

AVALIAÇÃO MECÂNICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS UTILIZANDO INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA (TII): REVISÃO DE CONCEITOS E ESTUDO DE CASO

Agmar José de Jesus Silva (UFRJ) E-mail: agmarster@gmail.com
Marysilvia Ferreira da Costa (UFRJ) E-mail: marysilvia@metalmat.ufrj.br

Resumo: Este trabalho descreveu o uso da técnica de indentação instrumentada (TII) como ferramenta de interesse na determinação rápida e eficiente de propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e microdureza) de materiais poliméricos. Foram revisados conceitos básicos de indentação aplicada a estes materiais e, em especial, foram apresentados resultados de caracterizações feitas por TII dos polímeros PEEK e PA-11, nas condições não envelhecidos e envelhecidos em meios de etanol anidro e hidratado a 60°C por diferentes tempos experimentais. Os resultados de TII obtidos foram comparados aos resultados de outra técnica mais tradicional, neste caso, curvas de tensão-deformação de ensaios de tração uniaxiais. Foi possível observar um efeito significativo do fluido sobre a PA-11, ao passo que o PEEK se mostrou quimicamente resistente e estável frente às condições avaliadas. Além disso, observou-se que houve uma boa correlação de valores de módulo elástico obtido pelas duas técnicas e para ambos os polímeros, realçando o potencial de aplicação e a sensibilidade da indentação na avaliação mecânica destes materiais submetidos ou não a processos de degradação.

Palavras-chave: Indentação instrumentada, propriedades mecânicas, módulo de elasticidade, PEEK, PA-11.

MECHANICAL EVALUATION OF POLYMERIC MATERIALS USING INSTRUMENTED INDENTATION TECHNIQUE (IIT): CONCEPTS REVIEW AND CASE STUDY

Abstract: This work described the use of instrumented indentation technique (IIT) as a tool of interest in the fast and efficient determination of mechanical properties (elastic modulus and microhardness) of polymeric materials. Basic concepts of indentation applied to these materials were revised and, in specific, were presented results of IIT characterizations of PEEK and PA-11 polymers in the conditions unaged and aged in anhydrous and hydrated ethanol media at temperature of 60 °C by different experimental times. The IIT results obtained were compared with the results of another most traditional technique, in this case, the stress-strain curves of uniaxial tensile tests. It was possible to observe a significant effect of the fluid on PA-11, while PEEK was chemically resistant and stable under the evaluated conditions. In addition, a good correlation of values was observed when the elastic modulus was compared considering both techniques and polymers, highlighting the potential of application and the sensitivity of the indentation for mechanical evaluation of these materials subjected or not to degradation process.

Keywords: Instrumented indentation technique, Mechanical properties, Elastic modulus, PEEK, PA-11.

1. Introdução

O teste de indentação instrumentada (TII), também chamado de microdureza instrumentada, é um teste mecânico muito útil para determinar algumas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos (e também não poliméricos, tais como os metálicos e os cerâmicos), o qual acontece por meio da realização de uma indentação sobre a superfície destes materiais. Apesar de algumas similaridades, este teste é diferente dos ensaios de dureza tradicionais, os quais mensuram apenas a dureza comum por uso de relações matemáticas entre a carga aplicada e as diagonais ou profundidade da impressão deixada por uma ponta esférica ou pontiaguda. No caso da TII, emprega-se uma instrumentação de alta resolução controlada por sistema computacional, o qual permite monitorar continuamente as cargas e os deslocamentos de um indentador enquanto este realiza ciclos completos de penetração (carregamento) e

retirada de carga (descarregamento) sobre a superfície do material em análise (BALTÁ-CALLEJA *et al*, 2002, AZEVEDO *et al*, 2009, DOERNER e NIX, 1986 e OLIVER e PHARR, 1992).

Os dados gerados durante o processo são armazenados na memória de um computador pelo software de controle, e curvas de carga/descarga *versus* profundidade de penetração são geradas a partir dos dados. Estes dados são analisados por algoritmos desenvolvidos especificadamente para determinar as propriedades de interesse do material.

Um grande diferencial desta técnica é que ela permite não apenas o exame da dureza, mas também de outras propriedades, dentre as quais se destaca o módulo de elasticidade, equivalente ao módulo de *Young* medido em ensaios de tensão-deformação. Outras propriedades importantes são o índice de plasticidade, a viscoelasticidade, o coeficiente de atrito e a tenacidade à fratura (no caso de materiais cerâmicos e vítreos), entre outras (LI e BHUSHAN, 2002, VANLANDINGHAM, 2003, BALTÁ-CALLEJA *et al*, 2004, CHENG e NI *et al*, 2005, HU *et al*, 2006, OYEN, 2006, BALTÁ-CALLEJA e FAKIROV, 2000).

Em termos de caracterização de materiais, a TII é interessante porque necessita apenas de pequena quantidade de material e de amostras de geometria simples, como por exemplo uma placa plana e lisa. Além disso, o tempo de ensaio é relativamente curto e a medida tem alto grau de reprodutibilidade (SILVA *et al*, 2016a, AZEVEDO *et al*, 2009).

Foi neste contexto que este trabalho foi produzido, o qual teve como objetivo, além de revisar brevemente os conceitos básicos da técnica de indentação instrumentada aplicada à materiais poliméricos, buscou mostrar uma aplicação prática da microindentação comparativamente à outra técnica mais tradicional, nesse caso, o ensaio de tensão-deformação por tração uniaxial. Para tal fim, foram selecionados dois polímeros termoplásticos do mercado dos polímeros de engenharia, a saber o poli (éter éter cetona) (PEEK) e a poliamida-11 (PA-11), e foi feita a caracterização mecânica por microindentação instrumentada (aqui denominada TII – micro) e por testes de tensão-deformação por tração uniaxial destes materiais na condição sem envelhecimento (corpos de prova virgens), e após o envelhecimento por exposição durante 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C. Esta condição de envelhecimento foi selecionada porque o uso de polímeros de engenharia como camada protetora contra corrosão (*liner*) ou fabricação de dutos multicamadas tem sido uma demanda crescente (SILVA *et al*, 2016a e SILVA *et al*, 2016b), e no caso de contato com etanol combustível, poucos estudos relatam os danos que podem ser ocasionados. Assim, foi interesse do trabalho verificar a sensibilidade das técnicas em detectar efeitos de degradação ou alteração de propriedade devido à interação fluido-polímero, caso houvesse.

