

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC – UFABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e
Materiais Avançados

Anderson Muniz Calhabeu

**Estudo do Comportamento da Borracha
Natural e da Borracha de Estireno-Butadieno
no Teste de Fadiga De Mattia**

Dissertação

2013
Santo André

Anderson Muniz Calhabeu

**Estudo do Comportamento da Borracha
Natural e Borracha de Estireno-Butadieno
no Teste de Fadiga De Mattia**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação da
Universidade Federal do ABC, como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Nanociências e Materiais
Avançados

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

2013
Santo André

Ficha catalográfica

Calhabeu, Anderson Muniz

Estudo do Comportamento da Borracha Natural e Borracha de Estireno-Butadieno no Teste de Fadiga De Mattia / Anderson Muniz Calhabeu - Santo André, Universidade Federal do ABC: 2013.

II. 115fls

Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do ABC. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados.

1 I. Simulação Numérica por Elementos Finitos. II. Propagação de Trincas em Borracha. III. Fadiga De Mattia.

2 I. Universidade Federal do ABC. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados. II. Programação dinâmica aplicada à gestão de estoques: um estudo de caso da indústria de pneumáticos.

Anderson Muniz Calhabeu

Estudo do Comportamento da Borracha Natural e Borracha de Estireno-Butadieno no Teste de Fadiga De Mattia

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: _____

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio, UFABC

Doutor pela Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, Brasil

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio, UFABC

Doutor pela Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, Brasil

Prof. Dr. Gerson Luiz Mantovani , UFABC

Doutor pela Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, Brasil

Dr.Argemiro Luiz de Aragão Costa, Pirelli Pneus Ltda

Doutor pela Universidade de São Paulo – São Carlos, Brasil

Coordenador da Pós em Nanotecnologia e Materiais Avançados:_____

Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira

Santo André, Outubro de 2013.

Aos meus filhos Gabriel e Miguel.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus pela força que me foi dada nos momentos de dificuldade durante a execução deste trabalho.

Aos meus filhos Gabriel e Miguel pela paciência e compreensão.

Ao meu irmão Everton Calhabeu, pela valiosa contribuição tanto na disponibilização de bibliografia e materiais para teste como na discussão dos resultados obtidos.

Ao meu orientador Carlos Henrique Scuracchio pela dedicação e principalmente por ter me dado a oportunidade de realizar meu estudo, acreditando em mim.

À Pirelli Pneus Ltda pelo tempo e recursos fornecidos.

Aos meus amigos Renan Ozelo, Marcos Gali, Luiz Mari, Gilberto Sousa, Rubens Pinati, Thiago Rieger, Oswaldo Ortoni, Argemiro Costa, Laos Hirano, Caroline Sequeira e aos operadores do Laboratório Físico-Químico, que me forneceram essencial colaboração.

Ao professor Gerson Luiz Mantovani pelo incentivo.

À coordenação do curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados.

"Não sabendo que era impossível, foi lá e fez"

Jean Cocteau

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 10 de outubro de 2013.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Resumo

A obtenção de critérios de fadiga para a borracha é um importante fator para a indústria automobilística e aeroespacial. No caso da indústria do pneumático, a maioria dos casos de falhas de produto ocorre devido à fadiga. Neste trabalho, a resistência à fadiga em carregamento cíclico de flexão foi estudada com o uso de quatro formulações, com borracha natural e SBR como elastômeros, ambos com e sem carga reforço. Primeiramente, as formulações foram caracterizadas usando-se o teste de tração uniaxial ASTM D412-98a para determinação de um modelo hiperelástico para análise pelo método dos elementos finitos (MEF). Após isso, as formulações foram submetidas a uma versão modificada do teste de fadiga à flexão De Mattia ASTM D813-07. Posteriormente, os resultados do teste de fadiga à flexão foram analisados e comparados ao modelo MEF do teste De Mattia. Propostas de malhas com elementos tetraédricos e hexaédricos foram examinadas. Diferentes abordagens para análise e modelagem de nucleação e propagação de trincas, como a Densidade de Energia de Deformação, Densidade de Energia de Quebra e Integral J foram comentadas e usadas como ferramentas de análise para melhor entendimento do fenômeno de falha por fadiga em flexão no teste De Mattia. Conclui-se, finalmente, que nos casos em que em determinadas condições o teste de fadiga De Mattia apresenta resultados qualitativamente confiáveis em testes comparativos. Entretanto, mostrou-se também que dadas outras condições, os resultados apresentam limitações na avaliação de materiais.

Abstract

Rubber fatigue prediction is a key issue for the automobilistic and aerospace industries. In the case of tire industry, most of the failure cases are due to fatigue. In this work, the fatigue resistance in flexing loading was studied using four recipes, with unfilled and filled NR, and unfilled and filled SBR. First of all, they were characterized using uniaxial traction tests according to ASTM D412-98a to input a Finite Element Analysis (FEA) hyperelastic model and then the same recipes were submitted to flexing cyclic loading in the De Mattia tester using a modified version of the standard ASTM method ASTM D813-07. After that, their test results were analyzed and compared to FEA model of the De Mattia test. Proposals of hexahedric and tetrahedric mesh elements were examined. Different approaches regarding analysis and modeling of crack nucleation and propagation, such as Strain Energy Density, Crack Energy Density and J Integral were commented and used as analysis tools in order to better understand the phenomenon of flexing fatigue failure in the De Mattia test. Finally, it's shown that under certain conditions, the De Mattia test can give reliable results when comparing different materials. However, it's also shown that in a given set of conditions the De Mattia test has some limitations regarding materials evaluation.

Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplos de aplicações dos elastômeros.	1
Figura 2 - Estrutura típica de um pneu de carro	2
Figura 3 - Estrutura típica de um pneu de caminhão	3
Figura 4 - Deformações na estrutura de um pneu de caminhão calculadas por MEF.	4
Figura 5 - Falha por fadiga mecânica na extremidade da carcaça metálica.	5
Figura 6 - Falha por fadiga mecânica causada por flexão do flanco.	5
Figura 7 – Representação esquemática das ligações cruzadas no polímero após vulcanização.	12
Figura 8 – Representação esquemática dos tipos de ligações entre borracha e enxofre	13
Figura 9 - Variação dos módulos estático e dinâmico com a densidade de ligações cruzadas.	14
Figura 10 - Variação de algumas propriedades mecânicas com a densidade de ligação cruzada.....	15
Figura 11 - Curva reométrica típica.....	16
Figura 12 - Representação do movimento de um corpo.....	17
Figura 13 - Índices dos coeficientes da matriz de rigidez do elemento finito	22
Figura 14 - Montagem da matriz de rigidez da estrutura	23
Figura 15 - Nós e graus de liberdade em elemento tetraédrico.	25
Figura 16 - Nós e graus de liberdade em elemento hexaédrico.....	26
Figura 17 - Categorias de modelos constitutivos para materiais elastoméricos	27
Figura 18 - Gráfico da taxa de crescimento da trinca em função da energia de rasgamento.....	30

Figura 19 - Corpo de prova utilizado na avaliação da velocidade do crescimento de trinca.....	30
Figura 20- Vetores tensão principal, deformação principal e normal da trinca	40
Figura 21 - Trinca e região de contorno	41
Figura 22 - Corpos de prova montados na máquina de fadiga De Mattia (a). Resultado final de um dos experimentos (b). Sua simulação numérica (c).....	42
Figura 23 - Estrutura da borracha natural.....	44
Figura 24 - Estrutura do SBR	44
Figura 25 - Fluxograma da macroestrutura do estudo realizado.	46
Figura 26 - Fluxograma das atividades dos Testes físicos.	46
Figura 27 - Fluxograma das atividades do Modelamento matemático.....	47
Figura 28 - Corpo de prova gravata ASTM D412-98a – Corpo de prova tipo C.....	48
Figura 29- Corpo de prova gravata ASTM D412-98a – Sólido modelado em Abaqus.	50
Figura 30 - Simulação da prova tração gravata ASTM D412-98a - Condições de contorno.....	51
Figura 31 – Malha do modelo do corpo de prova do teste de tração uniaxial.....	52
Figura 32 - Corpo de prova do teste ASTM D813-07 – Fadiga De Mattia.....	53
Figura 33 - Máquina do teste ASTM D813-07 – Fadiga De Mattia.	53
Figura 34 - Esquema de análise da trinca no corpo de prova após propagação da trinca.	54
Figura 35 - Partições do sólido para aplicação das condições de contorno.....	55
Figura 36 - Condições de contorno – deslocamento da partição 3 na direção y.	56
Figura 37 - Condições de contorno – deslocamento da partição 2 na direção x.	56

Figura 38 - Modelamento do corpo de prova da fadiga De Mattia com malha hexaédrica.....	57
Figura 39 - Modelamento do corpo de prova da fadiga De Mattia com malha tetraédrica.	57
Figura 40 - Cotas usadas para validação geométrica das malhas tetraédricas e hexaédricas.	58
Figura 41 - Vista superior dos corpos de prova de NRCB em máxima deformação.	58
Figura 42 - Modelo MEF do corpo de prova da fadiga De Mattia da formulação NRCB com perfil da trinca inicial provocada pelo puncionamento.....	59
Figura 43 - Valores de módulos em tração uniaxial para seis ciclos de alongamento – Efeito Mullins para a formulação NRCB.	61
Figura 44 - Valor do módulo em função do número de ciclos segundo Busfield.	62
Figura 45 - Caracterização em ensaio de tração uniaxial das quatro formulações.....	63
Figura 46 - Curva tensão-deformação para borracha sem carga, com negro de fumo e com negro de fumo grafitizado.....	64
Figura 47 – Crescimento da trinca com o número de ciclos para NRSC.	66
Figura 48 – Crescimento da trinca com o número de ciclos para SBRSC.	67
Figura 49 – Crescimento da trinca com o número de ciclos para NRCB.....	67
Figura 50 – Crescimento da trinca com o número de ciclos para SBRCB.....	68
Figura 51 - Crescimento da trinca com o número de ciclos para blenda NB/BR.....	69
Figura 52 - Crescimento da trinca em função do número de ciclos.	70
Figura 53 – Seção transversal da trinca do corpo de prova da formulação NRCB com comprimento de trinca de 9 mm.	71
Figura 54 – Evolução da seção transversal da trinca em função do avanço do experimento.	71

Figura 55 - Variação da área superficial da trinca (dA) em função do número de ciclos (dN).....	72
Figura 56 – Corte longitudinal do corpo de prova número 3 do composto NRCB após 50000 ciclos.....	73
Figura 57 - Área superficial da trinca em função do comprimento da trinca.....	73
Figura 58 – Comparação entre dados experimentais e modelos constitutivos.....	74
Figura 59 – Validação dos modelos constitutivos para a formulação NRSC.....	75
Figura 60 – Validação dos modelos constitutivos para a formulação SBRSC.....	75
Figura 61 – Validação dos modelos constitutivos para a formulação NRCB.	76
Figura 62 – Validação dos modelos constitutivos para a formulação SBRCB.	76
Figura 63 – Cotas para validação geométrica de tipo de elemento da malha.....	77
Figura 64 - Cálculo da variável ENDENERI para a formulação NRCB com malha hexaédrica.....	78
Figura 65- Cálculo da variável ENDENERI para a formulação NRCB com malha tetraédrica.	78
Figura 66 - Valores de densidade de energia de deformação do modelo do corpo de prova da formulação NRCB com a trinca do puncionamento inicial.....	79
Figura 67 - Densidade de energia de deformação na área do puncionamento.	80
Figura 68 - Seção transversal da trinca do corpo de prova da formulação NRCB com comprimento de trinca de 9 mm. Relação entre formato da trinca e a densidade de energia de deformação.....	80
Figura 69 - Energia de deformação em função da área superficial da trinca	81
Figura 70 - Esquematização da caracterização da fadiga De Mattia de acordo com a abordagem de Lake e Lindley.	82
Figura 71 – Representação esquemática da curva de resistência à fadiga de dois materiais hipotéticos A e B.....	83

Figura 72 - Representação esquemática da curva de resistência à fadiga de dois materiais hipotéticos C e D, e os respectivos pontos de solicitação na fadiga De Mattia e em utilização em um dado emprego..... 84

Lista de Tabelas

Tabela 1- Exemplo de formulação.....	10
Tabela 2 - Características dos elastômeros empregados nas formulações.	44
Tabela 3 - Formulações usadas para estudo de resistência à fadiga.....	45
Tabela 4 - Caracterização reométrica das formulações. Valores médios e desvio-padrão.	60
Tabela 5 - Valores de módulos em tração uniaxial para seis ciclos de deformação a 300% para a formulação NRCB.	62
Tabela 6 - Caracterização em tração uniaxial – Principais valores.	63
Tabela 7 - Caracterização à fadiga De Mattia.	65
Tabela 8 – Média e desvio padrão do comprimento de trinca para a formulação NRSC.	68
Tabela 9 – Média e desvio padrão do comprimento de trinca para a formulação SBRSC.	68
Tabela 10 – Média e desvio padrão do comprimento de trinca para a formulação NRCB.	68
Tabela 11 – Média e desvio padrão do comprimento de trinca para a formulação SBRCB.	69
Tabela 12 - Taxa de crescimento da área superficial da trinca em função do número de ciclos.....	72
Tabela 13 – Coeficientes usados nos modelos constitutivos	74
Tabela 14 – Coeficientes do Modelo de Yeoh para cada formulação.	76
Tabela 15 – Validação geométrica das malhas hexaédricas e tetraédricas.....	77
Tabela 16 - Valores máximos da variável ENDENERI para as quatro formulações com malhas hexaédricas e tetraédricas.....	79

Tabela 17 - Variação da energia de deformação em função da área superficial da trinca.	
.....	81

Lista de Símbolos

Caracteres Romanos

$2L$	comprimento total da trinca no corpo de prova De Mattia
a	comprimento inicial da trinca
A_0	área inicial da seção transversal do corpo de prova
b	centro de rotação de um corpo material
B	tensor de deformação de Cauchy-Grenn à esquerda
C	tensor de deformação de Cauchy-Grenn à direita
C_i	coeficientes das equações de deslocamento nodal
C_{ij}	coeficientes das equações constitutivas
C_t	configuração instantânea de um corpo material
$c(t)$	deslocamento de translação
C_0	configuração inicial de um corpo material
D, D_1	compressibilidade do material nas funções de energia de deformação
da	variação do comprimento da trinca
dA	região contida pelo contorno S , variação da área superficial da trinca
dn	variação do número de ciclos de fadiga
dW_c	variação da densidade de energia de quebra
E	espessura total do corpo de prova na região de dobra
EL	deformação à ruptura
F	matriz de forças nodais
F_d	força medida pela célula de carga do dinamômetro
G	energia de rasgamento nas equações de Griffith

H	distância entre os pratos de reômetro
h_1	profundidade da trinca
h_2	profundidade da trinca na cota $L/2$
I_1	primeiro invariante do tensor de deformação
I_2	segundo invariante do tensor de deformação
J_{el}	deformação elástica volumétrica
L	largura total do corpo de prova no corpo de prova De Mattia
L_i	largura do puncionamento inicial no corpo de prova De Mattia
$L/2$	um quarto do comprimento total da trinca
k	função que varia lentamente com energia de deformação
K	matriz de rigidez da estrutura
k_0	módulo volumétrico inicial
k_B	constante de Boltzmann
k_{ij}	coeficientes da matriz de rigidez de elemento finito
K_{ij}	coeficientes da matriz de rigidez da estrutura
ML	torque mínimo – valor que indica a menor viscosidade do composto na temperatura em que o teste está sendo realizado
MH	torque máximo – valor máximo do torque obtido durante o ensaio reométrico
n	função da densidade de cadeias elastoméricas
R	razão entre a carga máxima e a carga mínima aplicada ao corpo de prova
$R(t)$	deslocamento de rotação
S_T	linha de contorno ao redor da trinca

t	tempo
t_0	tempo inicial
T	temperatura; energia de rasgamento na extremidade da trinca
T_0	energia mínima de rasgamento
T_c	energia de rasgamento com crescimento catastrófico
T_g	temperatura de transição vítrea
ts_1 e ts_2	tempo no qual inicia o aumento de torque e indica o começo da vulcanização (tempo para que o torque atinja, respectivamente, 1 ou 2 unidades acima de ML)
ts_{90} e ts_{95}	intervalo de tempo necessário para atingir 90% e 95% do torque máximo
$TS_{0.5}$	deformação de 50%.
TS_1	deformação de 100%
TS_2	deformação de 200%
TS_3	deformação de 300%
T_e	tensão de engenharia
T_i	forças de superfície atuando sobre o contorno S_T
t_{MH}	intervalo de tempo em que ocorre o torque máximo
TS	tensão de ruptura
ΔT	variação da energia de rasgamento
U	matriz de deslocamentos nodais; densidade de energia de deformação
u	deslocamento nodal na direção x
u_i	vetor deslocamento
V	largura adquirida pelo entalhe quando está na deformação máxima, velocidade relativa dos pratos do reômetro

v	deslocamento nodal na direção y
w	deslocamento nodal na direção z ; densidade de energia de deformação
x	vetor de direção do sistema de coordenadas
y	vetor de direção do sistema de coordenadas
z	vetor de direção do sistema de coordenadas

Caracteres Gregos

ε_i	deformações nominais
$d\vec{\varepsilon}$	vetor deformação incremental
$d\varepsilon_{ij}$	coeficientes incrementais do tensor deformação
λ_i	deformação principal
$\bar{\lambda}_1$	elongações deviatóricas
λ_m	dado estatístico da análise micromecânica para o modelo de Arruda-Boyce
μ, μ_i, μ_0	módulo de cisalhamento
Π	função de energia potencial
$\vec{\sigma}$	vetor tração
σ_{ij}	coeficientes do tensor tensão
τ	tensão cisalhante
χ	função vetorial de movimento

Lista de Siglas

ASTM	American Society of Testing Materials
DLC	densidade de ligações cruzadas
ENDENERI	variável indicadora de erro no cálculo da densidade de energia
E-SBR	borracha de estireno-butadieno obtida por emulsão
MEF	método dos elementos finitos
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NR	borracha natural
NRCB	formulação de borracha natural com negro de fumo
NRSC	formulação de borracha natural sem negro de fumo
SBR	borracha de estireno-butadieno
SBRCB	formulação de borracha de estireno-butadieno com negro de fumo
SBRSC	formulação de borracha de estireno-butadieno sem negro de fumo
SENER	variável de densidade de energia de deformação no programa Abaqus
S-SBR	borracha de estireno-butadieno obtida por solução

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Aspetos gerais	1
1.2. A estrutura do pneumático e a fadiga	2
1.3. Objetivo geral	6
1.4. Objetivos específicos	6
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
2.1. Elastômeros	6
2.1.1. <i>Borracha natural</i>	7
2.1.2. <i>Borracha de estireno-butadieno (SBR)</i>	7
2.2. Formulação	8
2.2.1. <i>O negro de fumo como carga reforçante</i>	11
2.2.2. <i>O efeito Mullins</i>	11
2.3. Vulcanização	11
2.3.1. <i>Vulcanização com enxofre</i>	12
2.4. Reometria para determinação das características de vulcanização	15
2.5. Medidas de deformação	17
2.5.1. <i>Tensores de deformação de Cauchy-Green</i>	19
2.5.2. <i>Tensores de deformação de Green-Lagrange e Almansi</i>	19
2.5.3. <i>Invariantes de deformação</i>	20
2.5.4. <i>Alongamento</i>	21
2.6. Modelamento matemático por elementos finitos	21
2.6.1. <i>Matriz de rigidez do elemento e da estrutura</i>	22

2.7. Modelos constitutivos para elastômeros	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. Propagação de trincas e fadiga mecânica em materiais elastoméricos	29
3.2. A cristalização da borracha natural e sua relação com a resistência à fadiga	34
3.3. Modelos constitutivos para elastômeros	37
3.4. Modelamento da fadiga	37
3.4.1. <i>Algumas abordagens para estudo de propagação de trinca em elastômeros</i> ...	38
3.5. As cargas e a nucleação de trincas	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. Materiais	44
4.2. Métodos	46
4.2.1. <i>Preparação dos compostos</i>	48
4.2.2. <i>Caracterização reométrica</i>	48
4.2.3. <i>Caracterização mecânica sob tração uniaxial</i>	48
4.2.4. <i>Modelamento do teste mecânico sob tração uniaxial</i>	49
4.2.5. <i>Caracterização à fadiga – Teste De Mattia ASTM D813-07</i>	52
4.2.6. <i>Modelamento da fadiga De Mattia - ASTM D813-07</i>	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Caracterização reométrica	60
5.2. Caracterização no ensaio de tração uniaxial	61
5.3. Caracterização à fadiga – Teste De Mattia ASTM D813-07	64
5.4. Modelamento do teste de tração uniaxial	69

5.5. Modelamento da fadiga De Mattia	74
6. CONCLUSÕES	84
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	86
8. BIBLIOGRAFIA	86

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais

Os polímeros constituem, atualmente, uma das mais importantes classes de materiais utilizadas pelos engenheiros nas indústrias automobilísticas e aeroespaciais. A intensificação do uso de tais materiais fez com que a ciência dos materiais poliméricos tivesse um extraordinário desenvolvimento nos últimos anos, permitindo a compreensão de suas propriedades e o desenvolvimento de novos materiais e aplicações.

Dentro dos materiais poliméricos, os elastômeros, ou borrachas, são materiais que se destacam por apresentarem grande flexibilidade, resistência à abrasão e impermeabilidade [1, 2]. Tais propriedades deram às borrachas papel chave na constituição de elementos como pneus, anéis de selagem etc. (Figura 1).



Figura 1 - Exemplos de aplicações dos elastômeros [3, 4].

Concomitante ao desenvolvimento da ciência dos polímeros, ocorreu também o desenvolvimento de métodos numéricos de simulação matemática, entre os quais se encontra o *Método dos Elementos Finitos* (MEF). Esses métodos permitem o cálculo do comportamento mecânico de elementos constituídos por borracha, aumentando a durabilidade de tais componentes e evitando eventuais falhas catastróficas, como as responsáveis pelo acidente com o ônibus espacial Challenge em 1986 [5], e dos pneus Firestone que causaram ferimentos e mortes nos Estados Unidos da América em 2001 [6].

Entre as falhas apresentadas por elementos de borracha, a fadiga devido a esforços cíclicos é um fenômeno de grande interesse para o projetista que utiliza tal

material [7]. A caracterização da resistência à fadiga de materiais com diferentes formulações de borracha ajuda em muito a escolha de componentes mais apropriados, bem como a sua otimização geométrica.

1.2. A estrutura do pneumático e a fadiga

Os pneumáticos representam hoje o principal emprego dos materiais elastoméricos. Trata-se de estruturas complexas que apresentam uma dezena de componentes com diferentes formulações, cada qual visando atender a aplicações específicas em determinadas regiões do pneu. As Figuras 2 e 3 a seguir mostram estruturas típicas de pneumáticos de carro e caminhão.

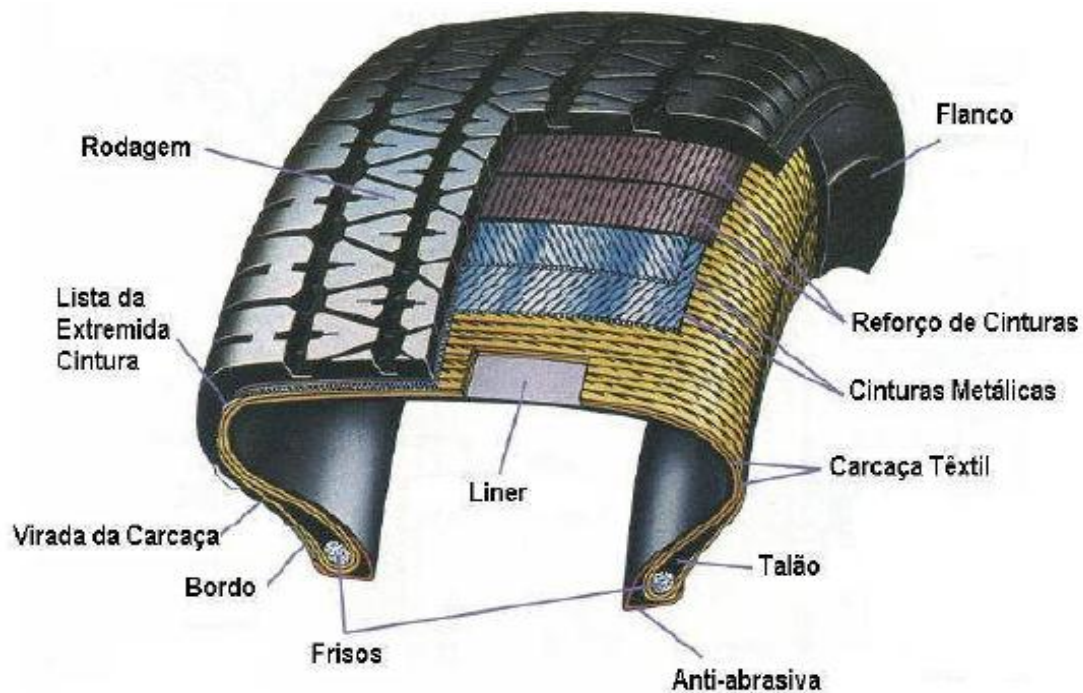


Figura 2 - Estrutura típica de um pneu de carro [8].

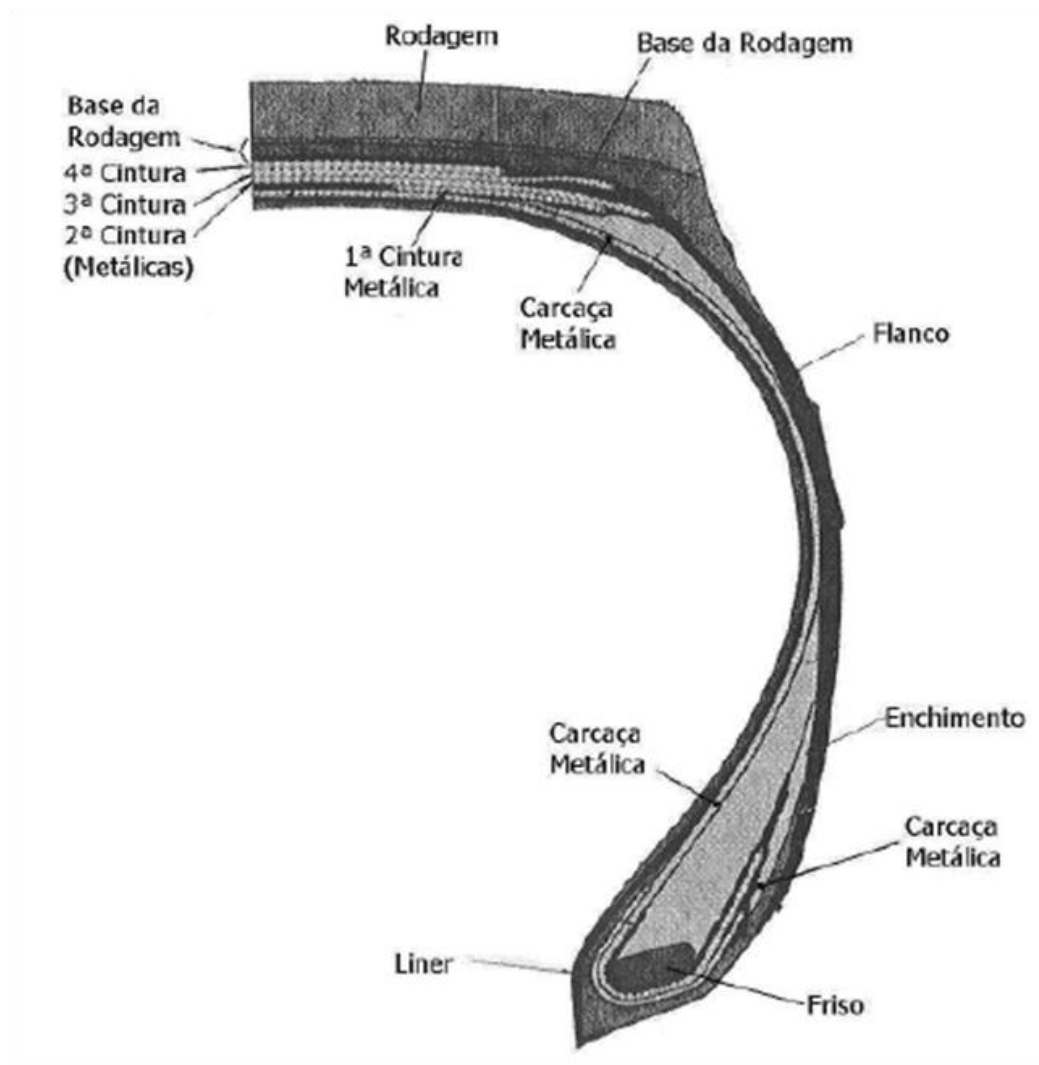


Figura 3 - Estrutura típica de um pneu de caminhão [8].

Pode-se notar nas figuras 2 e 3 a presença de elementos puramente elastoméricos como a rodagem, compósitos como as cinturas metálicas e elementos puramente metálicos como os frisos.

O pneu sofre grandes deformações e deflexões quando em uso devido a solicitações verticais e laterais aplicadas por veículos em movimento. Essas forças transformam-se em solicitações cíclicas que levam o pneumático a falhar por fadiga na maioria das vezes [9]. A Figura 4 mostra o cálculo da deformação em uma estrutura de um pneu de caminhão por técnicas MEF.

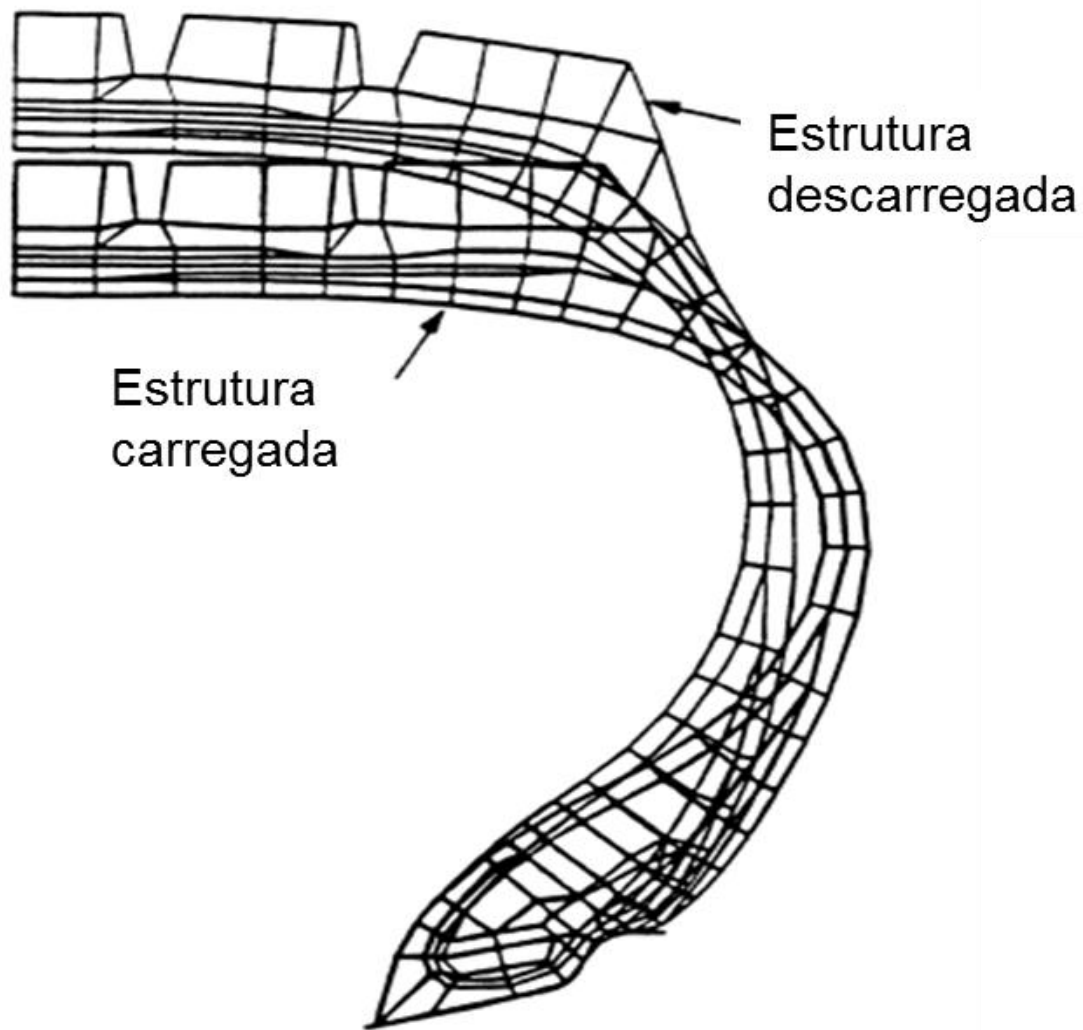


Figura 4 - Deformações na estrutura de um pneu de caminhão calculadas por MEF. Adaptado de [10].

Como já dito anteriormente, cada componente tem uma função específica. O *liner*, por exemplo, deve possuir grande impermeabilidade ao ar. A rodagem deve ter aderência nas interações pneu-pavimento e resistência à abrasão. Já o flanco do pneu deve ser resistente à fadiga em flexão e a impactos [9].

As Figuras 5 e 6 mostram dois exemplos de falhas típicas por fadiga. A primeira (Figura 5) se origina na extremidade da carcaça metálica de um pneu de caminhão e a segunda (Figura 6) tem origem no flanco.



Figura 5 - Falha por fadiga mecânica na extremidade da carcaça metálica.

