: accelerated Stress Corrosion Cracking;

CCD: Charged Coupled Device;

PMMA: poli(metil- 2-metilpropenoato);

SC: Stress Corrosion;

SCC: Stress Corrosion Cracking.

LISTA DE SÍMBOLOS

$(C_5O_2H_8)_n$	= Fórmula química do acrílico;
$(CH_3)_2CO$	= Fórmula química da acetona;
\dot{a}_e	= Taxa de crescimento de trincas;
a_{cri}	= Comprimento crítico, na qual a integridade mecânica do elemento em questão permanece inalterada;
$a(t)$	= Comprimento de trinca ao longo do tempo;
A^*	= Parâmetro fixo dependente do tipo de material
Å	= Unidade de medida angstrom;
cm	= Unidade de medida centímetros;
da/dt	= Velocidade de propagação da trinca;
da_e/dN	= Velocidade de propagação de trinca por fadiga;
$\hat{\partial}n / \hat{\partial}t$	= Variação da Concentração das moléculas de acetona em função do tempo;
ΔK	= Variação do fator de intensidade de tensão aparente;
D	= Coeficiente de difusão;
\mathbf{D}	= Matriz que incorpora as propriedades dos materiais, como o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson;
ε	= Deformação
ε_0	= Deformação inicial;
$\varepsilon(\mathbf{u})$	= Comportamento linear elástico;
E	= Módulo de elasticidade;
\mathbf{F}	= Forças externas aplicadas ao material;
h	= Unidade de medida de tempo, hora;
K_{app}	= Fator intensidade de tensão aparente;
K_{th}	= Valor limite associado à tensão aparente;
K_c	= Resistência à fratura, também conhecida como o fator de intensidade de tensão crítica;
l_D	= Comprimento de difusão;
μm	= Unidade de medida micrômetros;
m	= Unidade de medida metro;
m/s	= Unidade de medida metros por segundo;

mm	= Unidade de medida milímetros;
MPa	= Unidade de medida mega pascal;
N	= Unidade de medida Newtons;
N	= Ciclo de carga;
ρ	= Densidade do material;
σ	= Tensor de stress de Cauchy;
σ	= Tensão residual;
σ_0	= Tensão inicial;
σ_c	= tensão crítica exigida para a propagação de uma trinca num material frágil
σ_{vm}	= Stress de Von Mises;
σ_x, σ_y	= Tensões de tração;
τ_{cri}	= Representa o tempo necessário para atingir um comprimento crítico;
τ_{cro}	= Tempo do aparecimento do crescimento das trincas;
τ_{lt}	= Tempo de vida de um elemento estruturado sob as condições da SCC (Stress Corrosion Cracking);
τ_{xy}	= Tensão de cisalhamento;
t_D	= Tempo de difusão;
u	= Vetor deslocamento;
ν	= Coeficiente de Poisson;
$\nabla\sigma$	= Conservação do momento para uma geometria sólida tridimensional sob condições de contorno específicas no regime estacionário;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. MOTIVAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 Polímeros / Polimetil-metacrilato (PMMA)	22
2.2 Deformação Elástica.....	24
2.3 Deformação plástica	26
2.4 Dureza.....	26
2.5 Fratura/falha/trinca	27
2.6 Mecânica da fratura	28
2.6.1 Teoria de Griffith.....	28
2.6.2 Tensões no interior de sólidos	30
2.6.3 Modelo de Zheng.....	32
2.7 Características mecânicas de polímeros	34
2.7.1 Fratura em Polímeros.....	35
2.8 Difusão.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4. ARRANJO EXPERIMENTAL	39
4.1 Modelo Numérico.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Resultados numéricos	49
6. CONCLUSÃO.....	51
7. REFERÊNCIAS	52
8. ANEXOS	55

1. INTRODUÇÃO

Nas primeiras décadas do século XX, estudiosos perceberam que prever e evitar problemas de fadiga em materiais era crucial para o dia a dia das pessoas. Viu-se necessário saber quanto tempo construções ainda poderiam ser usadas, sem haver problema com fadiga. Como exemplos atuais, podemos citar pontes, aviões e edifícios, que recebem constantemente um grande fluxo de pessoas, ventos, vibrações etc., propiciando o aparecimento de trincas/rachaduras por fadiga.

A corrosão sob tensão fraturante (Stress Corrosion Cracking – SCC) afeta a longo prazo fundamentalmente a integridade e a confiabilidade de praticamente todos os elementos de estrutura mecânica que estão sob tensão em meios corrosivos (SIERADZKI, 1987 e ARAKAWA, 2007). Mecanismos de degradação baseados na SCC são continuamente explorados devido ao seu impacto econômico, questões de segurança e por ocorrer em praticamente todos os tipos de materiais. Os custos anuais em todo o mundo devido às corrosões relacionadas com transportes, infraestruturas, serviços públicos, produção, fabricação e governo (defesa, segurança etc.) são estimados em US\$ 138 bilhões (KOCH, 2007). Grande parte destes custos pertence à SCC. Contudo, os polímeros estão cada vez mais substituindo os metais, especialmente no transporte aéreo, e os mecanismos de SCC nesta classe de materiais são muito menos entendidos. A degradação e envelhecimento acelerados de elementos mecanicamente estruturados normalmente se originam de uma prejudicial combinação entre as condições de cargas mecânicas externas e/ou residuais no material, impactos, proteção superficial ou passivação insuficiente (BRESCH, 1985), seleção inadequada de materiais e/ou aplicação inadequada de métodos de fabricação e design. Os polímeros possuem uma grande variedade de aplicações técnicas e são frequentemente usados para dispositivos microfluídicos. Por exemplo, é necessário micro-usinagem durante a fabricação de válvulas e micro-bombas. O processamento mecânico inadequado e métodos de fabricação introduzem tensões localizadas no interior do material que acaba por conduzir uma falha por fadiga. O tempo de vida de um elemento estruturado sob as condições da SCC pode ser expresso como

$$\tau_{lt} = \tau_{cro} + \tau_{cri}, \quad (1)$$

onde τ_{cro} indica o tempo de aparecimento do crescimento das trincas e τ_{cri} representa o tempo necessário para atingir um comprimento crítico a_{cri} , na qual a integridade mecânica do elemento em questão permanece inalterada.

Até hoje, as características dinâmicas de fadiga sob as condições da SSC permanecem praticamente inexploradas. Provavelmente isto é devido a dificuldades experimentais, especialmente para SCC em estruturas metálicas, onde há grandes intervalos de tempo envolvidos. Uma definição temporal e espacial com precisão para τ_{cro} é complicada para ser estabelecida, uma vez que os defeitos gerados não são claramente visíveis (WANG, 1995 e WINZER, 2007). Recentemente, tentativas para descrever empiricamente a taxa de crescimento de trincas por fadiga \dot{a}_e têm sido feitas em materiais frágeis, cerâmicos não metálicos (ZHENG, 1999), sob tensões de carga (stress loading) como:

$$\dot{a}_e = \frac{A^* (K_{app} - K_{th})^3}{K_c - k_{app}}, \quad (2)$$

onde \dot{a}_e representa um valor constante, desde que A^* , K_c e K_{th} sejam parâmetros fixos, específicos dos materiais. K_{app} é o fator intensidade de tensão aparente (apparent stress intensity factor), K_{th} é o valor limite associado à K_{app} e K_c é a resistência à fratura, também conhecida como o fator de intensidade de tensão crítica (critical stress intensity factor). K_{app} ou $\Delta K = K_{app} - K_{th}$, respectivamente, são responsáveis pela carga de tensão perto da ponta da trinca. Há também o dimensionamento com outros parâmetros, que varia com aplicações externas e/ou campo de tensão residual (residual stress field) $\sigma(x, y, z)$ e o módulo de Young (JAMES, 2012). Mais detalhes sobre estes parâmetros serão discutidos no item 2.6. Uma forma modificada de da_e/dN , sendo N o ciclo de carga, foi aplicada recentemente no PMMA (Poly Methyl 2-Methylpropenoate, nomenclatura segundo a IUPAC, em português poli(metil-2-metilpropenoato)), conhecido também como polimetil-metacrilato, ou ainda acrílico, com fórmula química $(C_5O_2H_8)_n$, abordando a influência da temperatura (LIU, 2008). Velocidades de propagação de trincas por fadiga variam numa faixa de 10^{-7} m/ciclo $< da_e/dN < 10^{-4}$ m/ciclo, abrangendo variações de intensidade tensão de $1 \text{ MPa m}^{1/2} < \Delta K < 2 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Interações químicas em ambientes corrosivos referentes à SCC, geralmente persistem um longo período de tempo, causando um impacto local prejudicial para os elementos estruturais afetados. O resultado é uma degradação temporal das propriedades da estrutura

mecânica e parâmetros específicos dos materiais como K_c e K_{th} , que finalmente se tornariam independentes do tempo, e a taxa de crescimento da trinca, \dot{a}_e , uma quantidade variável com o tempo. Determinado pela resistência à corrosão de cada material e condições ambientais, os períodos de degradação da SCC podem durar desde minutos a anos. Portanto, a Eq. (2) não pode tratar efeitos dinâmicos referentes à SCC, mas pode prever o crescimento de uma trinca a uma taxa contínua, ao longo em que a carga mecânica é aplicada. Isto não é necessariamente compatível com as observações experimentais da SCC.

A tabela 1 mostra dados experimentais do tempo médio aparente da SCC e velocidades de propagação de trincas em aço e ligas de Mg-Al. Por comparação, velocidades de propagação de trincas sob condições de carga externa em PMMA foram determinadas (ARAKAWA, 2007), revelando várias ordens de magnitude, com valores mais altos variando entre 150 e 300 m/s.

Tabela 1 Velocidades de propagação e tempo de duração de trincas para liga de Al-Mg, aço inoxidável e PMMA, geradas em diferentes ambientes.

Material	Ataque corrosivo	Carga mecânica	Propagação da trinca (m/s)	Duração (h)
Mg-7.6Al	NaCl+K ₂ CrO ₄	Constante	6×10^{-6} a 4×10^{-5}	3 a 60
Ni-Cr-Mo-V steel	10 M NaOH	Constante	10^{-11} a 10^{-9}	10^3 a 10^5
PMMA	Nenhum	Acima do limite de fratura	150 a 300	$(100 \text{ a } 300) \times 10^{-6}$

É importante notar que o comprimento das trincas é da ordem de μm a mm e geralmente muito menor que as dimensões da amostra, com exceção para a fratura da amostra por completa. No caso do PMMA não há nenhum mecanismo de aSCC envolvido. (WINZER, 2007), (WANG, 1995) e (ARAKAWA, 2007).

Os metais não nobres são particularmente vulneráveis à corrosão em ambientes químicos oxidantes ou contendo hidrogênio, uma grande parcela de polímeros amorfos é particularmente sensível ao ataque de solventes orgânicos. Como exemplo, podemos citar dispositivos microfluídicos, que frequentemente usam chapas metálicas, vidro ou placas de cobertura poliméricas. Estas precisam ser fixadas com segurança no topo dos dispositivos. Comumente são utilizadas fitas adesivas dupla face para fazer a fixação. No entanto, a cola química destas fitas pode conter solventes orgânicos, que interagem com a superfície do polímero, especialmente quando expostos a altas temperaturas. Estes solventes orgânicos não costumam interagir quimicamente com o polímero, mas enfraquecem bastante as forças moleculares entre as macromoléculas emaranhadas, por meio de sua da infiltração no volume

livre que há entre essas macromoléculas (MILLER-CHOU, 2003), como pode ser visto de forma simplificada na figura 1. Particularmente, sob condições de carga de tração, na falha e próximo à ponta da trinca, há um alongamento e alinhamento macromolecular em altas concentrações de solventes, que leva a uma deterioração local das propriedades mecânicas, como o módulo elástico de Young, ou a resistência à fratura K_c . Isto promove a propagação da trinca.