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

O PEEK utilizado foi um grau semicristalino comercial (PEEK 450G), fabricado pela *Victrax*®, e processado por moldagem por injeção, na forma padronizada, de acordo com a norma ASTM D 638 (ASTM D 638, 2010), formato gravata Tipo I, como mostra a Figura 1. O comprimento inicial da área útil sob carregamento (L_0), o tamanho total do corpo de prova (L) e sua espessura (e) são, respectivamente, 50, 175 e 3 mm.

A PA-11 empregada foi o grau *Rilsan*® *Besno P40 TLX*, da fabricante *Arkema*. Este é um grau contendo um plastificante específico misturado em sua estrutura (12–13% de BBSA, N-butilbenzenosulfonamida), o que lhe confere uma baixa viscosidade, sendo este um material destinado ao uso em linhas de alta pressão e dutos flexíveis de petróleo (*risers*), visando a garantia de estanqueidade destes na exploração *offshore* de petróleo e gás.

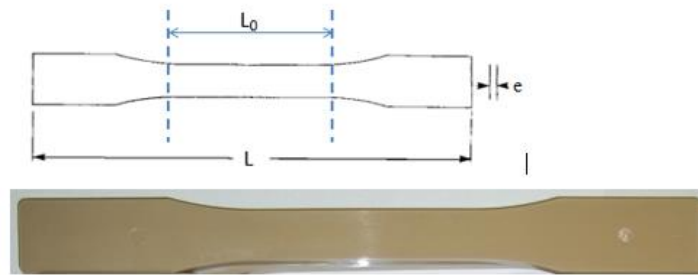


Figura 1 — Corpo de prova de PEEK 450G.

A PA-11 foi recebida na forma de *pellets*. Em seguida, este material foi seco em estufa a vácuo e processado via moldagem por compressão, através do uso de prensas hidráulicas com controle eletrônico. O processo basicamente compreendeu a fusão do polímero à temperatura de 220°C por 5 min, sob uma carga de 6 toneladas, seguida de uma etapa de resfriamento controlado a 80°C, levando à obtenção do polímero também na forma de corpos de provas em formato gravata Tipo I, conforme na norma ASTM D 638 (ASTM D 638, 2010), tal como mostra a Figura 2. Placas planas para os testes de microindentação também foram processadas seguindo a mesma rota experimental e utilizando-se moldes retangulares de aço inox.



Figura 2 — Corpos de prova de PA-11 fabricados via moldagem por compressão (c).

2.2. Envelhecimento

Os ensaios de envelhecimento do PEEK e da PA-11 foram feitos em etanol anidro e hidratado, sendo conduzidos pelos intervalos de tempo de 1 e 3 meses em banhos térmicos regulados à temperatura de 60°C e sob pressão atmosférica. Os polímeros foram imersos dentro de frascos cilíndricos de vidro contendo uma tampa de vedação para evitar a entrada de líquidos e a saída de etanol. Estes frascos funcionaram como reatores de envelhecimento dos polímeros durante o tempo de realização das imersões, dentro dos quais os polímeros eram mantidos na posição vertical e separados entre si para proporcionar um processo difusional adequado.

2.3. Ensaios de tensão-deformação por tração uniaxial

Os ensaios uniaxiais de tração foram realizados em uma máquina universal *Instron*, modelo 5567, com velocidade de deslocamento do travessão de 50 mm/min e utilizando-se um vídeo extensômetro avançado (AVE) para medida da deformação. Os valores de módulo de elasticidade em tração (ou módulo de *Young*, E_y) foram obtidos de regressões lineares em

baixas deformações nas curvas de tensão-deformação, e as tensões limite de escoamento (σ_y) foram lidas diretamente das mesmas curvas.

2.4. Ensaios de microindentação instrumentada

Os ensaios de microindentação instrumentada foram realizados em um equipamento *Microindentation Tester (MHT-CSM)* (Figura 3), utilizando-se um indentador tipo *Berkovich*, e tendo por base a metodologia experimental descrita por Oliver e Pharr (OLIVER e PHARR, 2004). A carga de contato empregada foi de 10 mN, e a máxima, de 310 mN. Foi aplicado um tempo de retenção de 200 segundos após a etapa de carregamento, visando a minimização do efeito viscoelástico da fluência, o qual poderia impactar negativamente na etapa de descarregamento. As etapas de carregamento e descarregamento do indentador foram realizados à taxa de 200 mN.min⁻¹.

As medidas de microindentação do PEEK e da PA-11 possibilitaram o cálculo dos valores médios das propriedades microdureza instrumentada *Berkovich* (denominada neste trabalho como “micro – HB”) e módulo elástico instrumentado (denominado E_{it}), além dos valores de profundidades máximas atingidas pelo indentador ($h_{máx}$). Os materiais foram avaliados antes e após o envelhecimento nos meios de etanol anidro e hidratado a 60°C, considerando para ambos os meios os tempos experimentais de 1 e 3 meses de imersão.



Figura 3 — Equipamento de microindentação instrumentada pertencente ao Laboratório de Polímeros do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Coppe/UFRJ.

2.5. Avaliação estatística das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas obtidas pelos testes de tensão-deformação e TII – micro foram avaliadas de forma comparativa, logo após a obtenção dos valores médios destas. Nesta análise, buscou-se observar em cada técnica possíveis alterações de propriedades (módulo elástico e microdureza) devido à condição de degradação imposta aos polímeros.