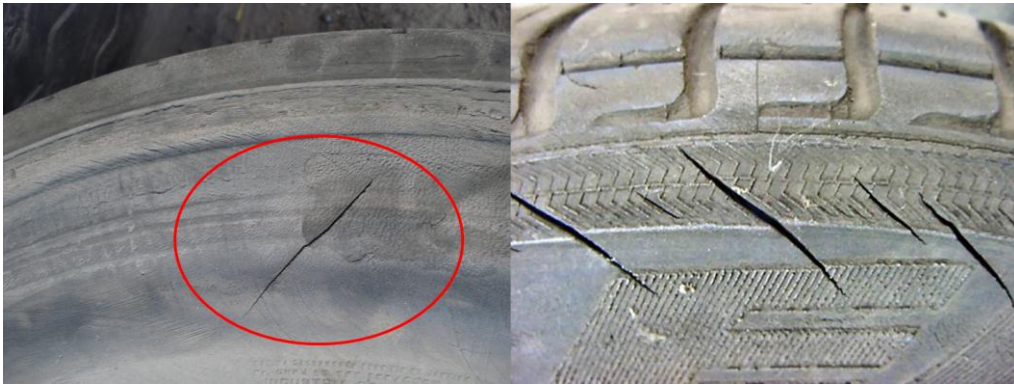


Figura 6 - Falha por fadiga mecânica causada por flexão do flanco.

Falhas em pneus por fadiga inutilizam o produto, causando grandes prejuízos aos usuários, principalmente grandes frotas de ônibus e caminhões, isso acrescido do fato que o pneumático fora de uso representa um grande problema ambiental [1, 10].

Para avaliar a resistência à fadiga de compostos de borracha, a ASTM (American Society of Testing Materials) propõe o método de teste de fadiga De Mattia ASTM D813-07 [11]. Trata-se de um teste que coloca um corpo de prova em esforços cíclicos de flexão e permite a obtenção do número de ciclos necessários para o crescimento da trinca até um determinado comprimento, porém não fornece maiores informações sobre como ocorre esse crescimento.

1.3. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi aumentar a compreensão sobre os mecanismos de deformação e falhas que ocorrem em compostos de borracha durante o procedimento de testes clássicos de fadiga. Foi tomado como base o ensaio de fadiga De Mattia ASTM D813-07, estudando o comportamento de quatro formulações diferentes de compostos elastoméricos no teste de fadiga De Mattia ASTM D813-07 com o emprego de dois elastômeros diferentes e com o emprego, ou não, do negro de fumo como carga reforçante.

1.4. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

1. Caracterização dos materiais em teste de tração uniaxial;
2. Obtenção do modelo MEF hiperelástico validado pelos testes de tração uniaxial;
3. Caracterização dos materiais em teste de fadiga De Mattia;
4. Obtenção e validação do modelo MEF para o teste De Mattia;
5. Aplicação do modelo no estado de carregamento dinâmico para melhor compreensão do teste.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Elastômeros

Os elastômeros (ou borrachas) são polímeros amorfos capazes de recuperar-se de grandes deformações rapidamente, e podem, ou já foram modificados em um estado em que são essencialmente insolúveis (mas podem inchar) em solventes como o benzeno, metil etil cetona e etanol-tolueno [12]. Os elastômeros, por sua vez, podem ser classificados em elastômeros de uso geral, resistentes a solventes, onde se deseja resistência a solventes derivados de petróleo; e resistentes à temperatura, caso no qual se pode almejar a resistência aos efeitos prolongados de temperaturas elevadas [7].

As propriedades mecânicas únicas encontradas nos elastômeros, que são sua capacidade de se deformar até várias vezes seu formato original e recuperar praticamente toda a deformação sofrida com a retirada da tensão, derivam das ligações cruzadas entre suas cadeias moleculares, formadas durante o processo de vulcanização. Quando não estão submetidos a esforços, os segmentos das cadeias poliméricas entre as ligações cruzadas estão emaranhados, em uma conformação mais aleatória possível. Quando uma tensão é aplicada ao elastômero, movimentos localizados de segmentos da cadeia molecular fazem com a mesma adquira um novo formato alinhado com a direção da aplicação da tensão, causando redução da entropia no material. Quando o esforço é retirado, os segmentos de cadeia molecular retornam ao estado de emaranhamento, provocando o retorno ao formato original e aumento da entropia do material [13].

Algumas vezes, torna-se necessário a combinação e potencialização de uma ou mais propriedades de elastômeros diferentes. Nesse caso, é utilizada uma mistura física de dois ou mais polímeros conhecidos, sem ligações primárias entre as cadeias, chamada de *blenda polimérica* [14].

Em outros casos, elastômeros são combinados a termoplásticos, dando a origem aos *elastômeros termoplásticos* que apresentam as características elásticas dos elastômeros e a reversibilidade térmica e a processabilidade dos materiais termoplásticos [2].

2.1.1. **Borracha natural (NR)**

A borracha natural é um elastômero insaturado que possui alto peso molecular com elevada dispersão e alta viscosidade, obtido a partir da coagulação do látex extraído de clones da árvore *Hevea brasiliensis*. Antes da coagulação, o látex é estabilizado com preservantes como, por exemplo, amônia. É considerado um elastômero de uso geral e possui ampla gama de aplicações que vai de solados a produtos para indústria farmacêutica, encontrando seu uso principal na indústria de pneumáticos, aonde vem empregada sozinha ou em blendas com outros elastômeros [1, 7, 2]. Sua estrutura molecular é composta predominantemente por unidades de cis-1,4-poliisopreno. Possui temperatura de transição vítrea (Tg) por volta de -70 °C e estereoregularidade em sua estrutura molecular, o que promove sua cristalização a baixas temperaturas ou quando submetido a altas deformações.

2.1.2. *Borracha de estireno-butadieno (SBR)*

A borracha de estireno-butadieno é um copolímero aleatório que nasceu da necessidade de encontrar um substituto para a borracha natural e é atualmente o elastômero sintético mais utilizado, principalmente na fabricação de pneus. O SBR é um elastômero insaturado com geralmente 23% de teor de estireno, peso molecular e distribuição controlados e uniformes, Tg por volta de -55 °C e pode ser obtido por polimerização em solução (S-SBR) ou polimerização em emulsão (E-SBR).

2.2. **Formulação**

A formulação de compostos de borracha consiste na seleção e adição de elementos aos elastômeros de maneira a melhorar determinada característica mecânica, dinâmica ou química e obteve sua forma moderna após a invenção da vulcanização com enxofre por Charles Goodyear em 1839 [1 ,2]. Posteriormente, em 1906, a introdução dos aceleradores orgânicos por George Oenstager [2] possibilitou a redução drástica do tempo de vulcanização com melhoria significativa das propriedades do produto vulcanizado e firmou a base da formulação atual.

A formulação busca o equilíbrio entre as propriedades necessárias para o desempenho satisfatório do produto de borracha e as necessidades de processamento e custo. Envolve o emprego de várias substâncias que em alguns casos pode superar uma dezena, cada qual com sua função na alteração das propriedades, processabilidade e preço [1, 2, 7].

São empregadas na formulação as seguintes categorias de materiais:

Elastômeros – componente mais importante da formulação, sua escolha é o primeiro passo para que o produto final tenha as características desejadas. Para sua seleção, devem ser levadas em consideração, além das propriedades físicas do elastômero em si, as características de processamento. Nesse caso, dependendo do resultado que se espera do produto acabado, a escolha começa pela seleção de elastômeros segundo a classificação: polímeros de uso geral, resistentes a solventes e resistentes à temperatura.

Agentes de vulcanização – componentes responsáveis pela formação do retículo elastomérico via ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas dos elastômeros quando o composto é submetido ao aquecimento. Essas substâncias dependem do tipo de elastômero empregado na formulação e dão origem a produtos mais rígidos e termicamente mais estáveis, além de serem responsáveis por conferir propriedades elásticas aos elastômeros. Os agentes de vulcanização se enquadram em três categorias: enxofre, doadores de enxofre e peróxidos.

O enxofre é o elemento mais comumente utilizado para a vulcanização de elastômeros. Na maioria dos casos, ele é utilizado em sua forma solúvel (rômica) por ser mais barata. Entretanto, quando misturas cruas devem ser estocadas por algum período de tempo, o enxofre é empregado em sua forma insolúvel (amorfa). Sua solubilidade depende principalmente do elastômero empregado na formulação e, quando usado em quantidade superior à sua solubilidade, migra para a superfície.

Os doadores de enxofre (aceleradores de vulcanização) são substâncias que, contendo enxofre, liberam-no quando submetidos a determinadas temperaturas. No caso em que são usados, deve-se balancear a quantidade de enxofre empregada na formulação. Possui a vantagem de promover ligações monossulfídricas e dissulfídricas, criando estruturas mais estáveis e menos suscetíveis ao envelhecimento.

Cargas – componente sólido, usualmente em forma finamente dividida, que pode ser adicionado a um polímero, em proporções relativamente grandes, por razões técnicas ou econômicas [12]. Quando usado com o intuito de reforçar o composto, aumenta a dureza, resistência à tração, módulo, resistência ao rasgamento e à abrasão. São divididas em cargas negras (negro de fumo) e cargas claras, que são todas as cargas que não são o negro de fumo, sendo a mais importante delas as sílicas. A seleção das cargas, juntamente com os elastômeros e agentes de vulcanização, constitui a parte mais importante da formulação, pois essas substâncias têm grande impacto nas propriedades finais do produto.

Auxiliares de processo - material que melhora a processabilidade de um composto polimérico através da redução da viscosidade.

Antidegradante – componente utilizado como retardante da deterioração do elastômero, seja vulcanizado ou não vulcanizado, causada pela oxidação, ozônio, luz, ou

combinação desses [1, 12]. Eles podem atuar fisicamente, migrando para superfície e criando uma barreira protetora contra o ozônio e o oxigênio, ou quimicamente, reagindo com os agentes degradantes, impedindo que eles reajam quimicamente com o polímero. Como exemplo de antidegradantes físicos, têm-se as ceras microcristalinas. Aminas, derivados fenólicos e parafenilenodaminas são exemplos de antidegradantes químicos.

Acelerante – elemento usado em pequenas quantidades com o agente de vulcanização para aumentar a velocidade do processo de vulcanização. Pode-se usar mais de um tipo de acelerante na mesma formulação, dependendo da velocidade de vulcanização requerida.

Ativadores – são substâncias que formam complexos com o sistema vulcanizante, ativando-o e acelerando o processo de vulcanização. Geralmente, são usados o óxido de zinco e o ácido esteárico.

Plastificantes – componente utilizado para proporcionar melhor incorporação das outras substâncias e diminuir a geração de calor durante a mistura.

Na formulação, cada ingrediente tem sua quantidade expressa em phr (do inglês *parts per hundred of rubber*). Na Tabela 1, a seguir, tem-se um exemplo de formulação. O componente elastomérico sempre possui 100phr.

Tabela 1- Exemplo de formulação [15].

Formulação	
Componente	Quantidade (phr)
NR	100
Óxido de zinco	9,85
Plastificante	3
Negro de fumo	34
Enxofre	3
Ácido esteárico	3
Antioxidante	2
Acelerante	4
Total	158,85

2.2.1. *O negro de fumo como carga reforçante*

O negro de fumo foi o primeiro agente reforçante utilizado em compostos elastoméricos e até hoje é a carga reforçante mais utilizada pela indústria fabricante de artigos de borrachas. Consiste de uma dispersão coloidal do carbono elementar cujas propriedades primárias determinam qual será o seu grau de reforço no composto elastomérico. Essas propriedades são a área superficial, estrutura e atividade superficial. A área superficial é a propriedade mais importante do negro de fumo, pois aumenta a área de acessibilidade das moléculas de borracha por unidade de negro de fumo. Tanto a área superficial quanto a estrutura primária são estabelecidas na reação dentro da fornalha no momento em que o negro de fumo está sendo produzido [1, 7].

A adição do negro de fumo ao composto confere um aumento na tensão de ruptura, dureza, módulo de armazenamento, resistência ao rasgamento, resistência à abrasão entre outras propriedades. Esses efeitos são mais pronunciados em borrachas não cristalizáveis como, por exemplo, o SBR [7]. Um fator adicional muito importante é a quantidade de carga utilizada no composto, pois quanto mais negro de fumo utilizado, mais pronunciadas são as propriedades primárias.

2.2.2. *O efeito Mullins*

Um corpo de prova de borracha, quando deformado até o ponto de deformação ε_I , percorre uma determinada curva no diagrama tensão-deformação. Uma vez aliviada a tensão, e sendo o corpo de prova novamente deformado até ε_I , o mesmo apresentará uma curva tensão-deformação que ficará abaixo da curva tensão-deformação do primeiro alongamento, indicando redução do módulo do material. Esse fenômeno é denominado efeito Mullins.

2.3. **Vulcanização**

A vulcanização é um processo irreversível durante o qual um composto de borracha, através de uma mudança na sua estrutura química (formação de ligações cruzadas entre as cadeias), torna-se menos plástico e mais resistente ao inchamento por líquidos orgânicos, enquanto propriedades elásticas são adquiridas, melhoradas e estendidas a uma grande faixa de temperaturas [12]. Durante a vulcanização, as

moléculas do elastômero, que em seu estado natural possuem grande mobilidade quando submetidas à ação de uma força, são ligadas quimicamente umas às outras, formando uma rede tridimensional de ligações cruzadas que restringe os seus movimentos e confere as características elásticas. Tipicamente, o agente que promove a vulcanização é o enxofre, mas existem também as vulcanizações por peróxidos, por metais óxidos e por resinas fenólicas [1, 7, 10]. A Figura 7 esquematiza como essas ligações cruzadas encontram-se no polímero.

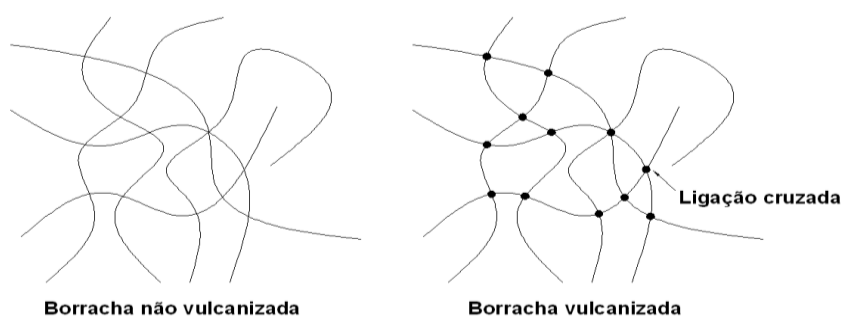


Figura 7 – Representação esquemática das ligações cruzadas no polímero após vulcanização [1].

2.3.1. *Vulcanização com enxofre*

De todos os processos, a vulcanização por enxofre criada por Charles Goodyear é, ainda hoje, o método mais empregado.

A combinação de enxofre, um acelerante e aquecimento a temperaturas entre 120 °C e 200 °C é o que promove a série de reações muito complexas que leva à vulcanização. Basicamente seis tipos de ligações podem ser formados [1, 2]:

1. Monossulfídricas
2. Dissulfídricas
3. Polissulfídricas
4. Sulfetos pendentes
5. Sulfetos cíclicos
6. Polissulfetos cíclicos

A Figura 8 esquematiza esses tipos de ligações.

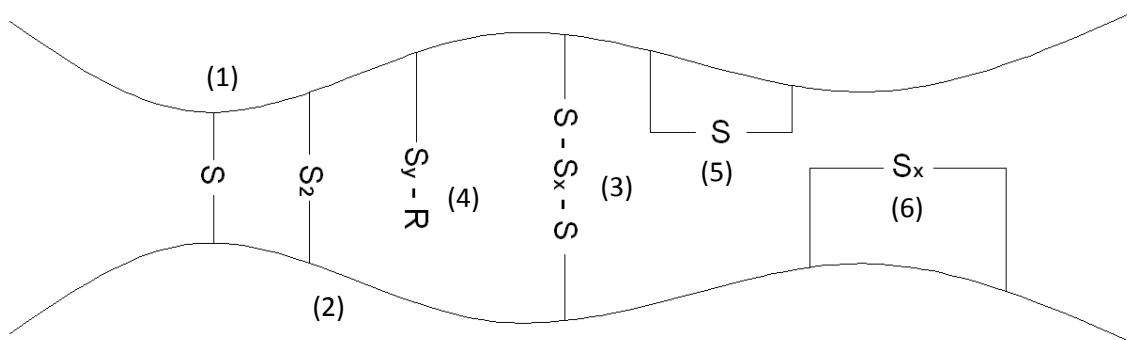


Figura 8 – Representação esquemática dos tipos de ligações entre borracha e enxofre [10].

Somente as ligações cruzadas intermoleculares é que são responsáveis pelas mudanças nas propriedades mecânicas da borracha e o número de átomos de enxofre por ligação cruzada é que indica o grau de eficiência do enxofre como elemento de vulcanização. Para uma dada quantidade de enxofre presente no processo de vulcanização, o número de ligações cruzadas diminui quando cada ligação cruzada possui um grande número de átomos. Mais especificamente, as propriedades variam, com maior ou menor intensidade, em função da densidade das ligações cruzadas, do tipo e estrutura do elastômero e em menor medida de outros componentes envolvidos na elaboração do composto de borracha.

Generalizando, pode-se dizer que o inchamento e o grau de dissolução da borracha em solvente são significativamente alterados. Um elastômero não vulcanizado é dissolvido completamente em solvente adequado. Já a borracha vulcanizada apresenta somente inchamento até o ponto em que a pressão osmótica do solvente é equilibrada pelas forças elásticas de contração das cadeias poliméricas que estão sendo esticadas [1]. Tal inchamento decresce com o aumento na densidade de ligações cruzadas. O módulo aumenta com maior densidade de ligações cruzadas, as quais restringem o movimento das cadeias poliméricas, e exigem maior força para produzir uma dada deformação. O módulo pode ser dividido em estático, quando o material é submetido à baixa taxa de deformação, ou dinâmico, quando medido através da aplicação de uma força com rápida variação (na maioria das vezes, senoidal). O módulo estático reproduz um comportamento puramente elástico, enquanto que o módulo dinâmico demonstra o comportamento viscoelástico. Ambos os módulos variam quase linearmente com o

aumento da densidade de ligações cruzadas, sendo o efeito mais pronunciado no módulo estático [10]. A Figura 9 mostra a variação do módulo com a densidade de ligações cruzadas.

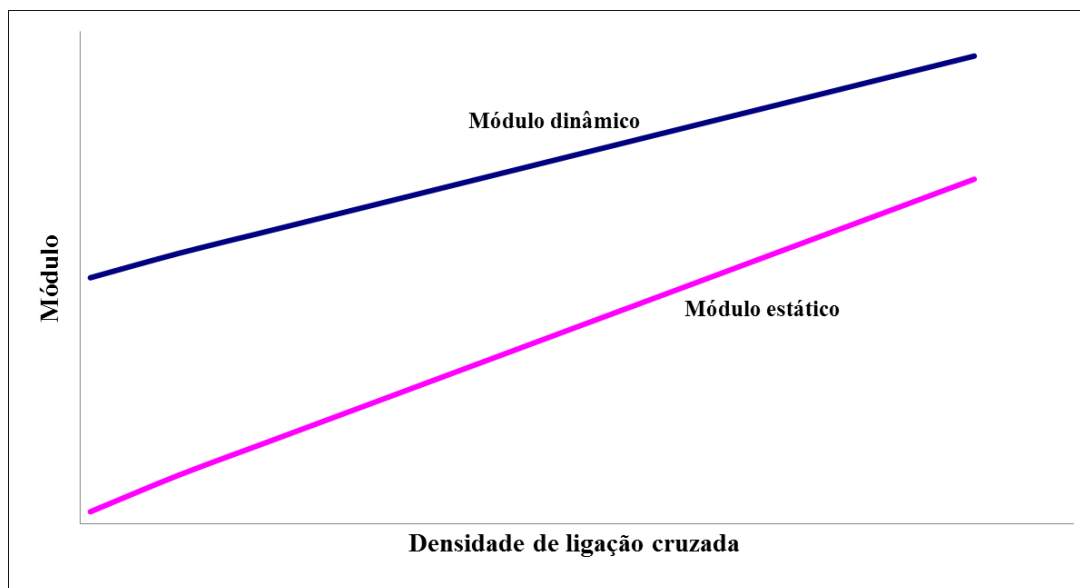


Figura 9 - Variação dos módulos estático e dinâmico com a densidade de ligações cruzadas. Adaptado de [1].

O aumento progressivo da restrição do movimento das cadeias poliméricas devido ao aumento de densidade de ligações cruzadas é também a causa da diminuição do alongamento à ruptura. A dureza, por sua vez, acompanha o comportamento do módulo e apresenta crescimento semelhante.

A histerese varia inversamente em relação à elasticidade, pois quanto mais elástico o material, maior a quantidade de energia armazenada e restituída pelo material e menor quantidade de energia é convertida em calor. Dessa forma, a histerese diminui com o aumento da densidade de ligações cruzadas e a consequente redução dos segmentos de cadeias poliméricas entre as ligações cruzadas e possibilidade de deformação do material [1, 7].

A resistência à tração e resistência à fadiga estão relacionadas à energia de ruptura representada pela área sob o *diagrama tensão-deformação*. As duas propriedades apresentam um máximo em um valor de densidade de ligações cruzadas, com posterior redução. A Figura 10 mostra a variação da resistência à tração, histerese, dureza e resistência à fadiga. Vale dizer que apesar dessas propriedades variarem com a

densidade e tipo de ligação cruzada, elas também dependem do tipo de polímero, tipo e quantidade da carga reforçante etc. [10].

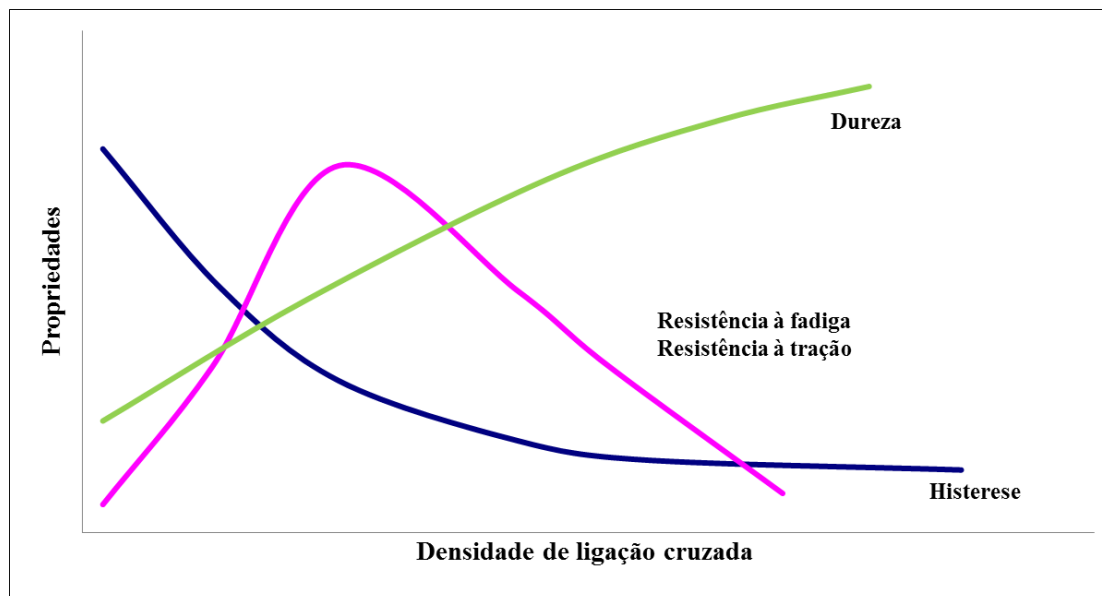


Figura 10 - Variação de algumas propriedades mecânicas com a densidade de ligações cruzadas. Adaptado de [1].

2.4. Reometria para determinação das características de vulcanização

As características de vulcanização de um composto de borracha podem ser determinadas através de reometria que, neste caso, procura correlacionar as propriedades reológicas, tal como rigidez do material, com a formação das ligações cruzadas.

Conceitualmente, o reômetro mais simples para esta finalidade consiste de dois pratos aquecidos à temperatura controlada, e pelos quais o material a ser testado é comprimido. Os pratos são separados por uma distância H e movem-se com velocidade V , um em relação ao outro. Esse movimento relativo cria uma tensão cisalhante τ . Nos reômetros rotacionais, os discos possuem movimento circular entre si, criando a tensão cisalhante no material que se traduz em torque aplicado pelas placas no composto em estudo. O torque é então medido e registrado. Este torque é função da viscosidade e da rigidez do composto, que por sua vez, sofre grande influência da densidade de ligações cruzadas.

A Figura 11 mostra uma curva reométrica de vulcanização típica. Os seguintes valores são os mais significativos para o estudo de compostos de borracha usados na indústria do pneumático:

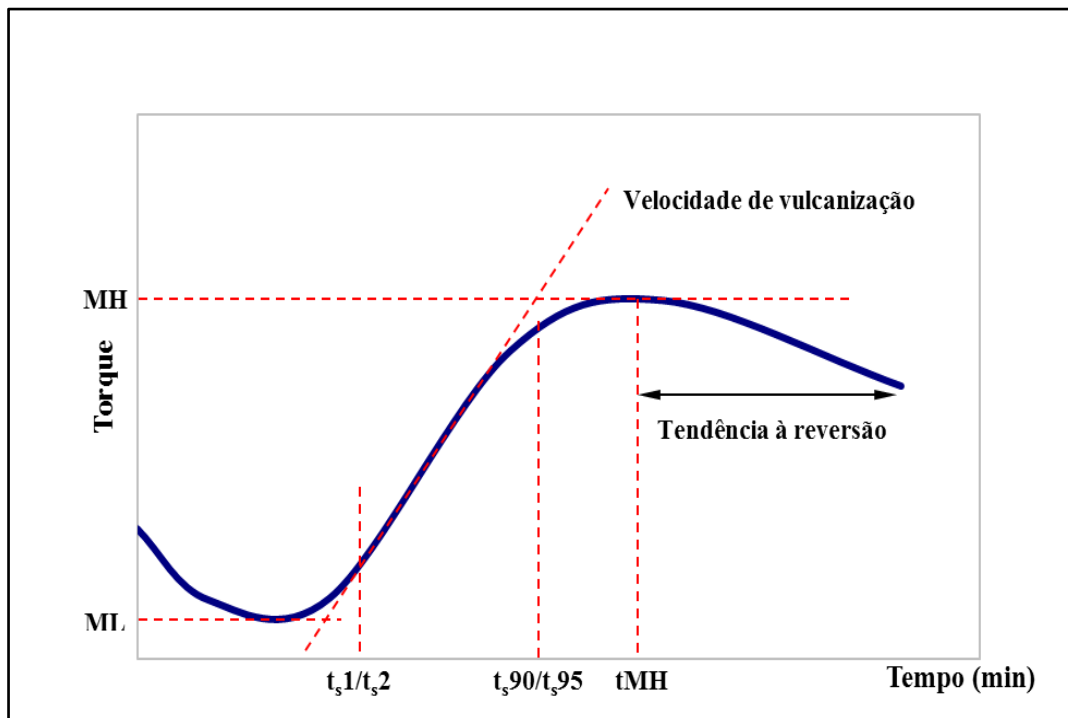


Figura 11 - Curva reométrica típica. Adaptado de [1, 2].

ML - torque mínimo – valor que indica a menor viscosidade do composto na temperatura em que o teste está sendo realizado.

MH – torque máximo – valor máximo do torque obtido durante o ensaio reométrico.

t_{s1} e t_{s2} – tempo no qual inicia o aumento de torque e indica o começo da vulcanização (tempo para que o torque atinja, respectivamente, 1 ou 2 unidades acima de ML).

t_{s90} e t_{s95} – intervalo de tempo necessário para atingir 90% e 95% do torque máximo.

t_{MH} – intervalo de tempo em que ocorre o torque máximo.

2.5. Medidas de deformação

Um corpo material pode ser modelado como um conjunto infinito de partículas circunscrito a uma região fechada C_t de um espaço euclidiano tridimensional, no qual cada partícula ocupa somente uma posição dessa região, e cada posição é ocupada somente por uma partícula. A região C_t constitui-se na configuração instantânea do corpo material em um instante t . Para descrever-se o movimento de um corpo, primeiramente é conveniente adotar uma referência, que geralmente é uma configuração inicial C_0 em um instante t_0 . O movimento de uma partícula pode ser então determinado por uma função vetorial que relaciona a posição (y_1, y_2, y_3) da configuração instantânea C_t à posição (x_1, x_2, x_3) da configuração inicial C_0 (Figura 12). Matematicamente, essa função vetorial vem descrita pela Equação 2.1 [16].

$$y = \chi(x, t) \quad (2.1)$$

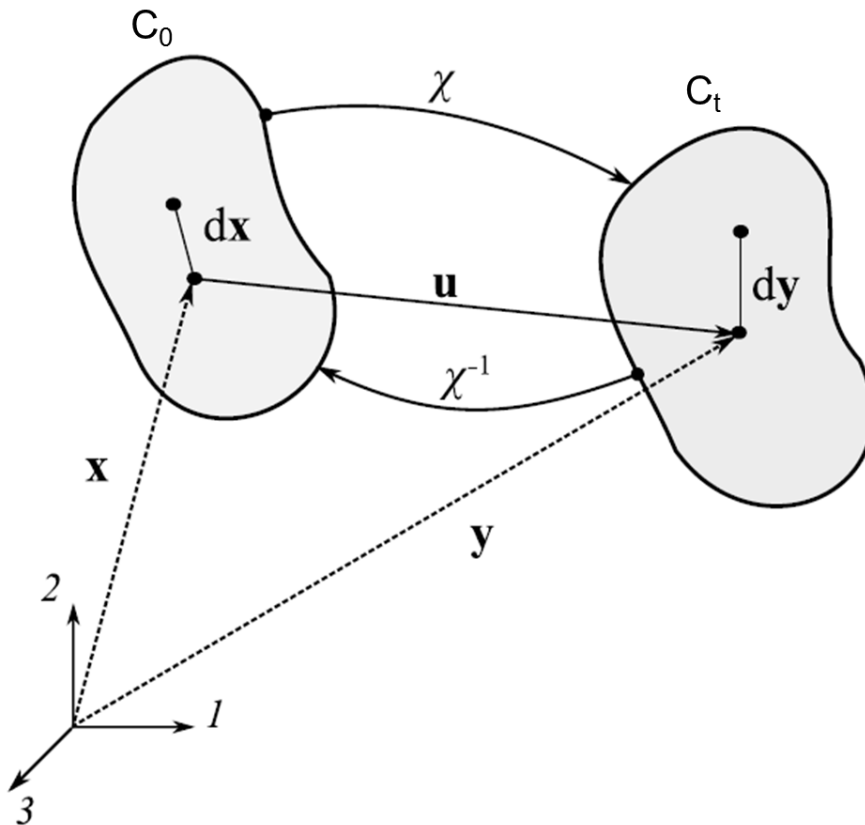


Figura 12 - Representação do movimento de um corpo. Adaptado de [16].

O mapeamento representado pela Equação 2.1 é conhecido como *descrição Lagrangiana* do movimento. Existe também outro processo de mapeamento conhecido

como *descrição Euleriana* que utiliza a configuração instantânea para descrever as variáveis matematicamente é expresso pela Equação 2.2.

$$x = \chi^{-1}(y, t) \quad (2.2)$$

Para poder caracterizar o movimento do corpo, a função χ deve atender às seguintes condições [17]:

1. A função χ deve ser biunívoca, ou seja, não deve haver interpenetração de material;
2. Após a mudança de configuração, um volume não nulo não deve apresentar volume nulo, ou seja, $\det (\nabla \chi) > 0$.

Parte do campo vetorial de movimento é composto pelos deslocamentos rígidos ou homogêneos que não provocam alteração na forma do corpo e são caracterizados pela translação e rotação de corpo rígido. Matematicamente, são descritos pela Equação 2.3.

$$\chi(x, t) = c(t) + R(t)(x - b) \quad (2.3)$$

Onde $c(t)$ é o deslocamento de translação e $R(t)$ é o deslocamento de rotação em torno do centro instantâneo de rotação b .

Na Mecânica dos Sólidos, a deformação é definida como a alteração de forma e / ou volume de um sólido [16, 17]. Tomando-se por base uma fibra infinitesimal do corpo material que na configuração atual possui comprimento dy , e que em sua configuração inicial possuía comprimento dx , pode-se escrever a Equação 2.4.

$$dy = \chi(x + dx, t) - \chi(x, t) = (\nabla \chi) dx \quad (2.4)$$

Onde $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}$. Definindo-se $F = (\nabla \chi)$, a Equação 2.4 pode ser reescrita na forma da Equação 2.5.

$$dy = F dx \quad (2.5)$$

O tensor F é conhecido como *gradiente de deformação*, e como medida de deformação possui as desvantagens de não ser simétrico e variar com os deslocamentos rígidos.

2.5.1. *Tensores de deformação de Cauchy-Green*

Os tensores de deformação de Cauchy-Green surgiram para eliminar a não simetria do tensor de gradiente de deformação F .

A Equação 2.5 pode ser reescrita na forma:

$$(dy)^2 = (F dx)^2 = dx^T F^T F dx$$

$$(dy)^2 = dx^T C dx$$

Analogamente, pode-se escrever:

$$(dx)^2 = (F^T dy)^2 = dy^T (F F^T)^{-1} dy$$

$$(dx)^2 = dy^T B^{-1} dy$$

Com isso, define-se:

$$C = F^T F \quad (2.6)$$

$$B = F F^T \quad (2.7)$$

As Equações 2.6 e 2.7 são os tensores de deformação de Cauchy-Green à direita e à esquerda, respectivamente. Ambos possuem a vantagem de serem simétricos, porém têm a desvantagem de não se anularem em caso de deslocamento de corpo rígido. Para contornar esse problema, foram criados os tensores de deformação de Green-Lagrange e Almansi.

2.5.2. *Tensores de deformação de Green-Lagrange e Almansi*

Utilizando-se os tensores de deformação de Cauchy-Green, podem-se deduzir as relações a seguir.

$$(dy)^2 - (dx)^2 = dy^T dy - dx^T dx$$

$$(dy)^2 - (dx)^2 = dx^T (F^T F - I) dx$$

$$(dy)^2 - (dx)^2 = dx^T (2E) dx$$

Onde:

$$E = \frac{1}{2}(C - I) \quad (2.8)$$

A Equação 2.8 é conhecida como tensor de deformação de Green_Lagrange. Analogamente, pode-se escrever que:

$$(dy)^2 - (dx)^2 = dy^T dy - dx^T dx$$

$$(dy)^2 - (dx)^2 = dy^T (I - F^T F) dy$$

$$(dy)^2 - (dx)^2 = dy^T (2G) dy$$

Sendo:

$$G = \frac{1}{2}(I - B^{-1}) \quad (2.9)$$

O tensor representado pela Equação 2.9 é chamado de tensor de deformação de Almansi. Tanto o tensor de Green_Lagrange como o tensor de Almansi possuem a vantagem de serem simétricos e anular-se em caso de deslocamento de corpo rígido.