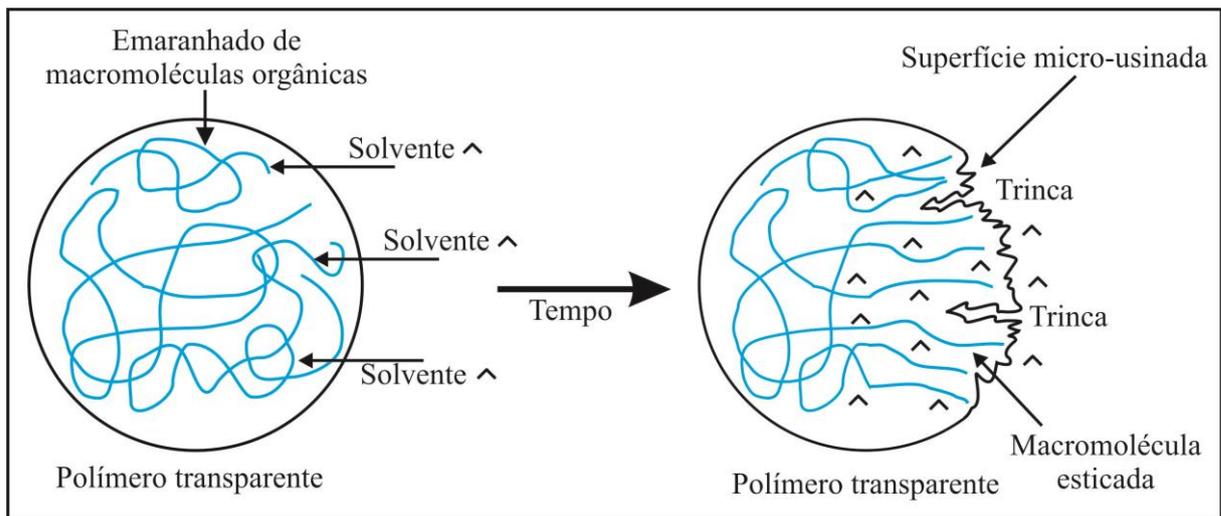


Figura 1 Ao lado esquerdo, uma amostra de polímero transparente com suas macromoléculas emaranhadas antes da aplicação do solvente. Ao lado direito, a mesma amostra após o contato com o solvente, mostrando sua difusão e o novo alinhamento macromolecular sob condições de carga de tração em polímeros transparentes (Adaptado de MILLER-CHOU, 2003).

Um efeito da aSCC (accelerated Stress Corrosion Cracking) catastrófico foi recentemente observado em elementos (amostras) macroscópicos de PMMA, onde bases cilíndricas foram usinadas com quatro furos internos. Um breve contato com acetona (solvente) fez com que a peça de acrílico ficasse muito danificada num período de alguns minutos (na ausência de amolecimento visível, inchaço ou outros efeitos danosos da superfície do material). As características das trincas podem ser aproximadas basicamente em duas dimensões em todo o seu desenvolvimento, e não necessariamente como uma trinca SC (Stress Corrosion) quase unidimensional, como ilustrada na figura 2 (b).

Para fins de comparação, as chamadas trincas Palmqvist foram geradas no material como resultado da impressão feita por uma ponta de diamante sobre a superfície do material, com intuito de determinar sua dureza pelo método de dureza Vickers. Após a impressão na superfície pudemos claramente visualizar efeitos de ramificação e zonas de *crazing*.

Com base em observações experimentais, discutiremos mecanismos de propagação de trincas desencadeadas em PMMA.

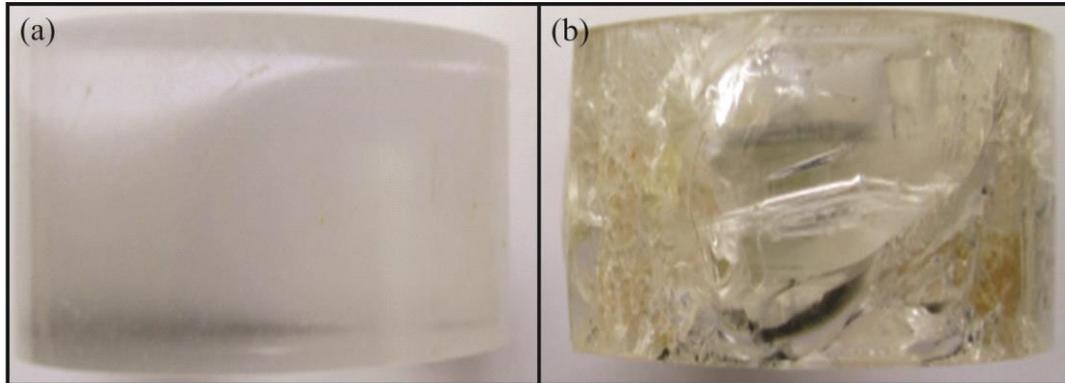


Figura 2 Amostra macroscópica de PMMA após ser usinada. (a) sem contato com acetona. (b) após contato com acetona, ficando praticamente totalmente destruído (onde as trincas bidimensionais se estendem por toda a peça).

2. MOTIVAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros / Polimetil-metacrilato (PMMA)

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição.

O polimetil-metacrilato está entre um grupo de termoplásticos denominado termoplásticos especiais, que são polímeros com um custo levemente superior aos convencionais, mas com algumas características um pouco melhores. O acrílico é o material termoplástico transparente mais resistente à ação do intemperismo (Sol, chuva, névoa salina e poluição). Além disso, possui boa resistência à abrasão, estabilidade dimensional, baixa contração, boas propriedades térmicas e químicas, facilidade de pigmentação, facilidade de gravação e fácil de ser moldado. Este material apresenta a seguinte unidade química de repetição:

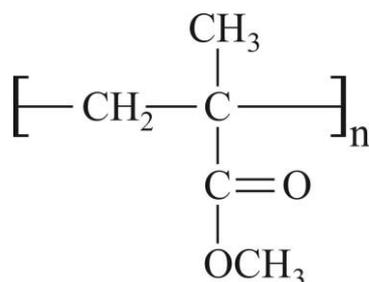


Figura 3 Unidade química de repetição do polimetil-metacrilato.

Em termos de propriedades óticas, este material devido à sua morfologia amorfa apresenta elevada transparência.

Uma propriedade mecânica importante dos materiais é a ductilidade, que é a capacidade que o material apresenta para absorver energia, ou seja, apresentar certa deformação plástica antes da fratura. Outro fator importante é que a ductilidade está diretamente relacionada com as temperaturas de transição do material, taxa de deformação e estado de tensão. Sabe-se que os polímeros apresentam duas temperaturas as quais determinam suas propriedades, a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m). A temperatura de transição vítrea é definida como sendo a temperatura na qual a cadeia

polimérica começa a apresentar certa mobilidade, ou seja, a temperatura na qual o polímero passa do estado sólido para borrachoso. A temperatura de fusão é o estado em que o polímero passa do estado cristalino para o líquido. Termoplásticos vítreos são frágeis a temperaturas relativamente baixas. À medida que a temperatura é aumentada, eles se tornam dúcteis na vizinhança de suas temperaturas de transição vítrea e experimentam escoamento plástico antes da fratura. Este comportamento é demonstrado para o polimetil-metacrilato na figura 4 pelas características tensão-deformação.

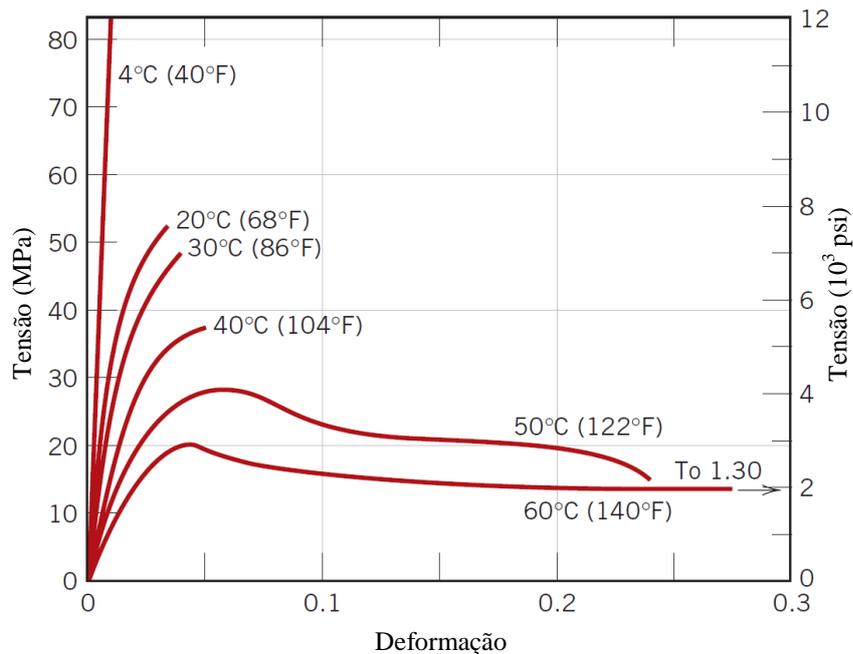


Figura 4 Influência da temperatura sobre as características tensão-deformação do polimetil-metacrilato (PMMA). Imagem extraída da referência (CALLISTER, 2010).

As características mecânicas dos polímeros são muito sensíveis a mudanças da temperatura ambiente. Consideremos o comportamento tensão-deformação do polimetil-metacrilato a várias temperaturas, entre 4 °C e 60 °C (Figura 5). Vale a pena notar as várias características desta figura, como se segue: o aumento da temperatura produz (1) um decréscimo no módulo elástico, (2) uma redução na resistência à tração, e (3) um aumento da ductilidade. A 4 °C o material é totalmente frágil, enquanto que uma considerável deformação plástica é realizada tanto a 50 °C quanto a 60 °C, tornando-se extremamente dúctil.

Um fenômeno que está envolvido na fratura de alguns polímeros termoplásticos vítreos é a "frouxidão", conhecido por microfibrilamento (pouca solidez, "crazing"). Partes frouxas, denominadas "crazes", se formam em regiões altamente tensionadas associadas a

riscos, falhas, partículas de poeira e não homogeneidades. As *crazes* normalmente se propagam perpendicularmente ao eixo de tensão de tração. Associadas a elas estão as regiões de escoamento, que conduzem à fração de fibrilas (regiões dentro das quais as cadeias moleculares estão orientadas) e também vazios pequenos interdispersos (microvazios) que estão interconectados. Ao contrário de trincas, *crazes* são capazes de suportar cargas ao longo de suas faces, porém serão menores do que aquelas de material que não as possui e sem trincas. Se uma carga de tração aplicada for suficiente, trincas se formarão ao longo das *crazes* pela quebra da estrutura fibrilar e expansão dos vazios, que é seguida pela extensão da ponta da trinca através da *craze* (CALLISTER, 2002).

A tabela 2 mostra características mecânicas do PMMA, que é o nosso polímero em estudo e por comparação, outros polímeros muito utilizados no dia a dia.

Tabela 2 Características Mecânicas à Temperatura Ambiente de Alguns de Polímeros mais comuns.

Material	Densidade relativa	Módulo de tração [GPa (ksi)]	Limite de resistência a tração [MPa (ksi)]	Limite de escoamento [MPa (ksi)]	Alongamento na Fratura (%)
Polimetilmetacrilato	1,17 – 1,20	2,24 – 3,24 (325 – 470)	48,3 – 72,4 (7,0 – 10,5)	53,8 – 73,1 (7,8 – 10,6)	2,0 – 5,5
Polipropileno	0,90 – 0,91	1,14 – 1,55 (165 – 225)	31 – 41,4 (4,5 – 6,0)	31,0 – 37,2 (4,5 – 5,4)	100 – 600
PET	1,29 – 1,40	2,8 – 4,1 (400 – 600)	48,3 – 72,4 (7,0 – 10,5)	59,3 (8,6)	30 – 300

Fonte: (CALLISTER, 2010).

2.2 Deformação Elástica

Ao aplicarmos uma força ou carga em um material poderemos através da resposta que ele nos der, saber o quão elástico ele é. Algumas propriedades mecânicas dos materiais, tais como resistência, dureza, ductilidade e rigidez são importantes neste contexto. As principais formas de aplicação de carga em materiais são: tração, compressão e cisalhamento. Ensaio de tração é um dos tipos mais comuns de ensaios mecânicos de tensão-deformação, geralmente deformando (alongando) a amostra até a sua fratura, mediante uma carga de tração que cresce gradativamente.

A deformação elástica é definida como sendo o processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais. A ideia básica das equações que descrevem este fenômeno é bem simples, onde são usadas a segunda lei de Newton e a lei de Hooke. Para pequenas deformações, de acordo com a lei de Hooke, temos que a deformação é proporcional à tensão em um sólido elástico. Para grandes deformações, a lei de Hooke deixa de ser válida.

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (3)$$

A equação acima é conhecida como a lei de Hooke, onde σ é a tensão, ε a deformação e E é uma constante de proporcionalidade chamada de módulo de elasticidade ou módulo de Young, possuindo como unidade GPa. Este módulo pode ser considerado como sendo uma resistência do material à deformação elástica ou uma rigidez, ou seja, quanto maior foi este módulo, mais rígido é o material ou menor será a deformação elástica. A tensão é uma medida de carga ou força mecânica aplicada, que induz uma deformação.