Na comparação de valores médios, as médias de dados das propriedades estudadas foram avaliadas por testes estatísticos t-Student ao nível de confiança de $(1 - \alpha)$ igual 95%, ou seja, as diferenças foram consideradas estatisticamente significativas para valores- p (ou p -values) inferiores a 0,05, conforme descrito por Montgomery *et al.*, (2011). Além disso, os resultados de valores médios apresentados em tabelas foram reportados na forma de valores médios seguidos pelos seus respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação.

3. Resultados e discussões

3.1. Propriedades mecânicas por tensão-deformação em tração uniaxial

Os ensaios de tensão-deformação em tração uniaxial foram realizados com o propósito de avaliar o comportamento mecânico do PEEK e da PA-11 antes e após o envelhecimento por 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado a 60°C. Para tanto, em conformidade com a norma ASTM D 638 foram ensaiados lotes de 5 corpos de prova de cada material, nas situações antes e após os envelhecimentos de 1 e 3 meses nos dois tipos de álcoois. A partir dos dados obtidos foram levantadas as curvas de tensão *versus* deformação em tração uniaxial para ambos os materiais, nas diferentes situações de envelhecimento avaliadas, tal como se encontrada apresentado nos gráficos da Figura 4.

A análise dos resultados das Figuras 4a e 4b revelou valores elevados de propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e tensão limite de escoamento) para o PEEK e, na temperatura e condições testadas, não foram observadas mudanças significativas nestas propriedades com o avanço do tempo de envelhecimento.

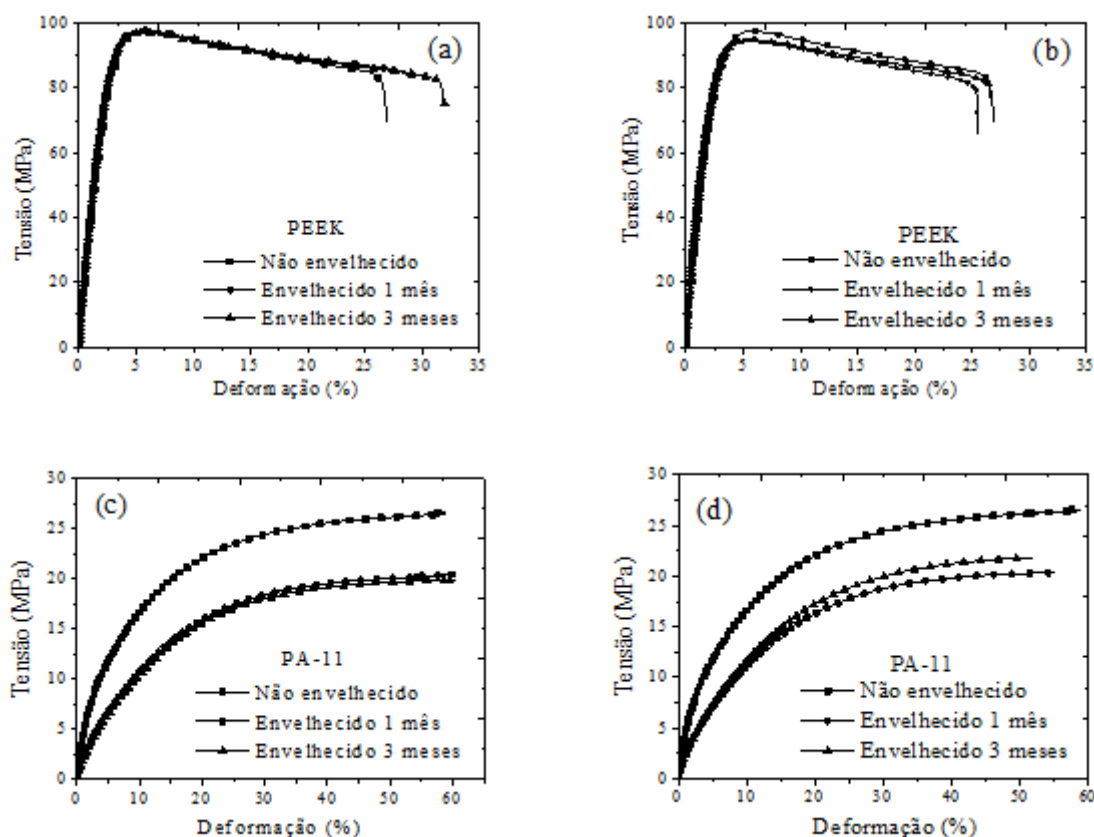


Figura 4 — Curvas de tensão — deformação do PEEK e da PA-11 em função do tempo de envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C, sendo: PEEK em etanol anidro (a), PEEK em etanol hidratado (b), PA-11 em etanol anidro (c), PA-11 em etanol hidratado (d).

Em se tratando do módulo de elasticidade, o PEEK envelhecido e não envelhecido apresentou valores desta propriedade em torno de 3,4 GPa (Tabela 1), os quais não sofreram alterações estatisticamente significativas nos seus valores para os tempos de envelhecimento de 1 e 3 meses em etanol anidro ou hidratado a 60°C, de acordo com testes *t-Student* realizados. Nguyen e Ishida, (1987), reportaram o módulo do PEEK à temperatura ambiente como 4 GPa, sendo este valor similar também aos valores encontrados por Lai *et al*, (2007), e Yuan *et al*,

(2011). Estes resultados sugeriram uma elevada resistência química e estrutural do PEEK frente à condição de envelhecimento empregada.