2.5.3. *Invariantes de deformação*

Os invariantes dos tensores de deformação são importantes para os materiais elastoméricos, pois constituem a base de muitos dos seus modelos constitutivos. Possuem a propriedade de não mudarem com as variações do tensor relacionadas a um sistema de coordenados em específico. Existem três invariantes de deformação. O primeiro invariante (I_1), o segundo invariante (I_2), e o terceiro invariante (I_3). As Equações 2.10 a 2.12 representam os três invariantes para um tensor C .

$$I_1 = C_{ii} = tr(C) \quad (2.10)$$

$$I_2 = \frac{1}{2}[tr(C)]^2 - \frac{1}{2}[tr(C^2)] \quad (2.11)$$

$$I_3 = det(C) \quad (2.12)$$

2.5.4. Alongamento

O alongamento é outra medida de deformação importante para os elastômeros e é definida como a razão entre os comprimentos das fibras nas configurações atual e inicial, como mostrado na Equação 2.13.

$$\lambda = \left\| \frac{dy}{dx} \right\| \quad (2.13)$$

2.6. Modelamento matemático por elementos finitos

O cálculo de esforços e solicitações em uma estrutura requer, antes de tudo, a idealização da estrutura com as devidas simplificações. Tal processo permite, então, a escolha de um modelo de cálculo. A primeira opção de modelo de cálculo é o *Método Analítico Clássico* que fornece respostas exatas em termos de tensões, deformações e deslocamentos nos infinitos pontos da estrutura. Apesar da exatidão dos resultados, esse modelo de cálculo fica restrito a alguns casos conhecidos [18].

Quando o Método Analítico Clássico não pode ser aplicável devido à complexidade da estrutura ou do comportamento do material, abre-se mão das respostas exatas e buscam-se então respostas aproximadas através de outros métodos como o *Método dos Elementos Finitos* (MEF). Nele, a montagem da estrutura, utilizando-se de elementos com comprimento finito, fornece uma solução numérica aproximada através da divisão de uma estrutura complexa em um conjunto de estruturas simples conectadas entre si através de pontos conhecidos como nós.

Primeiramente calculam-se os deslocamentos nos nós cujo comportamento determinado pelas propriedades atribuídas aos elementos contidos entre os nós de cada parte da estrutura. Uma vez calculados os deslocamentos de todos os nós, pode-se conhecer o comportamento interno de qualquer elemento da estrutura.

O elemento que conecta os nós deve ter suas propriedades muito bem definidas, pois, como dito anteriormente, elas controlam o comportamento dos nós, e quanto melhor tal definição, mais próximo do comportamento real da estrutura os resultados fornecidos pelos cálculos fornecidos por elementos finitos estão. A escolha do elemento

adequado que melhor represente a situação física a ser estudada é o passo mais importante da análise.

O que aproxima os resultados obtidos por elementos finitos e a estrutura real é a igualdade entre a energia de deformação armazenada na estrutura discretizada e na estrutura contínua, deformadas pela ação do carregamento.

2.6.1. *Matriz de rigidez do elemento e da estrutura*

Como a análise por elementos finitos requer a representação de uma estrutura contínua em um número finito de elementos conectados apenas pelos nós, dois aspectos merecem especial cuidado. Um aspecto é a malha de elementos finitos, que é a subdivisão da estrutura em elementos. O outro ponto é a escolha apropriada do elemento para representar a situação física a ser estudada que, no fundo, é a escolha da função de interpolação que representa os deslocamentos e solicitações dentro do elemento.

Como dito anteriormente, os elementos são constituídos por nós e em uma análise por elementos finitos todas as forças e deslocamentos aplicados aos elementos são, de fato, aplicados nos nós que compõem esses elementos. A relação entre os deslocamentos dos nós e as respectivas forças nodais é dada pela matriz de rigidez do elemento, na qual os coeficientes k da matriz de rigidez do elemento finito indicam forças associadas a um deslocamento unitário impostas em um nó, mantendo o outro nó com deslocamento nodal nulo [18]. Assim, o deslocamento nodal unitário imposto ao grau de liberdade j causa uma força no grau de liberdade i e é representado pelo coeficiente de k_{ij} da matriz de rigidez de um elemento finito, mantendo-se todos os outros nós com deslocamento bloqueado, como mostrado pela Figura 13.

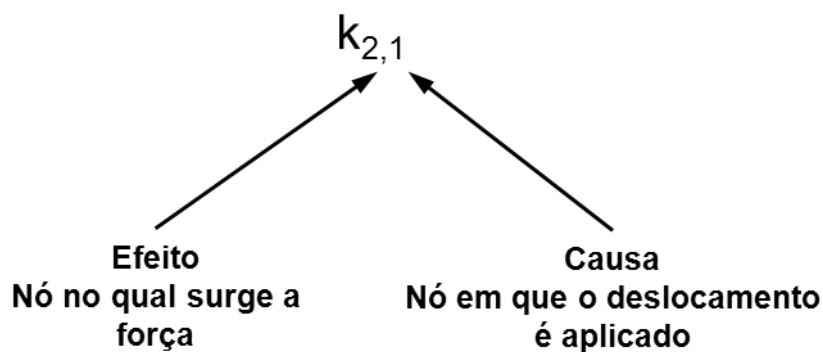


Figura 13 - Índices dos coeficientes da matriz de rigidez do elemento finito [18].

Além da matriz de rigidez do elemento, existe a matriz de rigidez da estrutura que é a relação linear entre todas as forças e deslocamento nodais para a estrutura inteira. Ela é obtida pela aplicação das leis de equilíbrio e compatibilidade a partir da matriz de rigidez dos elementos. Desse modo, sendo $[K]$ a matriz de rigidez da estrutura na Equação 2.14, a Figura 14 ilustra a montagem dessa matriz a partir da matriz de rigidez dos elementos.

$$\{F\} = [K] \cdot \{U\} \quad (2.14)$$

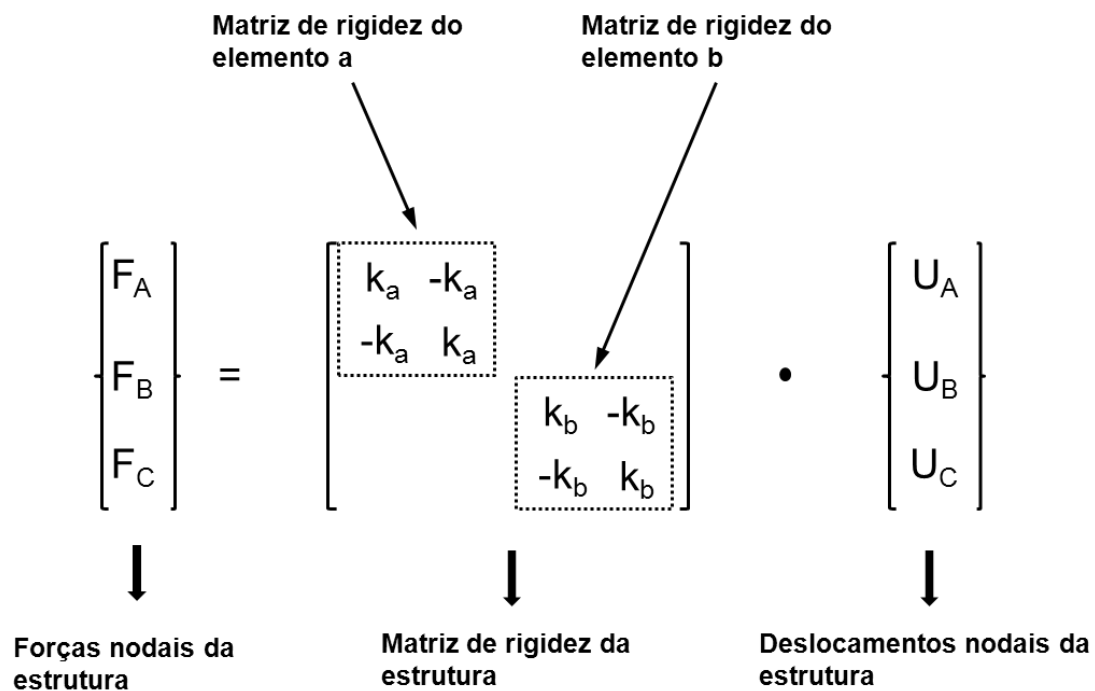


Figura 14 - Montagem da matriz de rigidez da estrutura [18].

Uma consideração importante deve ser feita a respeito das matrizes de rigidez, tanto a da estrutura quanto a dos elementos. Para o cálculo dos deslocamentos nos nós, é necessária a inversão da matriz de rigidez, de modo que seja possível calcular a Equação 2.15.

$$\{U\} = [K]^{-1} \cdot \{F\} \quad (2.15)$$

Entretanto, as matrizes de rigidez dos elementos são simétricas, resultando em uma matriz de rigidez da estrutura também simétrica. Se isso traz uma facilidade visto que uma matriz simétrica $K_{ij} = K_{ji}$ pode ser representada somente pelos elementos acima

da diagonal da matriz, possibilitando trabalhar com meia matriz e reduzindo o custo computacional, uma matriz simétrica possui determinante igual a zero, o que implica na impossibilidade de inversão da matriz de rigidez $[K]$. Isso, do ponto de visto físico, significa que a estrutura está sem restrições ao movimento, comportando-se como um corpo rígido, o que impede o cálculo dos deslocamentos nodais. A solução para tal impasse vem do fato que as estruturas estão fixadas, o que introduz restrições para impedir o movimento de corpo rígido. Logo, a resolução do sistema é possível através da adoção de condições de contorno. Entretanto, cabe lembrar que a adoção de condições de contorno não visa somente permitir a resolução do sistema matemático, mas deve representar o fenômeno físico que está sendo estudado [18].

Uma vez calculados os deslocamentos nodais, as solicitações internas de cada elemento podem ser calculadas através dos deslocamentos relativos entre dois nós e a deformação resultante de tais deslocamentos. As tensões e solicitações em cada elemento vêm então calculadas elemento por elemento, segundo o modelo constitutivo do material, e pela função de interpolação de cada elemento.

Nas bibliotecas de programas de elementos finitos, existe uma variedade muito grande de elementos disponíveis para modelamento. No caso específico desse trabalho, dois tipos de elementos foram de especial interesse: o elemento tridimensional tetraédrico linear e o elemento tridimensional hexaédrico linear.

O elemento tridimensional tetraédrico linear possui quatro nós em sua constituição e extrema versatilidade geométrica, permitindo a reconstrução de qualquer geometria. Analisando-se somente o componente de deslocamento, pode-se mostrar com a Teoria da Elasticidade que, em estado triaxial de tensões, esse elemento possui 3 graus de liberdade em cada nó. Visto que esse elemento possui quatro nós, tem-se um total de 12 graus de liberdade, fazendo com que função interpolação desse elemento tenha 12 coeficientes. O cálculo do deslocamento de qualquer ponto P dentro do elemento depende do cálculo de três funções, uma para o conhecimento de cada um dos deslocamentos de posição nas direções u, v, w de cada um dos quatros nós, e cada função necessita de 4 coeficientes dos 12 disponíveis, como exemplificado pela Figura 15 e a Equação 2.16 [18].

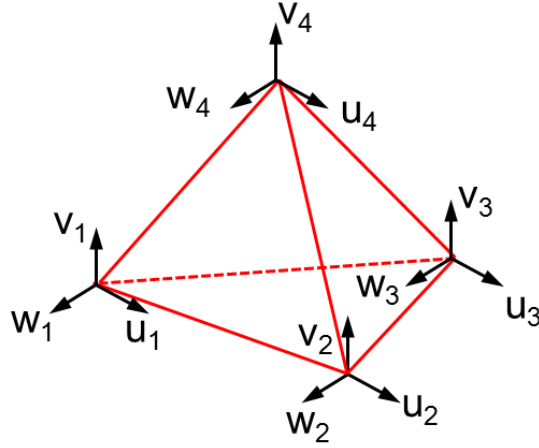


Figura 15 - Nós e graus de liberdade em elemento tetraédrico [18].

$$u(x,y,z) = C_1 + C_2.x + C_3.y + C_4.z$$

$$v(x,y,z) = C_5 + C_6.x + C_7.y + C_8.z \quad (2.16)$$

$$w(x,y,z) = C_9 + C_{10}.x + C_{11}.y + C_{12}.z$$

Pode-se demonstrar pela Equação 2.16 que o deslocamento varia de forma linear nas direções x , y e z . Também se pode deduzir que o elemento tridimensional tetraédrico linear é um elemento de deformações e tensões constantes. Tais considerações mostram que, apesar da versatilidade geométrica, os elementos tridimensionais tetraédricos lineares devem ser usados com cautela devido às limitações que possuem [18].

O elemento tridimensional hexaédrico linear possui oito nós em sua constituição. Esse elemento também possui, em estado triaxial de tensões, 3 graus de liberdade em cada nó, perfazendo um total de 24 graus de liberdade (Figura 16). O elemento tridimensional hexaédrico linear possui oito coeficientes em cada uma de suas funções de interpolação (Equação 2.17). Isso confere aos elementos tridimensionais hexaédricos lineares as seguintes características [18]:

1. Variação linear dos deslocamentos ao longo das faces em comum de dois elementos adjacentes;
2. Variação linear das deformações dentro do elemento;
3. Variação linear das tensões dentro do elemento.

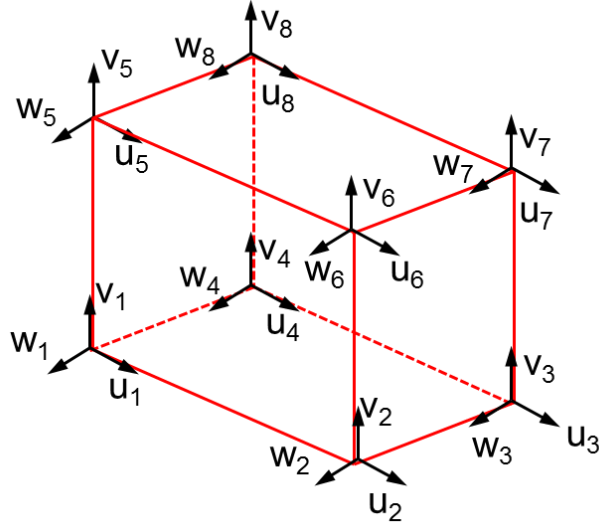


Figura 16 - Nós e graus de liberdade em elemento hexaédrico [18].

$$u(x,y,z) = C_1 + C_2.x + C_3.y + C_4.z + C_5.x.y + C_6.x.z + C_7.y.z + C_8.x.y.z$$

$$v(x,y,z) = C_9 + C_{10}.x + C_{11}.y + C_{12}.z + C_{13}.x.y + C_{14}.x.z + C_{15}.y.z + C_{16}.x.y.z \quad (2.17)$$

$$w(x,y,z) = C_{17} + C_{18}.x + C_{19}.y + C_{20}.z + C_{21}.x.y + C_{22}.x.z + C_{23}.y.z + C_{24}.x.y.z$$

2.7. Modelos constitutivos para elastômeros

Um material é considerado elástico quando uma deformação imposta ao mesmo é perfeitamente reversível, ou seja, possui trabalho nulo quando submetido a ciclo fechado de deformação à temperatura constante, e quando o estado de tensões desse material em determinado ponto depende somente do valor da deformação medido nesse ponto [16].

No que se refere à sua elasticidade, a borracha é tida como um material hiperelástico, o que significa que seu comportamento é modelado por funções de energia de deformação para deformações finitas por unidade de volume. A densidade de energia de deformação, por sua vez, é geralmente função dos invariantes do tensor de deformação para não associar as equações a um sistema de coordenadas em particular [16].

Esses modelos constitutivos podem ser divididos em modelos fenomenológicos, nos quais o material é tratado como contínuo e seus parâmetros são baseados no seu

comportamento durante os testes de caracterização, ou modelos micromecânicos, baseados na teoria da estatística termodinâmica que assume uma distribuição estatística dos comprimentos, estruturas e orientação das cadeias moleculares do elastômero. A Figura 17 mostra os principais modelos divididos nesses dois grupos.

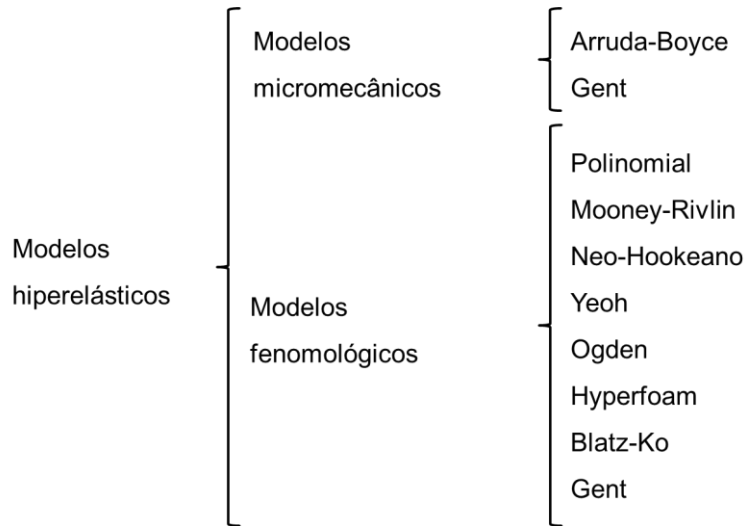


Figura 17 - Categorias de modelos constitutivos para materiais elastoméricos [16].

Na biblioteca de modelos do programa de análise de elementos finitos Abaqus CAE v6.11 , constam os seguintes modelos constitutivos utilizados neste estudo e descritos a seguir.

A função polinomial de energia de deformação ou função de Rivlin, na Equação 2.18 que adequa um polinômio de grau desejado à curva *tração-deformação* do material, baseando-se no primeiro e segundo invariante do tensor de deformação.

$$U = \sum_{i+j=1}^N C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j + \sum_i^N \frac{1}{D_i} (J_{el} - 1)^{2i} \quad (2.18)$$

Com módulo de cisalhamento e volumétrico $\mu_0 = 2(C_{10} + C_{01})$, $k_0 = \frac{2}{D_1}$, respectivamente, e J_{el} é a deformação elástica volumétrica.

Para todas as funções de energia de deformação aqui apresentadas (Equações 2.18 a 2.24), C_{ij} e D_i são coeficientes determinados pelo material e I_1 e I_2 são o primeiro e o segundo invariante do tensor de deformação, respectivamente.

A relação entre os alongamentos principais λ_i e as deformações nominais ε_i são dadas por $\lambda_i = 1 + \varepsilon_i$. D_i e D dão a compressibilidade do material nas funções de energia de deformação.

Existem as funções que são casos específicos da equação polinomial de energia de deformação, como a equação de Mooney-Rivlin (Equação 2.19), também baseada no primeiro e segundo invariante de deformação, e uns dos mais conhecidos modelos hiperelásticos.

$$U = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + \frac{1}{D_1}(J_{el} - 1)^2 \quad (2.19)$$

O uso do segundo invariante de deformação (I_2) nos modelos constitutivos introduz instabilidade no cálculo computacional sem acrescentar grande precisão ao mesmo. Dessa forma, surgiram modelos que usam somente o primeiro invariante de deformação e são conhecidos como modelos polinomiais na forma reduzida, vistos na Equação 2.20.

$$U = \sum_{i=1}^N C_{i0}(I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^N \frac{1}{D_i}(J_{el} - 1)^{2i} \quad (2.20)$$

A forma polinomial reduzida de primeira ordem (N=1), conhecida como modelo Neo-Hookeano mostrado na Equação 2.21.

$$U = C_{10}(I_1 - 3) + \frac{1}{D_1}(J_{el} - 1)^2 \quad (2.21)$$

A forma polinomial reduzida de terceira ordem (N=3), Equação 2.22, também chamada de modelo de Yeoh.

$$U = \sum_{i=1}^3 C_{i0}(I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{D_i}(J_{el} - 1)^{2i} \quad (2.22)$$

A Equação 2.23 representa o modelo de Arruda-Boyce que é o modelo polinomial de quinta ordem, também conhecido como *eight-chain model*.

$$U = \mu \sum_{i=1}^5 \frac{C_i}{\lambda_m^{2i-2}} (I_1^i - 3^i) + \frac{1}{D} \left(\frac{J_{el}^2 - 1}{2} - \ln J_{el} \right) \quad (2.23)$$

Para o modelo de Arruda-Boyce valem as seguintes relações [16]:

$$C_1 = \frac{1}{2} ; C_2 = \frac{1}{20} ; C_3 = \frac{11}{1050} ; C_4 = \frac{19}{7050} ; C_5 = \frac{519}{673750}$$

Nesse caso, a constante λ_m é um dado estatístico da análise micromecânica. O módulo de cisalhamento inicial vem de uma equação química dada por $\mu = nk_B T$ onde n é uma função da densidade de cadeias elastoméricas, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A seguir, na Equação 2.24 tem-se o modelo de Ogden, derivado diretamente dos alongamentos principais, ao invés de utilizar-se dos invariantes de deformação [16].

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{2\mu_i}{\alpha_i^2} \left(\bar{\lambda}_1^{\alpha_i} + \bar{\lambda}_2^{\alpha_i} + \bar{\lambda}_3^{\alpha_i} - 3 \right) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{D_i} (J_{el} - 1)^{2i} \quad (2.24)$$

Na abordagem de Ogden, o módulo volumétrico e de cisalhamento iniciais são dados $\mu_0 = \sum_{i=1}^N \mu_i$ e $k_0 = \frac{2}{D_i}$. μ_i , α_i e D_i são parâmetros do material dependentes da temperatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Propagação de trincas e fadiga mecânica em materiais elastoméricos

Um dos trabalhos pioneiros na área de propagação de trincas em materiais elastoméricos foi o desenvolvido por Lake e Lindley [19]. Usando corpos de prova de borracha natural em formato de tiras com 25 mm de largura, 1 mm de espessura e comprimento pelo menos quatro vezes maior que a largura, contendo um corte pré-definido de comprimento a , e submetidos a repetidos ciclos de deformação uniaxial até um dado comprimento, os autores elaboraram o gráfico representado na Figura 18, no qual o crescimento da trinca da/dn (aumento do comprimento da trinca em função do número de ciclos), é representado em função da energia de rasgamento T na extremidade da trinca. Os ciclos de deformação foram realizados na frequência de 100~130 ciclos por minuto, com os corpos sendo descarregados até a deformação nula.

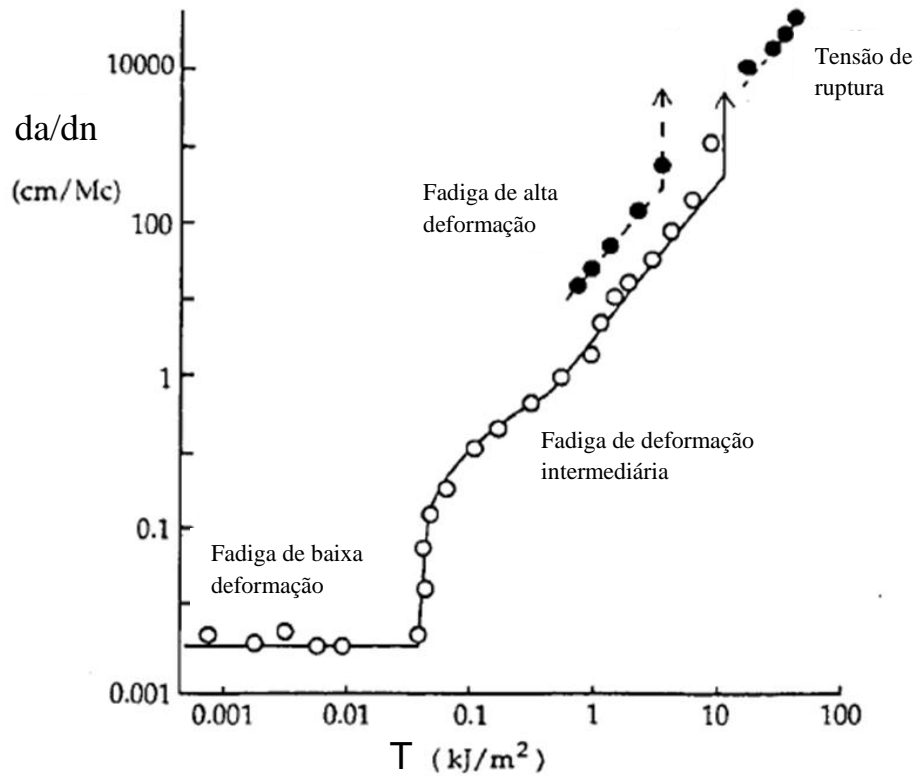


Figura 18 - Gráfico da taxa de crescimento da trinca em função da energia de rasgamento. Adaptado de [19].

O corpo de prova usado no experimento prova é mostrado na Figura 19.

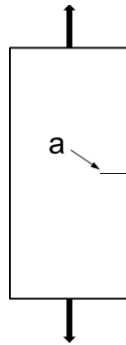


Figura 19 - Corpo de prova utilizado na avaliação da velocidade do crescimento de trinca. Adaptado de [19].

Os autores consideraram que para esse corpo de prova, a energia de rasgamento na extremidade da trinca é dada Equação 3.1.

$$T = 2kwa \quad (3.1)$$

Onde T é a energia de rasgamento na extremidade da trinca, w é a densidade de energia de deformação no corpo de prova, k é uma função que varia lentamente em função da deformação do corpo e a é comprimento da trinca.

Segundo os mesmos autores, existem basicamente quatro regiões com taxas de crescimento de trinca diferentes.

A primeira região é aquela em que o crescimento é basicamente oxidativo e constante, provocado pela ação do oxigênio e ozônio, como mostrado pela Equação 3.2, sendo r uma constante.

$$\frac{da}{dn} = r \quad (3.2)$$

A segunda região é aquela em que a energia mínima de rasgamento T_0 é atingida e ocorre o crescimento mecânico-oxidativo da trinca, tornando-se basicamente linear como representado pela Equação 3.3.

$$\frac{da}{dn} = A(T - T_0) + r \quad (3.3)$$

Sendo T a energia de rasgamento na trinca, T_0 o valor mínimo necessário para fazer a trinca propagar, A e r são constantes dependentes do material.

Quando a energia de rasgamento supera um determinado valor T_t , o comportamento do crescimento da trinca passa a ser puramente mecânico e representado pela Equação 3.4, onde B e n são constantes dependentes do material.

$$\frac{da}{dn} = B(\Delta T)^n \quad (3.4)$$

A Equação 3.4 é também conhecida como Lei de Paris e é considerada uma das mais usadas leis de propagação de trincas por fadiga [20].

A partir de certo valor T_c , a trinca se torna instável com crescimento catastrófico e a ruptura é instantânea, como mostrado na Equação 3.5.

$$\frac{da}{dn} = \infty \quad (3.5)$$

A importância do trabalho desses autores reside no fato de mostrarem que o comportamento do crescimento da trinca por fadiga muda quando a energia de rasgamento supera determinados níveis, acelerando a velocidade de crescimento à medida que aumenta o nível da energia de rasgamento T aplicado ao corpo de prova. Entretanto, sua aplicabilidade na análise de casos de artefatos de borracha fica limitada porque tais objetos geralmente possuem geometria complexa e são usados em solicitações multiaxiais. O estudo citado trata de corpos simples, bidimensionais, e em solicitação de tração uniaxial.

O trabalho aqui apresentado utiliza essa mesma abordagem do trabalho de Lake, utilizando MEF como técnica de cálculo de variação da energia de deformação para confrontar com a taxa de crescimento da trinca no teste De Mattia, que apresenta geometria diversa dos corpos testados por Lake.

Em um sentido amplo, chama-se fadiga ao fenômeno que ocorre em materiais submetidos a esforços cíclicos que provocam a sua deterioração, levando-o à falha e tornando-o não mais utilizável. Acredita-se que o processo de fadiga em pneus ocorra inicialmente com uma formação de uma trinca causada por uma avaria acidental, pela ação do ozônio ou não homogeneidades, que depois cresce devido a esforços cíclicos [21].

Segundo Beatty [22], quando tais esforços são inferiores ao limite de resistência do material, a falha não ocorre mesmo em um número infinito de ciclos, ao menos que alguma propriedade física do material mude como consequência da aplicação desses esforços. Em seu trabalho, corpos de prova foram submetidos a esforços cíclicos e a propriedade física medida para avaliar o efeito da fadiga mecânica foi o módulo elástico a deformação de 300% (TS3). O autor notou progressiva perda de valores de TS3 com o aumento do número de ciclos, fato que ele atribuiu à diminuição da seção transversal do corpo de prova causada pelo aparecimento de trincas no material. Tais resultados fizeram-no considerar que a falha por fadiga inicia com valores bem menores aos valores da tensão de ruptura, quando a tensão ou deformação excede localmente o valor da tensão ou deformação ao qual o material resiste, devido à existência de falhas superficiais ou não homogeneidades. As falhas superficiais foram atribuídas a agentes atmosféricos, fato evidenciado por uso de ambientes com diferentes combinações de nitrogênio e oxigênio nos seus experimentos. As não homogeneidades foram

correlacionadas a vazios de material ou inclusões de materiais estranhos ao composto. Em síntese, o autor considerou, como fatores impactantes na resistência à fadiga, as não homogeneidades, a atmosfera, além do tipo de ciclo de deformação (com ou sem relaxação) e tipo de elastômero usado (NR e SBR.). Além disso, Beatty comenta que encontrou grande dispersão de dados em seus dados experimentais, o qual ele considerou ser uma característica típica de ensaios de fadiga. Interessante notar que, nesse artigo, não se evidenciou os efeitos do negro de fumo ou de seus aglomerados na resistência à fadiga. No trabalho aqui desenvolvido, é investigado papel do negro de fumo tanto em NR como em SBR.

Verron e Andriyana [23], definiram um fator de predição de nucleação de trincas em carregamento multiaxial, preocupando-se com casos mais complexos e próximos a situações cotidianas (principalmente em peças automotivas), do que a análise apresentada por Lake e Lindley [19]. Eles afirmam que duas abordagens são possíveis para a previsão da resistência à fadiga: a análise da nucleação da trinca e o estudo da propagação da trinca.

Ponderando que a análise da nucleação das trincas leva em consideração o número de ciclos necessários para causar o aparecimento de trincas na borracha para um dado tipo de carregamento, os autores mostraram que esse método possui a vantagem de prever a distribuição espacial da resistência à fadiga em corpos que não possuem defeitos macroscópicos.

Já no que se refere ao estudo da propagação da trinca, os autores consideraram a pré-existência de trincas na borracha e que a resistência à fadiga do material depende do crescimento de tais trincas. A taxa de crescimento da trinca é relacionada à energia de rasgamento T que depende do tipo de corpo de prova e do carregamento, em concordância com Lake e Lindley no que se refere à relação entre o nível de energia aplicado ao material e o regime de propagação da trinca. Toda a base do trabalho é feita com modelamento matemático analítico da energia de deformação e os autores consideraram que apesar de mostrarem um avanço na análise da fadiga, admitem que alguns fatores ainda permaneceram em aberto como a determinação de quais componentes do tensor deformação em carregamento multiaxial são os responsáveis pela nucleação e propagação da trinca.

O trabalho desses autores utilizou quatro tipos de formulações com NR e SBR, com reforço de negro de fumo e sem o uso de cargas reforçantes. O presente trabalho, aqui desenvolvido, utilizou-se das mesmas bases de formulação, pois como o trabalho de Verron e Andriyana, pretendeu avaliar dois tipos de elastômeros e o efeito do negro de fumo na propagação de trincas em testes segundo a ASTM D813, com a diferença que no teste De Mattia, a nucleação da trinca é induzida por puncionamento, ficando a taxa de crescimento da trinca como fator principal a ser estudado.

As mudanças nos valores de módulo da borracha em função do carregamento cíclico é o tema do estudo de Busfield et al. [24]. Em seu trabalho, eles utilizaram um corpo de prova em formato cilíndrico, por eles criado, para avaliar a variação do módulo em função do número de ciclos de fadiga a que o corpo é submetido. Os autores afirmaram que tal diminuição de módulo não se deve ao efeito Mullins, mas a um efeito por eles chamado de CSR (do inglês *Cyclic Stress Relaxation*). Eles correlacionam o CSR com o nível de densidade de energia de deformação e sugerem que quanto maior o nível de densidade de energia de deformação imposto ao material, mais pronunciado o CSR. Entretanto, visto que o CSR persistiu durante o todo o tempo de testes efetuados pelos autores, deve-se perguntar se a diminuição de módulo notada em seus estudos não seria devida à formação de trincas e consequente redução da área da seção transversal como apontado por Beatty [22].

3.2. A cristalização da borracha natural e sua relação com resistência à fadiga

A borracha natural é um elastômero cuja estrutura molecular é composta quase 100% por unidades de cis-1,4-poliisopreno. A grande estereoregularidade em sua estrutura molecular promove sua cristalização a baixas temperaturas ou quando submetidas a deformações [25].

Vários autores enfatizaram o papel da cristalização na resistência à fadiga da borracha natural e investigaram a relação entre as duas.

Gent e Razzaghi-Kashani [26] estudaram a taxa de variação da energia de deformação e a trajetória do crescimento das trincas em folhas de borracha natural com negro de fumo como carga reforçante, uma trinca pré-induzida e carregamento cíclico uniaxial. Os autores observaram em seus testes experimentais que apesar do carregamento ser uniaxial, o crescimento ocorria tanto na direção perpendicular ao

carregamento, quanto na direção paralela ao carregamento. Fizeram então o cálculo da energia de deformação na extremidade da trinca através de MEF com modelo constitutivo Neo-Hookeano, malha com elementos hexaédricos e uso do programa Abaqus, para propagação de trinca nas direções perpendicular e paralela ao carregamento. Concluíram que parte da energia disponível para fazer a trinca propagar-se perpendicularmente estava também disponível para propagá-la paralelamente. Nos casos em que o material possuísse grande anisotropia de resistência ao crescimento de trincas com grande resistência na direção perpendicular, a trinca se propagaria paralelamente, crescendo novamente na direção perpendicular reiniciando o fenômeno de direções de crescimentos alternados. Posteriormente, Gent [9] propôs que o aumento da resistência em dada direção de propagação era causado pela concentração de tensão na ponta da trinca que induziria a cristalização da borracha natural, provocando a mudança na direção de propagação.

