



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Estudo dos Efeitos Ambientais no Comportamento Mecânico de Materiais Compósitos

André António Rodrigues Campos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Eletromecânica
(2.º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Paulo Nobre Balbis dos Reis

Covilhã, Outubro de 2012

Aos meus pais e restante família.

Agradecimentos

Quero agradecer ao Professor Doutor Paulo Nobre Balbis dos Reis que, como orientador desta dissertação, me prestou todo o auxílio científico, técnico e pessoal com competência, empenho e amizade, esclarecendo as minhas dúvidas, procurando criticar construtivamente e disponibilizando o seu saber ao longo de todas as etapas deste trabalho.

Agradeço também à empresa NELO, por me ter recebido nas suas instalações, colocando ao dispor os equipamentos e materiais necessários à manufatura dos provetes.

Ao Engenheiro Carlos Coelho, professor do Instituto Politécnico de Abrantes, agradeço todo o apoio e disponibilidade que manteve na realização dos ensaios de impacto.

Ao Professor Rogério, do Departamento de Química da UBI, fico grato pela ajuda na obtenção das soluções ácidas utilizadas nos ensaios de degradação dos materiais compósitos.

Ao meu tio Álvaro, agradeço pelo manifesto interesse no meu sucesso pessoal e académico, atestando-o com o auxílio no manuseio e acondicionamento dos 400 provetes que constituíram os ensaios deste trabalho.

Ao meu colega e amigo, Engenheiro Nelson Figueira, deixo um especial agradecimento pela postura permanente de ajuda e apoio com que me acompanhou neste trabalho.

Aos restantes amigos e colegas, agradeço a força e ânimo que me transmitiram com o seu companheirismo, ajudando a desvalorizar muitas das contrariedades e desilusões.

Aos meus pais, que baseando-se no carinho e compreensão única de pais, proporcionaram todas as condições, o crucial apoio e motivação, para que conseguisse atingir esta meta pessoal e académica.

Resumo

Nos últimos anos temos assistido a um rápido crescimento do uso de materiais compósitos reforçados com fibras em aplicações de engenharia, e esta tendência tenderá a aumentar ainda mais. Este fenómeno ocorre em particular nas indústrias automóvel, aeronáutica e naval onde o uso de materiais compósitos laminados está associado à redução de peso e consequente economia de combustível. No entanto, a sensibilidade destes materiais a cargas de impacto é ainda um sério obstáculo à sua utilização generalizada. Por outro lado, nestas aplicações estes materiais estão sujeitos a vários ambientes hostis promovendo, deste modo, a sua degradação.

Neste contexto, o presente trabalho foi elaborado em colaboração com a empresa Nelo e visa a melhoria da resistência ao impacto de laminados usados na construção de kayaks através do reforço da matriz com pó de cortiça. Posteriormente efetuou-se um estudo exaustivo da degradação destes materiais, em termos de resistência ao impacto, para vários ambientes hostis.

Palavras-chave

Compósitos híbridos; Impacto de baixa velocidade; Ambientes hostis.

Abstract

In recent years, there has been a rapid growth in the use of fibre reinforced composite materials in engineering applications and this will be continuing. Particularly, in the automotive, aerospace and naval industries the use of composite laminates is associated with the reduction of weight and consequent fuel saving and improvement in performance. However, the sensitivity of those materials to impact loads is a serious obstacle to their widespread use. On the other hand, in such applications these materials are subjected to various hostile environments promoting therefore its degradation.

In this context, this work was done in collaboration with the company Nelo and aims to improve the impact resistance of laminates used in building kayaks through enhanced matrix by cork powder. Subsequently, it was performed an exhaustive study of the degradation, in terms of impact strength, for several hostile environments.

Keywords

Hybrid composites; Low-velocity impact; Hostile environments.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Palavras-chave.....	iv
Abstract	v
Keywords	v
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas	x
Nomenclatura	xi
Lista de Acrónimos	xii
Introdução	1
Capítulo 1	2
Enquadramento Teórico.....	2
1.1. Materiais Compósitos	2
1.1.1 Definição e Nota Histórica.....	2
1.1.2 Classificação dos Materiais Compósitos	3
1.1.3 Fibras.....	5
1.1.4 Matrizes.....	7
1.2. Degradação dos Materiais Compósitos	10
1.3. Impacto em Materiais Compósitos	14
Capítulo 2.....	16
Procedimento Experimental.....	16
2.1 Introdução	16
2.2 Processo de fabrico	16
2.3 Provetes.....	18
2.4 Equipamento	18
2.5 Procedimento Experimental.....	20
Capítulo 3	21
Análise e Discussão de Resultados	21
3.1 Introdução	21
3.2 Efeito da Introdução do Reforço na Resistência ao Impacto.....	21
3.3 Estudo da Degradação dos Laminados	29

Capítulo 4.....	45
Conclusões Finais e Recomendações para Trabalhos Futuros	45
4.1 Conclusões Gerais	45
4.2 Recomendações para Trabalhos Futuros	46
Referências Bibliográficas.....	47