Por outro lado, ao se observar o comportamento do material de referência (a PA-11) (Figuras 4c e 4d), foram identificadas reduções acentuadas nos valores do módulo de elasticidade (Tabela 1). Estas reduções alcançaram os níveis de 52,5% e 60,3% para o material envelhecido, respectivamente, nos tempos de 1 e 3 meses em etanol anidro, comparativamente ao material não envelhecido. No caso do envelhecimento da PA-11 em etanol hidratado por 1 e 3 meses, as quedas observadas foram, respectivamente, de 49,1% e 54,9%. Estes resultados mostram que, de forma conjunta, as reduções de módulo da PA-11 foram bastante significativas em ambos os tipos de álcoois e nos dois tempos de envelhecimento empregados, sugerindo um forte efeito plastificante do fluido sobre o polímero. Neste caso, todos os valores médios de módulo de elasticidade dos materiais envelhecidos foram significativamente diferentes em relação ao módulo da PA-11 não envelhecida, com base nos resultados de testes *t-Student* realizados.

Tabela 1 — Módulo de elasticidade (E_y) e tensão limite de escoamento (σ_y) do PEEK e da PA-11 obtidos dos ensaios de tração uniaxial.

Amostra	Etanol (60°C)	Tempo (dias)	(E_y) (GPa)	(σ_y) (MPa)
PEEK	Virgem	Zero	3,44 ± 0,17 (4,94)	97,55 ± 0,35 (0,36)
	Anidro	30	3,40 ± 0,07 (2,06)	97,94 ± 0,37 (0,38)
	Anidro	90	3,49 ± 0,08 (2,29)	97,41 ± 0,57 (0,58)
	Hidratado	30	3,35 ± 0,06 (1,79)	95,05 ± 0,75 (0,79)
	Hidratado	90	3,46 ± 0,07 (2,02)	95,27 ± 0,19 (0,20)
Amostra	Etanol (60°C)	Tempo (dias)	(E_y) (MPa)	(σ_y) (MPa)
PA-11	Virgem	Zero	380,93 ± 2,44 (0,64)	10,79 ± 0,46 (4,30)
	Anidro	30	180,97 ± 2,31 (1,28)	8,44 ± 0,14 (1,66)
	Anidro	90	151,38 ± 0,77 (0,51)	8,30 ± 0,19 (2,29)
	Hidratado	30	193,78 ± 2,48 (1,28)	8,75 ± 0,56 (6,40)
	Hidratado	90	171,93 ± 3,06 (1,78)	8,04 ± 0,67 (8,33)

Ao se analisar a tensão limite de escoamento dos materiais, observou-se que no caso do PEEK (Figuras 4a, 4b e Tabela 1), similarmente ao ocorrido na avaliação dos módulos, não houve uma diferença estatisticamente significativa entre os valores desta propriedade para as amostras envelhecidas por 1 e 3 meses em etanol anidro, relativamente ao PEEK não envelhecido, novamente tendo por base resultados de testes *t-Student* realizados. Contudo, os materiais envelhecidos por 1 e 3 meses em etanol hidratado tiveram suas tensões limite de escoamento ligeiramente reduzidas, comparativamente à tensão limite de escoamento do material não envelhecido. As reduções observadas foram de 2,5% e 2,3%, respectivamente. Neste caso, apesar do baixo valor percentual de redução, os testes estatísticos mostraram que houve uma diferença significativa nas tensões limite de escoamento dos materiais envelhecidos por 1 e 3 meses em etanol hidratado, revelando que esse tipo de álcool pode ter causado o início de um efeito plastificante também na superfície do PEEK, o que veio a facilitar o início do processo de escoamento, levando a essa ligeira redução de módulo

observada, mas que aparentemente não exerceu impacto sobre o módulo elástico volumétrico, verificado nos resultados da Tabela 1.

Por outro lado, o comportamento da tensão limite de escoamento da PA-11 (Figuras 4c e 4d), similarmente ao ocorrido com o seu módulo de elasticidade, apresentou uma redução significativa de valores. Neste caso, a tensão limite de escoamento se alterou de aproximadamente 11 MPa, na condição não envelhecida, para valores próximos a 8 MPa, após o envelhecimento por 1 e 3 meses, tanto em etanol anidro quanto em hidratado (Tabela 1). Em termos numéricos, as reduções da tensão limite de escoamento da PA-11 foram de 21,8% e 23,1%, para a PA-11 envelhecida em etanol anidro a 60°C por 1 e 3 meses, respectivamente. Já no caso da PA-11 envelhecida a 60°C em etanol hidratado por 1 e 3 meses, as reduções desta propriedade foram, respectivamente, de 18,9% e 25,5%. Nesta situação, todos os valores médios das tensões limite de escoamento dos materiais envelhecidos foram significativamente diferentes quando comparados ao valor calculado para a PA-11 não envelhecida, de acordo com os testes *t-Student* realizados.

A causa destas reduções dos valores de módulo de elasticidade e da tensão limite de escoamento da PA-11 após o envelhecimento nos dois tipos de álcoois se deve provavelmente à ocorrência de processos simultâneos e com cinética diferenciada de perda de plastificante da matriz polimérica para o meio, concomitante à absorção de etanol anidro e hidratado pela mesma. No envelhecimento em ambos os fluidos, a cinética de absorção de etanol certamente compensou a de perda de plastificante. Dessa forma, mesmo havendo a saída de parte do plastificante da composição polimérica, houve uma elevação do volume livre total de cadeias disponível e da mobilidade destas, permitindo a entrada do etanol, e gerando um inchamento significativo da poliamida (cerca de 6% em volume, medido por ensaios de Arquimedes, de acordo com o procedimento de Mark, 2007), conforme mostrado na Tabela 2), o que ocasionou a redução de seu módulo de elasticidade após o envelhecimento. Observa-se na Tabela 2, que a absorção de etanol atingiu cerca 6% já nos primeiros dias, e manteve esse valor aproximadamente constante devido possivelmente à saturação do sistema. Assim, é muito provável que o etanol anidro e hidratado associado às cadeias da PA-11 por ligações de hidrogênio tenha exercido um efeito plastificante sobre o polímero, o que somado ao efeito do próprio plastificante remanescente na matriz polimérica, levou a estas reduções acentuadas nas propriedades mecânicas da PA-11.