Mars e Fatemi [27] avaliaram a influência de quatro fatores na resistência à fadiga: condições ambientais, formulação, aspectos dissipativos constitutivos da borracha e histórico do carregamento. No que se refere à formulação, os autores salientaram que o fato da borracha apresentar ou não cristalização induzida por deformação é de importância primordial. A cristalização é tida por eles como fator muito influente na resistência à fadiga, com polímeros que apresentam tal característica aumentando em muito sua resistência à fadiga, pois a borracha apresenta elevada resistência ao crescimento de trincas quando em estado cristalino.

Os mesmos autores também apontaram os mecanismos de influência do negro de fumo na fadiga, classificando os fenômenos como sendo mudanças de módulo e histerese induzidas pela carga e não homogeneidades causadas pelas cargas na ponta da trinca.

A cristalização, como fenômeno, foi abordada por Huneau [28]. Combinando técnicas de difração de raios-X com técnicas estroboscópicas, o autor estudou a cristalização em corpos de prova submetidos a esforços cíclicos. Segundo o mesmo, o nível de deformação ao qual a borracha natural é submetida para que ocorra cristalização por deformação depende primeiramente do fato da borracha natural estar ou não com carga (negro de fumo, por exemplo), pois a presença de carga aumenta o nível de tensão local, ao redor da carga, provocando a cristalização em níveis de deformação inferiores

aos compostos de borracha natural sem carga. Com a presença de cargas, o tamanho dos cristalitos é ligeiramente menor e seu grau de desorientação é maior. Huneau prosseguiu afirmando que as trincas em materiais são conhecidos fatores de concentração de tensão e como tal, provocam a cristalização em nível local, ao redor das mesmas, contribuindo para o aumento da resistência à fadiga.

Göritz e Kiss [25] em seu estudo de cristalização de polibutadieno consideraram, por sua vez, que as não homogeneidades nos materiais não participariam do processo de cristalização, constituindo pontos de enfraquecimento do material, hipótese compartilhada pelos outros autores citados anteriormente, no que se refere ao efeito negativo das não homogeneidades na resistência à fadiga, mas dessa vez com enfoque na cristalização.

Mars [29], apoiando-se no trabalho de Lake e Lindley [19], explorou os efeitos da cristalização da borracha natural na nucleação das trincas em uma ampla gama de condições operacionais. O autor calculou um fator cumulativo de dano à fadiga com o uso de MEF, corpo de prova próprio e modelo constitutivo hiperelástico de Arruda-Boyce (mostrado na Equação 2.23). Sua principal conclusão foi que a resistência à fadiga da borracha natural depende da cristalização e consequentemente do regime de deformação ao qual a borracha natural é submetida. Considerando R como a razão entre a tensão máxima e a tensão mínima aplicadas (Equação 3.6), o autor observou que resistência à fadiga da borracha natural é notadamente superior quando o corpo de prova não é completamente descarregado, pois, segundo ele, a presença da tensão de tração garante a presença de cristalização e maior resistência à propagação de trincas, e eventualmente a mudança de direção de propagação, como também observado por Gent e Razzaghi-Kashani [26].

$$R = \frac{\text{Tensão máxima aplicada}}{\text{Tensão mínima aplicada}} \quad (3.6)$$

No trabalho aqui apresentado, será utilizado um corpo de prova e teste padrão ASTM, balizando-se nos estudos aqui citados para verificar a influência da cristalização com o uso de NR e SBR, e o efeito do negro de fumo como carga.

3.3. Modelos constitutivos para elastômeros

Os modelos constitutivos para elastômeros mais usuais já foram apresentados nos “Fundamentos Teóricos”, constituindo-se basicamente das Equações 2.18 a 2.24 do item 2.7.

A análise da estabilidade desses modelos e pertencentes à biblioteca do Abaqus foi o assunto abordado no artigo de Wang e Lu [30]. Os autores buscaram encontrar o modelo constitutivo mais adequado para diferentes faixas de valores de tração e compressão uniaxial na análise de isoladores de vibração. Em procedimento trivial, os autores carregaram o programa Abaqus CAE v 6.11.1 com os dados do ensaio de tração e compressão uniaxial e fizeram a análise quanto à estabilidade de cada um dos modelos constitutivos, chegando à conclusão de que, dependendo da faixa de valores dos ensaios que se pretende utilizar, alguns modelos não se mostraram estáveis, não podendo ser usados. Apesar da trivialidade dessa análise quanto à aderência do modelo à faixa de valores dos dados de testes, alguns autores já aqui citados aparentemente usaram seus modelos sem apresentar a validade de tais modelos. Verron e Andriyana [23], por exemplo, fizeram o cálculo de energia de deformação em seus corpos de prova em tração uniaxial usando o modelo de Mooney-Rivlin com deformações de até 600%. Esse modelo é recomendado para deformação de até 50%, pois não leva em conta o enrijecimento comum em grandes deformações [16].

Neste trabalho, o item 4.2.3 de “Materiais e Métodos” serviu especificamente para verificar a adequação do modelo constitutivo do elastômero ao nível de deformação estudado na parte experimental.

3.4. Modelamento da fadiga

Historicamente, o estudo da fadiga ganhou grande impulso com a Teoria de Energia de Rasgamento desenvolvida por Griffith para materiais frágeis e postula que a taxa de liberação de energia do material é dada pela Equação 3.7 [31].

$$G = \frac{1}{2} \int T_i \frac{du_i}{da} dS = - \frac{d\Pi}{da} \quad (3.7)$$

Onde T_i é o vetor tração, u_i é o vetor deslocamento, a é o comprimento da trinca, e Π é a função de energia potencial.

Em materiais elastoméricos, as trincas submetidas a grandes deformações apresentam grande não linearidade, restringindo a aplicação da Teoria da Griffith. Somente com a forma generalizada da função de energia potencial de deformação proposta por Eshelby [32], mostrada na Equação 3.8, é que foi possível sua aplicação para polímeros.

$$\Pi = \int_A w dA - \int_{S_T} T_i u_i dS \quad (3.8)$$

Sendo w a densidade de energia de deformação dada pela Equação 3.9, a seguir.

$$w = \int_0^{\varepsilon_{kl}} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \quad (3.9)$$

3.4.1. *Algumas abordagens para estudo de propagação de trinca em elastômeros*

As análises de propagação de trinca encontradas na revisão da literatura para a realização deste trabalho partiram basicamente do trabalho de Lake e Lindley [19], de Griffith, e de Eshelby [32] para a caracterização do regime e velocidade de propagação da trinca.

Esse foi o caso de Schubel et al. [33] em trabalho para caracterizar a fadiga em borrachas empregadas em confecção de pneumáticos. Eles partiram do trabalho de Griffith, utilizando a energia de rasgamento como fator responsável pela propagação da trinca e entendida como a variação da energia de deformação por área da superfície de trinca, expressa matematicamente como a Equação 3.7. Experimentalmente, realizaram ensaio de *tração - deformação* em corpo de prova sem trinca e consideraram a área sob a curva como energia de deformação armazenada. O procedimento foi repetido para corpos de prova com comprimentos de trincas variados e nesse caso utilizaram a Equação 3.1, utilizada por Lake e Lindley [19], para cálculo da energia de rasgamento. Sua principal conclusão para a blenda NR/BR, e utilizando-se do trabalho de Lake e Lindley [19], foi que a propagação da trinca em seu trabalho teve o comportamento exponencial da Equação 3.4 (Lei de Paris), porém ajustada para $\frac{da}{dN} = 1.42T^{1.23}$. No trabalho aqui desenvolvido, esse procedimento descrito anteriormente foi adotado,

porém com a energia de deformação calculada por MEF, uma vez que a máquina para a realização da fadiga De Mattia não possibilita a medição da força aplicada nos corpos de prova.

Mars [34] realizou um estudo com o intuito de desenvolver um critério para nucleação de trinca em situações de carregamento multiaxial, pois essas situações se aproximam mais das situações cotidianas. Primeiramente, ele apresentou abordagens para estimar a resistência à fadiga que procuravam utilizar valores de um parâmetro físico específico que quando excede um valor máximo para determinadas condições de carregamento, ocorre a nucleação de falhas e a propagação de trincas. Entre tais abordagens, o autor cita o critério da deformação principal máxima, tensão cisalhante máxima, deformação cisalhante octaédrica e a densidade de energia de deformação. O autor argumentou que todas elas apresentavam a vantagem de estudar corpos de provas em carregamento multiaxial e com geometria complexa, mas possuíam a limitação que, em determinados casos, era necessário o conhecimento prévio da localização das trincas que propagavam. Mars, então, propôs o método da densidade de energia de quebra que considera que somente uma parte da energia de deformação, a energia de deformação causada por esforços de tração, está disponível para provocar a propagação da trinca. A essa energia disponível para propagação da trinca o autor deu o nome de energia de quebra, W_c , associada à densidade de energia de quebra. Ele a definiu matematicamente como o produto escalar do vetor de tração em um dado plano pelo vetor deformação incremental no mesmo plano, como mostrado na Equação 3.10.

$$dW_c = \vec{\sigma} \cdot d\vec{\varepsilon} \quad (3.10)$$

Os vetores tração e deformação incremental são definidos pelas Equações 3.11 e 3.12, respectivamente, onde \vec{r} é o vetor normal à trinca (Figura 19).

$$\vec{\sigma} = \sigma \cdot \vec{r} = \vec{r}^T \cdot \sigma \quad (3.11)$$

$$d\vec{\varepsilon} = d\varepsilon \vec{r} \quad (3.12)$$

Resultando na Equação 3.13 para densidade de energia de quebra com relação ao vetor normal à trinca.

$$dW_c = \vec{r}^T \cdot \sigma \cdot d\varepsilon \vec{r} \quad (3.13)$$

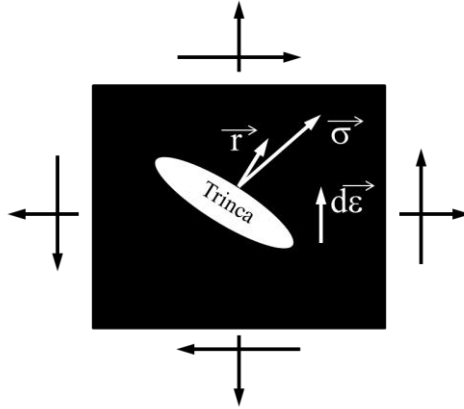


Figura 20- Vetores tensão principal, deformação principal e normal da trinca [34].

Finalizando, Mars concluiu que o plano de nucleação para um dado estado de carregamento em ponto do material é dado pelo plano que maximiza a densidade de energia de quebra.

Em outro trabalho, Mars e Fatemi [35] realizaram a mesma análise que foi exposta anteriormente, porém com enfoque na comparação entre três critérios para a nucleação de fadiga em carregamentos multiaxiais: deformação principal máxima, densidade de energia de deformação e densidade de energia de quebra. Após a aplicação desses critérios a corpos de provas submetidos a variados tipos de esforços, os autores concluíram que o melhor critério para prever a resistência à fadiga era a densidade de energia de quebra.

Outra abordagem é o uso da Integral J, que nasceu do trabalho de Rice desenvolvido em 1968 [36, 37] e é um parâmetro que descreve os campos locais de tensão e deformação nas proximidades de concentradores de tensão para análise de nucleação e propagação de trincas [38].

Partindo da equação 3.8, e supondo um comprimento de trinca a , Rice chegou à Equação 3.14.

$$\frac{d\Pi}{da} = \int_A \frac{dw}{da} dA - \int_{S_T} T_i \frac{du_i}{da} dS \quad (3.14)$$

A Figura 21 mostra essa trinca de comprimento a em um corpo bidimensional. Na ponta da trinca foi introduzido um sistema de coordenadas local (X_1 e X_2).

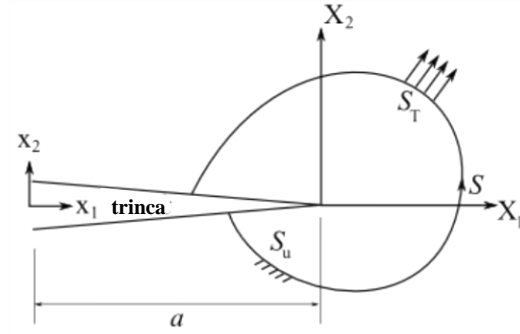


Figura 21 - Trinca e região de contorno [36].

Nesse caso, $X_1 = x_1 - a$, e $X_2 = x_2$ e pode-se também desenvolver.

$$\frac{d}{da} = \frac{\partial}{\partial a} + \frac{\partial}{\partial X_1} \frac{\partial X_1}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a} - \frac{\partial}{\partial X_1} \quad (3.15)$$

A substituição da Equação 3.15, na Equação 3.14, conduziu à Equação 3.16.

$$\frac{d\Pi}{da} = \int_A \left(\frac{\partial w}{\partial a} - \frac{\partial w}{\partial X_1} \right) dA - \int_{S_T} T_i \frac{\partial u_i}{\partial a} - \frac{\partial u_i}{\partial X_1} dS \quad (3.16)$$

Aplicando o princípio dos trabalhos virtuais e o Teorema do Divergente de Gauss, Rice chegou à definição da Integral J na Equação 3.17.

$$J = -\frac{d\Pi}{da} = \int_{S_T} \left(W dx_2 - T_i \frac{du_i}{dx_1} \right) dS \quad (3.17)$$

Onde Π é a energia potencial generalizada, W é a densidade de energia de deformação do corpo bidimensional na região contida pelo contorno S , e T_i são as forças de superfície atuando sobre o contorno S_T , parte do contorno S . Na definição da Integral J na Equação 3.17, as forças de corpo foram desconsideradas a título de simplificação.

Rice demonstrou que o valor da Integral J é independente do contorno S escolhido ao redor da trinca.

O método da Integral J foi a abordagem adotada por Ozelo et al. [31] para avaliação da propagação de trinca em tiras de borracha submetidas a esforços cíclicos aplicados na máquina de fadiga De Mattia, mas sem o uso dos corpos de prova previstos pela norma ASTM. Uma trinca foi introduzida no corpo de prova e a progressão da trinca foi monitorada. Paralelamente, os autores empregaram a Integral J e a técnica de

minimização do potencial de energia de deformação, realizando uma varredura na procura da direção de propagação de trinca que minimizaria esse potencial. Para o cálculo, utilizaram MEF com modelo constitutivo de Mooney-Rivlin, elementos quadráticos bidimensionais, incrementos fixos no comprimento da trinca e *remeshing*. A Figura 22 mostra os corpos de prova montados na máquina de fadiga De Mattia, o resultado final de um dos experimentos e a sua simulação numérica.

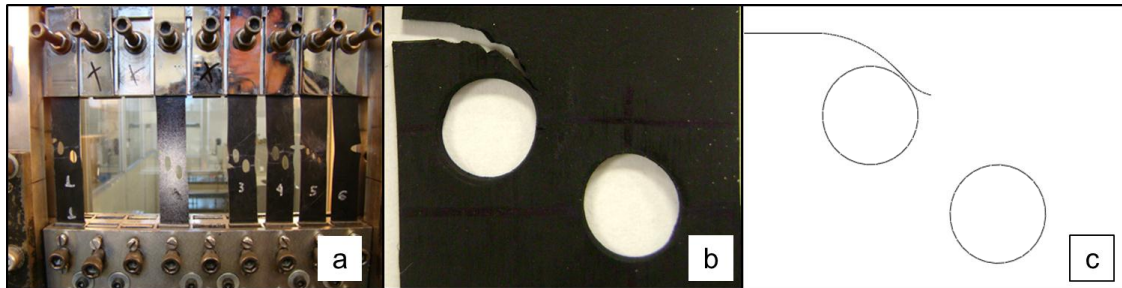


Figura 22 - Corpos de prova montados na máquina de fadiga De Mattia (a). Resultado final de um dos experimentos (b). Sua simulação numérica (c) [31].

Por fim, os autores concluíram que técnica por eles empregada teve baixo custo computacional com precisão de cálculo ditada pelo incremento de comprimento dado à trinca.

3.5. As cargas e a nucleação de trincas

A relação entre as cargas e os mecanismos de nucleação de fadiga foram o tema do trabalho de Saintier et al [39]. Utilizando corpos de provas em formatos de tira e *Diabolo*, submetidos a esforços cíclicos senoidais à frequência de 1 Hz, os autores estudaram comportamento à fadiga em carregamentos uniaxiais de tração, compressão e de torção. Além da resistência à fadiga, as superfícies das fraturas foram estudadas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Concomitantemente, realizaram a simulação dos ensaios por MEF com o modelo de Mooney-Rivlin para cálculo da densidade de energia de deformação. Os autores deduziram que os principais mecanismos de nucleação da fadiga foram a descoesão e a cavitação. Na descoesão, ocorre uma separação na interface entre a matriz de borracha e a incrustação, que pode ser cristais de SiO_2 ou CaCO_3 , introduzidos para facilitar a processabilidade, ou fibras naturais ou inclusões de base carbono que no caso da borracha natural denotam a origem natural do material. Após a separação da matriz, a incrustação fica livre da borracha e torna-se ponto para nucleação da trinca.

Os autores continuaram definindo a cavitação como um processo espontâneo de criação de vazios que acontece com os aglomerados de negro de fumo quando o material é submetido a determinado nível de tensão. Não homogeneidades na mistura do negro de fumo podem provocar esses aglomerados que funcionariam como nucleadores de trincas e são difíceis de serem eliminados, independentemente do tipo do processo de mistura empregado.

Jae-Hoon e Hyun-Yong [40], também realizaram um estudo sobre nucleação de trincas, mas com enfoque em variados tipos de negros de fumo e seus efeitos na propagação de trincas. Um dos pontos mais importantes das conclusões a que chegaram foi o fato de que uma vez nucleadas as trincas ao redor dos aglomerados de negro de fumo, elas começaram a se unir formando o que se chama de “*void sheet*”, dando origem à propagação da trinca.

Finalizando, Wang [41], em seu trabalho sobre o efeito da interação polímero-carga e carga-carga nas propriedades dinâmicas da borracha vulcanizada, destacou que o formato e o módulo do aglomerado de negro de fumo influenciaram fortemente a tensão na cavitação e que o módulo do aglomerado de negro de fumo é muito superior ao módulo da borracha, funcionando como ponto de concentração de tensão.

Todos os estudos expostos tiveram relevância no estudo de propagação de trincas em materiais elastoméricos. A proposta deste trabalho foi além das pesquisas anteriores, unindo a contribuição de cada autor para a elaboração de um novo modo de análise da resistência à fadiga através de um método normalizado ASTM amplamente utilizado na indústria, e sua análise e validação por MEF.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais e componentes utilizados tiveram como objetivo avaliar os resultados de testes de fadiga de dois tipos de elastômeros que são normalmente utilizados na produção de pneumáticos e que notadamente apresentam comportamentos diferentes quanto à propagação de trincas [1]. Além disso, procurou-se verificar a influência do negro de fumo como carga reforçante nos compostos.

Os elastômeros usados na formulação foram a borracha natural e o SBR, cujas estruturas moleculares são mostradas nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

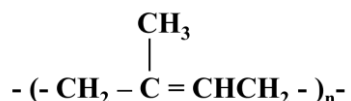


Figura 23 - Estrutura da borracha natural [1].

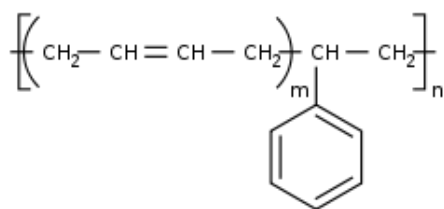


Figura 24 - Estrutura do SBR [42].

A Tabela 2 a seguir mostra algumas características dos elastômeros usados. Cinco amostras foram usadas para a obtenção de cada característica.

Tabela 2 - Características dos elastômeros empregados nas formulações.

Características dos elastômeros			
Classificação		Viscosidade Mooney	Densidade
		ML (1+4)	(g/cm ³)
NR	STR20	80	0,92
SBR	E-SBR1502	53	0,95

O sistema vulcanizante foi ajustado para que os compostos sem carga tivessem o mesmo módulo elástico estático entre si, e o mesmo ocorresse com os compostos com

carga reforçante. Para tanto foi usada a Equação 4.1, que resulta em mesmo nível de DLC, e consequentemente mesmo valor de módulo a 300%, em se tratando de composto com ou sem carga [10].

$$(phr)_{enxofre} \times ((phr)_{acelerante})^{0.63} = constante \quad (4.1)$$

Baseando-se nisso, foram elaboradas as formulações apresentadas na Tabela 3. Os nomes das formulações são siglas baseadas em seus componentes. Assim, **NRSC** é a formulação com borracha natural sem carga (**N**atural **R**ubber **S**em **C**arga), **SBRSC** é o composto que utiliza SBR sem carga (**SBR** Sem **C**arga), **NRCB** é a formulação com borracha natural e negro de fumo (**N**atural **R**ubber **C**arbon **B**lack), e finalmente, **SBRCB** é o composto com SBR e negro de fumo (**SBR** **C**arbon **B**lack).

Tabela 3 - Formulações usadas para estudo de resistência à fadiga.

Componente	Formulações (phr)*			
	NRSC	SBRSC	NRCB	SBRCB
NR (STR 20)	100		100	
SBR 1502		100		100
Ácido esteárico - (ativador)	2	2	2	2
Óxido de zinco - (ativador)	5	5	5	5
6PPD - (antidegradante)	1	1	1	1
Negro de Fumo N-660 - (carga)			50	50
CBS - (acelerante)	0,50	1,50	0,50	1,50
Enxofre - (agente de vulcanização)	2,50	1,25	2,50	1,25
Total	111,00	110,75	161,00	160,75
Densidade (g/cm3)	0,97	1,00	1,13	1,16

* *per hundreds of rubber* – por centos de borracha

4.2. Métodos

O fluxograma representado na Figura 25 mostra a macroestrutura do estudo realizado.

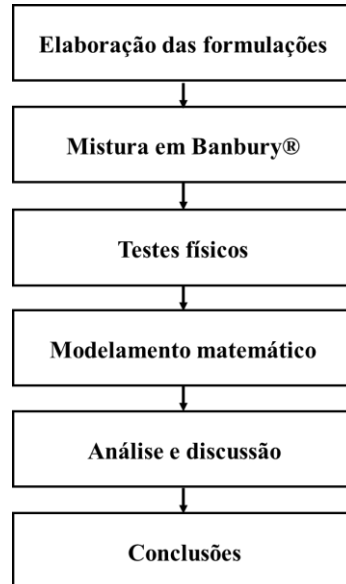


Figura 25 - Fluxograma da macroestrutura do estudo realizado.

Para descrever melhor as atividades executadas, as etapas “Testes físicos” e “Modelamento matemático” são mostradas em mais detalhes nas Figuras 26 e 27.

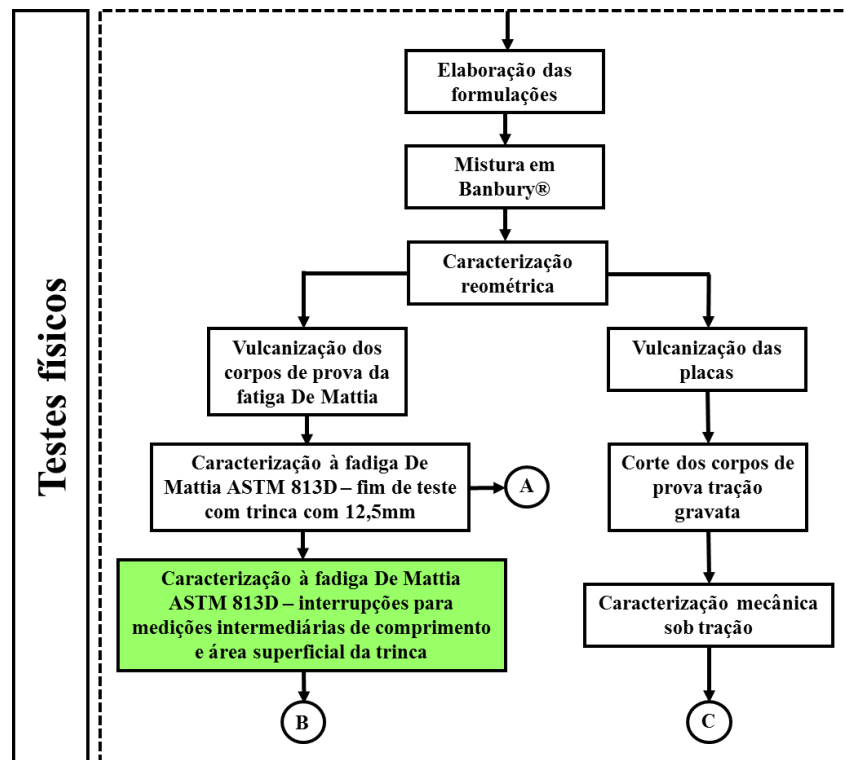


Figura 26 - Fluxograma das atividades dos Testes físicos.

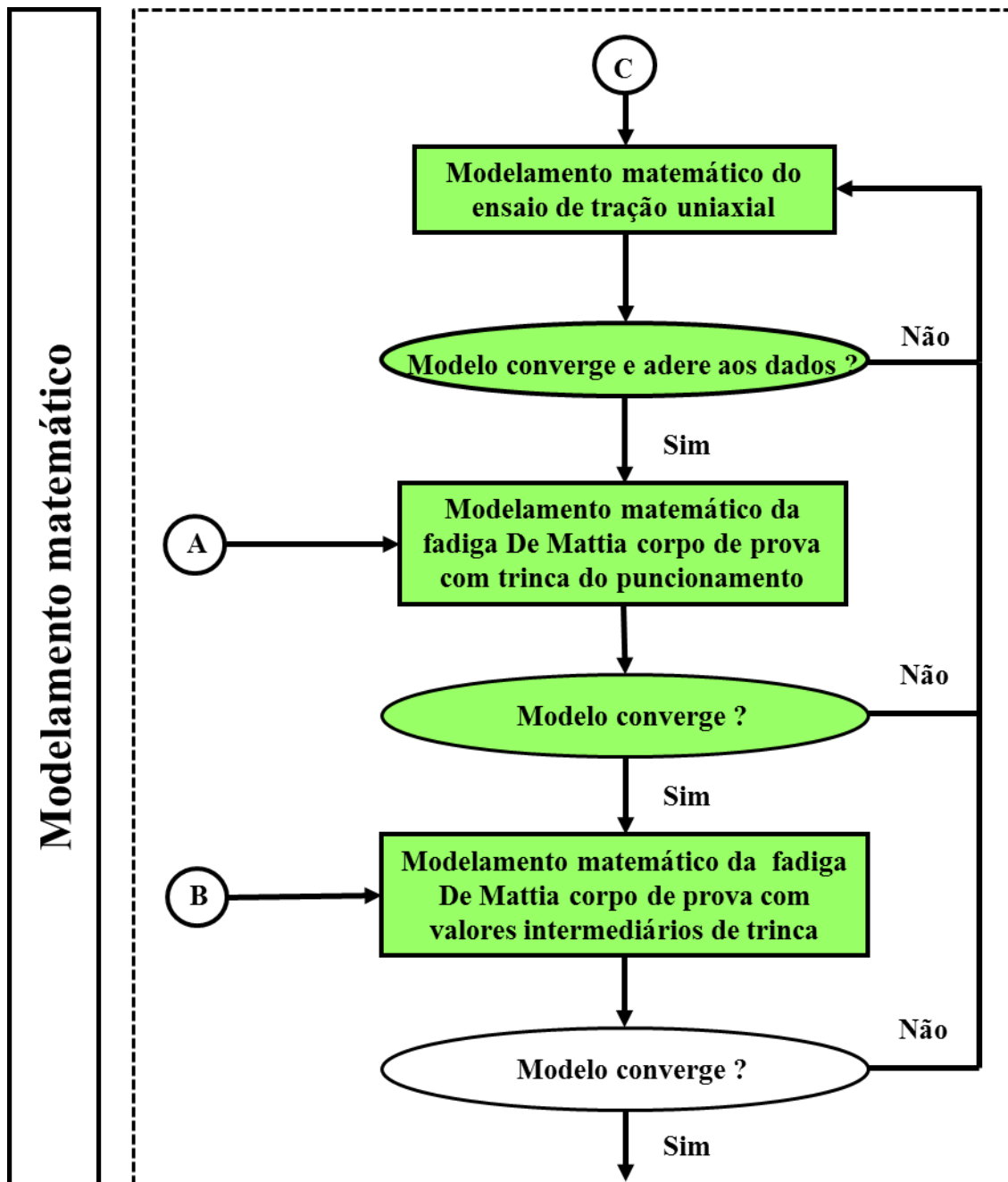


Figura 27 - Fluxograma das atividades do Modelamento matemático.

Os pontos A, B e C nas Figuras 26 e 27 denotam pontos de conexão entre os dois fluxogramas, e os itens destacados em verde representam a contribuição específica deste trabalho no intuito de ir além das pesquisas anteriores.

4.2.1. *Preparação dos compostos*

Todos os compostos foram preparados em misturador fechado tipo Banbury®, conforme especificado na formulação, à velocidade de 77 rpm e temperatura de 50 °C.

4.2.2 *Caracterização reométrica*

Os compostos foram caracterizados através de um reômetro do tipo MDR (Moving Die Rheometer) Mosanto modelo MDR 2000, à temperatura de 150 °C por 200 minutos, frequência de 1,67 Hz, amplitude de oscilação de $\pm 0,5^\circ$, para obtenção de ponto de máxima vulcanização (MH), e o tempo necessário para que isso ocorresse (tMH).

4.2.3. *Caracterização mecânica sob tração uniaxial*

A caracterização mecânica foi feita através de teste de tração uniaxial segundo a norma ASTM D412-98a [43]. Foram cortados cinco corpos de prova de uma manta plana com 2 mm de espessura de cada formulação. O tempo de vulcanização foi regulado para obtenção de valor máximo do módulo de cada composto, utilizando os dados da caracterização reométrica (ponto reométrico MH, tMH).

Segundo a ASTM D412-98a, são possíveis 11 dimensões de corpo de prova para a geometria em forma de gravata. Nesse ensaio de tração foi usado o corpo de prova tipo C, conforme a Figura 28.

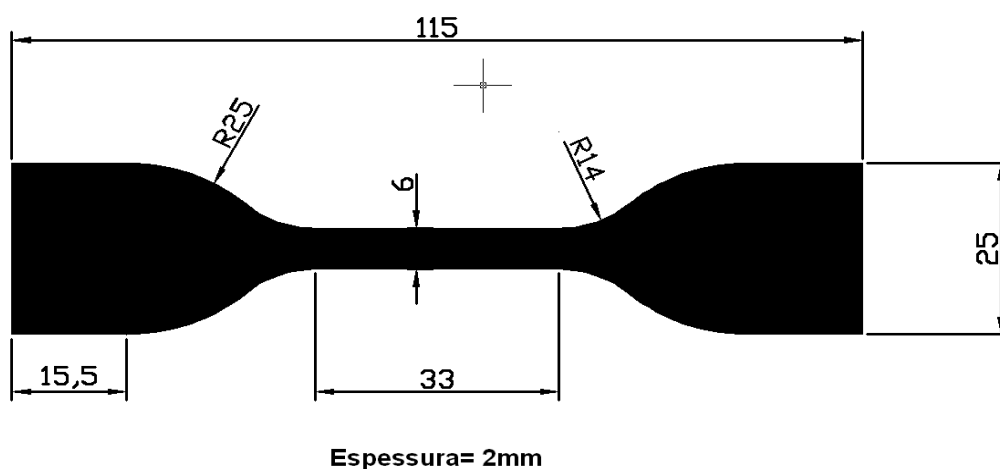


Figura 28 - Corpo de prova gravata ASTM D412-98a – Corpo de prova tipo C.

A espessura de cada corpo de prova foi medida com paquímetro. Os corpos de prova foram então montados e tracionados em dinamômetro modelo INSTRON 4400 à velocidade de 500 mm/min e temperatura ambiente controlada de 24 °C. A deformação foi monitorada por extensômetro.

Os espécimes foram submetidos a deformações de 300% e o valor do módulo a (TS3) era medido. O corpo de prova era então liberado da garra de fixação superior para alívio instantâneo da carga, colocado novamente no dinamômetro e deformado a 300% com nova medição de módulo. Tal procedimento foi repetido até que o valor do módulo estabilizasse, indicando que não ocorria mais o Efeito Mullins. O corpo de prova foi montado novamente e submetido ao teste até a ruptura, registrando-se a curva *tensão-deformação*. Esse procedimento foi realizado porque a caracterização mecânica sob tração fornece os parâmetros para as simulações subsequentes, uma das quais envolve fenômenos cíclicos com grandes deformações. Somente o primeiro ensaio no dinamômetro para cada corpo de prova forneceria valores de módulos superiores aos valores de módulo do material durante o teste.

4.2.4. *Modelamento do teste mecânico sob tração uniaxial*

O modelamento do teste mecânico sob tração uniaxial, e todos os outros modelamentos subsequentes, foram feitos através de MEF utilizando-se o programa de Abaqus CAE v 6.11.1.

O corpo de prova de tração gravata foi desenhado em duas dimensões no programa AutoCAD 2007, como anteriormente mostrado na Figura 28, e importado pelo Abaqus CAE. A espessura de 2 mm foi dada pela extrusão da figura bidimensional no Abaqus CAE, gerando um sólido tridimensional. A Figura 29 mostra o processo de criação do sólido.

