

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE CURVAS MESTRE DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
ESTRUTURAIS UTILIZANDO ENSAIOS DINÂMICOS MECÂNICOS SOB
FLUÊNCIA**

Danielle Ferrari Borges Rocha

SÃO CARLOS

2009

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE CURVAS MESTRE DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
ESTRUTURAIS UTILIZANDO ENSAIOS DINÂMICOS MECÂNICOS SOB
FLUÊNCIA**

Danielle Ferrari Borges Rocha

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

SÃO CARLOS
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R672oc

Rocha, Danielle Ferrari Borges.

Obtenção de curvas mestre de compósitos poliméricos estruturais utilizando ensaios dinâmicos mecânicos sob fluência / Danielle Ferrari Borges Rocha. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

86 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Engenharia de materiais. 2. Curva mestre. 3. Viscoelasticidade. 4. Resistência mecânica. 5. Compósitos poliméricos. I. Título.

CDD: 620.11 (20^a)

Aos meus pais, Manuel e Maria Christina.

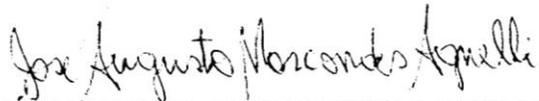
VITAE DO CANDIDATO

Graduada em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005).

BANCA EXAMINADORA

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
DANIELLE FERRARI BORGES ROCHA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 11 DE AGOSTO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



LUIZ ANTONIO PESSAN

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



MIRABEL CERQUEIRA REZENDE

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade.

À Universidade Federal de São Carlos pela contribuição à minha formação acadêmica. Ao meu orientador, Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pelo apoio mesmo após muitas mudanças no tema inicial do mestrado. À Prof^a Dr^a Mirabel Cerqueira Rezende pela imprescindível participação e alegria em atender-me, mesmo a noite ou nos fins de semana. Ao Prof. José Daniel Diniz de Melo, cuja colaboração brilhou a conclusão deste trabalho.

À EMBRAER pela contribuição à minha formação profissional, sem a qual não teria sido apresentada ao projeto nem as pessoas que muito me ajudaram a evoluir durante todo esse período: Aos pesquisadores José Maria Fernandes Marlet e Francisco Arakaki, responsáveis pela proposição deste desafio; Ao Francisco da Silva e ao Miguel Felix da Rocha, queridos colegas que estão sempre dispostos a me ajudar; À Fernanda Kalvala que iluminou meu mundo de conhecimento sobre compósitos; Ao Orestes cuja sensatez técnica foi um importante alicerce para que eu suportasse a reta final deste trabalho; Às queridas Lu, Tan e Vi, por tornarem minhas manhãs mais agradáveis.

Ao futsal que surgiu inesperadamente no início da faculdade, mas representa até hoje minha mais simples felicidade, sem a qual certamente eu não seria quem sou hoje. Ao time de futsal feminino da UFSCar, que me ensinou como pode ser agradável e, ao mesmo tempo, desafiador praticar um esporte coletivo. Ao time de futsal feminino da ADC-EMBRAER, que me proporciona alegrias indescritíveis mesmo quando perdemos nossos jogos.

À minha família pela compreensão pela minha ausência em aniversários, viagens, feriados prolongados. Aos meus pais, em quem me espelho para evoluir diariamente. A minha irmã, que me ensinou muito como ser mais forte para encarar as dificuldades da vida. A todos os meus amigos, que esperaram ansiosos pela versão final desta dissertação. Boa leitura!

RESUMO

A crescente demanda de uso de compósitos poliméricos avançados em peças de responsabilidade estrutural na indústria aeronáutica tem exigido ampliar o conhecimento sobre a predição do comportamento mecânico desses materiais em longos períodos de tempo. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo estabelecer uma metodologia de ensaios acelerados, utilizando a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), para prever o comportamento mecânico de compósitos de fibras de carbono em matriz de resina epóxi. O uso da técnica de DMTA foi baseado em dois tipos de ensaios: multifrequências e fluência. No primeiro caso, ensaios de flexão três pontos, em modo dinâmico, não mostraram bom ajuste na construção de curvas mestre, dentro das condições usadas neste estudo. Já ensaios realizados no modo de fluência apresentaram resultados promissores. Neste tipo de ensaio, o uso dos parâmetros, como intervalo de temperaturas de 25°C a 235°C e isotermas a cada 15°C, com 100 minutos de duração, possibilitaram a construção de curvas mestre do módulo de compliância em função do tempo com um bom ajuste. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o método proposto apresenta adesão aos conceitos básicos de viscoelasticidade de materiais e, portanto, pode ser utilizado para previsão do comportamento de materiais compósitos em longos períodos de tempo.

Palavras chave: ensaios acelerados, curva mestre, viscoelasticidade, propriedade mecânica, compósito, DMTA.

ABSTRACT

MASTER CURVES OF STRUCTURAL COMPOSITE MATERIALS THROUGH DINAMIC MECHANICAL CREEP TESTS

The growing advanced composites appliance in aircraft's structural parts has demanded to spread the knowledge about mechanical behavior prediction in longer time periods. In this way, the main purpose of this study is to establish an accelerated test method based on mechanical-dynamical-thermal analysis (DMTA), to predict the mechanical behavior of carbon fiber/epoxy resin composites. The DMTA technique was used on two modes: multi-frequency and creep. In the first case, three point bending tests on dynamical mode did not present a good fitting to built master curves, considering the experimental parameters used. Though, creep tests showed good results. In these tests, parameters used as temperature range from 25°C to 235°C and isothermals at every 15°C for 100 minutes allowed to obtain compliance modulus versus time master curves with a good fitting. From the obtained results, it is possible to conclude that the proposed method presented good adhesion to the basic concept of material viscoelasticity, therefore can be used to predict mechanical behavior of composite materials.

Keywords: accelerated test, master curve, viscoelasticity, mechanical properties, composites, DMTA.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Materiais Compósitos	5
2.1.1 Resinas Epoxídicas	8
2.1.2 Reforços de Fibra de Carbono	10
2.1.3 Processamento de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras	12
2.2 Comportamento Viscoelástico de Materiais Compósitos	17
2.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica	22
2.3.1 Uso da Técnica DMTA para análise do Comportamento Mecânico de Materiais Compósitos	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Resina Epoxídica	35
3.2 Preparação dos corpos de prova	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 Estudos preliminares para estabelecimento de procedimento experimental de análises dinâmico-mecânicas no modo multifrequências	41
4.2 Determinação de curvas mestre através de ensaios de fluência em DMTA55	41
4.3 Validação da metodologia	68
5 CONCLUSÕES DO TRABALHO	75

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	77
7 APÊNDICE A.....	79
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Corpos de Prova fabricados para as análises dinâmico-mecânicas.....	39
Tabela 2 – Parâmetros utilizados na primeira tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.....	42
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na segunda tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.....	45
Tabela 4 – Parâmetros utilizados na terceira tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.....	47
Tabela 5 – Parâmetros utilizados na quarta tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.....	48
Tabela 6 – Parâmetros utilizados na quinta tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.....	50
Tabela 7 – Fatores de deslocamento das isotermas obtidas nas análises dinâmico-mecânicas, em fluência, da amostra de resina pura.	63
Tabela 8 – Fatores de deslocamento das isotermas obtidas nas análises dinâmico-mecânicas, em fluência, da amostra de compósito #1.	65
Tabela 9 – Fatores de deslocamento das isotermas obtidas nas análises dinâmico-mecânicas, em fluência, da amostra de compósito #2.	67
Tabela 10 – Dados calculados a partir das curvas de fator de deslocamento de todas as amostras analisadas.	70
Tabela 11 – Valores de T_g obtidos por DMTA e DSC das amostras de resina e compósitos.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição de porcentagem em peso dos materiais utilizados no avião Dreamliner 787 da Boeing, um exemplo de aplicações de materiais compósitos na indústria aeronáutica.	2
Figura 2 – Classificação para os diversos tipos de compósitos	6
Figura 3 – Estrutura Química do grupo epóxi	8
Figura 4 – Reação de Cura entre uma resina epoxídica e uma diamina	9
Figura 5 – Filamento de fibra de carbono de 6 μ m de diâmetro comparado ao fio de cabelo humano.	11
Figura 6 – Máquina de Laminação Automática da SAAB	13
Figura 7 – Rolos de prepreg.	14
Figura 8 – Vista explodida de um laminado com diferentes orientações das fibras em cada camada.	14
Figura 9 – Autoclave da Aerospace Composite Products, fabricante de peças em compósitos	16
Figura 10 – Padrão de deformação na matriz em volta de uma fibra que está sujeita à aplicação de uma carga de tração.....	17
Figura 11 – Função de módulo de relaxação dependente da temperatura	19
Figura 12 – Esquema de uma curva mestre do módulo de relaxação de tensão em função do tempo para diversas temperaturas	20
Figura 13 – Superposição de deformações segundo o Princípio de Boltzmann	21
Figura 14 – Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes nos modos de (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre.....	23
Figura 15 – Relação entre os parâmetros obtidos pela técnica dinâmico-mecânica .	24
Figura 16 – Representação do módulo de elasticidade	26
Figura 17 – Comparação entre comportamento elástico e viscoso	27
Figura 18 – Comportamento viscoelástico de materiais poliméricos	28
Figura 19 – Curvas de fluência em flexão (S) em função do tempo, de compósito de PEEK/Carbono, obtidas por DMTA	30
Figura 20 – Curva mestre de fluência em flexão de compósito de PEEK/Carbono por DMTA	31

Figura 21 – Curva Mestre para o compósito T800S/3900-2B	33
Figura 22 – Fator de deslocamento em função da temperatura	33
Figura 23 – Demonstração da Equação de Arrhenius.....	34
Figura 24 – Viscosidade da Resina 8552 em função da temperatura	35
Figura 25 - Tempo de Gel da Resina 8552 em função da aplicação de temperatura durante o tempo em minutos	36
Figura 26 - Ciclo de Cura recomendado pelo fornecedor para Resina 8552.....	36
Figura 27 – Representação de fibras unidirecionais em laminado com diversas camadas.....	37
Figura 28 – Equipamento DMA 2980 da TA Instruments.	38
Figura 29 – Vista dos corpos de prova de compósitos carbono/epóxi.....	38
Figura 30 – Corpos de prova feitos de resina pura para os ensaios de DMA.....	39
Figura 31 – Detalhe da garra dual cantilever posicionando os corpos de prova de resina para o ensaio.....	40
Figura 32 – Curvas de DMTA de laminado de 1mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 2.	43
Figura 33 – Curvas de DMTA de laminado de 1mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 3.	46
Figura 34 – Curvas de DMTA de laminado de 1mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 4.	47
Figura 35 – Curvas de DMTA de laminado de 1mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 5.	49
Figura 36 – Curvas de DMTA de laminado de 1,8mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 5.....	49
Figura 37 – Curvas de DMTA de laminado de 3,2mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 5.....	51
Figura 38 – Curvas de DMTA de resina 8552 pura de 3,0mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 6.	52
Figura 39 – Curvas de DMTA de laminado de 3,2mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 6.....	52
Figura 40 – Curvas de DMTA em modo multi-frequências de corpo de prova de resina, com $1,75 \pm 0,03$ mm de espessura.....	53

Figura 41 – Curvas de DMTA no modo multifrequencias de uma amostra de compósito, $1,00 \pm 0,01$ mm de espessura.	54
Figura 42 – Curva de tensão versus deformação, no modo Strain Sweep do equipamento de DMTA da amostra de resina epóxi 8552.....	56
Figura 43 – Curva de tensão versus deformação, no modo Multi Strain Sweep do equipamento de DMTA da amostra de compósito carbono/epóxi 8552.	57
Figura 44 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas em amostra de resina epóxi 8552.	58
Figura 45 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas, da amostra de compósito #1.	59
Figura 46 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas, da amostra de compósito #2.	60
Figura 47 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, em escala logarítmica, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas, da amostra de resina 8552 pura.....	61
Figura 48 – Curvas mestre em fluência (log compliância versus log tempo(s)), da resina 8552 pura.....	62
Figura 50 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, em escala logarítmica, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas, da amostra compósito #1.	64
Figura 51 – Curvas mestre em fluência (log compliância versus log tempo(s)), da amostra de compósito #1.	64
Figura 52 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, em escala logarítmica, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas, da amostra compósito #2.	66
Figura 53 – Curvas mestre em fluência (log compliância versus log tempo(s)), da amostra de compósito #2.	66
Figura 54 – Curvas de fator de deslocamento tempo-temperatura em função da temperatura (K-1) para as amostras de resina 8552 pura, compósito #1 e #2 analisados.	69
Figura 55 – Varredura dinâmica via DMTA da amostra de compósito AS4/8552 armazenada por 6 meses, utilizando-se os seguintes parâmetros: 1 Hz, temperaturas	

entre 35°C e 270°C, amostra de 1mm de espessura com fibras a 90° e garra de flexão em três pontos.	71
Figura 56 – Comparação de Tg obtida através de ensaios em DSC realizados em amostras de compósito a diferentes taxas de aquecimento.	73

1 INTRODUÇÃO

O progresso no campo da tecnologia depende diretamente de avanços na área de ciência e engenharia de materiais. Sabe-se que, se o material escolhido para uma determinada aplicação for inadequado para a carga e condições de serviço, esse não atenderá a finalidade para a qual foi desenvolvido. Portanto, o interesse em pesquisar materiais compósitos inicia-se quando o desempenho de materiais aplicados isoladamente não atinge as expectativas de uso. Com isso, a necessidade de combinar diferentes materiais, com o objetivo de somar propriedades, tornou-se uma área de estudo da ciência e tecnologia de materiais.

Os primeiros exemplos de materiais compósitos são encontrados na natureza. A madeira é um exemplo, formada por fibras de celulose em matriz de lignina. O osso é um outro exemplo, constituído de fibras curtas e macias de colágeno em matriz mineral de apatita, do grupo dos fosfatos. E, nesse sentido, muitos outros materiais de engenharia foram desenvolvidos e hoje são comumente utilizados: negro de fumo (pneu), cimento Portland com areia (concreto), entre outros [1].

A contribuição dos polímeros para o desenvolvimento dos materiais compósitos sempre foi muito importante. Nessa classe de materiais, inúmeras são as possibilidades de adição de reforços, como partículas e fibras na busca de melhorar ou mesmo conferir propriedades inicialmente não presentes em matrizes poliméricas, como rigidez e resistência mecânica, tornando-os comparáveis aos metais. A importância de melhorar propriedades de materiais poliméricos reside no fato de que esses são normalmente de mais baixo custo, de mais fácil processamento e, principalmente, apresentam baixa densidade.

Atualmente, compósitos poliméricos atuam como componentes mecânicos de importantes aplicações na construção civil e nas indústrias automobilística e aeroespacial. Na aeronáutica, utiliza-se da leveza e relação custo-benefício em relação ao desempenho estrutural, para aplicar os compósitos em aeronaves, tornando-as mais leves e com maior autonomia de voo.

Progressos na área de fabricação de peças em materiais compósitos são evidentes nas maiores aeronaves disponíveis no mercado atual, como o Boeing 787 e o Airbus 380. Algumas aplicações são feitas em peças de responsabilidade estrutural, como estabilizadores verticais e horizontais, *aileron* (superfície móvel que permite controle aerodinâmico de rolamento da aeronave) e pisos das cabines de passageiros. Mas, também, são aplicados em peças de menor responsabilidade, como carenagens aerodinâmicas, conforme ilustra a Figura 1.



Figura 1 – Distribuição de porcentagem em peso dos materiais utilizados no avião Dreamliner 787 da Boeing, um exemplo de aplicações de materiais compósitos na indústria aeronáutica[2].

Neste contexto, o relatório do Conselho da Agência Internacional da Aviação Civil de 2007 apresenta o crescimento mundial do mercado de aviação civil de 5,5% [3], com expectativa de manutenção dessa taxa de crescimento até 2027 [4]. Em paralelo a esses dados promissores de mercado, sabe-se

também que os materiais compósitos de uso estrutural estão sujeitos a elevados níveis de tensões e ambientes agressivos.

Dentro dessas condições de uso, a durabilidade de um material compósito sob aplicação de tensão torna-se difícil de ser definida a partir de ensaios estáticos de curta duração, pois não avaliam a redução de propriedade ao longo de períodos de tempo significativos (mais de um ano). Por outro lado, ensaios mecânicos de curta duração podem utilizar-se de mecanismos de degradação de propriedade, como temperatura, frequência de carregamento, concentração de determinado ambiente de ensaio ou nível de carga aplicada, para estimar comportamento de um material em longos períodos, chamados testes acelerados [5]. No entanto, são poucos os trabalhos científicos que abordam a predição do tempo de vida de compósitos estruturais. Como veremos neste trabalho, atualmente, somente pesquisadores nos Estados Unidos da América e Japão apresentaram o método para obter esta previsão utilizando o método de superposição de resultados dinâmico-mecânicos a diversas temperaturas. Essas análises de predição do comportamento mecânico em função do tempo são de extrema importância, pois indicam o nível de confiabilidade que o material apresentará durante o uso.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a relação tempo-temperatura de um compósito de resina epóxi reforçada com fibras de carbono, via análises dinâmico-mecânicas (DMTA), na predição de seu comportamento mecânico em longos períodos de tempo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Compósitos

Desde 1960, a demanda por materiais duráveis, mais resistentes e mais leves para uso em áreas, tais como, aeroespacial, de energia e de construção civil, vem crescendo continuamente. A necessidade de materiais de melhor desempenho tornou a oferta dos materiais convencionais insuficiente. Essa condição levou, naturalmente, ao surgimento de combinações de diferentes materiais para satisfazer as exigências do usuário [1], onde o desempenho dos materiais resultantes dessas combinações é inatingível individualmente pelos seus constituintes.

Assim, definem-se compósitos como a combinação de dois ou mais materiais em escala macroscópica para formar um terceiro material [6], que possuem uma combinação desejável das melhores propriedades das suas fases constituintes. Geralmente, materiais compósitos podem ser divididos em quatro classes:

- 1 – compósitos formados por fibras envolvidas pela matriz;
- 2 – compósitos laminados formados pelo empilhamento de camadas de vários materiais;
- 3 – compósitos formados por partículas envolvidas pela matriz;
- 4 – compósitos formados pela combinação de algumas ou todas as classes;

Dentro da classificação dos reforçados por fibras, encontram-se os compósitos utilizados em aplicações estruturais, como é o caso de laminados e painéis sanduíches. Um esquema simples para a classificação de materiais compósitos é mostrado na Figura 2 e consiste em duas divisões principais de duas subdivisões para cada uma delas.

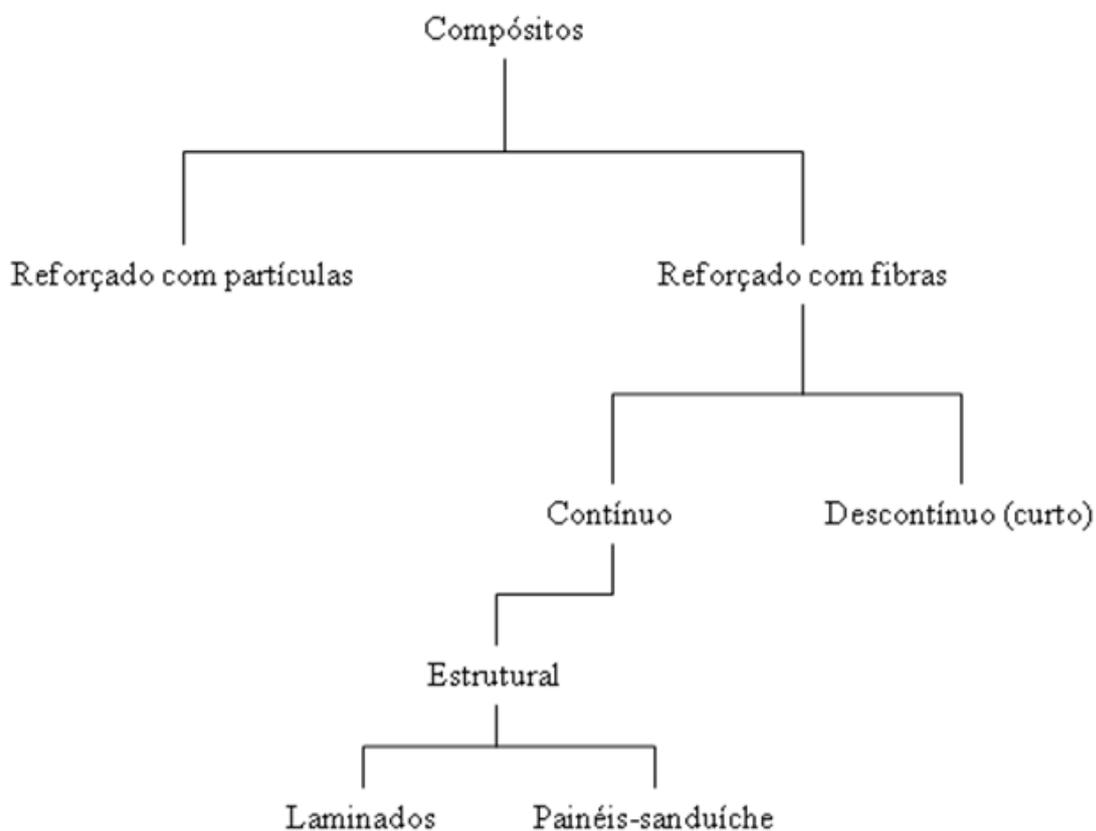


Figura 2 – Classificação para os diversos tipos de compósitos [Erro! Indicador não definido.].

De acordo com a Figura 2, um compósito estrutural pode ser formado tanto por painéis sanduíche como por laminados. O desempenho do material para a aplicação depende muito do projeto geométrico dos vários elementos estruturais, mas as propriedades dos três elementos básicos que compõem o compósito também influenciam em suas propriedades: matriz polimérica, reforço (fibra ou carga mineral) e interface matriz-reforço. Cada um destes três elementos deve apresentar características favoráveis à aplicação tanto individualmente quanto em conjunto, de forma a se obter a máxima eficiência das propriedades desejadas no compósito.[1, Erro! Indicador não definido.]

Comparativamente, a matriz polimérica é o componente que apresenta baixas rigidez e resistência, mas é considerado tenaz ou dúctil, de baixa densidade e com coeficiente de expansão térmica de ordem superior ao do componente reforçador, que, por sua vez, apresenta alto módulo e resistência

e, é, normalmente, frágil. Portanto, a fibra tem a função de suportar a maior parte da carga mecânica ou tensão do sistema, enquanto a matriz polimérica responsabiliza-se por transmitir e distribuir as tensões uniformemente entre as fibras ou partículas de reforço individualmente. Este é o princípio básico que determina a eficiência do reforço em compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial polímero-reforço seja mantida integralmente.

A interface polímero-reforço é o fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas em potencial do compósito serão atingidas e mantidas durante seu uso em serviço. As tensões localizadas se concentram normalmente na ou próximo à interface e, dependendo da natureza das interações na interface entre o polímero e o reforço, essas tensões podem atuar como nucleadoras do início de uma falha prematura do compósito. A interface deve, portanto, apresentar características físicas e químicas adequadas para promover uma eficiente transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço [1, **Erro! Indicador não definido.**].

A matriz polimérica tem outras funções, que incluem proteção contra abrasão das fibras/partículas de carga reforçadora, como também, a proteção das mesmas contra exposição à umidade e penetração de líquidos, sendo que estas funções são também promovidas pela interface através do uso de agentes de acoplamento interfacial. O auxílio de um agente de acoplamento presente na interface pode ser uma maneira adequada para assegurar a otimização das propriedades físicas e químicas do compósito, como também da manutenção destas propriedades, quando da exposição às intempéries e envelhecimento. [1]

Finalmente, pode-se dizer que as propriedades finais do compósito polimérico dependem essencialmente de [1]:

- a) propriedades individuais dos componentes;
- b) concentração relativa dos componentes;
- c) natureza da interface polímero-reforço e da região da interface, e;
- d) eficiência do processo de transformação, de modo a assegurar a morfologia desejada no compósito final.

