

COMPÓSITOS ESTRUTURAIS

tecnologia e prática

Mirabel Cerqueira Rezende
Michelle Leali Costa
Edson Cocchieri Botelho



Artliber
EDITORA

Mirabel Cerqueira Rezende
Michelle Leali Costa
Edson Cocchieri Botelho

COMPÓSITOS ESTRUTURAIS: Tecnologia e Prática

Sumário

Apresentação	17
1 – Materiais compósitos poliméricos	19
1.1 – O que são compósitos.....	21
1.2 – Fibras e matrizes	24
1.3 – Matrizes termorrígidas	27
1.4 – Matrizes termoplásticas.....	28
1.5 – Interface	31
1.6 – Pré-impregnados	33
1.7 – Laminados.....	34
1.8 – Efeitos ambientais	37
1.9 – Mecanismos de absorção da umidade	39
1.10 – Danos em compósitos	40
1.11 – Conclusão.....	41
1.12 – Referências.....	41
2 – Compósitos estruturais em aplicações de engenharia	47
2.1 – Introdução.....	49
2.2 – Setor aeroespacial.....	51
2.3 – Transporte.....	57
2.4 – Indústria da construção civil	58
2.5 – Engenharia eólica.....	58
2.6 – Células combustível	59
2.7 – Outras aplicações	60
2.8 – Olhando para o futuro	60
2.9 – Referências	61
3 – Matrizes e reforços.....	63
3.1 – Resinas bismaleimidas: obtenção e potencial de aplicação no setor aeroespacial.....	65
3.1.1 – Introdução	65
3.1.2 – Considerações iniciais	66
3.1.3 – Preparação/obtenção	67
3.1.4 – Propriedades mecânicas	71

3.1.5 – Cargas, reforços e adjuvantes	78
3.1.6 – Processamento e concepção de peças.....	79
3.1.7 – Produtos, fabricantes e nomes comerciais	81
3.1.8 – Conclusão	81
3.1.9 – Referências.....	82
3.2 – Estudo da influência do diluente reativo PGE na cinética de cura da resina epóxi em compósitos estruturais.....	83
3.2.1 – Introdução	83
3.2.2 – Materiais e métodos	84
3.2.3 – Resultados e discussões	87
3.2.4 – Conclusão	93
3.2.5 – Referências.....	93
3.3 – Análise reológica de resinas fenólicas e furfurílicas utilizadas no processamento de materiais carbonosos	94
3.3.1 – Introdução	94
3.3.2 – Materiais e métodos	95
3.3.3 – Resultados e discussões	95
3.3.4 – Conclusão	100
3.3.5 – Referências.....	100
3.4 – Polímeros termoplásticos de alto desempenho e a sua utilização na obtenção de compósitos estruturais	101
3.4.1 – Introdução	101
3.4.2 – Polímeros termoplásticos de alto desempenho	102
3.4.3 – Obtenção de CMP termoplástica utilizado a moldagem por compressão a quente.....	107
3.4.4 – Conclusão	109
3.4.5 – Referências.....	109
3.5 – Síntese da poliamida 6/6 por polimerização interfacial com impregnação simultânea de cabos de fibras de carbono	111
3.5.1 – Introdução	111
3.5.2 – Mecanismos de reação.....	111
3.5.3 – Materiais e métodos	113
3.5.4 – Resultados e discussões	114
3.5.5 – Conclusão	121
3.5.6 – Referências.....	121
3.6 – Síntese do poli(ácido âmico) para aplicação como interfase em compósitos termoplásticos de alto desempenho.....	121
3.6.1 – Introdução	122
3.6.2 – Materiais e métodos	127
3.6.3 – Resultados e discussões	129
3.6.4 – Conclusão	133
3.6.5 – Referências.....	133
3.7 – Estudo do comportamento de cristalização do poli(sulfeto de fenileno).....	134
3.7.1 – Introdução	134
3.7.2 – Materiais e métodos	136
3.7.3 – Resultados e discussão.....	137
3.7.4 – Conclusão	144

3.7.5 – Referências.....	145
3.8 – Tratamento superficial de fibras de carbono	145
3.8.1 – Introdução	145
3.8.2 – Materiais e métodos	146
3.8.3 – Propriedades mecânicas	147
3.8.4 – Caracterização das superfícies	147
3.8.5 – Resultados e discussões	148
3.8.6 – Conclusão	159
3.8.7 – Referências.....	159
4 – Processamento de compósitos	161
4.1 – Métodos de estudo da cinética de polimerização de resinas epóxi	163
4.1.1 – Introdução	164
4.1.2 – Cinética de polimerização	164
4.1.3 – Materiais e métodos	167
4.1.4 – Escolha do método a ser utilizado	171
4.1.5 – Conclusão	172
4.1.6 – Referências.....	173
4.2 – Estabelecimento do ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos.....	174
4.2.1 – Introdução	174
4.2.2 – Materiais e métodos	175
4.2.3 – Resultados e discussões	176
4.2.4 – Conclusão	185
4.2.5 – Referências.....	185
4.3 – Processamento de laminados de compósitos poliméricos avançados com bordas moldadas.....	186
4.3.1 – Introdução	186
4.3.2 – Processamento de compósitos poliméricos avançados.....	187
4.3.3 – Materiais e métodos	192
4.3.4 – Resultados e discussões	193
4.3.5 – Conclusão	196
4.3.6 – Referências.....	196
4.4 – Avaliações térmicas, cristalográfica e reológica de compósitos de fibras de carbono/poliamida	197
4.4.1 – Introdução	197
4.4.2 – Materiais e métodos	199
4.4.3 – Resultados e discussões	200
4.4.4 – Conclusão	210
4.4.5 – Referências.....	210
4.5 – Obtenção de compósitos de fibra de carbono/poliamida 6/6 pelo processo de pultrusão reativa.....	211
4.5.1 – Introdução	211
4.5.2 – Aspectos econômicos do processo de pultrusão reativa.....	213
4.5.3 – Pultrusão reativa da poliamida 6/6.....	215
4.5.4 – Aplicações.....	218
4.5.5 – Conclusão	219
4.5.6 – Referências.....	219

5 – Propriedades mecânicas	221
5.1 – Estudo de <i>tack</i> de pré-impregnados	223
5.1.1 – Introdução	223
5.1.2 – Materiais e métodos	226
5.1.3 – Resultados e discussões	227
5.1.4 – Conclusão	241
5.1.5 – Referências.....	241
5.2 – Avaliação das propriedades mecânicas de algumas famílias de compósitos carbono/epóxi utilizados no setor aeronáutico	241
5.2.1 – Introdução	241
5.2.2 – Materiais e métodos	243
5.2.3 – Resultados e discussões	245
5.2.4 – Conclusão	256
5.2.5 – Referências.....	257
5.3 – Análise fractográfica de compósitos carbono/epóxi caracterizados em resistência ao cisalhamento interlaminar	258
5.3.1 – Introdução	258
5.3.2 – Materiais e métodos	258
5.3.3 – Resultados e discussões	259
5.3.4 – Conclusão	265
5.3.5 – Referências.....	266
5.4 – Efeito da interface nas propriedades de impacto e de tração de compósitos de matrizes de polipropileno reforçadas com fibra de carbono	266
5.4.1 – Introdução	266
5.4.2 – Materiais e métodos	267
5.4.3 – Resultados e discussões	269
5.4.4 – Conclusão	279
5.4.5 – Referências.....	279
5.5 – Efeito higrotérmico sobre as propriedades de cisalhamento de compósitos de fibras de carbono/epóxi	280
5.5.1 – Introdução	280
5.5.2 – Materiais e métodos	280
5.5.3 – Resultados e discussões	282
5.5.4 – Conclusão	288
5.5.5 – Referências.....	288
5.6 – Processamento e efeito higrotérmico no comportamento viscoelástico de compósitos de fibras de vidro/epóxi	289
5.6.1 – Introdução	289
5.6.2 – Materiais e métodos	289
5.6.3 – Resultados e discussões	292
5.6.4 – Conclusão	296
5.6.5 – Referências.....	297
5.7 – Resistência à tração de laminados carbono/epóxi com bordas moldadas e usinadas.....	297
5.7.1 – Introdução	297
5.7.2 – Materiais e métodos	299
5.7.3 – Resultados e discussões	304

5.7.4 – Conclusão	310
5.7.5 – Referências.....	310
5.8 – Influência do condicionamento ambiental na resistência à tração de compósitos de carbono/ epóxi reparados.....	311
5.8.1 – Introdução	311
5.8.2 – Materiais e métodos	312
5.8.3 – Resultados e discussões	315
5.8.4 – Conclusão	318
5.8.5 – Referências.....	318
5.9 – Comportamento mecânico de compósitos de fibras de carbono/poliamida.....	319
5.9.1 – Introdução	319
5.9.2 – Materiais e métodos	319
5.9.3 – Resultados e discussões	323
5.9.4 – Conclusão	331
5.9.5 – Referências.....	331
5.10 – Caracterização mecânica via ensaios de cisalhamento interlaminar e de mecânica da fratura de compósitos de poliamida/fibra de carbono	331
5.10.1 – Introdução	331
5.10.2 – Materiais e métodos	332
5.10.3 – Resultados e discussões	337
5.10.4 – Conclusão	341
5.10.5 – Referências	341
5.11 – Conteúdo crítico de vazios em compósitos poliméricos	342
5.11.1 – Introdução	342
5.11.2 – Materiais e métodos	344
5.11.3 – Resultados e discussões	346
5.11.4 – Conclusão	355
5.11.5 – Referências	356
5.12 – Efeito dos vazios na absorção de umidade por compósitos poliméricos	357
5.12.1 – Introdução	357
5.12.2 – Materiais e métodos	357
5.12.3 – Resultados e discussões	359
5.12.4 – Conclusão	365
5.12.5 – Referências	366
6 – Compósitos híbridos.....	367
6.1 – Avaliação da adesão de laminados de fibras contínuas-epóxi/alumínio	369
6.1.1 – Introdução	369
6.1.2 – Materiais e métodos	370
6.1.3 – Resultados e discussões	373
6.1.4 – Conclusão	377
6.1.5 – Referências.....	378
6.2 – Comportamento viscoelástico de laminados metal/fibra a partir do método de vibração livre	379
6.2.1 – Introdução	379
6.2.2 – Materiais e métodos	379

6.2.3 – Resultados e discussões	381
6.2.4 – Conclusão	387
6.2.5 – Referências.....	387
6.3 – Efeito higrotérmico no comportamento vibracional de compósitos híbridos metal/fibras de vidro/epóxi.....	387
6.3.1 – Introdução	387
6.3.2 – Materiais e métodos	388
6.3.3 – Resultados e discussões	388
6.3.4 – Conclusão	395
6.3.5 – Referências.....	396

COMPÓSITOS ESTRUTURAIS EM APLICAÇÕES DE ENGENHARIA

2.1 – Introdução

A partir da década de 60, os materiais compósitos de alto desempenho foram introduzidos de maneira definitiva em projetos de engenharia, para a fabricação de peças destinadas a diversos setores industriais, em particular às indústrias naval, automobilística, eletrônica, de construção civil e aeroespacial. Como já mencionado, o desenvolvimento de fibras de carbono, boro e quartzo ofereceu aos projetistas a oportunidade de flexibilizar projetos estruturais de diferentes ramos da indústria, atendendo às necessidades de maior desempenho em serviço de componentes^[1-3].

Paralelamente, os compósitos carbono/carbono (compósitos de matriz de carbono reforçada com fibras de carbono – CRFC) e os reforçados com fibras de quartzo foram desenvolvidos e submetidos a severas condições térmicas e de erosão, em cones dianteiros de foguetes, partes externas de veículos de reentrada na atmosfera terrestre e aviões supersônicos. Os avanços dos compósitos poliméricos criaram novas oportunidades para estruturas de elevado desempenho e baixo peso, favorecendo o desenvolvimento de sistemas estratégicos, como na área de mísseis, foguetes e aeronaves de geometrias complexas.

Durante o conflito no sudeste da Ásia, que aconteceu no Vietnã, em ambiente de floresta, novos desafios surgiram na área de materiais. Como consequência, novos materiais poliméricos foram desenvolvidos para atender à indústria de eletroeletrônicos, que necessitava de resistências maiores a climas úmidos^[1-4].

Os revestimentos de aeronaves foram também desenvolvidos especificamente para minimizar os efeitos da corrosão, erosão e os sinais de infravermelho. Outros plásticos foram pesquisados, visando a confecção de paraquedas e a construção de artefatos mais resistentes aos fluidos hidráulicos.

Com o advento da corrida espacial, novos desenvolvimentos foram feitos na área dos compósitos carbono/carbono com maior resistência à oxidação, garantindo o seu uso em gargantas de tuberias de foguetes impulsados à base de propelente sólido e cones de exaustão de aeronaves.

No conflito com o Iraque, mais uma vez a indústria aeronáutica surpreendeu o setor tecnológico com o lançamento da aeronave F-117, construída em compósitos de fibras de carbono com matrizes de resinas epóxi e bismaleimida. Ela também se caracterizava por sua capacidade de baixa detecção por radares. A geometria desse avião, associada ao uso de materiais compósitos e revestimentos específicos, que favorecem a absorção da radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas, ainda hoje são marcos impressionantes de inovação das engenharias aeronáutica e de materiais.

Após décadas de uso restrito em alguns setores, devido ao seu custo de obtenção, os compósitos poliméricos estruturais, também denominados avançados, têm ampliado a sua utilização em diferentes áreas da indústria moderna, com um crescimento de uso de 12% ao ano.

Nesse sentido, os pré-impregnados (tecidos ou cabos de reforço contínuo, impregnados com uma matriz termoplástica ou resina termorrígida no estágio B) têm a sua utilização garantida na manufatura de artefatos em compósitos estruturais, mundialmente distribuída nos seguintes ramos da indústria: 60% no aeronáutico comercial, 20% no de defesa e espaço, 10% no recreativo e 10% nas indústrias em geral.

Com relação aos tipos de reforços, os setores aeronáutico, de defesa e de espaço utilizam 60% de pré-impregnados unidirecionais (*tapes*) e 40% de tecidos (arranjos bidirecionais), enquanto o setor recreativo consome cerca de 80% de reforços unidirecionais e 20% de tecidos e os demais setores 10% de tecidos e reforços unidirecionais e 90% de reforços tipo não-tecido (mantas de fibras curtas agulhadas na terceira direção – *nonwoven reinforcements*).

No que diz respeito às matrizes poliméricas utilizadas na impregnação dos reforços, em torno de 40% são do tipo epóxi, 20% são relativas a sistemas poliméricos para uso em temperaturas mais altas (120°C-400°C), em comparação com a matriz epóxi, dos tipos bismaleimidas e alguns termoplásticos, e os outros 40% se referem aos demais tipos de resinas.

Mais recentemente, os processadores, de uma maneira geral, incluindo os do setor aeroespacial, têm buscado obter componentes em compósitos estruturais procurando correlacionar as propriedades dos materiais, o desempenho estrutural do componente e os diferentes processos de manufatura, além da redução de custo.

Processos que favoreçam uma maior produtividade a custos menores, e que atendam aos requisitos de uso final, estão sendo continuamente investigados. Com isso, em todo o mundo, os compósitos avançados têm ampliado as suas aplicações para outras áreas da engenharia. Como exemplos de alguns desses processos, é possível citar o enrolamento filamentar, a pultrusão, a moldagem por transferência de resina assistida a vácuo (VARTM), a laminação por *fiber placement* (laminação automática de pré-impregnados unidirecionais estreitos (~3,2 mm)), a moldagem por transferência de resina (RTM) e a laminação automática de pré-impregnados unidirecionais de 15, 30 ou 60 cm (ATL), além de numerosas modificações de processos convencionais, como o que envolve a cura em autoclave e a moldagem por compressão a quente^[5,6].

Com essas inovações, os compósitos têm expandido a sua utilização nos setores médico, de transportes, de artigos esportivos e, mais recentemente, na área de construção civil.

Neste contexto, o Brasil tem ampliado a sua experiência de inovação na aplicação dos compósitos estruturais principalmente no setor aeronáutico, utilizando este tipo de material em componentes externos e internos de aviões e helicópteros e, em menor escala, na estrutura de foguetes. Hoje, cerca de 20% da área de uma aeronave brasileira já é feita com compósitos poliméricos estruturais à base de fibras de carbono e vidro.

2.2 – Setor aeroespacial

Como muitos dos elementos estruturais utilizados no setor aeroespacial apresentam dimensões consideráveis, os materiais compósitos poliméricos representam um caso de particular relevância entre os materiais de engenharia não convencionais, especialmente para aplicações estruturais de uso aeronáutico.

Desde o advento das fibras de vidro, aramida (comercialmente conhecida como kevlar) e carbono, a indústria aeronáutica tem utilizado essa tecnologia para a fabricação de peças para aeronaves.

Historicamente, estruturas aeronáuticas em compósitos têm sido fabricadas com o uso de fibras contínuas, com comprimento igual à dimensão do componente que está sendo manufaturado. Dessa maneira, tem-se uma máxima transferência das propriedades mecânicas da fibra para o compósito (sob determinadas condições de carregamento deste tipo de reforço).

No entanto, a fabricação de estruturas complexas utilizando fibras contínuas exige uma significativa quantidade de trabalho manual ou de equipamentos complexos e caros para o corte do reforço e a laminação de pré-impregnados. Em função disso, trabalhos mais recentes têm combinado o uso de pré-formas de fibras secas e picadas e processos de transferência de resina, visando ampliar o uso dos compósitos poliméricos em componentes de estrutura secundária, com menor exigência estrutural. Os resultados desses trabalhos revelam vantagens de custo, de processabilidade e na relação peso/resistência, em comparação com o componente metálico substituído^[7-9].

A utilização de compósitos poliméricos avançados em partes estruturais de aeronaves cresce a cada ano, devido às excelentes propriedades mecânicas que esse material confere ao componente que está sendo projetado. Além disso, ele possibilita uma maior flexibilidade no projeto de peças complexas, com propriedades locais específicas.

Atualmente, o fornecimento de pré-impregnados homologados internacionalmente para a manufatura de componentes aeronáuticos estruturais já movimentam mais de US\$ 1 bilhão, destinando-se a empresas processadoras do Brasil e do exterior.

O crescente uso de polímeros reforçados com fibras de carbono no setor aeronáutico deve-se, principalmente, ao constante desafio que esta indústria possui para a obtenção de componentes com os maiores valores de resistência mecânica e de rigidez específicas, entre os materiais disponíveis.

Como já comentado, a substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais, por exemplo, permite uma redução de peso de 20% a 30%, além da redução de 25% do custo final das peças.

Atualmente, os compósitos de fibras contínuas com matriz termorrígida estão sendo utilizados na produção de componentes internos e externos, nervuras das asas de aeronaves, portas dos trens de aterrissagem, radome, flaps, partes estruturais e bordas de ataque, entre outros.

A figura 2.1 ilustra, de uma maneira geral, o uso de materiais compósitos, em substituição aos metálicos, nas aeronaves da Boeing 777, EMB 170 e Airbus A-380.

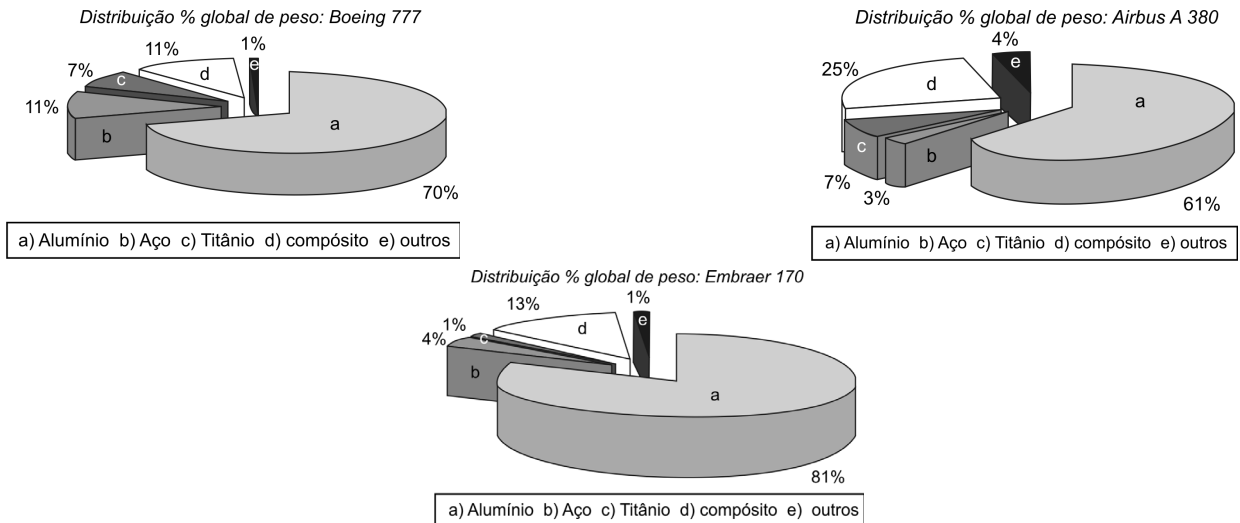


Figura 2.1 – Porcentagem global dos materiais utilizados na fabricação das aeronaves Boeing 777, A380 e EMB 170 (Silva, R. A., 2003)

Com a evolução tecnológica, os materiais poliméricos de alta resistência estrutural foram ganhando espaço neste segmento, podendo-se observar um crescimento do seu uso na fabricação de aeronaves. Hoje existem projetos para a construção de novas aeronaves que devem usar 50% (em peso) de materiais compósitos.

A figura 2.2 apresenta a aeronave Tucano produzida pela Embraer. Nela são indicados os componentes fabricados em compósitos termorrígidos com reforços de fibras de carbono, aramida e vidro.

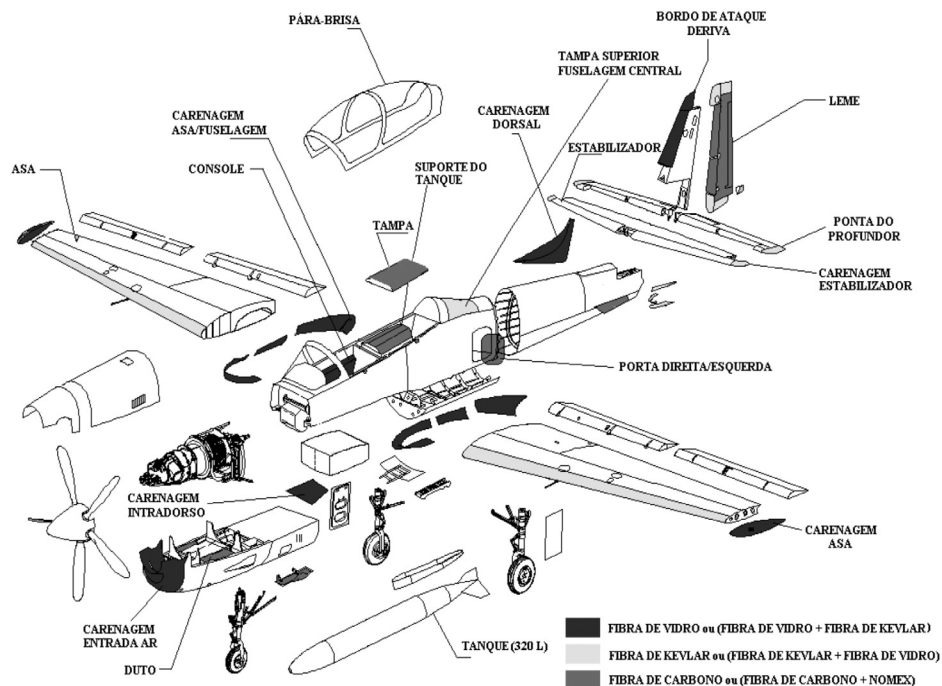


Figura 2.2 – Aeronave Tucano produzida pela Embraer (cortesia: Embraer)

A figura 2.3 ilustra o uso de materiais compósitos na aeronave EMB 145. A comparação das aeronaves apresentadas nesta figura e na 2.2 mostra a evolução do uso dos materiais compósitos na indústria aeronáutica brasileira.

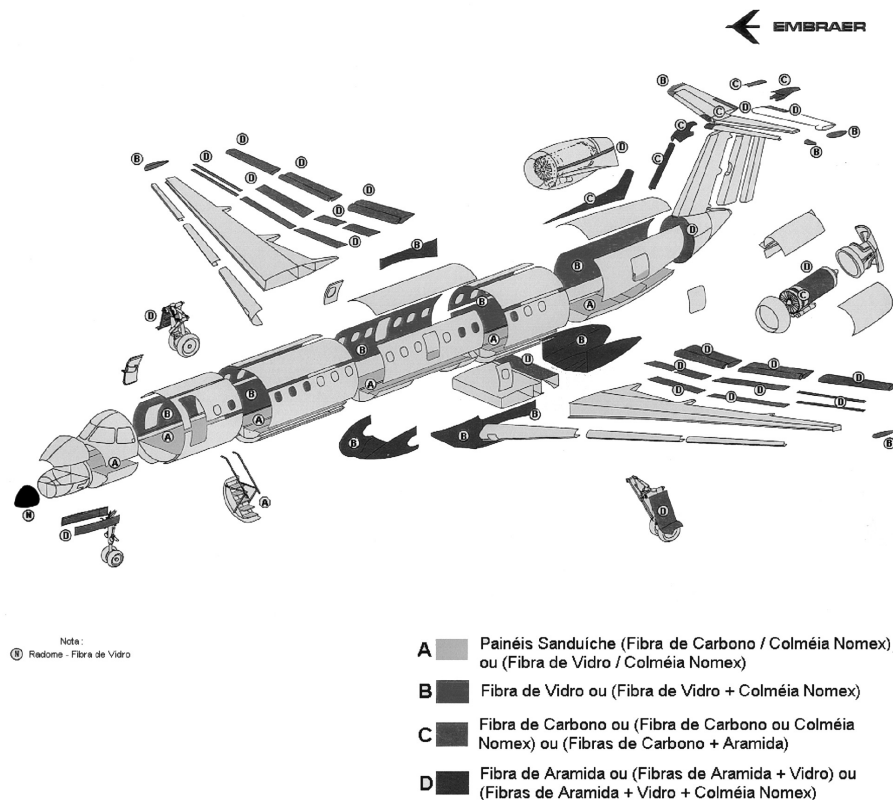


Figura 2.3 – Vista da aeronave EMB-145, com a indicação dos componentes fabricados em compósitos poliméricos avançados (cortesia: Embraer)

O desempenho de um componente em uma aeronave depende da região em que ele atua. Por exemplo, o aumento da resistência estática é útil principalmente em regiões de elevada intensidade de carregamento, como na asa. Em áreas de carregamento moderado, a rigidez é o principal critério de projeto, enquanto a densidade do material é importante em qualquer parte do avião.

A indústria aeronáutica exige um controle muito rigoroso na seleção dos materiais utilizados no projeto e na fabricação de componentes, tendo como base os dados conhecidos das cargas envolvidas durante as diversas fases de operação da aeronave. Na figura 2.4 é possível observar as principais cargas envolvidas em uma aeronave em operação.



Figura 2.4 – Principais cargas envolvidas na operação de uma aeronave (cortesia: Embraer)

O processo mais utilizado na fabricação dos compósitos poliméricos termorrígidos é a cura em autoclave de peças laminadas manualmente. Com o objetivo de otimizar a produção desses compósitos com qualidade para aplicação aeroespacial, alguns estudos têm sido realizados. Eles abordam o efeito da delaminação em bordas livres e moldadas de compósitos com diferentes arranjos de fibras e a influência da porosidade nas propriedades mecânicas finais do material. Entretanto, existem muitos outros processos em uso, podendo-se citar a pultrusão, a bobinagem, a trançagem com ângulos e densidades das fibras pré-determinadas, a RTM, entre outros.

Apesar da matriz epóxi tradicional ainda ser muito utilizada no processamento de compósitos, novas gerações de resinas termorrígidas modificadas com termoplásticos e resinas bismaleimidas (BMI) estão sendo utilizadas nas mais importantes e complexas aplicações de alto desempenho no setor aeronáutico, podendo-se citar as aeronaves F-22, A380 e EMB-190. Na área civil, compósitos com esses tipos de matrizes têm sido também utilizados na indústria de carros de Fórmula-1.

Os compósitos com bismaleimida apresentam uma combinação diferenciada de alta temperatura de serviço e excelentes propriedades mecânicas até cerca de 180°C em condições úmidas, exibindo tolerância a danos superior à das resinas de matriz epóxi de última geração.

Certas BMI são utilizadas na faixa de 232°C a 288°C, apresentando comportamento mecânico semelhante ao da matriz poliimida PMR-15, notadamente conhecida pelo seu excelente desempenho em temperaturas elevadas (até 400°C). As resinas BMI podem também ser utilizadas no processo RTM.