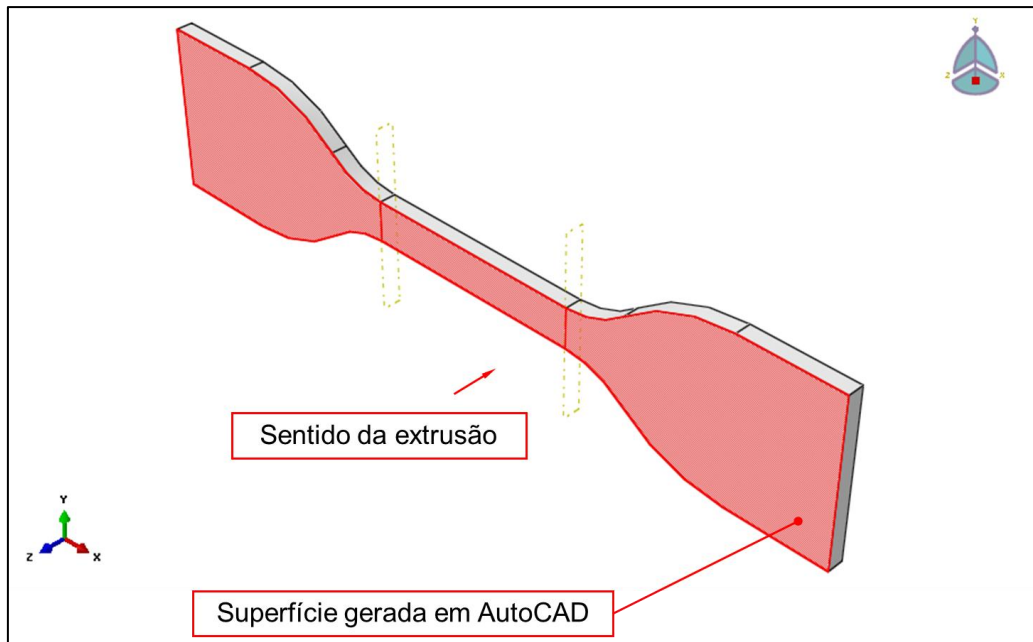


Figura 29- Corpo de prova gravata ASTM D412-98a – Sólido modelado em Abaqus.

O modelamento das condições de contorno se revelou de extrema importância para a correlação entre os dados experimentais e os obtidos através de simulação numérica. A caracterização em ensaio de tração fornece a curva de *tensão-deformação* usando valores de tensão de engenharia, calculada pela Equação 4.2.

$$T_e = \frac{F_d}{A_0} \quad (4.2)$$

Onde T_e é a tensão de engenharia, F_d é a força medida pela célula de carga do dinamômetro e A_0 é a área inicial da seção transversal do corpo de prova.

A simulação numérica fornece os valores de tensão usando a equação constitutiva do material. Para que se fizesse a correlação entre os dois valores, foi necessária a criação de um ponto de referência ao qual foi vinculada uma parte do corpo de prova. Todos os graus de liberdade dessa parte foram vinculados ao ponto de referência, simulando uma das garras do dinamômetro. Para a outra parte do corpo de prova, foi utilizado um vínculo do tipo engaste, no qual nenhum tipo de movimento, seja translação ou rotação, era permitido. A Figura 30 mostra as condições de contorno impostas ao corpo de prova.

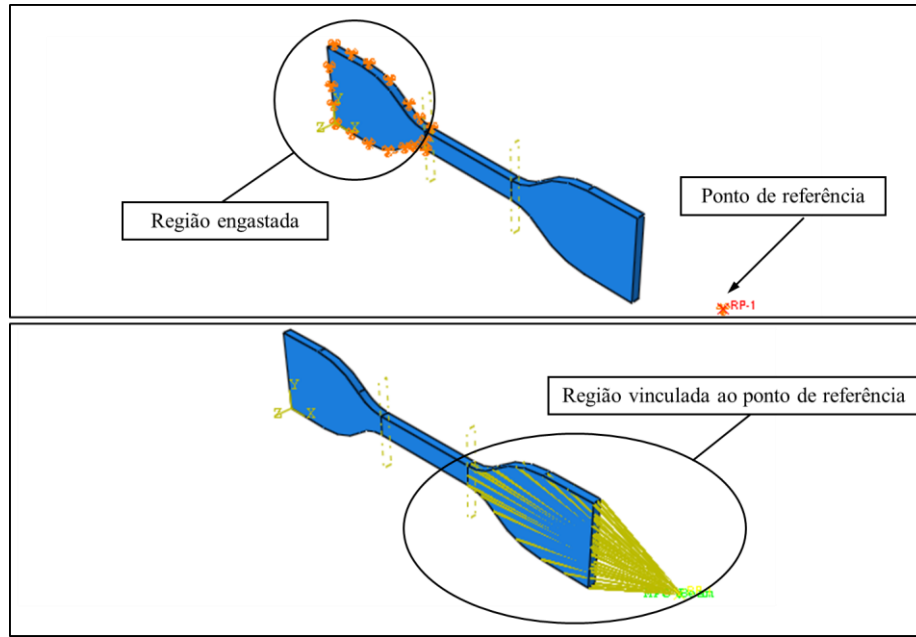


Figura 30 - Simulação da prova tração gravata ASTM D412-98a - Condições de contorno.

Após a determinação das condições de contorno, foi criada uma malha com elementos hexaédricos. O tamanho do lado de cada elemento foi de aproximadamente 1 mm.

Os dados da curva do ensaio de *tensão-deformação* do dinamômetro foram introduzidos no modelo matemático e todos os modelos constitutivos descritos no item 2.7 foram analisados quanto à convergência e aderência aos resultados experimentais, em procedimento similar ao mostrado no trabalho de Wang et al [30].

Os modelos constitutivos testados são representados pelas Equações 2.18 a 2.24 que constam no item 2.7 dos “Fundamentos Teóricos”. Entretanto, neste estudo foram de especial interesse, devido à adesão aos dados experimentais dos ensaios de tração uniaxial, o modelo de Yeoh, e modelos polinomiais reduzidos de 4º e 5º ordem, representados pelas Equações 4.3 a 4.5, respectivamente.

$$U = \sum_{i=1}^3 C_{i0}(I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{D_i}(J_{el} - 1)^{2i} \quad (4.3)$$

$$U = \sum_{i=1}^4 C_{i0}(I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^N \frac{1}{D_i}(J_{el} - 1)^{2i} \quad (4.4)$$

$$U = \sum_{i=1}^5 C_{i0}(I_1 - 3)^i + \sum_{i=1}^N \frac{1}{D_i}(J_{el} - 1)^{2i} \quad (4.5)$$

Particularmente importante foi o modelo de Yeoh da Equação 4.3, pois foi o único que obteve convergência no modelamento da fadiga De Mattia, portanto adotado para o modelamento de tal ensaio.

Foram então impostos deslocamentos incrementais ao ponto de referência que causaram deformações no corpo de prova. A deformação do corpo de prova provoca uma força reativa no ponto de referência. Com essa força foi calculada a tensão de engenharia para confronto com os dados experimentais. A Figura 31 mostra o modelo com a malha sem deformação.

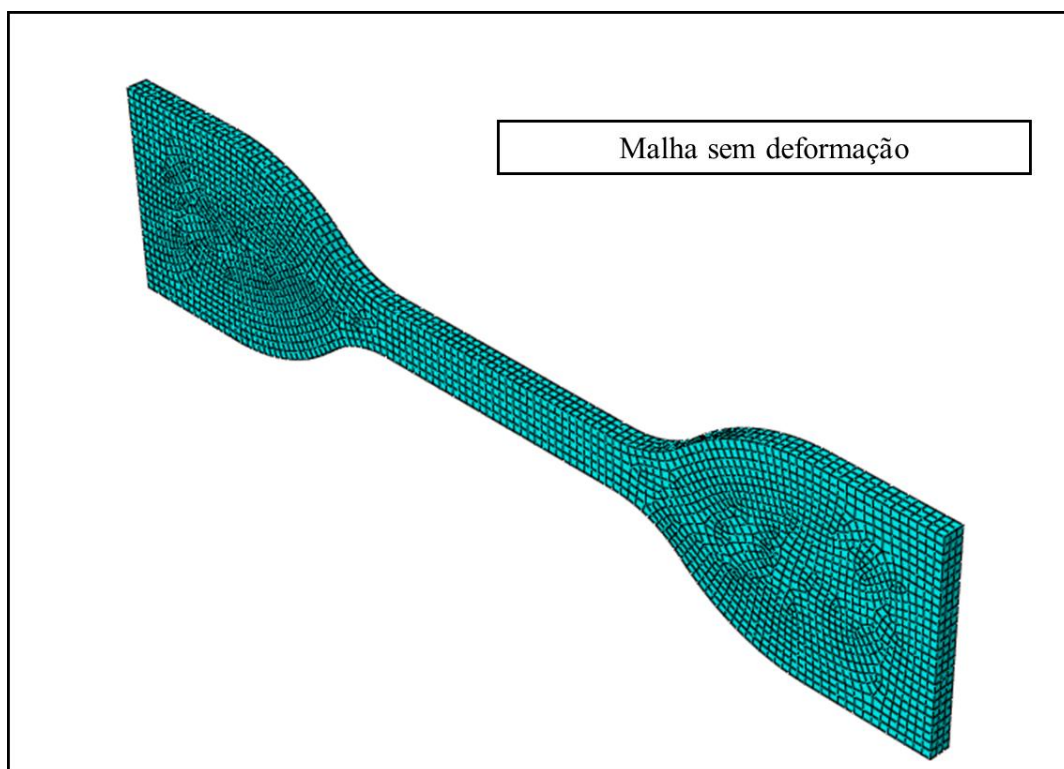


Figura 31 – Malha do modelo do corpo de prova do teste de tração uniaxial.

4.2.5. Caracterização à fadiga – Teste De Mattia ASTM D813-07.

O ensaio ASTM D813-07 é utilizado para avaliar a resistência ao crescimento de trincas em compostos de borracha e é particularmente interessante para o ensaio de compostos de SBR [11]. Consiste de um corpo de prova com entalhe circular que é puncionado na área de flexão como mostrado na Figura 32. Os espécimes são submetidos a flexões cíclicas na máquina De Mattia, mostrada na Figura 33, na frequência de 5 Hz, temperatura de $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, com condicionamento prévio de 12 h a

essa temperatura. O teste é dado por encerrado quando a trinca no corpo de prova atinge 12,5 mm.

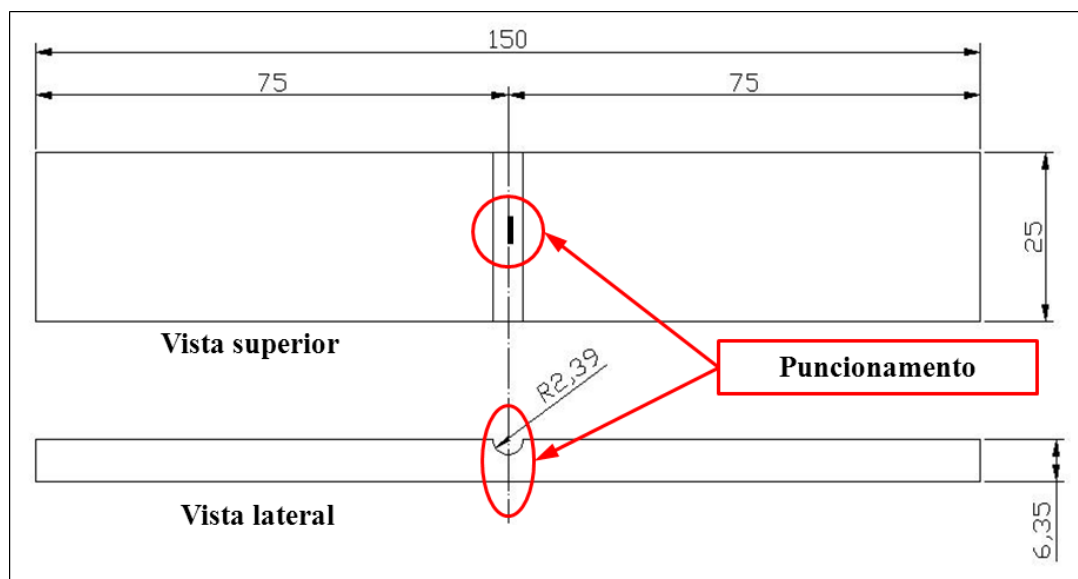


Figura 32 - Corpo de prova do teste ASTM D813-07 – Fadiga De Mattia.

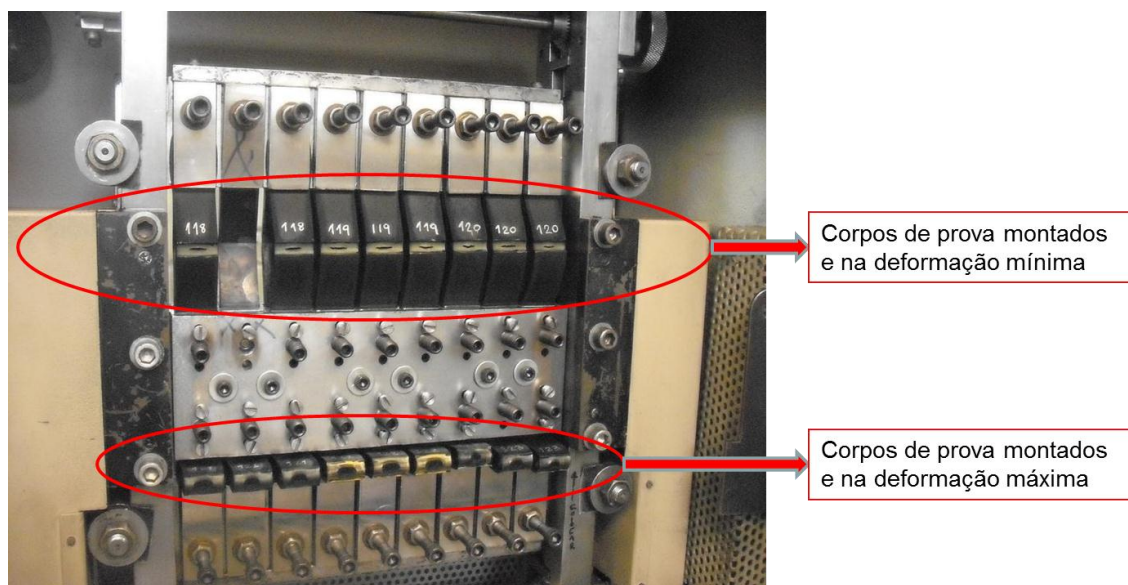


Figura 33 - Máquina do teste ASTM D813-07 – Fadiga De Mattia.

Os corpos de prova foram montados na máquina e flexionados para frente em cerca de 1 mm para garantir a flexão na direção correta durante o teste, abrindo a região puncionada, e promovendo o crescimento da trinca. Uma primeira bateria de teste foi executada para levantar-se qual o número de ciclos necessários para que a trinca

chegasse a 12,5 mm e o ensaio fosse considerado encerrado seguindo o critério da ASTM.

A contribuição do trabalho aqui apresentado consiste na modificação do método tradicional da ASTM D813-07 com a introdução de uma segunda bateria de teste, realizada com paradas periódicas do teste para medição do comprimento e da área superficial da trinca, de modo que se pudesse obter uma curva *comprimento de trinca-número de ciclos* e o fenômeno da fadiga desses compostos em flexão fosse mais bem entendido.

Ainda como contribuição deste trabalho e unindo a norma ASTM D813-07 a trabalhos realizados por outros autores [22, 26, 44, 45], a geometria da trinca foi medida, acrescentando mais um critério de análise, pois os poucos trabalhos encontrados que lidavam com fadiga De Mattia analisavam apenas o valor do número de ciclos [21, 44, 45].

Para isso, quatro corpos de prova de cada formulação e com comprimentos de trincas distintos foram separados durante a realização dos ensaios. As seções contendo as trincas foram cortadas com uso de um bisturi e a trinca analisada. Para simplificação, foi adotado o esquema de medição da área superficial da trinca mostrado na Figura 34.

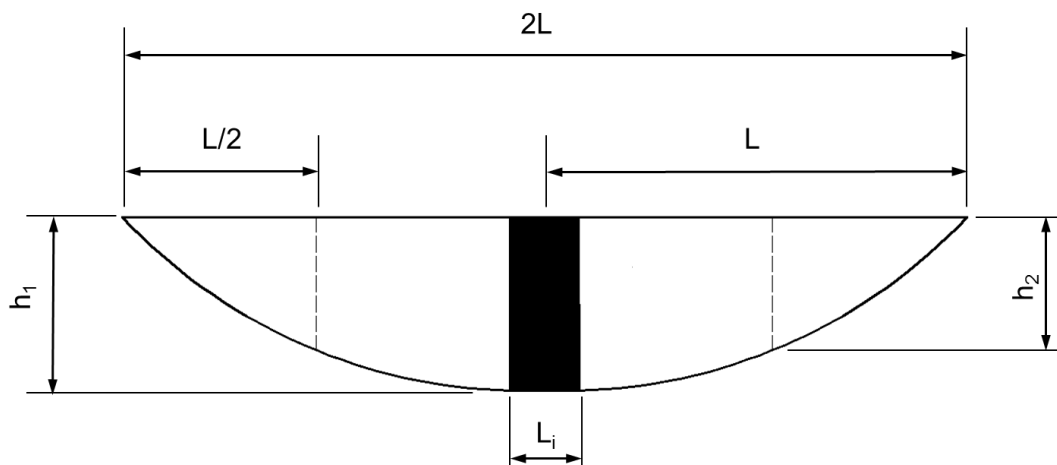


Figura 34 - Esquema de análise da trinca no corpo de prova após propagação da trinca.

Onde $2L$ é o comprimento total da trinca, L_i é a largura do punção inicial, h_1 é a profundidade da trinca, $L/2$ é um quarto do comprimento total da trinca e h_2 é a profundidade da trinca na cota $L/2$.

4.2.6. Modelamento da fadiga De Mattia - ASTM D813-07.

O modelamento da fadiga De Mattia seguiu os mesmos procedimentos iniciais do modelamento do ensaio tração gravata ASTM D412-98a:

1. Desenho da seção transversal em AutoCAD;
2. Importação para Abaqus CAE;
3. Extrusão do modelo 2D em Abaqus CAE para obtenção do sólido;

As condições de contorno levaram em consideração alguns aspectos práticos vistos na fase experimental do trabalho. O sólido foi dividido em cinco regiões (partições) distintas como mostrado na Figura 35.

1. Partição 1 - extremidade do corpo de prova onde ocorre o vínculo com a garra estacionária e teve todos os graus de liberdade restritos;
2. Partição 2 – extremidade vinculada à garra móvel e teve deslocamento uniaxial imposto;
3. Partição 3 - região contendo o entalhe;
4. Partição 4 e 5 - duas regiões que entram em contato entre si quando o corpo está flexionado.

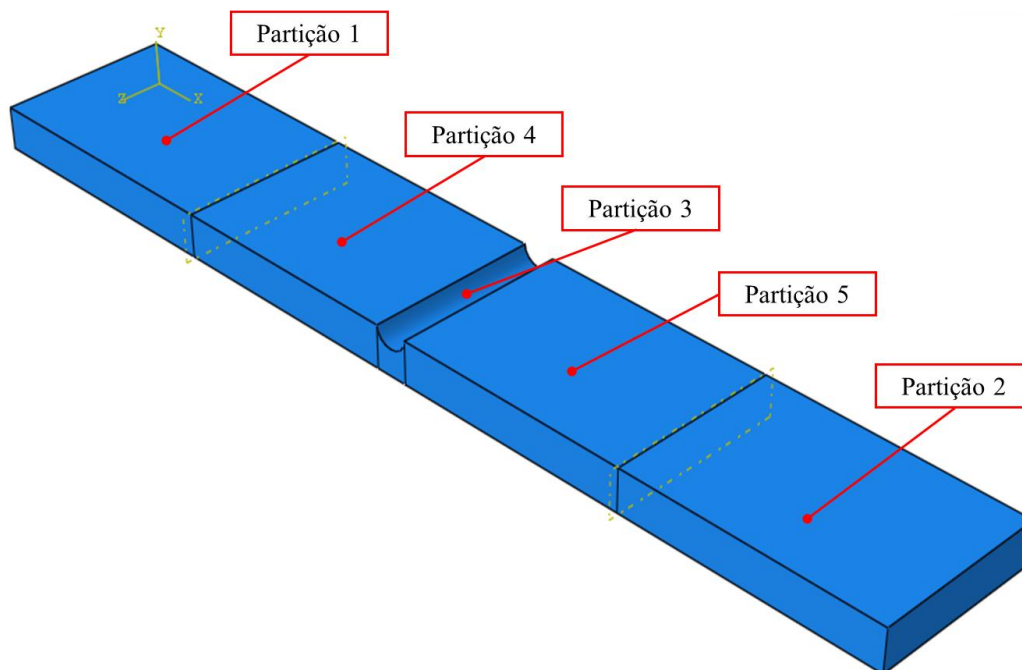


Figura 35 - Partições do sólido para aplicação das condições de contorno.

A simulação da fadiga De Mattia foi dividida em três passos.

No primeiro passo, as partições 1 e 2 mantêm a posição e um deslocamento de 15 mm é aplicado na partição 3 no eixo y. Esse passo, essencialmente, visa também garantir a flexão na direção correta, como mostrado na Figura 36.

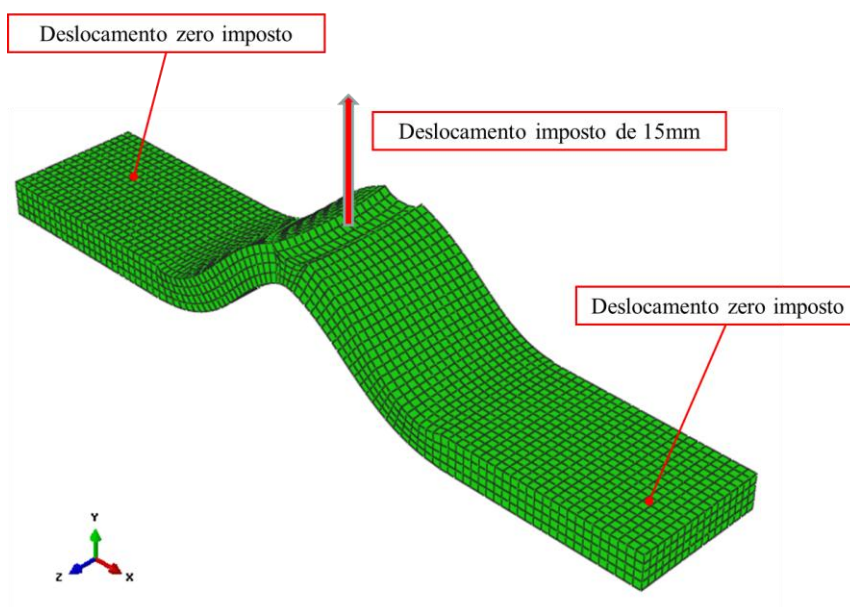


Figura 36 - Condições de contorno – deslocamento da partição 3 na direção y.

No segundo passo, a partição 1 mantém a posição e um deslocamento de -10mm é aplicado na partição 2 na direção x. A partição 3 fica livre para deformar-se, retirando o deslocamento de 15 mm imposto no passo 1 como mostrado na Figura 37.

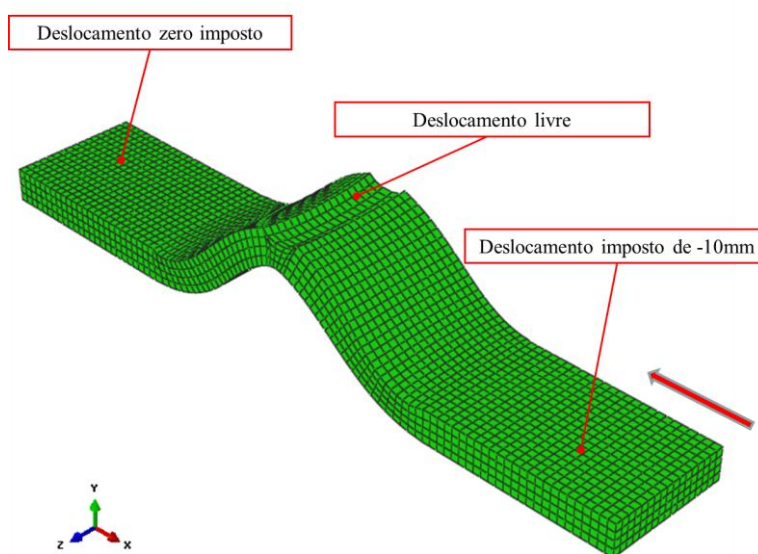


Figura 37 - Condições de contorno – deslocamento da partição 2 na direção x.

No terceiro passo, a partição 1 mantém a posição e um deslocamento de -54 mm é aplicado na partição 2 na direção x. A partição 3 continua livre para deformar-se. Nesse passo, em especial, fez-se necessária a introdução de uma interação entre as superfícies inferiores das partições 3, 4 e 5, de modo que não ocorresse interpenetração entre os elementos dessas partições, fenômeno que não ocorre fisicamente. Tal interação foi apenas na direção normal entre as superfícies, não envolvendo interações de natureza tangencial. O atrito entre as duas superfícies foi considerado nulo.

Após a definição das condições de contorno, dois tipos distintos de malhas foram estudados: hexaédrica e tetraédrica, mostradas nas Figuras 38 e 39.

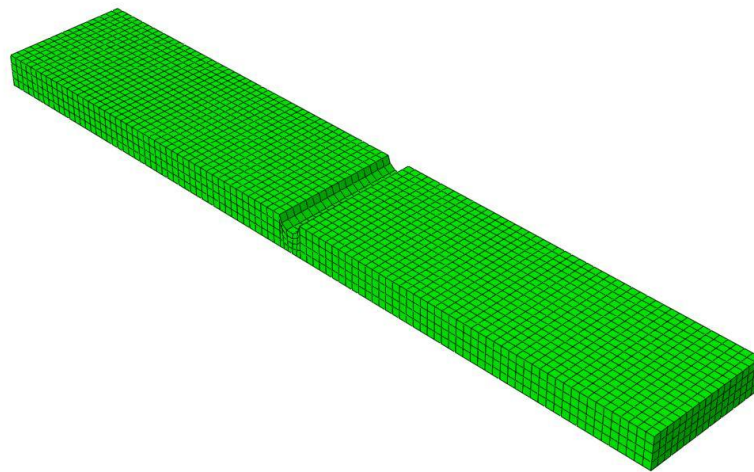


Figura 38 - Modelamento do corpo de prova da fadiga De Mattia com malha hexaédrica.

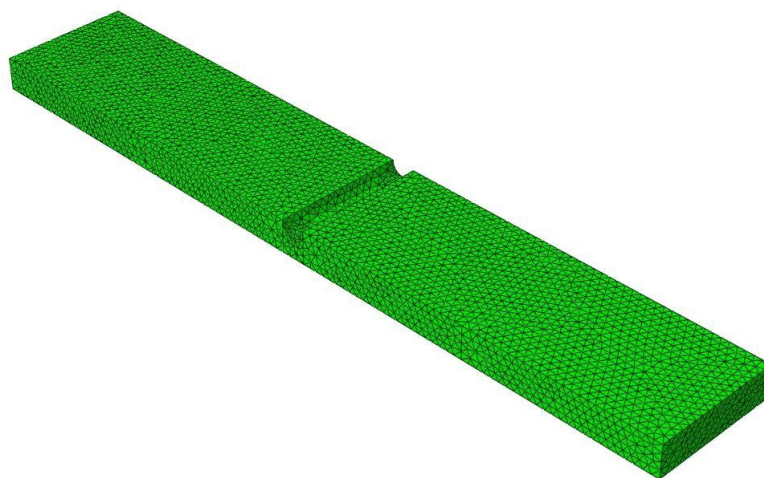


Figura 39 - Modelamento do corpo de prova da fadiga De Mattia com malha tetraédrica.

Ambas foram avaliadas quanto à qualidade dos resultados de simulação. Para tanto dois procedimentos foram usados. O primeiro foi a medição de algumas cotas do corpo de prova, no ponto de máxima deformação na máquina de fadiga De Mattia, e a comparação com os valores fornecidos pela simulação. A Figura 40 mostra as cotas usadas para comparação dos modelos com malhas diferentes.

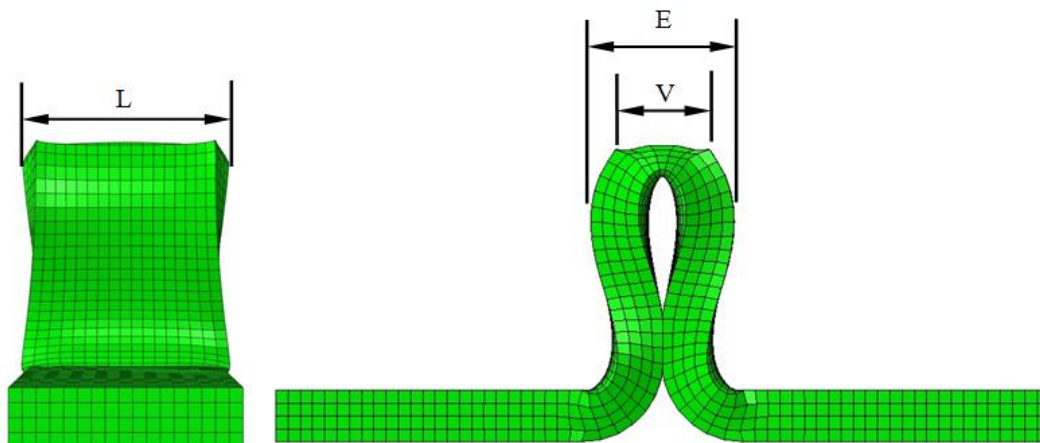


Figura 40 - Cotas usadas para validação geométrica das malhas tetraédricas e hexaédricas.

Onde L é a largura total do corpo de prova, E é a espessura total do corpo de prova na região de dobra, V é a largura adquirida pelo entalhe quando está na deformação máxima como mostrado na Figura 41.



Figura 41 - Vista superior dos corpos de prova de NRCB em máxima deformação.

O segundo método para avaliar a qualidade dos resultados da simulação foi o uso de uma variável para estimar o erro local de cálculo resultante da discretização em malha. No caso do programa Abaqus, a estimativa é feita através do uso de uma técnica conhecida como *patch recovery technique* desenvolvida por Zienkiewicz e Zhu [46]. O trabalho aqui apresentado apoiou-se no cálculo da densidade de energia de deformação

(chamada de SENER no Abaqus), e desse modo, a variável utilizada para estimar os erros dos valores de energia de deformação fornecidos pelas malhas foi a variável de erro relacionada à densidade de energia, denominada ENDENERI no Abaqus.

Após a escolha do tipo de elemento para modelamento da fadiga De Mattia, os perfis de trinca foram introduzidos nos modelos MEF.

O primeiro perfil de trinca introduzido foi aquele relacionado ao puncionamento inicial. Posteriormente, todos os perfis relativos à progressão da trinca nos corpos de prova de cada formulação foram introduzidos. A Figura 42 apresenta o modelo MEF do corpo de prova da fadiga De Mattia da formulação NRCB com a introdução do perfil inicial.

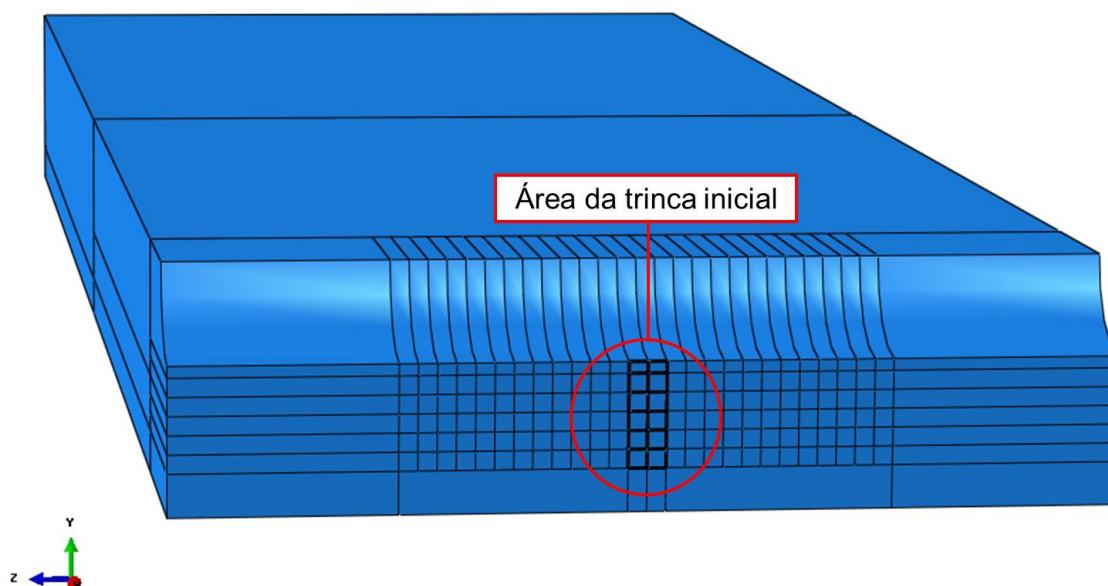


Figura 42 - Modelo MEF do corpo de prova da fadiga De Mattia da formulação NRCB com perfil da trinca inicial provocada pelo puncionamento.

Os corpos de prova com a trinca propagada foram então simulados em MEF e a energia de deformação do corpo foi calculada. Com esses valores de energia de deformação e os valores das áreas das trincas, avaliou-se a variação da energia de deformação em função da área superficial da trinca.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização reométrica

Os ensaios de caracterização reométrica para quatro amostras de cada formulação forneceram os dados da Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização reométrica das formulações. Valores médios e desvio-padrão.

	MDR 200'/150°C			
	NRSC	SBRSC	NRCB	SBRCB
ML(dNm)	0,99 ± 0,00	0,80 ± 0,01	1,79 ± 0,02	2,19 ± 0,00
MH(dNm)	7,40 ± 0,07	8,06 ± 0,01	4,70 ± 0,04	17,27 ± 0,13
ts1 (min)	5,27 ± 0,02	21,72 ± 0,31	7,72 ± 0,02	7,34 ± 0,03
ts2 (min)	6,01 ± 0,02	23,02 ± 0,32	8,92 ± 0,03	8,93 ± 0,05
t05 (min)	4,36 ± 0,01	18,49 ± 0,37	6,69 ± 0,03	6,64 ± 0,03
t30 (min)	5,95 ± 0,03	23,21 ± 0,31	5,95 ± 0,03	10,35 ± 0,08
t60 (min)	7,69 ± 0,04	26,16 ± 0,30	7,69 ± 0,04	12,87 ± 0,09
t90 (min)	11,44 ± 0,03	35,21 ± 0,39	11,44 ± 0,06	19,46 ± 0,19
t95 (min)	12,93 ± 0,03	39,55 ± 0,30	12,93 ± 0,06	22,82 ± 0,23
tMH (min)	17,85 ± 0,24	50,00 ± 0,00	17,85 ± 0,25	38,31 ± 0,87

A caracterização reométrica mostrou que as formulações que empregam borracha natural apresentam tempos menores para obtenção de tMH. Isso se deveu ao fato de que na cadeia polimérica da NR existe maior número de carbonos insaturados quando comparado à cadeia polimérica da SBR, fato esse já consolidado pela literatura [10].