Quando aplicamos uma carga e depois a liberamos, a amostra volta a sua forma original, significando que a deformação elástica não é uma deformação permanente. Para alguns materiais não é possível determinar este módulo elástico, pois a curva tensão-deformação não é linear, como exemplo o concreto, muitos polímeros, ferro fundido cinzento etc. (CALLISTER, 2002).

Falando em nível atômico, a deformação elástica pode ser visualizada como pequenas alterações no espaçamento interatômico e na extensão de ligações interatômicas. A consequência disto é que o módulo de elasticidade representa uma resistência à separação dos átomos devido às forças de ligação entre eles. Os tipos de ligação atômica influenciam nos valores do módulo de elasticidade. Em geral, materiais cerâmicos possuem este valor maior do que os metais, já os polímeros, possuem este valor menor.

Ao impormos uma tensão de tração sobre um corpo de prova metálico, a deformação ε_z (a direção z foi escolhida arbitrariamente) e o alongamento elástico que se cria resultam na direção da tensão aplicada. Ao ser alongado, o corpo de prova sofre contrações laterais (x e y), perpendiculares à tensão aplicada. A partir dessas contrações sofridas lateralmente pelo corpo de prova, podem-se determinar as deformações compressivas ε_x e ε_y . No caso de um material isotrópico, as deformações compressivas serão iguais, $\varepsilon_x = \varepsilon_y$. Através da razão entre a deformação lateral com a axial, é definido o coeficiente de Poisson, ou seja,

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}. \quad (4)$$

O motivo do sinal negativo é para que este coeficiente seja sempre positivo, uma vez que as deformações lateral e axial sempre terão sinais opostos.

2.3 Deformação plástica

Quando um material é deformado de modo que a deformação fica permanente e não recuperável dizemos que ele sofreu uma deformação plástica. Neste caso, a lei de Hooke deixa de ser válida. A maioria dos metais e muitos polímeros experimentam deformação plástica durante a fratura.

Do ponto de vista atômico, a deformação plástica corresponde à quebra de ligações com os átomos vizinhos, quando o corpo estava em sua forma inicial. Com a deformação, os átomos formam novas ligações com outros átomos vizinhos, tendo em vista que um grande número de átomos ou moléculas se move uns em relação aos outros. Ao remover a tensão que fez o corpo deformar, estes átomos não irão retornar às suas posições originais.

Uma propriedade mecânica importante é a ductilidade, que pode ser quantitativamente expressa como sendo o “alongamento percentual” ou “redução de área percentual”. Através dela sabemos o grau de deformação plástica que foi suportado até ocorrer a fratura.

2.4 Dureza

É a resistência que um material possui a uma deformação plástica localizada. Uma técnica usada para medir a dureza de um material consiste de um pequeno penetrador que é forçado contra sua superfície, sob condições controladas de carga e taxa de aplicação. Em seguida é feita a medida da profundidade ou do tamanho da impressão resultante. Para materiais mais macios, maior e mais profundas são as impressões e menor é o número índice de dureza.

Uma das técnicas de ensaio de dureza chamada de Vickers, também conhecida como pirâmide de diamante, é constituída por um penetrador pequeno de diamante com geometria piramidal que é forçado contra a superfície do material. A impressão que fica sobre a peça é observada em um microscópio e medida. A medição realizada desta impressão é então

convertida em um número índice de dureza. O número de dureza Vickers é designado como HV.

2.5 Fratura/falha/trinca

Uma fratura simples pode ser considerada como a separação de um único corpo em duas ou mais partes, devido a uma tensão imposta e de natureza estática (que não se modifique ao longo do tempo). Esta tensão pode ser causada por compressão, torção, tração, cisalhamento etc. A fratura pode ser classificada de dois modos: dúctil e frágil. Basicamente, qualquer processo de fratura está ligado a duas etapas, a formação (nucleação) e a propagação da trinca.

A fratura dúctil se caracteriza por uma deformação plástica extensa na vizinhança de uma trinca que avança gradativamente, sendo uma propagação lenta (também conhecida como trinca estável) à medida que seu comprimento aumenta. Se não houver um aumento da tensão aplicada, esta trinca não continuará se propagando indefinidamente. A presença de deformação plástica implica a iminência de uma fratura, nos permitindo tomar medidas preventivas. Neste caso é necessário mais energia de deformação para induzir uma fratura, pois matérias com esta característica dúctil são geralmente mais tenazes.

A fratura frágil se caracteriza por um espalhamento de trincas extremamente rápido, havendo pouca deformação plástica na vizinhança. Estas trincas quando se iniciam, continuam se propagando de forma contínua sem haver o aumento de uma tensão aplicada, e ao contrário da fratura dúctil, são conhecidas como trincas instáveis. Este tipo de fratura ocorre repentinamente e de forma catastrófica.

Aplicando-se uma tensão de tração em metais, estes se mostram dúcteis em sua maioria, os cerâmicos frágeis e os polímeros podem exibir os dois tipos (CALLISTER, 2002).

Vamos incluir aqui um termo mecânico chamado de tenacidade. A tenacidade é definida como sendo a habilidade que um material tem em absorver energia até a sua fratura. Quando um material possui uma trinca, a tenacidade à fratura é uma propriedade que indica a resistência do material quanto a fratura. As unidades são energia por unidade de volume. Um material é dito tenaz quando ele apresenta tanto resistência quanto ductilidade e geralmente materiais dúcteis são mais tenazes do que materiais frágeis.

2.6 Mecânica da fratura

A evolução do campo da mecânica da fratura se deu através de extensos esforços em pesquisas nas últimas décadas, permitindo a relacionar quantitativamente as propriedades dos materiais, níveis de tensão, presença de defeitos geradores de trincas e os mecanismos propagadores de trincas.

2.6.1 Teoria de Griffith

O fato de um material sólido possuir certa resistência à fratura é devido às forças de coesão que há entre os átomos. Experimentalmente, estas resistências se mostraram entre 10 e 1000 vezes menor que o esperado teoricamente. Em 1920, o engenheiro aeronáutico inglês Alan Arnold Griffith publicou um trabalho chamado “The phenomenon of rupture and flow in solids”, propondo uma solução para esta discrepância, explicando que havia no material a presença de defeitos e trincas muito pequenos na superfície e no seu interior, invisíveis a olho nu. Estes defeitos enfraqueceriam a resistência à fratura, pois a partir do momento que uma tensão fosse aplicada, ela poderia ser amplificada ou concentrada num determinado local. Com isto ele propôs que todos os materiais frágeis possuem uma grande quantidade de pequenos defeitos e trincas com tamanhos, orientações e geometrias diferentes, resultando numa fratura quando houvesse a aplicação de uma tensão de tração, pois na extremidade de um desses defeitos a resistência à tração teórica seria excedida (CALLISTER, 2002).

Quando uma trinca se propaga, uma forma de energia, conhecida como energia de deformação elástica é liberada, pois estando o material elasticamente deformado, há certa energia armazenada em seu interior. Outro tipo de energia que está envolvida em seu processo de extensão é o aumento da energia de superfície do sistema, pois são criadas nas faces de uma trinca novas superfícies livres. Foi Griffith quem desenvolveu o critério de propagação de trinca no formato elíptico, realizando um balanço entre estas duas energias. Ele demonstrou que a tensão crítica exigida para a propagação de uma trinca num material frágil é

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

onde E é o módulo de elasticidade, γ_s é uma energia de superfície específica e a é metade do comprimento de uma trinca interna. A importância em citar a teoria de Griffith está ligada

mais a um contexto histórico, pois ele foi um dos pioneiros em estudo teórico sobre a natureza de tensões e fadigas em metais. O trabalho de Griffith foi generalizado pelo americano George Irwin em 1950, podendo agora ser aplicado a quase todos os materiais.

Os modelos de previsão de crescimento de trincas são modelos baseados na mecânica da fratura, que foram desenvolvidos para apoiar os conceitos de tolerância de dano em estruturas metálicas. Nos anos 50, muitos pesquisadores mencionavam o quão cedo microtrincas poderiam ser observadas no início da vida da trinca. Desde então, ficou claro que a vida da fadiga (Fatigue Life – FL) sob carregamento cíclico consiste de duas fases, a iniciação da trinca, seguido por um período de crescimento até a falha/ruptura. Isto pode ser representado no diagrama abaixo (BENDEN, 2009).

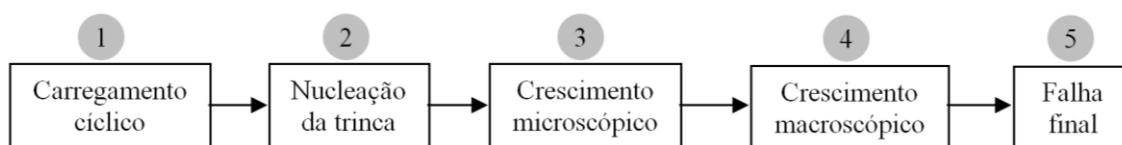


Figura 5 Diferentes fases da vida da fadiga e fatores relevantes (Adaptada de BENDEN, 2009).

Período de iniciação: 1, 2 e 3.

Período de crescimento da trinca: 4.

Fator de concentração de tensão $K_t = 1, 2$ e 3 .

Fator de intensidade de tensão $K = 4$.

Tenacidade à fratura K_{Ic} e $K_{Ic} = 5$.

A figura 5 mostra as fases de formação de uma falha. A iniciação de uma trinca pode ser descrita pelos números 1, 2 e 3, que é uma fase difícil de mensurar experimentalmente. O número 4 dá para mensurar experimentalmente e no presente trabalho, foi a fase que conseguimos coletar dados e realizar análises. O número 5 representa o momento em que a amostra se estabiliza, ou seja, não há mais propagação de trinca ou a amostra fraturou.

No início dos anos 60 o fator de intensidade de tensão K foi introduzido para a correlação entre a taxa de crescimento da trinca da/dN (ver Eq. (8)) e o alcance do fator de intensidade de stress ΔK . O 1º artigo foi publicado por Paris, Gomez e Anderson (1961), que tornou uma publicação de marco histórico. Neste artigo eles adotaram o valor de K a partir de análises de campo de tensão em torno da extremidade de uma fenda, como foi proposto por Irwin em 1957 (BENDEN, 2009).

2.6.2 Tensões no interior de sólidos

Aqui iremos discutir sobre a distribuição de tensão na vizinhança da extremidade de uma trinca que se propaga. Um dos modos de propagação de trinca, que será o único aqui abordado, é o modo de abertura, também conhecido como modo de tração. Este modo é encontrado com muita frequência na natureza e a figura 6 mostra como estas tensões atuam sobre um material.

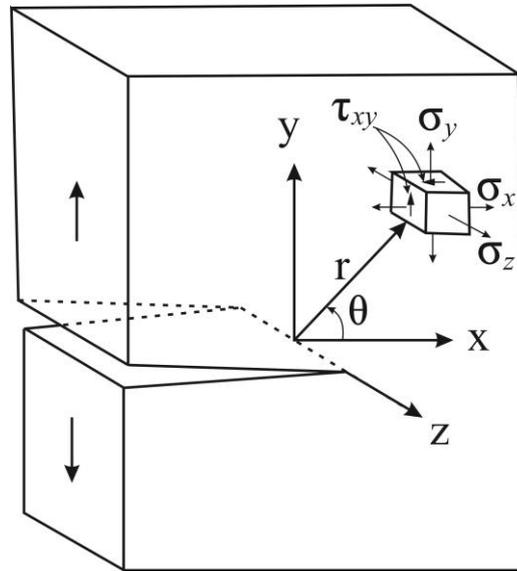


Figura 6 Ilustração de como ocorre uma propagação de trinca no modo de abertura ou tração. As setas indicam a direção em que as tensões atuam sobre o material (Adaptada do CALLISTER, 2002).