As características da matriz e reforço são discutidas a seguir.

2.1.1 RESINAS EPOXÍDICAS

Resinas epóxi, também denominadas de epoxídicas, representam o maior grupo de matrizes termorrígidas utilizadas na área de processamento de materiais compósitos poliméricos e caracterizam-se por conter grupo epóxi (um oxigênio e dois átomos de carbono) em sua estrutura química (Figura 3).

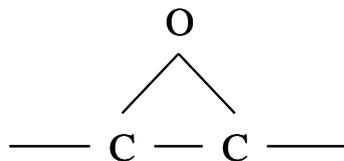


Figura 3 – Estrutura Química do grupo epóxi [7].

Frequentemente, a formulação de sistemas epóxi utiliza aditivos modificadores de características, por exemplo, solventes para reduzir a viscosidade, agentes tenacificadores e aditivos para proteção contra radiação ultravioleta [1]. Neste sistema, usualmente, os agentes de cura são amino-orgânicos ou compostos ácidos, e o cruzamento de ligações é obtido pela introdução de elementos que se ligam com os grupos epóxi e hidróxi entre cadeias adjacentes [7].

Resinas epoxídicas fazem parte da classe de polímeros termorrígidos, também chamados termofixos. Assim são chamados porque passam por um processo de cura que promove ligações químicas primárias entre as macromoléculas. A reação de cura pode ser iniciada por agentes químicos, aplicação de calor e pressão ou exposição do monômero a feixe de elétrons.

Durante a reação de cura, o anel epóxi abre-se e um doador de hidrogênio de um grupo amina ou hidroxila liga-se ao átomo de oxigênio ou grupo epóxi (Figura 4). O etilenodiamina é bastante usado e está presente na reação para representar o agente de reticulação [8].

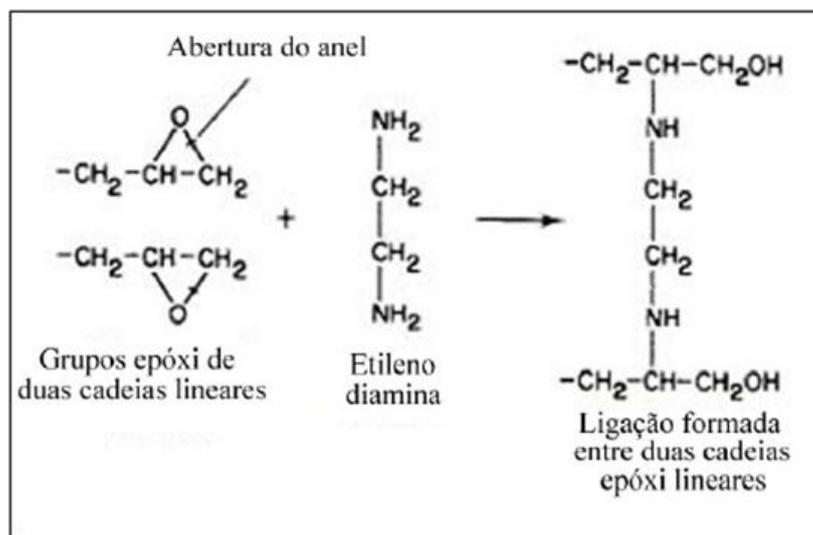


Figura 4 – Reação de Cura entre uma resina epoxídica e uma diamina [8].

Esta etapa do processo tem a função de solidificar o polímero que compõe a matriz. Para todas as resinas epóxi, gases volatilizam durante a reação de cura. Esses gases são provenientes do aquecimento de solventes utilizados para manter a resina no estado pré-curado. A temperatura de cura é normalmente elevada porque alguns catalisadores e/ou endurecedores não reagem abaixo de uma determinada temperatura crítica; a mobilidade molecular é necessária para contato dos grupos quimicamente reativos e, sob temperatura, a resina deve fluir facilmente para garantir distribuição uniforme e impregnação do reforço. A pressão durante a cura é necessária para consolidar o sistema fibra/matriz e retirar o excesso de resina.

Através da reação com seus agentes de cura, a resina epóxi apresenta elevada versatilidade, o que garante excelente desempenho nas aplicações em pisos industriais, revestimentos anticorrosivos, embalagens metálicas, compósitos com fibras de vidro e carbono, entre outros [9].

Além das resinas epoxídicas, as resinas fenólicas, poliésteres, poliuretanos e silicones também são muito utilizadas como matrizes poliméricas. Dentre todas, as resinas epoxídicas apresentam maior abrangência de aplicações.

Atualmente, o mercado global das resinas epoxídicas representa aproximadamente 1,2 milhões de toneladas por ano e a demanda global cresce

em média 5% ao ano desde 2002 [9]. Os dois principais segmentos econômicos consumidores são as indústrias de tintas e eletrônica, essa última faz uso desta resina como insumo para fabricação de placas de circuitos impressos. Cada um desses segmentos responde, globalmente, por 40% do consumo. As resinas epoxídicas são também largamente utilizadas na construção civil, principalmente em pisos e revestimentos, e pela indústria de latas de bebidas. O aumento da demanda de resina epóxi também se dá por novos hábitos de consumo, como a substituição da embalagem de vidro pela lata, no caso da cerveja, ou na substituição de metal por fibras de carbono e vidro com aplicação desta resina epóxi.

2.1.2 REFORÇOS DE FIBRA DE CARBONO

Um dos reforços mais utilizados atualmente na indústria aeroespacial é a fibra de carbono. Propriedades como alta resistência e rigidez do carbono, aliados à sua baixa densidade, tornam possível aplicações desta fibra em compósitos com elevado desempenho em relação ao peso. Fato que não é possível pelo uso dos metais ou outros tipos de compósitos, como por exemplo, os reforçados com fibras de vidro [10].

Os reforços podem apresentar a forma de partículas, flocos, *whiskers*, fibras curtas, fibras contínuas ou folhas. O objetivo de inserir a fase dispersa na matriz polimérica é aumentar as suas propriedades mecânicas (sob tração, compressão, cisalhamento, tenacidade e resistência ao impacto), que dependem diretamente do reforço e da matriz polimérica reforçada. Além disso, pode trazer benefícios como aumento do módulo do polímero (elasticidade/rigidez), elevação da temperatura de termo-distorção, redução do encolhimento do moldado e, até, redução de custo [11].

Muitas fibras são encontradas na natureza. As fibras de celulose são muito utilizadas na indústria têxtil, como algodão, juta e sisal. Outras fibras artificialmente produzidas são as fibras de vidro, boro e carbono cujas aplicações estendem-se a diversas áreas como energia (pás para geradores eólicos), aeronaves civis e militares, náutica e artigos esportivos.

Dentre os reforços apresentados, as fibras de carbono destacam-se pelas propriedades elevadas em módulo e resistência à tração, resistividade elétrica e condutividade térmica. Todas estas propriedades dependem fortemente da estrutura cristalina desse material carbonoso. Neste caso, o retículo cristalino tem a estrutura cristalográfica que consiste em átomos de carbono híbridos sp^2 , bidimensionalmente arranjados numa estrutura parecida com a de um favo de mel no plano x-y. Os átomos de carbono de um determinado plano são ligados covalentemente através da sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 e pela ligação metálica fornecida pelo deslocamento dos orbitais p_z , ou melhor, elétrons π . Este deslocamento permite que o grafite seja um bom condutor elétrico e um bom condutor térmico no plano x-y. Por outro lado, o grafite é um isolante elétrico e térmico na direção perpendicular ao plano, devido às ligações entre as camadas serem do tipo van der Waals, de forma que os planos deslizam uns sobre os outros facilmente. [10]

Comercialmente, as fibras de carbono podem ser produzidas utilizando-se três diferentes fibras precursoras: a poliacrilonitrila (PAN), o rayon e o piche. Os processos são complexos e não fazem parte do contexto deste estudo. Contudo, a fabricação de fibras de carbono utilizando a PAN como matéria prima precursora é maioria absoluta, pois representa 90% da produção mundial [12]. A Figura 5 compara uma fibra de carbono com um fio de cabelo [13].

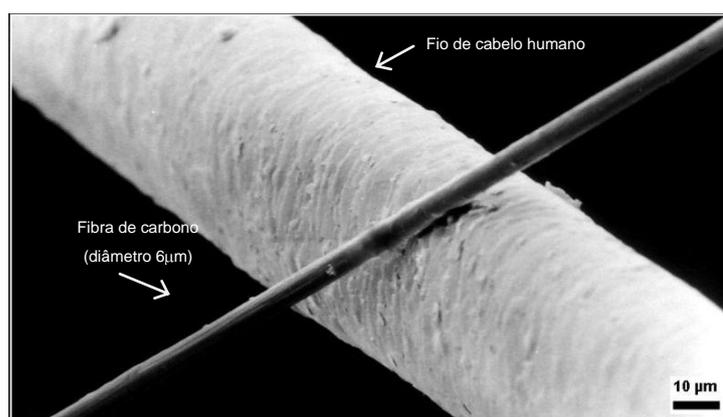


Figura 5 – Filamento de fibra de carbono de $6\mu\text{m}$ de diâmetro comparado ao fio de cabelo humano[13].

Desde a primeira produção comercial da fibra de carbono no final da década de 60, a indústria cresceu e hoje produz 27 mil toneladas de fibras de

carbono mundialmente, movimentando cifras de, aproximadamente, US\$ 1,3 milhões. O resultado do dinamismo desse mercado é a perspectiva de crescimento da aplicação de fibras de carbono em compósitos reforçados em 37% até 2010, em relação a 2006, com valores em torno de U\$13,6 bilhões, numa demanda de 34 mil toneladas de fibras de carbono. Dentro desse panorama, é estimado que as duas maiores fabricantes de aeronaves do mundo Airbus e Boeing utilizem de 15 a 20% dessa quantidade prevista para 2010 [14].

2.1.3 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS

O processo de laminação manual ou *hand lay-up* de materiais compósitos reforçados por fibras ainda é muito utilizado no mundo todo. Apesar da automação ser responsável pela maioria dos investimentos nos dias de hoje, a laminação manual ainda é o processo de melhor custo/benefício para empresas fabricantes de peças aeroespaciais de países sub-desenvolvidos. Isto ocorre porque o custo de mão de obra desses países é considerado baixo em relação à implementação de sistema automatizado de laminação. Em países industrializados, é possível realizar a mesma laminação utilizando máquinas de última geração, como o exemplo apresentado na Figura 6.

A laminação manual pode ser feita de suas maneiras: a primeira utilizando tecido seco, resina e catalisador. Quando as fibras são utilizadas em forma de tecido seco, é necessário impregná-lo com a resina desejada para formar o compósito após a cura. Deve-se ter cuidado especial nesta operação, pois resina em excesso prejudica o laminado, acrescenta muito peso à sua estrutura, além de comprometer a qualidade do laminado pela presença de regiões ricas em resina. Outra opção é a de fornecimento de tecidos pré-impregnados, ou seja, o tecido seco é impregnado com resina em quantidade próxima da ideal (proporção de reforço:resina próximo de 60:40). Quando esta situação é apresentada, a laminação manual consiste somente em posicionar as camadas de acordo com a orientação desejada.



Figura 6 – Máquina de Laminação Automática da SAAB [15].

Fibras que são pré-impregnadas com matriz de resina não curada são conhecidas como prepregs [16]. Conforme a Figura 7, esses materiais podem ser fornecidos com suas fibras uni ou bi-direcionalmente dispostas em camada impregnada com resina, protegido de um lado por filme polimérico protetor e do outro por um papel. Nesse caso, a resina dos prepregs encontra-se no estágio-B de cura, quando a resina ainda necessita de aplicação de calor e pressão para atingir o estágio-C, onde ligações cruzadas são promovidas [6]. Geralmente, o prepeg é fornecido em forma de bobinas cujo tamanho pode variar entre 1 a 1500mm de largura para fibras unidirecionais e 50 a 1500mm de largura para fibras bidirecionais por 100m de comprimento. Com este rolo é possível cortar camadas nas dimensões necessárias para laminar peças pela técnica *hand-lay-up*.

Conforme a direção das cargas solicitadas no componente final em compósito, as camadas são sobrepostas com várias orientações do reforço em relação à direção principal no laminado, conforme Figura 8. Diferentes materiais e orientações podem ser aplicados à sequência de camadas de maneira a elevar o desempenho do laminado [17].

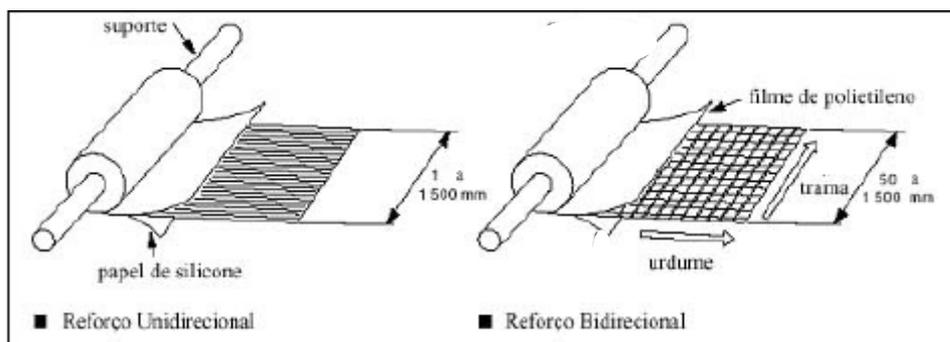


Figura 7 – Rolos de prepreg [18].

As camadas são individualmente unidas pela matriz presente, isto é, a matriz que recobre a superfície da camada inferior também serve para se unir à camada adjacente, sem a necessidade de adição de mais material.

A consolidação dos prepregs e o processo de cura da resina são necessários para assegurar que as seções individuais ou diferentes camadas de compósito sejam corretamente unidas. Procura-se garantir também que a matriz encontre-se íntegra e capaz de manter o reforço das fibras, cuja responsabilidade é de suportar o esforço aplicado ao material.



Figura 8 – Vista explodida de um laminado com diferentes orientações das fibras em cada camada [6].

Durante a cura, o material encontra-se submetido a extensas mudanças químicas e morfológicas. Como resultado, muitas alterações ocorrem simultaneamente. Algumas delas podem ser controladas diretamente, outras somente indiretamente, e algumas interagem entre si. Algumas interações, como o aparecimento de vazios e o deslocamento de fibras durante o fluxo da

matriz podem resultar em significativas e indesejáveis mudanças nas propriedades dos compósitos curados [19].

O ciclo de cura deve ser cuidadosamente aplicado para obter as propriedades finais desejadas da resina. A reatividade química e a cinética são fatores determinantes para o sucesso da polimerização. A maioria dos parâmetros é estabelecida para garantir que as reações químicas da resina sejam eficientemente realizadas, para isso aplica-se o calor de maneira controlada. É também recomendado aplicar pressão para obter vantagens sobre a viscosidade da resina, em função das reações químicas e condições térmicas [16].

O comportamento da resina durante a cura deve ser observado. Antes da cura, na forma inicial, o laminado apresenta-se com camadas sobrepostas no estágio-B (parcialmente curado para reduzir fluidez da resina durante a laminação). A resina está semi-sólida com quase nula resistência ou rigidez. A temperatura é, então, aumentada, e as ligações cruzadas são promovidas até atingirem quantidade significativa na região de gel, quando a viscosidade, a partir dessa região, é tal que não ocorre mais alteração dimensional [6].

Só então a temperatura é gradativamente reduzida até a temperatura ambiente para evitar choque térmico. A pressão pode ser liberada rapidamente. Em uma pós-cura, mais ligações cruzadas serão promovidas, isto se for aplicada temperatura superior à da primeira cura por pelo menos a metade do tempo da cura anterior. A cura pode ser realizada de diversas formas: em molde aquecido, prensa a quente ou autoclave (forno com aplicação de vácuo e pressão). Um exemplo de autoclave, que chega a 200psi ($1,38 \cdot 10^6$ Pa) e 370°C é mostrado na Figura 9. As autoclaves são grandes equipamentos projetados para curar várias peças em um mesmo ciclo de cura. Atualmente, a maior autoclave do mundo tem 22m de comprimento e 9m de diâmetro e está instalada na empresa italiana Alenia Composite, fabricante de duas fuselagens centrais do Boeing 787 [20].



Figura 9 – Autoclave da Aerospace Composite Products, fabricante de peças em compósitos [21].

Resinas termorrígidas podem apresentar-se parcialmente curadas, quando as reações de cura são interrompidas pela redução de temperatura. Em materiais como estes, a reação de cura pode continuar lentamente por tempos muito longos, se a temperatura for mantida abaixo da temperatura de cura. Mas pode tornar-se rápida se a temperatura é elevada novamente. Se esta reação química continua, a T_g eleva-se assim como o módulo [22].

Como mostra a Figura 2, os compósitos reforçados por fibras podem ser classificados de acordo com o comprimento da fibra. Portanto, deve-se avaliar a influência do tamanho da fibra nas propriedades do compósito, já que as características mecânicas dependem do quanto uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz também é importante para a extensão dessa transmissão de cargas. Sob aplicação de tensão, a ligação fibra-matriz cessa nas extremidades da fibra, produzindo um padrão de deformação na matriz, como mostra a Figura 10.

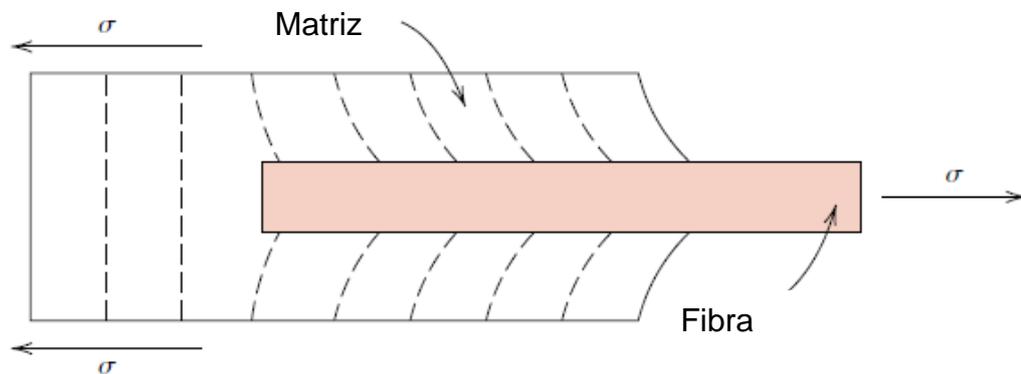


Figura 10 – Padrão de deformação na matriz em volta de uma fibra que está sujeita à aplicação de uma carga de tração [Erro! Indicador não definido.].

O comportamento mecânico do compósito não será discutido neste trabalho. E, a interação entre fibra e resina será analisada sob a óptica do comportamento térmico do compósito no próximo capítulo.

2.2 Comportamento Viscoelástico de Materiais Compósitos

Materiais elásticos têm capacidade de armazenar energia mecânica com pouca dissipação de energia. Por outro lado, líquidos viscosos têm capacidade de dissipar energia, mas quase nenhuma para armazená-la. Quando materiais poliméricos são deformados, uma parte da energia aplicada é armazenada como energia potencial e outra parte é dissipada em forma de calor. Esse duplo comportamento, elástico e viscoso, associado aos polímeros é tão dependente da temperatura como do tempo (ou frequência) [23].

A maioria das resinas epóxi apresenta como temperatura máxima de serviço aproximadamente 120°C para aplicações sob elevada sollicitação mecânica [16]. Os efeitos viscoelásticos da matriz polimérica são evidentes a temperaturas elevadas. Portanto, o compósito polimérico também apresenta o comportamento viscoelástico em altas temperaturas. Então, o estudo e compreensão dos efeitos futuros e das propriedades viscoelásticas do compósito polimérico são imprescindíveis para que produtos sejam

desenvolvidos, construídos e aplicados corretamente. Logo, o modelamento e representação das propriedades viscoelásticas da matriz polimérica contida no compósito é de vital importância para o sucesso de projetos.

Na literatura existe uma equação simples que utiliza a resposta sob temperaturas constantes para prever o comportamento de um material viscoelástico [24]. Para obter esta equação, utiliza-se o módulo de relaxação dependente do tempo $C(t)$, definido como $C_{TR}(t)$ para temperatura de referência e $C_T(t)$ para temperatura absoluta (Equação 1). Utilizando uma função L :

$$C_{TR}(t) = L (\log t), \quad (1)$$

O postulado básico da teoria termoreológica para materiais simples é que a função de relaxação é afetada pela temperatura constante somente quando houver alteração na escala logarítmica, ou seja

$$C_{TR}(t) = L (\log t + f(T)), \quad (2)$$

Onde $f(T)$ é função de deslocamento tal que $f(T_R) = 0$ e $df(T)/dT > 0$.

É fato que a taxa de alteração na função de relaxação $C_{TR}(t)$ aumenta com o aumento da temperatura, então, a curva de relaxação deve convergir para tempos menores com o aumento de temperatura, como ilustra a Figura 11.

Fazendo-se as substituições, tem-se o módulo de relaxação (Equação 3):

$$C_{TR}(t) = L [\log (t / a_T(T))] \quad (3)$$

E quando $a_T(T) = 1$, têm-se o tempo reduzido (Equação 4):

$$C_T(t) = C_{TR}(t_r) \quad (4)$$

onde $t_R = t / a_T (T)$

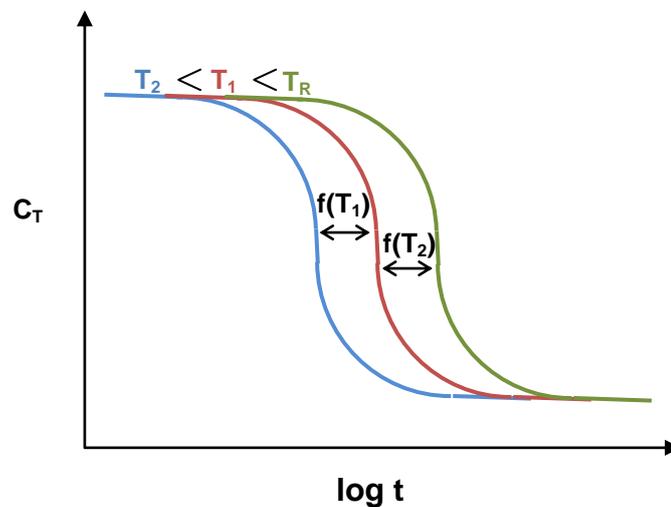


Figura 11 – Função de módulo de relaxação dependente da temperatura [24].

Portanto, $f(T)$ pode ser definida como a Equação 5:

$$f(T) = -\log a_T(T) \quad (5)$$

Fica claro, portanto, que a função C_T em uma dada temperatura T pode ser obtida utilizando-se o módulo de relaxação C_{T_R} em uma dada temperatura de referência T_R , trocando-se o tempo t pelo tempo reduzido t_R . O fator de deslocamento $a_T(T)$ é propriedade básica do material e deve ser determinado experimentalmente.

Neste contexto, pode-se analisar o princípio de equivalência do tempo e da temperatura. Para propriedades que dependem do tempo, como o módulo, é possível realizar uma análise de módulo em função do tempo (t) a uma dada temperatura (T) constante, ou como função da Temperatura (T) para um tempo (t) constante.

Ensaio estáticos como fluência e relaxação de tensão são exemplos de experimentos que podem ser realizados. Mesmo obtendo-se estreita faixa de resposta a uma dada temperatura, num tempo que pode variar entre 10 segundos a uma hora, considerado pequeno, na somatória final das curvas

obtidas é possível obter a curva final, chamada de curva mestre, conforme Figura 12.