Notou-se também o efeito do negro de fumo nos torque mínimo (ML) e torque máximo (MH). A adição de negro de fumo ao elastômero aumenta a viscosidade do fluido devido ao efeito hidrodinâmico, aumentando o valor de ML. As interações polímero-carga, que se dão pelo aprisionamento e imobilização de trechos das cadeias do polímero pelos aglomerados e agregados, provocaram também o aumento do módulo de cisalhamento e correspondentemente, o valor de MH [47].

5.2. Caracterização no ensaio de tração uniaxial

A Figura 43 e a Tabela 5 mostram os valores principais de módulo elástico em regime estático para quatro corpos de prova do composto NRCB submetido à sequência de seis ciclos de alongamento, conforme o procedimento descrito no item 4.2.3. Cada ponto representa um teste de tração até 300% com posterior alívio súbito da carga.

Pôde-se verificar que a queda do valor de módulo ao longo da sequência de alongamento foi maior para os valores maiores de módulos, particularmente nos módulos a 300% de deformação (TS3) e a 200% de deformação (TS2), quase não se fazendo notar para os módulos a 50% (TS0.5) e 100% de deformação (TS1). A energia associada à deformação TS3 também sofreu queda significativa com o ciclo de alongamentos. Nesse caso em particular, os valores de módulo se estabilizaram a partir do quarto ciclo, considerados estáveis no sexto ciclo, possibilitando a caracterização em ensaio de tração uniaxial. Os resultados aqui apresentados se assemelham com a queda de módulo apresentada no trabalho de Busfield et al. [24], conforme pode ser observado na Figura 44, porém neste trabalho foi considerado que tal queda foi devida ao efeito Mullins e não ao *Cyclic Stress Relaxation* (CSR), por acreditar-se que no trabalho de Busfield et al, a nucleação de trincas por fadiga estivesse sendo responsável pela diminuição do módulo, como sugerido por Beatty [22].

Todas as formulações passaram pelo mesmo procedimento.

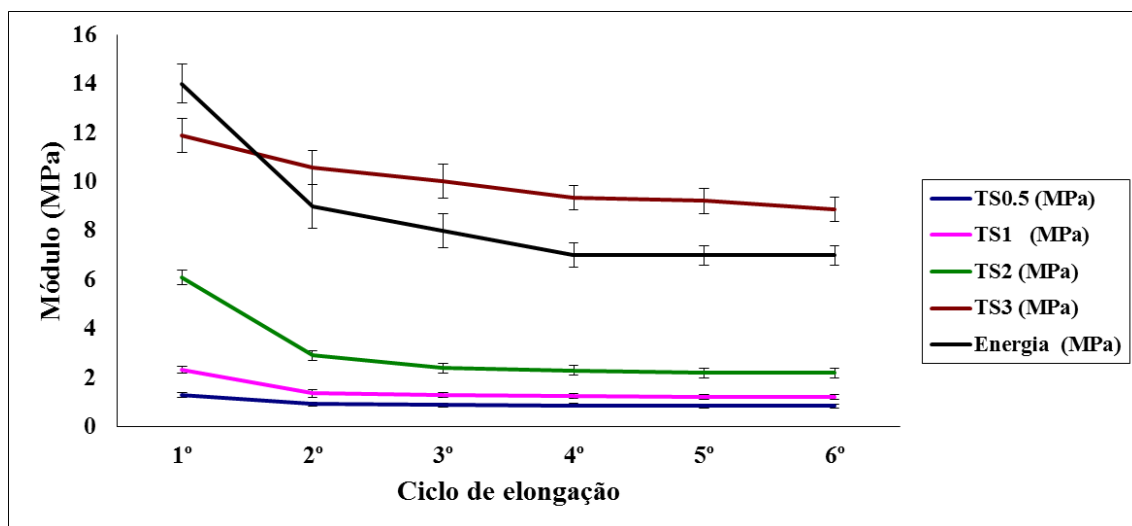


Figura 43 - Valores de módulos em tração uniaxial para seis ciclos de alongamento – Efeito Mullins para a formulação NRCB.

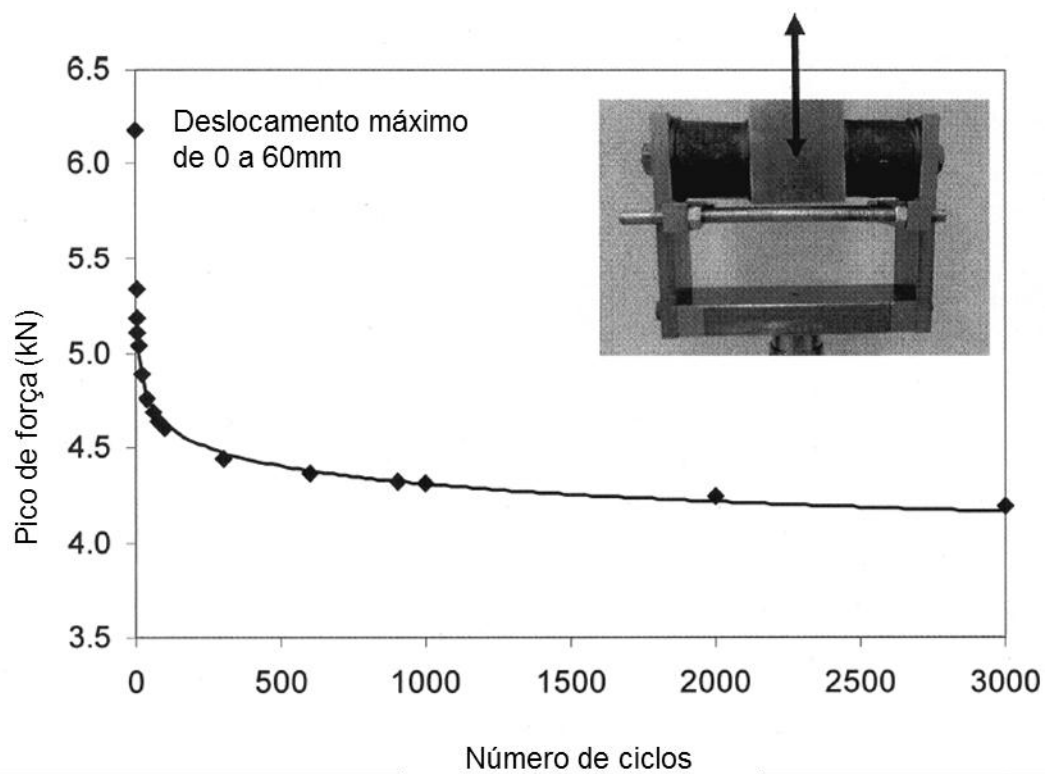


Figura 44 - Valor do módulo em função do número de ciclos segundo Busfield. Adaptado de [24].

Tabela 5 - Valores de módulos em tração uniaxial para seis ciclos de deformação a 300% para a formulação NRCB.

Ciclo de elongação	TS0.5 (MPa)	TS1 (MPa)	TS2 (MPa)	TS3 (MPa)	Energia (MPa)	Elongação (%)
1º	1,3 ± 0,1	2,3 ± 0,2	6,1 ± 0,3	11,9 ± 0,7	14,0 ± 0,8	300
2º	0,9 ± 0,1	1,4 ± 0,2	2,9 ± 0,2	10,6 ± 0,7	9,0 ± 0,9	
3º	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	2,4 ± 0,2	10,0 ± 0,7	8,0 ± 0,7	
4º	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	2,3 ± 0,2	9,4 ± 0,5	7,0 ± 0,5	
5º	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,2 ± 0,2	9,2 ± 0,5	7,0 ± 0,4	
6º	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,2 ± 0,2	8,9 ± 0,5	7,0 ± 0,4	

Os resultados da caracterização em tração uniaxial podem ser vistos na Figura 45 e na Tabela 6.

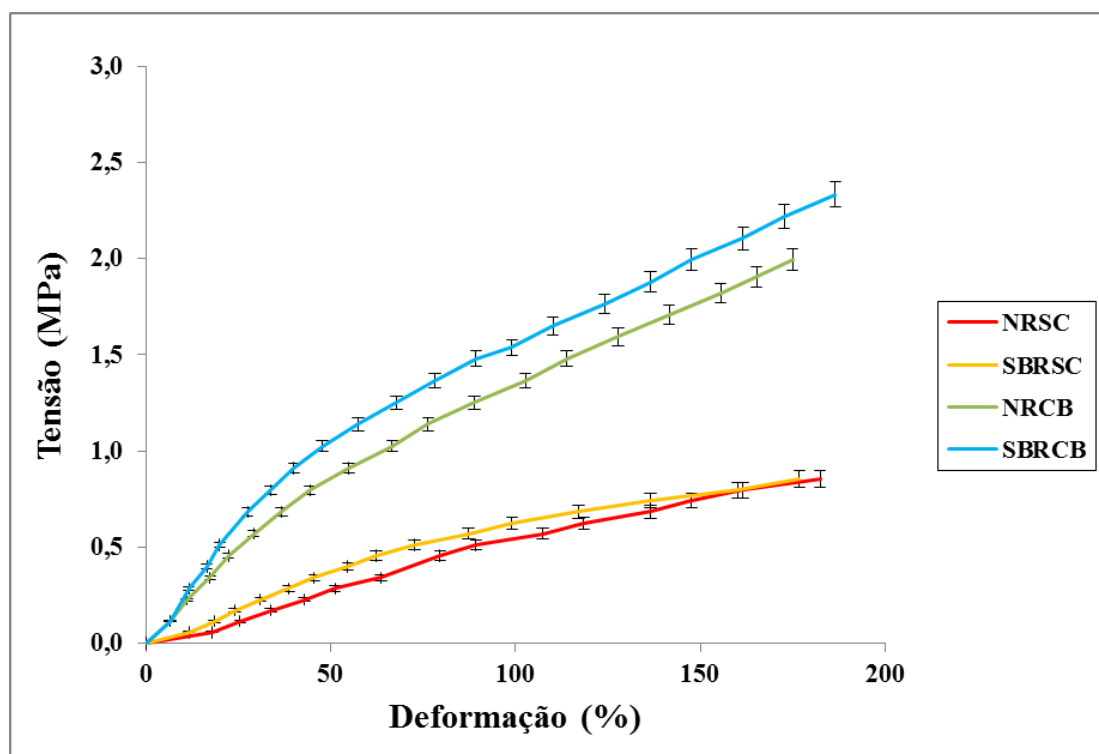


Figura 45 - Caracterização em ensaio de tração uniaxial das quatro formulações.

Tabela 6 - Caracterização em tração uniaxial – Principais valores.

Propriedades mecânicas							
	TS0.5 (MPa)	TS1 (MPa)	TS2 (MPa)	TS3 (MPa)	TS (MPa)	EL (%)	Energia (MPa)
NRSC	0,6 ± 0,03	0,9 ± 0,04	1,4 ± 0,08	2,1 ± 0,10	22,6 ± 1,13	693	34 ± 2,04
SBRSC	0,7 ± 0,03	0,9 ± 0,05	1,3 ± 0,07	1,7 ± 0,07	2,1 ± 0,13	376	5 ± 0,25
NRCB	1,2 ± 0,07	2,2 ± 0,13	6,0 ± 0,24	11,8 ± 0,59	22,4 ± 1,12	697	35 ± 1,40
SBRCB	1,4 ± 0,07	2,2 ± 0,09	5,8 ± 0,29	10,2 ± 0,51	15,8 ± 0,63	437	32 ± 1,60

Os valores de módulo obtidos na caracterização em tração uniaxial mostraram o efeito reforçante da adição de negro de fumo observado nas formulações NRCB e SBRCB em relação aos seus equivalentes sem carga NRSC e SBRSC, respectivamente. Esse efeito reforçante é conhecido da literatura como mostra a Figura 46 que compara a

curva *tensão-deformação* para borracha sem carga, com negro de fumo grafitizado e com negro de fumo [10].

Percebeu-se também que os valores de TS3 para NRSC e SBRSC ficaram próximos, o mesmo ocorrendo para o NRCB e SBRCB, o que valida os sistemas vulcanizantes usados nas formulações, baseados na Equação 4.1.

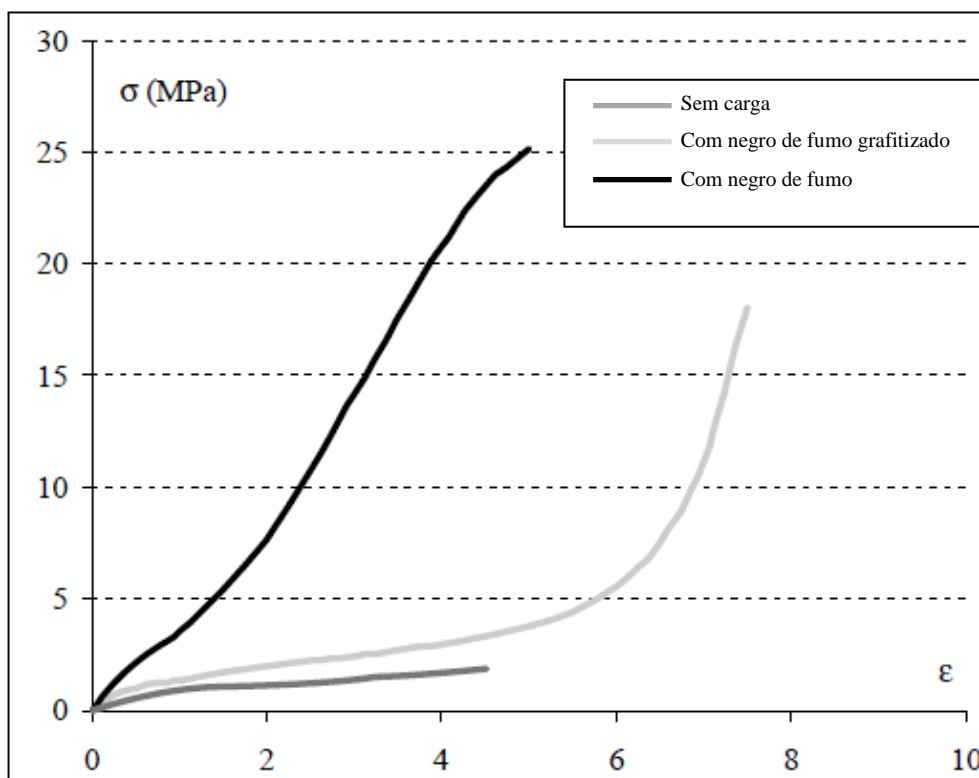


Figura 46 - Curva tensão-deformação para borracha sem carga, com negro de fumo e com negro de fumo grafitizado [10].

5.3. Caracterização à fadiga – Teste De Mattia ASTM D813-07

O número de ciclos obtido para caracterização à fadiga De Mattia para as quatro formulações é visto na Tabela 7. Os dados foram obtidos conforme a norma ASTM D813 que prevê como informação a ser fornecida somente o número de ciclos efetuados até que seja atingido o tamanho máximo da trinca.

Tabela 7 - Caracterização à fadiga De Mattia.

Fadiga De Mattia	
Formulação	Número de ciclos
NRSC	100000
SBRSC	250
NRCB	50000
SBRCB	12000

Nos dados acima, notou-se a maior resistência à fadiga obtida pela formulação contendo borracha natural, mas sem uso de carga. Pode-se atribuir tal fenômeno à cristalização da borracha natural quando submetida a grandes deformações, ao baixo valor de módulo do composto que resulta em baixos valores de energia de deformação, e à ausência de negro de fumo cujos aglomerados funcionariam como concentradores de tensão [1, 9, 22, 25, 27, 28, 34, 39].

A formulação NRCB obteve um número menor de ciclos de fadiga quando comparada à sua correspondente sem carga, pois seu módulo é superior, além do fato de que aglomerados de negro de fumo propiciam a nucleação de trincas secundárias (lembrando que o corpo de prova é puncionado), e a formação do fenômeno conhecido como “*void sheet*” que proporciona grande crescimento da trinca no início do teste com o rompimento da interface entre a carga e matriz polimérica. Após as interfaces mais fracas já terem sido rompidas no início do teste, a velocidade do crescimento da trinca diminuía. Esses resultados condizem com os descritos por outros autores [22, 23 25, 35, 40, 41].

A formulação de SBR sem carga obteve valor extremamente baixo de resistência à fadiga. Pode-se considerar que isso ocorreu devido à baixa resistência do SBR à propagação de trincas, somada à falta de carga reforçante que no caso do SBR melhoraria sensivelmente as propriedades mecânicas em geral [7, 9, 10]. A medição dos comprimentos intermediários das trincas conforme procedimento do item 4.2.5 foi feita com o corpo de prova montado e em sua máxima deformação, como representado na Figura 44. Percebeu-se durante a execução desse procedimento que a trinca propagava-se estaticamente no teste da formulação SBRSC, indicando que o nível de densidade de

energia de deformação para esse material naquelas condições oscilava entre o regime 3 e 4 da Figura 18, tornando-o inapto para o teste de fadiga De Mattia.

A proposta deste trabalho é melhorar a análise dos materiais em estudo através de novo método de tratamento dos dados e de técnicas MEF, tomando-se como base a ASTM D813.

Primeiramente, ao invés de considerar-se apenas o número de ciclos ao qual o material resistiu para que a trinca atinja o comprimento de 12,5 mm, valores intermediários de *comprimento de trinca x número de ciclos* e *área superficial de trinca x número de ciclos* foram levantados. As figuras 47 a 50 mostram a evolução do comprimento da trinca em função do número de ciclos.

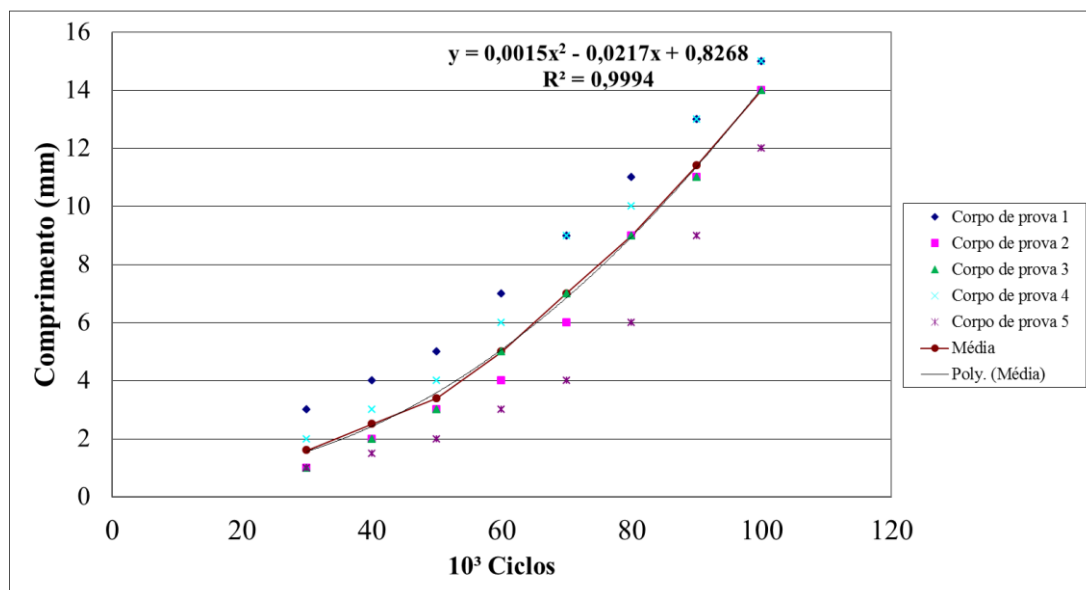


Figura 47 – Crescimento da trinca com o número de ciclos para NRSC.

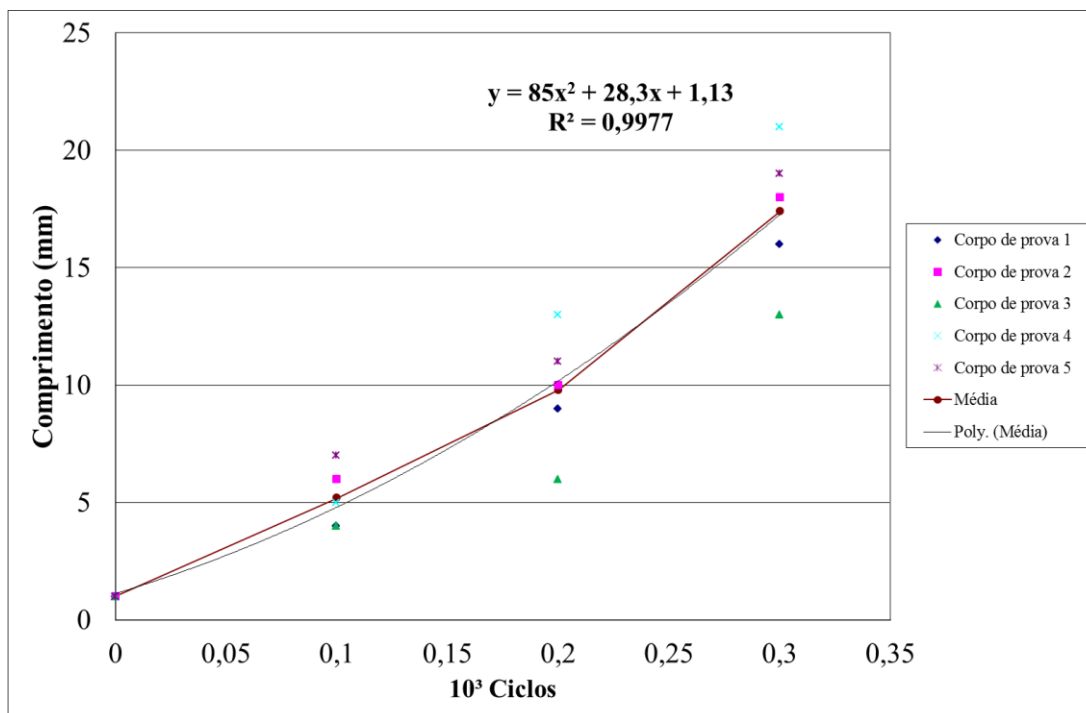


Figura 48 – Crescimento da trinca com o número de ciclos para SBRSC.

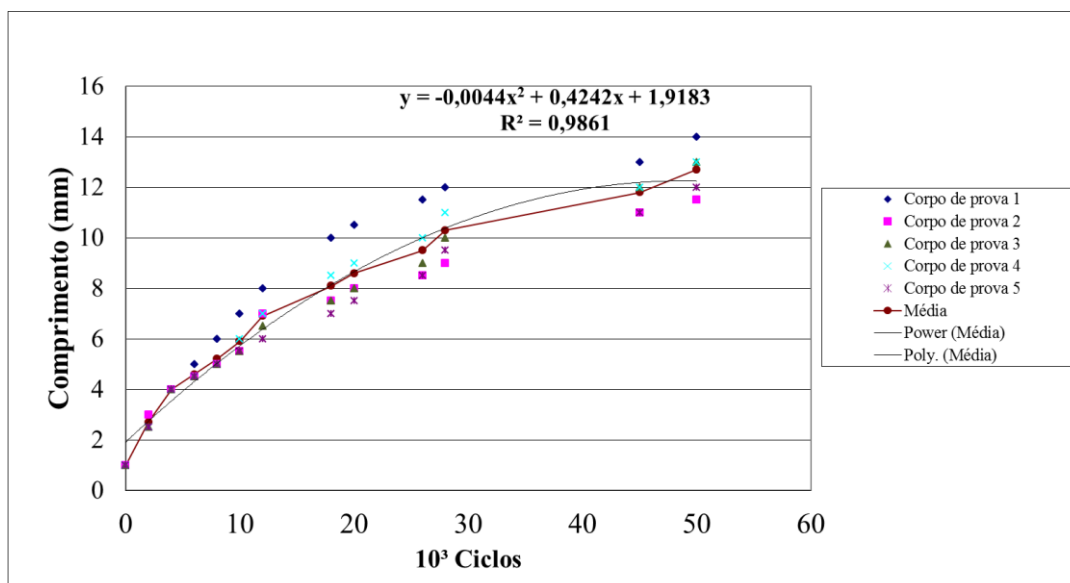


Figura 49 – Crescimento da trinca com o número de ciclos para NRCB.

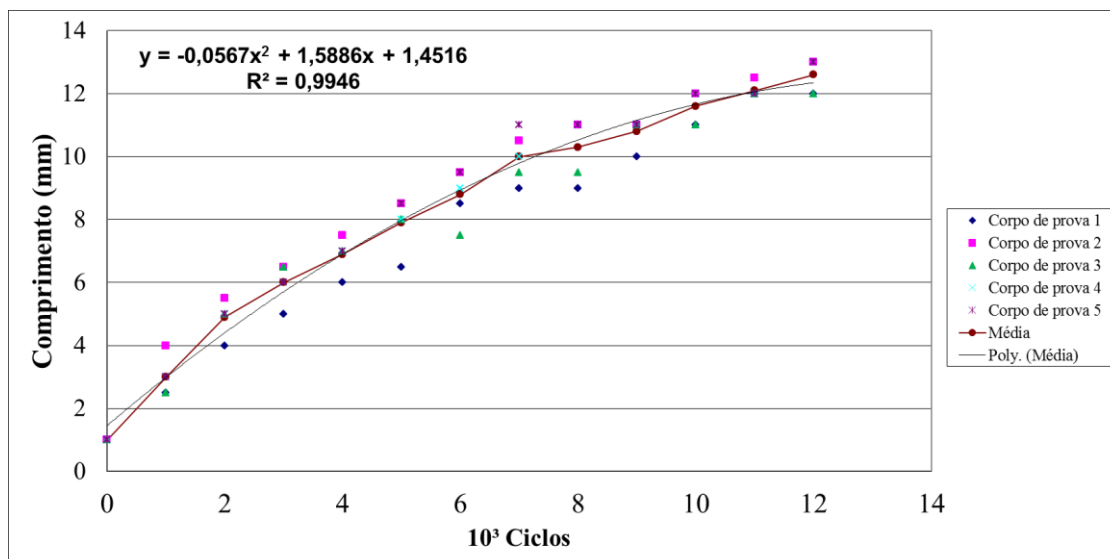


Figura 50 – Crescimento da trinca com o número de ciclos para SBRCB.

Todas as curvas acima apresentaram grande dispersão de dados, típica de ensaios de fadiga [1, 23]. As Tabelas 8 a 11 mostram a média e desvio padrão da medição do comprimento de trinca em função do número de ciclos para cada uma das formulações usadas.

Tabela 8 – Média e desvio padrão do comprimento de trinca para a formulação NRSC.

	NRSC								
Número de Kciclos	30	40	50	60	70	80	90	100	110
Comprimento da trinca - Média	1,6	2,5	3,4	5	7	9	11,4	14	14,8
Comprimento da trinca - Desvio padrão	0,8	0,9	1,0	1,4	1,9	1,7	1,5	1,1	1,0

Nota: Kciclos = 10^3 ciclos

Tabela 9 – Média e desvio padrão do comprimento de trinca para a formulação SBRSC.

	SBRSC			
Número de Kciclos	0	0,1	0,2	0,3
Comprimento da trinca - Média	1	5,2	9,8	17,4
Comprimento da trinca - Desvio	0	1,2	2,3	2,7

Tabela 10 – Média e desvio padrão do comprimento de trinca para a formulação NRCB.

	NRCB												
Número de Kciclos	0	2	4	6	8	10	12	18	20	26	28	45	50
Comprimento da trinca - Média	1	2,5	4	4,5	5	5,5	6	7	7,5	8,5	9,5	11	12
Comprimento da trinca - Desvio padrão	1	2,7	4	4,6	5,2	5,9	6,9	8,1	8,6	9,5	10,3	11,8	12,7

Tabela 11 – Média e desvio padrão do comprimento de trinca para a formulação SBRCB.

	SBRCB												
Número de Kciclos	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Comprimento da trinca - Média	1	3	4,9	6	6,9	7,9	8,8	10	10,3	10,8	11,6	12,1	12,6
Comprimento da trinca - Desvio padrão	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7	0,7	0,7	0,9	0,4	0,5	0,2	0,5

Foi observado durante os experimentos que parte dessa dispersão deveu-se a formação de trincas secundárias que durante o progresso do experimento se uniram à trinca principal, causando saltos no valor do comprimento da trinca. Outro ponto observado foi o fato que a trinca, por possuir duas frentes de crescimento, não crescia necessariamente de modo simétrico em relação ao plano de simetria longitudinal do corpo de prova.

Percebeu-se, também, que as formulações com negro de fumo, independentemente do tipo de polímero usado, apresentaram comportamento diverso das formulações sem carga quanto às curvas *comprimento da trinca x número de ciclos*. Os materiais que possuíam negro de fumo em sua composição apresentaram curva de crescimento com a concavidade voltada para baixo, enquanto os materiais sem carga reforçante mostraram concavidade voltada para cima.

Em sua análise de fadiga em blendas de NR e BR com 50 phr de negro de fumo N660, Lee e Moet [48] obtiveram a curva da Figura 51. Schubel et al, por sua vez, obtiveram a curva da Figura 52, para a qual ele atribuiu comportamento quadrático, similar às curvas *comprimento da trinca x número de ciclos* deste trabalho.

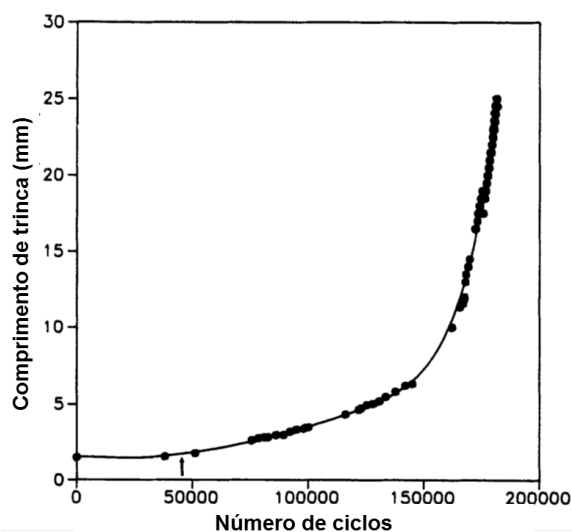


Figura 51 - Crescimento da trinca com o número de ciclos para blenda NB/BR [48]

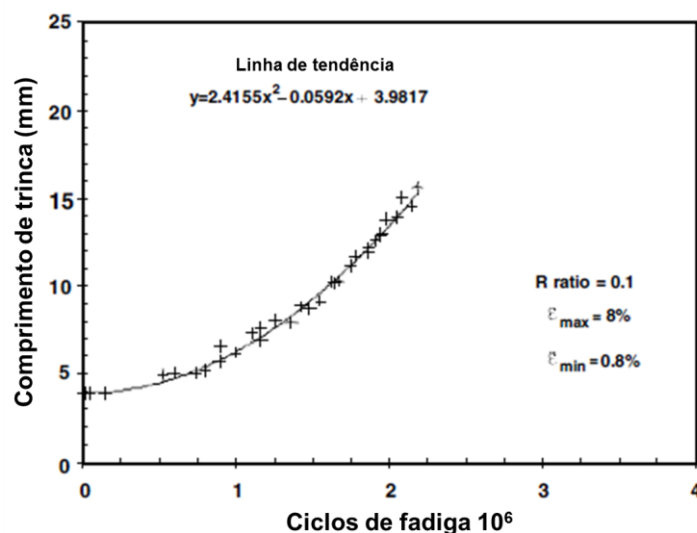


Figura 52 - Crescimento da trinca em função do número de ciclos [33].

Conceitualmente, as curvas das Figuras 50 e 49 poderiam ser comparadas às curvas das Figuras 51 e 52. Entretanto, Schubel et al [33] e Lee e Moet [48] obtiveram curvas com concavidades voltadas para cima enquanto que, neste estudo, as curvas das formulações com negro de fumo tiveram concavidades voltadas para baixo e as formulações sem emprego de negro de fumo possuem a concavidade voltada para cima. Lee e Moet [48] acreditaram que em seus experimentos, a parte inicial da curva é dominada por efeitos oxidativos e posteriormente por fenômenos mecânicos. Neste trabalho, a hipótese adotada para explicar tal comportamento é dado pelo efeito de concentração de tensão provocado pelo negro de fumo e consequente desprendimento do mesmo da matriz polimérica, aumentando a velocidade de crescimento da trinca no início da curva, mesma hipótese levantada por Saintier et al [39] e Jae-Hoon e Hyun-Yong [40]. Já os compostos sem carga aparentaram ter sua velocidade de crescimento de trinca determinada pela degradação da matriz polimérica, aumentando sua velocidade com a progressão do teste.

A Figura 53 mostra a seção transversal da trinca para o corpo de prova da formulação NRCB com comprimento de trinca de 9 mm e a Figura 54 demonstra a evolução da área superficial da trinca ao longo do experimento para as quatro formulações. Posteriormente, esses perfis de trinca foram inseridos nos modelos MEF para cálculo da variação da energia de deformação do corpo de prova, em procedimento análogo a alguns trabalhos dos autores citados [49, 26, 29, 33].



Figura 53 – Seção transversal da trinca do corpo de prova da formulação NRCB com comprimento de trinca de 9 mm.