Fazendo-se uso dos princípios da teoria elástica, as tensões de tração σ_x e σ_y e de cisalhamento τ_{xy} são funções da distância r e do ângulo θ mostrados na figura 6. A equação (6) é a bem conhecida equação geral para a distribuição de tensão em torno da “ponta” da trinca, que em coordenadas polares é (BENDEN, 2009)

$$\sigma_x = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_x(\theta), \quad (6)$$

onde K é conhecido como fator de intensidade de tensão, r e θ coordenadas polares. As equações de σ_y e τ_{xy} são análogas a esta. O uso do fator K proporciona uma especificação conveniente da distribuição de tensão ao redor de um defeito. Este fator relaciona-se com o comprimento da trinca e a tensão aplicada, sendo

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a}. \quad (7)$$

a representa o comprimento da trinca e Y representa um parâmetro adimensional que depende tanto da maneira que a carga é aplicada, quanto dos tamanhos e geometria da trinca e da amostra. A unidade de K é $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Os resultados dos testes de crescimento de trincas de Paris et al. (1961) são expressados em termos de da/dN como função de ΔK numa escala logarítmica dupla (di-log), que mostra uma relação linear entre $\log(da/dN)$ e $\log(\Delta K)$. Muitos mais testes de crescimento de trincas mostrou posteriormente a mesma tendência, que levou à conhecida equação de Paris

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m, \quad (8)$$

onde C e m são constantes obtidas experimentalmente. Esta equação é uma descrição formal dos resultados de um experimento de crescimento de trincas. Ao mesmo tempo, precisa-se reconhecer que o crescimento da trinca está submetido às leis da física. Em termos gerais, alguma coisa está dirigindo o mecanismo de extensão da trinca, que é chamada de força motriz da trinca. Esta força é associada com o valor de ΔK . O fator de intensidade de tensão está relacionado com a taxa de libertação de energia de deformação, isto é, a energia de deformação no material que está disponível para a produção da extensão da trinca.

O método mais comum para análise do crescimento da trinca é descrevendo os dados por uma equação diferencial, que se refere a uma lei ou modelo de crescimento da trinca. Ao integrar a equação (8), pode-se obter o comprimento da trinca versus o número de ciclos (curva de a versus N) e prever o número de ciclos necessários para a trinca crescer de um tamanho inicial para um final. A equação diferencial usada para descrever os dados geralmente é da forma

$$\frac{da}{dN} = f(\Delta K, R). \quad (9)$$

O lado direito da Eq. (9) descreve a relação dos dados para a taxa de fadiga, geralmente com parâmetros de ajuste da curva empírica. A principal desvantagem é que os parâmetros do modelo de crescimento de trincas não tem significado físico, mas são representativos para a técnica do ajuste de curva usada para descrever a curva de da/dN versus ΔK . Como resultado: “... provavelmente há tantas equações como há pesquisadores no campo” (BENDEN 2009).

Assim, se o modelo de crescimento de trincas “encaixa” os dados adequadamente, ele pode ser utilizado na análise do crescimento de uma trinca. No entanto, “... nenhuma equação pode ajustar todos os dados, de modo que não é aconselhável aderir unicamente a uma equação” (BENDEN, 2009).

Todos os modelos são válidos na medida em que descrevem um determinado conjunto de dados e podem ser usados para prever as taxas de crescimento da trinca em situações similares às usadas para coletar os dados. “Às vezes é possível encaixar o mesmo conjunto de dados em leis aparentemente contraditórias, mas devido à dispersão inerente nos dados de crescimento das trincas, não dá para decidir qual lei é a mais correta” (BENDEN, 2009). É praticamente impossível discutir cada modelo disponível devido ao grande número existente na literatura.

Se as tensões na vizinhança da ponta de uma trinca podem ser definidas em termos do fator de intensidade de tensão, há um valor crítico de K que pode especificar as condições para haver uma fratura frágil (de modo semelhante ao da Eq. (5)), sendo conhecido como tenacidade à fratura K_c , e é definido partir da equação (7) como

$$K_c = Y\sigma_c\sqrt{\pi a}, \quad (10)$$

onde Y engloba parâmetros como o comprimento da trinca e largura da amostra e σ_c representa a tensão crítica para a propagação da trinca. O valor de K_c tem dependência com a espessura do material e quanto maior essa espessura, menor o valor de K_c . O valor de K_c para amostras mais grossas (espessas) torna-se constante, e é conhecido como tenacidade à fratura em deformação plana, K_{ic} .

2.6.3 Modelo de Zheng

O estudo da propagação de trinca por fadiga (PTF) analisa como uma trinca de fadiga cresce sob carga cíclica. Este tópico está atualmente sujeito a consideráveis pesquisas, lidando principalmente com o desenvolvimento de vários modelos para melhor explicar o fenômeno de propagação de trincas.

A propagação de trincas por fadiga pode ocorrer devido à fratura dos chamados “Elementos de Fadiga”, localizado à frente da ponta da trinca, como ilustra a figura 7. Dependendo da microestrutura, propriedades mecânicas e o estado da tensão, a fratura pode

ocorrer tanto por cisalhamento quanto pela tensão (ZHENG, 1983). A fratura de tensão, causada por uma tensão normal é também conhecida como a fratura estática.

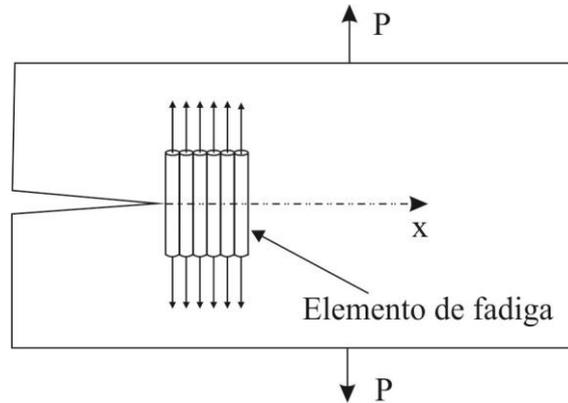


Figura 7 Ilustração esquemática do elemento de fadiga ao longo do trajeto da trinca. (Imagem reproduzida de ZHENG, 1983).

Lal e Weiss (1978) propuseram um modelo de fratura estática, onde, durante cada ciclo de carga, o avanço da trinca (rachadura) pela distância sobre a qual a tensão normal máxima σ excede a tensão crítica de fratura σ_{ff} do metal, como mostra a Fig. 8. Porém, o modelo de Lal e Weiss possui algumas imperfeições. Em primeiro lugar, não se considera o efeito “blunting” na ponta da trinca que foi observada em microscópio eletrônico de varredura (ZHENG, 1983). Em vez disso, utiliza o efeito do “micro-suporte” (micro-support effect) constante, proposto por Neuber, para evitar que a tensão normal na ponta da trinca tenda ao infinito.

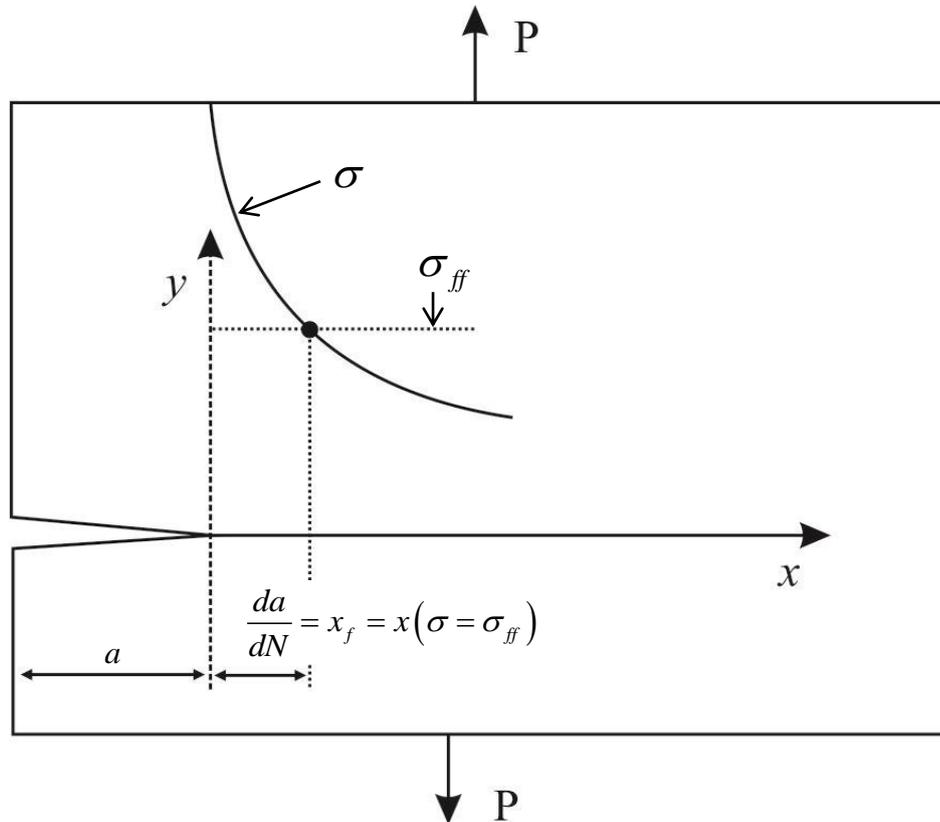


Figura 8 Suposição do aumento da quantidade de propagação de trincas por fadiga (Imagem reproduzida de ZHENG, 1983).

Zheng melhorou o modelo de Lal e Weiss, modificando o modelo estático de fratura, obtendo as constantes do material que são definidas pelas propriedades elásticas do metal. Resumidamente, Zheng descobriu que sob carregamento, a trinca se forma elasticamente e a trinca é propagada, a qual ocorre numa intensidade de tensão denotada como K_{th} . Para derivar esse modelo Zheng usou o parâmetro de fratura $\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{th}$ no lugar da convencional $\Delta K = K_{max} - K_{min}$, uma vez que nenhum crescimento de trinca ocorre abaixo de K_{th} .

2.7 Características mecânicas de polímeros

Muitos dos mesmos parâmetros usados para metais podem ser aplicados em polímeros, como o módulo de elasticidade, limite de resistência à tração etc. O módulo de elasticidade (no caso de polímeros, chamado apenas de módulo) e a ductilidade são determinados da mesma maneira que determinamos para os metais.

Um polímero amorfo pode se comportar como um vidro a baixas temperaturas. Para deformações relativamente pequenas, o comportamento mecânico pode ser elástico, em

conformidade com a lei de Hooke (ver Eq. (3)). Em altas temperaturas, prevalece o comportamento viscoso ou tal qual o de um líquido. Em temperaturas intermediárias, encontra-se como um sólido com características de borracha.

2.7.1 Fratura em Polímeros

Quando comparados aos materiais cerâmicos e metálicos, os polímeros apresentam uma baixa resistência mecânica. O que há em comum entre estes materiais é que o processo de formação e propagação da trinca, que ocorre em regiões onde atuam o que chamamos de concentradores de tensão. Estes podem ser classificados como defeitos microestruturais, em alguns casos provenientes do processamento do polímero ou mesmo defeitos superficiais como riscos, entalhes etc. Nestes pontos as tensões ficam concentradas de forma a “facilitar” o processo de formação da trinca, seguido da propagação e por fim a fratura do polímero. No caso de polímeros termofixos (definidos como aqueles que passam pelo processo de “cura” do polímero, os quais não podem ser submetidos a posteriores aquecimentos para que seja feito um reprocessamento, pois ocorrerá o que chamamos de degradação polimérica, na qual as propriedades de interesse no material não mais existem), a fratura, ou seja, a quebra das ligações covalentes será do tipo frágil, ou seja, em uma quebra brusca do material, o campo de deformação plástica pode aparecer de duas formas: limitado a uma pequena região ou sem a existência de uma deformação plástica. No caso de polímeros termoplásticos (definidos como aqueles que podem ser submetidos a posteriores aquecimentos e subsequentemente processamentos, nos quais as propriedades desejadas do material ainda estão presentes. Do ponto de vista prático, quando um polímero é submetido ao reprocessamento é claro que algumas de suas propriedades podem apresentar valores menores aos apresentados anteriormente), estes sofrem um tipo de fratura chamada de fratura dúctil-frágil, na qual a região de deformação plástica é maior quando comparada à fratura do tipo frágil.

Um fenômeno que precede a fratura em alguns polímeros termoplásticos vítreos é o fendilhamento, ou a formação de pequenas trincas. Associadas a estas trincas estão regiões de escoamento muito localizado, as quais levam a formação de pequenos microvazios interligados (Fig. 9 (a)). Esses microvazios crescem e tornam-se orientados. Se a carga aplicada for suficiente, esses vazios se alongam e coalescem, à medida que esses vazios coalescem, temos o aparecimento das trincas (Fig. 9 (b)). (CALLISTER, 2010).