Tabela 2 – Incrementos de volume em função do tempo de envelhecimento para a PA-11 envelhecida em etanol a 60°C: PA-11 envelhecida em etanol anidro ^(a), PA-11 envelhecida em etanol hidratado ^(b).

Amostra	Tempo (dias)	Incremento de volume (%) ^(a)	Incremento de volume (%) ^(b)
PA- 11	15	7,17 ± 0,04 (0,56)	6,61 ± 0,03 (0,45)
	30	5,95 ± 0,02 (0,34)	6,43 ± 0,04 (0,62)
	60	6,03 ± 0,01 (0,16)	6,45 ± 0,02 (0,31)
	90	6,13 ± 0,04 (0,65)	5,24 ± 0,03 (0,57)

3.2. Propriedades mecânicas por microindentação e comparação com tensão-deformação por tração uniaxial

A Figura 5 ilustra o esquema de realização das matrizes de quatro indentações idênticas em cada condição de envelhecimento, as quais foram feitas utilizando-se o indentador *Berkovich* e empregando-se uma distância de 500 µm entre duas sucessivas indentações na superfície das amostras, o que visou minimizar possíveis efeitos de tensão residual de uma indentação sobre

outra, conforme descrito por Alchikh *et al.*, (2010). Dessa forma, foram realizados ensaios de microindentação instrumentada no material não envelhecido e envelhecido nos diferentes tempos e fluidos empregados. A Figura 6 apresenta os gráficos contendo as curvas típicas de carga aplicada em função da profundidade de indentação (curvas $P-h$) do PEEK e da PA-11, considerando-se ambos os materiais nas condições não envelhecidos e envelhecidos por 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado à temperatura de 60°C.

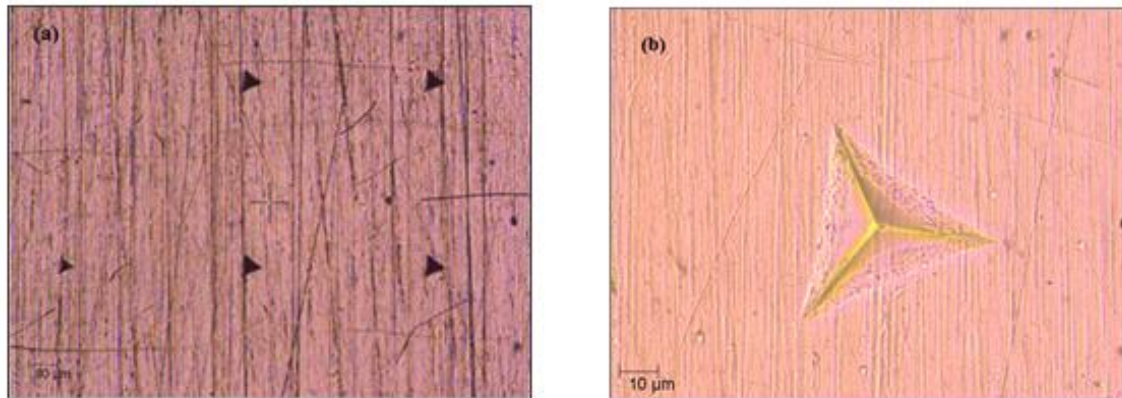


Figura 5 — Imagem de microscopia óptica de uma matriz (2x2) de indentações Berkovich (a), e de uma indentação ampliada sobre a superfície do PEEK (b).

Os perfis de carga—descarga das curvas da Figura 6 mostram que o PEEK não sofreu modificações significativas nos valores de profundidade máxima de indentação após o envelhecimento. Para este material na situação não envelhecido, o valor de módulo de elasticidade obtido no descarregamento foi de cerca de 3,7 GPa (Tabela 3), atingindo valores de $h_{máx}$ de $0,8 \times 10^4$ nm para o material com ou sem envelhecimento. Valores semelhantes de módulo elástico do PEEK foram medidos por indentação e reportados no trabalho de Molazemhosseini *et al.*, (2013).

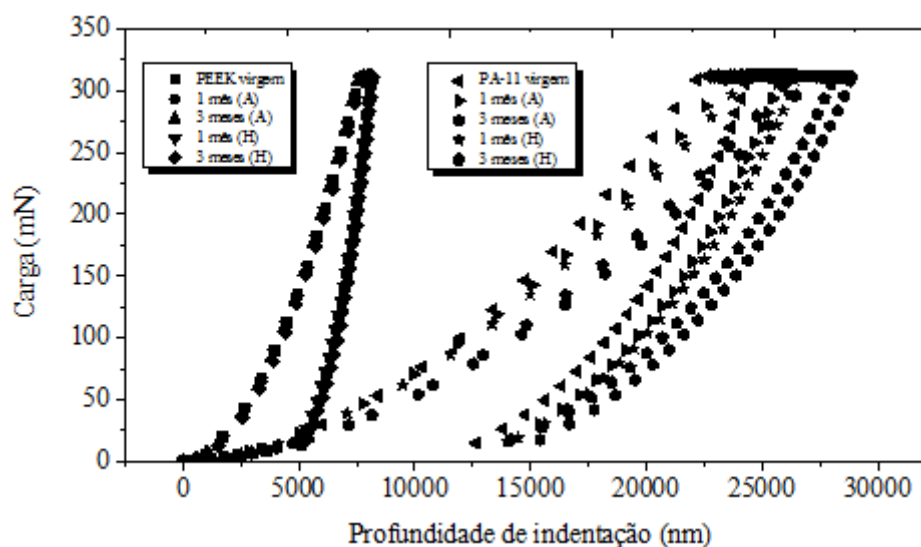


Figura 6 — Curvas de indentação a 310 mN realizadas para o PEEK (esquerda) e PA-11 (direita), plotadas em função do tempo de envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C. (A) = Etanol anidro e (H) = Etanol hidratado.