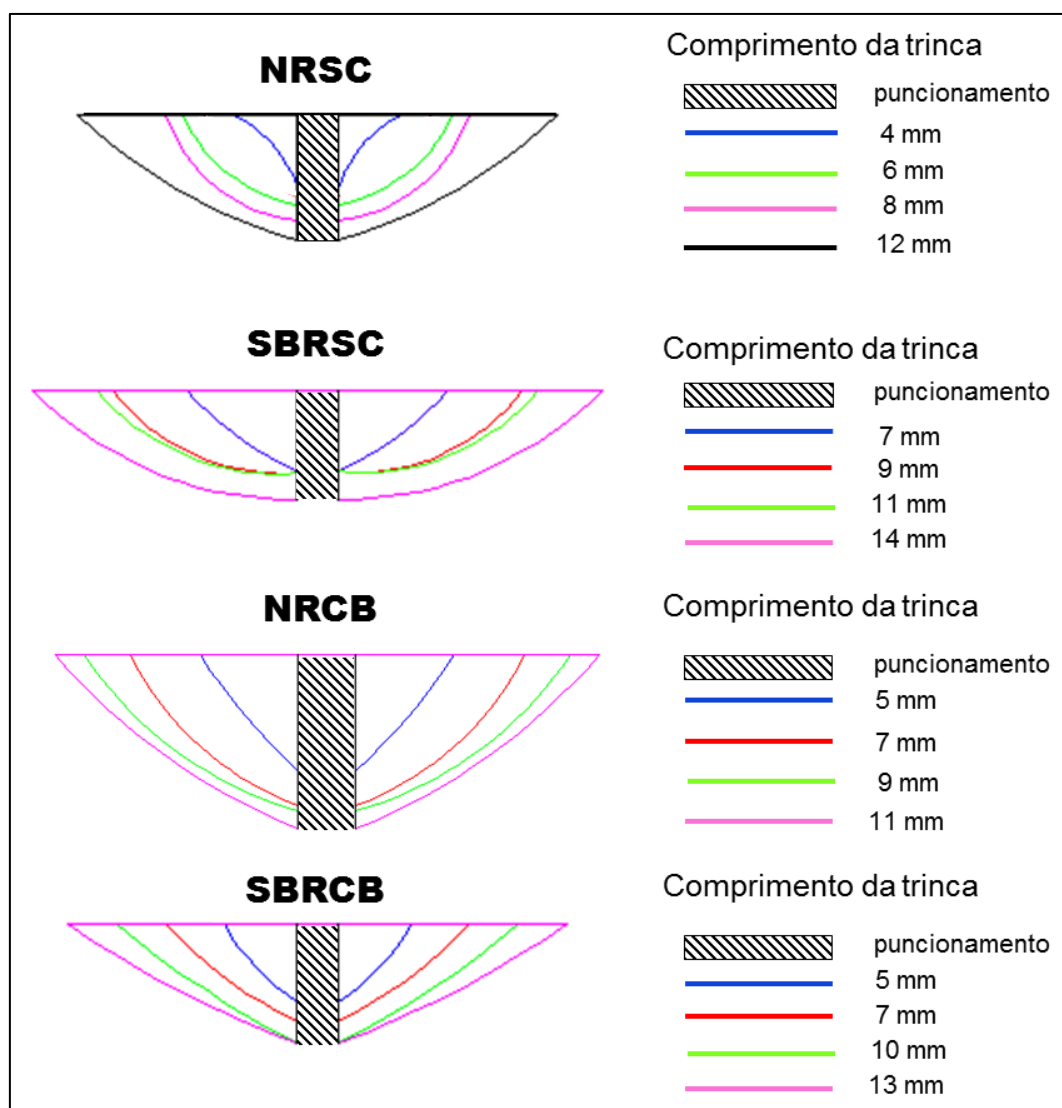


Figura 54 – Evolução da seção transversal da trinca em função do avanço do experimento.

A Figura 55 mostra a variação da área superficial da trinca (dA) em função do número de ciclos (dN) para as três formulações que se mostraram aptas a estudo de fadiga no teste De Mattia.

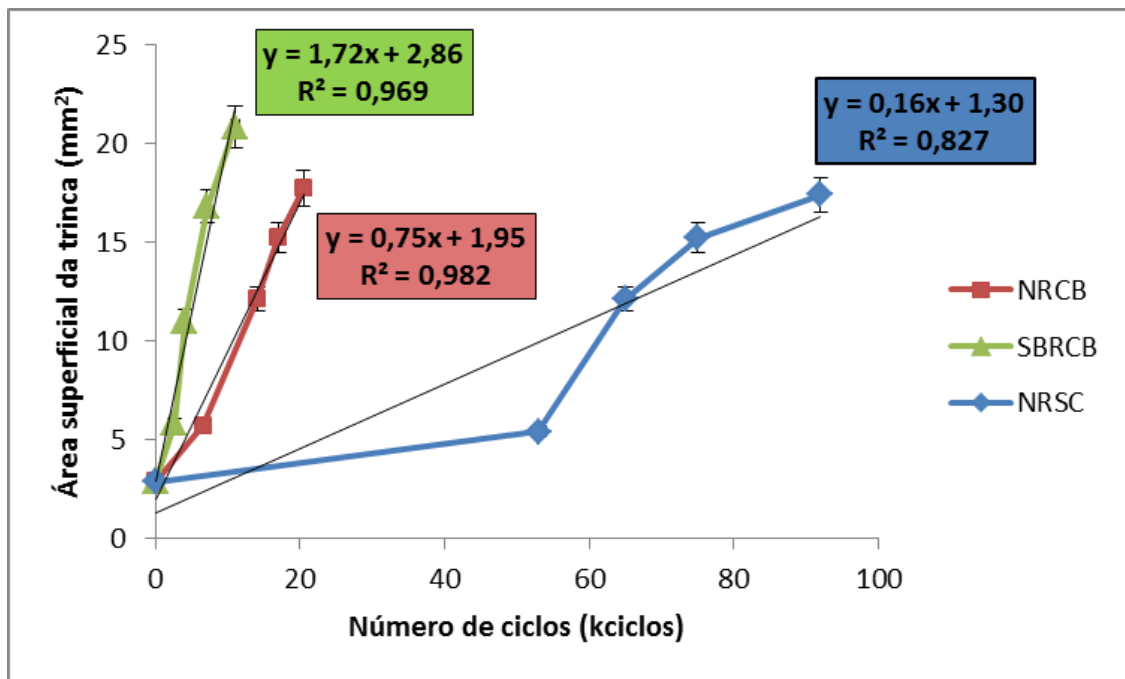


Figura 55 - Variação da área superficial da trinca (dA) em função do número de ciclos (dN).

Notou-se pelo gráfico da Figura 55 que o crescimento da área superficial da trinca com o número de ciclos ocorria de forma aproximadamente linear. Um ponto da formulação NRSC (53, 5,4) apresentou maior distanciamento da linha de tendência. Porém em todos os corpos de prova dessa formulação, nenhuma progressão de trinca foi observada antes de 50 kiclos. Decidiu-se, portanto manter a regressão linear como modelo do fenômeno. Tal regressão linear indicou que esses compostos possuíam taxa de crescimento da área superficial da trinca constante em relação ao número de ciclos. Matematicamente, pode-se então escrever que na fadiga De Mattia vale a Equação 5.1:

$$\frac{dA}{dN} = \text{constante} \quad (5.1)$$

A Tabela 12 apresenta os valores da taxa de crescimento da área superficial da trinca em função do número de ciclos.

Tabela 12 - Taxa de crescimento da área superficial da trinca em função do número de ciclos.

Formulação	dA/dN
NRSC	0,16
NRCB	0,75
SBRCB	1,72

O corte longitudinal do corpo de provas mostrou que ao final do teste a trinca havia se propagado até a distância de cerca de 1,2 mm de sua base plana. A simulação com MEF mostrou que nesse plano encontra-se a linha neutra da deformação, ou seja, a parte em que a trinca não se propagou encontrava-se em compressão, não favorecendo seu crescimento, como argumentado por Mars [34]. A Figura 56 mostra o corte longitudinal do corpo de provas, a trinca e a distância até a base plana.

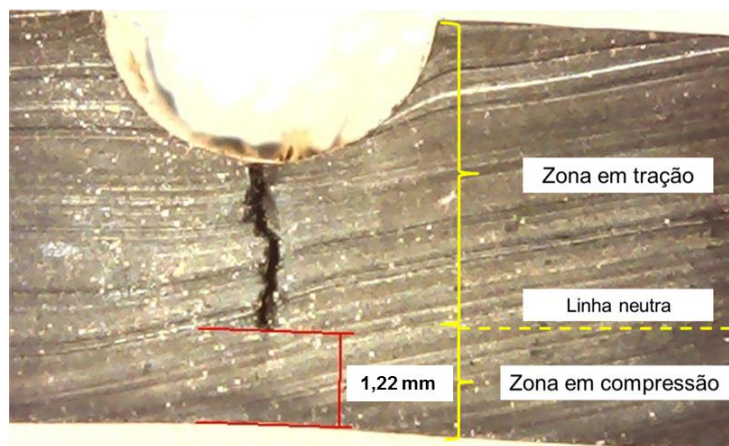


Figura 56 – Corte longitudinal do corpo de prova número 3 do composto NRCB após 50000 ciclos.

Por sua vez, a variação da área superficial da trinca em função do comprimento da trinca apresentou comportamento quadrático para todas as formulações avaliadas, como mostra o gráfico da Figura 57.

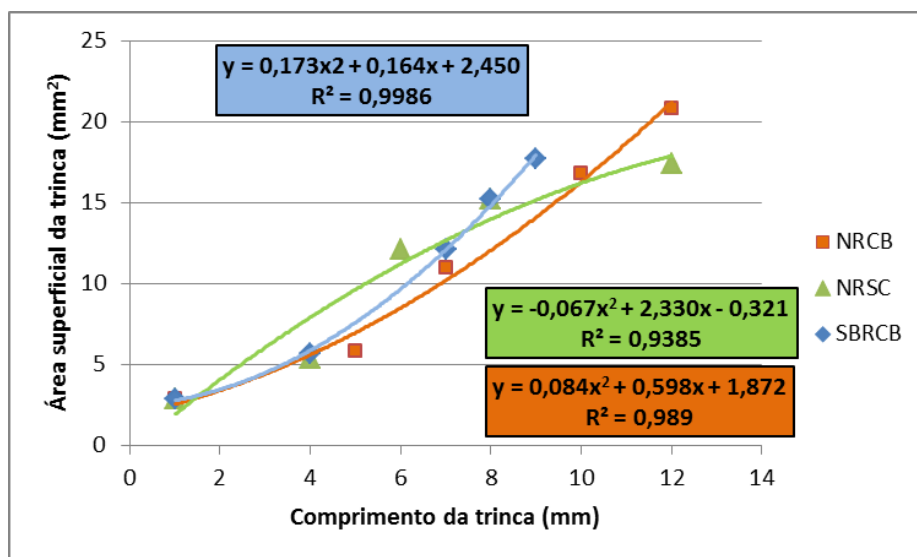


Figura 57 - Área superficial da trinca em função do comprimento da trinca.

5.4. Modelamento do teste de tração uniaxial

Roque [50], em seu trabalho de análise teórica e experimental de elastômeros, procurou a correlação de alguns dos modelos constitutivos para materiais hiperelásticos apresentados no item 2.7, tendo por base dados experimentais de tração uniaxial para borracha natural com negro de fumo. O autor chegou à conclusão que, em seu caso, o modelo de Ogden era o que melhor aderiu aos dados experimentais. A Figura 58 mostra os resultados obtidos pelo autor em termos de comparação entre dados experimentais e modelos constitutivos. A Tabela 13 mostra os coeficientes usados pelo autor em seus modelos constitutivos.

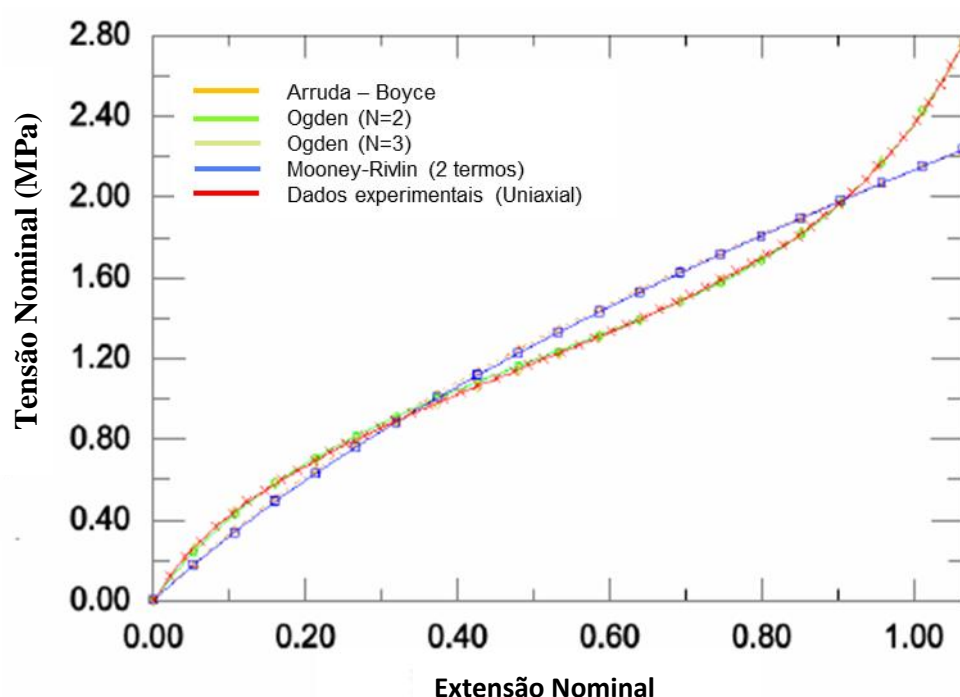


Figura 58 – Comparação entre dados experimentais e modelos constitutivos. Adaptado de [50].

Tabela 13 – Coeficientes usados nos modelos constitutivos [50].

Mooney-Rivlin		Ogden (n=2)		Ogden (n=3)		Arruda-Boyce	
C_{10}	0,6402328	σ_1	14,7319183	σ_1	5,7883182	μ	1,2182147
C_{01}	-0,0619054	μ_1	0,0003167	μ_1	-0,2824426	λ_m	996,2820010
		σ_2	-4,4421795	σ_2	12,9122247		
		μ_2	1,7115793	μ_2	0,0016203		
				σ_3	-7,6162951		
				μ_3	2,2218407		

As Figuras 59 a 62 mostram o confronto dos dados experimentais com os resultados de modelos constitutivos para elastômeros testados neste trabalho, em procedimento análogo ao descrito no trabalho realizado por Roque [50].

Como já dito, os melhores resultados foram obtidos pelo modelo de Yeoh, e os modelos polinomiais reduzidos de 4° e 5° ordem. Apesar de todos os modelos que foram apresentados no item 2.7 terem sido testados, somente esses três modelos são mostrados nas figuras para melhorar a inteligibilidade.

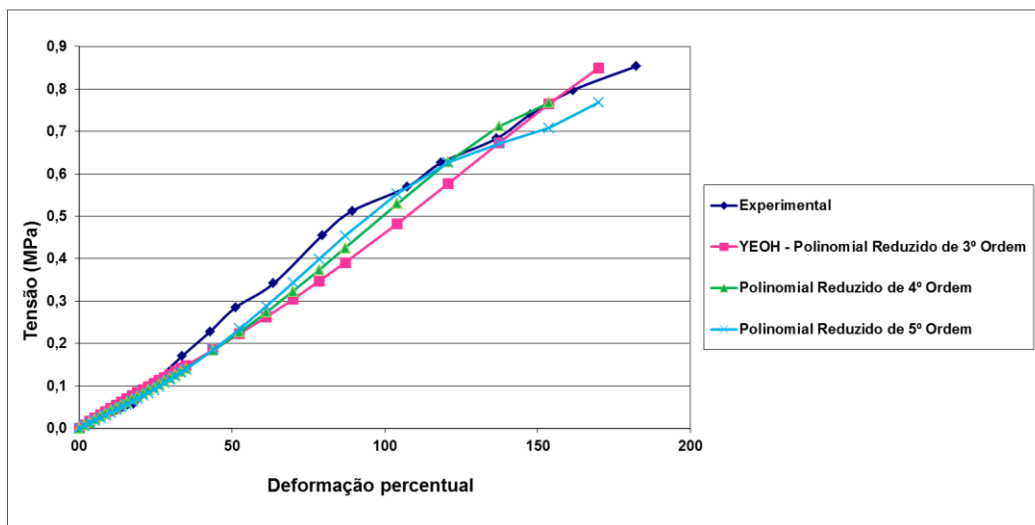


Figura 59 – Validação dos modelos constitutivos para a formulação NRSC

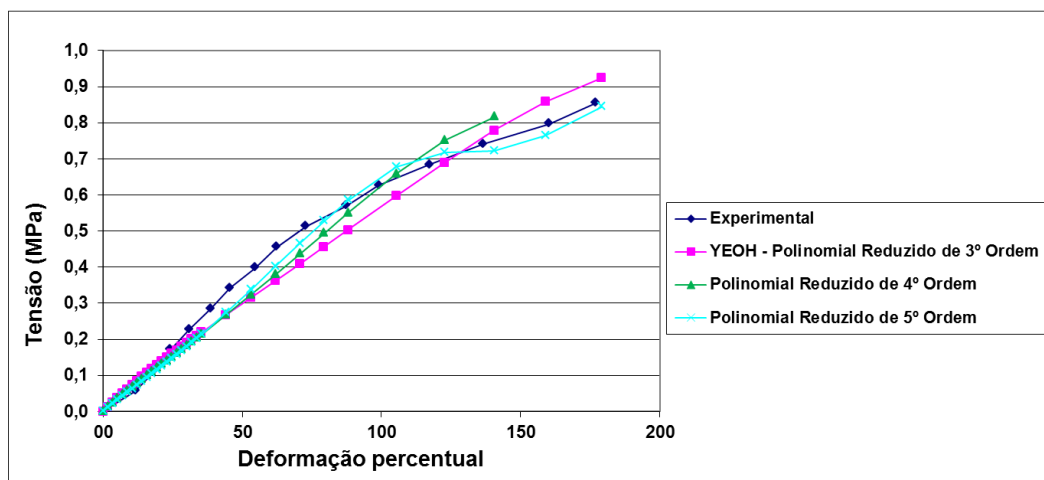


Figura 60 – Validação dos modelos constitutivos para a formulação SBRSC.

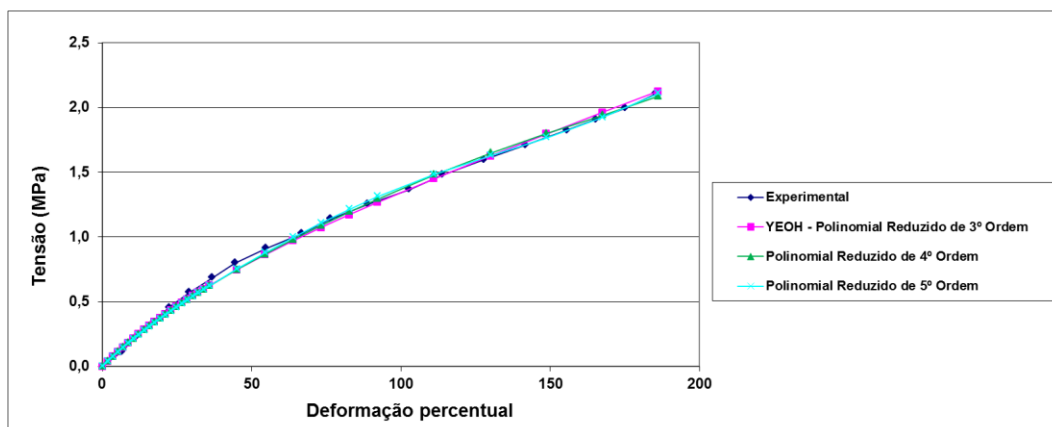


Figura 61 – Validação dos modelos constitutivos para a formulação NRCB.

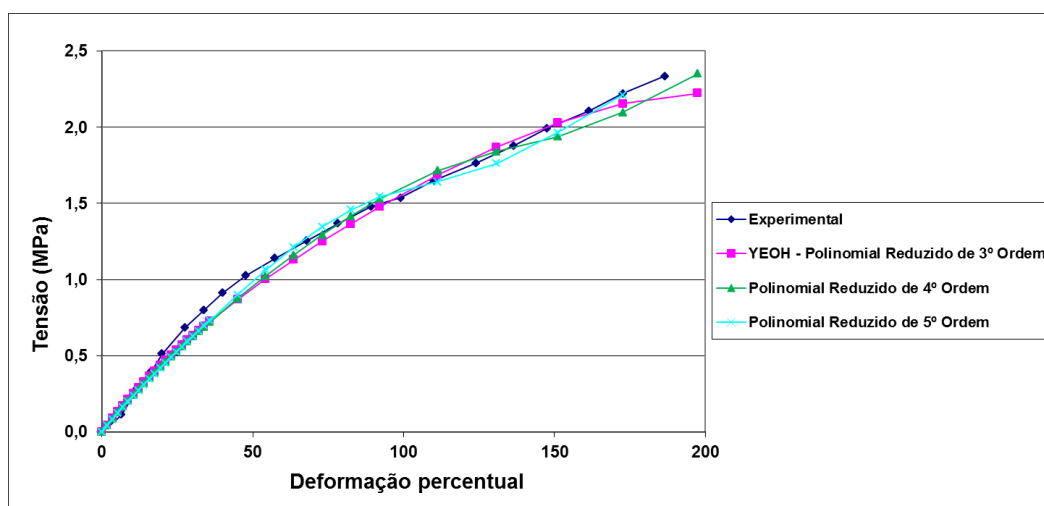


Figura 62 – Validação dos modelos constitutivos para a formulação SBRCB.

A princípio, os três modelos constitutivos se mostraram válidos, posteriormente, durante a simulação da fadiga De Mattia, somente o modelo de Yeoh convergiu. Desse modo, o modelo de polinomial reduzido de 3º ordem, ou *modelo de Yeoh*, foi o escolhido para a simulação do teste de fadiga De Mattia. A Tabela 14 mostra os coeficientes do modelo de Yeoh para todas as formulações.

Tabela 14 – Coeficientes do Modelo de Yeoh para cada formulação.

Coeficientes para modelo de Yeoh				
	C_{10}	C_{20}	C_{30}	D_1
NRSC	0,07735	0,02794	-0,00264	0,23410
SBRS	0,12186	0,02475	-0,00282	0,14860
NRCB	0,37880	0,00444	-0,00055	0,04780
SBRCB	0,44648	0,00462	-0,00088	0,04056

5.5. Modelamento da fadiga De Mattia

Como dito no item 4.2.5, dois tipos de malhas foram usadas para simular a fadiga De Mattia: uma malha hexaédrica e uma malha tetraédrica. Ambas foram confrontadas com os valores experimentais para validação geométrica e os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Validação geométrica das malhas hexaédricas e tetraédricas.

Dimensão (mm)	Medição experimental	Medição no modelo matemático	
	Corpo de prova	Malhas hexaédricas	Malhas tetraédricas
L	27	28,3	28,3
E	14	15,3	15,8
V	11	11,3	11,4

Os símbolos L, E e V referem-se às cotas dimensionais utilizadas para comparação entre modelos, como mostrado na Figura 63.

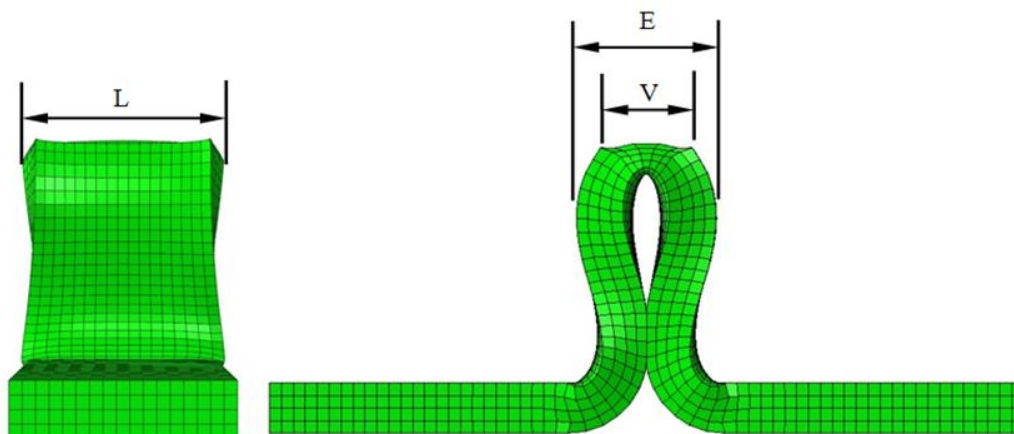


Figura 63 – Cotas para validação geométrica de tipo de elemento da malha.

Os resultados acima mostram que tanto a malha hexaédrica como a malha tetraédrica obtiveram resultados dimensionais próximos aos valores experimentais.

Os resultados para validação das malhas utilizando a variável indicadora de erro ENDENERI para a formulação NRCB são mostrados nas Figuras 64 e 65. Ambas as figuras estão na mesma escala de cores. A Tabela 16 mostra os valores máximos atingidos pela variável ENDENERI para todas as formulações usando as malhas tetraédricas e hexaédricas.

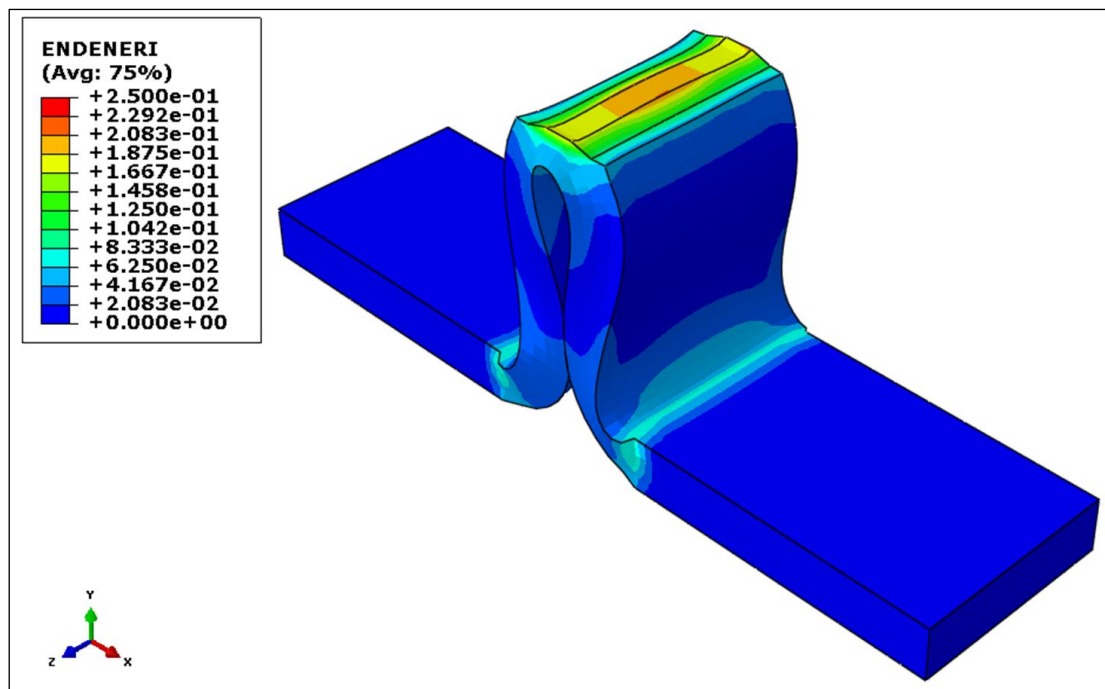


Figura 64 - Cálculo da variável ENDENERI para a formulação NRCB com malha hexaédrica.

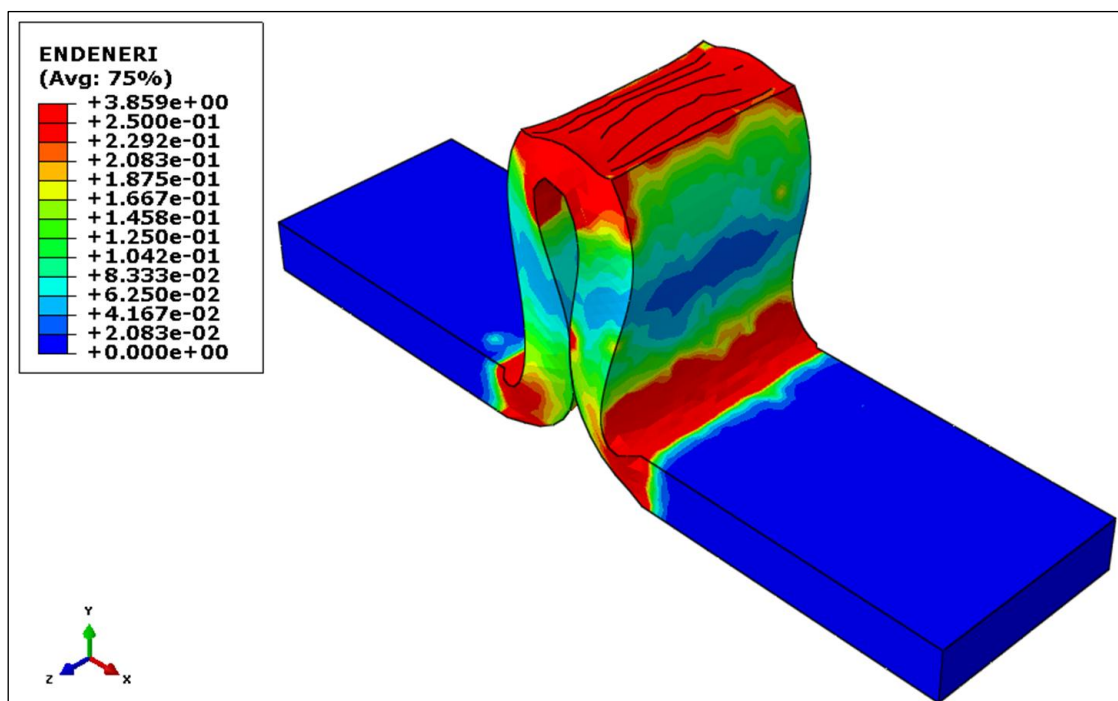


Figura 65- Cálculo da variável ENDENERI para a formulação NRCB com malha tetraédrica.

Tabela 16 - Valores máximos da variável ENDENERI para as quatro formulações com malhas hexaédricas e tetraédricas.

Valores máximos de ENDENERI (MPa)		
Formulação	Malhas hexaédricas	Malhas tetraédricas
NRSC	0,13	0,97
SBRSC	0,12	1,51
NRCB	0,21	3,86
SBRCB	0,23	4,20

Foi possível observar, com os dados da Tabela 16, que os valores da variável ENDENERI são muito superiores na malha tetraédrica do que na malha hexaédrica para todas as formulações e, conseqüentemente, o erro no cálculo da variável SENER (densidade de energia de deformação) é menor no caso da malha hexaédrica. Baseando-se nas considerações acima, decidiu-se pelo uso da malha hexaédrica.

A Figura 66 mostra os valores de densidade de energia de deformação do modelo do corpo de prova da formulação NRCB com a trinca do puncionamento inicial. A Figura 67 mostra um corte transversal da Figura 66 com visualização do puncionamento inicial.

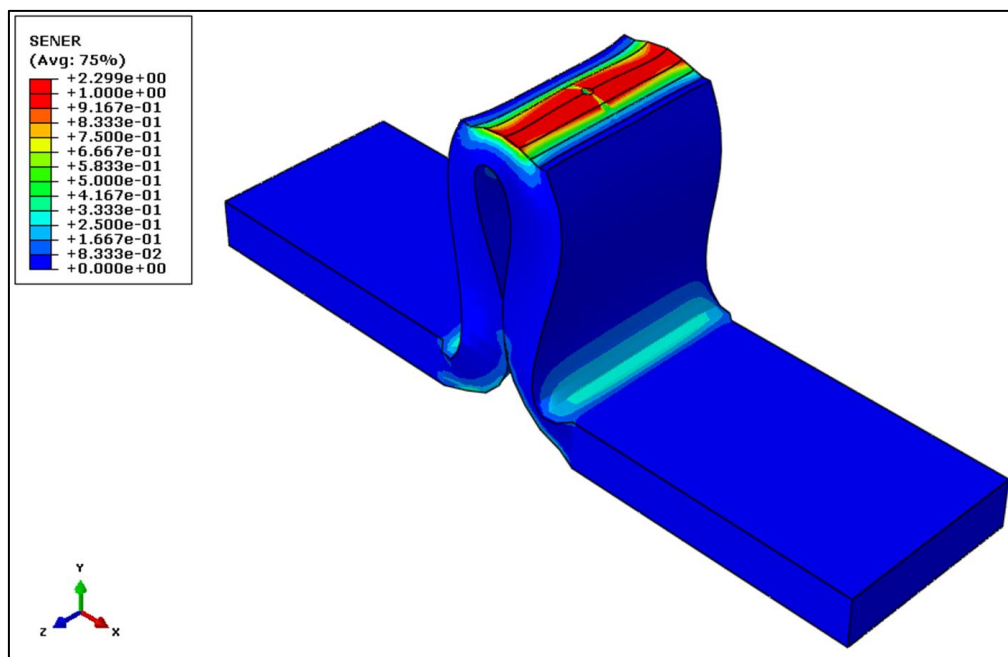


Figura 66 - Valores de densidade de energia de deformação do modelo do corpo de prova da formulação NRCB com a trinca do puncionamento inicial.

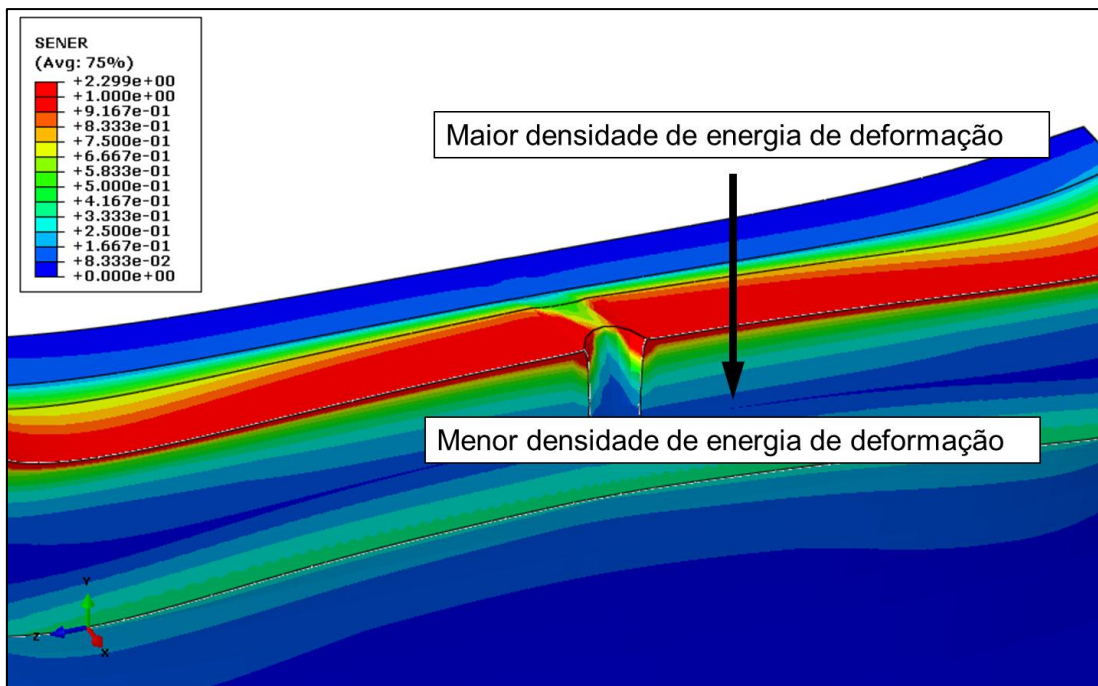


Figura 67 - Densidade de energia de deformação na área do puncionamento.