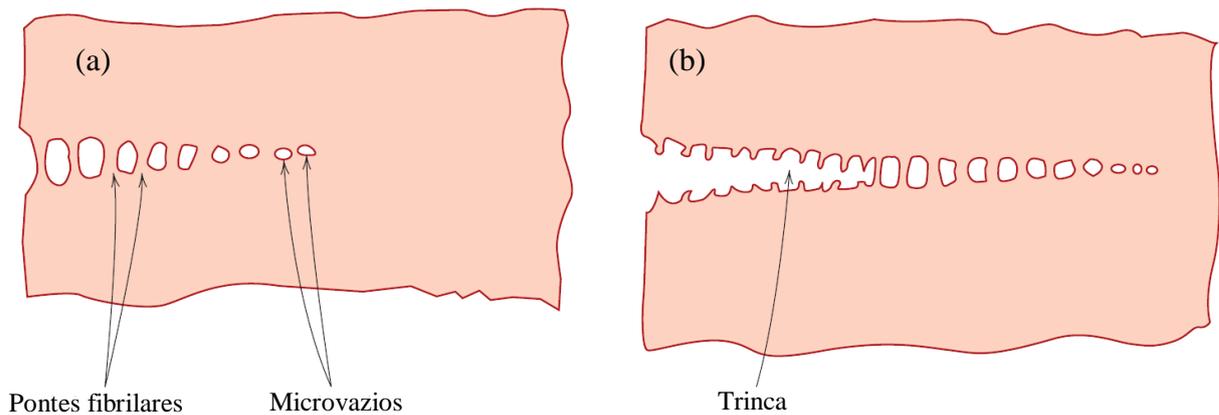


Figura 9 (a) Desenhos esquemáticos de um fendilhamento mostrando microvazios e pontes fibrilares, (b) Um fendilhamento seguido por uma trinca (CALLISTER, 2010).

2.8 Difusão

Na física, o movimento de difusão é muito comum. Um exemplo bem simples e conhecido é o da gota de tinta que é colocada num copo com água, onde esta gota se espalha pela água através de movimentos aleatórios de agitação térmica. Após um determinado tempo, a gota de tinta que estava inicialmente concentrada numa certa região encontra-se totalmente difundida na água. A segunda lei de Fick, também conhecida como equação de difusão para o estado não-estacionário (ou seja, para condições onde há transientes), consegue descrever a maioria dos acontecimentos práticos que envolvem a difusão. Em outras palavras, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração variam com o tempo num determinado local do interior de um sólido, havendo uma interrupção do componente que se encontra em difusão, podendo ser, por exemplo, pelo esgotamento deste componente. A equação unidimensional da segunda lei de Fick pode ser escrita como (CALLISTER, 2002)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (11)$$

onde n é uma concentração de moléculas/átomos e a constante de proporcionalidade D é chamada de coeficiente de difusão ou difusividade e suas unidades no sistema internacional de unidades são dadas por m^2/s . Esta equação nos mostra que enquanto houver variação espacial da concentração, também haverá variação temporal. Quando condições de contorno que possuem um sentido físico são especificadas é possível obter soluções para a expressão

(11). Uma solução prática importante é a para um sólido semi-infinito em que a concentração na superfície é mantida constante. As condições de contorno para um sólido semi-infinito pode ser expressas como:

Para $t = 0$, $n = n_0$ em $0 \leq x \leq \infty$;

Para $t > 0$, $n = n_s$ em $x = 0$;

$n = n_0$ em $x = \infty$,

nos fornecendo a seguinte solução,

$$\frac{n_x - n_0}{n_s - n_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

onde n_x representa a concentração a uma profundidade x após decorrido um tempo t . A função $\operatorname{erf}\left(x/2\sqrt{Dt}\right)$ é a função erro de Gauss, cujos valores são dados em tabelas matemáticas. A partir desta solução, o comprimento de difusão é definido como

$$l_D = \sqrt{D \cdot t}, \tag{12}$$

onde t é o tempo decorrido de difusão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, o mecanismo básico de uma rápida e excessiva corrosão sob tensão fraturante (SCC) em acrílico (PMMA) é relatado, usando corpos de prova selecionados. Usamos o PMMA disponível comercialmente, completamente transparente. É indicado aqui como corrosão sob tensão fraturante acelerada (aSCC – accelerated Stress Corrosion Cracking). A acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ é um solvente orgânico com um tamanho molecular muito pequeno, da ordem de 4 Å. Outros solventes orgânicos, como o etanol, não provocaram efeitos que danificassem a amostra. As amostras foram preparadas com uma geometria retangular bem definida, e alguns canais foram fresados sobre a superfície da amostra com uma máquina CNC. Inicialmente, os canais eram perfurados até uma profundidade em torno de 1 a 1,5 mm, e 1,2 mm de diâmetro, havendo aplicação de força vertical para a criação do furo inicial. Posteriormente, a fresa em alta rotação foi lentamente movida horizontalmente ao longo da superfície, criando um canal com comprimentos entre 3 e 4 mm. No fim do canal, a broca foi movida para cima, liberando o canal da força lateral aplicada durante a formação da trinca.

4. ARRANJO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no laboratório LARCA da engenharia elétrica do CAMPUS I da UFCG, com temperatura interna de aproximadamente 25 °C. Amostras retangulares de PMMA foram preparadas com as seguintes dimensões: 5,75 cm × 1,85 cm × 0,40 cm, como mostra a Fig. 11.

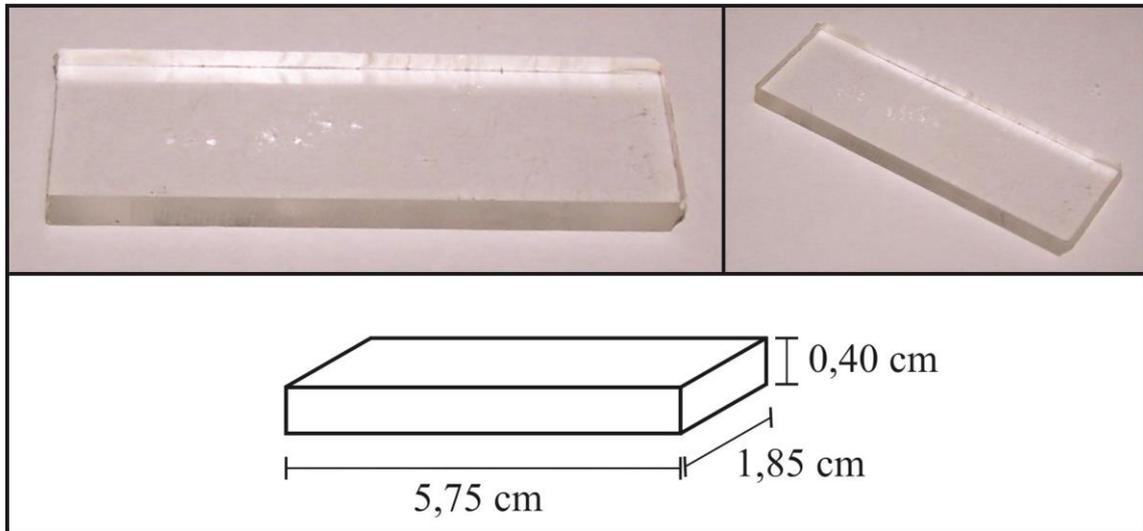


Figura 10 Amostra de PMMA utilizada para a realização dos experimentos. Nas imagens superiores, vemos fotos de uma mesma amostra em ângulos diferentes. A imagem inferior mostra as dimensões da amostra. Várias amostras foram criadas com estas dimensões para a realização dos ensaios.

Nestas amostras foram criados canais com diâmetro de 1,2 mm por meio de uma fresa. A Fig. 12 mostra o modelo de usinagem utilizado para a criação dos canais.

Após a criação dos canais, utilizamos um microscópio óptico, equipado com uma câmera de vídeo digital CCD (Charged Coupled Device), que foi responsável por criar os vídeos para análise e coleta de dados. O microscópio óptico utilizado é um microscópio digital da marca Opton, modelo TNB-04D, e a lente de aumento utilizada ampliou as imagens em 4 vezes (referência da lente: 4/0.1 160/0.17 com uma faixa circular vermelha).

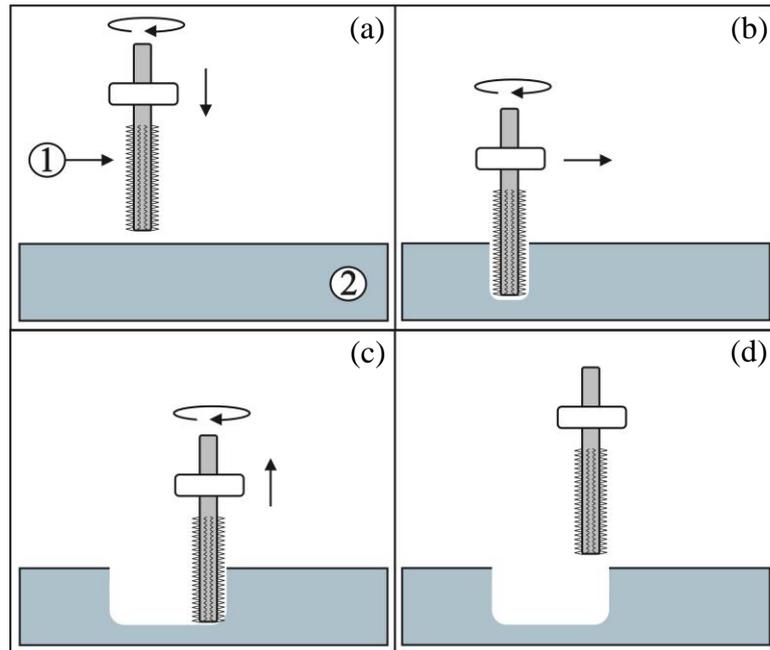


Figura 11 Esquema da preparação dos canais da amostra. O objeto indicado em 1 é uma fresa que possui o diâmetro de 1,5 mm. **(a)** a fresa em alta rotação perfura a amostra de PMMA, indicada pelo número 2, aplicando uma força de compressão. **(b)** Após criar uma cavidade com 1,5 mm de profundidade, a fresa é movida horizontalmente, percorrendo uma distância de 3 a 4 mm. **(c)** ainda em alta rotação a fresa é retirada verticalmente para cima, não havendo a aplicação de força de compressão. **(d)** Visão lateral do canal formado pela fresa no PMMA.



Figura 12 Amostra em observação no microscópio óptico. Vários canais foram feitos em cada amostra de PMMA, que podem ser identificados nesta imagem pelas marcas mais claras com relação ao fundo mais escuro em que a amostra se encontra.

Dois filtros polarizadores foram posicionados de modo que a amostra ficasse entre eles, permitindo que o campo de stress σ criado pela usinagem da amostra fosse visualizado por birrefringência. A figura 14 (a) mostra a configuração completa para a realização do experimento. A parte superior da figura 14 (b) mostra em outro ângulo a preparação da amostra para a realização do experimento. A parte inferior mostra um semicírculo trastejado ao lado esquerdo do canal, sendo o local onde a perfuração foi iniciada. Este semicírculo representa um campo de stress (tensão) criado devido à perfuração do PMMA pela fresa. Com o auxílio dos polarizadores, imagens foram capturadas (ver Fig. 15), indicando este campo em nossa amostra. As cores da imagem foram invertidas para uma melhor visualização.