Por outro lado, as curvas $P-h$ referentes à PA-11 (também apresentadas na Figura 6) revelam que, de forma oposta ao ocorrido com o PEEK, durante o envelhecimento nos dois tipos de álcoois utilizados houve um gradiente crescente dos valores da profundidade máxima em função do tempo de envelhecimento. Nesse caso, o material não envelhecido apresentou um módulo de cerca de 331 MPa (Tabela 3) e um valor de $h_{máx}$ de cerca $2,4 \times 10^4$ nm, sendo que esse valor foi incrementado para os patamares de aproximadamente $2,6 \times 10^4$ nm e $2,8 \times 10^4$ nm para os tempos de 1 e 3 meses de envelhecimento em etanol anidro e hidratado a 60°C , respectivamente.

Tabela 2 – Valores de módulo elástico (E_{it}) e microdureza Berkovich (micro – HB) do PEEK e da PA-11 obtidos dos testes de microindentação dos materiais nas condições antes e após o envelhecimento em diferentes tempos e fluidos.

Amostra	Etanol (60°C)	Tempo (meses)	E_{it} (GPa)	Micro – HB (MPa)
PEEK	Virgem	zero	$3,74 \pm 0,02$ (0,53)	$264,55 \pm 2,21$ (0,83)
	Anidro	1 mês	$3,77 \pm 0,03$ (0,79)	$259,92 \pm 3,72$ (1,43)
	Anidro	3 meses	$3,85 \pm 0,03$ (0,78)	$264,96 \pm 1,10$ (0,41)
	Hidratado	1 mês	$3,72 \pm 0,01$ (0,27)	$268,35 \pm 0,57$ (0,21)
	Hidratado	3 meses	$3,77 \pm 0,05$ (1,32)	$258,30 \pm 1,67$ (0,65)
Amostra	Etanol (60°C)	Tempo (meses)	E_{it} (MPa)	Micro – HB (MPa)
PA-11	Virgem	zero	$331,13 \pm 2,85$ (0,86)	$32,98 \pm 0,51$ (1,55)
	Anidro	1 mês	$304,46 \pm 3,03$ (0,99)	$29,86 \pm 0,42$ (1,45)
	Anidro	3 meses	$233,46 \pm 1,69$ (0,72)	$24,77 \pm 0,16$ (0,64)
	Hidratado	1 mês	$288,64 \pm 4,70$ (1,63)	$28,88 \pm 0,76$ (2,63)
	Hidratado	3 meses	$245,38 \pm 1,67$ (0,68)	$26,11 \pm 0,28$ (1,07)

A Figura 7 apresenta, de forma gráfica, os valores de módulo de elasticidade (Figuras 7a e 7b) e de microdureza (Figuras 7c e 7d) obtidos das curvas $P-h$ do PEEK e da PA-11, e plotados em função tempo de envelhecimento e do tipo de álcool. Ao se comparar os valores de módulo elástico do PEEK e da PA-11 obtidos por TII – micro e por tensão-deformação em tração uniaxial, observou-se a mesma tendência de comportamento dos valores nos dois tipos de medidas, indicando uma boa equiparabilidade de valores desta propriedade medida para ambos os materiais (Figuras 7a e 7b). Nos tempos de envelhecimento de 1 e 3 meses em etanol anidro e hidratado, o PEEK (Figura 7a) manteve um valor de módulo de elasticidade de aproximadamente 3,7 GPa medido por indentação. Em tração, o valor apresentado foi de 3,4 GPa, o qual se manteve também praticamente constante durante todo o envelhecimento aplicado. No caso do PEEK (Figura 7a), as comparações entre os valores médios de módulo elástico das amostras com e sem envelhecimento em cada técnica, em geral não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si.

Por outro lado, foram observadas reduções acentuadas dos valores de módulo de elasticidade da PA-11 (Figura 7b), o que implicou em variações significativas dos valores, sendo estas reduções confirmadas pelos testes *t-Student* em todas as comparações realizadas. No carregamento máximo de 310 mN houve uma redução do módulo elástico de

aproximadamente 331 MPa (PA-11 não envelhecida) para valores de cerca de 304 MPa (PA-11 envelhecida 1 mês em etanol anidro, 8,1% de redução), 288 MPa (PA-11 envelhecida 1 mês em etanol hidratado, 12,9% de redução), 233 MPa (PA-11 envelhecida 3 meses em etanol anidro, 29,6%) e 245 MPa (PA-11 envelhecida 3 meses em etanol hidratado, 25,9% de redução) (Tabela 3). Esses valores de módulo são compatíveis com os valores reportados por Serpe e Chaupart (1996) e Jacques *et al.*, (2002), para a PA-11 plastificada.

Esse comportamento da PA-11 mostrou que houve um gradiente decrescente de módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, o qual ocorreu provavelmente devido à forte interação química da PA-11 com o etanol anidro e hidratado, levando ao inchamento do polímero e à redução de suas propriedades mecânicas, decorrente do aumento do volume livre total das cadeias poliméricas, o que resultou em um significativo efeito plastificante exercido pelo fluido sobre o polímero. Tal gradiente de redução se apresentou visível com 1 mês de envelhecimento da PA-11 em etanol anidro e hidratado, o qual foi ainda incrementado com o tempo de 3 meses de envelhecimento, tanto em etanol anidro quanto em hidratado. Este comportamento do módulo elástico corroborou positivamente os valores determinados nos ensaios de tensão-deformação por tração uniaxial.