A aeronave supersônica F-22, que atinge velocidades de 1,5 Mach, utiliza em sua estrutura 24% de material compósito polimérico, 39% de titânio, 16% de alumínio, 6% de aço e 15% de outros materiais. É importante mencionar que 50% do peso em compósito é impregnado com a matriz de resina BMI. Essa aeronave, apesar de suas velocidades de voo, não utiliza materiais retardantes de chama em suas superfícies externas, devido às características de resistências térmica e química da BMI.

A fuselagem de uma aeronave pode ser dividida em três seções principais: dianteira, central e traseira. As cargas predominantes durante um voo comum são as cargas aerodinâmicas, que causam flexões e torções na fuselagem, nas asas e nas empenagens. As cargas resultantes podem causar regiões de tração, compressão, flambagens e cisalhamentos (figura 2.4).

Durante o taxiamento da aeronave ocorrem carregamentos dinâmicos provenientes das irregulares do solo, os quais são transferidos para a fuselagem do avião por meio dos trens de pouso. As cargas inerciais são as predominantes neste caso. Por esses motivos, faz-se tão necessária uma análise detalhada para a seleção dos diversos materiais e processos envolvidos no projeto e na fabricação das diferentes partes de um avião, com o uso de diferentes critérios.

A figura 2.5 apresenta as principais propriedades que devem ser consideradas na seleção de materiais a serem utilizados nas fases de projeto e fabricação de uma aeronave. As principais propriedades a serem consideradas no estágio de projeto são a resistência à tração, a fadiga, o módulo de elasticidade e as resistências à fratura, ao crescimento de trincas e à corrosão sob tensão.

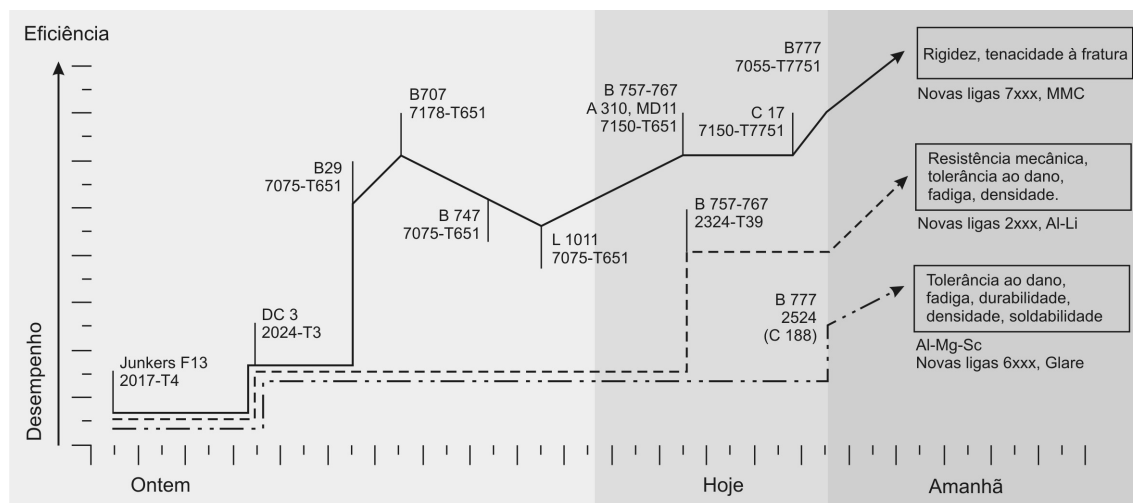


Figura 2.5 – Evolução dos materiais utilizados nos revestimentos de aeronaves e propriedades a serem consideradas (MMC – compósitos de matriz metálica; glare compósito híbrido metal/fibra de vidro)^[9].

Atualmente, o mercado de aviação está mais competitivo e agressivo. As companhias aéreas buscam a todo instante a diminuição do custo operacional e a melhoria e redução da manutenção, associadas à elevada confiabilidade operacional da aeronave.

O uso de compósitos termoplásticos reforçados com fibras contínuas também tem sido ampliado no setor aeroespacial, devido principalmente à redução drástica da fadiga, aos maiores valores de resistências ao impacto e ao fogo, à baixa absorção de umidade, às temperaturas de serviço mais elevadas e à maior versatilidade na produção em série. Afinal, eles apresentam propriedades mecânicas iguais ou superiores às dos compósitos termorrígidos.

Neste segmento, o uso de compósitos termoplásticos é promissor na construção de fuselagens, permitindo uma redução de peso em torno de 25%, em comparação com as estruturas metálicas atualmente utilizadas.

Hoje em dia, dois processos tecnológicos estão sendo estudados com vistas a ampliar o uso deste tipo de compósito sem, no entanto, onerar em demasia os custos com a aquisição de novas ferramentas de moldagem. O primeiro deles, conhecido como termoformagem de lâminas (semipregs), consiste em laminar os pré-impregnados e pré consolidá-los por prensagem a quente. Esses laminados são, então, cortados e moldados no molde da peça. O segundo processo, o qual

é denominado consolidação *in-situ*, emprega a laminação contínua e a consolidação direta da peça. Atualmente, os compósitos termoplásticos estão sendo utilizados na produção de componentes externos, como portas de aeronaves da Boeing e da Fokker e alguns componentes das aeronaves Phenon, da Embraer.

Vários polímeros de última geração são usados na obtenção de compósitos termoplásticos, destacando-se a aramida, poliimidas, PEEK, PEI, PPS e PSU (polisulfona), entre outros. Eles atendem aos requisitos de resistência mecânica na faixa de -60°C a 200°C , utilizando processos como a moldagem por compressão a quente, a pultrusão reativa e a injeção.

No setor aeroespacial, ainda é possível citar os compósitos carbono/carbono constituídos por uma matriz de carbono, a qual é proveniente de precursores à base de resinas ou piches. Esta classe de compósito termoestructural procura aliar as propriedades de alto desempenho das fibras de carbono e as características singulares das matrizes de carbono.

Os materiais carbonosos, em suas diferentes formas estruturais, apresentam elevada resistência mecânica em temperaturas de até 2800°C e na ausência de oxigênio, boa resistência à corrosão, baixa expansão térmica, inércia química e resistência a variações súbitas de temperatura. Essas propriedades tornam estes materiais atrativos para aplicações a elevadas temperaturas (800°C a 2500°C), em atmosfera inerte e condições ablativas.

Apesar das vantagens citadas, a aplicação dos compósitos carbono/carbono tem sido limitada pela sua baixa deformação na ruptura, sensibilidade a imperfeições, anisotropia, variabilidade das suas propriedades e dificuldades no processo de obtenção de componentes com grandes dimensões e formatos complexos. Além disso, devido ao seu elevado custo, comparado com o de outros materiais, a sua aplicação está restrita às áreas aeroespacial, defesa, nuclear, biomédica e algumas aplicações especiais, como em discos de freios de carros de Fórmula-1 e aeronaves de grande porte.

Outro fator limitante da utilização do CRFC é a sua susceptibilidade à oxidação a temperaturas de aproximadamente 500°C , sob oxigênio. Entretanto, esta desvantagem pode ser minimizada com o recobrimento da sua superfície pelo uso de antioxidantes adequados. Quando a temperatura de aplicação está na faixa de 500°C a 600°C , a inibição pode ser obtida com compostos inorgânicos à base de boro e fósforo. Quando a temperatura de utilização é superior a 600°C , procura-se recobrir o CRFC com carbetos de silício e carbetos de titânio, entre outros.

Apesar deste material ser susceptível à oxidação em temperaturas superiores a 500°C , este fator torna-se menos relevante quando ele é aplicado por um curto período, como é o caso das gargantas de tuberias de foguetes à base de propelente sólido ou dos componentes com função de proteção térmica, como em mísseis e veículos de reentrada.

Ainda no campo aeroespacial, os CRFC são utilizados em bordas de ataque de aeronaves supersônicas e do ônibus espacial (*Space Shuttle*) da NASA, os quais chegam atingir temperaturas de até 1500°C , devido ao atrito com a atmosfera. Eles também são usados nos sistemas de freios de aeronaves supersônicas militares e civis (como o Concorde), devido à sua baixa taxa de desgaste à temperatura elevada e aos bons valores dos coeficientes de atrito e de calor específico, que proporcionam um atrito brando durante a frenagem. O potencial de frenagem do compósito carbono/carbono é cerca de quatro a cinco vezes superior ao dos sistemas convencionais metálicos, o que aumenta a segurança da aeronave. Ele ainda oferece uma economia de peso, comparado aos freios convencionais.

O processamento do CRFC tem como possível fase intermediária a obtenção de compósitos carbono/fenólica. Os compósitos poliméricos de resina fenólica reforçada com fibras de carbono podem ser materiais precursores dos CRFC, tendo encontrado aplicações termoestruturais na proteção térmica de foguetes, por exemplo.

Na tecnologia de propulsão de foguetes que usam combustíveis sólidos, o compósito carbono/fenólica exerce um papel fundamental como suporte da garganta da tubeira fabricada em CRFC e como protetor térmico na região de saída dos gases de queima do propelente, nas regiões anterior e posterior à garganta (figura 2.6).

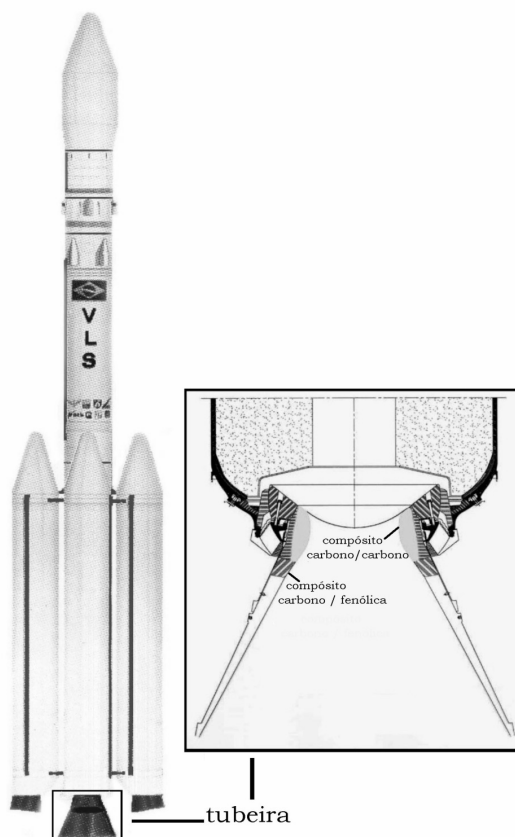


Figura 2.6 – Esquema de uma garganta de foguete, evidenciando o uso de compósitos carbono/carbono e carbono/fenólica (cortesia do Instituto de Aeronáutica e Espaço/DCTA)

2.3 – Transporte

A tendência mundial mostra que a médio e longo prazo a indústria automotiva será a maior usuária de compósitos poliméricos. Atualmente, o plástico reforçado é utilizado sob a forma de peças de carroceria (para-choques, para-lamas, tetos e escadas). No entanto, esta lucrativa oportunidade só se firmará quando os compósitos reforçados com fibras de vidro e carbono apresentarem preços competitivos com os do alumínio e do aço.

Neste setor em específico, os compósitos podem ser utilizados na manufatura de um sistema único de estruturas como chassis e carrocerias, os quais são produzidos principalmente pelos processos de moldagem e RTM. Também é possível empregá-los na fabricação do tanque de combustível, pelo processo de bobinagem.

Hoje em dia, a indústria automotiva já faz uso de polímeros e de compósitos com fibras picadas na manufatura de componentes primários sem exigência estrutural.

Os compósitos carbono/carbono, por sua vez, já são utilizados como discos de freios em carros de Fórmula-1 e em trens de alta velocidade, em substituição ao asbesto.

2.4 – Indústria da construção civil

Há muito tempo, os compósitos poliméricos têm sido basicamente utilizados na construção civil e no saneamento básico, em artefatos como caixas d'água, piscinas, telhas e no reparo e adequação de pontes e edificações danificadas. No entanto, a deterioração da parte pavimentada das pontes (leito de pontes) é considerada um sério problema de infraestrutura. Tal desafio tem levado à investigação de materiais não convencionais, para solucionar esses problemas.

Os avanços na manufatura de compósitos poliméricos reforçados com fibras, somados à resistência e rigidez desses materiais nas condições de uso em questão, simulados em laboratório, levaram à produção de módulos de leitos de pontes para reparos temporários ou permanentes. Isso aconteceu no Estado da Virgínia, nos Estados Unidos da América.

O custo desses leitos fabricados com material compósito é cerca de 60% superior ao equivalente em concreto. No entanto, a busca por uma produção em escala industrial e o menor peso desses leitos, o que facilita o seu transporte e colocação, têm motivado a continuidade dos trabalhos de substituição de materiais convencionais.

Outra área da indústria da construção civil que tem dedicado atenção especial aos compósitos poliméricos estruturais é a de construção de edificações em áreas sujeitas a abalos sísmicos. Neste caso, busca-se minimizar o peso das estruturas e diminuir os riscos de desabamentos, mantendo as mesmas características mecânicas dos materiais convencionais.

A prática da trançagem de fibras foi por muito tempo utilizada para a obtenção de estruturas simples, de uso decorativo ou como cordas. Hoje em dia, no entanto, esse processo vem sendo utilizado na manufatura de componentes aeroespaciais e, mais recentemente, na produção de hastes, estacas e tubos de menor peso, os quais são aplicados no setor de construção civil, como componentes com exigências estruturais.

O uso de fibras estruturais como o carbono, o vidro e a aramida tem viabilizado a obtenção de pré-formas trançadas, com a combinação de fibras ou não, as quais podem ser cilíndricas ou planas e impregnadas com termorrígidos ou termoplásticos. As estruturas trançadas, dependendo dos tipos das fibras e das matrizes poliméricas utilizadas, têm apresentado preços competitivos, em geral, com propriedades interessantes de resistência mecânica e à corrosão, rigidez e menor peso.

2.5 – Energia eólica

O mercado global de energia eólica vem crescendo em torno de 23% ao ano nos últimos 10 anos, com grande expectativa de crescimento nos próximos. Essa tendência está transformando as pás eólicas em uma das mais importantes aplicações dos materiais compósitos poliméricos. Uma turbina eólica é formada por alguns componentes em materiais compósitos poliméricos e as pás eólicas representam o maior uso desse material. As dimensões das pás variam entre 30 e 60 m, com uma produção de energia que varia entre 1 e 5 MW. As pás feitas em materiais compósitos são processadas pelo uso de diferentes materiais, como madeira balsa, espuma de poli(cloreto de vinila) (PVC), fibras de carbono e de vidro e uma matriz polimérica^[10-16].

Usualmente, no setor de energia eólica, esses materiais são obtidos em moldes que atendem perfis aerodinâmicos, de modo a maximizar o desempenho da pá no aproveitamento da energia do vento. Desse modo, componentes estruturais, como as hastes e componentes próximos

a regiões da raiz da pá, são partes com elevado carregamento mecânico, apresentando, assim, rígidos requisitos em serviço.

Materiais compósitos espessos, processados pelo uso de fibras de vidro unidirecionais e resina epóxi, são normalmente utilizados na fabricação de componentes estruturais de pás de geradores eólicos. O processo de fabricação mais utilizado na obtenção destes componentes é a infusão, pelo fato dessa técnica de fabricação melhor se ajustar à obtenção de componentes de grande porte e de geometria complexa.

Atualmente, no competitivo mercado de energia eólica, os produtores de geradores eólicos estão estendendo seu alcance para fornecer às companhias de energia, turbinas geradoras de energia elétrica mais eficientes e a um custo cada vez mais baixo. Nesse contexto, o aumento da potência de saída das atuais turbinas eólicas está atrelado à necessidade de utilização de pás cada vez maiores. Conforme as pás se tornam maiores, o reforço estrutural principal também deve manter, proporcionalmente, o mesmo crescimento, aumentando, desse modo, seu comprimento, largura e espessura. Como exemplo, tem-se as imensas turbinas de 5 MW, com pás de 60 m, destinadas quase que exclusivamente para fazendas eólicas fora do continente, *off-shore*, onde os recursos de vento são maiores que no continente^[11].

Da mesma maneira que as pás têm aumentado de comprimento, os produtores têm expandido os limites da tecnologia de processamento dos compósitos reforçados com fibras contínuas, como por exemplo as de vidro. Isso tudo na busca de atender aos requisitos cada vez mais rígidos de desempenho em serviço, ou seja, melhor comportamento mecânico dos componentes. Essa busca é um desafio considerável, sabendo-se que enquanto a área de varredura da pá aumenta em aproximadamente o quadrado do seu comprimento, o seu peso cresce a um expoente de, aproximadamente, 2,35 de seu comprimento^[11].

Na busca contínua da otimização dos materiais, a substituição seletiva da fibra de vidro pela fibra de carbono está disponibilizando estruturas híbridas mais complexas, que podem alcançar a demanda estrutural das pás de geradores eólicos mais modernos. Estudos recentes sobre a utilização da fibra de carbono e laminados híbridos de carbono/vidro têm apresentado valores de resistência à compressão e tensões de fratura, que são fronteiras no projeto de pás de geradores eólicos.

2.6 – Células combustível

Os compósitos carbono/carbono, além de utilizados no setor aeroespacial, têm também encontrado aplicações em células combustível, como eletrodos e outros componentes estruturais, devido à sua excelente resistência à corrosão e boas propriedades térmicas e elétricas.

A maioria das células combustível modernas é baseada no uso de eletrólitos à base de ácido fosfórico como eletrólito, operando a 204°C e gerando de 200 kW a 11 MW de energia elétrica. Essas células individuais são ligadas em série, formando módulos. A combinação de muitos desses módulos é usada para formar um gerador de energia^[1-5].

Protótipos de células com compósitos CRFC têm mostrado bons resultados, porém a viabilização de seu uso depende, ainda, da redução do custo e do tempo de preparação do compósito.

A aplicação dos compósitos CRFC em reatores de energia por fusão e fissão também é promissora, em razão das suas seguintes características: baixo número atômico, baixa seção de choque com nêutrons, elevada estabilidade térmica, não se funde, excelente resistência ao choque térmico, tolerância a danos por nêutrons, baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência mecânica, baixo módulo de Young, resistência à erosão por jateamento de plasmas e reduzida liberação de gases.

O CRFC pode também ser aplicado na confecção de cápsulas de proteção de isótopos, utilizados em missões espaciais, para gerar calor e eletricidade.

2.7 – Outras aplicações

Na área médica, os materiais compósitos poliméricos têm encontrado aplicação na confecção de próteses ortopédicas externas, enquanto o compósito carbono/carbono vem sendo avaliado na manufatura de próteses ortopédicas intracorpóreas.

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono têm sido também utilizados em sistemas de antenas, devido às suas boas propriedades de reflexão de rádio frequência, elevada estabilidade dimensional e boa condutividade elétrica. Isso inclui antenas parabólicas, subrefletores e estruturas traseiras de emissores de rádio frequência.

Os compósitos com fibras de vidro e aramida, por sua vez, vêm sendo usados como materiais transparentes à radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas. Eles são aplicados na manufatura de radomes de aeronaves, tendo como função proteger os radares de busca e imageamento, sem interferir na radiação emitida ou recebida pelos mesmos.

Os compósitos poliméricos obtidos pelo processo de trançagem e/ou pultrusão são utilizados na produção de artigos esportivos, como tacos de baseball e de *hockey*, varas de pescar, patins para uso em esportes aquáticos e em neve e estruturas de bicicletas, entre muitos outros artigos utilizados nessa área.

Outras áreas que vêm se beneficiando das propriedades de resistência mecânica e menor peso dos compósitos estruturais são a de construção de plataformas em alto mar e de equipamentos para a extração de petróleo, também em alto mar. O uso de compósitos obtidos pelo processo de bobinagem tem oferecido muitas vantagens nesses setores, permitindo o projeto de tubos com as características desejadas à aplicação em questão, em função da escolha correta da fibra, da matriz e da orientação das fibras durante a bobinagem.

2.8 – Olhando para o futuro

Considerando-se que os compósitos avançados são obtidos pela combinação de materiais com diferentes características físico-químicas e mecânicas e pelo uso de processos distintos de manufatura, necessitando atender a rígidos requisitos, os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento nesta área são cada vez mais importantes.

A crescente utilização dos compósitos estruturais tem estimulado a formação de recursos humanos cada vez mais capacitados, com o objetivo de atingir com êxito os desafios da obtenção de componentes com funções múltiplas, que atendam aos requisitos de menor peso, maior desempenho mecânico, transparência à radiação e resistência à erosão, entre outros.

PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS

Este capítulo apresenta estudos de parâmetros de processamento relativos a compósitos poliméricos com matrizes termorrígidas e termoplásticas.

O capítulo 4 foi dividido em duas partes: capítulo 4.1 (matrizes termorrígidas) e capítulo 4.2 (matrizes termoplásticas). Na primeira parte, a ênfase é dada à matriz de resina epóxi, abordando estudos cinéticos da sua cura, de modo a modelar e propor ciclos de cura otimizados de diferentes sistemas de resina, com vistas ao processamento de compósitos estruturais. O efeito do acabamento de borda no comportamento mecânico de laminados com matriz epóxi também é apresentado. Este estudo evidencia o efeito do arranjo do reforço no comportamento final de laminados compósitos.

Na segunda parte, estudos mostram a correlação de dados obtidos por análises térmicas (calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria), reológicas e por difração de raios X no estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos com matrizes termoplásticas de poliamidas 6 e 6/6.

Neste capítulo são evidenciadas as técnicas de moldagem por compressão a quente e pultrusão reativa, as quais são utilizadas no processamento de compósitos com fibras de carbono. Assim, diversos estudos são feitos para mostrar a influência dos parâmetros de processamento na manufatura de compósitos termorrígidos e termoplásticos de uso estrutural.

Todos estes estudos foram apresentados em periódicos nacionais e internacionais, sendo uma coletânea de publicações das revistas Polímeros: Ciência e Tecnologia, Journal of Materials Science, Materials Research, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Journal of Advanced Materials e Journal Applied Polymer Science.

4.1 – Métodos de estudo da cinética de polimerização de resinas epóxi

Adaptado do artigo publicado na revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 2, p. 37-44, 1999

4.1.1 – Introdução

Praticamente todos os materiais homogêneos isotrópicos podem apresentar limitações quanto às suas propriedades mecânicas. Entretanto, a combinação adequada de materiais permite que as propriedades intrínsecas de cada componente contribuam para a obtenção de novos materiais, com características ajustadas e melhoradas para a aplicação final^[1,2]. Os materiais compósitos poliméricos são um exemplo.

Neste caso, em que a matriz é termorrígida, o entendimento do mecanismo e o conhecimento da sua taxa de cura são necessários para que seja compreendida a relação existente entre o processamento, a morfologia, as propriedades e a durabilidade do termorrígido puro e, por consequência, do compósito final^[3,4].

4.1.2 – Cinética de polimerização

A polimerização completa, ou a cura de uma resina, é um processo bastante complexo, o qual pode ser definido como a mudança das propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação de resina/endurecedor.

Estas mudanças ocorrem irreversivelmente por intermédio de reação química, sendo usualmente acompanhada da ação de calor, sob condições variadas de pressão e vácuo^[3,4]. A gelificação e a vitrificação são os dois fenômenos macroscópicos mais importantes que ocorrem durante a cura de sistemas termorrígidos^[5].

A gelificação corresponde à formação incipiente de uma rede de massa molar infinita, na qual a viscosidade à taxa de cisalhamento igual a zero se torna infinita, dando origem ao comportamento viscoelástico do fluido. O sistema passa de um líquido viscoso a um gel elástico^[6]. Após a gelificação, o processo de cura continua mais lentamente, porque a mobilidade do sistema fica mais restrita. Isso acontece devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas, o qual também provoca um acréscimo da temperatura de transição vítrea e das propriedades mecânicas do material^[7].

A vitrificação é a formação de um sólido vítreo a partir de monômeros, ou seja, é o processo no qual a reação química é resfriada durante o ciclo de cura, sendo que a resina não atinge o estado de cura total^[5].

Como mencionado anteriormente, o mecanismo de polimerização das resinas epóxi é um dos mais estudados. E a técnica mais utilizada para o estudo do comportamento cinético das resinas é a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Por meio desta técnica é possível determinar os perfis de cura dos sistemas reagentes, a temperatura de transição vítrea e as melhores condições de preparação de compósitos^[8].

O comportamento cinético da reação de cura ocorre concomitantemente às alterações em sua reologia, sendo comum denominar este fenômeno de comportamento reocinético^[3].

Inicialmente, esse comportamento é caracterizado pelo predomínio de uma queda da viscosidade, devido ao aumento da temperatura interna da formulação. Em seguida, tem-se o início do aumento da massa molar do sistema, ou seja, da reticulação, o que provoca um aumento da viscosidade. Este comportamento pode ser observado pela inversão da curva de viscosidade em função do tempo após o ponto de mínimo, onde começa a predominar o aumento da viscosidade, em razão da elevação do grau de reticulação da molécula^[7].

Portanto, o conhecimento do comportamento reocinético é de suma importância para o estabelecimento dos ciclos de cura destinados ao processamento de compósitos, pois a partir dele é que se determina o ciclo térmico e quais etapas do processo de polimerização são adequadas para a aplicação da pressão e do vácuo, com o objetivo de otimizar a consolidação do laminado^[9].

Nas curvas de DSC, a taxa de geração de calor em função do tempo exibe um máximo ou um mínimo, dependendo do princípio de funcionamento do equipamento. A taxa de reação, que é proporcional à taxa de geração de calor, também exibe um máximo ou um mínimo, diminuindo em função do tempo. Por meio do DSC, podem ser obtidos dois tipos de varreduras: as dinâmicas (fluxo de calor em função da temperatura) e as isotérmicas (fluxo de calor em função do tempo). Deve-se considerar, então, que o fluxo de calor exibido em relação à linha base do instrumento é proporcional à taxa de reação, também denominada de conversão $(d\alpha/dt)$ ^[10].

Todo estudo cinético inicia-se com a equação básica, que relaciona a taxa de conversão $(d\alpha/dt)$, à temperatura constante, com a concentração de um dos reagentes $(f(\alpha))$, por meio da constante de velocidade (k) do sistema, conforme a equação 1^[10]:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k.f(\alpha) \quad (1)$$

O mecanismo de reação de cura dos termorrígidos obedece a duas categorias gerais: a de ordem n ou a autocatalítica. De um modo geral, a cura não é limitada necessariamente apenas por uma única reação química. Assim, a cinética química pode obedecer a uma ou ambas as ordens de reação simultaneamente, dependendo da região de estudo escolhida no gráfico isotérmico^[10].

Para os sistemas termorrígidos que obedecem à cinética de cura de ordem n , a taxa de conversão é função da concentração do reagente consumido no decorrer da reação (equação 2):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Onde:

α = concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo t (α é também denominado de grau de conversão)

n = ordem da reação

As reações de cura autocatalíticas são caracterizadas por apresentarem um valor máximo na taxa de reação entre 30% e 40% da reação total de cura, obtida pela varredura isotérmica. Esta taxa depende das concentrações de moléculas formadas no início da reação, que a aceleram, agindo como autocatalisadores^[10-12]. Neste caso, tem-se a equação 3:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Onde:

m = ordem da reação

$(m + n)$ = ordem total da reação

Como a temperatura é a força motriz da reação de cura da maioria das resinas termorrígidas, é possível considerar que ela ocorre segundo a equação de Arrhenius (equação 4)^[3]:

$$k = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (4)$$

Onde:

k = constante da velocidade de reação na temperatura T (s⁻¹)

E = energia de ativação (J/mol)

R = constante dos gases (8,314 J/K.mol)

T = temperatura absoluta (K)

A = fator pré-exponencial ou de frequência (s⁻¹)

Portanto, a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

Na prática, o curso das reações de cura da maioria dos sistemas termorrígidos pode ser adequadamente descrito por estes modelos cinéticos simples. Assim, conclui-se que as reações químicas de cura são controladas basicamente pela taxa de cura^[10].

Um dos sistemas termorrígidos mais estudados pelas técnicas termoanalíticas é a reação entre grupos epóxi e aminas, utilizando-se, por exemplo, os reagentes diglicidil-éter do bisfenol-A e o m-fenilenediamina (mPDA).

Dependendo das entidades químicas envolvidas na reação epóxi-amina, ela pode ser representada tanto pela ordem de reação n quanto pela autocatalítica^[10].

Segundo Shechter^[13], as reações de cura das resinas epóxi com endurecedores amínicos, ou seja, a reação entre um grupo epóxi e uma amina primária, leva à formação de duas reações principais (figura 4.1.1).