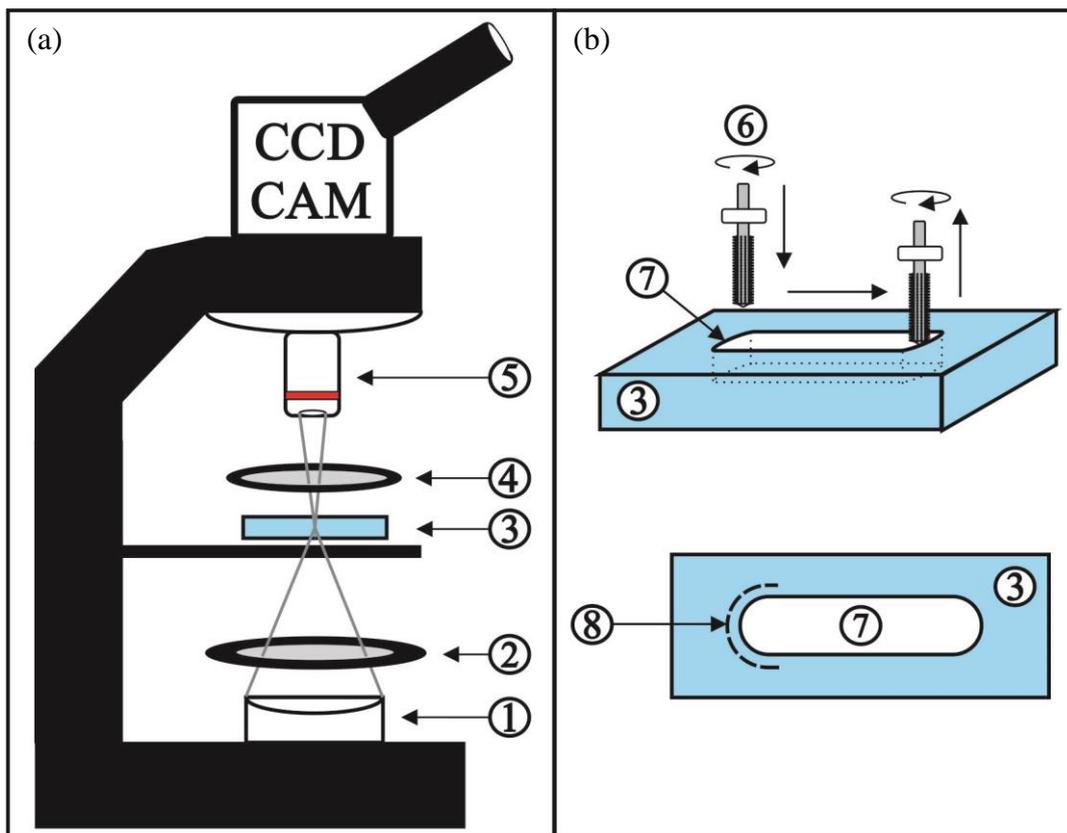


Figura 13 (a) arranjo experimental utilizado para análise e coleta de dados. 1 – fonte de luz; 2 e 4 – polarizadores; 3 – amostra de PMMA; 5 – lente de ampliação do microscópio; (b) 3 – amostra de PMMA; Visualização da preparação da amostra. 6 – fresa perfurando a amostra; 7 – canal criado pela fresa; 8 – campo de stress criado devido à usinagem utilizada para a formação do canal.

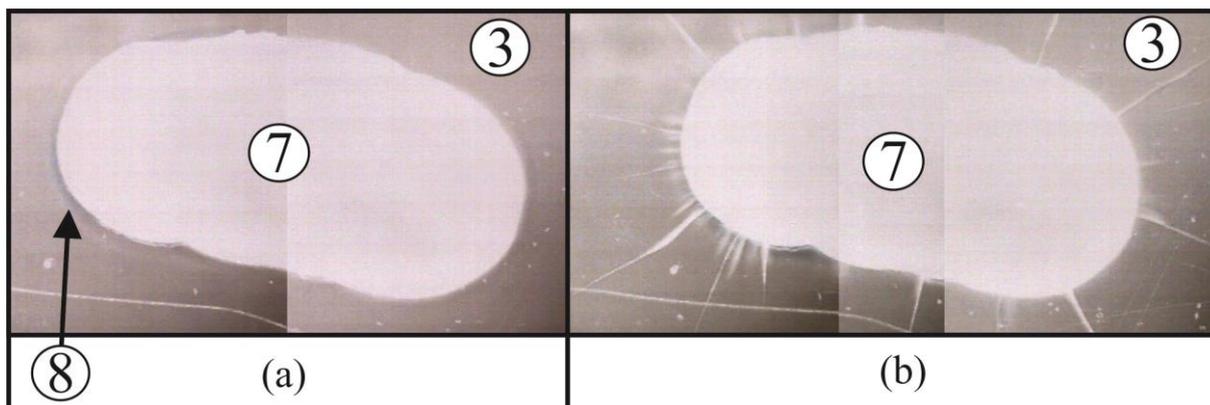


Figura 14 Imagem de microscópio para um canal criado em uma amostra de PMMA. As cores da imagem encontram-se invertidas para uma melhor visualização. Os números indicados na figura se referem às mesmas legendas da Fig. 14. Em (a), visualizamos a amostra antes do contato com a acetona. O número 8 mostra a região de tensão de tração (tensile stress region). O lado (b) mostra a amostra após o contato com a acetona, onde podemos perceber que na região de tensão de tração, o campo de trincas emana de forma perpendicular ao canal.

O campo de stress se apresenta na Fig. 15 como uma auréola ligeiramente mais brilhante em torno da parede esquerda do canal, possuindo uma largura de aproximadamente 0,2 a 0,3 mm. Após a preparação da amostra e montagem no suporte do microscópio, a gravação dos vídeos foi iniciada. A superfície da amostra, nas proximidades e no canal, foi ligeiramente tocado e molhado por algodão embebido em acetona. Quase que imediatamente surgem as trincas, sendo dentro de um intervalo de 1 segundo, definindo assim o tempo de início do crescimento da trinca τ_{cro} , e a precisão temporal do método que utilizamos. Os vídeos capturados e armazenados em disco rígido revelaram que as trincas cresciam dentro de um intervalo de até 2 minutos, até o seu comprimento final. O início das medições se deu a partir do momento que a acetona entrava em contato com o PMMA. O comprimento das trincas foi medido a partir da posição da ponta da trinca com relação ao seu início na parede do canal e instante temporal, como pode ser visto na Fig. 16. (Ver anexo para acessar o vídeo de crescimento de trincas observadas em laboratório).

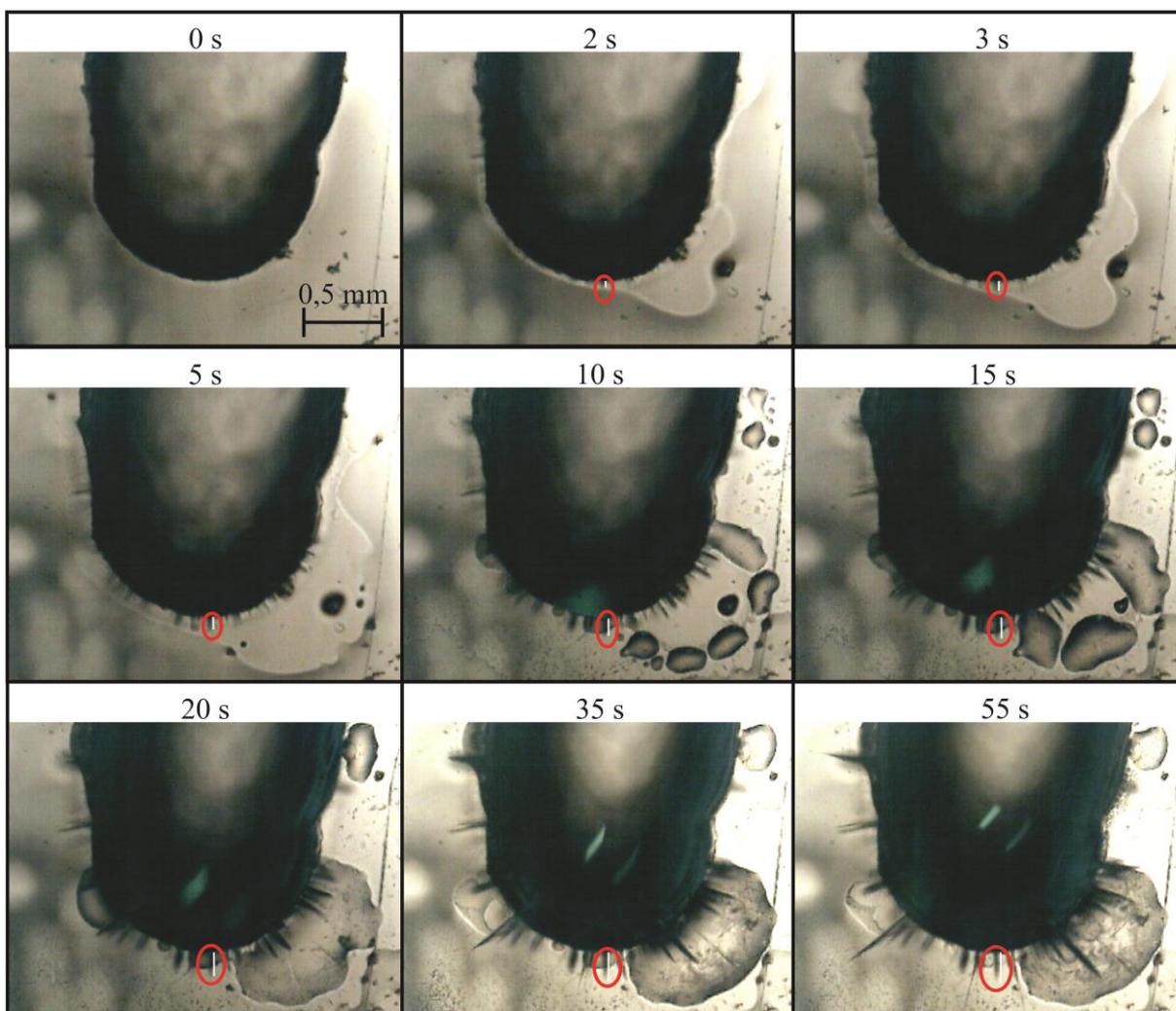


Figura 15 Evolução temporal de trincas e método de medição do comprimento das trincas. A parte escura é o canal fresado no acrílico. As elipses vermelhas mostram a evolução de uma única trinca.

As medidas foram realizadas com base no tamanho do pixel, determinando o tamanho da trinca e a posição de sua ponta. O tamanho do pixel de $4,5 \mu\text{m}$ define a resolução espacial, enquanto que a taxa de quadros foi de 30 quadros por segundo, limitando a resolução temporal em 33 ms. A precisão das medidas da ponta da trinca e de seu crescimento, a partir dos vídeos capturados foi determinada em $\pm 3 \mu\text{m}$.

A figura 15 mostra o equilíbrio gerado no campo de stress mediante a aplicação da acetona, registrado 1 minuto após a exposição ao solvente. A maioria das trincas aparece quase que exclusivamente ao lado esquerdo do canal e de forma radial. É também evidente que essas trincas se propagam ao longo da direção do gradiente de stress. A figura 10 indica o gradiente de stress/deformação através das setas no lado esquerdo do canal (ao redor da seta vermelha que aponta para baixo), sendo direcionadas ortogonalmente à superfície da parede

interior do canal. As trincas consideradas na presente análise são as que se propagaram ao longo da direção de stress/deformação, isto é, sob as condições de tração.

Ainda um teste de dureza pelo método Vickers foi realizado nas amostras usando um durômetro OM150 da marca GNEH GmbH. Também aplicamos o solvente acetona nas impressões que ficaram sobre a peça de acrílico e observamos microscopicamente o efeito de propagação das trincas. A Figura 17 Mostra a impressão antes e após a aplicação do solvente.

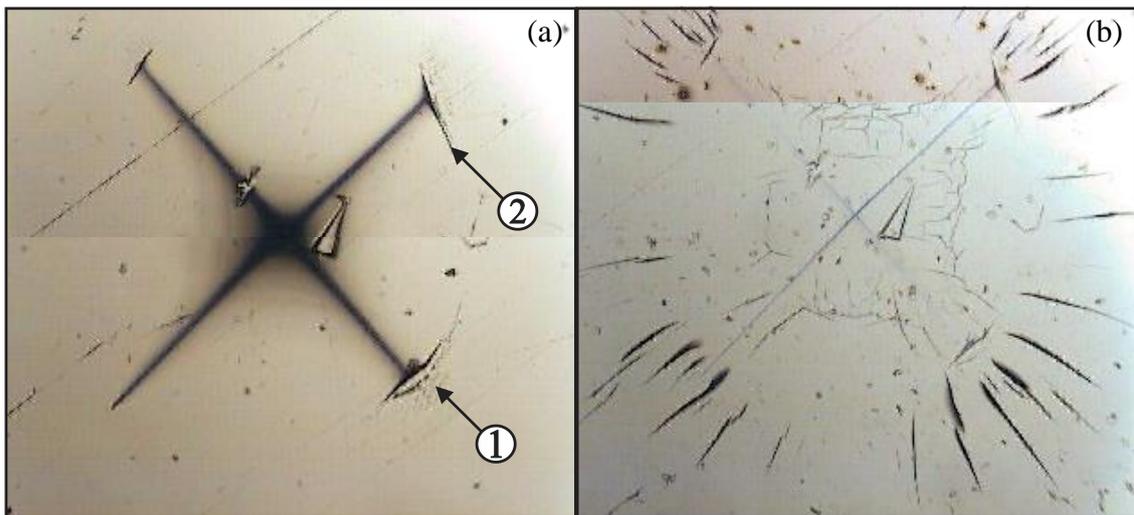


Figura 16 Trincas Palmqvist antes da aplicação do solvente (acetona) em (a) e após a aplicação em (b). Na figura (a), o número 1 indica uma zona de crazing e o número 2 uma trinca ramificada. Na figura (b), vemos uma multiplicidade de trincas sobre a superfície da amostra.