A análise da Figura 67 mostrou que a densidade de energia de deformação era maior na superfície externa superior da trinca, decrescendo à medida que se percorria a trinca em direção à superfície externa inferior. A disponibilidade de maior densidade de energia de deformação nas camadas mais superiores seria a explicação para o formato da trinca encontrado durante os ensaios, que mostraram comprimentos de trincas superiores nas camadas externas superiores, como mostrado na Figura 68.

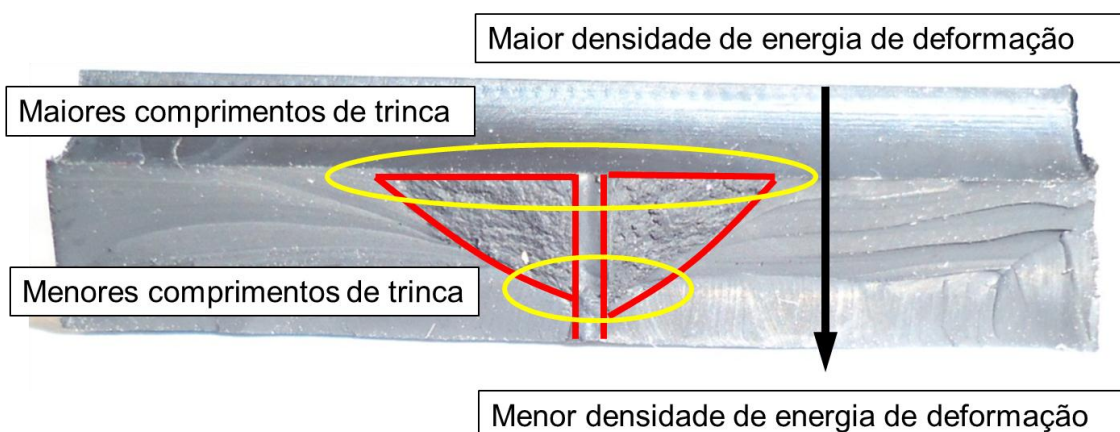


Figura 68 - Seção transversal da trinca do corpo de prova da formulação NRCB com comprimento de trinca de 9 mm. Relação entre formato da trinca e a densidade de energia de deformação.

A Figura 69 mostra o gráfico da energia de deformação calculada por MEF em função da área superficial da trinca

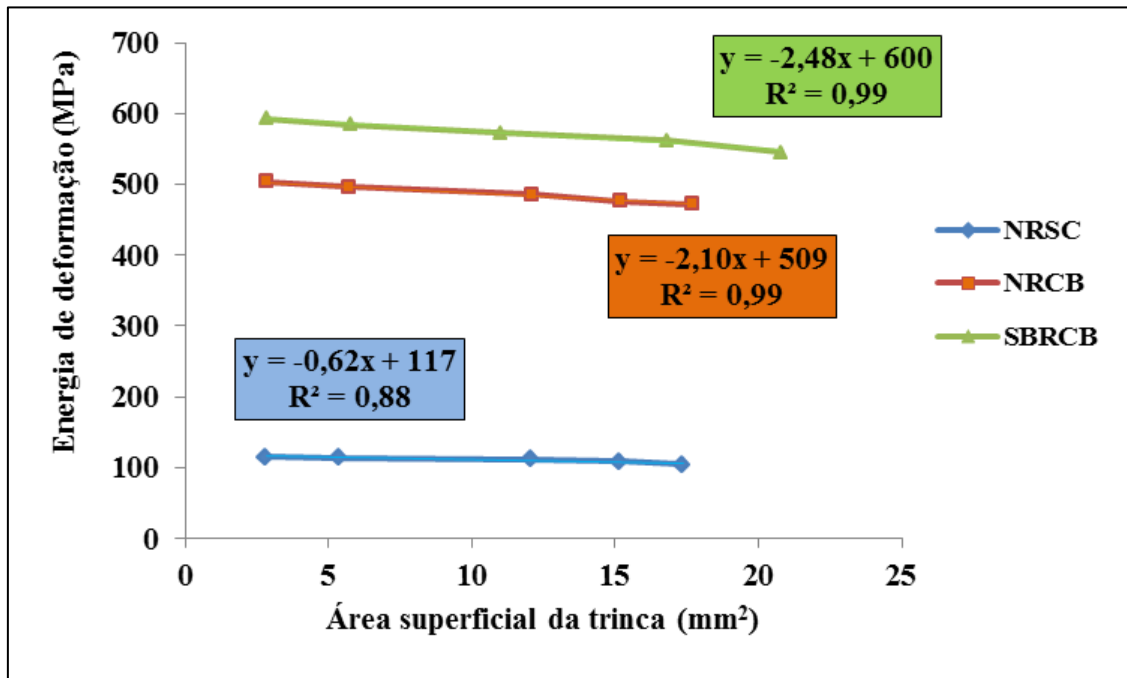


Figura 69 - Energia de deformação em função da área superficial da trinca

Nesse caso, a energia de deformação variou linearmente com área superficial para todos os materiais testados, o que indica que a derivada das curvas é constante. Matematicamente, pode-se então escrever que na fadiga De Mattia vale a Equação 5.2.

$$\frac{d\Pi}{dA} = \text{constante} \quad (5.2)$$

A Tabela 17 apresenta os valores da variação da energia de deformação em função da área superficial da trinca.

Tabela 17 - Variação da energia de deformação em função da área superficial da trinca.

Formulação	$d\Pi/dA$
NRSC	-0,62
NRCB	-2,10
SBRCB	-2,48

Usando-se a Equação 3.7, pode-se reescrever a Equação 5.2 na forma da Equação 5.3.

$$-\frac{d\Pi}{dA} = G = \textit{constante} \quad (5.3)$$

Considerando-se a Equação 5.3, a Equação 5.1 e a Figura 18 do trabalho de Lake e Lindley [19], pode-se então concluir que o teste de fadiga De Mattia ASTM D813 caracteriza o material do corpo de prova em apenas um ponto na curva de resistência à fadiga, como mostra esquematicamente a Figura 70.

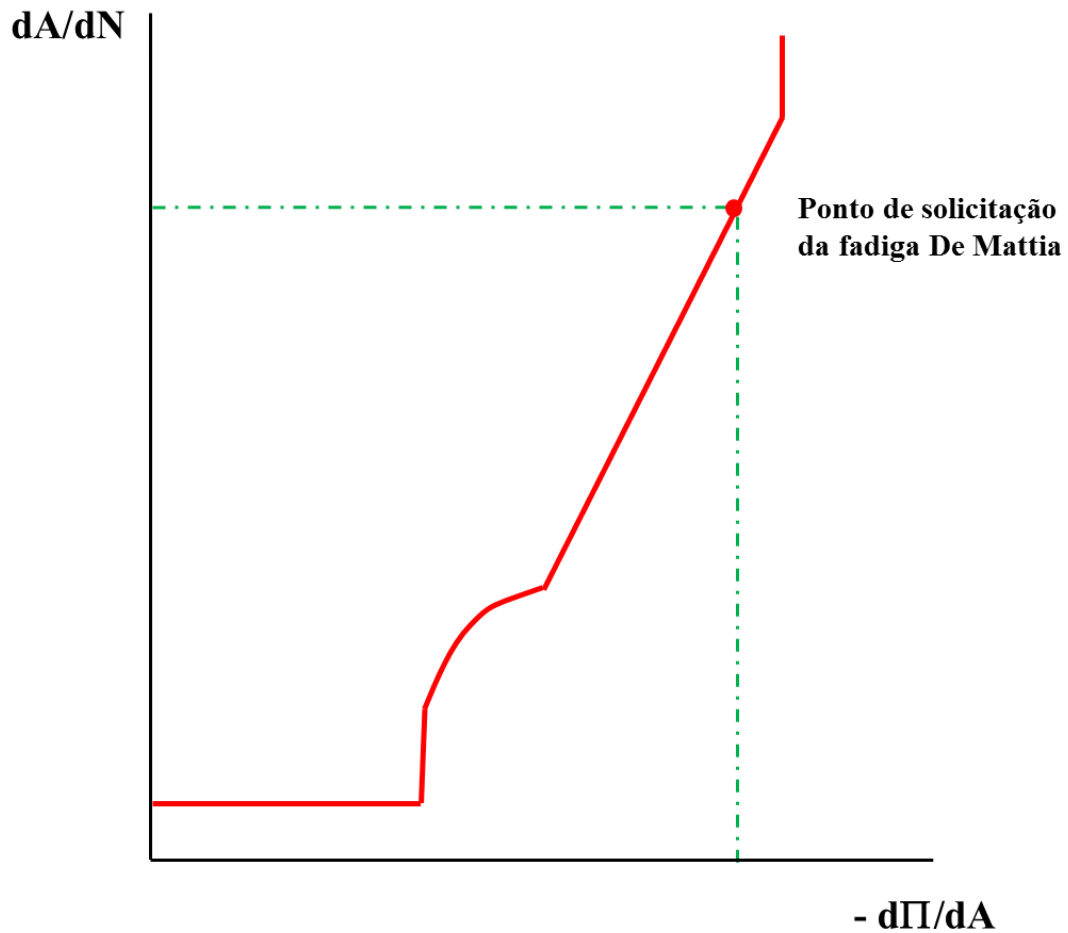


Figura 70 - Esquematização da caracterização da fadiga De Mattia de acordo com a abordagem de Lake e Lindley. Adaptado de [19]

Supondo-se dois materiais hipotéticos A e B, representados na Figura 71, de modo que atendam às seguintes condições:

1. Os dois materiais são solicitados somente no *regime 3* (crescimento de trinca segundo a Lei de Paris) quando submetidos ao teste de fadiga De Mattia;
2. As curvas de resistência à fadiga dos dois materiais não se interceptam na região do *regime 3*.

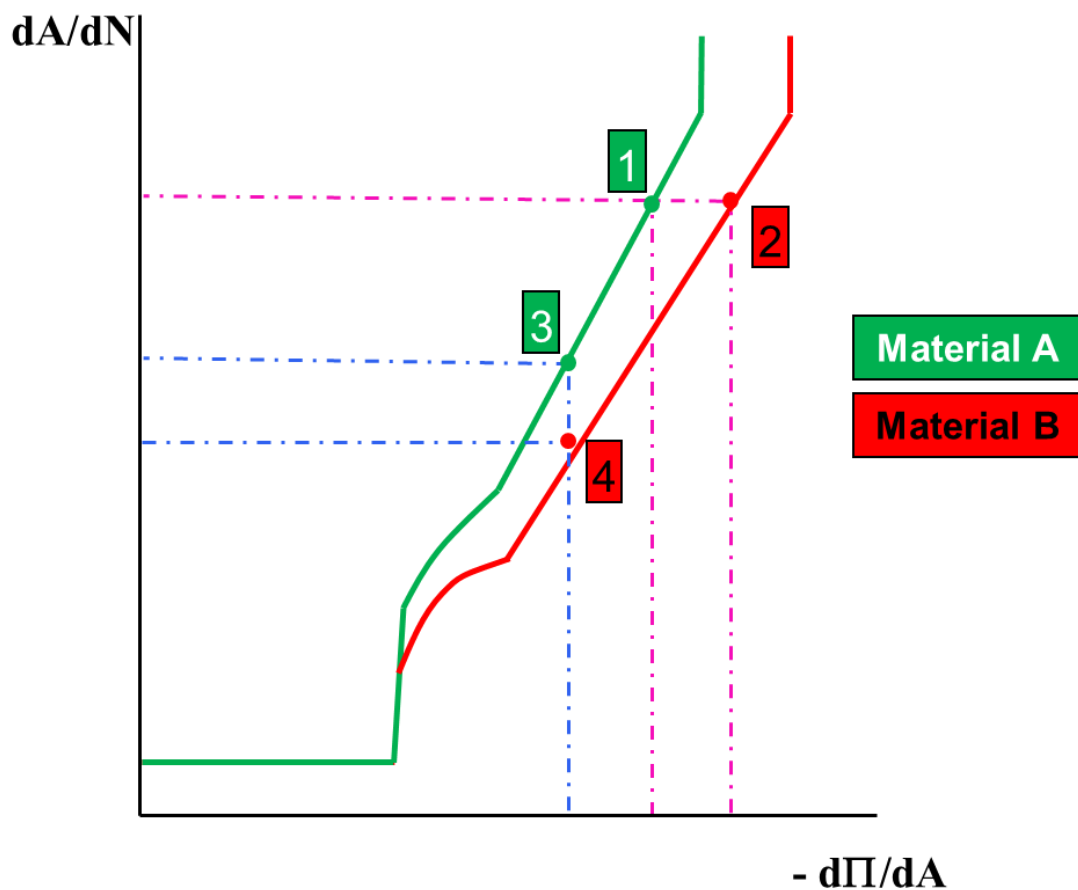


Figura 71 – Representação esquemática da curva de resistência à fadiga de dois materiais hipotéticos A e B. Adaptado de [17].

Pode-se afirmar que:

1. Se ambos os materiais obtiveram mesmo valor de dA/dN , então o material com maior valor de $d\Pi/dA$ é aquele que possui maior resistência à fadiga, situação ilustrada pelos pontos 1 e 2 na Figura 71.
2. Se ambos os materiais obtiveram mesmo valor de $-d\Pi/dA$, então o material com menor valor de dA/dN é aquele que possui maior resistência à fadiga, situação ilustrada pelos pontos 3 e 4 na Figura 71.
3. Em ambas as afirmações 1 e 2 acima, é possível caracterizar corretamente os dois materiais em caráter meramente qualitativo e comparativo.

Por outro lado, suponha-se agora que existam dois materiais C e D, mostrados na Figura 72, que tenham as seguintes características:

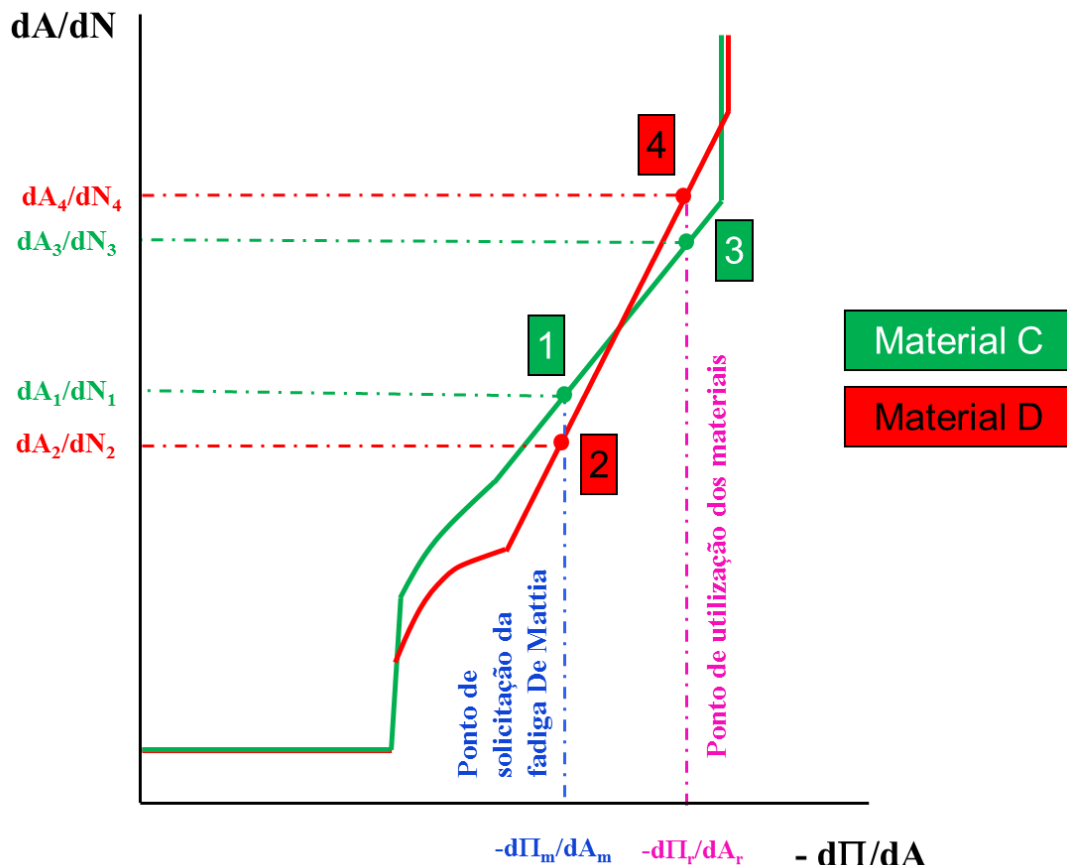


Figura 72 - Representação esquemática da curva de resistência à fadiga de dois materiais hipotéticos C e D, e os respectivos pontos de solicitação na fadiga De Mattia e em utilização em um dado emprego. Adaptado de (17).

1. Ambos os materiais C e D obtiveram o mesmo valor de taxa de energia de deformação com crescimento da área superficial da trinca no teste De Mattia, chamado de $-d\Pi_m/dA_m$, e o mesmo encontra-se no *regime 3*.
2. Ambos os materiais C e D, quando utilizados em seu emprego, apresentam o mesmo valor de taxa de energia de deformação com crescimento da área superficial da trinca, chamado de $-d\Pi_r/dA_r$ e o mesmo encontra-se no *regime 3*.
3. As curvas de resistência à fadiga se interceptam entre os pontos $d\Pi_m/dA_m$ e $-d\Pi_r/dA_r$ na região do *regime 3*.

Pode-se afirmar que a avaliação realizada no teste de fadiga De Mattia apresentam resultados não correlacionáveis àqueles observados quando materiais são usados em seus empregos usuais. Essa conclusão corrobora e justifica então a afirmação da norma em seu parágrafo 4.2 que diz que “não há necessariamente correlação exata os resultados obtidos pelo teste e os resultados do material em serviço” [11].

Os resultados obtidos neste trabalho com a formulação SBRSC sugerem ainda que se um material apresentar baixa resistência à fadiga no teste De Mattia, provavelmente está sendo solicitado energeticamente entre o *regime 3* (crescimento de trinca segundo a Lei de Paris) e *regime 4* (crescimento da trinca catastrófico) no gráfico da Figura 18, devendo, por isso, verificar-se se está ocorrendo propagação estática da trinca quando o corpo de prova é submetido à máxima deformação.

6. CONCLUSÕES

O trabalho aqui desenvolvido seguiu uma linha de estudo que procurou sintetizar as análises de fadiga de materiais elastoméricos e os estudos de modelamento matemático que se desenvolveram ao longo dos anos.

Porém, a proposta deste trabalho foi além das pesquisas anteriores, aplicando os resultados dessa síntese a um método de avaliação de resistência à fadiga amplamente utilizada na indústria da borracha, especialmente na fabricação de pneumáticos.

A análise dos dados de reometria indicou que o sistema vulcanizante empregado foi eficaz na obtenção de módulo TS3 similar entre as formulações com carga e sem carga de NR e SBR.

Os resultados apresentados na caracterização em ensaios de tração apresentaram boa correlação entre modelo matemático e dados experimentais, possibilitando o avanço para a simulação da fadiga De Mattia.

O teste do tipo de elemento de malha é consoante com a literatura, mostrando a melhor adequação do elemento hexaédrico linear no modelamento.

A borracha natural apresentou melhores resultados de resistência à fadiga do que o SBR, fenômeno esse atribuído a sua capacidade de cristalizar quando submetida à tração.

Quando se emprega negro de fumo na formulação, a concavidade da curva *comprimento da trinca x número de ciclos* era voltada para baixo, ocorrendo o oposto quando não era empregado negro de fumo. Acreditou-se aqui que esse fenômeno se deve ao aumento de módulo do composto ao redor da carga que aumentaria o valor da energia de deformação localmente, causando cavitação no material.

Baseado nas análises dos comprimentos das trincas e de sua área superficial, verificou-se o comportamento quadrático da variação da área superficial da trinca em função do comprimento da trinca.

Observou-se durante o desenvolvimento dos experimentos para todas as formulações que o crescimento da trinca não foi contínuo e nem foi simétrico em relação ao plano longitudinal de simetria. Conclui-se que isso se deveu às nucleações de trincas secundárias que se desenvolveram ao longo do teste e que posteriormente se uniam à trinca principal.

Pode-se averiguar que o teste de fadiga De Mattia ASTM D813 caracteriza o material do corpo de prova em apenas um ponto na curva de resistência à fadiga.

Em função do conhecimento adquirido neste trabalho, pôde-se verificar, que se dois materiais satisfizerem as seguintes condições:

1. Os dois materiais são solicitados somente no regime 3 (crescimento de trinca segundo a Lei de Paris) quando submetidos ao teste de fadiga De Mattia;
2. As curvas de resistência à fadiga dos dois materiais não se interceptam na região do regime 3.

Então, pode-se concluir que:

1. Se ambos os materiais obtiveram mesmo valor de dA/dN , então o material com maior valor de $-d\Pi/dA$ é aquele que possui maior resistência à fadiga.
2. Se ambos os materiais obtiveram mesmo valor de $-d\Pi/dA$, então o material com menor valor de dA/dN é aquele que possui maior resistência à fadiga.
3. Em ambas as afirmações 1 e 2 acima, é possível caracterizar corretamente os dois materiais em caráter meramente qualitativo e comparativo.

Pode-se concluir, também, que se as seguintes condições forem verificadas para dois materiais:

1. Ambos os materiais obtiverem o mesmo valor de taxa de energia de deformação com crescimento da área superficial da trinca no teste De Mattia chamado de $-d\Pi_m/dA_m$, e o mesmo encontra-se no *regime 3*.
2. Ambos os materiais quando utilizados em seu emprego, apresentam o mesmo valor de taxa de energia de deformação com crescimento da área superficial da trinca, chamado de $-d\Pi_r/dA_r$ e o mesmo encontra-se no *regime 3*.
3. As curvas de resistência à fadiga se interceptam entre os pontos $d\Pi_m/dA_m$ e $-d\Pi_r/dA_r$ na região do *regime 3*.

Pode-se afirmar que a avaliação realizada no teste de fadiga De Mattia apresentam resultados não correlacionáveis àqueles observados quando os materiais são usados em seus empregos usuais. Essa conclusão corrobora e justifica então a afirmação da norma em seu parágrafo 4.2 que diz que “não há necessariamente correlação exata entre os resultados obtidos pelo teste e os resultados do material em serviço” [11].

Finalmente, conclui-se que a análise da área da superfície da trinca combinada às técnicas MEF, melhora a compreensão do teste De Mattia D813.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Propõe-se como continuação deste trabalho a comparação das conclusões aqui obtidas para o teste de fadiga à flexão De Mattia ASTM D813 com os resultados de outros métodos como o descrito pela norma ASTM D430– Método B, equivalente à ASTM D813, porém sem o puncionamento, e resultados obtidos por outros modos de avaliação de resistência à fadiga, como o teste na máquina Monsanto que fornece curva de resistência à fadiga em tração.

Como outra linha de trabalho, sugere-se a realização dos estudos aqui apresentados, porém com ênfase no comportamento de materiais envelhecidos.

8. BIBLIOGRAFIA

1. BARANWALL, K. C.; STEPHENS, H. L. **Basic Elastomer Technology**. Baltimore: United Book Press, 2001. ISBN 0-912415-07-X.
2. ROCHA, E. C. D.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de Transformação de Elastômeros**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2003. ISBN 85-85710-11-X.
3. PIRELLI PNEUS LTDA. **Pirelli Pneus Ltda**. Disponível em:
<http://www.pirelli.com/tyre/it/it/car/sheet/winter_sottozero_serie2.html?url=%3Fsubtyre%3DCAR%26season%3DWINTER>. Acesso em: 01 de outubro de 2013.
4. MAXBOR INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ARTEFATOS DE BORRACHA LTDA. Maxbor Indústria e Comércio de Artefatos de Borracha Ltda. Disponível em:
<<http://www.maxbor.com.br/metal-borracha.html>>. Acesso em: 01 de outubro de 2013.
5. NASA. **ShuttleMissions**. Disponível em:
<http://www.nasa.gov/mission_pages/shuttle/shuttlemissions/archives/sts-51L.html>. Acesso em: 29 abr. 2012.
6. THE NATIONAL HIGHWAY TRAFFIC SAFETY ADMINISTRATION (NHTSA). Engineering Analysis Report and Initial Decision Regarding EA00-023: Firestone Wilderness AT Tires. **Site da The National Highway Traffic Safety Administration**, Outubro 2001. Disponível em:
<<http://www.nhtsa.gov/nhtsa/announce/press/Firestone/firestonesummary.html>>. Acesso em: 27 jan. 2013.

7. GENT, A. N. **Engineering with Rubber**. Munich: Hanser Publishers, 2001. ISBN 1-56990-299-2.
8. VIANA, R. C. **Adesão Borracha-Latão**: A Influência do Cobalto, do Sistema HMMM (Hexametoximetilmelamina)-Resorcinol e da Temperatura na Interface. 2006. 223f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
9. GENT, A. N.; WALTER, J. D. **The Pneumatic Tire**. Akron: National Highway Traffic Safety Administration, 2005.
- 1 MARK, J. E.; ERMAN, B.; EIRICH, R. **The Science and Technology of Rubber**.
0. Burlington: Elsevier Academic Press, 2005. ISBN 0-12-464786-3.
- 1 ASTM International. **Standard Test Method for Rubber Deterioration D813-07**
1. **- Crack Growth**. West Conshohocken, 2007.
- 1 ASTM International. **Standard Terminology Relating to Rubber D 1566 - 03a**.
2. West Conshohocken, 2003.
- 1 DE, S. K.; WHITE, J. R. **Rubber Technologist's Handbook**. Exeter: Rapra
3. Technology Limited, 2001. ISBN 1-85957-262-6.
- 1 SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4. ed. New Jersey:
4. John Wiley & Sons, 2006.
- 1 LE CAM, J. -B.; HUNEAU, B.; VERRON, E. Description of Fatigue Damage in
5. Carbon Black Filled Natural Rubber. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials & Structures**, 31, p.1031-1038 , 2008.
- 1 MARCZAK, R. J.; GHELLER JR., J.; HOSS, L. **Caracterização de Elastômeros**
6. **para Simulação Numérica**. São Leopoldo: Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2006. ISBN 978-85-60375-03-5.
- 1 OZELO, R. R. M. **Propagação de trincas interfaciais e fadiga em compostos de**
7. **borracha submetidos a envelhecimento**, 2010. 129 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas.
- 1 ALVES FILHO, A. **Elementos Finitos**: a Base da Tecnologia CAE. 1. ed. São
8. Paulo: Érica, 2000. ISBN 85-7194-7414.
- 1 LAKE, G. J.; LINDLEY, P. B. The Mechanical Fatigue Limit for Rubber, **Journal**
9. **of Applied Polymer Science**, Welwyn Garden City, 9, p. 1233-1251, 1965.
- 2 GDOUTOS, E. E. **Fracture Mechanics**: An Introduction (Solid Mechanics and Its

0. Applications). Dordrecht: Springer, 2005. ISBN 1-4020-2863-6.
- 2 AUER, E. E.; DOAK, K. W.; SCHAFFNER, I. J. Factors Affecting Laboratory
1. Cut-Growth Resistance of Cold SBR Tread Stocks. **Rubber Chemistry and Technology**, 31,p. 185-201, 1958.
- 2 BEATTY, J. R. Fatigue of Rubber. **Rubber Chemistry Technology**, 37, p.1341-
2. 1364, 1964.
- 2 VERRON, E.; ANDRIYANA, A. Definition of a New Predictor for Multiaxial
3. Fatigue Crack Nucleation in Rubber. **Journal of Mechanics and Physics of Solids**, p. 417-443, 2008.
- 2 BUSFIELD, J. J. C.; ASARE, S.; THOMAS, A. G. Cyclic Stress Relaxation (CSR)
4. of Filled Rubber and Rubber Components. **Rubber Chemistry and Technology**, 82, p. 104-112, 2009.
- 2 GÖRITZ, D.; KISS, M. On the Origin of Strain-Induced Crystallization. **Rubber**
5. **Chemistry and Technology**, 59, p. 40-45, 1986.
- 2 GENT, A. N.; RAZZAGHI-KASHANI, M.; HAMED, G. R. Why Do Cracks Turn
6. Sideways? **Rubber Chemistry and Technology**, 76, p. 122-131, 2003.
- 2 MARS, W. V.; FATEMI, A. Factors that Affect the Fatigue Life of Rubber: A
7. Literature Survey. **Rubber Chemistry and Technology**, 76, p. 391-412, 2004.
- 2 HUNEAU, B. Strain-induced Crystallization of Natural Rubber: A Review of X-
8. Ray Diffraction Investigation. **Rubber Chemistry and Technology**, 84, p. 425-452, 2011.
- 2 MARS, W. V. Computed Dependence of Rubber's Fatigue Behavior on Strain
9. Crystallization. **Rubbber Chesmistry and Technology**, 82,p. 51-61, 2009.
- 3 WANG, L.-R.; LU, Z.-H. Modeling Method of Constitutive Law of Rubber
0. Hyperelasticity Based on Finite Element Simulations. **Rubber Chemistry and Technology**, n. 76, p. 271-285, 2002.
- 3 OZELO, R. R. M.; SOLLERO, P.; COSTA, A. L. A. An Alternative Technique to
1. Evaluate Crack Propagation Path in Hyperlastic Materials. **Tire Science and Technology**, 40, p. 42-58, 2012.
- 3 ESHELBY, J. D. The Continuum Theory of Lattice Defects, v. 3, Nova Yorque:
2. Academic Press, 1956.
- 3 SCHUBEL, P. M.; GDOUTOS, E. E.; DANIEL, I. M. Fatigue Characterization of

3. Tire Rubber. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, 42,.p. 149-154, 2004.
- 3 MARS, W. V. Multiaxial Fatigue Crack Initiation in Rubber. **Tire Science and**
4. **Technology**, 29, p. 171-185, 2001.
- 3 MARS, W. V.; FATEMI, A. Criteria for Fatigue Nucleation in Rubber under
5. Multiaxial Loading. In: BESTO, D. **Constitutive Models for Rubber**. Lisse: Swets & Zeitlinger, 2001. p. 213-219.
- 3 RICE, J. R. A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain
6. Concentration by Notches and Cracks. **Journal of Applied Mechanics**, 35, p. 379-386, 1968.
- 3 LIEBOWITZ, H. **Mathematical Analysis in the Mechanics of Fracture**. Nova
7. Yorque: Academic Press, 1968.
- 3 BARATI, E.; ALIZADEH, Y.; BERTO, F. Some New Practical Equations for
8. Rapid Calculation of J-Integral in Plates Weakened by U-notches Under Bending. **Materials and Design**, 31,p. 2964-2971, 2010.
- 3 SAINTIER, N.; CAILLETAUD, G.; PIQUES, R. Crack Initiation and Propagation
9. under Multiaxial Fatigue in a Natural Rubber. **International Journal of Fatigue**, 28, p. 61-72, 2008.
- 4 JAE-HOON, K.; HYUN-YONG, J. Effects of Carbon Black on the Fatigue Life,
0. Critical J-Value and Fracture Morphology and a New Estimated Equation for Natural Rubber. **KSME International Journal**, 18, p. 915-923, 2004.
- 4 WANG, M.-J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic
1. Properties of Filled Vulcanizates. **Rubber Chemistry and Technology**, 71, p. 520-584, 1998.
- 4 Chemicals Technology. **Chemicals-Technology**. Disponivel em:
2. <<http://www.chemicals-technology.com/projects/asahi-kasei-plant/asahi-kasei-plant3.html>>. Acesso em: 14 jul. 2013.
- 4 ASTM International. **Standard Test Method for Vulcanized Rubber and**
3. **Thermoplastic Elastomer - Tension - D412-98a**. West Conshohocken, 2000.
- 4 BHOWMICK, A. K.; BASU, S.; DE, S. K. Scanning Electron Microscopy Studies
4. of Nitrile Rubber Fractured Surfaces. **Rubber Chemistry and Technology**, 53, p. 321-326, 1980.
- 4 MATHEW, N. M.; BHOWMICK, A. K.; DE, S. K. Chemical and Scanning
5. Electron Microscopy Studies on Fatigue Failure of Natural Rubber Vulcanizates.

Rubber Chemistry and technology, 55, p. 51-61, 1982.

- 4 ZIENKIEWICZ, O. C.; ZHU, J. Z. A Simple Error Estimator and Adaptive
6. Procedure for Practical Engineering Analysis. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, 24, p. 337–357, 1987.
- 4 CORAN, A. Y. Vulcanization: Conventional and Dynamic. **Rubber Chemistry**
7. **and Technology**, Akron, 68, 1995.p. 351-375.
- 4 LEE, M. -P.; MOET, A. Analysis of Fatigue Crack Propagation in NR/BR Rubber
8. Blend. **Rubber Chemistry and Technology**, 66,p. 304-316, 1992.
- 4 LAKE, G. J. Fatigue and Fracture of Elastomers. **Rubber Chemistry and**
9. **Technology**, 68, p. 435-460, 1995.
- 5 ROQUE, M. R. **Análise Teórica e Experimental de Elastômeros**. 2007 . 100f..
0. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.