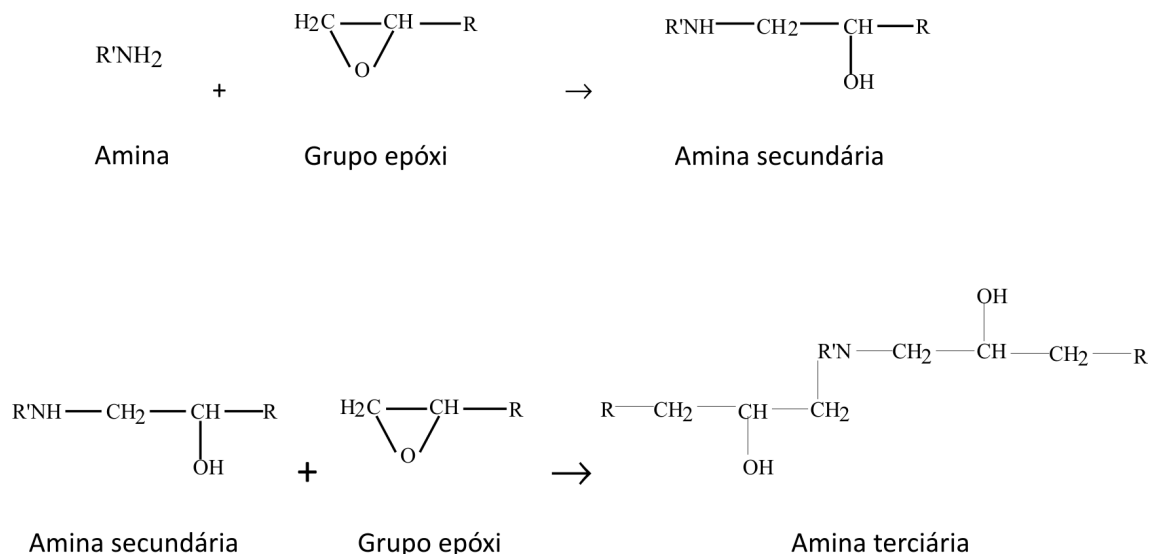


Figura 4.1.1 – Principais reações entre o grupo epóxi e uma amina primária^[13]

Shechter^[13] também observou que os grupos hidroxilas aceleram significativamente a reação entre o glicidil-éter e a amina. Estes grupos podem ser gerados durante a reação, sendo provenientes da adição de solventes e outros catalisadores, ou originados pela presença de impurezas e até mesmo de umidade. No entanto, em todos os casos, os grupos hidroxila se comportam somente como catalisadores da reação e não como consumidores de grupos epóxi, em competição com o grupamento amina.

Dusek, Bleha e Ilasky^[14,15] confirmaram os resultados obtidos por Shechter^[13], nos casos em que a amina está presente em excesso ou em quantidades estequiométricas. Quando o grupo epóxi está em excesso, geralmente é formada uma reação secundária, na qual as hidroxilas são incorporadas ao anel epóxi^[14].

Byrne^[16] concluiu que a conversão tanto da amina primária em secundária, como da amina secundária em terciária, ocorre ao acaso. Isso significa que as taxas de reação são indistinguíveis entre si. Pode-se dizer, portanto, que como tais reações ocorrem simultaneamente, somente uma delas pode ser detectada, observando-se somente um único pico na curva de DSC.

Na área de compósitos estruturais, a técnica de DSC tem sido muito utilizada para a determinação das transições vítreas e do ponto de fusão, assim como no estudo da cinética de polimerização da matriz impregnante das fibras de reforço^[18-20]. Este ponto é fundamental no processamento de pré-impregnados, pois é a cinética de cura que vai delinear o ciclo de cura a ser utilizado, ou seja, quais são as rampas de temperatura e os patamares isotérmicos utilizados na fabricação do compósito.

O estudo da cinética de cura das resinas epóxi pode ser realizado com o uso de métodos dinâmicos e isotérmicos^[17-20]. Estes dois métodos podem ser divididos segundo o diagrama mostrado na figura 4.1.2.

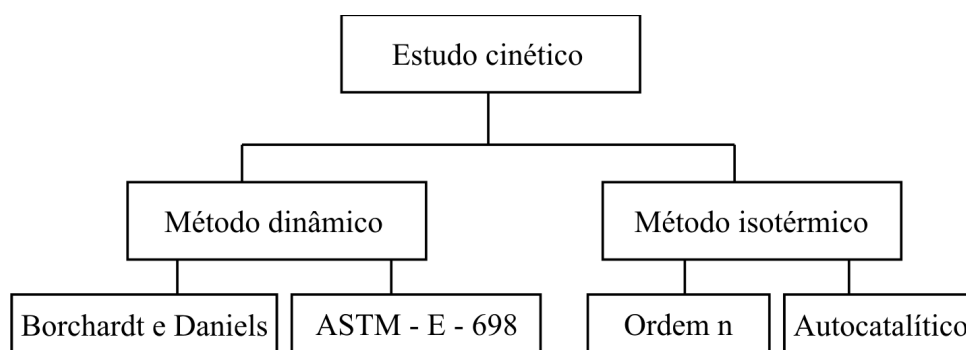


Figura 4.1.2 – Diagrama dos métodos utilizados no estudo cinético da cura

4.1.3 – Materiais e métodos

O método dinâmico oferece resultados rápidos e aproximados do estudo da cinética de cura da reação, subdividindo-se em dois: o método de Borchardt e Daniels e o método ASTM-E-698^[17-20].

4.1.3.1 – O método de Borchardt e Daniels

O método de Borchardt e Daniels permite calcular a energia de ativação (E), o fator pré-exponencial (A), o calor de reação (Δ_H), a ordem de reação (n) e a constante de velocidade de reação (k) obtidos em uma única varredura dinâmica de DSC^[21-24].

Esta técnica foi originalmente descrita por Borchardt e Daniels, tendo sido subsequentemente refinada por outros pesquisadores, como por exemplo Barret^[24]. O método assume que a reação obedece a equação 5:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

Onde:

$d\alpha/dt$ = taxa de reação (s^{-1})

α = taxa de conversão (adimensional)

$k(T)$ = constante da velocidade da reação na temperatura T (s^{-1})

n = ordem da reação (adimensional)

Portanto, este método assume que a reação obedece à cinética de ordem n e que a constante da velocidade $k(T)$ depende da temperatura, seguindo a equação de Arrhenius (equação 4).

A curva de DSC, mostrada na figura 4.1.3, é utilizada para medir os parâmetros básicos $d\alpha/dt$ e α requeridos para resolver a equação.

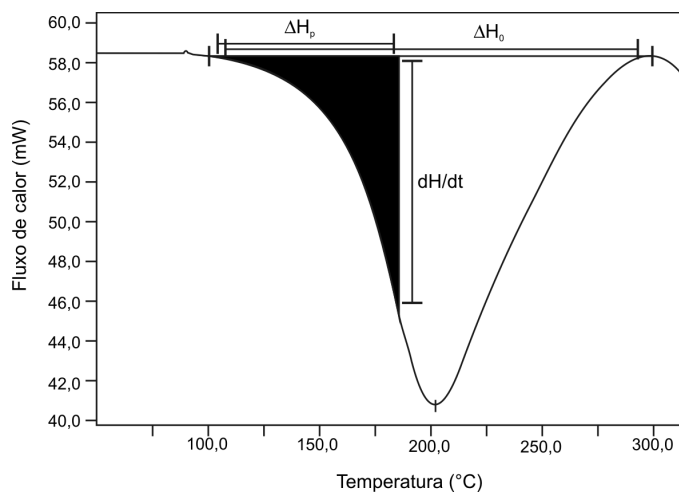


Figura 4.1.3 – Exemplo típico da varredura dinâmica utilizada no método Borchardt e Daniels^[17]

O método em questão considera que o calor envolvido em um intervalo de tempo de segundos é diretamente proporcional ao número de moles reagidos durante aquele intervalo de tempo^[17]. A taxa de reação é obtida pela divisão do termo dH/dT (calor de reação), a uma temperatura T , pela entalpia total ΔH_0 (equação 6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)}{\Delta H_0} \quad (6)$$

No caso, ΔH_0 é a entalpia experimental correspondente à área total do pico ou a entalpia teórica encontrada na literatura.

A taxa de conversão (α) é obtida pela razão da área parcial da curva, ou seja, ΔH_p , a uma dada temperatura T , pela área total do pico ΔH_0 (equação 7).

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_0} \quad (7)$$

4.1.3.2 – O método ASTM-E-698

Este método requer um mínimo de três varreduras dinâmicas obtidas por DSC, a diferentes taxas de aquecimento (geralmente na faixa de 1°C/min a 20°C/min).

Considerando-se a relação linear entre a temperatura e o logaritmo da taxa de aquecimento, é possível obter os parâmetros cinéticos E, A e k^[17]. Os cálculos são feitos assumindo três considerações:

1. o máximo do pico representa o ponto de conversão constante para cada taxa de aquecimento;
2. a constante da velocidade de reação depende da temperatura e obedece à equação de Arrhenius;
3. a reação é de primeira ordem.

O método ASTM é baseado nos cálculos de Ozawa e Kissinger^[25-27]. A reação obedece à equação 8:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) A e^{\frac{-E}{RT}} \quad (8)$$

A integração desta equação gera a seguinte:

$$\int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_t^{T_p} e^{-E/RT} dt$$

$$\int_0^{\alpha_p} d\alpha / f(\alpha) = (AE/\beta E) P(E/RT_p) \quad (9)$$

Onde:

α = taxa de reação

T_p = temperatura de pico

β = taxa de aquecimento

$P(E/RT)$: função definida por Doyle^[28,29], a qual corresponde a

$$\log P\left(\frac{E}{RT}\right) = -0,4567 \frac{E}{RT_p} - 2,315 \quad (10)$$

Assim, aplicando-se o logaritmo na equação 9 e substituindo-se a função de Doyle, obtém-se o seguinte:

$$\log \beta = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log f(\alpha) - 0,4567 \frac{E}{RT} - 2,315 \quad (11)$$

Com esta equação, é possível conhecer os valores da energia de ativação e o fator pré-exponencial^[30,31].

4.1.3.3 – O método isotérmico

Utilizando-se o método isotérmico é possível avaliar dois tipos de reação: o de ordem n e o de ordem autocatalítica^[32,33].

Como a constante da velocidade da reação é função da temperatura, os cálculos dos parâmetros cinéticos necessitam de no mínimo três isotermas, a temperaturas diferentes. É preciso executar uma varredura dinâmica, para se verificar quais as temperaturas mais adequadas para a realização destas isotermas. Ela também fornece o valor do calor de reação total (ΔH_0), o qual é necessário nos cálculos.

O ensaio deve ser feito com uma taxa de aquecimento entre 5 e 10°C/min. As temperaturas das isotermas são selecionadas em intervalos de 10°C a 20°C, entre a temperatura inicial de polimerização e a correspondente ao máximo do pico^[10,17].

O modelo de ordem n assume que a reação segue a equação 12^[33-35]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (12)$$

Onde:

α = taxa de reação ou taxa de conversão em um dado tempo t

Linearizando esta equação, obtém-se a seguinte:

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \log k + n \log(1-\alpha) \quad (13)$$

Portanto, o coeficiente angular da reta será n e o coeficiente linear o $\log k$.

O modelo autocatalítico considera ordens de reação independentes (m e n), como mostrado na equação 14:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (14)$$

Os dois parâmetros ($d\alpha/dt$ e α) necessários para os cálculos são obtidos das isotermas de DSC. A taxa de reação é obtida pela divisão de dH/dt , a um dado tempo t , pela entalpia total ΔH_0 , que é obtida a partir da varredura dinâmica da amostra, obedecendo, portanto, à equação 6^[33-40].

O valor de α é determinado pela medida do calor de reação parcial no tempo t (ΔH_p), dividido pelo calor total da reação isotérmica (ΔH_{iso}), conforme mostram a figura 4.1.4 e a equação 15.

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_{iso}} \quad (15)$$

Finalmente, com um mínimo de três isotermas, obtêm-se os parâmetros cinéticos E e A , de um gráfico de Arrhenius.

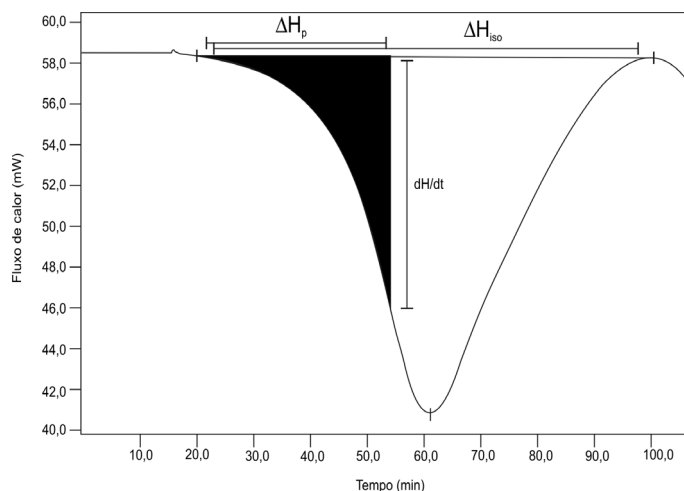


Figura 4.1.4 – Exemplo de uma isoterma utilizada para se obter os parâmetros cinéticos por meio do método isotérmico^[17]

4.1.4 – Escolha do método a ser utilizado

Conforme mencionado anteriormente, a reação entre o epóxi e a amina é bastante peculiar, pois pode obedecer tanto à uma cinética de ordem n , como à autocatalítica^[10]. Cabe ao estudioso verificar qual ordem de reação representa melhor o sistema analisado. Entretanto, existem parâmetros de grande valia, que podem orientar a escolha do método a ser utilizado.

O fluxograma da figura 4.1.5 mostra quais passos devem ser seguidos na escolha do método. Inicialmente, deve-se fazer uma varredura dinâmica a uma taxa de aquecimento entre 5 e 10°C/min, com a finalidade de se determinar a temperatura próxima a um quarto da distância entre a temperatura inicial de polimerização e a temperatura correspondente ao máximo do pico. Então, é efetuada uma isoterma nessa temperatura^[10,17,41-43].

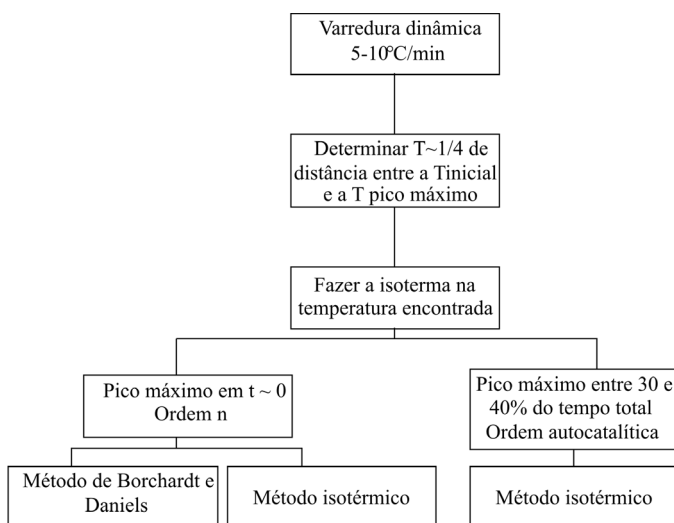


Figura 4.1.5 – Fluxograma com as etapas a serem seguidas, visando a escolha do método utilizado no estudo cinético das reações via DSC

Se o pico máximo da isoterma estiver próximo a $t = 0$, como exemplificado na figura 4.1.6, o sistema obedece à cinética de ordem n , podendo ser estudado por Borchardt e Daniels ou pelo método isotérmico.

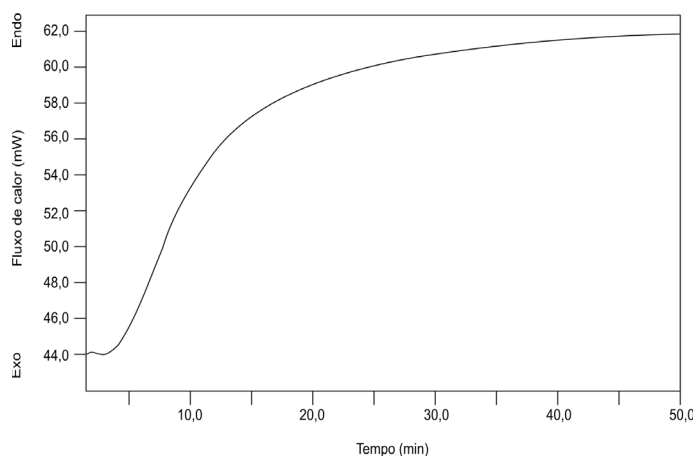


Figura 4.1.6 – Isotherma que obedece à cinética de ordem n ^[10]

Caso o pico máximo se forme entre 30% e 40% do tempo total da análise, como mostra a figura 4.1.7, o sistema é autocatalítico e deve ser estudado exclusivamente pelo método isotérmico^[10,17,33,42,43].

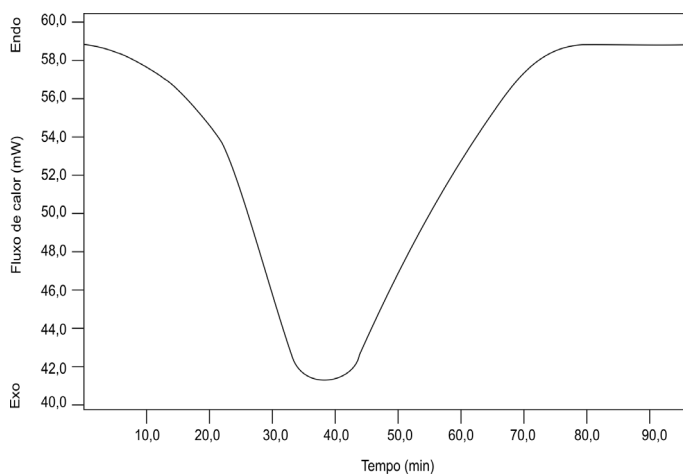


Figura 4.1.7 – Isotherma de cura, que segue uma equação autocatalítica^[10]

4.1.5 – Conclusão

No estudo da cinética de polimerização existem dois métodos que podem ser utilizados: o dinâmico e o isotérmico. O primeiro oferece um estudo rápido e aproximado do comportamento cinético da reação em avaliação. Por outro lado, limita-se a um único tipo de reação, o de ordem n .

No método isotérmico, por outro lado, a interpretação dos dados é feita com mais simplicidade. Além disso, ele apresenta uma maior aplicabilidade, descrevendo dois tipos de reação: o de ordem n e o autocatalítico. Por não fazer aproximações nos cálculos, este método representa

com maior precisão a realidade cinética. Entretanto, trata-se de um método mais demorado que o dinâmico, uma vez que são necessários no mínimo três varreduras isotérmicas para se obter os resultados cinéticos.

O método de Borchardt e Daniels é bastante atrativo, pois necessita de uma única varredura dinâmica, descrevendo uma cinética de polimerização de ordem n . Porém, estudos revelam que nesse método os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial aumentam com a taxa de aquecimento utilizada no experimento. Além disso, tais valores são superestimados, quando comparados com os valores de E e A obtidos pelo método isotérmico.

O método de Ozawa é recomendável quando são observadas linhas bases irregulares nas curvas de DSC, isothermas múltiplas ou no caso da influência do solvente na cura.

4.1.6 – Referências

1. Offringa, A. R.: Industrial Reporting. Composites: Part A, p. 329, 1996.
2. Newas, G. M.: Polymer matrix composites, in structure and properties of composites. v. 13 . In: Chou, T.W. Material Science and Technology Series. VCH Publishers, EUA, 1993.
3. Gilham, J. K.; Curing: In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2.ed. [S.l.: s. n.], v. 4, 1986.
4. Loos, A.C.; Springer, G. S.: Curing of graphite/epoxy composites. Washington: NASA, (AFWAL - TR - 83 - 4040), 1983.
5. Lee, H.; Neville, K.: Handbook of Epoxy Resin. McGraw-Hill, Plenu Press, USA, 1967.
6. Manson, J. A.; Sperling, L. N.: Polymer blends and composites. Plenum Press, Nova York, 1976.
7. Pardini, L. C.: Comportamento dinâmico mecânico e fratura de materiais compostos epóxi/elastômero/fibra de carbono. Tese de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil, 1990.
8. Costa, M. L.: Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmica e viscosimétrica. Tese de mestrado, ITA, SP, Brasil, 1998.
9. Morales, A. R.: Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epóxi/elastômero reativo. Tese de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil, 1989.
10. Prime, R. B.: Thermosets, in thermal characterization of polymeric materials. Academic Press, cap. 5, p. 435-569, EUA 1981.
11. Costa, M. L.; Pardini, L. C.; Rezende, M. C.: in: Anais do 4o Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, 1997.
12. Costa, M. L.; Pardini, L. C.; Rezende, M. C.: in: Anais do I Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimétrica, Poços de Caldas, SP, 1998.
13. Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkju, R.P.: Industrial Engineering Chem., v. 48, p. 94, 1956.
14. Dusek, K.; Bleha, M.: Journal Sci. Poly. Chem., v. 151, p. 2393, 1977.
15. Dusek, K.; Ilasky, M.: Colloid Polymer Science, v. 25, p. 605, 1980.
16. Byrne, C. A.; Hagnauer, G. L.; Schneider, N. S.; Lenz, R.W.: Polymer Composites, v. 1, p. 71, 1980.
17. Jang, W.: A review of DSC kinetic methods. in: Du Pont Instruments, 1981.
18. Sichina, W. J.: in: Du Pont Application Brief no TA93, 1989.
19. Sichina, W. J.: in: Du Pont Application Brief no TA98, 1989.
20. Fair, P. G.; Gill, P. S.: in: Du Pont Application Brief no TA91, 1989.
21. Borchardt, H. J.; Daniels, F. J.: American Chemical Society, v. 79, p. 41, 1956.
22. Miranda, M. I. G.; Tomedi, C.; Bica, I. D.; Samios, D.: Polymer, v. 38, p. 1017, 1997.
23. Miranda, M. I. G.; Samios, D.: Europe Polymer Journal, v. 33, p. 325, 1997.
24. Barret, K. E.: Journal Applied Polymer Science, v. 3, p. 1617, 1970.
25. Ozawa, T.: Bulletin Chemistry Society Japan, v. 38, p. 1881, 1965.
26. Ozawa, T.: Journal Thermal Analytical, v. 2, p. 301, 1970.
27. Kissinger, H. E.: Analytical Chemistry, v. 29, p. 1702, 1957.
28. Doyle, C. E.: Analytical Chemistry, v. 33, p. 77, 1961.
29. Doyle, C. E.: Nature, v. 207, p. 290, 1965.
30. Rogers, R. N.; Smith, L. C.: Analytical Chemistry, v. 39, p. 1336, 1967.
31. Dusek, A. A.: Thermochemical Acta, v. 8, p. 57, 1974.
32. Berglund, L. A.: Sampe Journal, v. 27(2), p. 27, 1991.
33. Nam, J.; Seferis J. C.: Journal of Applied Polymer Science, v. 50, p. 1555, 1993.
34. White, S. R.; Mather, P. T.: Composite Polymers, v. 4(6), p. 403, 1991.

35. Stutz, H.; Mertes, J.; Neubecker, K.: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 31, p. 1879, 1993.
36. Sykora, V.; Spacek, V.; Dobas, I.: *Journal of Applied Polymer Science*, v. 54, p. 1463, 1994.
37. Richardson, M. J.: *Polymer Testing*, v. 4, p. 101, 1984.
38. Barton, J. M.: *Polymer*, v. 21, p. 41, 1976.
39. Sourour, S.; Kamal, M. R.: *Thermochimica Acta*, v. 14, p. 41, 1976.
40. Galy, J.; Sabra, A.; Pascault, J. P.: *Polymer Engineering and Science*, v. 26, p. 1514, 1986.
41. The Perkin Elmer Corporation. Operating Instruction for the DSC 7 Isothermal Kinetics Software Kit. N539-0266, version 3.0. EUA, 1994.
42. The Perkin Elmer Corporation. Perkin-Elmer Thermal Analysis Newsletter no 50, Nowalk, C.T., 1994.
43. The Perkin Elmer Corporation. Perkin-Elmer Thermal Analysis Newsletter no 56, Nowalk, C.T., 1994.

4.2 – Estabelecimento do ciclo de cura de pré-impregnados aeronáuticos

4.2.1 – Introdução

Com a constante evolução tecnológica que o processamento e as matérias-primas precursoras dos compósitos poliméricos avançados vêm apresentando, novos campos de aplicação não aeronáuticos estão sendo conquistados, contribuindo para o crescimento do interesse industrial em desenvolver e produzir produtos mais leves, com elevados padrões de qualidade e resistência estrutural. Um desenvolvimento bem sucedido é obtido quando se equilibra a eficácia do método de fabricação, a redução do seu custo e o elevado padrão de qualidade do produto. Nesse caso, uma maior atenção deve ser dada aos métodos de fabricação automatizados, à escolha das matérias-primas adequadas e aos procedimentos de manipulação dos materiais, pois esses fatores é que garantem as grandes escalas de produção exigidas nos setores produtivos^[1-19].

O termo pré-impregnado é aplicado a todo produto intermediário pronto para a moldagem. Ele pode ser definido como uma composição de fibras de reforço com um determinado polímero termorrígido formulado ou termoplástico, em uma particular fração em massa^[3-5]. Esses materiais oferecem uma combinação de consistência e processabilidade de produto, devido à quantidade controlada de resina, mas requerem a aplicação de vácuo e pressão durante o processo de cura.

As duas matérias-primas básicas para a produção de pré-impregnados são a matriz polimérica e as fibras de reforço na forma de tecido ou fitas unidirecionais. A fibra de carbono é um dos reforços que possui maior módulo e resistência disponível para aplicação estrutural. A resina termorrígida do tipo epóxi normalmente utilizada em pré-impregnados, por sua vez, é parcialmente polimerizada (estágio de cura B), devendo ser armazenada a -18°C, para a desaceleração do processo de polimerização^[3-13]. Historicamente, na produção da indústria aeronáutica, a maioria dos componentes é fabricada pelo método convencional de corte e laminação manual das camadas do material pré-impregnado sobre um molde devidamente preparado com o agente desmoldante, seguido da cura em autoclave^[5].

Com o objetivo de se obter a adequada porcentagem volumétrica de fibras e garantir a união entre as camadas, os laminados são curados em autoclave, de acordo com o ciclo de cura sugerido pelo fabricante dos pré-impregnados (temperatura e pressão controladas). Isso é feito em combinação com a ação de vácuo, para se garantir uma alta resistência, ótimo acabamento superficial e distribuição uniforme da resina no compósito^[3,5-7].

Toda a atividade na autoclave é monitorada e avaliada por manômetros, termopares e vacuômetros. Com o aquecimento, o estado físico da resina sofre mudanças, sendo que a mais importante ocorre na região de gel. Ultrapassada essa região, o fluxo da resina através do laminado é prejudicado, pois ela já se encontra na região viscoelástica^[3,5]. Logo, a aplicação da pressão deve ser feita antes dessa região, para permitir uma molhabilidade adequada das fibras e promover a compactação do laminado, caracterizando um ciclo de cura ótimo^[6,7,9-13]. Após o término da cura, todos os laminados são desmoldados e inspecionados, tanto visualmente quanto pelo uso de técnicas não destrutivas, por exemplo, a de ultrassom.

Apesar das vantagens dos materiais compósitos, as quais inclusive motivam a sua utilização na indústria aeroespacial, esta classe de materiais tem como desvantagem, em comparação com os metais, a susceptibilidade aos danos, que pode levar à perda da sua integridade estrutural^[3,14-18].

Diversos estudos têm sido realizados para se entender e otimizar a tecnologia de processamento dos materiais compósitos, com o objetivo de minimizar as perdas de componentes termorrígidos, hoje de difícil reaproveitamento, devido às características da matriz termorrígida e dos reforços. O domínio desta tecnologia está diretamente ligado à compreensão da química das resinas utilizadas na impregnação dos reforços e de seus prováveis mecanismos de cura; e à obtenção de propriedades mecânicas finais desejadas, via escolha correta dos pré-impregnados e do estabelecimento mais adequado do ciclo de cura a ser utilizado.

Assim, este item exemplifica como determinar os parâmetros de cura cinéticos e reológicos de sistemas de resina epóxi. Para isso, são utilizados três diferentes sistemas de pré-impregnados de resina epóxi, conhecidos como F161, F584 e 8552, os quais são usados na indústria aeronáutica.

Este estudo foi realizado com o auxílio da técnica de DSC e da reologia, utilizando-se análises dinâmicas e isotérmicas. Com isso, foi possível estabelecer a ordem de reação e a cinética de cura dos sistemas estudados. Além disso, foi possível mostrar que um único ciclo de cura (177°C) é capaz de curar os três tipos de pré-impregnados. Estes resultados apresentam as vantagens deste tipo de conhecimento para o processador de pré-impregnados, com a otimização do uso da autoclave.