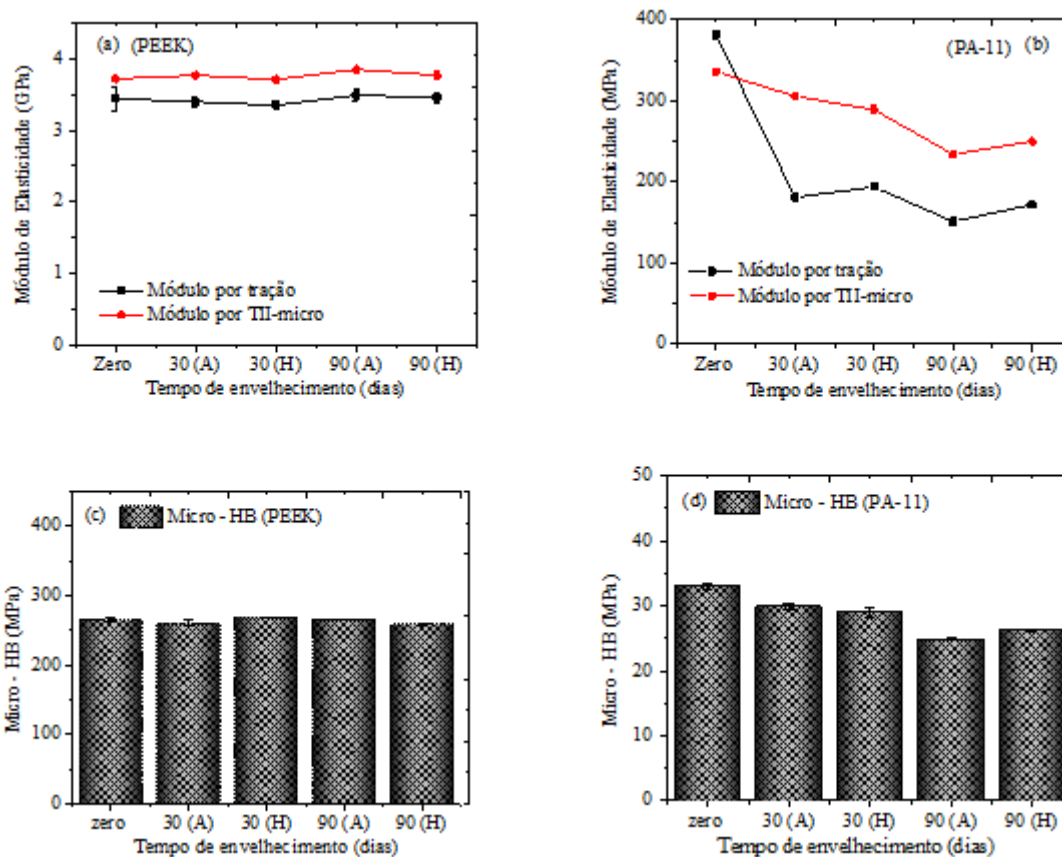


Figura 7 — Módulo de elasticidade: PEEK (a) e PA-11 (b). Microdureza Berkovich: PEEK (c) e PA-11 (d).

A microdureza Berkovich (micro -HB) do PEEK, similarmente ao ocorrido com o módulo de elasticidade, apresentou apenas pequenas variações do seu valor, o qual se manteve na faixa de 258 — 268 MPa para o PEEK antes e após o envelhecimento (ver Tabela 3 e Figura 7c). Neste caso, os testes *t-Student* revelaram que os valores de micro - HB não tiveram variações significativas na maioria dos casos. Contudo, nas poucas vezes em que houve diferença, esta

foi associada ao efeito plastificante superficial que o etanol possa ter exercido também sobre as moléculas do PEEK, mas certamente sem comprometimento de sua aplicação, dado que volumetricamente e também superficialmente o material teve um comportamento do módulo elástico estável antes e após o envelhecimento aplicado (Figura 7a). Molazemhosseini *et al*, (2013), estudaram as propriedades micromecânicas do PEEK e seus compósitos reforçados com fibra de carbono e nanosilica, e identificaram valores similares de microdureza Berkovich para o PEEK puro, os quais foram incrementados conforme a composição e o tipo de reforço empregado.

Por outro lado, observou-se que a PA-11 apresentou um valor de microdureza de cerca de 32,9 MPa para o material não envelhecido, e teve este valor reduzido para 29,8 MPa (redução de 9,4%) e 28,8 MPa (redução de 12,5%) para o material envelhecido a 60°C por 1 mês em etanol anidro e hidratado, respectivamente. Já para a PA-11 envelhecida a 60°C por 3 meses em etanol anidro e hidratado, a microdureza se reduziu, respectivamente, para 24,7 MPa (24,9% de redução) e 26,1 MPa (20,8% de redução). Neste caso, a análise estatística revelou claramente que todos os pares de valores médios comparados do módulo de elasticidade da PA-11 antes e após o envelhecimento diferiram significativamente entre si, resultado que foi corroborado pela diferença de $h_{máx}$ verificada para a PA-11 envelhecida, comparativamente à situação inicial, quando o material não havia tido contato com o etanol (Figura 6). Ou seja, o inchamento ocorrido devido ao envelhecimento, além de reduzir o módulo elástico devido ao efeito plastificante do fluido, tornou a PA-11 menos resistente a deformação permanente, o que foi refletido na significativa redução dos seus valores de microdureza pós-envelhecimento no etanol.

4. Conclusões

O PEEK teve uma boa resistência química frente ao envelhecimento em etanol anidro e hidratado e apresentou um comportamento mecânico estável e compatível para aplicações em estruturas para conter etanol combustível, uma vez que a análise das propriedades mecânicas pelos testes de tensão-deformação por tração uniaxial e por microindentação instrumentada não revelaram alterações significativas de suas propriedades. Após os envelhecimentos, o módulo elástico do PEEK manteve valores de cerca de 3,4 GPa (em tensão-deformação) e 3,7 GPa (em microindentação instrumentada). A microdureza, similarmente ao ocorrido com o módulo elástico, teve pouca variação, apresentando valores próximos a 264 MPa para o PEEK antes e após o envelhecimento realizado.