4.1 Modelo Numérico

Para determinar o tensão \times campo de deformação dentro do corpo de prova deve-se formular e resolver a equação da conservação do momento para uma geometria sólida tridimensional sob condições de contorno específicas. No regime estacionário, a equação é

$$-\nabla \sigma = \rho \mathbf{F}, \quad (13)$$

onde ρ representa a densidade do material, \mathbf{F} indica as forças externas aplicadas σ é o tensor de tensão de Cauchy. Para pequenos deslocamentos, pode-se assumir um comportamento linear elástico, e então o tensor de deformação torna-se

$$\varepsilon(\mathbf{u}) = \frac{\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T}{2}, \quad (14)$$

onde \mathbf{u} representa o vetor deslocamento. A relação tensão \times deformação para um material elástico isotrópico pode ser expresso como

$$\sigma = \mathbf{D}(\varepsilon - \varepsilon_0) - \sigma_0, \quad (15)$$

onde \mathbf{D} é uma matriz que incorpora as propriedades dos materiais, como o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson.

O modelo matemático foi aplicado a uma amostra de PMMA com as seguintes dimensões: altura = 4 mm, largura = 40 mm e profundidade = 40 mm. Nesta amostra há um canal com 4 mm de comprimento e 1,5 mm de profundidade, como mostra a figura 11 (b). A formação de trincas está associada com a existência de um campo de stress residual de tração, criado durante o processo de perfuração. Embora nós não tratemos todo o processo de usinagem numericamente, a nossa aproximação pode ser considerada suficientemente precisa para a presente análise. Provavelmente o impacto mais significativo no processo de fresar o canal é a geração inicial de nano trincas na superfície da parede interior do canal. Eventualmente, a partir destas nano trincas, as trincas maiores induzidas pelo solvente emanam e começam a crescer.

Ao fresar, também é provocada uma deformação plástica local e temporal nas áreas ao redor e abaixo da fresa. No entanto, como dito anteriormente, já que a maioria do volume altamente estressado é removido de dentro do canal, apenas os efeitos de borda permanecem, que são considerados insignificantes em nossa aproximação. Na aproximação proposta, dois campos de forças externas são usados para representar o estado de carregamento mecânico de tensão (mechanical stress loading) após o processo de perfuração, ou seja, a força no eixo-z é usada para representar o efeito de corte e remoção de material (ver a seta orientada na direção z da figura 10 (b)) e o eixo-x é usado para criar o stress residual no final do canal, criado pela fresa (ver a seta orientada na direção x da figura. 10 (b)). A magnitude destas duas componentes de forças foi fixada em 10 N. Foi utilizado o software COMSOL Multiphysics para a computação numérica envolvida.

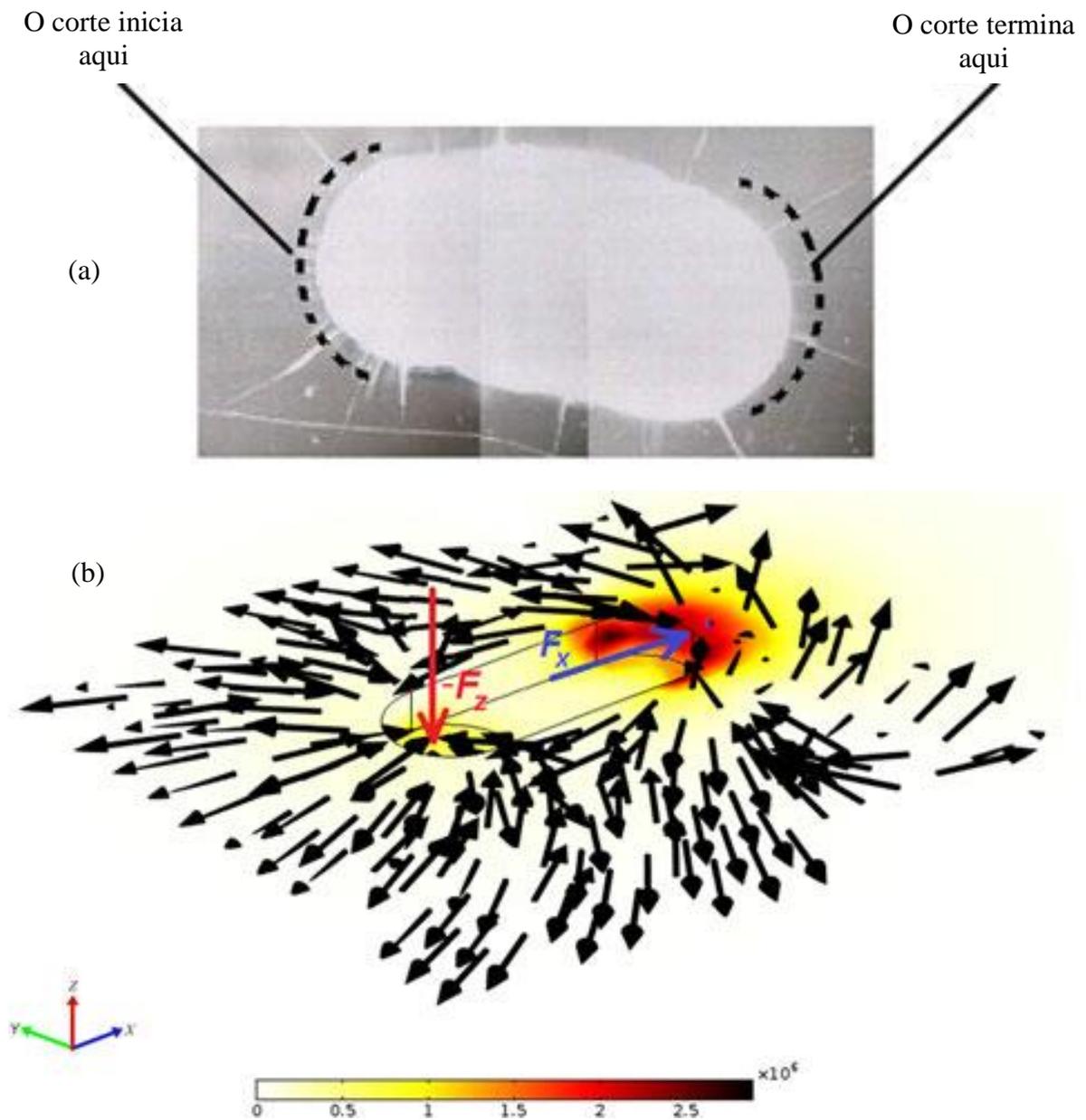


Figura 17 Em (a), imagem de microscópio do canal fresado no PMMA com cores invertidas após o ataque corrosivo. Em (b), os resultados da simulação numérica pelo método de elementos finitos para a direção principal de deformação ϵ_x em torno do canal são representados pelas setas pretas. Condições de carga de tração estão presentes na extremidade esquerda do canal. A magnitude (N/m^2) e distribuição do stress de Von Mises são exibidos por representação de cores.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram observados dois tipos diferentes de falhas. Primeiramente, algumas trincas se desenvolveram quase que imediatamente após o contato com o solvente, surgindo dentro de um período de um segundo. Todas as trincas deste tipo se desenvolveram ao redor de todo o canal, chegando a um comprimento final de até 0,6 mm. O outro tipo mostrou uma alta concentração de trincas mais curtas, que atingiram em média de 0,2 a 0,25 mm. Estas evoluíram com menor velocidade, e ao contrário da trinca anterior, estas emanaram apenas ao lado circular esquerdo do canal, como pode ser visto na Fig. 15 (b), sendo este o lado onde o processo de perfuração foi iniciado. A dinâmica de crescimento deste tipo de trinca foi explorada aqui em detalhes. A evolução temporal do comprimento deste tipo de trinca dura cerca de 1 min e está apresentada na Fig. 16. Como podemos observar no ajuste da curva, a evolução temporal de $a(t)$ é bem descrita pela expressão $a(t) = 0,00337\sqrt{t}$ até cerca de 25 s, mas depois não funciona para tempos mais longos.

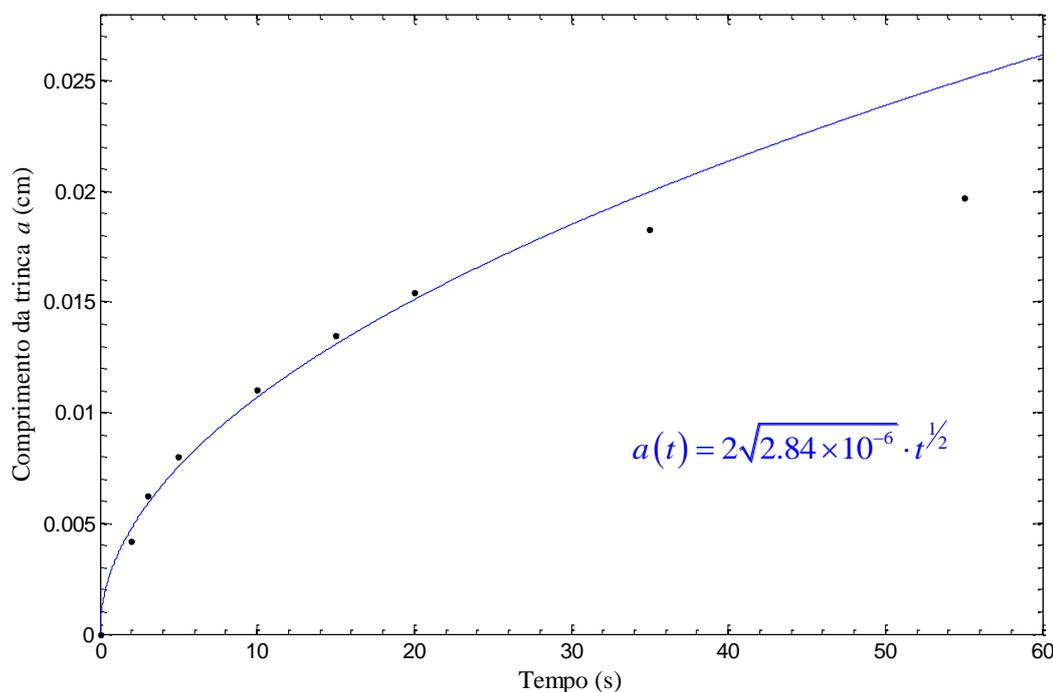


Figura 18 Comprimento de trinca $a(t)$, determinado experimentalmente em função do tempo. Os dados foram extraídos dos vídeos, utilizando o método apresentado na Fig. 8. Os pontos são os dados experimentais e a curva o ajuste.

Este ajuste pode ser conectado à equação de difusão unidimensional (LOUREIRO, 2011) e sugere que efeitos de difusão de solvente estejam envolvidos. Com isto, nós

atribuímos o comprimento da trinca $a(t)$ ao comprimento de difusão l_D , ou seja, a distância em que as partículas se difundindo se movem ao longo do tempo t_D . Com a bem conhecida solução da equação de difusão unidimensional (LOUREIRO, 2011), o comprimento da trinca conduzido pela difusão é obtido de acordo com

$$a(t) = 2\sqrt{D} \cdot t^{1/2}. \quad (16)$$

Sendo o parâmetro de ajuste $0,00337 = 2\sqrt{D}$, a constante de difusão da acetona na amostra de PMMA é $2,84 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor está bem dentro do intervalo observado para a difusão de vapor de acetona em fluor-elastômeros (WANG, 1999). Diferenciando a com relação ao tempo, obtemos a evolução temporal da velocidade de propagação da trinca da/dt , como mostra a figura 19. A velocidade de propagação inicial de $2,1 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ é notavelmente alta, mas cai rapidamente. Eventualmente, a taxa de crescimento da trinca segue um decréscimo temporal

$$\dot{a}(t) = \sqrt{D} \cdot t^{-1/2}. \quad (17)$$

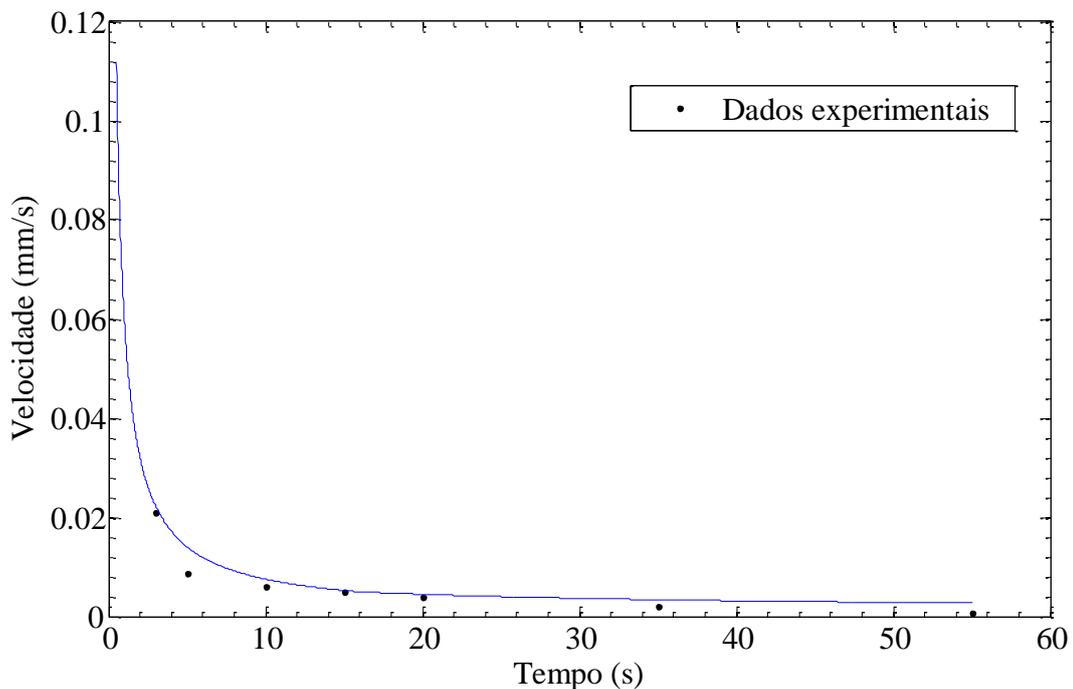


Figura 19 Evolução temporal da velocidade da propagação da trinca $da(t)/dt$.