4.2.2 – Materiais e métodos

4.2.2.1 – Materiais

Neste trabalho, são utilizados três tipos de pré-impregnados: um constituído de tecido de fibra de carbono tipo 8HS (Harness-Satin), impregnado com o sistema de resina epóxi F584, outro com o mesmo tipo de reforço, mas impregnado com a resina epóxi modificada com termoplástico (8552) e, por último, um tecido de fibra de vidro impregnado com a resina epóxi F161. Os dois primeiros materiais são utilizados em estruturas primárias, enquanto o último é usado em estruturas secundárias de uma aeronave.

Todos os pré-impregnados utilizados neste trabalho estão disponíveis comercialmente, devendo ser armazenados em temperaturas inferiores a -18°C, em um período de 6 a 12 meses.

4.2.2.2 – Caracterização dos pré-impregnados

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) são realizadas em um equipamento previamente calibrado com índio e zinco, sob fluxo constante de nitrogênio (20 mL/min) e taxa de aquecimento de 2,5°C/min. As amostras de pré-impregnados (5,4 a 5,7 mg) são encapsuladas em um porta-amostra de alumínio do tipo selado. As variáveis relacionadas com a cinética de cura são obtidas a partir de varreduras dinâmicas de 30°C a 300°C, realizadas sob as taxas de aquecimento de 2,5°C/min, 5,0°C/min e 10°C/min, bem como a partir das isotermas.

As análises reológicas são realizadas em amostras de pré-impregnados de fibras de carbono/epóxi, com diâmetro de 25 mm e espessura de 0,3 mm, utilizando-se um reômetro de tensão controlada com pratos paralelos. Os ensaios são realizados à frequência constante de 1 rad/s e tensão de 500 Pa, com diferentes taxas de aquecimento (2,5°C/min, 5°C/min, 10°C/min), para a obtenção da temperatura de gel. Além disso, são executados ensaios isotérmicos para a determinação do tempo de gelificação de cada sistema em estudo.

4.2.3 – Resultados e discussões

4.2.3.1 – Cinética das reações de cura

A viscosidade da resina epóxi muda durante a cura, passando de um líquido para uma rede densificada com elevada viscosidade. Como as reações ocorrerem em uma fase condensada, a taxa da reação de cura é controlada pela atividade dos grupos funcionais e pela sua mobilidade.

Durante os primeiros estágios da reação, quando a taxa de movimentação dos grupos é maior que a taxa de colisões moleculares, a reação é controlada pela reatividade química dos grupos envolvidos^[20-22]. Conforme a reação prossegue, tem-se um aumento da ramificação das cadeias, até o sistema atingir a gelificação. Esta, por sua vez, causa um aumento da densificação das ligações cruzadas, até que a mobilidade dos centros reativos seja progressivamente restringida e a reação começa a ser controlada pela difusão. Este é o fator que limita o grau de conversão na temperatura de cura (T_c), o qual está abaixo da transição vítrea máxima do sistema de resina epóxi completamente curado (T_g^∞).

Conforme o grau das ligações cruzadas aumenta, a T_g da resina epóxi também aumenta, até atingir o valor de T_c , que é o ponto no qual o sistema alcança o estado vítreo. Nessas condições, a cinética diminui e a extensão da conversão tende praticamente a valores limites constantes^[22-25].

Neste trabalho, o estudo cinético da reação de cura dos sistemas de resina epóxi ficou restrito à primeira etapa da reação, ou seja, antes do controle da difusão. Para isso, são adotados modelos matemáticos simples, tais como o modelo de cinética de ordem n e de ordem autocatalítica (equações 1 e 2, respectivamente)^[22-27].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^m \alpha^n \quad (2)$$

Onde:

α = grau de conversão da reação química

m e n = quando somados, correspondem à ordem de reação

k = constante de velocidade

$d\alpha/dt$ = primeira derivada de α , em relação ao tempo

O calor liberado na reação de cura está diretamente relacionado com o grau de conversão medido em uma determinada etapa da cura. A técnica de DSC pode ser usada para medir a entalpia (ΔH) envolvida em qualquer reação em função do tempo, quando uma pequena quantidade de amostra é submetida a um programa de aquecimento dinâmico ou isotérmico. O calor total liberado para completar a reação de cura é igual à área sob a curva do calor gerado em função do tempo ou da temperatura.

Os valores de α são obtidos a partir dos valores das entalpias parciais ($\Delta H_{\text{parcial}}$), na temperatura T ou tempo t, como mostra a equação 3:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{parcial}}}{\Delta H} \quad (3)$$

Onde:

ΔH = entalpia total envolvida na reação

Assim, de posse das equações descritas anteriormente e das varreduras dinâmicas realizadas no sistema de pré-impregnado de carbono/epóxi, em diferentes taxas de aquecimento, é possível conhecer os parâmetros envolvidos na cinética de cura, por meio do método de Borchardt-Daniels^[25-27] (tabela 4.2.1).

Tabela 4.2.1 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do método dinâmico para três taxas de aquecimento (2,5, 5 e 10°C/min) dos sistemas de pré-impregnados F584, 8552 e F161

Matriz do pré-impregnado	Taxa de aquecimento (°C/min)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	-ΔH (J/g)	ln A (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	n
F584	2,5	140	242	560	7,9 ± 0,7	56,7 ± 2,7	1,4 ± 0,1
	5,0	145	240	554	9,9 ± 0,4	62,7 ± 1,5	1,3 ± 0,1
	10,0	163	244	557	11,9 ± 0,5	69,6 ± 1,9	1,1 ± 0,1
8552	2,5	140	237	587	7,3 ± 0,9	54,6 ± 2,2	1,3 ± 0,1
	5,0	144	237	580	9,9 ± 0,4	62,4 ± 1,8	1,2 ± 0,1
	10,0	151	246	596	8,9 ± 0,2	58,4 ± 0,8	0,9 ± 0,1
F161	2,5	122	165	52,7	18,7 ± 0,9	89,6 ± 3,9	1,5 ± 0,1
	5,0	140	196	49,9	18,8 ± 0,4	90,3 ± 3,4	1,2 ± 0,1
	10,0	155	208	49,6	25,6 ± 0,2	108,8 ± 6,2	1,1 ± 0,1

Nesta tabela, T_{inicial} e T_{final} descrevem o intervalo de temperatura em que a cinética de cura dos pré-impregnados é estudada. O início do estudo é mantido em 5% e o final em 90% de conversão, considerando-se que no início da reação o processo é muito rápido e desordenado, sendo difícil estabelecer qualquer parâmetro cinético. E, no final da reação, onde poucos grupamentos ainda estão por reagir, a reação passa a ser controlada pelo processo de difusão.

Com isso, observa-se que o início do evento exotérmico é registrado em temperaturas mais baixas, quanto menor a taxa de aquecimento. Consequentemente, o calor e a ordem de reação aumentam com a redução da taxa de aquecimento. Este comportamento pode estar relacionado com fatores instrumentais (deslocamento da temperatura para valores maiores com o aumento da taxa de aquecimento), fatores estruturais (uma cura mais completa no caso de uma taxa de aquecimento mais elevada, devido à presença de um maior número de grupos epóxi na reação) e fatores cinéticos (o aumento da taxa de aquecimento aumenta a temperatura, diminuindo o tempo da reação de cura).

Dados cinéticos dos sistemas de pré-impregnados também são obtidos via estudo isotérmico (método de Málek)^[16], conforme a tabela 4.2.2.

Tabela 4.2.2 – Parâmetros cinéticos dos sistemas de pré-impregnados F584, 8552 e F161, obtidos via método isotérmico

Matriz do pré-impregnado	Isotermas (°C)	n	m	-ΔH (J/g)	ln A (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)
F161	120	0,87	0,30	42,1	21,6 ± 0,1	96,2 ± 3,4
	125	0,67	0,68	45,4	16,8 ± 0,1	
	130	0,62	0,75	41,1	19,7 ± 0,1	
	135	0,78	0,98	40,9	18,8 ± 0,1	
	140	0,98	0,74	40,7	20,3 ± 0,1	
	145	1,3	0,57	46,6	21,1 ± 0,1	
8552	155	1,15	0,86	113,9	9,4 ± 0,1	43,95 ± 5,8
	160	1,18	0,82	114,1	9,6 ± 0,1	
	165	1,19	0,81	115,6	9,4 ± 0,1	
	170	1,13	0,88	116,7	9,7 ± 0,1	
	175	1,16	0,85	117,3	9,6 ± 0,1	
F584	150	1,80	0,23	114,9	8,4 ± 0,1	60,9 ± 7,4
	160	1,55	0,58	115,2	8,6 ± 0,1	
	165	0,92	1,10	116,7	8,4 ± 0,1	
	170	1,33	0,69	117,1	8,7 ± 0,1	
	175	1,41	0,61	118,6	8,6 ± 0,1	

Nesta tabela, observa-se que a ordem de reação do sistema de resina F161 varia de 1,17 a 1,87, com uma média em 1,54. O processo de gelificação deve ocorrer em valores de porcentagem de cura semelhantes, pois a densificação das ligações cruzadas independe da temperatura de cura.

Por outro lado, o processo de vitrificação depende do grau de conversão do sistema de resina. Quanto maior a temperatura de cura de um sistema, mais acentuado é o processo de vitrificação e, consequentemente, a temperatura de transição vítrea do material estudado.

Os sistemas de pré-impregnados das resinas epóxi F584 e 8552 apresentam ordem de reação em torno de 2, o que indica que a reação é bimolecular e depende da concentração dos reagentes. Nos dois pré-impregnados em questão, os reagentes são a resina epóxi e o agente de cura (uma amina).

Como descrito na literatura^[10-27], as reações entre os grupos epóxi-amina podem ser catalisadas por impurezas e pelos grupos hidroxilas, que são formados durante a reação. Por este motivo, o modelo autocatalítico é utilizado para descrever os parâmetros cinéticos dos sistemas epóxi em estudo. No entanto, nos pré-impregnados apresentados, é possível utilizar modelos cinéticos mais simples, de análise e cálculo mais rápidos, como o método dinâmico e o de Borchardt-Daniels, com o objetivo de se obter os parâmetros cinéticos desejados.

A equação de Borchardt-Daniels permite avaliar E_a, lnA e n. Porém, estes parâmetros cinéticos são influenciados pela taxa de aquecimento. Os valores de E_a e lnA, obtidos pelo método dinâmico, são ligeiramente superiores aos determinados pelo método isotérmico. Por outro lado, a ordem de reação encontrada pelo método dinâmico é menor do que a obtida pelo método isotérmico.

No caso dos sistemas estudados, existe uma diferença na ordem de reação determinada pelos métodos dinâmico e isotérmico. Ela é de 15% para o pré-impregnado F584, de 45% para o sistema 8552 e de 36% para o pré-impregnado F161. Assim, para fins de comparação entre estudos de cinética de cura, é importante que se determine qual método foi utilizado na obtenção dos parâmetros cinéticos.

Apesar do método isotérmico não fazer aproximações nos cálculos e representar com maior precisão a realidade cinética, ele é mais demorado que o dinâmico, uma vez que necessita de no mínimo três isotermas para se obter os parâmetros cinéticos. O conhecimento dos dados cinéticos é importante para auxiliar o desenvolvimento de ciclos de cura otimizados para pré-impregnados com tempo de armazenagem superior a seis meses. Sendo assim, análises mais rápidas fornecem respostas mais ágeis para auxiliar na caracterização dos pré-impregnados aeronáuticos.

Apesar do método dinâmico fornecer resultados aproximados dos parâmetros cinéticos, no presente estudo este método se revela uma ferramenta rápida e adequada para a descrição do comportamento cinético dos sistemas de pré-impregnados investigados.

4.2.3.2 – Investigação reológica

A figura 4.2.1 apresenta as curvas viscosimétricas dos pré-impregnados com resina epóxi, submetidos às análises reológicas. Como pode ser observado, o aumento da temperatura reflete inicialmente na diminuição da viscosidade complexa η^* , até ser atingida uma temperatura a partir da qual é iniciado o processo de cura do pré-impregnado, com a formação de uma rede tridimensional das cadeias poliméricas.

A queda da viscosidade ocorre devido à destruição gradativa das forças de interação (van der Waals) existentes na resina não curada. Esta estrutura ainda pode ser destruída com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo facilmente recomposta quando esta taxa diminui.

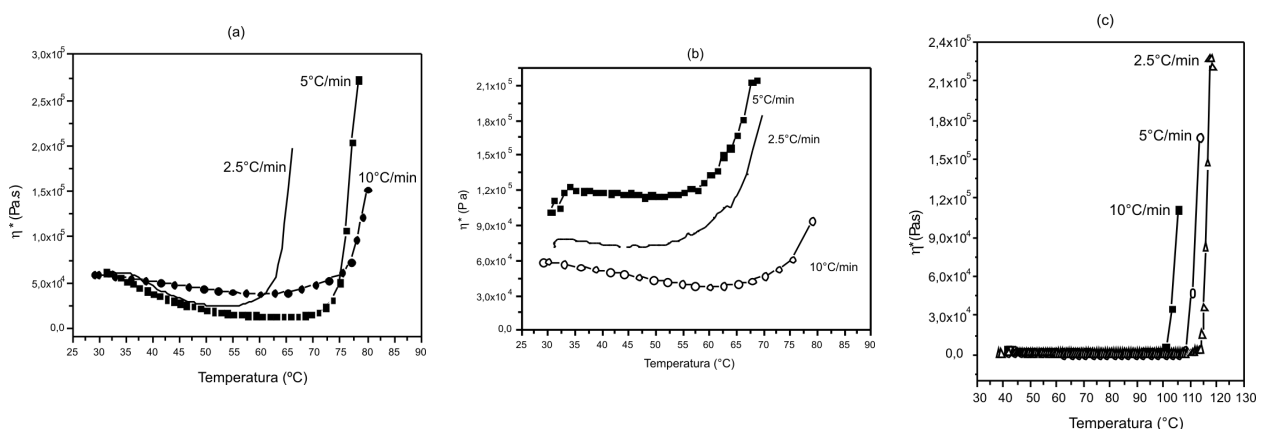


Figura 4.2.1 – Evolução da viscosidade complexa da resina epóxi dos pré-impregnados de carbono/epóxi F584 (a), 8552 (b) e F161 (c) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento

A partir da análise da tabela 4.2.3 verifica-se que a região de viscosidade mínima ocorre em temperaturas mais elevadas, com o aumento da taxa de aquecimento. Isso se deve, provavelmente, a uma cinética de cura mais lenta, ocasionada pelo aquecimento mais rápido da amostra analisada. Entretanto, o valor da viscosidade mínima diminui de forma significativa com o aumento da taxa de aquecimento, uma vez que temperaturas mais elevadas favorecem a quebra de ligações secundárias existentes na estrutura da matriz polimérica.

Tabela 4.2.3 – Variação da viscosidade complexa dos pré-impregnados F584, 8552 e F161, em função das taxas de aquecimento

Taxa de aquecimento (°C/min)	F584			8552			F161		
	$\eta_{\text{mínima}}$ (Pa.s)	$T_{\eta \text{ mínima}}$ (°C)	T_{gel} (°C)	$\eta_{\text{mínima}}$ (Pa.s)	$T_{\eta \text{ mínima}}$ (°C)	T_{gel} (°C)	$\eta_{\text{mínima}}$ (Pa.s)	$T_{\eta \text{ mínima}}$ (°C)	T_{gel} (°C)
2,5	24	55	63	72	45	62	58	58	114
5,0	15	58	73	113	47	63	241	60	107
10	38	63	75	7	60	74	319	70	99

Durante a análise viscosimétrica, observa-se a evolução significativa da viscosidade complexa após a passagem pela região de mínimo de viscosidade, caracterizando um aumento contínuo do componente elástico. Isso acontece em razão de uma rede formada por partículas ou agregados interconectados por interações elásticas, caracterizando a passagem de um sistema newtoniano para um sistema viscoelástico. À medida que a reação de polimerização ocorre, as cadeias do polímero crescem, se ramificam e, em função da densidade de ligações cruzadas, a sua flexibilidade e mobilidade diminuem.

A tabela 4.2.3 também evidencia a influência da taxa de aquecimento utilizada no começo da evolução da viscosidade complexa. Como pode ser observado, a evolução da viscosidade complexa começa ocorrer em torno de 60°C, 70°C e 75°C para os sistemas F584 e 8552, e em torno de 115°C, 105°C e 100°C para o sistema F161, utilizando-se as taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10°C/min, respectivamente. Esta diferença significativa entre as temperaturas de início da evolução das curvas de viscosidade complexa, em função do aumento da taxa de aquecimento, já era esperada. Isso porque um maior tempo de residência favorece o início da cinética de cura do sistema analisado, que promove uma cura mais homogênea e controlada, quando comparado com as taxas de aquecimento maiores.

O aumento gradativo da viscosidade observado deve-se à lenta reestruturação do sistema. Entretanto, a simples observação da evolução da viscosidade complexa não basta para se determinar o tempo de gel com precisão.

No acompanhamento viscoelástico, o tempo de gel pode ser obtido por outros dois métodos: pelo cruzamento entre G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) ou pela variação do $\tan \delta$ (amortecimento). Neste caso, a temperatura de cura começa a ocorrer para o valor de $\tan \delta$ igual a 1 ($\tan \delta = G''/G'$).

Os compósitos poliméricos apresentam comportamentos de materiais viscoelásticos, ou seja, possuem uma resposta composta de uma parte elástica e outra viscosa. Considerando-se isso e

assumindo-se que estes materiais foram submetidos a uma deformação oscilatória de cisalhamento de pequena amplitude (1 rad/s), as tensões resultantes oscilam com a mesma frequência, mas não estão em fase com a deformação, exibindo, então, um comportamento viscoelástico linear. Assim, G' está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, à contribuição elástica ou ao armazenamento de energia em cada ciclo, enquanto G'' está associado à componente fora de fase.

A tabela 4.2.4 apresenta os valores do cruzamento de G' e G'' , assim como a respectiva temperatura de gel das amostras de pré-impregnados de fibra de carbono/epóxi, com diferentes taxas de aquecimento (2,5, 5 e 10°C/min). Todas as curvas são obtidas a baixa frequência (1,0 rad/s). Desta forma, G' permanece inferior a G'' , confirmando que as características de um sólido elástico não são atingidas antes da região de gel.

Tabela 4.2.4 – Parâmetros reológicos dos sistemas estudados, em função da taxa de aquecimento

Taxa (°C/min)	F 584		8552		F161	
	$G' = G''$ (MPa)	T_{gel} (°C)	$G' = G''$ (MPa)	T_{gel} (°C)	$G' = G''$ (MPa)	T_{gel} (°C)
2,5	98	67	141	71	6,4	116
5,0	121	76	413	78	5,36	111
10	179	87	180	87	4,55	103

A partir desta tabela, também é possível observar que os valores encontrados para a temperatura de gelificação aumentam com a elevação da taxa de aquecimento, confirmando os resultados obtidos via análise viscosimétrica. Entretanto, os valores de T_{gel} determinados via cruzamento de G' com G'' são ligeiramente superiores aos encontrados pela análise viscosimétrica (~5% maiores).

Com base nas informações dinâmicas obtidas nas análises reológicas, conclui-se que a taxa de aquecimento mais adequada para a obtenção de um compósito estrutural é a de 2,5°C/min, uma vez que ela proporciona uma cura a temperaturas mais baixas, quando comparada com as taxas de 5°C/min e 10°C/min, proporcionando uma polimerização mais homogênea e controlada.

Entretanto, é muito importante que se aplique uma pressão abaixo da temperatura de gel, a fim de se garantir a molhabilidade adequada das fibras dos compósitos. A temperatura ótima pode ser determinada com base em estudos reológicos isotérmicos.

Sendo assim, isotermas entre 100°C, 110°C e 120°C são realizadas com o objetivo de se obter o tempo de gel dos sistemas estudados. Também são feitas isotermas abaixo de 100°C, mas elas não estão incluídas, devido ao seu tempo de análise ser muito grande (superior a 1 h), o que torna inviável a sua aplicação em um ciclo de cura em autoclave. A tabela 4.2.5 resume os tempos de gel obtidos para cada sistema.

Tabela 4.2.5 – Tempos de gel para os pré-impregnados em estudo

Temperatura (°C)	F584 Tempo de gel (s)	8552 Tempo de gel (s)	F161 Tempo de gel (s)
100	121	124	135
110	18	19	21
120	15	17	18

Esta tabela mostra que os sistemas de resina submetidos às temperaturas de 110°C e 120°C apresentam uma cura muito acelerada, em relação às amostras ensaiadas a 100°C. Assim, o tempo de gel escolhido para o ciclo de cura foi o obtido na temperatura de 100°C, pois ele permite uma cura mais lenta e controlada, evitando a formação de vazios e defeitos no processo de consolidação dos compósitos.

4.2.3.3 – Ciclos de cura

A etapa de cura da matriz é um dos passos mais importantes do processamento de compósitos poliméricos. A qualidade do produto final é controlada em grande extensão pelo ciclo de cura utilizado (estabelece parâmetros de cura: tempo, temperatura, pressão e suas sequências combinadas).

O ciclo de cura utilizado pelo fabricante de artefatos produzidos com materiais compósitos é usualmente estabelecido pelo fornecedor de pré-impregnados. Eles são propostos com base no conhecimento do comportamento reológico e da cinética de polimerização do sistema de resina usado como matriz impregnante.

No entanto, muitas vezes é necessário adequar o ciclo de cura sugerido às condições reais de estocagem dos pré-impregnados. Eles podem ficar armazenados, por exemplo, por seis meses, sob refrigeração de -18°C. Depois disso precisam ser revalidados, sendo necessárias algumas alterações do ciclo de cura, para se garantir a qualidade final adequada. Para isso, o conhecimento do estágio de cura real (comportamento reocinético) do sistema de resina do pré-impregnado a ser processado é de grande importância.

Variações do grau de cura do pré-impregnado, ou seja, avanços do grau de reticulação do sistema de resina impregnante, em comparação com o fornecido pelo fabricante do pré-impregnado, podem ocorrer em função das condições de transporte, armazenagem e manuseio deste material.

O uso inadequado de um ciclo de cura pode acarretar na formação de regiões no laminado com distribuição heterogênea de resina/reforço (regiões ricas e pobres em resina), assim como na formação de vazios e microtrincas. A ocorrência destes defeitos pode comprometer o uso final de um componente, com o aumento de rejeitos com alto valor agregado.

Desta forma, a partir do conhecimento dos parâmetros cinéticos dos sistemas de pré-impregnados F584, 8552 e F161, e da equação 4, fez-se uma simulação matemática do grau de conversão da resina epóxi obtida em cada etapa do ciclo de cura.

$$\alpha = 1 - [1 - (1 - n) \cdot A \cdot t \cdot \exp(-E_a / RT)]^{(1/(1-n))} \quad (4)$$

Um ciclo de cura típico, empregado industrialmente em autoclave, é composto de quatro etapas: aquecimento de 30°C a 116°C, a 2,5°C/min, seguido de uma isoterma a 116°C por 60 min; um novo aquecimento de 116°C a 177°C, também a 2,5°C/min, e, por último, uma isoterma a 177°C, por no mínimo 120 min.

Como o tempo de gel que fornece uma cura controlada e homogênea para os três sistemas em estudo ocorre na isoterma a 100°C, esta temperatura é a escolhida como o valor para se aplicar a pressão, em substituição à temperatura de 116°C, utilizada no ciclo industrial de referência. Porém, para certificar que esta temperatura de 100°C confere um grau de cura final similar ao do ciclo de referência, a equação 4 é utilizada para simular o grau de cura obtido a partir do ciclo de cura sugerido e utilizado industrialmente e do ciclo proposto neste estudo (figura 4.2.2).

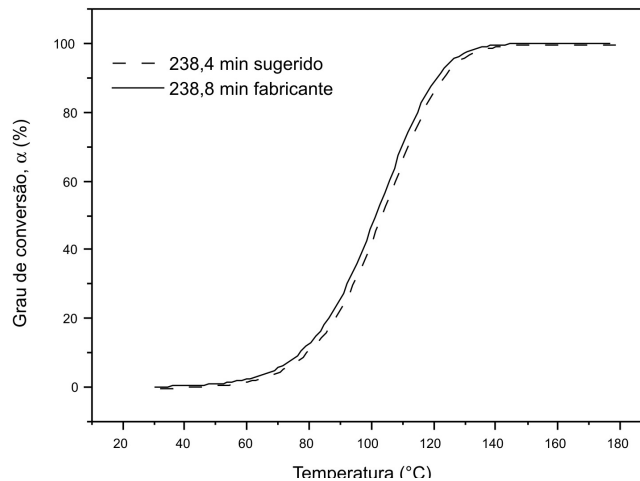


Figura 4.2.2 – Grau de conversão total (médio) dos pré-impregnados com resina epóxi, em função da temperatura na autoclave

Nesta figura, o grau de cura final médio obtido para os três sistemas de pré-impregnados curados com o ciclo de cura proposto neste estudo é similar ao obtido com o ciclo de cura de referência (de uso industrial).

A proposição também apresenta a vantagem de reduzir a temperatura de 116 $^{\circ}\text{C}$ para 100 $^{\circ}\text{C}$, minimizando os gastos com a energia utilizada na autoclave, bem como o tempo de cura do processo total de compactação dos laminados de compósitos poliméricos. Com isto, pode-se estabelecer um novo ciclo de cura destinado à compactação simultânea dos pré-impregnados de resina epóxi F584, 8552 e F161 (figura 4.2.3).

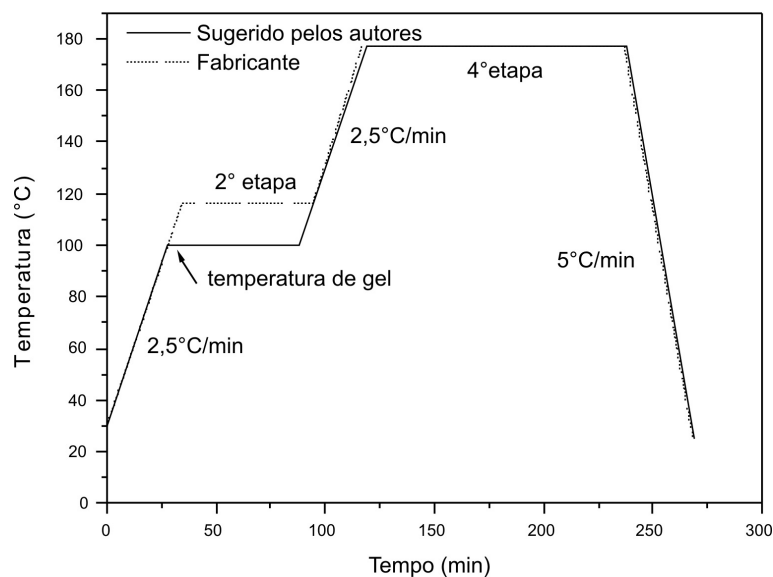


Figura 4.2.3 – Ciclo de cura sugerido pelos autores, para a cura dos pré-impregnados F584, 8552 e F161

4.2.4 – Conclusão

A cura da matriz polimérica é considerada a chave para a fabricação de compósitos poliméricos avançados a partir de sistemas pré-impregnados, nos quais a matriz encontra-se em um estágio intermediário de cura. A qualidade final do produto obtido pode ser controlada pelo estudo do ciclo de cura empregado, associado a parâmetros de processamento como o tempo, a temperatura, a pressão e a sequência na qual essas variáveis são combinadas.

A combinação de duas técnicas experimentais, análise térmica (DSC) e reologia, tem se mostrado muito eficiente na caracterização e no estabelecimento das cinéticas de cura de matrizes poliméricas. Os sistemas de pré-impregnados de resina epóxi F584 e 8552 apresentam uma ordem de reação em torno de 2, o que indica que a reação é bimolecular e depende da concentração dos dois reagentes.

As reações entre os grupos epóxi-amina podem ser catalisadas por impurezas e pelos grupos hidroxilas formados durante a reação. Por esta razão, o modelo autocatalítico foi utilizado para descrever os parâmetros cinéticos dos sistemas de resina epóxi estudados.

No entanto, no caso dos sistemas de pré-impregnados estudados no presente trabalho, os modelos cinéticos mais simples e de análises e cálculos mais rápidos, como o método dinâmico (modelo de Borchardt-Daniels), podem ser utilizados para se obter os parâmetros cinéticos desejados.

A equação de Borchardt-Daniels permite avaliar os parâmetros cinéticos E_a , $\ln A$ e n , que são influenciados pela taxa de aquecimento. Os valores de E_a e $\ln A$ obtidos pelo método dinâmico são ligeiramente maiores que os determinados pelo método isotérmico.

Entretanto, neste trabalho o método dinâmico revelou-se uma ferramenta rápida e aproximada, mas também adequada para a descrição do comportamento cinético dos sistemas de pré-impregnados investigados.

Com base nos parâmetros reológicos, a temperatura definida para o início da cura foi de 100°C, uma vez que ela permite uma cura mais controlada, com uma reestruturação mais lenta do sistema.