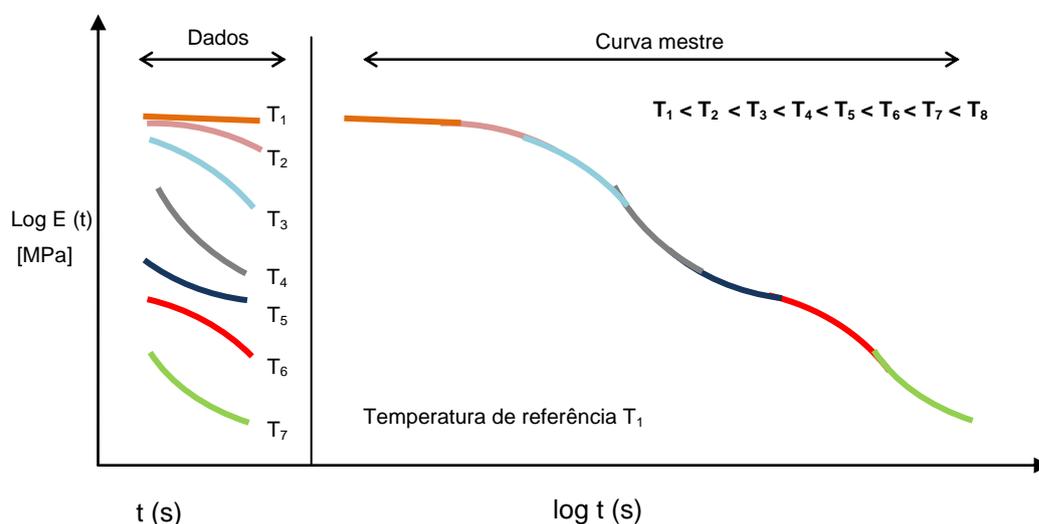


Figura 12 – Esquema de uma curva mestre do módulo de relaxação de tensão em função do tempo para diversas temperaturas [25].

Existem dois princípios de superposição importantes na teoria da viscoelasticidade. O primeiro é o princípio de Boltzmann, que descreve a resposta do material a diferentes históricos de carregamento. O segundo é o princípio de tempo-temperatura de WLF, que descreve a equivalência do tempo-temperatura [23]. O princípio superposição de Boltzmann atesta que duas tensões que atuam independentemente apresentam como resultante uma deformação somatória. Outra consequência é que, em um dado tempo, todas as deformações apresentadas são diretamente proporcionais às cargas aplicadas.

Para fluência, o princípio de superposição de Boltzmann pode ser expresso pela Equação 6:

$$\varepsilon(t) = J(t)\sigma_0 + J(t-t_1)[(\sigma)_0 - \sigma_1] + \dots + J(t-t_i)[(\sigma)_0 - \sigma_i] \quad (6)$$

A fluência $\varepsilon(t)$ a um dado tempo depende da função de compliância $J(t)$, que é a característica do polímero a uma dada temperatura (T) e carga

inicial σ_0 . Em determinado momento t_1 , a carga é σ_1 e, assim, sucessivamente ao longo do tempo até a carga σ_i no tempo t_i .

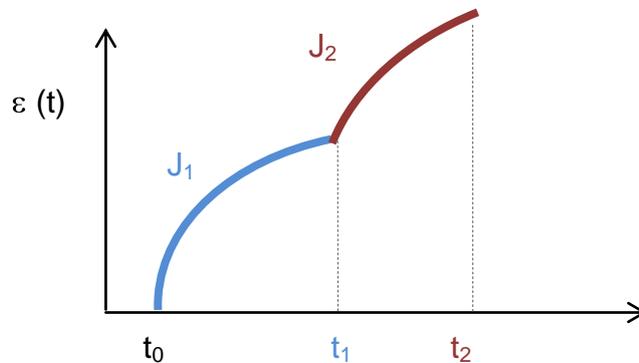


Figura 13 – Superposição de deformações segundo o Princípio de Boltzmann [25].

De acordo com este princípio, a relação entre a função de *compliância* $J(t)$ e o módulo de *compliância* $S(t)$ é dada pela Equação 7:

$$J(t) = \frac{1}{S(t)} \quad (7)$$

A segunda teoria utilizada para o ajuste de curvas mestre foi desenvolvida por Malcolm L. Williams, Robert F. Landel e John D. Ferry, que após ser muito difundida ficou conhecida WLF, pelas iniciais dos sobrenomes dos autores. Este método aborda a análise da dependência da temperatura baseado em propriedades de relaxação de polímeros amorfos, dada pela Equação 8 [26].

$$\text{Log}[a(T)] = -C_1 \left(\frac{T - T_0}{C_2 + T - T_0} \right) \quad (8)$$

onde: C_1 e C_2 são constantes determinadas para cada material analisado; T_0 é a temperatura de referência em Kelvin e T a temperatura de análise, também em Kelvin.

2.3 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA

Toda análise térmica apresenta como resultado uma medida em função da temperatura e precisa satisfatoriamente adotar três critérios para ser denominada termoanalítica [27]:

1. uma propriedade física deve ser medida;
2. a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura e;
3. a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

Todos os instrumentos de análise térmica apresentam, de maneira geral, um forno, que mantém a amostra aquecida a uma taxa controlada sob atmosfera estabelecida; e um transdutor seletivo, que controla alterações nas propriedades da amostra. Este último pode ser um termopar, balança, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento, detetor de gás. O sinal gerado pela célula de medida é traduzido para unidade controladora, que garante a operação de acordo com os parâmetros previamente estabelecidos, como taxa de aquecimento, temperatura de análise, tipo de atmosfera. A unidade controladora tem como interface um microcomputador que registra e processa os dados durante a análise.

A técnica de análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, é muito utilizada em caracterizações de polímeros através da detecção de processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular e por apresentar maior sensibilidade quando comparada a outras técnicas convencionais de análise térmica, como a calorimetria exploratória diferencial, DSC e a análise termomecânica, TMA [27].

Uma das aplicações mais utilizadas para o equipamento de DMTA é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), cuja vantagem sobre outras técnicas reside no método direto de medição, que permite determinar transições secundárias relacionadas à relaxação de grupos laterais da cadeia polimérica e a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (T_m).

Ensaio dinâmico-mecânicos são realizados com o objetivo de avaliar a resposta do material frente à aplicação de tensão senoidal ou periódica. Em geral, a tensão aplicada não está em fase com a deformação, então é possível obter duas propriedades deste ensaio: o módulo e o ângulo de fase, ou módulo de perda. Os equipamentos se baseiam na aplicação de oscilação livre ou forçada. Conforme ilustra a Figura 14, na oscilação forçada, uma determinada amplitude é aplicada ao material. Neste ensaio pode-se variar a temperatura ou a frequência, mas a amplitude é mantida constante durante todo o ensaio. No experimento no modo de oscilação livre, a amostra é submetida à deformação em sua frequência natural de ressonância, e registra-se o decaimento da amplitude em função do tempo. [28]

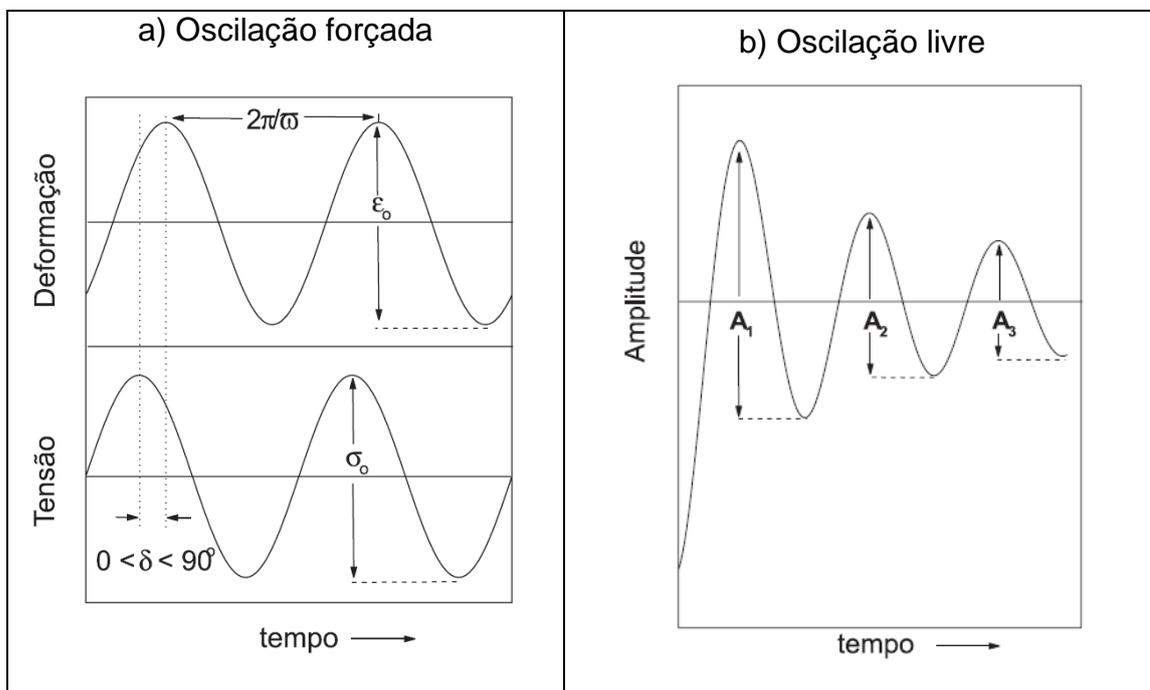


Figura 14 – Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico em diferentes nos modos de (a) oscilação forçada e (b) oscilação livre [27].

Outros equipamentos aplicam tensão por vibração forçada, propagação de ondas ou pulso. O presente trabalho aborda com maiores detalhes a técnica dinâmico-mecânica, que utiliza oscilação forçada.

A técnica termo-dinâmico-mecânica fornece informações sobre o módulo de armazenamento (E'), também chamado de módulo de rigidez dinâmico, o

módulo de perda (E'') e a tangente do ângulo de defasagem ($\tan \delta = E''/E'$), também chamado de amortecimento mecânico ou atrito interno. A correlação entre essas propriedades permite levantar dados dos materiais como cristalinidade ou grau de cura, orientação, massa molar, propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, rigidez, envelhecimento e tempo de vida sob fadiga [27].

Quando um material elástico é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal esse responde imediatamente através de uma deformação também senoidal. Como os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, apresentam ao mesmo tempo componentes deformacionais plásticas e elásticas, quando submetidos a uma tensão senoidal a deformação também é senoidal, mas defasada em relação à tensão (Figura 15).

Este atraso é resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares associados à relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, bem como de grupos laterais ou parte deles. Assim, a deformação resposta se apresentará fora de fase em relação à solicitação aplicada [27].

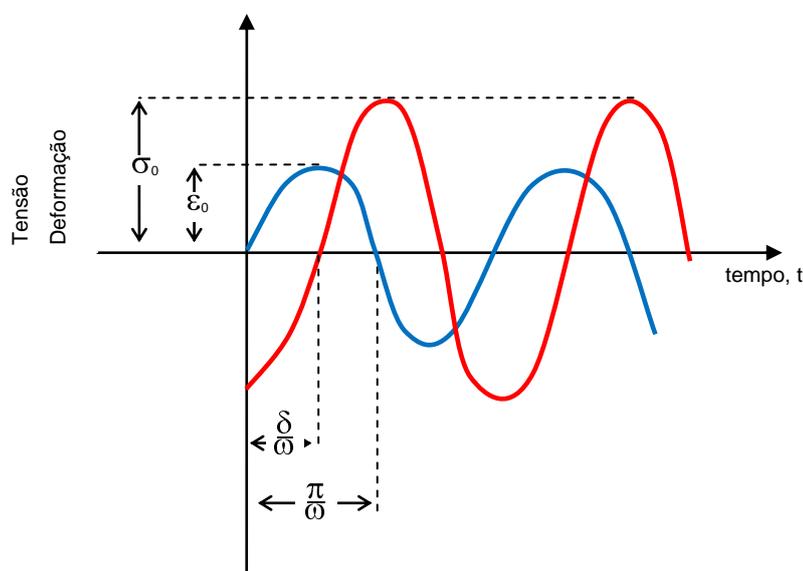


Figura 15 – Relação entre os parâmetros obtidos pela técnica dinâmico-mecânica [27].

É conveniente separar a resposta elástica (completamente em fase) de outra viscosa (completamente fora de fase). Em um ensaio onde a amostra é deformada ciclicamente, tem-se:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Equação 9}$$

onde: $\epsilon(t)$ é a deformação após determinado tempo t de ensaio e ϵ_0 é a deformação na amplitude máxima e ω é a frequência de oscilação. A deformação não deve ultrapassar 0,5%, impedindo que atinja o limite de viscoelasticidade linear do material. Como resposta à solicitação, a amostra responde com uma tensão também cíclica, dada pela Equação 10:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (10)$$

onde: $\sigma(t)$ é a tensão em determinado tempo (t); σ_0 é a tensão máxima e $(\omega t + \delta)$ é o ângulo em fase ou defasado. Ampliando a Equação 9, tem-se:

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\text{sen}(\omega t)\cos(\delta) + \cos(\omega t)\text{sen}(\delta)] \quad (11)$$

Portanto, tem-se duas componentes, uma em fase com a deformação, Equação 12:

$$\sigma'(t) = \sigma_0 [\text{sen}(\omega t)\cos(\delta)] \quad (12)$$

e a outra fora de fase, Equação 13:

$$\sigma''(t) = \sigma_0 [\cos(\omega t)\text{sen}(\delta)] \quad (13)$$

Assim, o módulo de elasticidade do sistema pode ser calculado a partir da seguinte consideração (Equação 14):

$$E = \frac{\text{Amplitude de tensão}}{\text{Amplitude de deformação}} = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (14)$$

Portanto, calculam-se os módulos em fase com a deformação (Equação 15) e fora de fase com a deformação (Equação 16):

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon \cos(\delta)} \quad (15)$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon \sin(\delta)} \quad (16)$$

A soma vetorial do módulo de armazenamento, relativo à componente elástica E' , e o módulo de perda, relativo à componente plástica E'' , fornece o módulo de elasticidade complexo E^* do sistema (Equação 17) [27]:

$$E^* = E' + iE'' \quad (17)$$

A representação do módulo de elasticidade é mostrada na Figura 16.

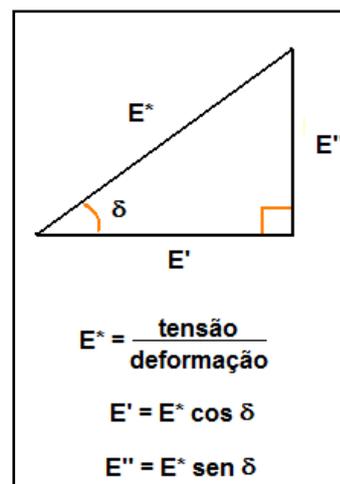


Figura 16 – Representação do módulo de elasticidade [29].

A forma escalar dessas grandezas é dada pela Equação 18:

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (18)$$

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (dissipada na forma de calor) pela energia potencial máxima estocada por ciclo (totalmente recuperável) é o amortecimento. Esse pode ser obtido por meio da relação entre os módulos de perda e armazenamento (Equações 19 e 20):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} , \text{ para tração ou flexão } (19)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} , \text{ para cisalhamento } (20)$$

O amortecimento indica quão longe está o comportamento do material do comportamento elástico ideal. Assim, materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia na forma de calor ($\tan \delta = \infty$ ou $\delta = 90^\circ$), comportamento apresentado pelos materiais puramente viscosos (materiais Newtonianos como a água são um exemplo); enquanto materiais perfeitamente elásticos não apresentam amortecimento ($\tan \delta = 0$), é o caso da mola ideal. A Figura 17 ilustra a diferença entre o comportamento puramente elástico e o puramente viscoso [29].

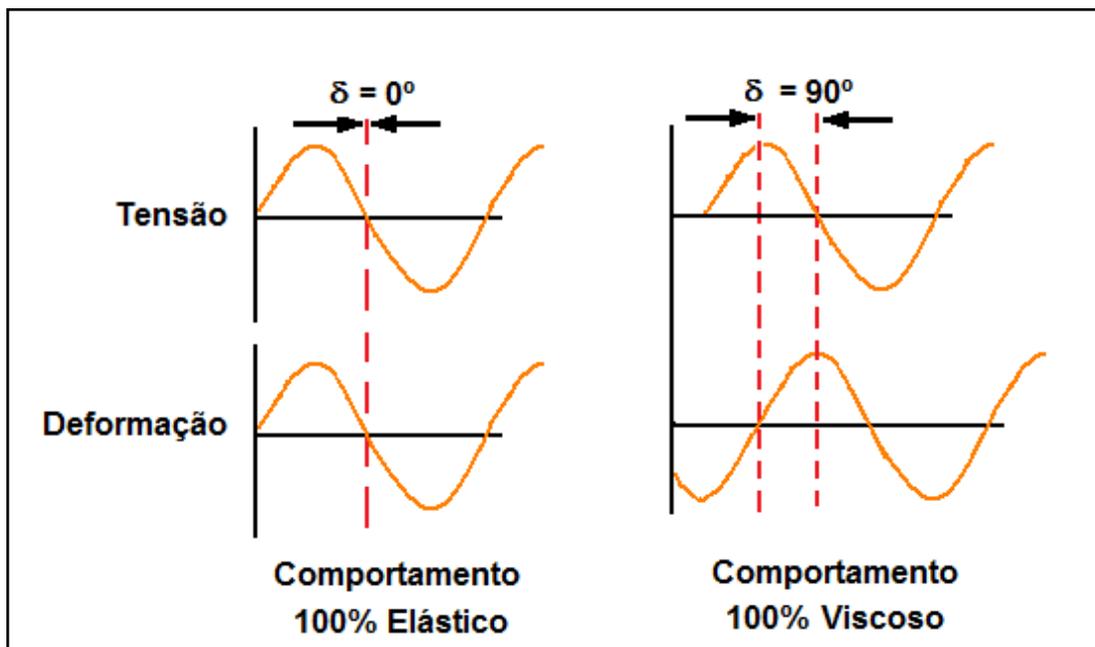


Figura 17 – Comparação entre comportamento elástico e viscoso [29].

Materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário e, por isso, são chamados viscoelásticos, onde $0 < \tan \delta < 90$, o que na prática é $0,001 < \tan \delta < 3$ [27].

Um valor da tangente de perda elevado sinaliza redução de propriedades mecânicas do material em serviço: baixa estabilidade estrutural e, até dimensional, como decorrência da forte dissipação de calor. Neste caso, o efeito é indesejável para estruturas que suportam cargas por longos períodos de tempo [27].

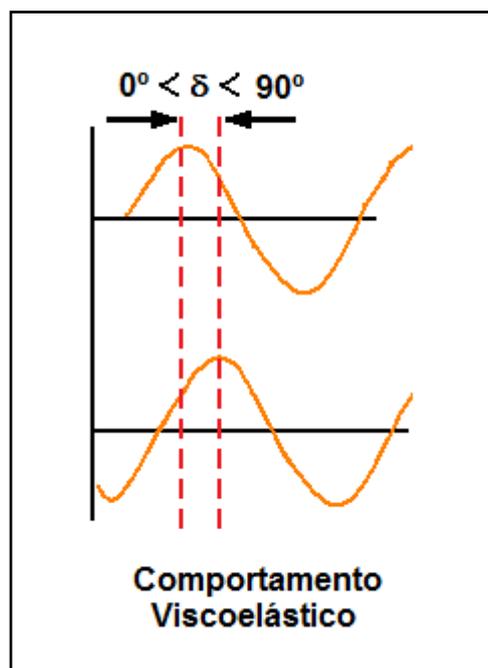


Figura 18 – Comportamento viscoelástico de materiais poliméricos [29].

Ensaio dinâmico-mecânico geralmente apresenta mais informações sobre o material que outros testes em geral, mesmo que todos os tipos de ensaios tenham teoricamente que apresentar a mesma informação. A característica do ensaio feito em ampla escala de temperatura e frequência é sensível à estrutura química e física dos polímeros. Em muitos casos, esses tipos de análises são mais conhecidos para estudos de transições vítreas e transições secundárias em polímeros bem como em avaliações morfológicas de polímeros cristalinos [29].

É importante analisar a diferença entre o módulo elástico obtido a partir de ensaio dinâmico e o módulo elástico obtido em ensaio estático. Como demonstrado anteriormente, o módulo elástico é obtido a partir da relação entre tensão e deformação. Em ensaios estáticos, o módulo de elasticidade, também

chamado de módulo de Young, é obtido dentro da região linear de deformação, ou seja, onde há proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação apresentada pelo material. Em ensaios dinâmicos, os módulos obtidos não necessariamente representam a região linear de comportamento do material, até mesmo porque a deformação está fora de fase [29].

2.3.1 USO DA TÉCNICA DMTA PARA ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE MATERIAIS COMPÓSITOS

Sichina e Gill [30] utilizaram análises dinâmico-mecânicas para caracterizar efeitos na viscoelasticidade de compósitos com diferentes métodos de processamento, formado por matriz de poli(éter-éter-cetona) (PEEK) com reforço de tecido de carbono. Utilizada na função multi-frequências, a técnica demonstrou ser adequada para levantar a curva de fator de deslocamento utilizando uma temperatura de referência e aplicação da Equação de WLF.

Abdel-Magid e Gates compararam dois métodos para caracterizar as propriedades viscoelásticas de compósitos poliméricos de fibras unidirecionais de carbono IM7 em matriz termoplástica de poliimida K3B. Com o objetivo de comparar os métodos tradicionais, utilizados para medir diretamente a resposta do material em grandes períodos de tempo, e a técnica de aceleração para obtenção de medidas em menor espaço de tempo, três procedimentos foram realizados: fluência sob flexão, tração e compressão, todos por meio da técnica DMTA. Os resultados foram comparados aos previamente obtidos pelas técnicas de fluência sob tração e compressão [31].

As cargas foram aplicadas perpendicularmente à direção das fibras para possibilitar a análise da direção transversal dominada pela resina. Para garantir que a intensidade das cargas estivessem dentro da região viscoelástica linear, um estudo preliminar foi realizado para checar as condições de proporcionalidade e se o Princípio de Superposição de Boltzmann estaria satisfeito. Sequências de fluência e recuperação foram aplicadas a 225°C com carga de 3,4 a 4,8MPa em intervalos de 0,2MPa. Os resultados apresentaram

separação vertical não significativa, o que comprova que não houve mudança da região linear para não-linear.

Resultados de ensaios de fluência sob flexão em DMTA, de amostras $[90]_8$ com aproximadamente 1,7mm de espessura foram analisados, Figura 19. Todos os ensaios tiveram 30 minutos de duração. A análise dessas curvas mostra a redução da propriedade em função da elevação da temperatura.

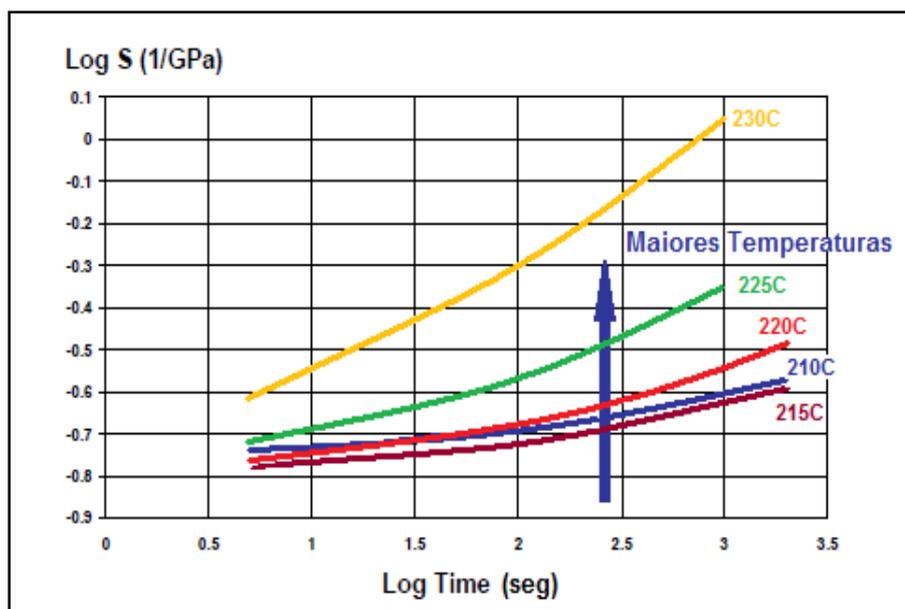


Figura 19 – Curvas de fluência em flexão (S) em função do tempo, de compósito de PEEK/Carbono, obtidas por DMTA [31].