A PA-11, por sua vez, interagiu significativamente com o etanol, o que levou ao seu inchamento e ganho de volume livre após o envelhecimento nos dois tipos de álcoois. Apesar da temperatura baixa do envelhecimento (60°C), a PA-11 se mostrou sensível ao etanol, interagindo com ele devido a sua afinidade química, o que levou ao seu inchamento. Isto resultou em perdas significativas de sua performance mecânica devido ao efeito plastificante exercido pelo fluido sobre o polímero, o que se refletiu na redução do seu módulo elástico e microdureza após o envelhecimento. Dessa forma, embora a PA-11 tenha atendido bem ao objetivo de comparação ao PEEK no trabalho, a sua aplicação em estruturas para contato com etanol nas condições avaliadas não pôde ser seguramente recomendada.

De uma forma geral, os valores de módulo elástico obtidos por microindentação foram compatíveis com os valores determinados pelo ensaio de tensão-deformação. Assim, foi evidenciado o potencial da microindentação na caracterização mecânica rápida e eficiente destes polímeros, envelhecidos ou não, sendo algo que pode ser estendido também a outros termoplásticos, visando avaliar tais propriedades em diferentes contextos de aplicação.

5. Referências

- ALCHIKH, M.; FOND, C.; FRÈRE, Y. & PELLETIER, H.** *Mechanochemical degradation of poly (vinyl fluoride) by sodium hydroxide measured by microindentations.* Journal of Materials Science. Vol. 45, n. 9, pp. 2311–2316, 2010.
- ASTM D 638-10 Standard.** *Standard test method for tensile properties of plastics.* American Society for Testing Materials. West Conshohocken, Pennsylvania, Estados Unidos, 2010.
- AZEVEDO, E.C.; NETO, S.C.; LEPIENSK, C.M. & CHIERICE, G.O.** *Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona.* Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol. 19, n 4, pp. 336–343, 2009.
- BALTÁ-CALLEJA, F.J. & FAKIROV, S.** *Microhardness of polymers.* 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- BALTÁ-CALLEJA, F.J.; FLORES, A.; FAKIROV, S. & KRUMOVA, M.** *Elastic properties of oriented polymers, blends and reinforced composites using the microindentation technique.* Colloid and Polymer Science. Vol. 280, n. 7, pp. 591–598, 2002.
- BALTÁ-CALLEJA, F.J.; FLORES, A. & MICHLER, G.H.** *Microindentation studies at the near surface of glassy polymers: Influence of molecular weight.* Journal of Applied Polymer Science. Vol. 93, n. 4, pp. 1951–1956, 2004.
- CHAUPART, N. & SERPE, G.** *Relaxation-structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11.* Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics. Vol. 34, n. 14, pp. 2351–2365, 1996.
- CHENG, Y.; NI, W. & CHENG, C.** *Determining the instantaneous modulus of viscoelastic solids using instrumented indentation measurements.* Journal of Materials Research. Vol. 20, n. 11, pp. 3061–3071, 2005.
- DOERNER, M.F. & NIX, W.D.** *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments.* Journal of Materials Research. Vol. 1, n. 4, pp. 601–609, 1986.
- HU, Y.; LIU, T. & SHEN, L.** *Nanoindentation studies on nylon 11/clay nanocomposites.* Polymer Testing. Vol. 25, n. 4, pp. 492–497, 2006.
- JACQUES, B.; WERTH, M.; MERDAS, I.; THOMINETTE, F. & VERDU, J.** *Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water.* Polymer, Vol. 43, n. 24, pp. 6439–6447, 2002.
- LAI, Y.H.; KUO, M.C.; HUANG, J.C. & CHEN, M.** *On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica.* Materials Science and Engineering A. Vol. 458, n. 1, pp. 158–169, 2007.
- LI, X. & BHUSHAN, B.** *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications.* Materials Characterization. Vol. 48, n. 1, pp. 11–36, 2002.
- MARK, J.E.** *Physical properties of polymers handbook.* Cincinnati: Springer, 2007.
- MOLAZEMHOSSEINI, A.; TOURANI, H.; NAIMI-JAMAL, M.R. & KHAVANDI, A.** *Nanoindentation and nanoscratching responses of PEEK based hybrid composites reinforced with short carbon fibers and nano-silica.* Polymer Testing. Vol. 32, n. 3, pp. 525–534, 2013.
- MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C. & HUBELE, N.F.** *Estatística aplicada à engenharia,* Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.
- NGUYEN, H.X. & ISHIDA, H.** *Poly (aryl-ether-ether-ketone) and its advanced composites: A review.* Polymer Composites. Vol. 8, n. 2, pp. 57–73, 1987.
- OLIVER, W.C. & PHARR, G.M.** *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.* Journal of Materials Research. Vol. 7, n. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- OLIVER, W.C. & PHARR, G.M.** *“Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology.* Journal of Materials Research. Vol. 19, n.1, pp. 2–13, 2004.
- OYEN, M.L.** *Analytical techniques for indentation of viscoelastic materials.* Philosophical Magazine. Vol. 86, n. 33, pp. 5625–5641, 2006.
- SILVA, A.J.J.; BERRY, N.G. & COSTA, M.F.** *Structural and thermo-mechanical evaluation of two engineering thermoplastic polymers in contact with ethanol fuel from sugarcane.* Materials Research. Vol. 19, n.

1, pp. 84–97, 2016a.

SILVA, A.J.J.; NASCIMENTO, C.R. & COSTA, M.F. Thermomechanical properties and long-term behavior evaluation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) exposed to bioethanol fuel under heating. *Journal of Materials Science*. Vol. 51, n. 19, pp. 9074–9094, 2016b.

VANLANDINGHAM, M.R. *Review of instrumented indentation*. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. Vol. 108, n. 4, pp. 249–265, 2003.

YUAN, M.; GALLOWAY, J.A.; HOFFMAN, R.J. & BHATT, S. *Influence of molecular weight on rheological, thermal, and mechanical properties of PEEK*. *Polymer Engineering and Science*. Vol. 51, n. 1, pp. 94–102, 2011.