A partir do conhecimento da cinética de cura e dos parâmetros reológicos dos sistemas de pré-impregnados estudados, foi possível avaliar um ciclo de cura de uso industrial, bem como propor uma metodologia para otimizar o processamento do compósito em autoclave.

4.2.5 – Referências

1. Segal, L.C.: *Sampe Journal*, v. 32, p. 12, 1996.
2. Cândido, G. M.; Almeida, S. F. M.; Rezende, M. C.: *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, p. 31, 2000.
3. Hergenrother, P. M.: *Sampe Journal*, v. 36, p. 30, 2000.
4. Morgan, R. J.: *Sampe Journal*, v. 37, p. 102, 2001.
5. Costa, M. L.; Almeida, S. F. M.; Rezende, M. C.: *Composite Science and Technology*, v. 61, p. 2101, 2001.
6. Strong, A. B.: *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*, Michigan: Society of Manufacturing Engineers, EUA, 1989.
7. Rashkovan, I. A.: *Composites Science and Technology*, v. 57, p. 1017, 1997.
8. Abaris Training. *Advanced Composite Structures: Fabrication and Damage Repair*, Reno NV, EUA, p. 205, 1998.
9. Costa, M. L.: *Efeito do Conteúdo de Vazios na Resistência Mecânica de Compósitos Avançados de Carbono/epóxi e Carbono/bismaleimida*. Tese de Doutorado, ITA, São José dos Campos, SP, Brasil, 2002.
10. Breitigam, W. V.; Bauer, R. S.; May, C. A.: *Chemtech*, v. 23, p. 38, 1993.
11. Varley, R. J.; Hodgkin, J. H.; Hawthorne, D. G.; Simon, G. P.; McCulloch, D.: *Polymer*, v. 41, p. 3425, 2000.
12. Wisanrakkit, G.; Gilham, J. K.: *Journal of Applied Polymer Science*, v. 41, p. 2885, 1990.
13. Jenninger, W.; Schawe, J. E. K.; Alig, I.: *Polymer*, v. 41, p. 1577, 2000.
14. Lee, C. L.; Wei, K. H.: *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, p. 3149, 2000.

PROPRIEDADES MECÂNICAS

Este capítulo apresenta estudos mecânicos realizados em compósitos poliméricos, com o objetivo de avaliar e quantificar as propriedades mecânicas mais comuns, como resistências à tração, ao cisalhamento interlaminar, à compressão, ao impacto e à fratura, entre outras. Sabe-se que estas propriedades são afetadas pela presença de defeitos ou porosidades internas existentes nos compósitos poliméricos. Assim, diversos estudos são feitos para gerar critérios de falha relativos à aceitabilidade da presença de vazios, avaliando quais valores afetam o desempenho mecânico dos materiais compósitos.

Outro fator que influencia as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos é a sua aplicação sob atmosfera úmida, salina e a temperaturas elevadas (maiores que a ambiente). Deste modo, diversos tipos de compósitos poliméricos são avaliados para se estudar e conhecer a influência do condicionamento higrotérmico (temperatura e umidade) sobre as suas propriedades mecânicas estáticas. Superfícies de fraturas são também estudadas por microscopia eletrônica de varredura, visando entender melhor onde surgem e como se propagam as trincas ou defeitos.

Todos estes estudos foram publicados em periódicos nacionais e internacionais, sendo uma coletânea de publicações da Materials Research; Polímeros: Ciência e Tecnologia; Journal of Materials Science; AIAA – American Institute of Aeronautics and Astronautics; Journal of Composite Materials; Composite Science and Technology e Polymer Plastics Technology and Engineering.

5.1 – Estudo de *tack* de pré-impregnados

5.1.1 – Introdução

Uma das formas mais utilizadas pela indústria aeroespacial para a produção de compósitos poliméricos é o uso de pré-impregnados (*prepregs*). De modo geral, o pré-impregnado é um produto

intermediário (parcialmente curado, conhecido como estágio B). Ele encontra-se pronto para a moldagem, podendo ser definido como uma mistura (ou composição) de fibras de reforço com um determinado polímero termorrígido formulado ou termoplástico, em uma fração específica em massa^[1-3].

O pré-impregnado geralmente está disponível em duas formas: unidirecional (1D) ou tecido (diversas direções de reforço), como mostra a figura 5.1.1.

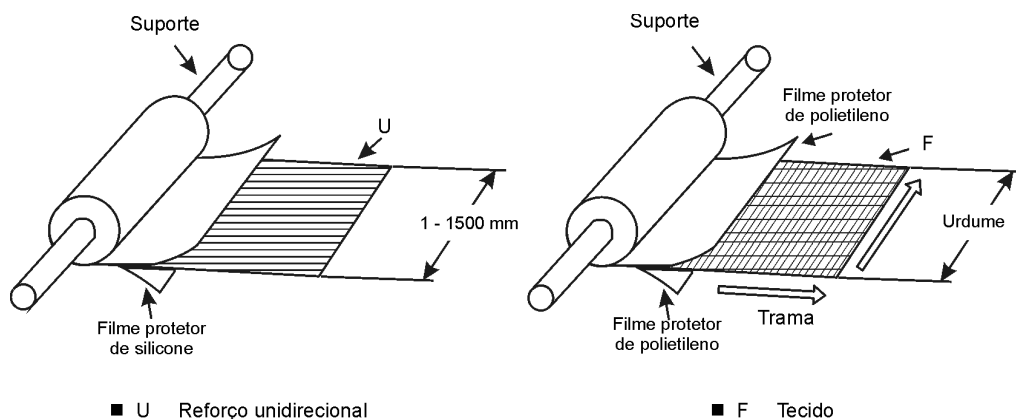


Figura 5.1.1 – Formas disponíveis no mercado dos pré-impregnados

Ao longo dos anos, os pré-impregnados têm sido usados como precursores na manufatura de compósitos de alto desempenho. Isso se deve, principalmente, ao seu fácil manuseio e ao controle adequado do conteúdo de matriz polimérica no produto final. Além disso, as características dos pré-impregnados estão relacionadas diretamente com o conjunto de propriedades mecânicas esperadas e desejadas nos laminados.

Especificamente, os pré-impregnados de matrizes termorrígidas devem ter um *tack* adequado, para permitir que as mais complexas formas geométricas possam ser laminadas, além do formato de placas planas^[4-8].

Em geral, o *tack* pode ser definido como uma ligação incompleta formada com baixa pressão de contato, durante um curto período de tempo^[9]. Porém, ele tem diferentes significados, de acordo com as diversas aplicações do material. Portanto, a definição *tack* deve ser adotada de acordo com a área em estudo.

O *tack* de pré-impregnado é diferente do *tack* usado em tintas, borracha e na indústria de adesivos de contato. No caso das tintas, ele se refere à resistência a falhas coesivas em um líquido viscoso, enquanto o *tack* da borracha refere-se à habilidade da ligação da borracha e o *tack* de adesivos de contato está relacionado com a capacidade do adesivo formar uma ligação forte imediata, quando colocado em contato com uma superfície sólida^[4-8].

Na área de pré-impregnados, o *tack* é requerido para produzir uma ligação entre camadas adjacentes do *prepreg*. Entretanto, ele não pode ser extremamente forte, pois deve permitir a remoção e rearranjo de uma camada de *prepreg* laminada de forma errada^[4-8]. Conclusivamente, os métodos de ensaios devem ser escolhidos de acordo com a área em estudo, pois cada um deles exibe propriedades finais diferentes^[6].

A definição de *tack* para os adesivos de contato é similar à dos pré-impregnados. Porém, o *tack* de *prepregs* é mais complicado, uma vez que o pré-impregnado consiste em uma matriz polimérica e uma fibra de reforço. A existência de fibras de reforço em um *prepreg* pode impedir um

contato íntimo da matriz em toda a espessura do compósito. Isso pode promover rugosidades e interfaces incompletas entre as camadas de *prepregs* adjacentes, durante a operação de laminação.

O *tack* do *prepreg* é influenciado por propriedades únicas desses materiais, como a heterogeneidade, a anisotropia e a viscoelasticidade. Especificamente, o comportamento viscoelástico de uma lâmina de *prepreg* relacionado com o seu *tack* advém das propriedades elásticas da fibra de reforço, bem como das propriedades viscosas da matriz polimérica^[4].

Assim, pode-se afirmar que o *tack* do pré-impregnado é considerado um conjunto de propriedades e não somente uma propriedade de superfície, dependendo tanto das características viscoelásticas como das características das superfícies de cada lâmina individual de *prepreg*. Do ponto de vista prático, o *tack* é definido como uma propriedade que permite que lâminas individuais adiram umas nas outras, formando camadas múltiplas empilhadas e mantidas na orientação desejada^[4-8].

A determinação do valor da adesividade não é fácil de se encontrar ou entender, pois depende das propriedades físicas e químicas do adesivo, do tipo de metodologia (tempo de contato, velocidade) e dos dispositivos^[9]. Em resumo, a adesividade é definida pelo tipo de teste utilizado, sempre lembrando que o melhor é aquele que mais se aproxima da aplicação final.

Com a necessidade de se mensurar essa adesividade, algumas metodologias foram desenvolvidas e adaptadas, com vistas a atender às necessidades de cada usuário. Os testes mais comuns são os ensaios de *rolling ball*, *loop tack* e *probe tack* (figura 5.1.2), embora existam outros mais específicos.

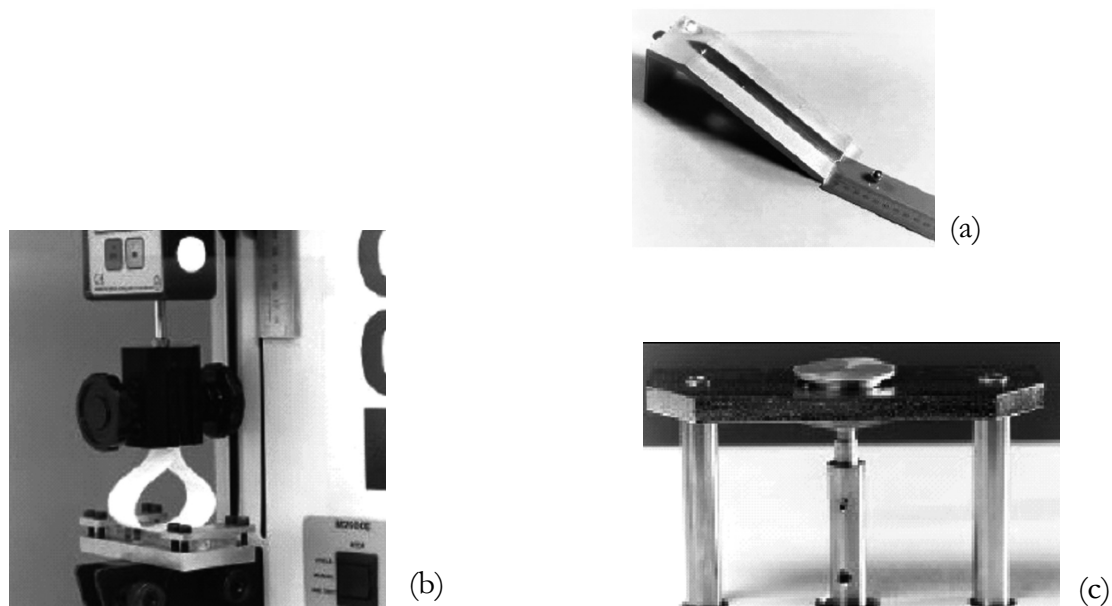


Figura 5.1.2 – Dispositivos utilizados nos ensaios de (a) *rolling ball* – ASTM 3121, (b) *loop tack* – Finat Test Method n° 9 e (c) *probe tack* – ASTM 2979

Assim, os testes de adesivos geralmente consistem em uma ponta de metal, que é pressionada contra o adesivo por um curto período de tempo e puxado de volta. A resistência de ligação é registrada. Estes ensaios de *tack* vêm sendo usados para pré-impregnados, mas com sucesso limitado. Isso porque eles medem a adesão entre o material e um substrato e não entre camadas, com

desenvolvimento ou retenção de propriedades^[5]. Além disso, os testes de *tack* de adesivos medem a resistência da ligação e não como a deformação é formada ou como resiste.

Para os pré-impregnados cujas características superficiais podem variar largamente, este tipo de ensaio tem uso limitado. Assim, alguns testes para medir o *tack* de pré-impregnados têm sido desenvolvidos com base em ensaios cíclicos de compressão, pressão constante e tração^[4-8].

Este estudo apresenta e sugere ensaios baseados em um sistema cujas camadas de pré-impregnados são submetidas a uma força de compressão a uma determinada taxa de compressão, seguida de um tempo de aplicação de pressão constante e força de tração na mesma taxa de compressão já usada.

5.1.2 – Materiais e métodos

Neste trabalho são avaliados cinco pré-impregnados produzidos pela Hexcel Composites, os quais são usados comumente na indústria aeronáutica:

- pré-impregnado de tecido de fibra de carbono/resina epóxi F584;
- pré-impregnado de tecido de fibra de carbono/resina epóxi 8552;
- pré-impregnado de tecido de fibra de vidro/resina epóxi F161;
- pré-impregnado de tecido de fibra de carbono/resina epóxi F155;
- pré-impregnado de tecido de fibra de vidro/resina fenólica HT93.

Foram cortadas 15 lâminas de 50 mm x 50 mm para cada tipo de sistema de pré-impregnado estudado, constituindo um conjunto de três lotes com cinco camadas de cada *prepreg*. A figura 5.1.3 ilustra um conjunto de cinco camadas, para um lote de sistema de pré-impregnado. As lâminas no formato quadrado foram fixadas diretamente no suporte para o ensaio de *tack*. Trata-se dos discos pretos do lado direito da foto, sendo um superior e outro inferior. As lâminas redondas foram colocadas entre as duas quadradas, formando um conjunto com cinco lâminas de pré-impregnados para cada ensaio.

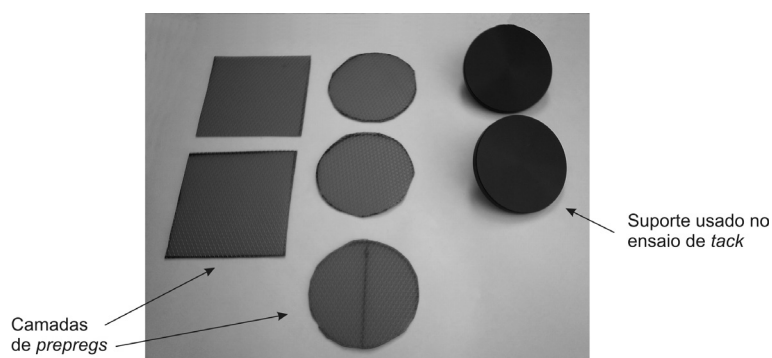


Figura 5.1.3 – Conjunto de lâminas de um lote de pré-impregnado usado na avaliação do *tack* e conjunto do suporte usado no ensaio

A figura 5.1.4 mostra o dispositivo mecânico usado para realizar os ensaios de *tack*. A máquina de ensaio é da Instron, modelo In-Spec 2002, com software de operação serie IX – Inspec. Este equi-

pamento permite realizar medidas em compressão e tração. Assim, baseado em dados da literatura^[4-8] e com algumas adaptações, estabeleceu-se o procedimento de análise descrito na tabela 5.1.1.



Figura 5.1.4 – Aparato experimental da marca Instron, modelo In-Spec 2002, usado para realizar os ensaios de *tack*

Tabela 5.1.1 – Condições de operação para o ensaio de *tack* de pré-impregnados

Parâmetros de operação	Valores
Número de camadas empilhadas	5
Tamanho de cada camada	(50 x 50) mm
Orientação	$[0]_n$
Velocidade de compressão	$0,03 \text{ mm.s}^{-1}$
Carga	350N
Tempo de compressão	60 s
Velocidade de tração	$0,03 \text{ mm.s}^{-1}$
Extensão final	5-10 mm
Temperatura	25°C

5.1.3 – Resultados e discussões

5.1.3.1 – Conceitos usados no estudo do *tack* de pré-impregnados

Seferis et al^[4-6,8] sugerem que os pré-impregnados sejam considerados um material viscoelástico ideal, com características tanto anisotrópicas quanto heterogêneas. Para a análise quantitativa de adesivos de contato, diversas aproximações para um sistema viscoelástico são realizadas usando-se os modelos de Voigt e Maxwell. Porém, esses conceitos viscoelásticos são baseados em fluidos viscosos homogêneos de polímeros, sendo, portanto, inconsistentes com a heterogeneidade e a anisotropia dos pré-impregnados.

A viscoelasticidade dos pré-impregnados pode exibir mais um comportamento elástico do que viscoso, devido ao reforço fibroso. Além disso, a descrição do *tack* de pré-impregnados é mais complexa do que de outros materiais homogêneos, uma vez que sua anisotropia e heterogeneidade devem ser levadas em conta.

As superfícies das lâminas de pré-impregnados possuem rugosidade, devido à combinação heterogênea do reforço de fibras e da matriz polimérica. Em teoria, os testes de *tack* devem ser independentes do número e do tamanho das lâminas de *prepregs* em questão. No entanto, estudos prévios^[4-8] mostram que o número ideal de camadas empilhadas para o ensaios de *tack* é de cinco lâminas.

Os valores da energia de separação calculados podem ser seriamente afetados pela preparação das amostras, no caso do uso de duas ou três camadas, em razão das irregularidades superficiais e da diminuição do deslocamento tanto em compressão como em tração. Por outro lado, o uso de mais de cinco camadas pode prejudicar a reprodutibilidade e a repetibilidade dos dados. Este fato é atribuído ao possível aumento de defeitos provenientes das múltiplas falhas iniciais que surgem nas mais diversas camadas.

O uso de cinco lâminas é um compromisso entre estes dois problemas. Considerando-se que a superfície dos pré-impregnados não é geralmente uniforme, o tamanho da amostra deve ser grande o suficiente para reproduzir constantemente os valores médios da energia de separação. Gillanders et al^[7] observaram que os resultados dos testes de *tack* de pré-impregnados não são reprodutíveis, quando são usadas amostras pequenas, menores que 10 mm².

Outro fator importante a se levar em consideração é a etapa de compressão usada no ensaio de *tack* do pré-impregnado. O empilhamento utilizado de cinco lâminas de *prepregs* nos ensaios de *tack* pode ser considerado um conjunto de interfaces e camadas. Este empilhamento deve ser pressionado durante o estágio de compressão-pressão (colagem ou ligação) constante, formando um volume de camada uniforme, com a eliminação de camadas interfaciais. Como resultado, o empilhamento de camadas simula um material uniforme durante o estágio de tração (descolagem). Os pré-impregnados, quando avaliados segundo o ciclo citado, comportam-se como um volume com modos de deformação coesiva^[6].

O empilhamento dos pré-impregnados após a compressão pode ser visto como um volume de sistema com distribuição uniforme de fibras, resina e vazios, como mostra esquematicamente a figura 5.1.5. Ela também indica que o *tack* de pré-impregnado não deve ser visto como uma medida de superfície, mas de um volume de material (*bulk*), influenciada tanto pelas características da superfície quanto do conjunto de propriedades do *prepreg*^[6].

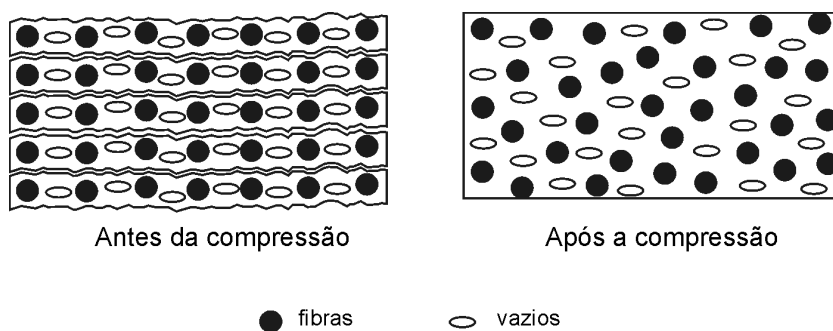


Figura 5.1.5 – Descrição simplificada do empilhamento de camadas de pré-impregnados, mostrando a distribuição uniforme das fibras e vazios, (a) antes e (b) após a compressão^[6]

A carga de 350 N e o tempo de 60 s foram escolhidos para simular as condições de operação encontradas em um ambiente típico de laminação manual. Estes valores aproximam-se daqueles aplicados na bolsa de vácuo durante o tempo de processamento.

Na quantificação do *tack* ocorrem dois processos determinantes: o de contato e o de descolamento. O processo de contato é a primeira parte do ensaio, referindo-se ao contato da ponta de ensaios (suporte do dispositivo) com o pré-impregnado. Como foi dito anteriormente, este processo é influenciado pelo tempo, pela força de contato e pelo estado no qual o pré-impregnado se encontra. Pré-impregnados com uma baixa viscosidade tendem a fluir mais facilmente e molhar mais adequadamente a superfície de contato da ponta de ensaio, enquanto pré-impregnados com viscosidades mais elevadas têm dificuldade em fluir e estabelecer um contato mais íntimo com a ponta de ensaio.

O processo de descolamento, por sua vez, refere-se à etapa do ensaio no qual a ponta de ensaio começa a ser removida do pré-impregnado. Durante este processo, a força de tração necessária para que ocorra o total desprendimento das partes é registrada. Este processo é influenciado principalmente pela velocidade de descolamento, assim como pelas variáveis que afetam o processo de contato.

Este processo pode ser dividido em três grandes etapas:

- 1ª etapa: Trata-se do início do processo de descolamento, com a formação de algumas cavidades na interface pré-impregnado/ponta de ensaio ou no próprio pré-impregnado.
- 2ª etapa: Nela ocorre um aumento significativo das cavitações, que se alongam na direção da força de tração. Esta etapa é influenciada pelas propriedades viscoelásticas do pré-impregnado. Em pré-impregnados rígidos, ou com grau de cura avançado, tem-se um aumento rápido da força de tração, com uma baixa deformação. Em pré-impregnados mais flexíveis ou com estágios intermediários de cura, há um leve aumento da força de tração, seguido de um razoável aumento da deformação. É nesta etapa que ocorre a formação dos filamentos, que representam a coesividade do pré-impregnado.
- 3ª etapa: Caracteriza-se pela completa separação entre a ponta de ensaio e o pré-impregnado. Nesta etapa podem ocorrer dois fenômenos distintos. Um deles é a falha coesiva, na qual resíduos do pré-impregnado ficam aderidos à ponta de ensaio, mostrando que a força de adesão é maior que a de coesão do pré-impregnado. O outro é a falha adesiva, representada pelo total desprendimento entre a ponta de ensaio e o pré-impregnado, sem deixar nenhum resíduo visível de material na ponta de ensaio.

A medida do *tack* pode ser expressa de duas maneiras: pela força de *tack* (F_{tack} , N), que é a força máxima medida durante o processo de descolamento após o contato da ponta de ensaio com o pré-impregnado, sob determinadas condições; e a energia de *tack* (G_{tack} , J/m²), ou seja, a energia total requerida para o processo de separação.

Como o *tack* varia em função do tempo, principalmente no caso dos pré-impregnados, o perfil do gráfico varia, como mostrado na figura 5.1.6.

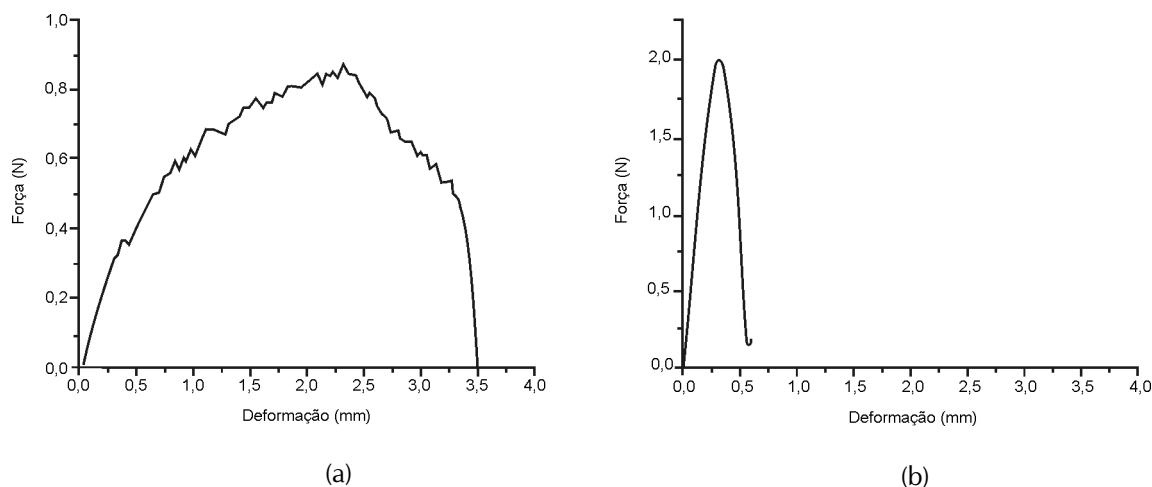


Figura 5.1.6 – Variação do valor da energia de tack em pré-impregnados com baixo (a) e alto (b) grau de cura

Ambas as curvas representam um mesmo pré-impregnado submetido às mesmas condições de ensaio. O gráfico (a) mostra um estado no qual o pré-impregnado possui alta energia de tack, mesmo com uma força de tack menor. O gráfico (b), por sua vez, apresenta o pré-impregnado em um estado com baixa energia de tack, mas com uma força de tack maior.

Essa aparente incoerência se deve ao fenômeno de coesão apresentado pelos pré-impregnados. Quanto maior for o seu grau de cura, mais as moléculas estão ligadas umas às outras, tornando o pré-impregnado mais resistente à deformação e à tração.

Quanto mais a cura avança, maior é a força de coesão do pré-impregnado. Este aumento da coesividade mostra um aumento do teor de ligações cruzadas, o que no caso de um processo de adesão por interdifusão acaba dificultando a interação química das cadeias de ambos os materiais, prejudicando a adesão final.

Assim, muitos pesquisadores têm apontado que a resistência à deformação do tack está relacionada não com a força requerida para separar as camadas do material, mas com a energia necessária para a separação das lâminas de pré-impregnados^[4]. Neste estudo, a energia de separação foi calculada a partir da porção da curva em tração do gráfico de tensão-deformação, obtidos nos ensaios de tack (figura 5.1.7).

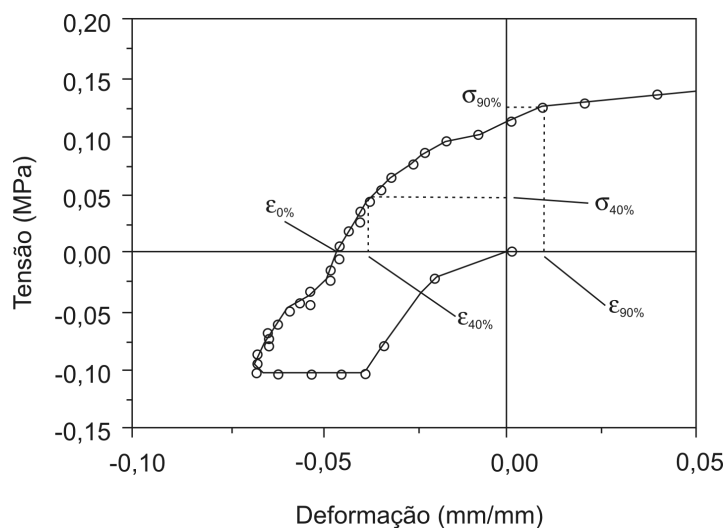


Figura 5.1.7 – Curva experimental de tensão-deformação para um ensaio de tack de prepreg^[4]

A equação 1 mostra como calcular a energia de separação de um pré-impregnado a partir do gráfico de tensão-deformação.

$$\text{Energia de separação} = \int_{\epsilon_{0\%}}^{\epsilon_{90\%}} \sigma_{90\%} d\epsilon \quad (1)$$

Onde:

$\sigma_{90\%}$ = 90% da tensão máxima (Pa)

$\epsilon_{90\%}$ = deformação correspondente a $\sigma_{90\%}$ (mm)

$\epsilon_{0\%}$ = deformação correspondente a $\sigma_{0\%}$ (mm), durante a tração

Na equação 1, o valor de 90% da tensão máxima (90%) foi usado ao invés da tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), com vistas a calcular a energia de separação. Isso acontece devido ao controle de carregamento implantado no estágio de tração, bem como ao comportamento viscoelástico do pré-impregnado. Como o pré-impregnado é um material viscoelástico, o módulo na parte da tração da curva tensão-deformação diminui com o aumento da deformação. Assim, a tensão diminui lentamente depois que o valor da tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) é atingido^[4].