Para construção das curvas mestre, a temperatura de referência foi 225°C. E o princípio de tempo-temperatura foi utilizado para deslocar horizontalmente as curvas. A Figura 20 apresenta as curvas mestre que totalizam o tempo final de 4,4 horas de ensaios.

Abdel-Magid e Gates concluíram que apesar do efeito combinado de carregamento do ensaio de flexão (tração, compressão e cisalhamento), um elevado nível de precisão nos resultados foi atingido. Porém, os autores comentam ser necessário investigar os efeitos do tratamento térmico e do cisalhamento no compósito durante os ensaios de flexão-3 pontos no compósito.

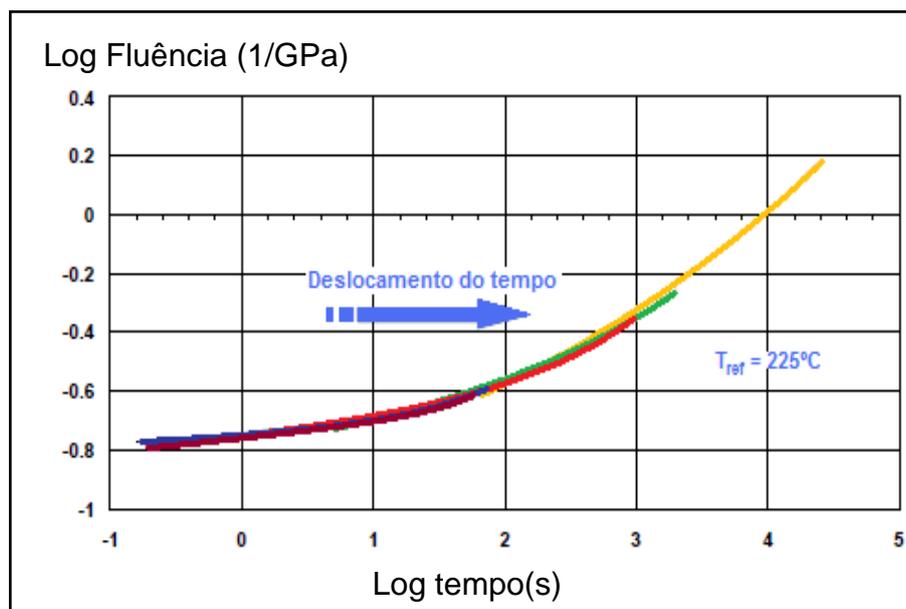


Figura 20 – Curva mestre de fluência em flexão de compósito de PEEK/Carbono por DMTA [31].

Neste contexto, o trabalho de Mayano e Nakada apresentado em 2006 [32] aplica uma metodologia chamada de “testes acelerados” para prever o comportamento sob fadiga de compósitos de fibra de carbono com resina epóxi. Utilizando-se fibras unidirecionais T800 em matriz de resina 3900, curada a $180^{\circ}C$ por duas horas e com tratamento térmico de mais 10 horas a $170^{\circ}C$, foram realizados testes dinâmico-visco-elásticos aplicando-se frequências entre 0,02 e 8Hz e temperaturas entre 25 e $240^{\circ}C$. Os dados obtidos com estes parâmetros de ensaio são visualizados na Figura 21. O tempo reduzido do ensaio realizado pode-se estender através da união horizontal e montagem da curva mestre. É importante observar que os autores validam sua metodologia utilizando três premissas importantes:

1. todas as resistências apresentam o mesmo princípio de tempo-temperatura;
2. o material está sendo solicitado em sua região viscoelástica linear de deformação;
3. existe dependência linear entre a resistência à fadiga e a razão de tensão aplicada nos ensaios.

É muito importante analisar estas premissas sob o ponto de vista mecânico, que declara saber muito pouco a respeito do comportamento sob fadiga de materiais compósitos. A primeira considera que todas as resistências apresentam o mesmo comportamento sob temperatura, ou seja, a degradação térmica é a mesma, não importando o tipo de sollicitação mecânica. Apesar de discutíveis, as premissas eliminam efeitos que poderiam influenciar no comportamento do material durante a sollicitação e tornariam a análise muito complexa em função dos inúmeros fatores de influência.

Através de ensaios dinâmicos sob flexão em três pontos, curvas mestre do módulo de armazenamento e fatores de deslocamento tempo-temperatura para laminados unidirecionais são apresentados. Na Figura 21, observa-se do lado esquerdo do gráfico os resultados de módulos de armazenamento em função do inverso da frequência, obtidos em diversas isotermas de temperatura. Com estes dados, as curvas mestre foram construídas aplicando-se um deslocamento horizontal ao longo da escala logarítmica de tempo em relação à temperatura de referência T_0 , neste caso $T_0=25^\circ\text{C}$. Com isto, os autores deslocaram todas as curvas obtidas em isotermas sucessivas de temperatura, comprovando que o princípio de superposição tempo-temperatura pôde ser aplicado neste caso.

Contudo, o fator de deslocamento tempo-temperatura $a_{T_0}(T)$ foi definido pela Equação 21:

$$a_{T_0}(T) = \frac{t}{t'}, \quad (21)$$

onde: t' é o tempo correspondente à temperatura $T_0 = 25^\circ\text{C}$, também chamada de tempo reduzido para falha.

Os fatores de deslocamento de E' obtidos na Figura 21 são correlacionados na Figura 22. Nesta análise, é demonstrada a coerência com a equação de Arrhenius com diferentes energias de ativação ΔH (Equação 22).

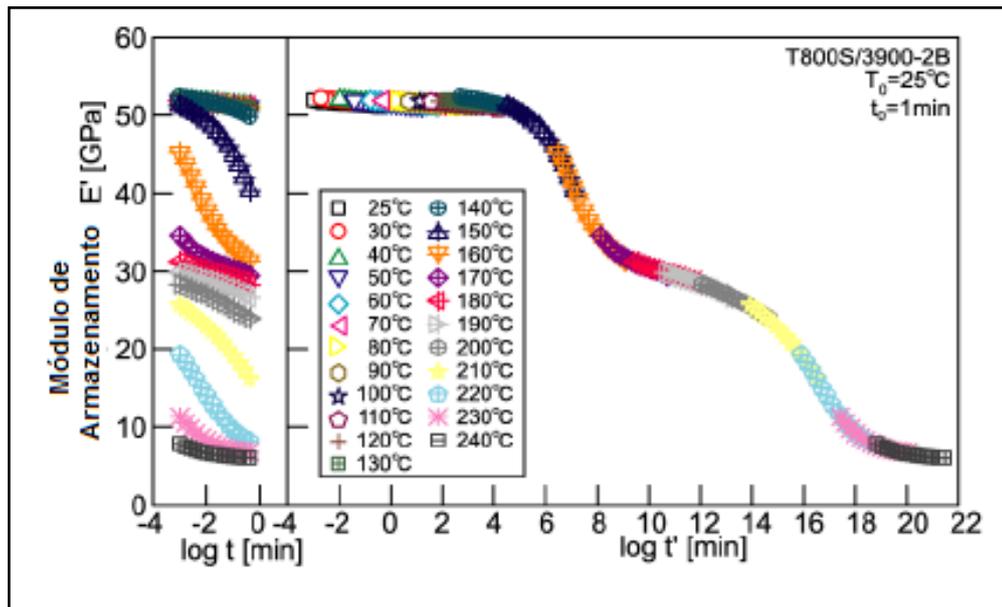


Figura 21 – Curva Mestre para o compósito T800S/3900-2B [33].

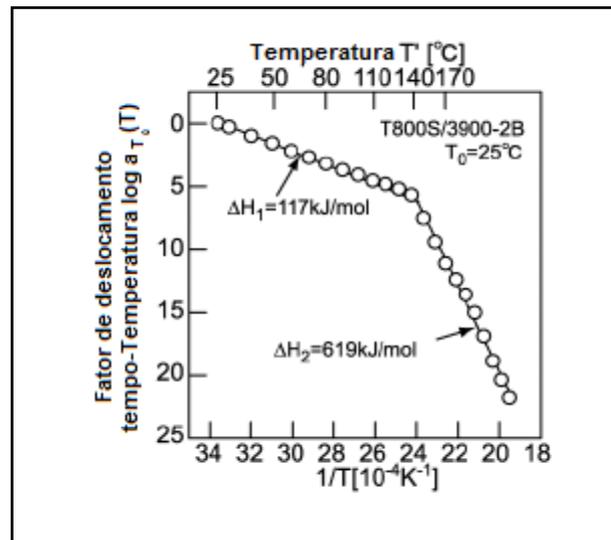


Figura 22 – Fator de deslocamento em função da temperatura [33].

O método utilizado para apresentar as curvas foi baseado na maioria dos artigos publicados por Miyano e seus colaboradores [36 a 42]. Nestes artigos, utiliza-se a equação de Arrhenius (Equação 22) por tratar-se de uma equação de reta linear com decaimento negativo.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

onde: E_a é a energia de ativação; R é a constante dos gases; T é a temperatura de referência em Kelvin. e T a temperatura de análise, também em Kelvin.

A Figura 23 ilustra os termos da Equação de Arrhenius.

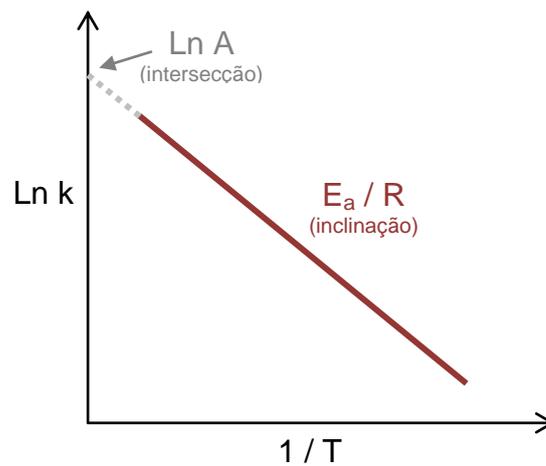


Figura 23 – Equação de Arrhenius.

A partir das Figura 22 e Figura 23, é possível obter informações importantes a respeito do material analisado. Como exemplo, a inflexão da curva revela a temperatura de transição vítrea do material (T_g), no caso da Figura 22, esse valor é de aproximadamente 150°C [32].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Resina Epoxídica

A resina epoxídica utilizada nos experimentos foi a 8552 do fabricante Hexcel Composites. Esta resina apresenta-se como matriz rígida para compósitos em aplicações aeroespaciais [34]. A resina 8552 é amino-curada e apresenta elementos termoplásticos tenacificadores em sua composição, logo tem boa resistência ao impacto. Sua menor viscosidade é apresentada a 150°C, conforme gráfico de viscosidade em função da temperatura, apresentado na Figura 24.

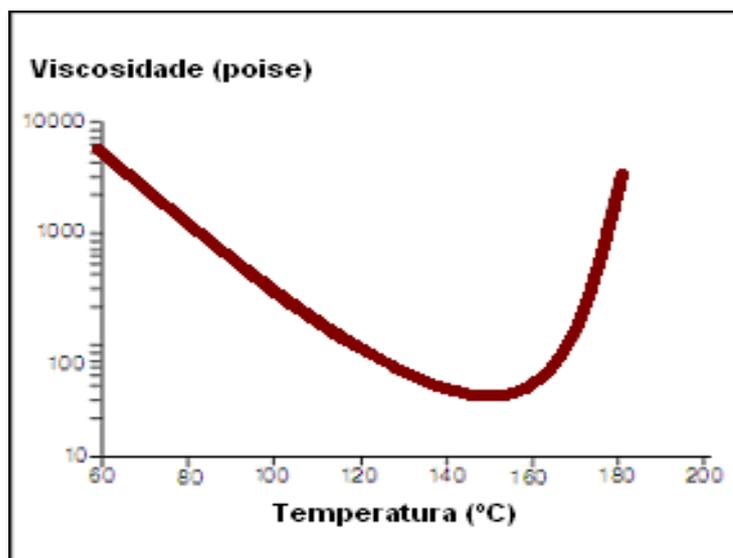


Figura 24 – Viscosidade da Resina 8552 em função da temperatura [34].

Porém, a 150°C o tempo de gel é quase três vezes menor que o tempo de gel para a temperatura de 120°C, conforme Figura 25. A 180°C o tempo de gel é de aproximadamente 20 minutos, mas a 120°C o tempo de gel é cerca de 80 minutos. A temperatura de 120°C é indicada como patamar para saída de gases da reação de cura e compactação do laminado, conforme Figura 25.

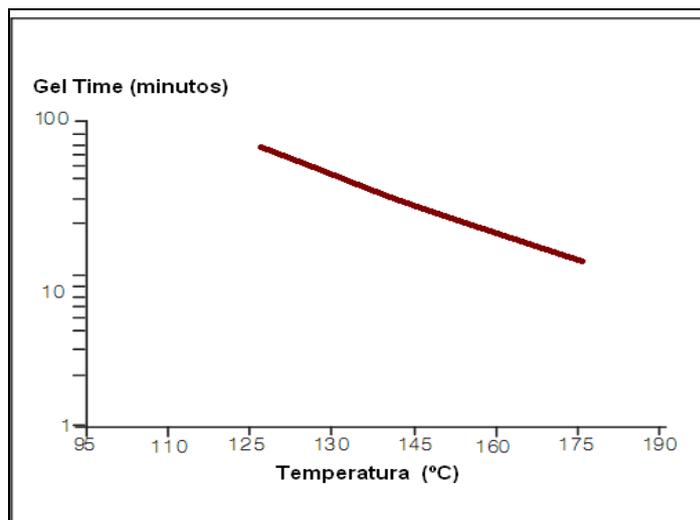


Figura 25 - Tempo de Gel da Resina 8552 em função da aplicação de temperatura durante o tempo em minutos [34].

O ciclo de cura indicado pelo fornecedor é mostrado na Figura 26. O tempo é em horas e a escala de temperatura em graus Celsius. O ciclo começa com aumento gradativo de temperatura sob vácuo para que voláteis e água (vapor) sejam eliminados. Então, a temperatura é aumentada até o máximo onde é mantida por duas horas para desenvolver o máximo grau de ligações cruzadas enquanto a aplicação de pressão promove a consolidação do laminado.

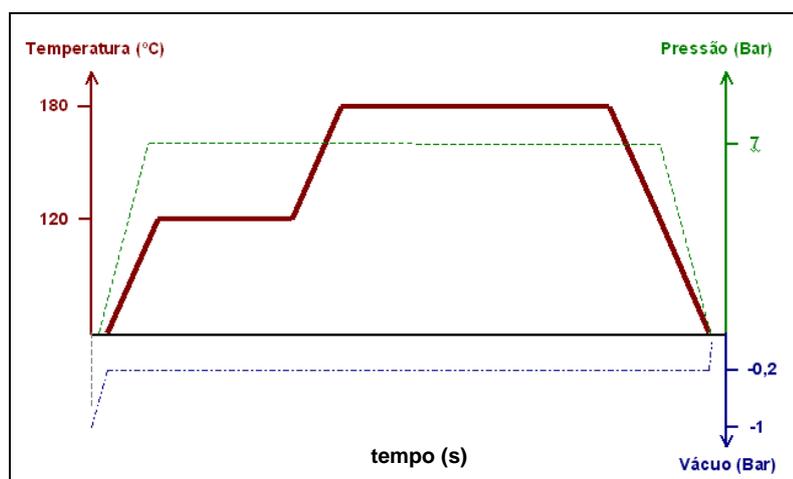


Figura 26 - Ciclo de Cura recomendado pelo fornecedor para Resina 8552 [34].

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Todos os corpos de prova utilizados neste trabalho foram fabricados utilizando-se fibras de carbono AS4 unidirecionais pré-impregnadas com resina epoxídica 8552. Inicialmente, foram fabricados diversos laminados pela técnica de *hand lay-up*, conforme exemplo da Figura 27. A cura do material foi feita em autoclave, a 180°C por duas horas, com aplicação de vácuo e pressão.

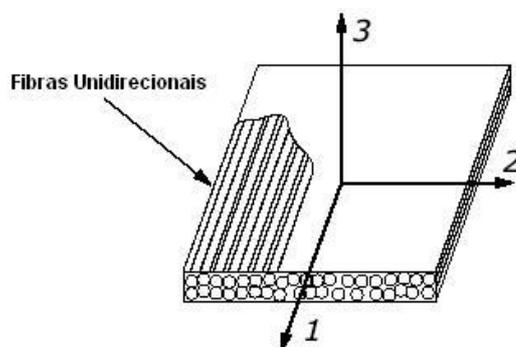


Figura 27 – Representação de fibras unidirecionais em laminado com diversas camadas.

O tamanho do corpo de prova foi definido de acordo com a ASTM D4065-06 e o dispositivo de ensaio do Equipamento DMA 2980, Figura 28, da TA Instruments [35].



Figura 28 – Equipamento DMA 2980 da TA Instruments.

Os corpos de prova apresentados na Figura 29 têm 60 mm de comprimento por 12 mm de largura. As espessuras variaram conforme mostra a Tabela 1.

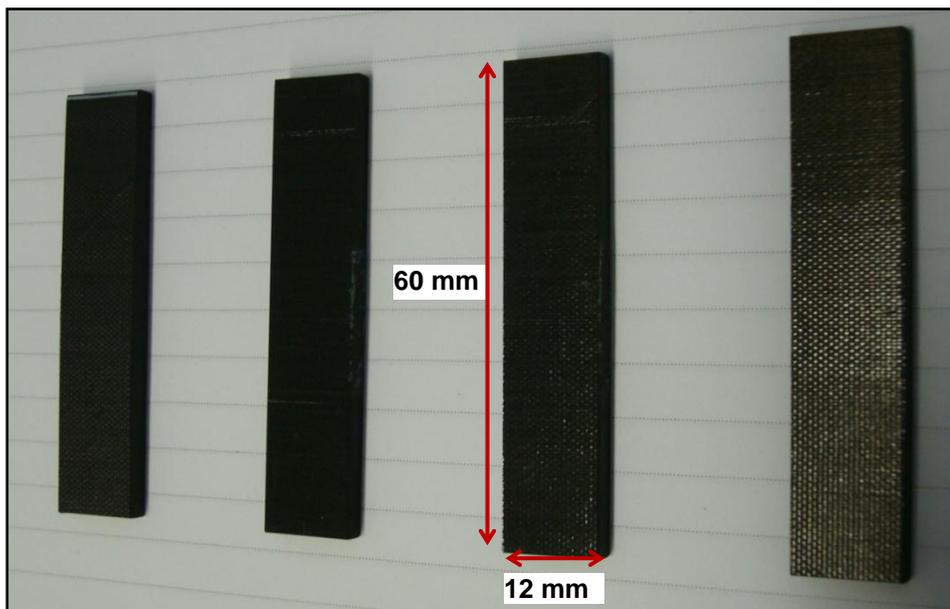


Figura 29 – Vista dos corpos de prova de compósitos carbono/epóxi.

Tabela 1 – Corpos de Prova fabricados para as análises dinâmico-mecânicas.

Matriz	Reforço	Número de Camadas	Espessura Nominal (mm)
Resina Epoxídica 8552	-	15	1,75
	-	30	3,5
	Fibra de Carbono Unidirecionais AS4	6	1,2
		10	1,8
		18	3,2

De acordo com a Tabela 1, foram também realizados ensaios em corpos de prova feitos somente de resina curada a 180°C por duas horas. Uma placa de resina pura foi produzida e dela foram retirados os corpos de prova para as análises de DMA, com as mesmas dimensões dos corpos de prova do material compósito, Figura 30.

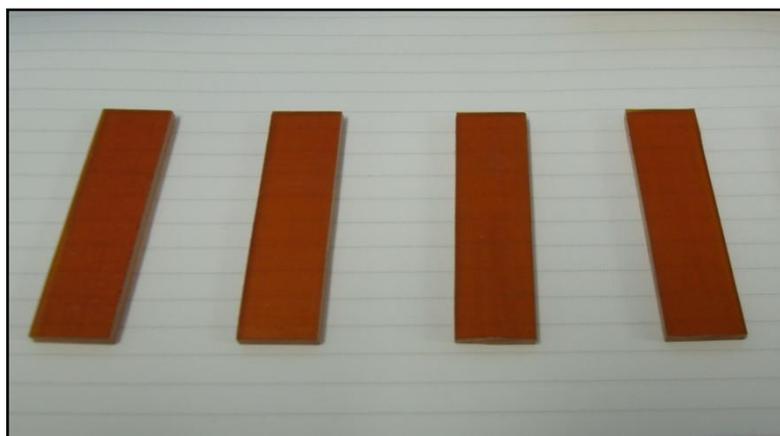


Figura 30 – Corpos de prova feitos de resina pura para os ensaios de DMA.

Apesar de não conter o reforço das fibras de carbono unidirecionalmente posicionadas, os corpos de prova de resina (Figura 30) tiveram a mesma preparação para análise. Para realização dos ensaios aplicou-se a mesma metodologia desenvolvida para os compósitos. Detalhe do posicionamento dos corpos de prova na garra dual cantilever é apresentado na Figura 31.

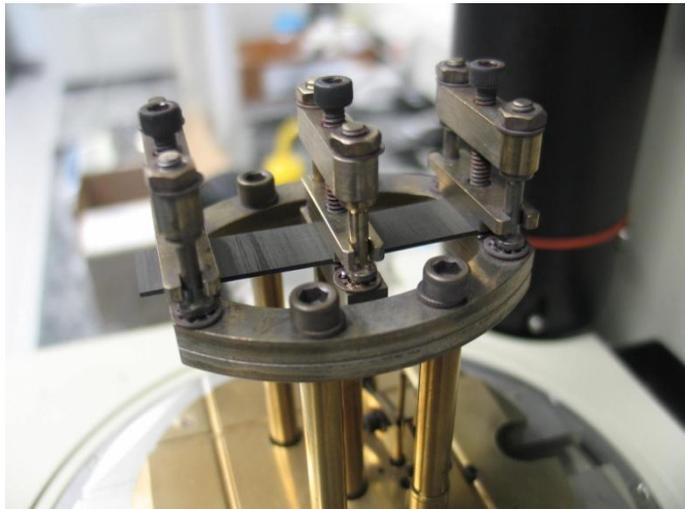


Figura 31 – Detalhe da garra dual cantilever posicionando os corpos de prova de resina para o ensaio.

Para atingir os resultados necessários, foi preciso desenvolver uma metodologia, visto que a literatura disponível não revela todos os parâmetros necessários para as análises. Portanto, encontrou-se muita dificuldade para definir o procedimento e obter os resultados desejáveis. O próximo item Desenvolvimento de Metodologia para Análises apresenta todas as dificuldades encontradas para atingir os resultados desejados.

Análises de calorimetria exploratória diferencial foram feitas em caráter comparativo para determinação de T_g . As varreduras foram feitas em equipamento da Pyris da Perkin Elmer, entre a temperatura ambiente e 240°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta, inicialmente, o histórico do trabalho experimental realizado. Esta primeira etapa do trabalho teve como objetivo propor uma metodologia a ser utilizada nas análises dinâmico-mecânicas das amostras de laminados compósitos de matriz de resina epoxídica reforçados com fibra de carbono. Entre os principais parâmetros avaliados estão a influência da espessura do corpo-de-prova, o tipo de garra (flexão em três pontos e *dual cantiliver*) e o modo de análise (multi-frequências e fluência). Visto que os corpos de prova derivam de matérias primas e processos de fabricação padronizados nas indústrias aeronáuticas, a influência da interfase nos resultados não foi considerada neste trabalho. A partir do estabelecimento da metodologia fez-se a análise sistemática de amostras e a obtenção e discussão das curvas mestras.