Com os ensaios de dureza realizados, determinamos a dureza do material como 20,14 kgf/mm², que se encontra dentro dos valores de dureza encontrados na literatura para este material. Em todas as quatro pontas formadas pela pirâmide de diamante sobre a superfície do PMMA, surgiram trincas denominadas “trincas Palmqvist” em torno da superfície que foi sujeita à deformação. As trincas iniciais começaram da parte central da pirâmide e nas extremidades delas, surgem novos ramos, em um ângulo quase perpendicular, mostrando claramente zonas de crazing, como se pode ver na Fig. 17 (a). A Fig. 17 (b) mostra a influência do contato com a acetona, ilustrando que as trincas Palmqvist permanecem quase inalteradas, mesmo após a exposição ao solvente. No entanto, logo após as quatro pontas das trincas criadas pela pirâmide, vemos que após o contato com a acetona, uma série de trincas surgiram quase paralelas entre si, todas em torno da impressão piramidal, com maior concentração nas pontas das trincas iniciais (antes do contato com o solvente).

Como mencionado anteriormente, as amostras de PMMA se encontravam lisas, sem nenhum tipo de tratamento mecânico, isto é, livre de qualquer carga de tensão residual (residual stress loading), não revelando qualquer efeito relacionado com o solvente acetona. O estiramento e alinhamento macromolecular no material requer carga de tensão de tração, que iria apoiar a difusão do solvente através da formação de canais de difusão. Uma vez que a caracterização óptica do campo de tensão residual, mostrado na Fig. 15 (a), não indica a sua natureza, ou seja, compressiva ou tênsil, uma análise numérica da estrutura mecânica, por meio de elementos finitos foi realizada (ZIENKIEWICZ, 2000).

5.1 Resultados numéricos

Para o presente estudo, as seguintes propriedades do material (PMMA) são a densidade $\rho = 1188 \text{ kg/m}^3$, o módulo de elasticidade $E = 6,2 \text{ GPa}$ e o coeficiente de Poisson $\nu = 0,32$. A computação do método de elementos finitos utilizada foi baseada numa malha desorganizada com 14.353 elementos tetraédricos para determinar a principal direção da deformação ε_x , e o stress de Von Mises é dado por

$$\sigma_{vm} = \frac{\sqrt{(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + \sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{xz}^2}}{\sqrt{2}}. \quad (18)$$

Como mencionado antes, duas forças perpendiculares F_z (normal) e F_x (lateral) permanecem após o canal ser fresado, lembrando que a força de giro durante a perfuração não foi incluída. Uma vez que a remoção do material no volume interno do canal evita o completo relaxamento mecânico sob condições elásticas após libertação da força, um campo de deformação de stress $\sigma(x, y, z)$ é congelado e calculado numericamente. A distribuição espacial deformação-stress associada em torno da superfície fresada é ilustrada na figura 10 (b). As setas indicam a principal direção de deformação ϵ_x . Elas estão organizadas assimetricamente sobre o canal fresado, e próximo à parede esquerda do canal, elas apontam radialmente para a região de perfuração/fresagem inicial do furo. É bem conhecido que as macromoléculas de PMMA em campos de stress esticam-se e alinham-se sob condições de tração de carga aparente (MILLER-CHOU, 2003), conforme ilustrado na figura 1. Isto então, suporta melhor a difusão do solvente no interior do volume do material, e o crescimento da trinca. As áreas coloridas exibem a distribuição espacial da magnitude total do stress, calculada como o chamado stress de Von Mises.

6. CONCLUSÃO

Com base nestes resultados, o mecanismo de aSCC no PMMA nas presentes condições pode ser separado em uma componente dinâmica geométrica e uma temporal: a extensão espacial do campo da trinca é determinada e limitada pela extensão do campo de tensão residual que se origina a partir do processo de fresagem do canal. A sua extensão espacial também determina o quão profundo as moléculas do solvente se difunde dentro do material sólido. A dinâmica da propagação da trinca é determinada pela evolução temporal da difusão do solvente da superfície para dentro e ao longo de uma trinca, profunda no interior do volume do material. O crescimento da trinca termina logo que a difusão do solvente chegue ao limite exterior do campo de tensão, onde o alinhamento macromolecular é o mesmo de antes da criação do canal.

O modelo de crescimento aSCC da trinca aqui descrito também concorda com uma versão modificada da Eq. (2), desde que todas as variáveis sejam espaciais-temporais: para uma dada magnitude da intensidade do fator de stress na Eq. (2), a evolução temporal e a presença de uma taxa de crescimento finita $\dot{a}(t)$ é determinada pela distribuição espacial-temporal do numerador $A^* (K_{app} - K_{th}) > 0$.

Finalmente, ao comparar com os dados de crescimento de trinca em PMMA obtidos experimentalmente com o experimento de carga externa da Fig. 7 (c) de (LIU, 2008), o nível de stress da aSCC estimado no presente estudo corresponde a uma diminuição de ΔK de cerca de 1,8 a 1,2 MPa m^{1/2} sobre o presente período de crescimento de trinca de 1 minuto. Essa faixa combina com a magnitude de stress residual obtido após a micro usinagem do PMMA. Os nossos resultados demonstram que os tratamentos mecânicos básicos no PMMA já geram consideráveis cargas de stress residual, tornando o material vulnerável ao ataque químico. O método de caracterização descrito é aplicável a outros polímeros e materiais não poliméricos, além de oferecer uma abordagem prática para uma avaliação quantitativa de resistência à corrosão.

7. REFERÊNCIAS

ARAKAWA, K.; MADA, T. Unsteady dynamic crack propagation in a brittle polymer. **Experimental Mechanics**, v. 47, p. 609-615, 2007.

BENDEN S. M.; ABDULLAH S.; ARIFFIN A. K. Review of Fatigue Crack Propagation Models for Metallic Components, **European Journal of Scientific Research**, v. 28 n° .3, p. 364-397, 2009.

BRÜESCH, P.; MÜLLER, K; ATRENS, A; NEFF, H. Corrosion of stainless steels in chloride solution: an xps investigation of passive films. **Journal of Applied Physics**, v. 38, p. 1-18, 1985.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**, Editora Artliber, 2ª edição, 2002 – São Paulo, SP.

CALLISTER, W.D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Editora LTC, 5ª edição, 2002 – Rio de Janeiro, RJ.

CALLISTER, W.D. J.; Rethwisch D. G. **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING AN INTRODUCTION**, Editora WILEY, 8th ed., 2010 – Hoboken, New Jersey, USA.

JAMES, M.N; CHRISTOPHER C.J.; Lu Y.; PATTERSON, E.A., Fatigue crack growth and craze-induced crack tip shielding in polycarbonate. **Polymer**, v. 53, p. 1558-1570, 2012.

KOCH G. H.; BRONGERS M. P. H. ; THOMPSON N. G.; VIRMANI Y. P. , PAYER J. H. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Technical report, **NACE International** – leaders in corrosion control technology. Publication n° FHWA-RD-01-156, 2007. Artigo disponível para download no site da NACE: <http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>

LIMA A. M. N.; PRECKER C. E.; BARRETO NETO A. G. S.; ARAÚJO L. R. S.; NEFF H. Real time video imaging of chemically triggered crack growth in micro machined polymer sample. In: Silva Gomez J. F., Vaz Mario A. P. (eds) Conf. rec. **15th conference on experimental mechanics**, vol 1. Porto, Portugal, p 99, 2012.

LIU, Y.; GAO, Z.; LIU, W.; YUE, Z. Analytical and experimental investigation of fatigue crack propagation for polyethylene methacrylate. **Materials Science and Engineering A**, v. 486 (1–2), p. 363–368, 2008.

LOUREIRO F. C. C. L.; BARRETO NETO, A. G. S.; MOREIRA C. S.; LIMA A. M. N.; NEFF H., A method for determining the mutual diffusion coefficient of molecular solutes based on surface Plasmon resonance sensing, **Sensors and Actuators B Chemical**, v. 154, p. 129-136, 2011.

MILLER-CHOU, B.A.; KOENIG, J.L., A review of polymer dissolution. **Prog. Polym. Sci.**, v. 28 (8), p. 1223–1270, 2003.

SAHRAOUI, S.; EL MAHI, A.; CASTAGNEDE, B.; Measurement of the dynamic fracture toughness with notched PMMA specimen under impact loading, **Polymer Testing**, v. 28, p. 780-783, 2009.

SIERADZKI, K.; NEWMAN, R.C. Stress-corrosion cracking. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 48, p. 1101–1113, 1987.

WANG, Y.Z.; EBTEHAJ, H. D.; PARKINS, R.N., The behavior of multiple stress corrosion cracks in a Mn-Cr and Ni-Cr-Mo-V steel: statistical characterization. **Corrosion Science**, V. 37, p. 1677-1703, 1995.

WANG, P.; SCHENEIDER S.; SUNG, N. Sorption and diffusion of organic vapors in two fluoro-elastomers, **J. Appl. Polymer Science**, v. 71, p. 1525-1535, 1999.

WINZER, N.; ATRENS A.; DIETZEL, W.; SONG, G.; KAINER, K.U., Evaluation of the delayed cracking mechanism for transgranular corrosion cracking of magnesium alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 466, p. 18-31, 2007.

ZHENG, X.L.; YAN, J.H.; ZHAO, K., Crack growth rate and cracking velocity in fatigue for a class of ceramics. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 32, p. 65-73, 1999.

ZHENG, X.; HIRT, M. A. Fatigue crack propagation in steels, **Eng. Frac. Mech.**, v. 18, p. 965-973, 1983.

ZIENKIEWICZ, O.C.; TAYLOR, R.L. The finite element method, **Solid Mechanics**, v. 2, 5^a edição, Editora Butterworth, Heinemann, 2000.

8. ANEXOS

(<http://goo.gl/FAhlW>) Este link direciona para um dos vídeos realizados para estudo e coleta de dados de trincas. A amostra utilizada é de acrílico, micro-usinada com uma fresa, exatamente ao modo descrito nesta dissertação. Podemos observar através do microscópio óptico o crescimento de trincas. O vídeo possui duração de 30 segundos, porém ele encontra-se acelerado 2 vezes mais rápido, sendo o tempo real 1 minuto. O diâmetro da fresa utilizada foi de 1,2 mm. Acompanhe o vídeo na seguinte ordem: (1) No canal: Observe o halo escuro envolta do canal, antes do contato com a acetona. Este é o campo de tensão (stress). (2) Contato com acetona: parte do vídeo em que a imagem desaparece. (3) Início do crescimento das trincas. (4) Ao final do vídeo há o equilíbrio do crescimento das trincas, ou seja, elas param de se propagar, o campo de tensão é diminuído e as gotículas de acetona se fundem.