Também deve-se observar que a equação 1 não é somente um parâmetro que descreve o *tack*, mas relaciona os parâmetros intrínsecos e extrínsecos diretamente ligados ao *tack*. Na verdade, muitos autores, assim como os deste trabalho, acreditam que o *tack* do pré-impregnado deve ser descrito por uma série de eventos, que envolvem qualitativamente tanto a parte do ensaio em tração como a parte em compressão^[4-8].

5.1.3.3 – Medidas do *tack* dos pré-impregnados

Para cada sistema de pré-impregnado são construídos três gráficos de tensão-deformação, a partir dos quais são calculadas as respectivas energias de separação, conforme a equação 1. Os resultados são mostrados a seguir, divididos por sistemas de pré-impregnados.

5.1.3.3.1 – Sistema de pré-impregnado de tecido de fibra de carbono/resina epóxi F584

A figura 5.1.8 mostra os gráficos típicos da tensão-deformação obtidos para as três amostras ensaiadas do sistema de pré-impregnado F584. O teste compreende três partes de operação: compressão/pressão constante/tração. A curva 1 indica o estágio de compressão do material, a curva 2 o estágio de pressão constante e a 3 mostra o comportamento do sistema em tração. A energia de separação de cada amostra encontra-se registrada no próprio gráfico.

O estágio de compressão é bem pequeno e leva em média 45 s para se completar, sendo muito mais curto do que os estágios de pressão constante e de tração. No primeiro caso, tem-se a compactação das camadas de pré-impregnado e, então, a energia é absorvida internamente pelo sistema de lâminas de pré-impregnados, constituindo-se um *bulk*.

No estágio de tração, o *bulk* de pré-impregnado é submetido a um carregamento que continua a aumentar à velocidade constante, passando pelo ponto de tensão-deformação zero.

Durante o estágio de tração, a energia absorvida durante as etapas de compressão e pressão constante começa a ser liberada. O *tack* do pré-impregnado é afetado em todo o processo, que é determinado tanto pelo material ensaiado como pelas características de operação impostas ao sistema.

Pelo formato das curvas da figura 5.1.8, observa-se que o mesmo mecanismo de separação das lâminas ocorreu para as três amostras, uma vez que o formato das curvas é bem similar. Todas as amostras apresentam um pico máximo de energia. A separação entre camadas ocorre depois que este pico é ultrapassado. Os valores de energia de separação encontrados (54,2 kPa; 49,6 kPa e 49,6 kPa), com um valor médio de $51,1 \pm 2,6$ kPa, indicam que o experimento foi repetitivo, pois estão bem próximos entre si.

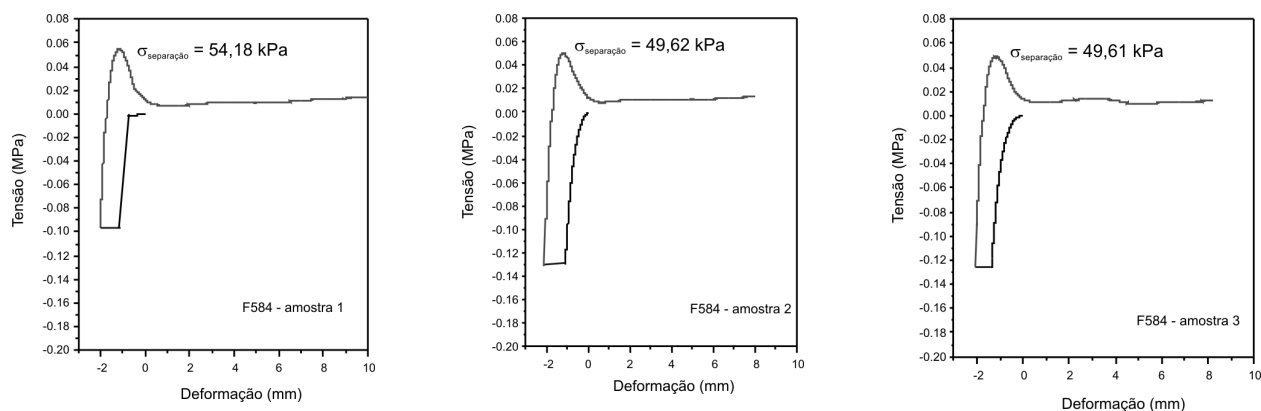


Figura 5.1.8 – Gráficos de tensão-deformação das três amostras ensaiadas do sistema de pré-impregnado F584

A figura 5.1.9 mostra o comportamento do *tack* das três amostras ensaiadas do pré-impregnado, após uma nova compressão. A curva 1 corresponde à primeira tração, a 2 à segunda tração após uma nova compressão de 350 N e a 3 à terceira tração, após dois ciclos de compressão. Em outras palavras, depois de realizado cada ciclo de ensaio de compressão/pressão constante/tração, a mesma amostra é submetida a uma nova carga de 350 N em compressão, com o intuito de se verificar qual é o comportamento do *tack* após um determinado tempo de relaxação.

Se o material fosse perfeitamente elástico, o valor da energia de separação deveria ser o mesmo depois de aplicada uma nova carga de compressão. Porém, como o pré-impregnado possui um comportamento viscoelástico, o que se verifica é uma redução do valor da energia de separação para cada novo ciclo de compressão imposto. Por outro lado, o que também se observa, com base na figura 5.1.6, é que novamente o mesmo tipo de mecanismo de falha ocorre nas três.

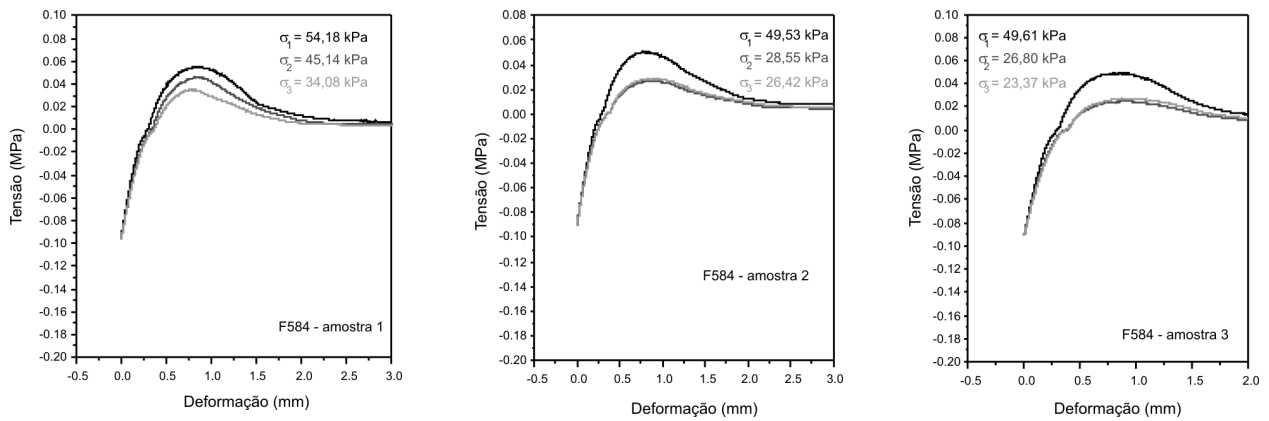


Figura 5.1.9 – Gráficos de tensão-deformação das três amostras do sistema de pré-impregnado F584, após novos ciclos de compressão

A figura 5.1.10 mostra o ensaio de *tack* do pré-impregnado F584, indicando como ocorreu a separação entre as camadas. A parte mais escura corresponde ao tecido de carbono, enquanto a mais clara é o sistema de matriz polimérica, ou seja, a resina epóxi F584. É possível verificar fortes pontos de contato entre as lâminas indicados por “fios” de resina ligando as mesmas. Visualmente, este seria o *tack* do sistema.

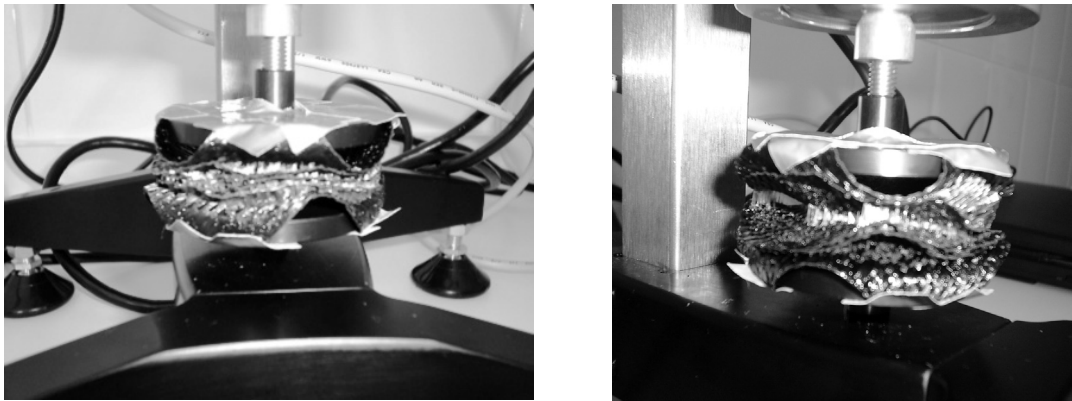


Figura 5.1.10 – Vistas do ensaio de *tack* do sistema de pré-impregnado F584

Considerando-se que as medidas de *tack* dependem tanto do processo de colagem como de descolagem, o modo de falha (deformação) torna-se importante para entender a natureza do *tack*. Dois diferentes modos de falhas são observados durante o ensaio de *tack*: (1) interlaminar (ou adesivo) e (2) falha intralaminar (coesiva).

A terminologia falha adesiva não necessariamente significa que a falha ocorre na interface fibra-matriz. Para o ensaio de *tack* de *prepreg*, a verdadeira falha é definida como coesiva, desde que as fibras estejam completamente molhadas pela matriz polimérica. Entretanto, as falhas adesivas e coesivas definidas neste estudo referem-se às descrições fenomenológicas macroscópicas observadas. Como resultado, as falhas interlaminar (entre as camadas) e intralaminar (dentro das camadas) descrevem melhor o mecanismo de falha que está ocorrendo no ensaio de *tack*, do que as falhas adesivas ou coesivas^[4].

Assim, à temperatura ambiente, o sistema de pré-impregnado F584 apresenta falhas interlaminares, as quais são descritas pelos “fios” de resina ligando as camadas. Na verdade, uma

outra camada adjacente às de pré-impregnados é formada, sendo constituída de resina. Ela demonstra ser mais resistente que as falhas intralaminares, observadas pelas deformações no *bulk* (figura 5.1.10). Na verdade, o que causou a descolagem entre as camadas foi a deformação interna causada entre elas.

5.1.3.3.2 – Sistema pré-impregnado de tecido de fibra de carbono/resina epóxi 8552

A figura 5.1.11 mostra os gráficos típicos da tensão-deformação obtidos para as três amostras do sistema de pré-impregnado 8552, que possui o mesmo ciclo de cura do *prepreg* F584.

Novamente, o teste consiste em três partes: compressão/pressão constante/tração. A parte 1 da curva indica o estágio de compressão do material; na 2 o estágio de pressão constante e na 3 mostra o comportamento do sistema em tração. A energia de separação para cada amostra é registrada no próprio gráfico.

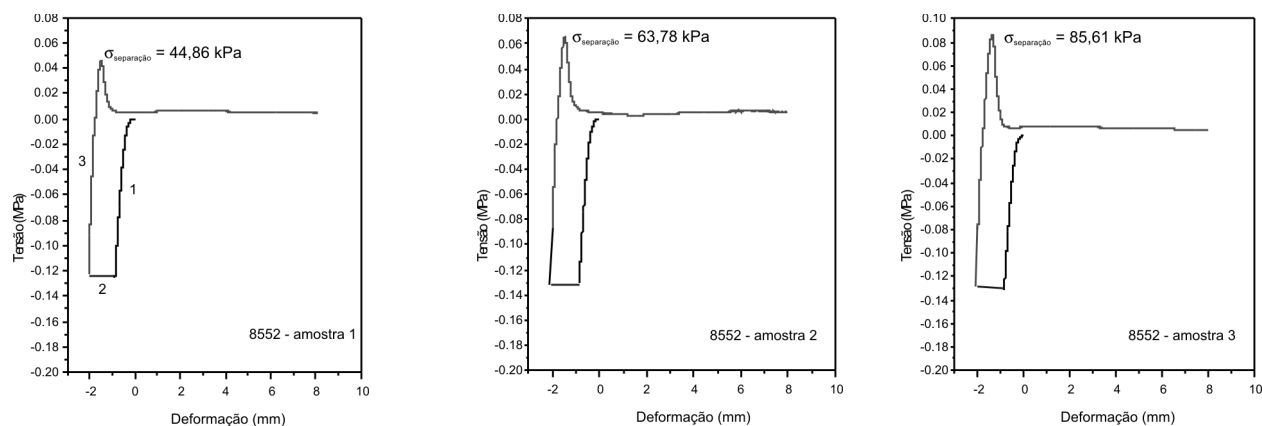


Figura 5.1.11 – Gráficos de tensão-deformação das três amostras ensaiadas do sistema de pré-impregnado 8552

Novamente, pelo formato das curvas da figura 5.1.11, observa-se que o mesmo mecanismo de separação das lâminas ocorre para as três amostras, uma vez que o formato das curvas é bem similar. Todas as amostras apresentam um pico máximo de energia. Depois que ele é ultrapassado, a separação entre camadas ocorre de fato.

No caso deste sistema de resina epóxi 8552, os valores da energia de separação encontrados (44,9 kPa, 63,8 kPa e 85,6 kPa), com o valor médio de $64,7 \pm 20,4$ kPa, indicam que existe uma considerável diferença estatística entre eles.

A figura 5.1.12 mostra o comportamento do *tack* das três amostras do pré-impregnado, após uma nova compressão. Novamente, os resultados apresentam significativas diferenças, mostrando uma variação de 50% a 69% da redução de energia entre o primeiro e segundo ensaio.

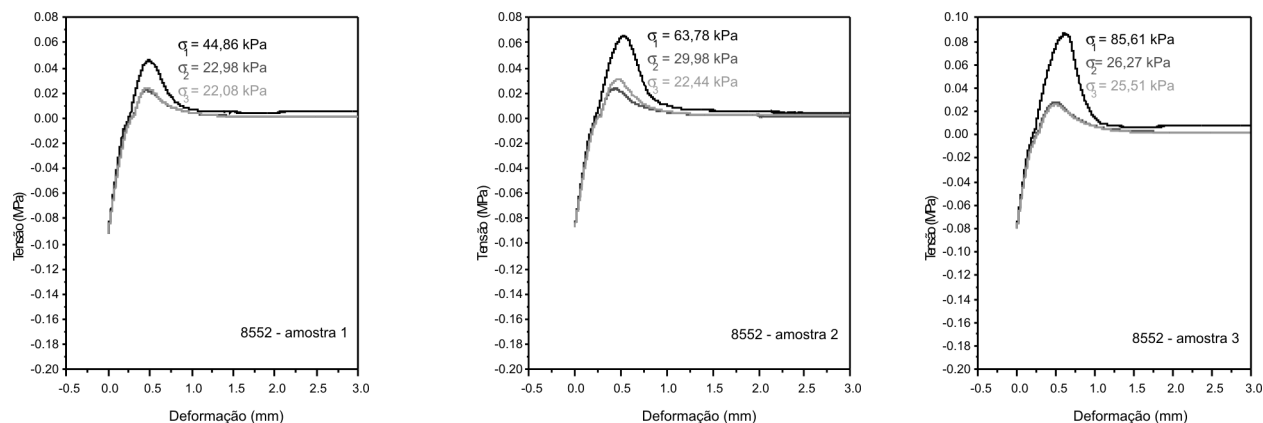


Figura 5.1.12 – Gráficos de tensão-deformação das três amostras do sistema de pré-impregnado 8552, após novos ciclos de compressão

A figura 5.1.13 mostra o ensaio de *tack* do pré-impregnado 8552, indicando como ocorreu a separação entre as camadas. A parte mais escura corresponde ao tecido de carbono, enquanto a mais clara refere-se ao sistema de matriz polimérica, ou seja, à resina epóxi 8552.

Neste sistema observa-se um menor conteúdo de resina, o que aparenta que o *prepreg* está “seco”. Isso é confirmado pelo modo de falha que ocorreu no ensaio de *tack*, pois não se observa a formação de fios de resina entre as camadas; somente uma deformação entre as camadas é verificada. Este fato explica a falta de repetibilidade que este *prepreg* apresenta no ensaio de *tack*.

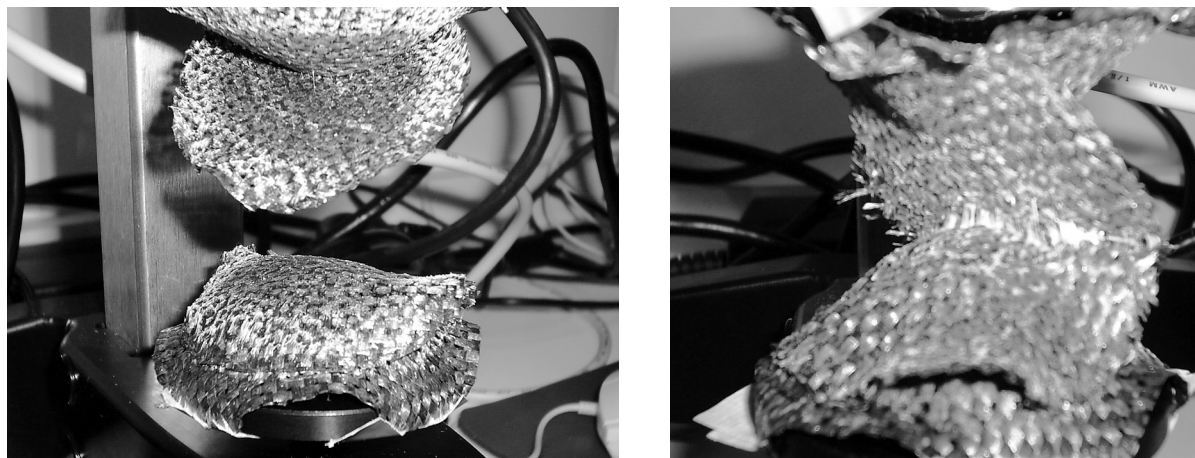


Figura 5.1.13 – Vistas do ensaio de *tack* do sistema de pré-impregnado 8552

5.1.3.3.3 – Sistema pré-impregnado de tecido de fibra de vidro/resina epóxi F161

A figura 5.1.14 mostra os gráficos típicos da tensão-deformação obtidos para as cinco amostras do sistema de pré-impregnado F161, que possui o mesmo ciclo de cura dos *prepregs* F584 e 8552.

No caso do sistema F161 são realizados cinco ensaios. Outra diferença deste sistema é que a fibra utilizada no tecido do pré-impregnado é de vidro e não a de carbono. Como nos anteriores, o teste consiste em três partes de operação: compressão/pressão constante/tração. A parte 1 da curva indica o estágio de compressão do material; na 2 o estágio de pressão constante e na 3 mostra o comportamento do sistema em tração. A energia de separação para cada amostra é registrada no próprio gráfico.

Pelo formato das curvas da figura 5.1.14 observa-se que o mesmo mecanismo de separação das lâminas ocorre para as cinco amostras, uma vez que o formato das curvas é bem similar. Todas as amostras apresentam um pico máximo de energia. Depois que este ponto é ultrapassado, a separação entre as camadas ocorre de fato.

Os valores da energia de separação encontrados (62,3 kPa, 67,3 kPa, 51,4 kPa, 51,4 kPa e 64,4 kPa), com o valor médio de $59,3 \pm 7,5$ kPa, indicam que o experimento foi repetitivo, pois estes números estão próximos entre si.

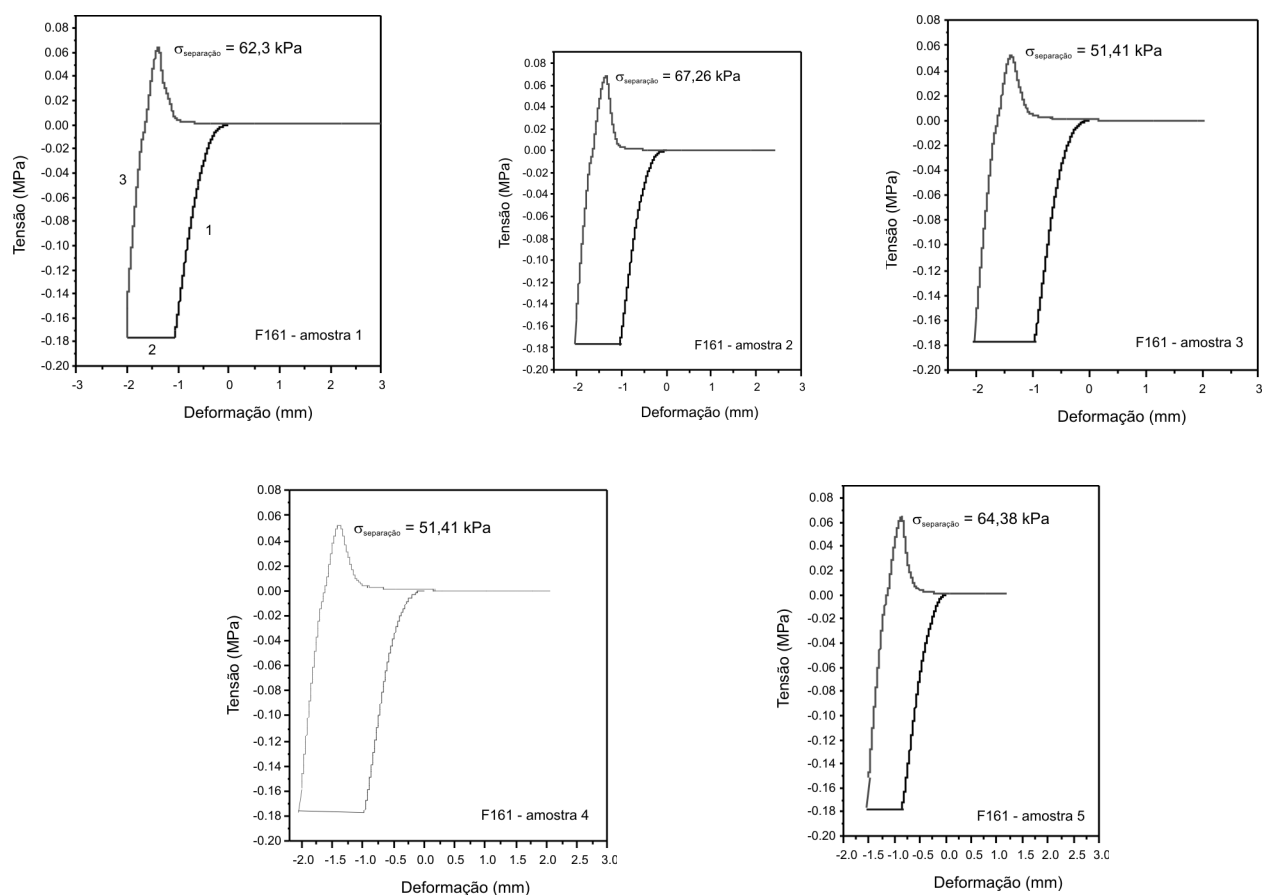


Figura 5.1.14 – Gráficos da tensão-deformação das cinco amostras do sistema de pré-impregnado F161

A figura 5.1.15 mostra o comportamento do *tack* das cinco amostras do pré-impregnado, após dois novos ciclos de compressão. As curvas apresentam formatos similares, indicando o mesmo mecanismo de falha no ensaio de *tack*, mesmo após uma nova compressão e um determinado tempo de relaxação. Os ensaios também se mostram muito repetitivos, uma vez que a diferença entre a primeira e a segunda tração variou de 28% a 24%, indicando valores similares de perda da energia de separação.

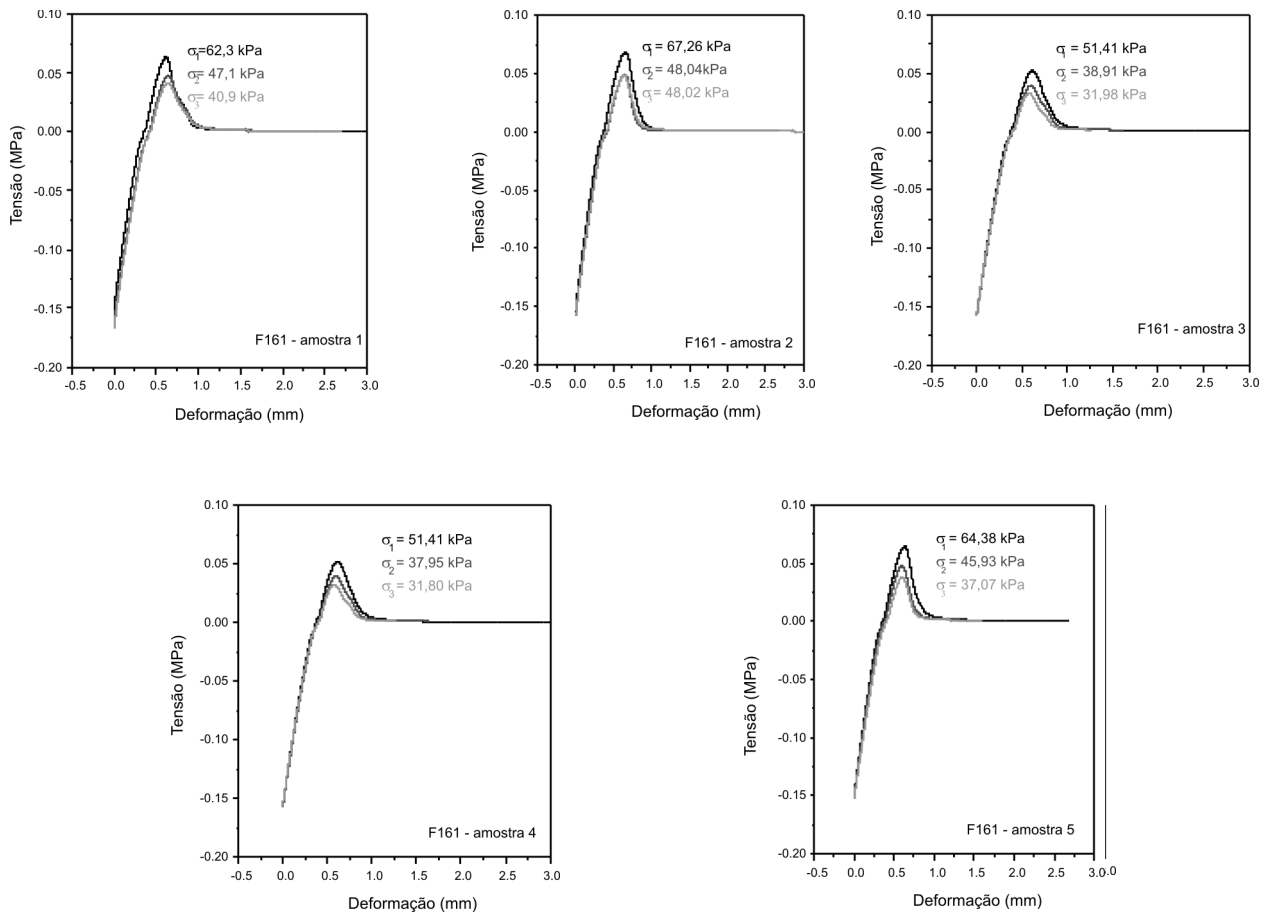


Figura 5.1.15 – Gráficos de tensão-deformação das cinco amostras do sistema de pré-impregnado F161, após os novos ciclos de compressão

A figura 5.1.16 mostra o ensaio de *tack* do pré-impregnado F161, indicando como ocorreu a separação entre as camadas. Observa-se que a parte branca corresponde ao tecido de fibra de vidro, não sendo possível visualizar o sistema de matriz polimérica, ou seja, a resina epóxi F161. O ensaio mostra que ocorreu uma falha entre as camadas de pré-impregnado, ou seja, uma falha interlaminar adesiva. É interessante observar que ela se deu entre a segunda e a terceira camada do *prepreg*, isto é, bem no interior do sistema.

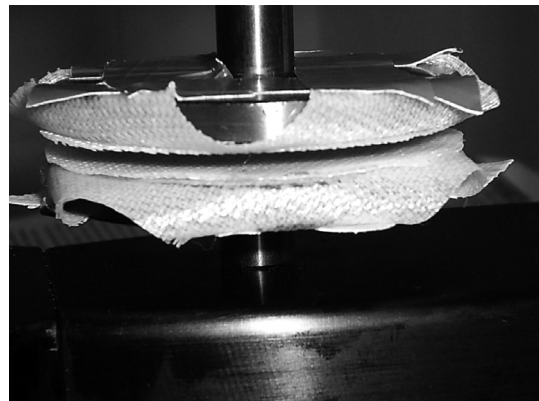


Figura 5.1.16 – Vistas do ensaio de *tack* do sistema de pré-impregnado F161

5.1.3.3.4 – Sistema pré-impregnado de tecido de fibra de carbono/resina epóxi F155

A figura 5.1.17 mostra os gráficos típicos da tensão-deformação, obtidos para as três amostras ensaiadas do sistema de pré-impregnado F155. Como nos demais, o teste consiste em três partes: compressão/pressão constante/tração.