4.1 ESTUDOS PRELIMINARES PARA ESTABELECIMENTO DE PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ANÁLISES DINÂMICO-MECÂNICAS NO MODO MULTIFREQUÊNCIAS

Antes de iniciar as análises dinâmico-mecânicas para gerar as curvas mestre de módulo em função do tempo de ensaio, foi realizado um estudo para definir o melhor procedimento de ensaio a ser adotado para as amostras em estudo. A seguir são apresentadas as tentativas de ensaios realizadas até se estabelecer a metodologia utilizada para caracterização dinâmico-mecânica e, também, para obtenção das curvas mestre.

Utilizando-se 10N de força estática e 10 μ m de amplitude, amostras com 6 camadas, de aproximadamente 1,0mm de espessura, foram ensaiadas em modo multi-frequências, utilizando-se os parâmetros definidos na

Tabela 2. A garra para este ensaio foi a de flexão em 3 pontos. O tempo de estabilização sob cada temperatura de ensaio foi de 3 min.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na primeira tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.

Corpos de Prova (1,0mm)	Frequência (Hz)	Temperatura (°C)	Garra
1		50	Flexão em 3 Pontos
		75	
	0,1	100	
	1,0	125	
	10,0	150	
	100,0	180	
		210	

A primeira análise do gráfico da Figura 32 mostra que o módulo de armazenamento aumenta na maioria das curvas com o tempo (tempo = frequência⁻¹) e, também, com o aumento da temperatura. Este comportamento foi inesperado, visto que o compósito em análise já se encontrava curado e deveria, em princípio, apresentar redução de seu módulo de armazenamento em função do aumento da temperatura ou da frequência do ensaio, como mostra a literatura [32,33,36 - 42].

Sample: as4-8552 amostra1

DMA File: C:\...as4-8552 amostra 1.001

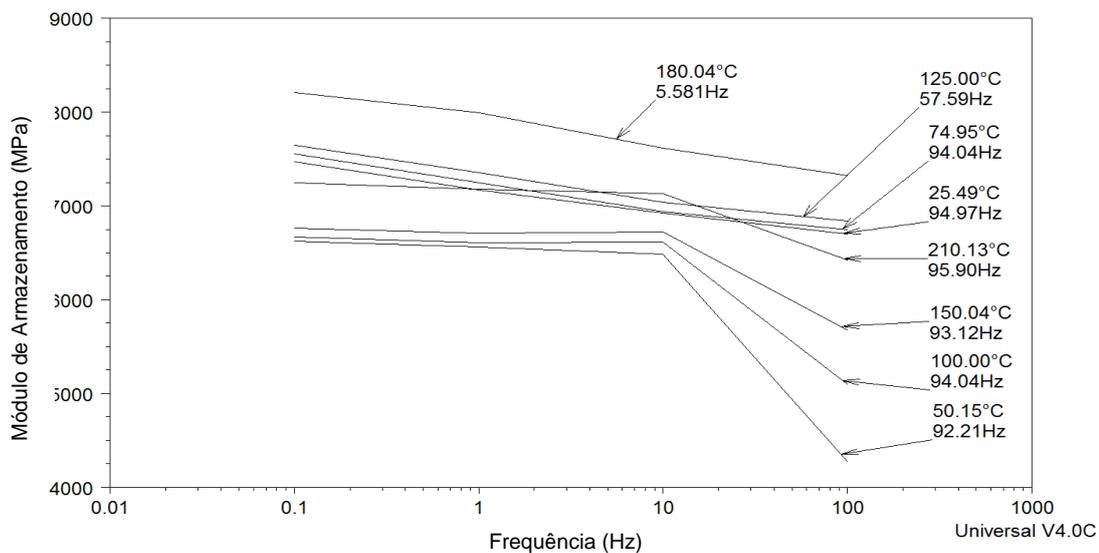


Figura 32 – Curvas de DMTA de laminado de 1mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 2.

A segunda tentativa de estabelecimento de metodologia de ensaio manteve a força estática, a amplitude, a espessura do corpo de prova (1,0mm) e o intervalo de frequências, mas reduziu o intervalo entre as temperaturas. Esta análise foi feita com os parâmetros definidos na

Tabela 3. A segunda tentativa apresenta o gráfico de resultados na Figura 33. Estes resultados já mostram tendência de redução do módulo de armazenamento em relação ao aumento de temperatura. Porém, as curvas obtidas nas temperaturas de 137,5° e 150°C, apresentam comportamentos anômalos, módulos inferiores em relação à curva obtida na temperatura de 165°C. Os resultados ainda não revelam a característica elástica esperada no comportamento de compósitos termorrígidos.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na segunda tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.

Corpos de Prova (1,0 mm)	Frequência (Hz)	Temperatura (°C)	Garra
1		100	Flexão em 3 Pontos
		35	
		115	
		50	
		125	
		60	
		135	
75	150		
85	165		

Uma possível justificativa para este comportamento poderia estar relacionada à energia térmica necessária para ocorrer novas reticulações. Esta suposição está baseada em preparações de amostras da literatura, que utilizam pós-cura em temperaturas menores que a temperatura de cura, para evitar efeitos de envelhecimento químico [36, 37, 38]. No entanto, avaliando-se melhor os dois métodos até então testados, concluiu-se que para se obter uma curva representativa do comportamento do material seria necessário aplicar isotermas por amostra, de um mesmo lote. Em outras palavras, a metodologia prevê o ensaio de vários corpos de prova, cada um deles em uma isoterma distinta, para se obter valores representativos.

Sample: as4-8552 amostra2

DMA File: C:\...as4-8552 amostra 2.001

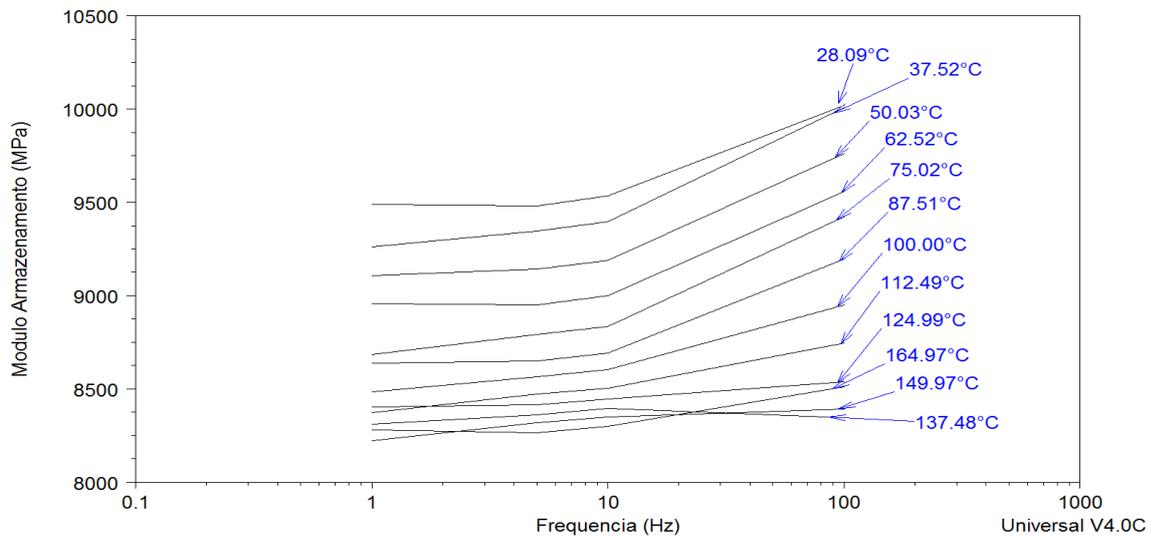


Figura 33 – Curvas de DMTA de laminado de 1mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 3.

Na terceira tentativa, fez-se uma isoterma para cada corpo de prova, obtendo-se uma série de curvas para a sequência de frequências. A Tabela 4 apresenta os parâmetros definidos para estes ensaios.

Nessa terceira tentativa de estabelecimento de metodologia para realização dos ensaios dinâmico-mecânicos para obtenção das curvas mestre, Figura 34, utilizando a garra de flexão em três pontos, adotou-se a escala logarítmica de frequência, com isotermas em 30°C, 50°C e 75°C. Comparando-se os resultados das isotermas a 30°C e 50°C, observa-se um efeito não esperado de aumento do módulo de armazenamento com o aumento da temperatura.

A curva obtida na isoterma de 75°C apresenta um comportamento não previsto. Nas frequências de 10, 0,2, 0,16, 0,13 e 0,1 Hz, o módulo varia entre 4,575 e 4,991 GPa. Nas frequências de 2 a 5Hz o módulo varia entre 6,58 e 6,86 GPa. E durante as análises, nas frequências de 6,3 e 7,9 Hz, o módulo encontra-se em torno de 7,1 GPa. Com base nestes resultados obtidos em tempos acima do esperado, conclui-se que a amostra poderia não estar adequadamente fixa na garra de 3 pontos. Consideração esta suportada pela presença de ruídos nas curvas.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na terceira tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.

Corpos de Prova	Frequência (Hz)	Temperaturas (°C)	Garra
1	0,10	1,0	30
	0,13	1,3	
	0,16	1,6	
2	0,20	2,0	50
	0,25	2,5	
	0,32	3,2	
3	0,40	5,0	75
	0,50	6,3	
	0,63	7,9	
	0,79	10,0	

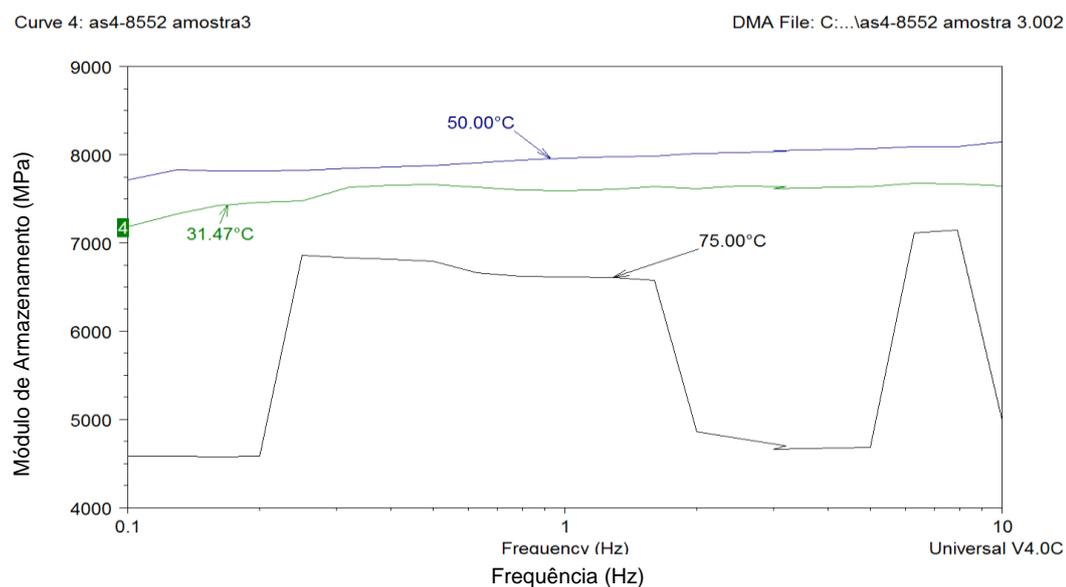


Figura 34 – Curvas de DMTA de laminado de 1mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 4.

No quarto lote de experimentos, as isotermas e as frequências foram mantidas constantes, mas a garra utilizada foi trocada para *dual cantilever*, que é normalmente utilizada para ensaios não ressonantes [39]. A Tabela 5 apresenta os parâmetros utilizados para estes ensaios.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados na quarta tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.

Corpos de Prova	Frequência (Hz)		Temperaturas (°C)	Garra
1	0,10	1,0	30	Dual Cantilever
2	0,13	1,3	50	
3	0,16	1,6	75	
4	0,25	2,5	100	
5	0,32	3,2	125	
6	0,40	5,0	150	
7	0,50	6,3	180	
8	0,63	7,9	210	
	0,79	10,0	210	

Por meio da Figura 35, observa-se que as curvas deste conjunto de ensaios apresentam um comportamento mais previsível dentro do esperado. No entanto, como as amostras ensaiadas eram distintas, não se observa a redução do módulo de armazenamento com o incremento de temperatura para todas as isotermas. Entre as análises de 50°C e 180°C as curvas alternam-se. No entanto, os resultados obtidos neste experimento, Figura 35, mostram-se importantes, pois a partir destes deu-se o início da definição de uma metodologia aplicável e confiável, apesar das dificuldades de resposta. Nesse sentido, o gráfico da foi importante para definirmos uma metodologia aplicável, mesmo com as dificuldades de resposta.

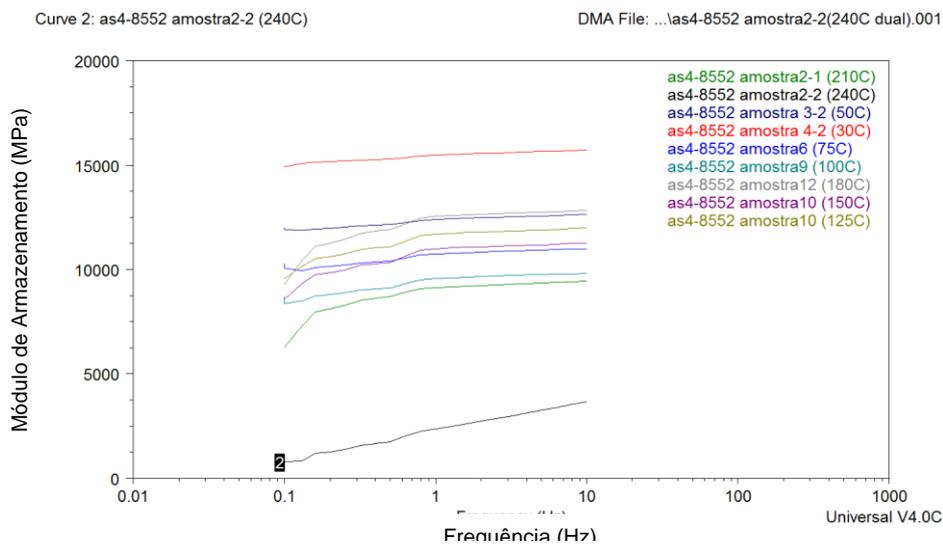


Figura 35 – Curvas de DMTA de laminado de 1mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 5.

Quando novos corpos de prova foram ensaiados, observa-se a tendência de redução do módulo elástico do ensaio feito na isoterma de 50°C em relação ao executado a 200°C. Estes resultados são apresentados na Figura 36. Estas análises foram realizadas somente para eliminar o efeito verificado anteriormente entre as diferentes isotermas. Aparentemente, os resultados atingiram a expectativa, apesar da base de dados da análise de 200°C não ter gerado todos os resultados.

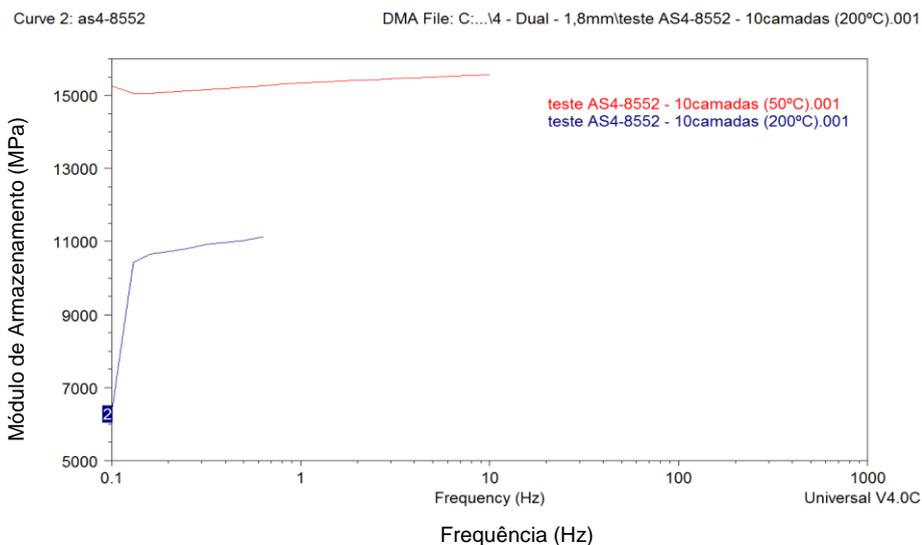


Figura 36 – Curvas de DMTA de laminado de 1,8mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 5.

Na quinta tentativa de proposição de método para as análises de DMTA para obtenção de curvas mestre, as isotermas e as frequências foram inalteradas, mas a ordem de aplicação das frequências foi mudada.

Tabela 6 – Parâmetros utilizados na quinta tentativa de estabelecimento de metodologia para a obtenção de curva mestre.

Corpos de Prova (3,2 mm)	Frequência (Hz)	Temperaturas (°C)	Garra
1	8,0	50	
	7,0		
	5,0		
2	3.2	100	Dual Cantilever
	2,0		
	1.3		
	0.8		
	0.5		
3	0.32	150	
	0.20		
	0.13		
4	0.08	200	
	0.05		
	0.03		
	0.02		

A partir dos resultados obtidos nestes ensaios, foram desenvolvidas novas adequações no procedimento experimental, com corpos de prova de 3,2 mm. Os resultados são apresentados na Figura 37.

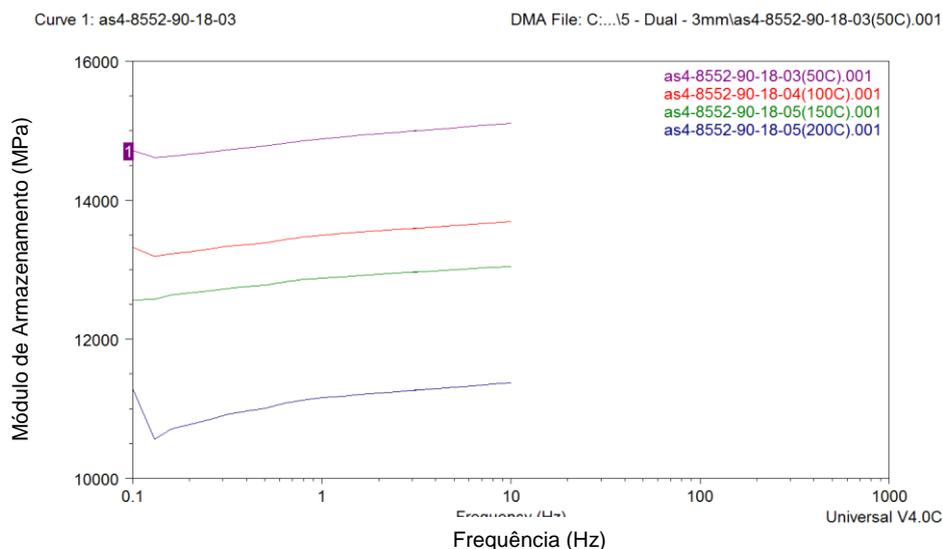


Figura 37 – Curvas de DMTA de laminado de 3,2mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 5.

Análises com corpos de prova feitos de resina 8552, de 3,0mm de espessura, também foram realizadas em isotermas a 50°C, 100°C, 150°C e 200°C. Os resultados apresentados mostram a redução do módulo durante a execução dos ensaios. Somente a análise feita a 200°C apresenta um ligeiro aumento do módulo após 10min de ensaio (Figura 38). Esta elevação pode ser atribuída a um acréscimo no grau de reticulação ou pós-cura, já que a temperatura de ensaio (200°C) ultrapassou a temperatura de cura (180°C) e a amostra permaneceu sob calor constante por mais de dez minutos.

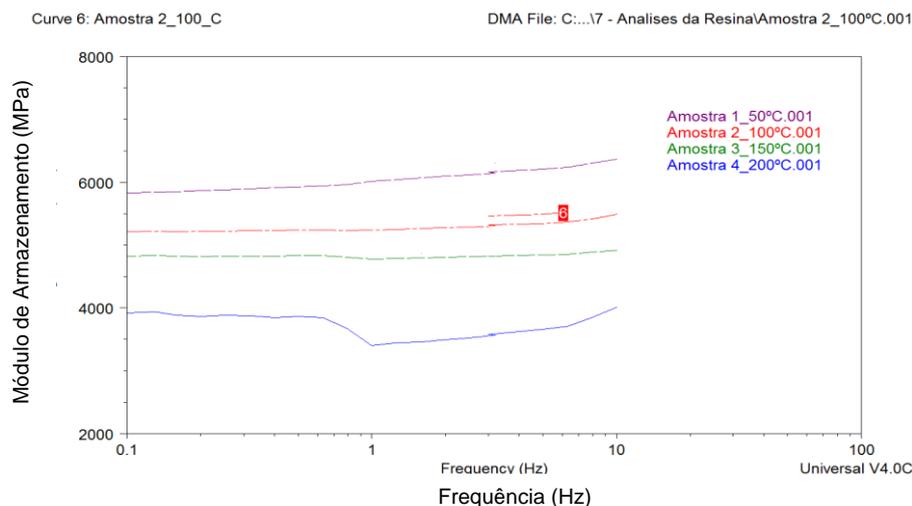


Figura 38 – Curvas de DMTA de resina 8552 pura de 3,0mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 5.

Foram feitas, então, para compósitos laminados com 18 camadas, análises com nova sequência de frequências, variando de 8,0 a 0,02 Hz, conforme método utilizado pelo Miyano [40, 41, 42]. A ordem de aplicação das frequências foi também modificada, sendo a aplicação feita do maior para o menor valor de frequência, como apresenta a Tabela 6. Os resultados obtidos mostram que a ordem de aplicação das frequências não interfere no resultado, mas a grandeza dos valores de frequência sim. Cada valor de frequência entre 8,0 a 0,02 Hz significa tempo individual de 0,1 a 50 segundos de ensaio. Em outras palavras, para varredura de 11 pontos entre 100 e 4,6Hz (a metade do total de pontos) o ensaio demorou 5 minutos e o restante demorou 45 minutos.

A Figura 39 mostra a acentuada redução no módulo de armazenamento durante o ensaio térmico, visto que a ordem de aplicação de frequências proporcionou um maior tempo de ensaio. Correlacionando-se todos os resultados das análises realizadas para o estabelecimento do procedimento experimental a ser aplicado para obtenção de curvas mestre (curvas de fator de deslocamento tempo-temperatura) conclui-se que o quinto procedimento experimental proposto demonstrou ser mais adequado.