A primeira parte da curva (1) indica o estágio de compressão do material; a segunda (2) o estágio de pressão constante e a terceira (3) mostra o comportamento do sistema em tração. A energia de separação para cada amostra é registrada no próprio gráfico.

Pelo formato das curvas da figura 5.1.17 observa-se que o mesmo mecanismo de separação das lâminas ocorre para as três amostras, uma vez que o formato das curvas é bem similar. Todas as amostras apresentam um pico máximo de energia. Depois deste pico, a separação entre as camadas ocorre de fato.

Os valores da energia de separação encontrados (84,6 kPa, 91,7 kPa e 101,5 kPa), com um valor médio de $92,6 \pm 8,5$ kPa, indicam que o experimento é repetitivo, pois os resultados estão próximos entre si.

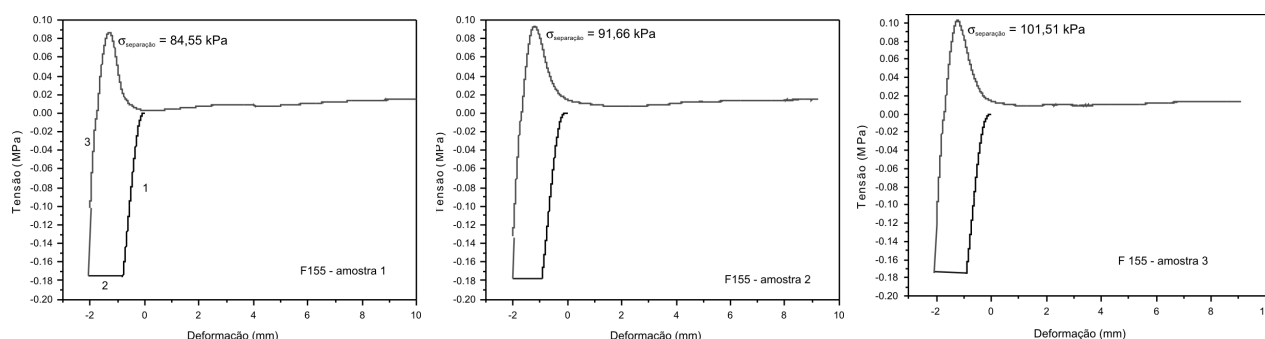


Figura 5.1.17 – Gráficos de tensão-deformação das três amostras do sistema de pré-impregnado F155

A figura 5.1.18 mostra o comportamento do *tack* representativo das três amostras do pré-impregnado, após novas compressões. As curvas apresentam formatos similares, o que indica que ocorre o mesmo mecanismo de falha no ensaio de *tack*, mesmo após novas compressões e um determinado tempo de relaxação.

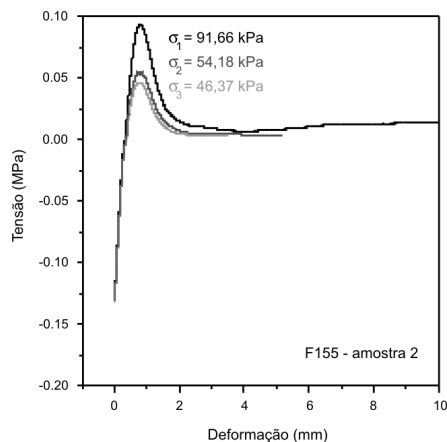


Figura 5.1.18 – Gráficos de tensão-deformação da amostra 2 do sistema de pré-impregnado F155, após novas compressões

5.1.3.3.5 – Sistema pré-impregnado de tecido de fibra de vidro/resina fenólica HT93

A figura 5.1.19 mostra os gráficos típicos de tensão-deformação obtidos para as três amostras do sistema de pré-impregnado HT93. Como nos demais, o teste consiste em três etapas: compressão/pressão constante/tração. A parte (1) da curva indica o estágio de compressão do material, enquanto a (2) refere-se ao estágio de pressão constante e a (3) mostra o comportamento do sistema em tração. A energia de separação para cada amostra é registrada no próprio gráfico.

Pelo formato das curvas da figura 5.1.19, verifica-se que o mesmo mecanismo de separação das lâminas ocorre para as três amostras, pois o formato das curvas é similar. Todas as amostras apresentam um pico máximo de energia. Após este pico observa-se a separação entre as camadas.

Os valores de energia de separação encontrados (79,5 kPa, 81,4 kPa e 83,6 kPa), com um valor médio de $81,5 \pm 2,1$ kPa, indicam que o experimento é repetitivo, pois os dados estão próximos entre si.

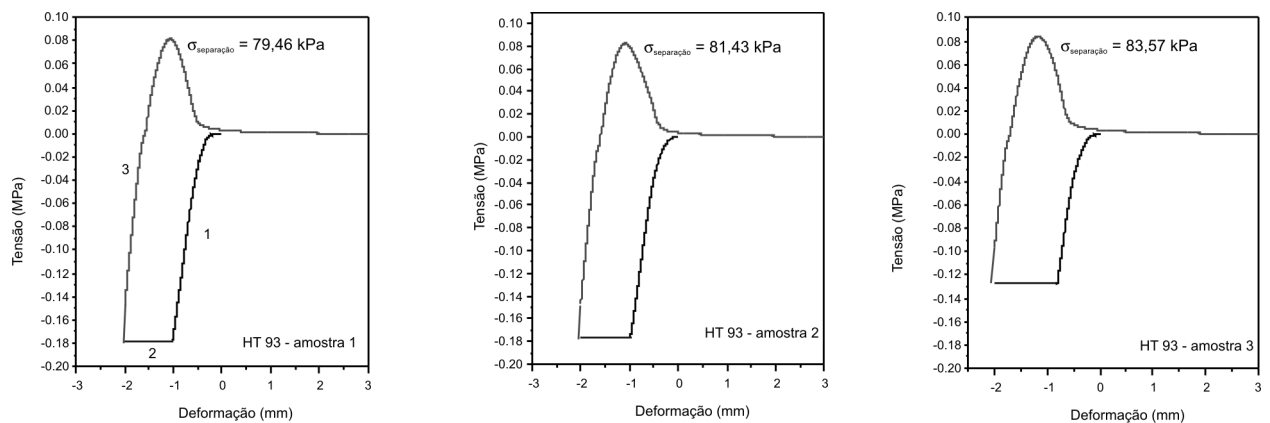


Figura 5.1.19 – Gráficos de tensão-deformação das três amostras do sistema de pré-impregnado HT93

A figura 5.1.20 mostra o comportamento do *tack* das três amostras do pré-impregnado, após novas compressões. As curvas apresentam formatos similares, o que indica que o mesmo mecanismo de falha ocorre no ensaio de *tack*.

Os ensaios mostram-se repetitivos, uma vez que a diferença entre a primeira e a segunda tração variou de 38% a 43%, indicando valores similares de perda da energia de separação.

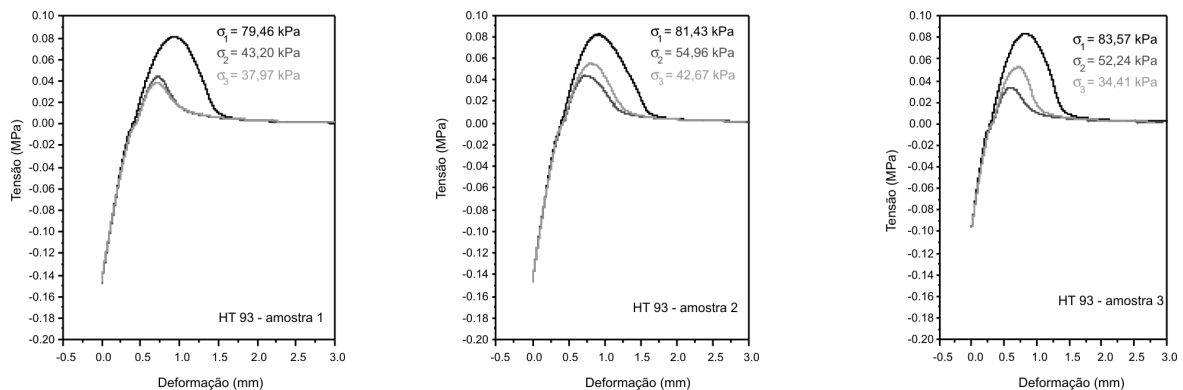


Figura 5.1.20 – Gráficos da tensão-deformação das três amostras do sistema de pré-impregnado HT93, após novos ciclos de compressão

A figura 5.1.21 mostra o ensaio de *tack* do sistema de pré-impregnado de resina fenólica HT 93. Novamente, é possível observar a formação de “fios” de resina ligando as camadas. Na verdade, uma outra camada adjacente às de pré-impregnados é formada, sendo constituída de resina. Ela demonstra ser mais resistente do que as falhas intralaminares, descritas pelas deformações do *bulk* observadas na terceira ilustração da figura 5.1.21.

A força adesiva entre as camadas é muita elevada, no caso da resina fenólica. Ela é tão intensa, que mesmo com mais de 10 cm de separação entre as camadas ainda há a presença de “fios” de resina interligando as camadas.

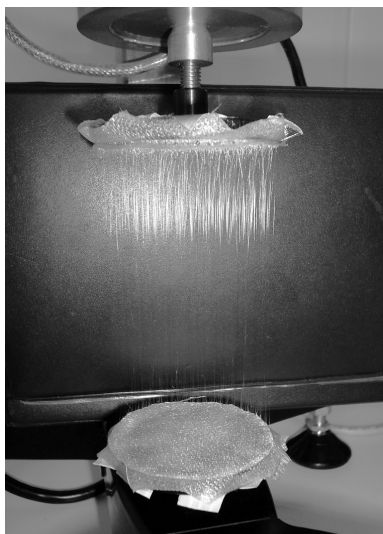
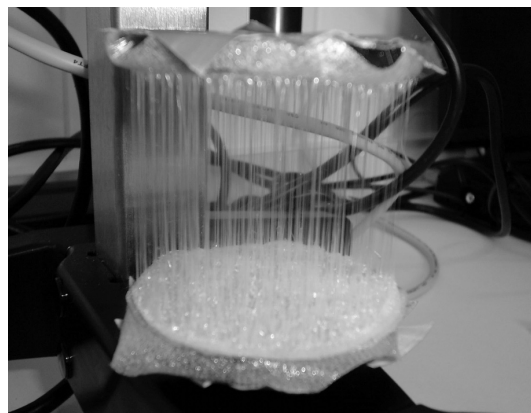
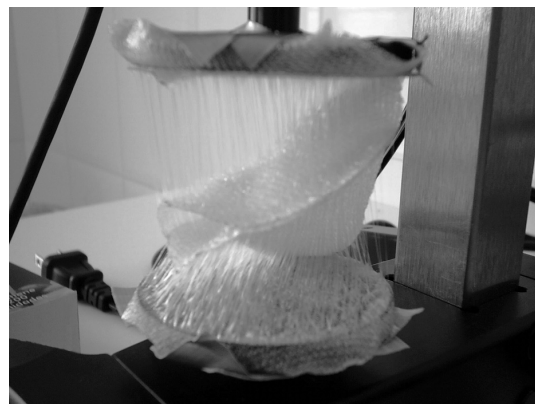
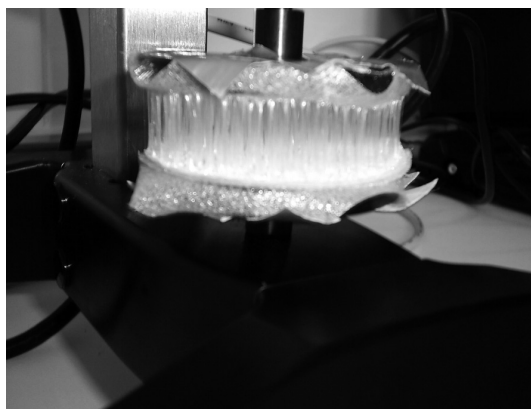
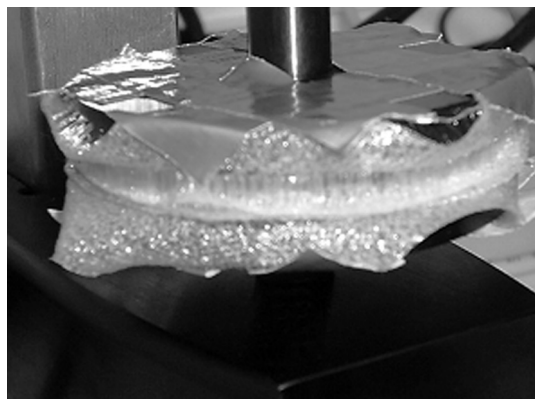


Figura 5.1.21 – Fotos do ensaio de *tack* do sistema de pré-impregnado HT93

5.1.4 – Conclusão

Especificamente, dois tipos de fenômenos físicos são identificados como importantes para o entendimento do *tack*. De um lado, o *tack* deve ser considerado um fenômeno de adesão, levando-se em conta que ele é gerado devido às características de superfície e da molhabilidade entre as camadas de pré-impregnados. Por outro lado, o *tack* deve ser visto como um fenômeno viscoelástico, envolvendo os modos de deformação elásticos e viscosos, a fim de criar uma ligação que resista à deformação entre as camadas.

Esta ligação resistente à deformação depende das condições às quais os pré-impregnados estão sujeitos, ou seja, temperatura, pressão e tempo de pressão constante. A temperatura é geralmente fixada na temperatura ambiente, pois na maioria das vezes é nela que se dá a laminação dos *prepregs*. Assim, quaisquer alterações da temperatura de uma sala branca podem variar significativamente o *tack* do laminado em questão.

As pressões aplicadas na laminação e na bolsa de vácuo também são parâmetros importantes no *tack*, não somente porque afetam as características viscoelásticas do pré-impregnado, mas porque permitem que ocorra ou não a fluência do material.

O dispositivo desenvolvido para medir o *tack* dos pré-impregnados mostra-se bastante eficiente e repetitivo. Além disso, os parâmetros de análise aplicados no ensaio também se revelam adequados para a medição do *tack*.

5.1.5 – Referências

1. Strong, A. B.: Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods, and applications. Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 1989.
2. Peter, S. T.: Handbook of Composites. Second Edition, Chapman and Hall, Londres, 1998.
3. Pardini, L. C.; Peres, R. J. C. Polímeros: Ciência e Tecnologia, abr/jun, pp.32-42, 1996.
4. Ahn, K. J.; Seferis, J. C.; Pleton, T.; Wilhelm, M.: Sampe Quartely, January, p. 54-64, 1992.
5. Seferis, J. C.; Meissonnier, J.: Sampe Quartely, Abril, p. 54-64, 1989.
6. Ahn, K. J.; Seferis, J. C.; Pleton, T.; Wilhelm, M.: Polymer Composites, Junho, v. 13, n.3, p. 197, 1992.
7. Gillanders, A. M.; Kerr, S.; Martin, T. J.: Int. J. Adhesion and Adhesives, January, p. 125-134, 1981.
8. Ahn, K, Seferis, J. C.; Peterson, L.; Nowacki, D.; Zachman, H. G.: Journal of Applied Polymer Science, v.45, p.399-406, 1992.
9. Zosel, A.: Colloid Polymer Science, v. 263, p.541, 1985.

5.2 – Avaliação das propriedades mecânicas de algumas famílias de compósitos carbono/epóxi utilizados no setor aeronáutico

Adaptado dos artigos publicados na Materials Research, v. 8, nº 1, p. 81-89, 2005 e ibidic v. 9, nº 1, p. 83-89, 2006

5.2.1 – Introdução

Compósitos poliméricos são susceptíveis a danos mecânicos, quando sujeitos a esforços em compressão, tração e flexão, os quais podem levar à delaminação interlaminar. Em muitos casos, o aumento da carga externa favorece a propagação da delaminação, por meio da propagação de uma trinca que pode levar à falha catastrófica do componente^[1-8]. Em função disso, é necessário utilizar materiais

com elevadas tolerâncias ao dano e realizar uma adequada avaliação de seu comportamento mecânico, antes de utilizá-los em componentes com requisitos estruturais, como partes de aeronaves^[9].

Usualmente, a verificação do desempenho mecânico de compósitos poliméricos é realizada por ensaios mecânicos, via medidas de resistências à flexão, tração, cisalhamento e compressão.

Normalmente, medidas de resistência ao cisalhamento interlaminar e de flexão de compósitos reforçados com fibras contínuas são utilizadas para caracterizar este tipo de material, devido à facilidade de preparação dos corpos de prova e da realização dos ensaios. Porém, a validade desses testes requer, preferencialmente, que não ocorram danos como o dobramento e o esmagamento do corpo de prova, assim como rompimentos próximos ao *tab*^[10,11].

Em testes de resistência à flexão, os corpos de prova com pequena razão entre o vão de apoio do dispositivo de ensaio e a espessura (L/h) são dominados pelo cisalhamento, enquanto aqueles com maior vão de apoio falham em flexão ou compressão^[10].

Em geral, a falha por cisalhamento é afetada pelos mesmos fatores que a resistência à flexão transversal, devido à tensão de cisalhamento e ao esforço concentrarem-se na matriz entre as fibras, de maneira análoga à verificada nos ensaios de flexão transversal. Entretanto, existe um escopo mais abrangente para a deformação local da matriz, sem a ocorrência de trincas. Sob esforços de cisalhamento, a concentração da tensão local é relaxada mais rapidamente^[12]. Ensaios de cisalhamento são usualmente utilizados para avaliar a adesão interfacial fibra/matriz polimérica^[13] e o efeito de agentes de ligação nas propriedades mecânicas dos compósitos, como a tenacidade à fratura e a resistência ao cisalhamento interlaminar^[14,15].

Corpos de prova retangulares feitos com compósitos poliméricos são também utilizados para o estudo de resistência à tração. As suas extremidades (utilizadas para a fixação na máquina de ensaios) são protegidas por *tabs* (seções de compósitos coladas nas extremidades dos corpos de prova) de fibras de vidro/epóxi, conforme previsto na norma ASTM D3039^[16]. Geralmente, corpos de prova retangulares são requeridos na caracterização de materiais compósitos, porque o tipo osso de cachorro (*dog-bone*) tende a apresentar rompimentos na região onde a largura é alterada. Além disso, as garras utilizadas nos ensaios de tração introduzem uma elevada concentração de tensão na amostra. Para minimizar este efeito, *tabs* devem ser colados nas duas faces dos corpos de prova, reduzindo a concentração de tensão com as cargas de cisalhamento geradas nessa região, durante o ensaio de tração.

A resistência à tração de corpos de prova com reforço orientado a 0° é dada pela resistência à tração das fibras, enquanto a 90° a falha das amostras é governada pela propagação de trincas através da matriz e/ou da interface fibra/matriz^[16,17]. Quando o reforço de tecido é utilizado, é possível a ocorrência de diferentes mecanismos de falhas.

No caso dos compósitos, os ensaios de compressão são designados para produzir propriedades compressivas, para a especificação do material, pesquisa e desenvolvimento^[18]. Este ensaio é importante, pois auxilia na identificação de parâmetros que influenciam na resposta de compressão do material compósito, como fibra, matriz e interface fibra-matriz. Esses dados podem ser utilizados para estudar a relação entre o arranjo da pré-forma, o tipo da matriz, as propriedades mecânicas e os modos de falha^[9]. A presença de defeitos locais, os quais são frequentemente difíceis de caracterizar, também influenciam a falha em compressão.

A falha em compressão também depende da direção em que a carga é aplicada. Usualmente, sob compressão axial, inicialmente ocorre a deformação plástica da matriz, seguida de um

microdobramento, que frequentemente evolui para uma região de dobramento. Essa, por sua vez, progride para o dobramento da fibra, que, finalmente, gera a formação de dois planos de fratura. Neste caso, o material compósito pode falhar sob compressão axial, por cisalhamento macroscópico de certos planos^[12-21].

Neste estudo, as resistências à flexão, à tração, ao cisalhamento interlaminar e à compressão de dois tipos de matrizes epóxi (F155 e F584) reforçadas com dois tipos de tecidos de carbono (PW e 8HS) são avaliadas. O principal interesse é contribuir para o controle da qualidade e para a avaliação e comparação de dados de ensaios mecânicos de laminados compósitos usados em componentes estruturais da indústria aeronáutica.

5.2.2 – Materiais e métodos

5.2.2.1 – Moldagem do compósito

Os *prepregs* utilizados são baseados em matrizes epóxi (F155 e F584) e reforços de tecido de fibra de carbono (0/90°), (PW – *plain weave* e 8HS – *eight harness satin*). Em concordância com o fornecedor de *prepregs*^[22-23], o tipo F155 refere-se à uma matriz epóxi típica e o F584 à uma matriz tenacificada com um termoplástico.

A consolidação das quatro famílias de laminados (F155/PW, F155/8HS, F584/PW e F584/8HS) é realizada em autoclave, com o uso de bolsas de vácuo em moldes metálicos, sob a pressão de 0,70 MPa.

Para os *prepregs* F155, é utilizado um ciclo de cura com a taxa de aquecimento de $2,5 \pm 0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 121°C , com um patamar de pelo menos 90 min nesta temperatura. Nos *prepregs* de F584 é aplicado um ciclo de cura com taxa de aquecimento de $2,5 \pm 0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 177°C , com um patamar de no mínimo 120 min. Todos os laminados processados apresentam $60 \pm 1\%$ (v/v) de reforço de fibra de carbono, determinado de acordo com a ASTM D3171^[24].

5.2.2.2 – Ensaios de flexão

Os ensaios de flexão são realizados de acordo com a ASTM D790 (carregamento em três pontos)^[11], utilizando pelo menos dez corpos de prova (80 x 10 x 4) mm para cada família de laminado. Estes ensaios são conduzidos em uma máquina de ensaios universal à velocidade constante de 1,7 mm/min e à temperatura ambiente, utilizando um dispositivo adequado para o ensaio.

O cálculo da resistência à flexão é baseado na equação 1:

$$FS = 3.P.L/2.b.e^2 \quad (1)$$

Onde:

FS = resistência à flexão (MPa)

P = carga de ruptura (N)

L = vão de apoio (m)

b = largura do corpo de prova (m)

e = espessura do corpo de prova (m)

5.2.2.3 – Ensaios de tração

Os ensaios de tração são realizados de acordo com a norma ASTM D3039^[16], utilizando 20 corpos de prova com dimensões de (250 x 25 x 2-3) mm, para cada uma das quatro famílias de laminados. Todos os corpos de prova são preparados com *tabs* de laminado de fibra de vidro/epóxi. A figura 5.2.1 mostra os corpos de prova dos laminados de F155/8HS e F584/8HS.

Os ensaios de tração são realizados em uma máquina de ensaios universal, à velocidade 1,3 mm/min, à temperatura ambiente. O cálculo da resistência à tração utiliza a equação 2 a seguir:

$$\sigma = P_{\max}/A \quad (2)$$

Onde:

σ = resistência à tração (MPa)

$P_{\max}$ = carga máxima antes da falha (N)

A = área média da seção transversal (m²)



Figura 5.2.1– Corpos de prova usados nos ensaios de tração: a) laminado F155/8HS; e b) F584/8HS

5.2.2.4 – Ensaios de cisalhamento

Os ensaios de cisalhamento interlaminar (ILSS) são executados de acordo com a ASTM D2344^[25], utilizando pelo menos dez corpos de prova (viga curta: (24 x 6,35 x 4) mm) para cada família de laminado. Estes testes usam um dispositivo adequado e ajustado à uma máquina universal de ensaios. O cálculo da resistência é baseado na equação 3:

$$ILSS = 0,75 P/b.e \quad (3)$$

Onde:

ILSS = resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)

P = carga de ruptura (N)

b = largura do corpo de prova (m)

e = espessura do corpo de prova (m)

5.2.2.4 – Ensaios de compressão

Os ensaios de compressão são baseados na ASTM D3410^[18], utilizando no mínimo dez corpos de prova (139,7 x 12,7 x 2-3) mm para cada família de laminado. Neste ensaio, os corpos de prova são preparados com *tabs* de laminados de fibra de vidro. Os ensaios são realizados em uma máquina de ensaios universal, à velocidade constante de 1,27 mm/min e à temperatura ambiente, utilizando um dispositivo do tipo IITRI, desenvolvido pelo *Illinois Institute of Technology Research Institute*^[10,18]. Amostras com e sem condicionamento higrotérmico^[26] são avaliadas.

O cálculo da resistência à compressão é baseado na equação 4:

$$CS = P/b.e \quad (4)$$

Onde:

CS = resistência à compressão (MPa)

P = carga máxima (N)

b = largura do corpo de prova (m)

e = espessura do corpo de prova (m)

5.2.2.5 – Análises microscópicas

Após os ensaios mecânicos, quatro amostras de cada família de laminado são analisadas por estereoscopia, para identificar a ocorrência dos modos de falha. As amostras ensaiadas em tração e cisalhamento são também avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para caracterizar os modos de falha.

5.2.3 – Resultados e discussões

A tabela 5.2.1 apresenta os valores da resistência à flexão de todos os laminados avaliados. Considerando-se os desvios padrão, observa-se que os valores da resistência à flexão dos laminados com a matriz F155 estão próximos. Entretanto, é verificado um ligeiro aumento desta propriedade para os laminados F155/PW.

Tabela 5.2.1 – Valores de resistência à flexão dos laminados

Laminado	Resistência à flexão (MPa)
F155/PW	837,9 ± 23,5
F155/8HS	792,4 ± 30,8
F584/PW	1288,5 ± 45,4
F584/8HS	1119,1 ± 43,2

Os laminados F584/PW e F584/8HS obtiveram os valores de resistência à flexão mais elevados. Este comportamento é atribuído ao maior valor de tenacidade da matriz F584, modificada por um termoplástico. Estes resultados são também atribuídos a uma interface mais forte entre o reforço e a matriz.

A análise destes resultados sugere que o termoplástico utilizado na tenacificação da matriz epóxi apresenta um elevado desempenho estrutural e uma boa compatibilidade com a resina epóxi e a fibra de carbono, melhorando consequentemente a interface entre os componentes do compósito. Termoplásticos de engenharia utilizados na tenacificação de matrizes termorrígidas apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) e módulo maiores. Estes requisitos são necessários para não comprometer as propriedades desejadas do sistema de resina epóxi^[27].

O fornecedor dos *prepregs* utilizados neste estudo (empresa Hexcel Composites) não revela informações técnicas sobre a formulação da matriz epóxi, como uma ferramenta de proteção de mercado. Mas sabe-se que, em geral, as resinas epóxi utilizadas na indústria aeronáutica são baseadas no tipo DGEBA (diglicidil-éter do bisfenol-A) e no endurecedor difenil diamino sulfona (DDS)^[14,28]. Provavelmente, sistemas epóxi modificados envolvem resinas trifuncionais, como por exemplo a triglicidil p-amino fenol modificada com um termoplástico do tipo polisulfona do bisfenol-A (PSF)^[27].

Quando a tenacificação envolve resinas com elevada densidade de ligações cruzadas, a modificação de sistemas epóxi com termoplásticos leva a resultados mais efetivos. Este efeito é mais preponderante neste caso, do que o observado na tenacificação de polímeros com baixa densidade de ligações cruzadas. O domínio da tenacificação gerenciada, em função da propriedade final esperada, é considerado o estado da arte no estudo da modificação de sistemas epóxi^[27,28].

As figuras 5.2.2 e 5.2.3 mostram micrografias típicas obtidas por estereoscopia de amostras fraturadas nos ensaios de flexão. De uma maneira geral, observa-se que os laminados apresentam a falha total, ou seja, a fratura da amostra, apesar dos diferentes arranjos dos cabos de fibras de carbono do tecido.

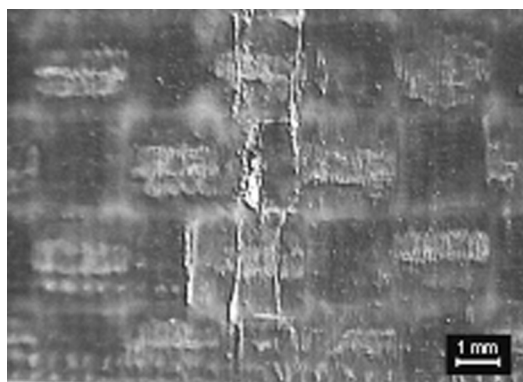


Figura 5.2.2 – Laminado F155/PW; corpo de prova após o ensaio de flexão

Comparando-se as regiões de fratura dos laminados ensaiados com os apresentados na norma ASTM D790, verifica-se uma boa concordância, tornando válidos os ensaios de flexão realizados^[10,11].