Curve 3: as4-8552-90-18-08 (200C)

DMA File: C:\...\as4-8552-90-18-07 (200C).001

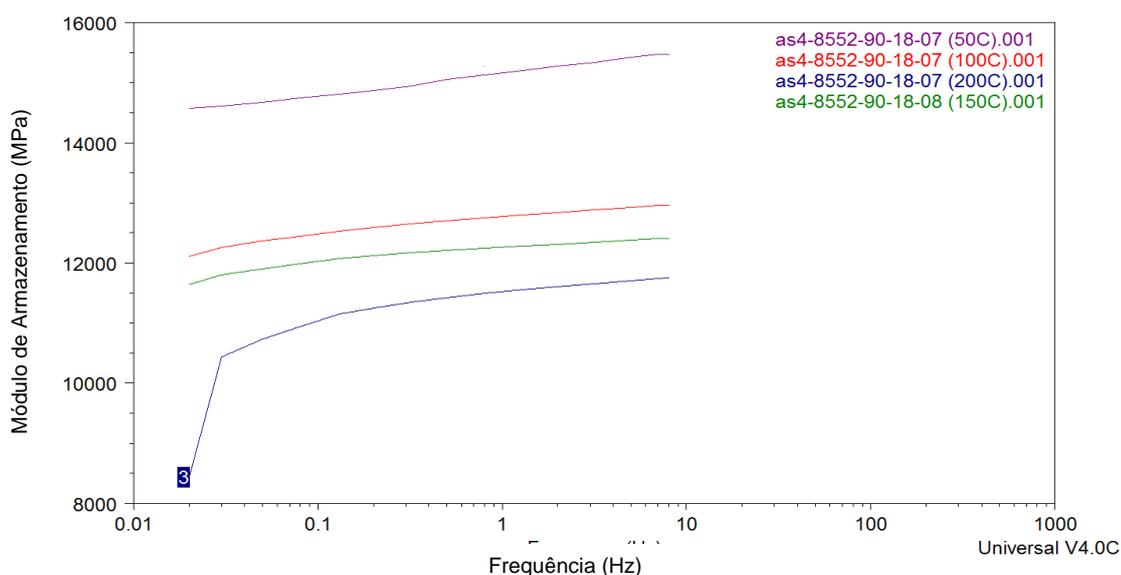


Figura 39 – Curvas de DMTA de laminado de 3,2mm de espessura, de acordo com os parâmetros da Tabela 6.

Com esse contexto de desenvolvimento de metodologia para obtenção das curvas mestre, as análises foram refinadas e novas análises foram feitas. Os resultados são apresentados a seguir.

Aplicando-se o modo multi-frequências, o ensaio foi feito em corpo de prova de resina 8552 pura utilizando-se garra de flexão em três pontos, temperaturas entre 120°C e 180°C com incrementos de 20°C, e frequências de 0,1 a 160Hz. O ensaio foi interrompido em 180°C após 10Hz, quando as evidências observadas indicavam que a obtenção das curvas mestre estaria comprometida, tanto pelo ruído em torno de 100Hz, registrado para todas as temperaturas, como pela não sobreposição das curvas.

Neste caso, o ruído pode estar relacionado com a ressonância do corpo de prova, devido à elevada frequência aplicada. E, mesmo desconsiderando o início de cada isoterma, na faixa entre 20 e 160Hz, os valores de módulo não se sobrepõem. Por exemplo, a 120°C de temperatura e 0,1Hz de frequência, a amostra apresenta 6,77GPa de módulo de armazenamento. A próxima curva, sob temperatura de 140°C, a amostra apresenta 6,75GPa. Portanto, neste incremento de 20°C de temperatura, não há sobreposição das curvas obtidas pelo ensaio multi-frequências (Figura 40).

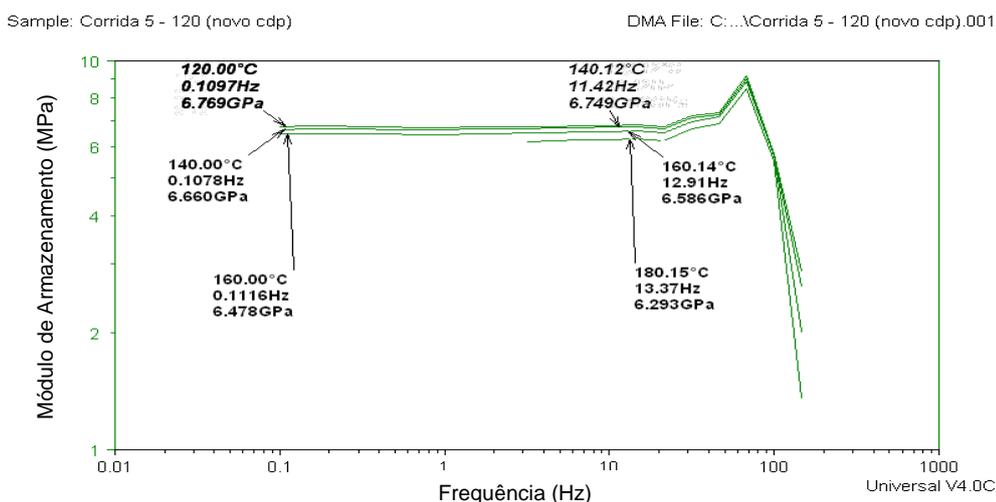


Figura 40 – Curvas de DMTA em modo multi-frequências de corpo de prova de resina, com $1,75 \pm 0,03$ mm de espessura.

Vale mencionar que uma possível contribuição deletéria para este resultado é a não uniformidade da espessura do corpo de prova. Neste estudo,

procurou-se eliminar este efeito pelo ajuste da espessura, via lixamento do corpo-de-prova, de modo a manter variações da medida máxima e mínima entre 0,03mm, conforme indicado pela norma de referência para o ensaio ASTM D5023 [43].

A Figura 41 mostra curvas resultantes de ensaio no modo multifrequencias de corpo de prova de compósito de $1,00 \pm 0,01\text{mm}$ de espessura, utilizando garra dual cantilever, ressaltando que a espessura deste corpo de prova também foi rigidamente controlada.

Sample: 8552-AS4_1mm 25_235oC 0.1_150 Hz

DMA File: 8552-AS4_1mm 25_235oC 0.1_150 Hz

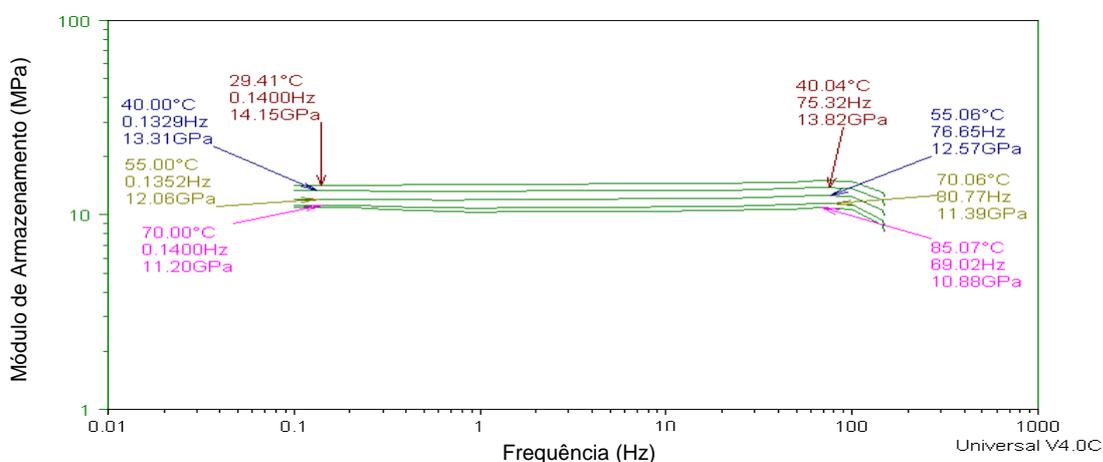


Figura 41 – Curvas de DMTA no modo multifrequencias de uma amostra de compósito, $1,00 \pm 0,01\text{mm}$ de espessura.

A análise desta figura mostra que, mesmo utilizando a garra dual cantilever para minimizar os ruídos em elevadas frequências (em torno de 100Hz), não há sobreposição das curvas em isothermas adjacentes. Tem-se, por exemplo, a curva a 40°C, onde o compósito apresenta módulo de aproximadamente 13,3 GPa. Na próxima temperatura de ensaio, 55°C, o compósito apresenta módulo de 12,6 GPa. Dessa forma, as curvas também não se sobrepõem. Uma das razões para este efeito da não sobreposição é a pequena faixa de frequências aplicada, de 0,1Hz até 160Hz. Porém, somente duas décadas (0,1 a 10Hz) da escala logarítmica apresentam resultados válidos para análise, pois não tiveram interferência de ressonância. Outra razão que contribui diretamente para não sobreposição das curvas obtidas é o valor de incremento de temperatura. Uma análise mais apurada, utilizando-se, por

exemplo, incrementos de no máximo 10°C, poderiam gerar valores mais próximos de módulo que, conseqüentemente, favoreceriam um melhor ajuste das curvas, ou seja, a sobreposição das mesmas. Entretanto, sabe-se que pequenos incrementos significam maiores tempos de ensaio. Por exemplo, esta última análise teve duração aproximada de uma hora para cada isoterma. Este ensaio foi interrompido, mas se tivesse chegado ao final, utilizando 15°C de intervalo entre as temperaturas de 25°C a 235°C, as 15 isotermas seriam obtidas no período aproximado de 15 horas de ensaios. Se o incremento de 10°C fosse utilizado, seriam geradas 22 isotermas, com um tempo de análise de aproximadamente 22h de ensaios.

Após os esses ensaios dinâmicos, pode-se concluir que há limitações para utilização da técnica sob frequências maiores que 100Hz. Além da instabilidade sob elevadas frequências, fica evidente a impossibilidade de sobreposição das curvas isotermas adjacentes utilizando-se incrementos de 15°C entre as isotermas. Estes dados foram comparados com ensaios de fluência no próprio DMTA, no modo fluência.

4.2 DETERMINAÇÃO DE CURVAS MESTRE ATRAVÉS DE ENSAIOS DE FLUÊNCIA EM DMTA

Neste contexto de definição de procedimento experimental que tivesse a mínima interferência na aplicação de tensão vibracional, menor tempo possível de análise e um resultado confiável na obtenção de curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura, foram realizados ensaios sob fluência, com duração de 100 min em cada isoterma.

Para definição dos parâmetros de execução destes ensaios, dentro da faixa de comportamento viscoelástico linear do material, foram realizadas inicialmente análises no modo *Multi Strain Sweep* do equipamento DMTA, à temperatura ambiente (25°C), posicionando a amostra na garra de flexão em três pontos. A Figura 42 mostra os resultados desta análise de tensão, em MPa, em função da amplitude em micrômetros de amostras de resina 8552 pura, com $1,75\text{mm} \pm 0,01\text{mm}$ de espessura. Após cálculos definidos no

Apêndice I, para um nível de deformação de 0,1% [44], obtive-se aproximadamente 0,245mm de amplitude e 4,25MPa de tensão.

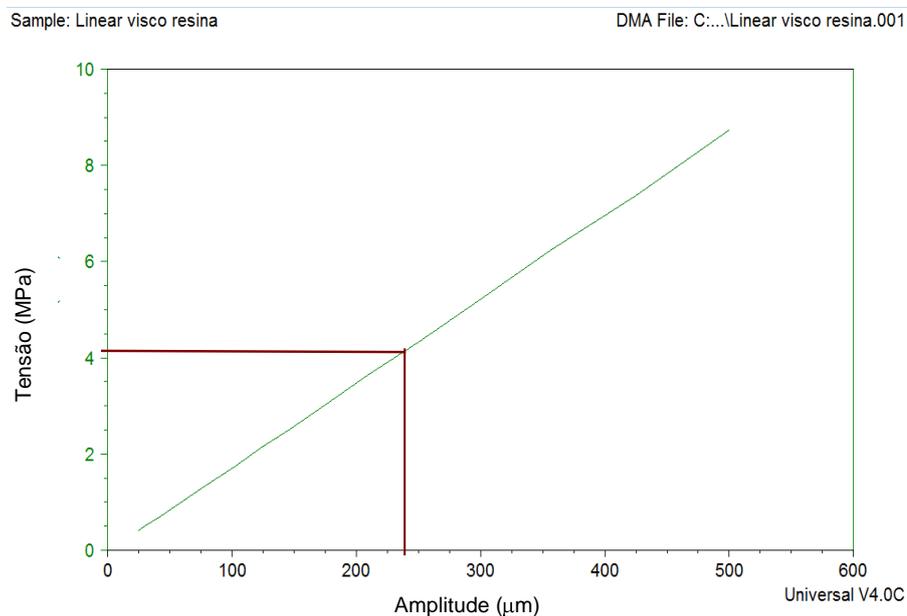


Figura 42 – Curva de tensão versus deformação, no modo *Multi Strain Sweep* do equipamento de DMTA da amostra de resina epóxi 8552.

A Figura 43 mostra a curva tensão versus deformação, no modo *Multi Strain Sweep* do equipamento DMTA, de amostra de compósito de $1,00 \pm 0,01$ mm. Após cálculos semelhantes aos apresentados pelo Apêndice I, para uma deformação de 0,1%, tem-se valores de, aproximadamente, 0,420mm de amplitude e 8,29MPa de tensão.

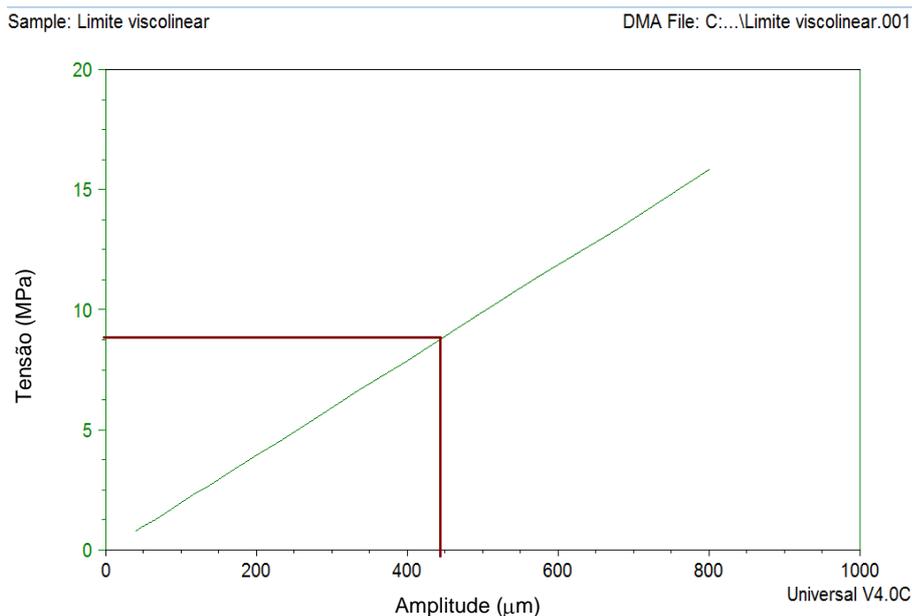


Figura 43 – Curva de tensão versus deformação, no modo *Multi Strain Sweep* do equipamento de DMTA da amostra de compósito carbono/epóxi 8552.

Esses valores de tensão e amplitude obtidos foram utilizados para parametrização dos ensaios dinâmicos para diversas isotermas e, também para os ensaios de fluência, definidos com objetivo de eliminar os ruídos anteriormente registrados nos ensaios dinâmicos.

Após a definição destes parâmetros, o tempo do ensaio de fluência foi de 100min sob cada isoterma, que variou da temperatura ambiente, 25°C, à temperatura de 205°C, para a resina 8552 e, 235°C para amostra de compósito. Os incrementos foram definidos em 15°C e o efeito da ressonância do corpo de prova foi eliminado, pois não havia mais o efeito oscilatório do carregamento dinâmico. A Figura 44 mostra as curvas de compliância versus tempo de decaimento das diversas isotermas obtidas nos ensaios de fluência da resina epóxi 8552.

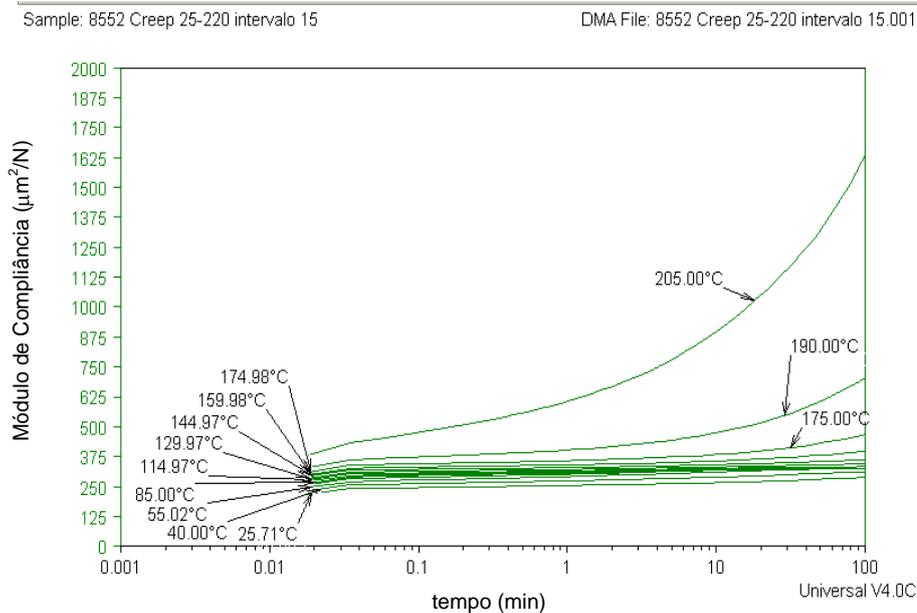


Figura 44 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isothermas em amostra de resina epóxi 8552.

Cada isoterma foi definida em 100min, as taxas de aquecimento foram iguais a $3^\circ\text{C}/\text{min}$, e o tempo de estabilização nas isothermas de 5 min. Portanto, cada ensaio sob isoterma foi realizado em cerca de 2h de duração. Assim, estes ensaios levaram de 24 a 28h para cada amostra, dependendo da quantidade de isothermas em cada ensaio.

Dois ensaios de fluência realizados nas amostras de compósitos merecem destaque. O primeiro refere-se a uma amostra de compósito submetido ao ensaio de fluência (Figura 45), onde a curva nos fornece uma sutil idéia do módulo de armazenamento deste material. Feita a análise para esta amostra de compósito #1, da isoterma a 25°C obtém-se valores de módulo próximos a $7,8\text{GPa}$. É estimado pelo fabricante do material que o módulo obtido através de ensaios mecânicos convencionais em corpos de prova com fibras de carbono a 90° é de, aproximadamente, 10GPa [34]. Portanto, os valores obtidos nos ensaios de DMTA encontram-se próximos aos apresentados em ensaios mecânicos.

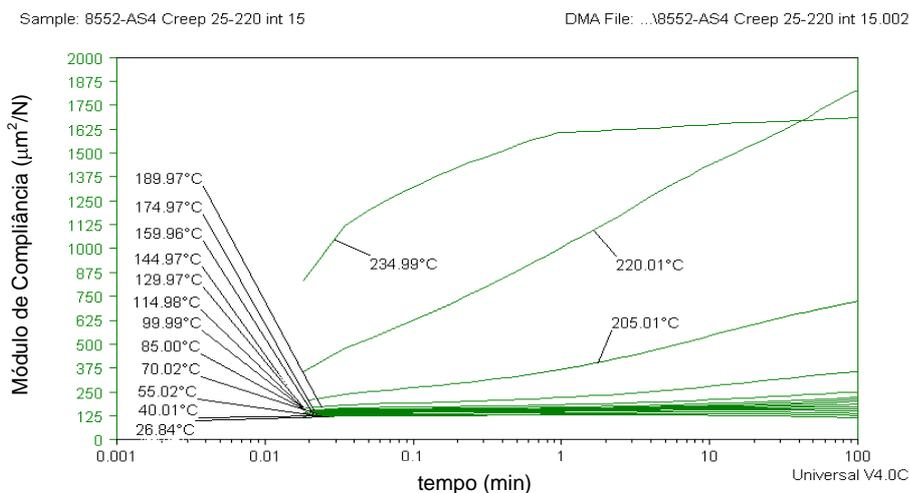


Figura 45 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas, da amostra de compósito #1.

Na segunda análise (Figura 46), o módulo estimado a partir dos valores de fluência da primeira isoterma encontra-se em torno de 8,3GPa. Esta diferença de módulos, entre a primeira análise (7,8GPa) e a segunda (8,3GPa) pode ser atribuída às diferentes espessuras dos corpos de prova utilizados e à possível variação de orientação das fibras de reforço.

Vale ressaltar, mais uma vez, que a espessura dos corpos de prova foi avaliada antes de cada análise para evitar variações superiores a 0,03mm [43]. Considerando-se que as placas de laminados utilizadas neste estudo foram preparadas de acordo com os rígidos requisitos da indústria aeronáutica (teor de fibra:resina em torno de 60:40, teor de vazios inferior a 1%) e a preparação de corpos de prova atendeu as indicações de espessura da norma, pode-se considerar que a variação de módulo determinada (menor que 10%) é desprezível.

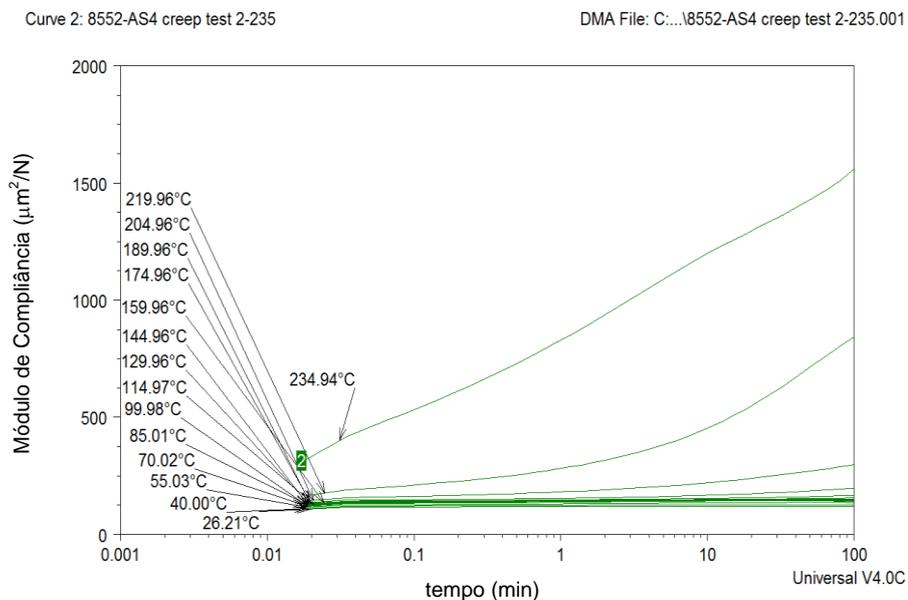


Figura 46 – Curvas de compliância versus tempo de decaimento, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isothermas, da amostra de compósito #2.

Por outro lado, durante a fabricação do compósito, a orientação das fibras da placa foi definida levando-se em conta a condição perpendicular em relação à maior dimensão (60mm). Esta orientação de fibras, a 90° direção do ensaio, é condição necessária para que os resultados desta análise sejam representativos da matriz polimérica [36-42].

Contudo, possíveis variações das orientações das camadas não foram avaliadas. Desvios em relação à orientação das fibras, mesmo que pequenos, contribuem para o valor final de fluência, ou seja, a direção do reforço interfere diretamente na resistência do material, devido à contribuição da rigidez das fibras de carbono. Sabe-se que o alinhamento das fibras à 0° e à 90° influencia diretamente no valor de resistência do laminado em análise [45].

Definir em que etapa este parâmetro saiu do controle do processamento não é fácil, mas provavelmente, se este desvio ocorreu deve ter sido durante a laminação das camadas e/ou durante o processo de cura do laminado na autoclave. Na laminação, apesar de se utilizar um gabarito para o corte uniforme das camadas e um rígido procedimento para o posicionamento e alinhamento do reforço, acordo com a orientação desejada, a própria matéria prima fornecida em forma de prepeg, pode apresentar algum desvio na

orientação das fibras na ordem de 3%. Este desvio, mesmo pequeno, quando somado a possíveis variações não intencionais durante o processamento, pode ter contribuído para as variações de módulo determinadas neste estudo (Figura 45 e Figura 46).

A partir destas curvas obtidas, foram realizados os deslocamentos horizontais nas curvas de fluência e proceder às análises do fator de deslocamento, de acordo com o objetivo deste trabalho. Para desenvolver esta etapa, foi necessário utilizar o software Rheology Advanced Data Analysis, versão 5.0.38, disponível no sistema operacional do equipamento DMTA utilizado neste estudo (Figura 28, item 3)

Os primeiros dados analisados foram referentes à resina 8552 pura (Figura 44). O método para o desenvolvimento da curva mestre foi aplicado às curvas de fluência em função do tempo para todas as isotermas. O ensaio feito durante 100min é apresentado em escala logarítmica na Figura 47.

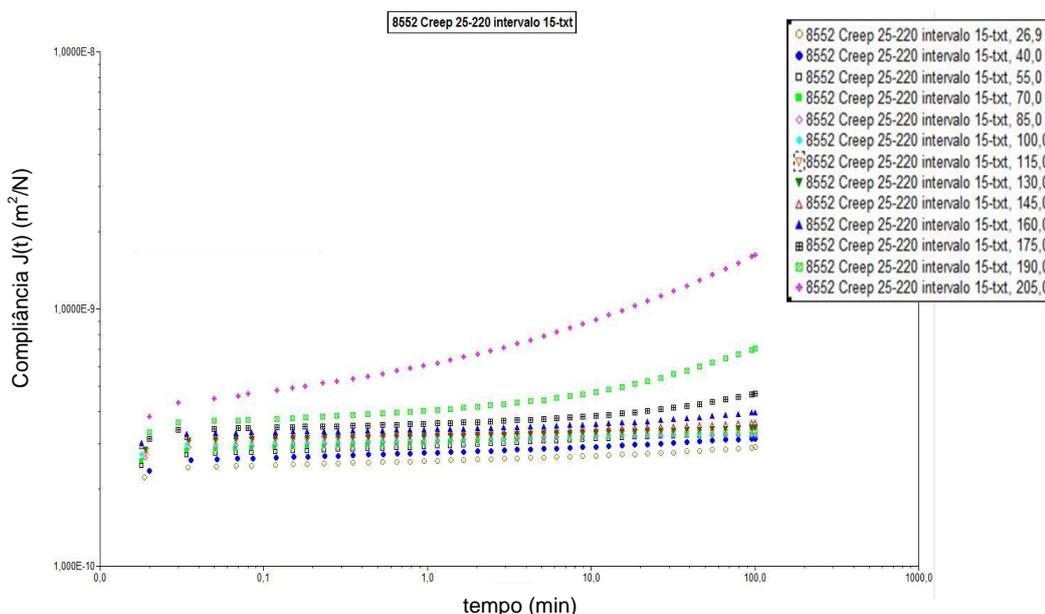


Figura 47 – Curvas de compliância *versus* tempo de decaimento, em escala logarítmica, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas, da amostra de resina 8552 pura.

Estes dados foram analisados, com atenção especial à região transiente de temperaturas entre 25 e 160°C, de modo que não ocorressem sobreposições incoerentes. Em outras palavras, o início dos ensaios apresenta

pouca variação da propriedade mecânica e pode gerar uma curva mestre estreita. Após os devidos cuidados tomados para evitar este efeito, tendo sempre em mente que deve haver uma região de sobreposição, a curva mestre foi construída. Na Figura 48 é possível analisar a curva mestre da resina pura.

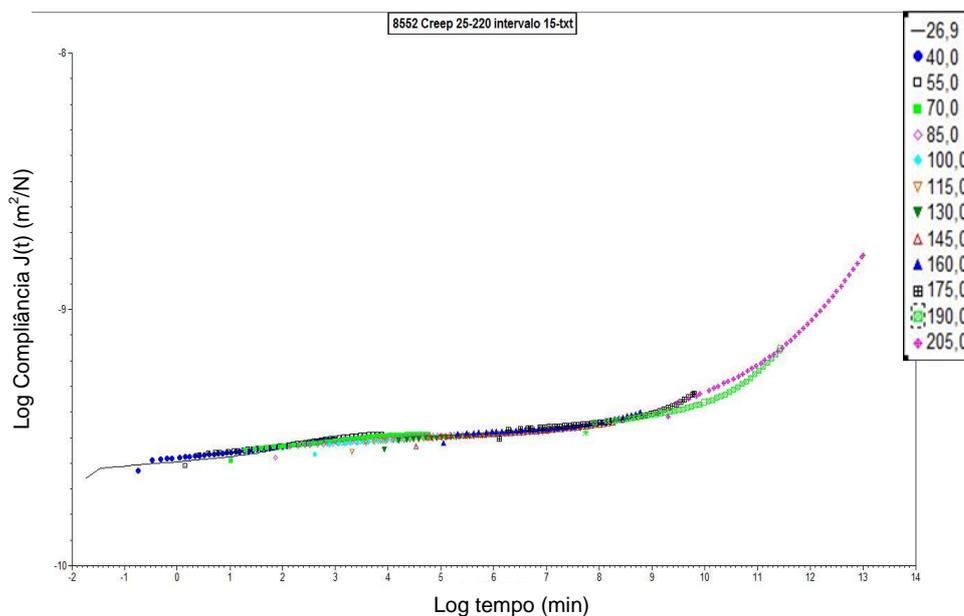


Figura 48 – Curvas mestre em fluência (log compliância versus log tempo(s)), da resina 8552 pura.

Ao se comparar as curvas do ensaio de fluência em tempo real (Figura 44), cujos resultados foram obtidos em escala temporal de 100min, ou 102 min, com dados de fluência já deslocados (Figura 48), é possível avaliar as vantagens do uso desta metodologia em relação à análise inicial. Enquanto a avaliação experimental apresenta resultados de 10^2 min, a curva mestre mostra extrapolação para 10^{13} min, que se convertido em horas, dias e anos, tem-se, finalmente, o valor de 19.025.875 anos. Este valor extrapolado do comportamento da propriedade para longos tempos é praticamente inviável, em termos operacionais e de custo em laboratório convencional.

De maneira prática, a indústria aeronáutica considera o tempo médio estimado de 20 a 25 anos na avaliação de propriedades dos materiais utilizados em aeronaves. Pois se estima que este seja o tempo de uso de aeronaves comercial e executiva. Neste sentido, 25 anos correspondem a,

aproximadamente, em $1,3 \cdot 10^7$ min. Na Figura 49, este tempo localiza-se aproximadamente na metade desta curva. A partir do gráfico da Figura 48, foram obtidos os valores de fator de deslocamento individualmente para cada isoterma. A

Tabela 7 apresenta os valores extraídos do deslocamento das curvas isotermas para formação da curva mestra.

Tabela 7 – Fatores de deslocamento das isotermas obtidas nas análises dinâmico-mecânicas, em fluência, da amostra de resina pura.

Temperatura (K)	Temperatura (C)	Temperatura ($K^{-1} 10^{-4}$)	Fator de Deslocamento (<i>X-Shift</i>)
300	27	33,3	0,00
313	40	31,9	-1,32
328	55	30,487	-2,64
343	70	29,154	-3,91
358	85	27,933	-4,92
373	100	26,81	-5,92
388	115	25,774	-6,89
403	130	24,814	-7,82
418	145	23,924	-8,63
433	160	23,095	-9,34
448	175	22,322	-10,65
463	190	21,598	-12,20
478	205	20,92	-13,84

Analogamente à resina, o mesmo procedimento foi desenvolvido e aplicado aos resultados das análises de DMTA realizadas com as amostras de compósitos. A Figura 50 e Figura 51 referem-se à amostra de compósito #1, assim como os dados da Tabela 8. Os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

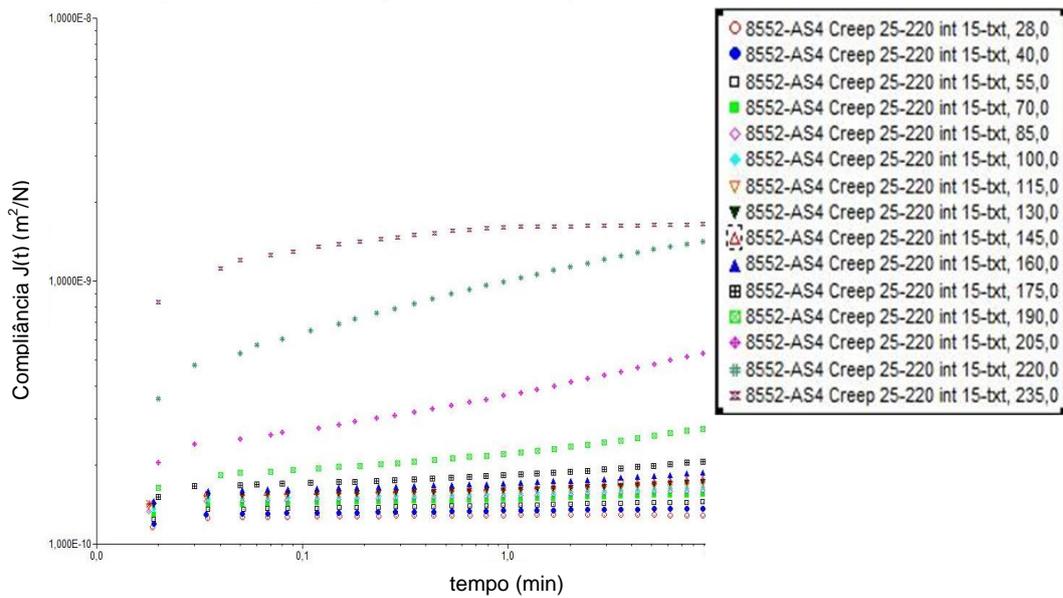


Figura 50 – Curvas de compliância *versus* tempo de decaimento, em escala logarítmica, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isotermas, da amostra compósito #1.

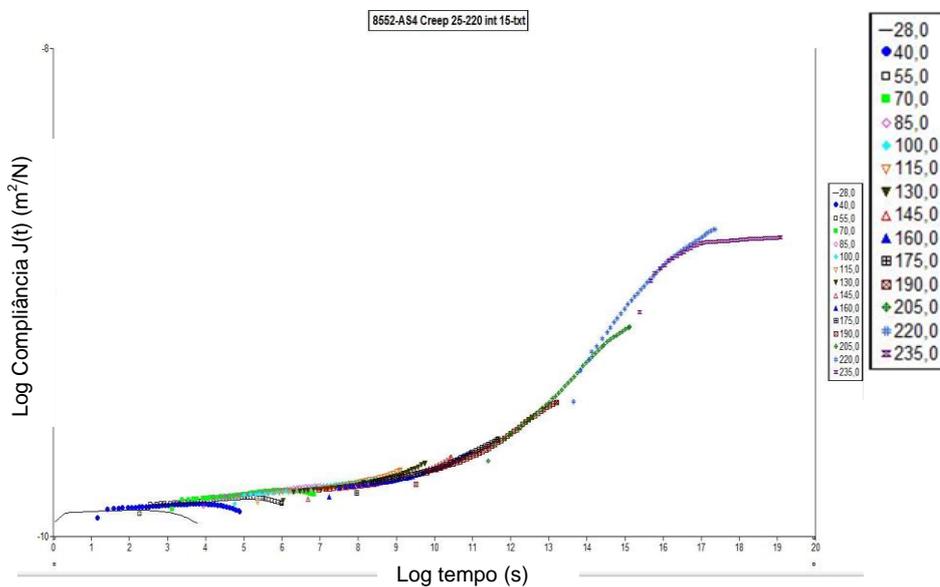


Figura 51 – Curvas mestre em fluência (log compliância *versus* log tempo(s)), da amostra de compósito #1.

Tabela 8 – Fatores de deslocamento das isotermas obtidas nas análises dinâmico-mecânicas, em fluência, da amostra de compósito #1.

Temperatura (K)	Temperatura (C)	Temperatura ($K^{-1} 10^{-4}$)	Fator de Deslocamento (<i>X-Shift</i>)
301	28	33,2	0,00
313	40	32,0	-1,10
328	55	30,5	-2,22
343	70	29,2	-3,07
358	85	27,9	-3,90
373	100	26,8	-4,70
388	115	25,8	-5,32
403	130	24,8	-5,98
418	145	23,9	-6,68
433	160	23,1	-7,18
448	175	22,3	-7,89
463	190	21,6	-9,43
478	205	20,9	-11,34
493	220	20,3	-13,58
508	235	19,7	-15,30

Com os dados de temperatura em K^{-1} e os fatores de deslocamento da (Tabela 8), foi possível construir a curva mostrada na Figura 54 que apresenta os valores de cada fator de deslocamento e sua respectiva temperatura transformada em Kelvin e corrigida.

Da mesma maneira, foram construídas a Figura 51, Figura 52 e Figura 53 e a Tabela 9, referente à segunda amostra de compósito analisada.

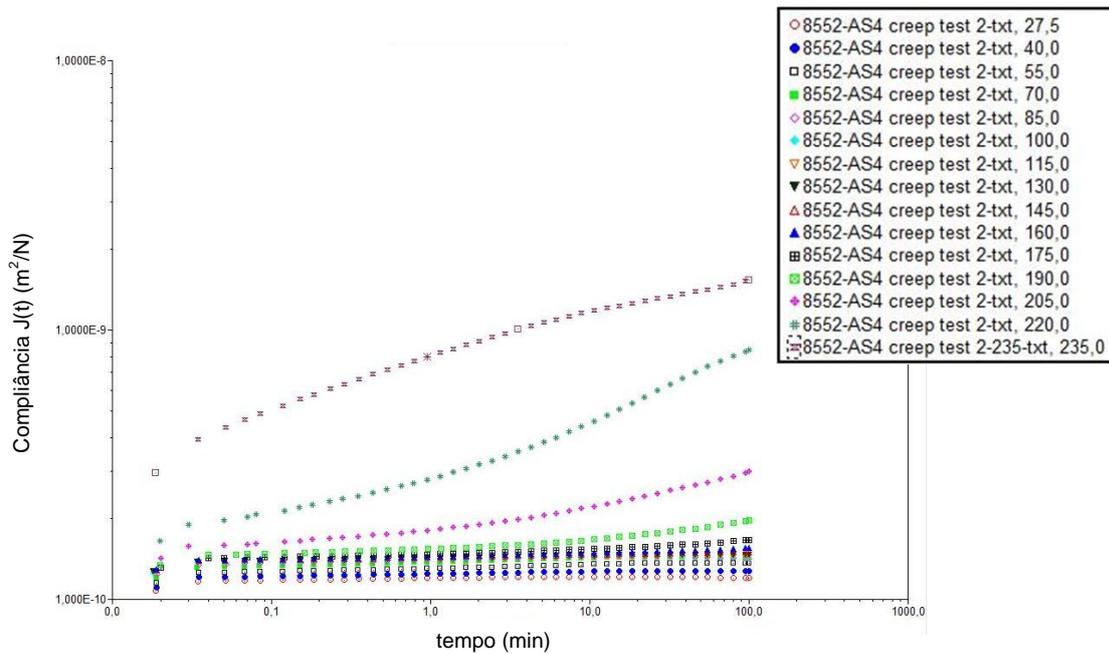


Figura 52 – Curvas de compliância *versus* tempo de decaimento, em escala logarítmica, obtidas em ensaio de fluência, em diversas isothermas, da amostra compósito #2.

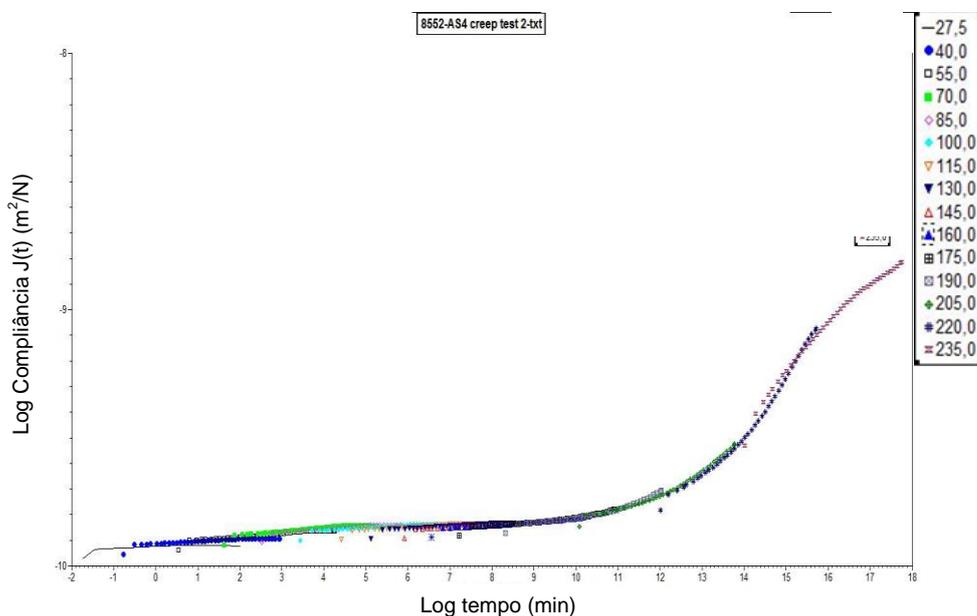


Figura 53 – Curvas mestre em fluência (log compliância *versus* log tempo(s)), da amostra de compósito #2.

Tabela 9 – Fatores de deslocamento das isotermas obtidas nas análises dinâmico-mecânicas, em fluência, da amostra de compósito #2.

Temperatura (K)	Temperatura (C)	Temperatura ($K^{-1} 10^{-4}$)	Fator de Deslocamento (<i>X-Shift</i>)
301	28	33,28	0,00
313	40	31,95	-0,95
328	55	30,49	-2,27
343	70	29,16	-3,35
358	85	27,93	-4,24
373	100	26,81	-5,19
388	115	25,77	-6,14
403	130	24,82	-6,86
418	145	23,92	-7,64
433	160	23,10	-8,29
448	175	22,32	-8,92
463	190	21,60	-10,03
478	205	20,92	-11,77
493	220	20,28	-13,71
508	235	19,69	-15,74

4.3 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Utilizando-se o software Rheology Advanced Data Analysis, versão 5.0.38, tentou-se obter a correlação entre o fator de deslocamento tempo-temperatura *versus* temperatura (K), usando os ajustes WLF e Arrhenius. No entanto, este procedimento não foi possível, pois os dados não eram processados, sem em princípio, uma possível razão detectada. Desconsiderou-se, então, o ajuste automático das curvas pelo uso do aplicativo disponível no software do equipamento e procedeu-se o ajuste manual utilizando o próprio software.

Nas primeiras isotermas obtidas em cada ensaio, os resultados apresentaram uma margem significativa para escorregamento, ou seja, para cada amostra houve uma grande região de sobreposição em baixas temperaturas. Isto porque as propriedades são muito similares nessa região de análise. Isto não chega a ser um problema, mas foi foco de atenção por demandar um ajuste manual, uma vez que o software não teve sensibilidade para realizar o ajuste destas curvas.

Assim, foram realizados inúmeros ajustes manuais das curvas, por falha do software, e, neste procedimento foi registrada uma diferença de temperatura, na obtenção de T_g , da ordem de 7°C. Essa diferença foi considerada relativamente pouco significativa no valor final de T_g , sendo o procedimento de ajuste manual de obtenção das curvas mestre adotado neste estudo.

Ao final deste procedimento, os resultados foram comparados pelo uso dos fatores de deslocamento em função da temperatura (K), utilizando-se os dados das

Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 9. A Figura 54 reúne os três gráficos obtidos, que não mostram diferenças significativas nas inclinações, podendo-se assumir que estas são similares.

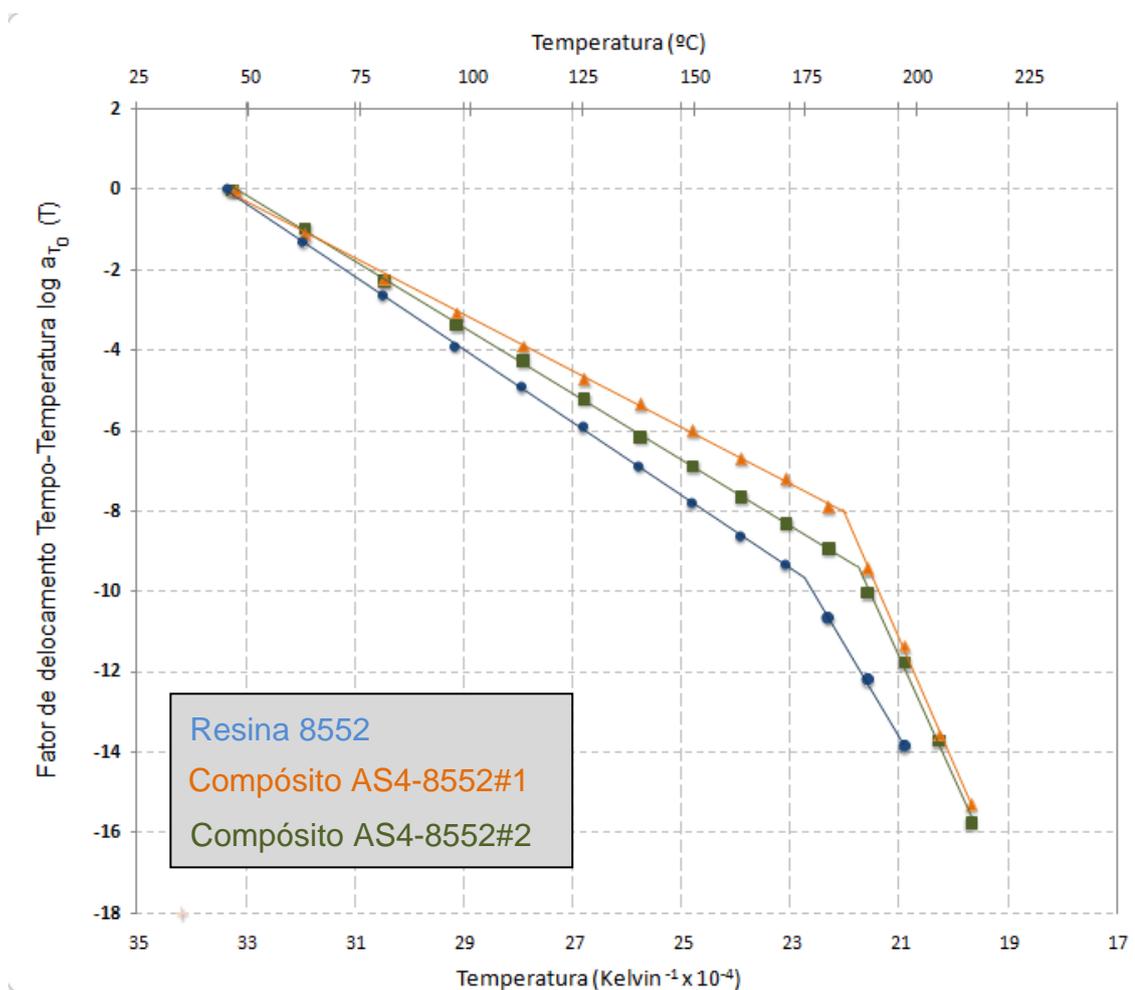


Figura 54 – Curvas de fator de deslocamento tempo-temperatura em função da temperatura (K^{-1}) para as amostras de resina 8552 pura, compósito #1 e #2 analisados.

Deste conjunto de dados, observa-se que cada gráfico é formado por dois trechos de retas, onde a intersecção das mesmas refere-se à temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz de resina. Neste contexto, foi possível obter as equações das retas.

A

Tabela 10 mostra as equações e os valores de T_g de, aproximadamente, 14°C menor que as duas amostras de compósito. Inicialmente, atribui-se que esta diferença pode estar ligada a diferentes graus de reticulação nas amostras de resina e compósito, considerando-se que a resina pura foi curada por duas horas a 180°C e os compósitos foram curados com patamar de 177°C por no

mínimo 5h. Esta diferença de tempo de permanência na temperatura máxima de cura pode ter promovido nas amostras de laminado uma maior reticulação e uma homogeneidade na distribuição das ligações.

É importante mencionar que o equipamento DMTA possui sensibilidade suficiente para detectar pequenas diferenças na estrutura de materiais poliméricos [27]. Assim, apesar de tratar-se da mesma matriz polimérica, resina epóxi 8552, esta diferença de 14°C entre as amostras de resina e de compósitos #q pode ser justificada. Já a diferença de 5°C entre as transições (T_g) das amostras de compósitos #1(181°C) e #2(186°C) pode ser considerada aceitável e pouco significativa, atribuída a possíveis variações da preparação das amostras.