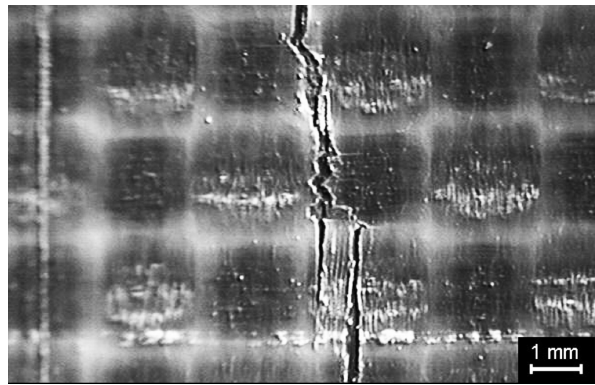


Figura 5.2.3 – Lado oposto da amostra do laminado F155/PW, após o ensaio de flexão

Após os ensaios de tração, os corpos de prova são fotografados e os modos de falha analisados pelo tipo e local do dano, de acordo com a norma ASTM D3039-00^[16] (figura 5.2.4).

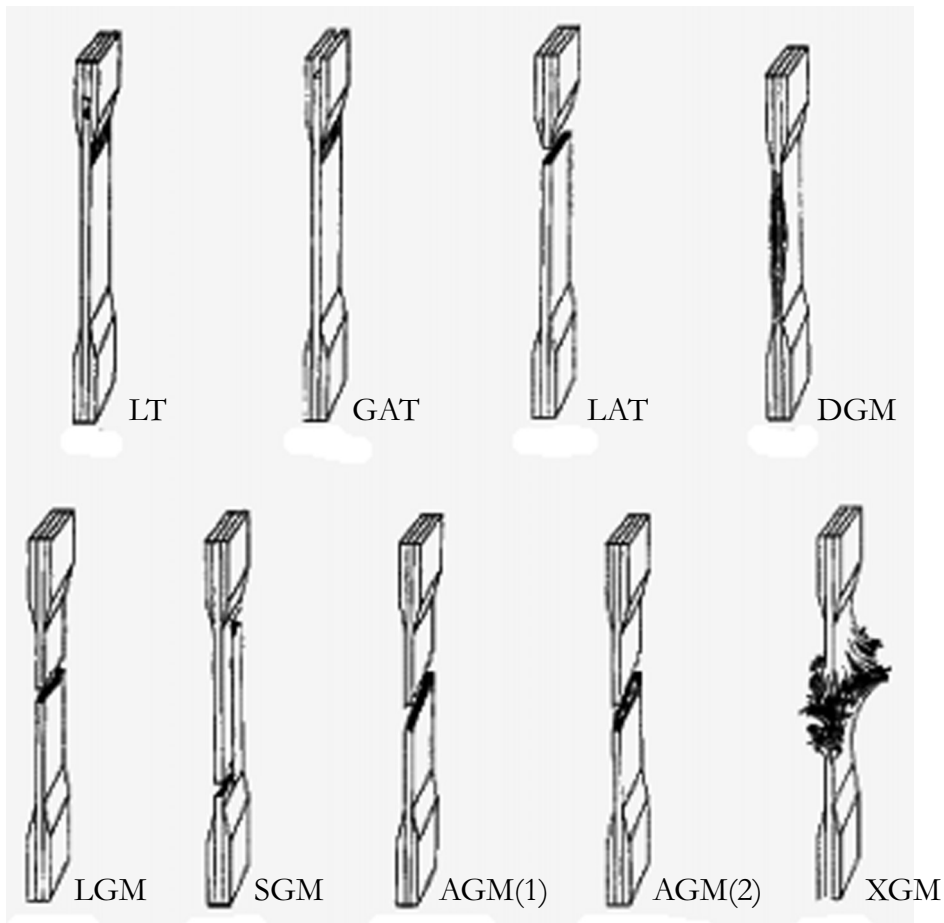


Figura 5.2.4 – Representação de alguns modos de falha típicos em ensaios de tração de compósitos^[16]

Para facilitar a interpretação, os modos de falha típicos são codificados^[16] em sequência, com base nas seguintes características: tipo, área e local (tabelas 5.2.2-5.2.4).

Tabela 5.2.2 – Códigos relacionados com a primeira característica (tipo) do modo de falha^[16]

Tipo de falha	Código
Ângulo	A
Delaminação de borda	D
Próxima do <i>tab</i> (cdp^*/tab)	G
Lateral	L
Multimodos	M (xyz)
Separação longitudinal	S
Explosiva	X
Outra	O

*cdp - corpo de prova

Tabela 5.2.3 – Códigos relacionados com a segunda característica (área) do modo de falha^[16]

Área da falha	Código
Interior da região <i>cdp/tab</i>	I
Na junção <i>cdp/tab</i>	A
< 1W da junção <i>cdp/tab</i>	W
<i>Gage</i>	G
Áreas múltiplas	M
Vários	V
Desconhecido	U

*cdp - corpo de prova

Tabela 5.2.4 – Códigos relacionados com a terceira característica (local) do modo de falha^[16]

Local da Falha	Código
Fundo	B
Topo	T
Esquerda	L
Direita	R
Meio	M
Vários	V
Desconhecido	U

A tabela 5.2.5 mostra os valores médios da resistência à tração e os módulos de 20 corpos de prova ensaiados para cada família de laminado. Os resultados mostram que os laminados de matriz epóxi F584 modificada apresentam propriedades mecânicas melhores, em comparação às dos laminados com a epóxi F155.

Tabela 5.2.5 – Resultados dos ensaios de tração dos laminados avaliados

Família de compósito	Resistência à tração (MPa)	Módulo (GPa)	Modos de falha
F155 / PW	950,5 ± 24,7	57,8 ± 3,5	LGM (5 amostras) LIT (2 amostras) LMV (2 amostras) LAT (2 amostras) LGB (1 amostras)
F155 / 8HS	810,0 ± 36,6	67,8 ± 6,0	LAB (5 amostras) LGM (3 amostras) LIT (2 amostras) LIB (2 amostras)
F584 / PW	1185,4 ± 51,4	65,6 ± 4,3	LGB (5 amostras) LGT (3 amostras) LGM (2 amostras) LIT (2 amostras)
F584 / 8HS	985,9 ± 62,7	71,5 ± 0,3	LGM (4 amostras) LGB (3 amostras) LIB (3 amostras) LAB (2 amostras)

A família F584/PW apresenta as resistências à tração mais elevadas (aproximadamente 1185 MPa), enquanto os corpos de prova de F584/8HS mostram os valores de módulo mais altos (~72 GPa). Estes resultados sugerem que o agente de tenacificação utilizado apresenta boa compatibilidade com a resina epóxi F584 e o reforço de fibra de carbono, melhorando consequentemente a adesão interfacial entre os componentes e a propriedade em tração dos laminados F584.

Considerando-se os arranjos de fibras observa-se que o tecido com arranjo PW apresenta um aumento da resistência à tração, quando comparado com o arranjo 8HS, para ambas as matrizes avaliadas. Esta tendência aumenta quando o reforço PW é combinado com a matriz epóxi modificada F584. Provavelmente, este comportamento está relacionado com a tenacidade desta matriz, que resulta em uma adequada elongação quando as fibras de carbono são tracionadas. Entretanto, estas amostras revelam um efeito contrário para o módulo em tração, quando o arranjo 8HS mostra os valores mais elevados para as duas matrizes de resina epóxi.

Os resultados relativos à resistência à tração atendem às exigências para qualificação, assegurando os requisitos de conformidade da indústria aeronáutica. De acordo com a MEP 15-022^[29], os valores de resistência à tração médios para os laminados reforçados com o tecido (0/90°) são de 689 MPa. Com relação ao módulo em tração, os valores determinados encontram-se entre 58 GPa e 79 GPa. Por comparação, compósitos reforçados com fita unidirecional têm

resistência à tração em torno de 1700 MPa, quando testados a 0° ^[29]. A literatura relata que matrizes do tipo epóxi apresentam aproximadamente 1450 MPa de resistência à tração, quando testados na direção 0° , e 62 MPa, quando avaliados a 90° ^[2].

Em geral, a principal vantagem de se utilizar tecidos como reforço na manufatura de laminados é que eles apresentam propriedades balanceadas nas duas direções (0 e 90°). Entretanto, os valores de resistência à tração e módulo dos laminados reforçados com tecidos são inferiores aos dos laminados unidirecionais^[2].

Os valores de resistência à tração inferiores para os compósitos poliméricos reforçados com tecido estão relacionados com a orientação bidirecional e com as ondulações dos cabos de fibras no arranjo do tecido. Durante os ensaios de tração, o arranjo dos cabos tende a se alinhar com a direção do esforço, resultando em microtrincas na matriz polimérica do compósito^[2].

Para minimizar esses eventos, é possível utilizar diferentes tipos de tecidos e arranjos. As propriedades em tração podem ser, então, modificadas por alterações no processo de laminação e/ou na sequência das camadas de tecidos.

As figuras de 5.2.5 a 5.2.8 mostram corpos de prova típicos ensaiados em tração, os quais apresentam modos de falha válidos, classificados de acordo com a ASTM D3039^[16] (figura 5.2.2) e apresentados nas tabelas 5.2.2-5.2.4.

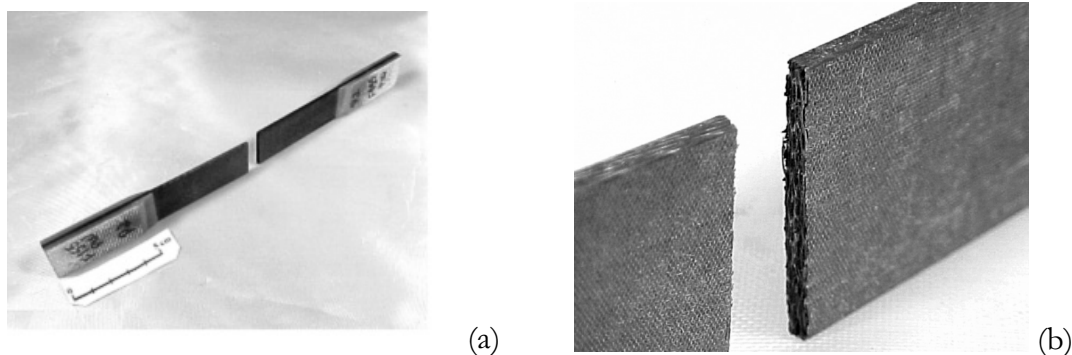


Figura 5.2.5 – Laminado F155/PW: a) amostra ensaiada em tração; b) detalhe da região da fratura do tipo LGM (lateral/ gage/meio)

Após os ensaios de tração, todas as regiões coladas dos corpos de prova/*tabs* são avaliadas e não se observa a ocorrência de falhas por cisalhamento e/ou descolamento da interface laminado-*tab*.

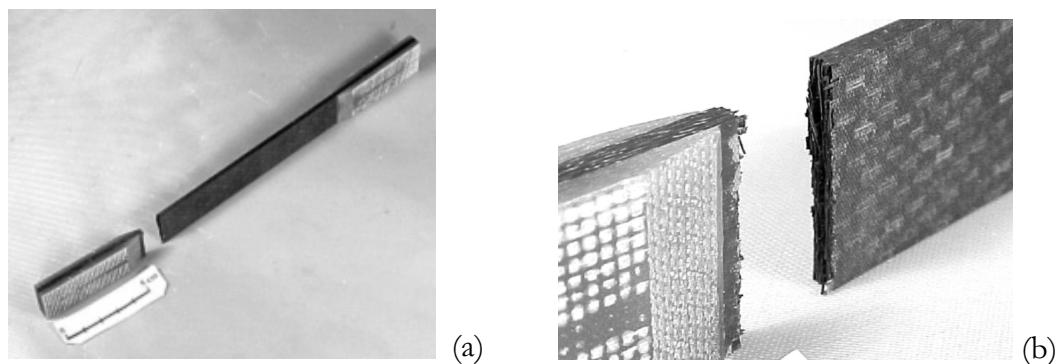


Figura 5.2.6 – Laminado F155/8HS: a) amostra ensaiada em tração; b) detalhe do modo de falha do tipo LAB (lateral/na junção/cdp/tab/fundo)

Alguns corpos de prova apresentam fratura próxima do *tab*, como classificado na ASTM D3039^[16] e citado nas tabelas 5.2.2-5.2.4. Porém, nenhuma amostra revelou falhas de adesão. Entretanto, todos os modos de falha observados são considerados válidos, sendo usados para calcular a resistência à tração e o módulo dos corpos de prova ensaiados.

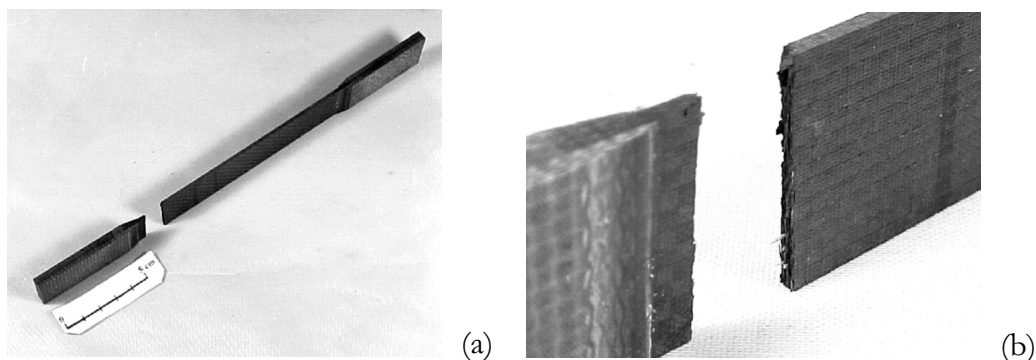


Figura 5.2.7 – Laminado F584/PW: a) amostra ensaiada em tração; b) detalhe do modo de falha do tipo LGB (lateral/ gage/fundo)

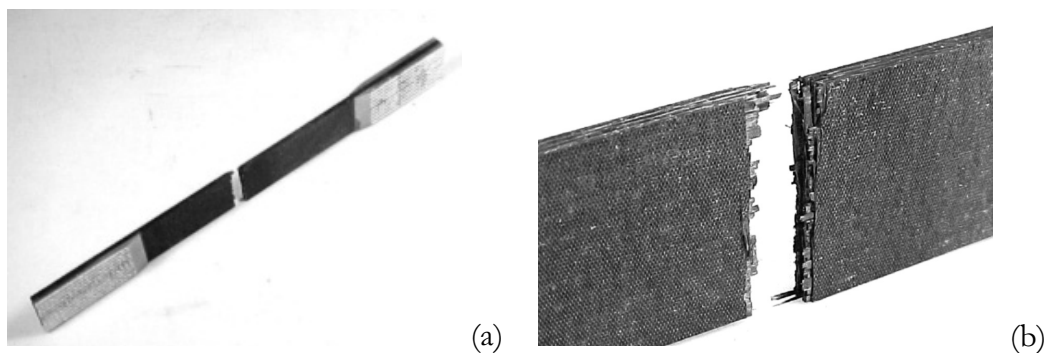


Figura 5.2.8 – Laminado F584/8HS: a) amostra ensaiada em tração; b) detalhe do modo de falha do tipo LGM (lateral/ gage/meio)

As figuras 5.2.9 a 5.2.12 mostram micrografias obtidas por análises estereoscópicas das amostras fraturadas nos ensaios de tração. É observado que os laminados apresentam fratura total, apesar dos diferentes arranjos da trama e do urdume dos tecidos de carbono. A principal diferença notada é que os compósitos reforçados com tecido PW apresentam uma região de fratura mais linear (figuras 5.2.9 e 5.2.10), denominadas fraturas frágeis e simples^[30,31].

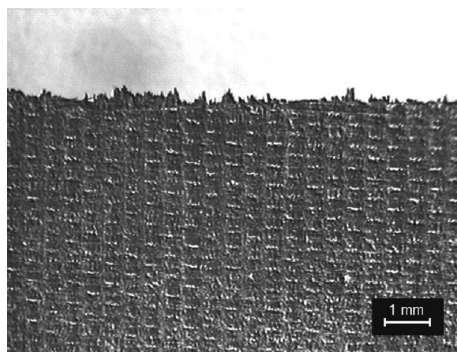


Figura 5.2.9 – Laminado F155/PW após ensaio de tração

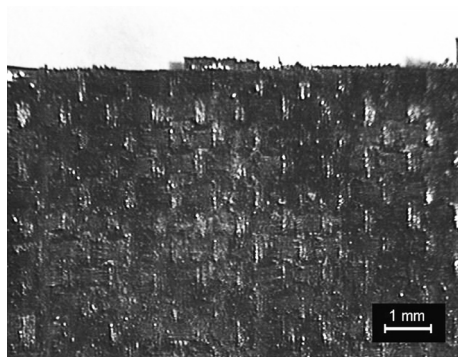


Figura 5.2.10 – Laminado F584/PW após o ensaio de tração

Os compósitos reforçados com o tecido 8HS apresentam fratura frágil, mas com vários planos, denominada fratura multipassos^[30]. Este comportamento está relacionado com os arranjos da trama e do urdume no tecido. O tipo 8HS facilita a propagação de trincas (figuras 5.2.11 e 5.2.12), resultando em uma fratura total mais rápida do laminado compósito. Isso leva a um ligeiro decréscimo da resistência à tração do laminado reforçado com este tipo de tecido.

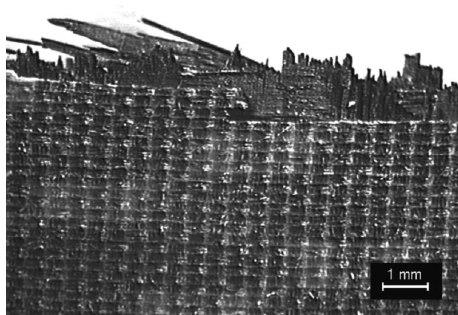


Figura 5.2.11 – Laminado F155/8HS após ensaio de tração

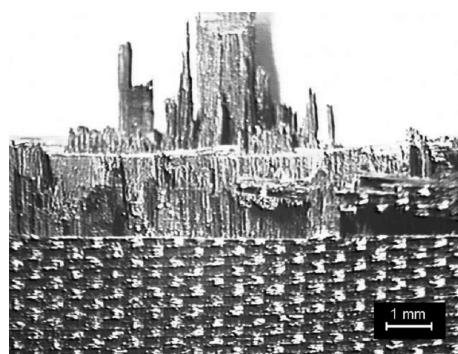


Figura 5.2.12 – Laminado F584/8HS após ensaio de tração

As figuras 5.2.13 e 5.2.14 são representativas dos corpos de prova ensaiados em cisalhamento interlaminar.

De acordo com a tabela 5.2.6, os valores da resistência ao cisalhamento dos laminados F155/PW e F155/8HS são bastante similares. Estes resultados indicam que o arranjo do tecido de carbono não afeta significativamente as propriedades de cisalhamento do laminado epóxi F155.

Tabela 5.2.6 – Valores de resistência ao cisalhamento interlaminar dos laminados

Laminado	Resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)
F155/PW	$63,9 \pm 1,8$
F155/8HS	$63,5 \pm 3,5$
F584/PW	$84,8 \pm 5,2$
F584/8HS	$72,2 \pm 4,8$

Comparando-se os laminados de matrizes F155 e F584 (esta última modificada com termoplástico), observa-se uma significativa influência da matriz na resistência ao cisalhamento interlaminar. Neste caso, também verifica-se que a matriz epóxi F584 reforçada com o tecido de carbono PW apresenta um incremento desta propriedade.

Os laminados moldados apresentam valores de resistência ao cisalhamento interlaminar (tabela 5.2.6) próximos dos relatados pelo fornecedor do *prepreg* (aproximadamente 70 MPa)^[23]. Da mesma maneira, a literatura^[1] apresenta valores similares de resistência ao cisalhamento de compósitos unidirecionais (0°) de resina epóxi/fibra de carbono (em torno de 72 MPa).

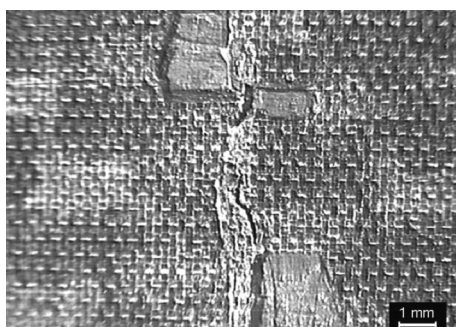


Figura 5.2.13 – Corpo de prova do laminado F155/8HS, após o ensaio de cisalhamento interlaminar

A literatura também relata valores de resistência ao cisalhamento interlaminar para compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de aramida (~ 49 MPa)^[1] e reforçados com fibras de vidro (30-75 MPa)^[3]. Apesar desses compósitos serem manufaturados com diferentes tipos de reforço e não apresentarem maiores considerações sobre a resina e a interface fibra-resina, verifica-se que os valores de resistência ao cisalhamento interlaminar estão na faixa de 30 a 75 MPa. Esse comportamento é caracterizado pelo fato da resistência ao cisalhamento ser governada preferencialmente pelas características da matriz, ou seja, da resina epóxi^[12].

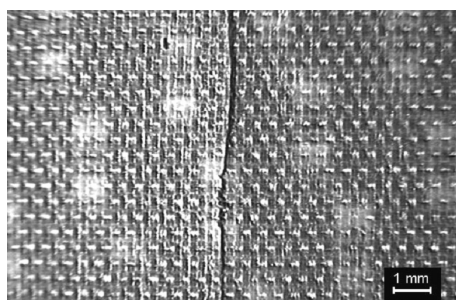


Figura 5.2.14 – Lado oposto do corpo de prova do laminado F155/8HS, após o ensaio de cisalhamento interlaminar

As figuras 5.2.15-5.2.17 mostram micrografias das amostras fraturadas após os ensaios de cisalhamento interlaminar, obtidas por MEV. Em todas as amostras é observado um modo de falha típico por cisalhamento, com trincas interlaminares na parte central da região transversal do corpo de prova. Este aspecto concorda com a literatura^[31,32] e torna válido o ensaio executado, devido ao comportamento esperado para este tipo de avaliação, que é revelar falhas interlaminares.



Figura 5.2.15 – MEV do laminado F155/PW, após o ensaio de cisalhamento

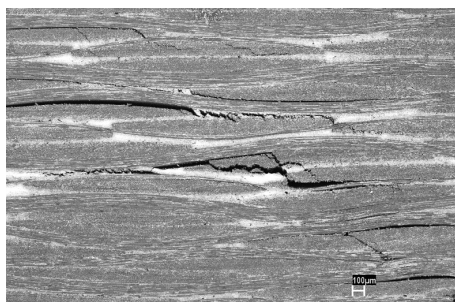


Figura 5.2.16 – MEV do laminado F155/8HS, após o ensaio de cisalhamento

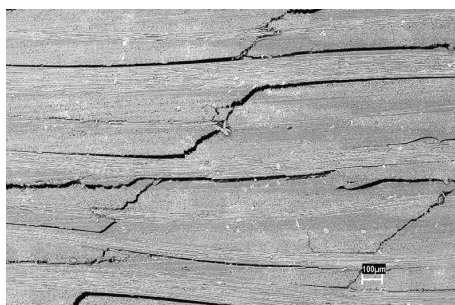


Figura 5.2.17 – MEV do laminado F584/PW, após o ensaio de cisalhamento

A tabela 5.2.7 mostra os valores da resistência à compressão dos laminados F155 e os desvios padrão considerados próximos. Os laminados de resina epóxi F584 apresentam os mais elevados valores de resistência à compressão, os quais são atribuídos à modificação da matriz epóxi pelo termoplástico. Este resultado mostra que o uso do modificador termoplástico aumenta a resistência à fratura do sistema epóxi. Provavelmente, esta propriedade está relacionada à formação de uma segunda fase tenacificada, a qual durante a formulação da mistura é inicialmente miscível na resina epóxi, mas que se segrega em alguma fase durante a cura, formando duas fases: uma rica em termoplástico e outra rica em resina epóxi. Este tipo de modificação gera uma morfologia

multifases, a qual é adequada para controlar a propagação de trincas via dissipação da energia da frente da trinca. Este mecanismo favorece o aumento da tenacificação do sistema de resina^[27].

Tabela 5.2.7 – Valores da resistência à compressão dos laminados

Laminado	Resistência à compressão (MPa)
F155/PW	533,6 ± 29,5
F155/8HS	545,5 ± 26,2
F584/8HS	728,8 ± 30,5

As figuras 5.2.18 a 5.2.23 apresentam as regiões fraturadas dos corpos de prova ensaiados, revelando modos de falha típicos, em concordância com a literatura^[10,12].



Figura 5.2.18 – Laminado F155/PW após o ensaio de compressão, mostrando o tipo de falha por cisalhamento

A figura 5.2.18 mostra que o principal modo de falha se dá por cisalhamento, envolvendo a fratura da matriz e da fibra do laminado F155/PW. No caso do laminado F155/8HS (figura 5.2.19) é observada a falha fenda axial (*splitting axial*)^[10]. No caso deste aspecto, a interface fibra/matriz se abre durante a falha e as fibras são quebradas no processo^[32-36].

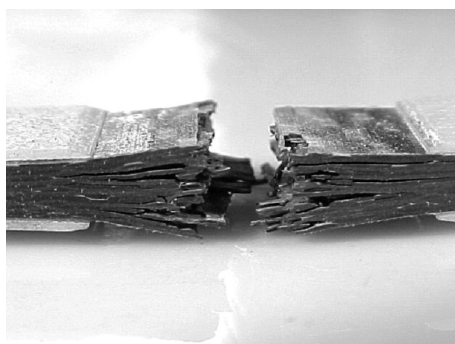


Figura 5.2.19 – Laminado F155/8HS após ensaio de compressão, mostrando o tipo de falha por fenda axial

Para o laminado F584/8HS (figura 5.2.20) é observado que o processo de falha por compressão começa com a formação de zonas de dobramento^[10], que se propagam até a fratura. Esta observação coincide com dados da literatura^[36], que mostram que o modo de falha em laminados de carbono/epóxi, sob carregamento em compressão, se inicia com o cisalhamento, envolvendo o

dobramento da fibra. As fibras dobradas se rompem e estabilizam as vizinhas, as quais em seguida também são levadas a falhar por dobramento. Este processo de propagação de danos continua até a completa fratura do material compósito.



Figura 5.2.20 – Laminado F584/8HS após o ensaio de compressão, mostrando as zonas de dobramento (*kink zones*) e a fratura

5.2.4 – Conclusão

Os resultados dos ensaios de flexão, tração e cisalhamento mostram que o tipo de matriz polimérica apresenta uma significativa influência sobre as propriedades mecânicas dos laminados compósitos. Este efeito é preponderante ao efeito do tipo de arranjo do tecido de carbono.

Os laminados F584/PW e F584/8HS apresentam uma resistência à flexão mais elevada do que os compósitos obtidos com o sistema de resina epóxi F155. Este comportamento é atribuído à maior tenacidade do sistema F584 modificado por um termoplástico, sugerindo que a tenacificação da matriz epóxi melhora esta propriedade mecânica e, provavelmente, a sua interface com o reforço.

Todos os laminados ensaiados apresentam modos de falha válidos, ou seja, o que ocorre na região central do corpo de prova, em concordância com a literatura. Todos os modos de falha observados estão de acordo com a norma ASTM D3039-00, sendo considerados válidos para a indústria aeronáutica. Os valores de resistência e módulo obtidos podem ser utilizados para calcular a resistência à tração e o módulo das amostras ensaiadas.

Os resultados dos ensaios de tração revelam que os laminados com a matriz epóxi modificada F584 apresentam propriedades mecânicas melhores, quando comparados com os laminados com a matriz epóxi F155. A família F584/PW apresenta a resistência à tração mais alta (aproximadamente 1185 MPa), enquanto a família F584/8HS possui o módulo mais elevado (72 GPa). Estes resultados sugerem que o agente de modificação utilizado na matriz epóxi apresenta boa compatibilidade com a matriz epóxi F584 e com o reforço de fibra de carbono, melhorando as propriedades mecânicas em tração da família de laminados com F584.

Em relação aos arranjos de tecidos, o tipo PW mostra um aumento da resistência à tração, quando comparado com o tipo 8HS, para ambas as matrizes estudadas. Entretanto, o módulo das amostras apresenta um comportamento contrário, em que o arranjo 8HS possui o mais elevado valor para as duas matrizes epóxi avaliadas. Análises microscópicas revelam claramente que o arranjo das fibras de carbono influencia no comportamento da fratura dos laminados.

A correlação dos resultados apresentados enfatiza a importância da combinação adequada da matriz polimérica e do arranjo de reforço na manufatura de compósito estrutural, sempre tendo como agente de balizamento a aplicação final do componente a ser processado.