Tabela 10 – Dados calculados a partir das curvas de fator de deslocamento de todas as amostras analisadas.

Material	Equação 1	Equação 2	Temperatura de Interseção ($1/K \cdot 10^{-4}$)	Temperatura de Interseção (°C)
Resina 8552	$y = 0,9096x - 30,363$	$y = 2,2738x - 61,374$	22,7	167
Compósito AS4-8552 #1	$y = 0,7022x - 23,468$	$y = 3,1146x - 76,603$	22,0	181
Compósito AS4-8552 #2	$y = 0,821x - 27,231$	$y = 2,9891x - 74,416$	21,8	186

De modo a comparar a temperatura determinada por esta metodologia, via curvas mestre, fez-se também a determinação deste parâmetro via DMTA, porém utilizando o método de varredura dinâmica convencional. Neste caso, estas análises foram realizadas pelo uso da garra de flexão em três pontos, na frequência de 1Hz e taxa de aquecimento de 3°C/min, conforme a norma ASTM D7028 [46].

A Figura 55 é representativa das curvas obtidas em diversos ensaios realizados em concordância com a norma ASTM D7028. No caso as amostras de compósitos, os corpos de prova foram cortados mantendo a direção das fibras a 90°, ou seja, a direção das fibras foi mantida perpendicular à maior dimensão da amostra ensaiada.

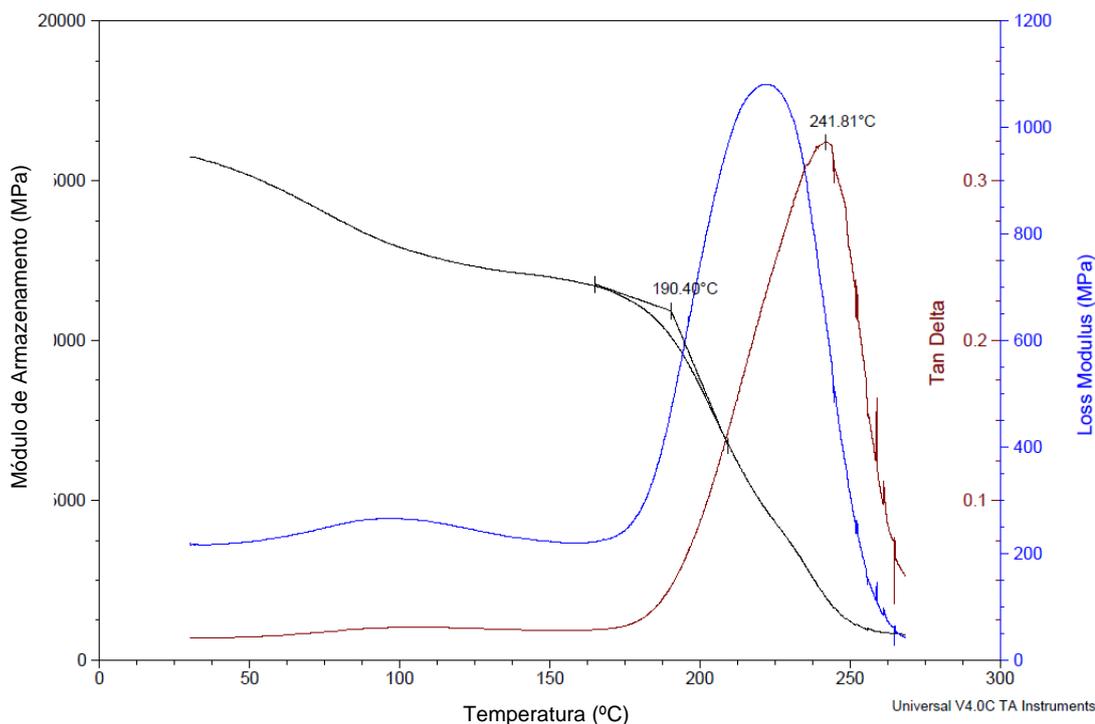


Figura 55 – Varredura dinâmica via DMTA da amostra de compósito AS4/8552 armazenada por 6 meses, utilizando-se os seguintes parâmetros: 1 Hz, temperaturas entre 35°C e 270°C, amostra de 1mm de espessura com fibras a 90° e garra de flexão em três pontos.

Dessa forma, os valores de T_g obtidos por DMTA via ensaio dinâmico de fluência e de varredura dinâmica convencional puderam ser comparados. A Tabela 11 apresenta esses valores de T_g obtidos.

Comparando-se os valores apresentados, conclui-se que o valor médio de T_g obtido por DMTA pelo método de varredura dinâmica convencional (192°C) é ligeiramente inferior ao valor de referência apresentado pelo fornecedor em catálogo (200°C na condição seca) [34]. Vale salientar que o fornecedor não discrimina a técnica utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea do material. Assim, esta variação nos valores de T_g reforça a importância de se estabelecer parâmetros, como definir a técnica utilizada na medida e o condicionamento da amostra, para que comparações possam ser efetivamente válidas.

Independentemente da técnica utilizada para determinar este parâmetro, sabe-se que a T_g pode ser reduzida pela influência de umidade no laminado [16]. Como mostra a Figura 55, existe um decréscimo do parâmetro E' (módulo de armazenamento) com o aumento da temperatura, sugerindo que esta amostra estocada por 6 meses possa ter sofrido um condicionamento higrotérmico involuntário, que degradou o seu comportamento mecânico e diminuiu a sua temperatura de transição vítrea.

Além disto, a redução indicada pelo fornecedor em 46°C da T_g reforça que há comprometimento desta propriedade quando a exposição à umidade não for controlada durante a preparação da amostra. Isto implica em cuidados, como adoção de procedimento de secagem antes da realização dos ensaios.

Tabela 11 – Valores de T_g obtidos por DMTA e DSC das amostras de resina e compósitos.

Corpo de prova	T_g (°C)		
	Obtida através do gráfico de fator de deslocamento <i>versus</i> temperatura	Valor médio obtido através de varredura dinâmica em DMTA em 2 corpos de prova	Valor apresentado em catálogo do material pelo fabricante HEXCEL*[34]
Resina 8552	167		
Compósito #1	181	192 ± 2	200 (seco)
Compósito #2	186		154 (úmido)

*Referência não esclarece método utilizado para obtenção do valor de T_g .

Agora, comparando-se os resultados de T_g obtidos nos ensaios de fluência no DMTA com outras metodologias, por exemplo, análise dinâmica convencional por DMTA e por calorimetria exploratória diferencial (DSC), deve-se levar em consideração a influência da taxa de aquecimento na obtenção dos resultados. Nos ensaios de fluência realizados neste estudo, os incrementos de temperatura foram de 15°C a cada 110 minutos, a taxa de aquecimento pode ser estimada em aproximadamente 0,13°C/min. Valor esse considerado lento em análises térmicas convencionais. Nesse sentido, sabe-se que a determinação da T_g é influenciada por este parâmetro de análise, onde esta

temperatura desloca-se para valores maiores com o aumento da taxa de aquecimento.

Na intenção de validar esta consideração, fez-se o uso da técnica de DSC, com diferentes taxas de aquecimento, para exemplificar este fenômeno. Esta análise foi então realizada em taxas de aquecimento de 2,0°, 10° e 20°C/min. Os resultados obtidos comprovam que um ensaio feito a uma taxa de aquecimento mais elevada, desloca os valores de T_g para temperaturas mais altas (Figura 56). Assim, a curva obtida na taxa de aquecimento de 2,0°C/min mostra a temperatura de transição vítrea em, aproximadamente, 195°C. Já nas taxas de 10 e 20°C/min, a T_g se desloca para cerca de 211°C e 215°C, respectivamente.

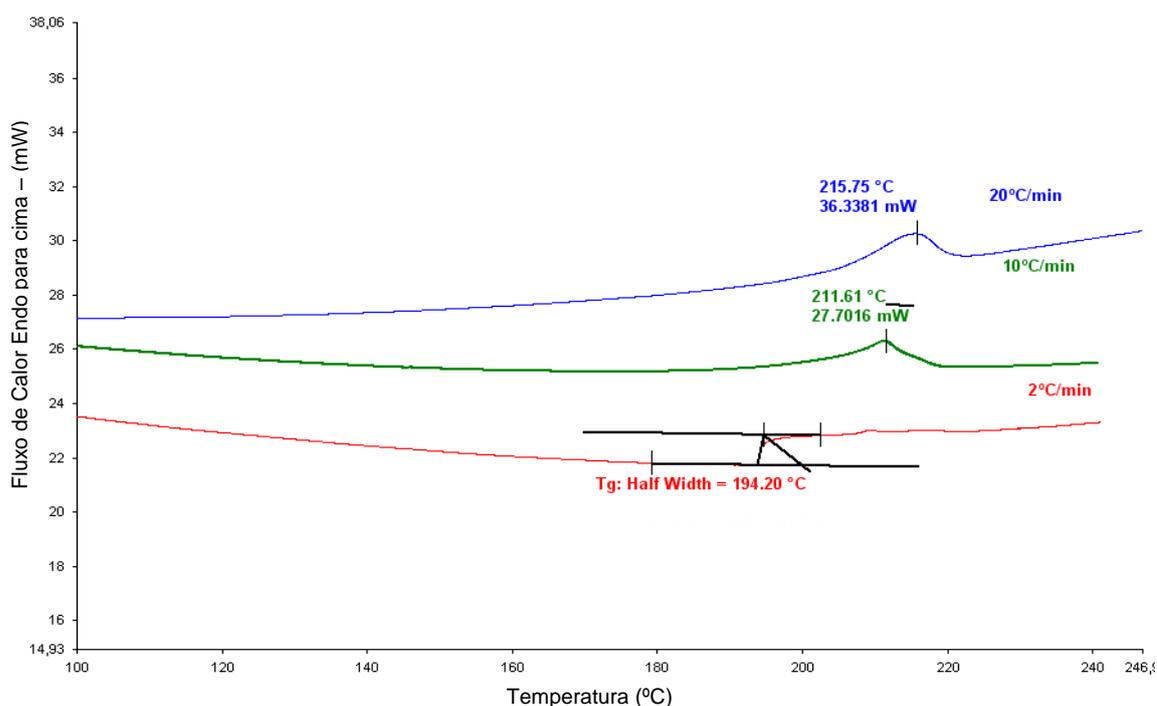


Figura 56 – Comparação de T_g obtida através de ensaios em DSC realizados em amostras de compósito a diferentes taxas de aquecimento.

Deste modo, pode-se afirmar que quanto menor é a taxa de aquecimento durante a análise térmica, maior será a redução da T_g . Isto justifica os menores valores de T_g obtidos por fluência.

5 CONCLUSÕES DO TRABALHO

Com base nos resultados obtidos neste estudo, é possível concluir que:

1. A metodologia desenvolvida em ensaio de fluência via DMTA apresenta adesão aos conceitos básicos da viscoelasticidade de materiais e, portanto, pode ser utilizada como método para determinação de fator de deslocamento com objetivo de aplicá-lo em técnicas de ensaios acelerados.

2. A técnica dinâmica não se mostrou adequada na obtenção de curva mestre, devido ao fato dos ensaios terem sido realizados em estreita faixa de frequências e sob isotermas com intervalos muito espaçados. Assim, sugere-se que para obtenção de curvas mestre por meio da técnica dinâmica, com o ajuste adequado ou sobreposição em uma região com um número de pontos suficientes, deve-se utilizar um intervalo menor que 15°C entre as isotermas de ensaios e tempos maiores, como frequências entre 0,01 a 1000Hz. Dessa forma, o ajuste final das curvas pode ser favorecido.

3. A preparação das amostras é uma etapa importante e determinante para construir curvas mestre. Deste modo, sugere-se que para obtenção de curvas representativas, é necessário adotar um procedimento cuidadoso durante a laminação do material compósito, de modo a garantir o alinhamento das amostras e espessura uniforme das amostras e, também, controlar o ambiente de estocagem e de análise das amostras, de modo que a umidade não interfira nas propriedades finais do compósito laminado.

4. O trabalho contribuiu cientificamente para o desenvolvimento das curvas mestre, que são o início da predição do comportamento de compósitos avançados. O objetivo do trabalho foi atingido, pois os fatores de deslocamentos obtidos através destas curvas apóiam desenvolvimentos de trabalhos no futuro, como aplicação da previsão do comportamento mecânico em ensaios estáticos e dinâmicos de amostras representativas de peças aeronáuticas.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As análises feitas neste trabalho atenderam à expectativa de prospecção e iniciação da prática dos conceitos de testes acelerados, com o objetivo de estimar propriedades de materiais compósitos em dezenas de anos de aplicação. No entanto, nesta oportunidade foram reveladas muitas perguntas ainda sem respostas, como as listadas a seguir:

1. Obtenção de curvas mestre em superposição de temperaturas para amostras com orientação das fibras a 0° e 90° ;
2. Obtenção de curvas mestre para amostras de tecido $0^{\circ}/90^{\circ}$ e compará-la aos resultados obtidos no item 1 ;
3. Obtenção de curvas mestre para amostras de laminados híbridos, contendo fibras unidirecionais e bi-direcionalmente dispostas, e compará-las aos itens 1 e 2;
4. Obtenção do máximo desempenho do equipamento, utilizando de todo o intervalo possível de temperaturas (-100°C a 600°C) e de frequências (0,01 a 200Hz) para o levantamento de curvas mestre mais completas;
5. Utilização de intervalos de tempo maiores, como 1000 minutos, e intervalos de temperatura menores, como 10°C ou mesmo 5°C , para futuras análises;
6. Repetição dos ensaios em modo dinâmico, utilizando-se amostras mais espessas, para tentar reduzir a ressonância (ruído indesejável); e
7. Comparação dos comportamentos de amostras recém curadas em ciclo de cura conforme sugere o fabricante da matéria prima e amostras recém secadas;
8. Análises através de microscopia eletrônica para avaliação interfase nos resultados dos ensaios.

7 APÊNDICE A

São dadas as relações de resistência mecânica nas Equações 1, 2 e 3.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{M}{I} y \quad (2)$$

$$\delta = \frac{P L^3}{48 E I} \quad (3)$$

Após manipulações matemáticas da Equação 1 e Equação 2, chega-se a forma da Equação 4 e Equação 5.

$$\sigma = E \varepsilon \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{\frac{P L}{4} \cdot \frac{h}{2}}{I} = \frac{P L h}{8 I} \quad (5)$$

Portanto, equivalendo-se a Equação 4 e a Equação 5, obtém-se a Equação 6.

$$\varepsilon = \frac{P L h}{8 I E} \quad (6)$$

Então, pode-se relacionar a Equação 6 e a Equação 3, para se obter a Equação 7.

$$\delta = \frac{\frac{P L^3}{48 E I} \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\frac{P L^3}{48 E I} \varepsilon}{\frac{P L h}{8 I E}} = \frac{L^2 \varepsilon}{6 h} \quad (7)$$

Dessa maneira, a equação de definição de amplitude no ensaio de flexão em três pontos é $\delta = \frac{L^2}{6h} \varepsilon$. Esta equação foi utilizada para os cálculos demonstrados a seguir.

Para amostra de resina pura 8552, $\varepsilon = 0,1\%$ de deformação, tem-se:

$$\delta = \frac{L^2}{6h} \varepsilon = \frac{(50)^2}{6(1,75)(0,001)} = 0,24mm \quad \text{ou} \quad \delta = 240\mu m$$

Para amostra de compósito 8552/AS4, $\varepsilon = 0,1\%$ de deformação, tem-se:

$$\delta = \frac{L^2}{6h} \varepsilon = \frac{(50)^2}{6(0,99)(0,001)}$$

$\delta = 0,420mm$ ou $\delta = 420\mu m$

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Chawla, Krishan K., **Composite Materials, Science and Engineering**, Second Edition, New York, 1998;
- 2 Composites in the airframe and primary structure, Revista AERO, 2006, **The Boeing Company Web Site**, Disponível em http://www.boeing.com/commercial/aeromagazine/articles/qtr_4_06/AERO_Q406_article4.pdf, Acessado em 01 de Agosto de 2009.
- 3 International Civil Aviation Organization, **Annual Report of The Council**, 2007. Disponível em <http://www.icao.int/icaonet/dcs/9898/9898_en.pdf> Acesso em 8 de Outubro de 2008.
- 4 Market Outlook 2008-2027, 5ª Edição, EMBRAER, Disponível em <<http://www.embraer.com.br>> Acesso em 8 de Outubro de 2008.
- 5 Gentry, T.R., Bank, L.C., Barkatt, A, and Prian, L., **Accelerated Test Methods to Determine the Long-Term Behavior of Composite Highway Structures Subject to Environmental Loading**, Journal of Composites Technology & Research, JCTER, Vol. 20, n.1, January 1998, p.38-50,
- 6 Jones, Robert M., **Mechanics of Composite Materials**, Segunda edição, 1999.
- 7 Os primórdios da resina epóxi, **Revista Pisos Industriais**, Ano 1, Edição 02, disponível no website em 26 de fevereiro de 2007, <http://www.pisosindustriais.com.br/materias/noticia.asp?ID=39>;

-
- 8 May, Clayton A., **Introduction to Epoxy Resins**, Watsonville, California, Second Edition, 1988.
- 9 Tintas Epóxi, Escassez global de resina mantém preços elevados, **Revista Química e Derivados**, 2006. Disponível em <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd453/tintas_epoxi1.html>; Acesso em 6 de Outubro de 2008.
- 10 CHUNG, Deborah D L, **Carbon Fiber Composites**, Introduction to Carbon Fibers, 1994
- 11 Sousa, J.A. e Hage Jr., E., **Compósitos Termoplásticos**, Apostila do curso Tecnologia de Termoplástico ministrado para Robert Bosch LTDA, 234p., Campinas, SP, Agosto de 2005;
- 12 Pesquisa por “carbon fiber” em <http://www.answers.com/topic/carbon-fiber?cat=technology>, acessado em 27 de Abril de 2009;
- 13 Pesquisa por “carbon fiber” em http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cfaser_haarrp.jpg, acessado em 27 de abril de 2009.
- 14 Roberts, Tony, **The Carbon Fiber Industry**, Global Strategic Market Evaluation 2006-2010, Materials Technology Publications, Nov 2006.
- 15 Saab Aerostructures invests for the future, 2006. Disponível em <http://www.saabgroup.com/en/AboutSaab/Organisation/SaabAerostructures/CNB/200604/ATML.htm>. Acessado em 8 de Outubro de 2008.

-
- 16 ASM International Comitee, Engineered Materials Handbook, USA, ASM International, Volume 21: Composites, 2001
 - 17 Peters, S.T. Handbook of Composite, Segunda edição, Inglaterra, 1998.
 - 18 Ferrari, Vanessa M., Estudo de Cura de Pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono por meio das técnicas de DSC e DMTA, Tese de Doutorado, ITA, 2005.
 - 19 Department of Defense HANDBOOK, Polymer Matrix Composites, Volume 3, Material usage, design and analysis, MIL HDBK 17-3D, 1997
 - 20 Moores, Victoria, Alenia Composite to acquire second Dreamliner autoclave, Revista Flight International, EUA, edição de julho de 2008.
 - 21 Aerospace Composite Products website, disponível em < <http://www.acp-composites.com/acp-pics.htm>>. Acesso em 19 de Outubro de 2008.
 - 22 Halliday, Resnick, Walker, Fundamentals of Physics, 5th Edition, Wiley 1997
 - 23 Nielsen, Lawrence E. Mechanical Properties of Polymers and Composites, Vol.1, 1974;
 - 24 Aboudi, Jacob, Mechanics of Composite Materials, Israel, 1991.
 - 25 Manrich, Silvio; Pessan, Luiz A.; **Apostila do Curso de Reologia**, Conceitos Básicos, UFSCar, São Carlos, 1987.

-
- 26 Williams, Malcolm L., Landel, Robert L. and Ferry, John D., **The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids**, Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms, paginas 3701 a 3707, Julho 1955.
- 27 Canevarolo Jr., Sebastião, **Técnicas de Caracterização de Materiais**, p. 263-284 por Canevarolo Jr., Sebastião, ArtLiber, 2007.
- 28 Cassu, Silvana N., Felisberti, M. Isabel, **Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas**, Revista Química Nova, Volume 28, Número 2, p.255-263, 2005.
- 29 TA Instruments Brochure, Thermal Analysis, p.85 a 99, 2008.
- 30 Sichina, William, Gill, P.S., **Characterization of Composites using Dynamic Mechanical Analysis**, 33rd International SAMPE Symposium, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, p. 1-11, USA, 1988.
- 31 Abdel-Magid, Beckry M.; Gates, Thomas S.; **Accelerated Testing of Polymeric Composites Using the Dynamic Mechanical Analyser**; NASA, 2000;
- 32 Miyano, Y, Nakada,M., Nishigaki, K., **Prediction of long term fatigue life of quase-isotropic CFRP laminates for aircraft use**, International Journal of Fatigue 28, p. 1217-1225, 2006
- 33 Miyano, Y, Nakada,M., Nishigaki, K., **Prediction of long term fatigue life of quase-isotropic CFRP laminates for aircraft use**, International Journal of Fatigue 28, p. 1217-1225, 2006

34 HexPly® 8552, **Epoxy Matrix (180°C/350°F curing matrix) Product Data**, Hexcel Composites , Publication FTA072b, Março 2007. Disponível em <http://www.hexcel.com/NR/rdonlyres/B99A007A-C050-4439-9E59-828F539B03A4/0/HexPly_8552_eu.pdf>. Acesso em 7 de Outubro de 2008.7

35 DMA 2980 User Manual, TA Instruments, 2002.

36 Miyano, Yasushi; Nakada, Masayuki; Muki, Rokuro; **Applicability of Fatigue Life Prediction Method to Polymer Composites**, Mechanics of Time-Dependent Materials, p.141-157,1999.

37 Miyano, Yasushi; Nakada, Masayuki; Kudoh, Hiroshi; Muki, Rokuro; **Determination of Tensile Fatigue Life of Unidirectional CFRP Specimens by Strand Testing**, Mechanics of Time-Dependent Materials, p.127-137,2000.

38 Miyano, Yasushi; McMurray, Michael K.; Kitade, Norimitsu; Nakada, Masayuki; Mohri, Michihiro, **Loading rate and temperature dependence of flexural behaviour of unidirectional pitch-based CFRP laminates**, Composites, Volume 26, Number 10, 1995;

39 ASTM D5418, **Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Dual-Cantilever Beam)**, 2007.

40 Miyano, Yasushi; Nakada, Masayuki; Muki, Rokuro; **Applicability of Fatigue Life Prediction Method to Polymer Composites**, Mechanics of Time-Dependent Materials, p.141-157,1999.

41 Miyano, Yasushi; Nakada, Masayuki; Kudoh, Hiroshi; Muki, Rokuro; **Determination of Tensile Fatigue Life of Unidirectional CFRP Specimens by Strand Testing**, Mechanics of Time-Dependent Materials, p.127-137,2000.

42 Miyano, Yasushi; McMurray, Michael K.; Kitade, Norimitsu; Nakada, Masayuki; Mohri, Michihiro, **Loading rate and temperature dependence of flexural behaviour of unidirectional pitch-based CFRP laminates**, Composites, Volume 26, Number 10, 1995;

43 ASTM D5023, **Standard Test Method forPlastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending)**, 2001.

44 ASTM D4065, **Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures**, 2006.

45 Farina, L.C., Marinucci, G., Carvalho, O.de, **Caracterização Viscoelástica por meio de Ensaio de Fluência de Compósitos Poliméricos de Matriz de Resina Epoxídica e Fibra de Carbono**, trabalho publicado no Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, novembro 2008.

46 ASTM D7028, **Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dinamic Mechanical Analysis (DMA)**, 2007