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Imagem obtida por microscopia ótica (fibra de reforço (A), zona de interface (B) e matriz (C)) [8].....	4
Figura 1.2 – Classificação dos materiais compósitos [5].....	4
Figura 1.3 - Grupo etano epóxico.....	9
Figura 1.4 - Microfissuras na superfície da matriz de compósito [44].	11
Figura 1.5 - Perda de aderência entre camadas [44].	11
Figura 1.6 – Representação esquemática da progressão dos danos devido a: (a) Esforço de flexão; (b) Esforço de contacto [60].	14
Figura 2.1 – Dimensão das partículas do pó de cortiça.	17
Figura 2.2 – Geometria dos provetes usados nos ensaios de impacto.	18
Figura 2.4 – Máquina de impacto <i>IMATEK-IM10</i>	19
Figura 3.1 – Curvas força-tempo ilustrando o efeito da adição do pó de cortiça na resina epóxi para: a) laminados de Kevlar ensaiados a 4 J; b) laminados de carbono ensaiados a 2 J.	22
Figura 3.2 – Curvas força-deslocamento ilustrando o efeito da adição do pó de cortiça na resina epóxi: a) laminados de Kevlar ensaiados a 4 J; b) laminados de carbono ensaiados a 2 J.....	23
Figura 3.3 – Evolução da força máxima com a energia de impacto: a) laminados de Kevlar; b) laminados de carbono.	24
Figura 3.4 – Evolução do deslocamento máximo com a energia de impacto: laminados de Kevlar; b) laminados de carbono.	25
Figura 3.5 – Evolução do tempo de contato com a energia de impacto: a) laminados de Kevlar; b) laminados de carbono.	26
Figura 3.6 – Curvas energia-tempo ilustrando o efeito da adição do pó de cortiça na resina epóxi: a) laminados de Kevlar ensaiados a 8 J; b) laminados de carbono ensaiados a 8 J.....	27
Figura 3.7 – Evolução da energia dissipada (energia elástica), em percentagem, com a energia de impacto: a) laminados de Kevlar; b) laminados de carbono.	28
Figura 3.8 – Fotos da mistura resina/pó de cortiça.	29
Figura 3.9 – Evolução da força máxima em função do número de dias de imersão em gasóleo para os vários laminados.....	30

Figura 3.10 – Evolução do deslocamento máximo em função do número de dias de imersão em gasóleo para os vários laminados.	31
Figura 3.11 – Evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão em gasóleo para os vários laminados.....	31
Figura 3.12 - Evolução da força máxima em função do número de dias de imersão em H ₂ SO ₄ para os vários laminados.	32
Figura 3.13 - Evolução do deslocamento máximo em função do número de dias de imersão em H ₂ SO ₄ para os vários laminados.....	33
Figura 3.14– Evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão em H ₂ SO ₄ para os vários laminados.	34
Figura 3.15 – Evolução da força máxima em função do número de dias de imersão em HCl para os vários laminados.	34
Figura 3.16 – Evolução do deslocamento máxima em função do número de dias de imersão em HCl para os vários laminados.....	35
Figura 3.17 – Evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão em HCl para os vários laminados.	35
Figura 3.18 – Evolução da força máxima em função do número de dias de imersão em NaOH para os vários laminados.	36
Figura 3.19 – Evolução do deslocamento máximo em função do número de dias de imersão em NaOH para os vários laminados.....	37
Figura 3.20 – Evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão em NaOH para os vários laminados.	38
Figura 3.21 – Comparação da degradação promovida pelas diferentes soluções nos laminados de carbono com resina pura em termos da energia dissipada.....	38
Figura 3.22 – Comparação da degradação promovida pelas diferentes soluções nos laminados de <i>Kevlar</i> com resina pura em termos da energia dissipada.....	39
Figura 3.23 – Evolução da força máxima com o tempo de imersão e tipo de água:	40
Figura 3.24 – Evolução do deslocamento máximo com o tempo de imersão e tipo de água:.....	41
Figura 3.25 – Evolução da energia dissipada com o tempo de imersão e tipo de água: .	42
Figura 3.26 – Evolução da energia dissipada com o tempo de imersão:	43

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Propriedades mecânicas de materiais de reforço monolíticos e fibrosos [16-18].	5
Tabela 1.2 - Propriedades das resinas de poliéster insaturado e vinil-éster [16-18].....	8
Tabela 1.3 - Propriedades das resinas epóxi [16-18].	9
Tabela 1.4 - Fenómenos físicos associados a intervalos de impacto [72, 73].	15
Tabela 2.1 – Constituição dos laminados estudados neste trabalho.	16
Tabela 2.2– Diferentes meios agressivos estudados e respetivo tempo de imersão.	20

Nomenclatura

C_0	Constante de integração
E	Módulo de elasticidade
F	Força
$F_{\text{máx}}$	Força máxima
l_c	Comprimento crítico
m	Massa
T	Temperatura
T_g	Temperatura de transição vítrea
V	Velocidade
V_0	Velocidade inicial
X	Deflexão

Símbolos Gregos

α	Coefficiente de expansão térmica
$\dot{\varepsilon}$	Deformação à compressão
ρ	Massa específica
σ_u	Resistência à tração
σ_y	Tensão média
\varnothing	Diâmetro

Lista de Acrónimos

ASTM	American Society for Testing and Materials
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PEEK	Poli-éter-éter-catano
PEI	Polietermidas
PES	Polyethersulfone
PBT	Polibutilotereftalato
PET	Polietilenotereftalato
PP	Polipropileno
PPS	Polisulfureto de fenileno
PRC	Particulate reinforced composites
PAS	Poliarilenosulfureto
SDNTs	Small-diameter nanotubes
SWNTs	Single-walled nanotubes
PSU	Polissulfona
PAI	Poliamidaimida

Introdução

Nos últimos anos tem-se assistido a um crescimento muito significativo da aplicação dos materiais compósitos nos mais variados campos da engenharia e esta tendência é para se manter como resultado da sua elevada resistência e rigidez específica, bom desempenho à fadiga e boa resistência à corrosão. No entanto, durante as suas atividades operacionais ou de manutenção ocorrem, normalmente, incidentes de impacto a baixa velocidade induzindo, deste modo, danos que afetam significativamente a sua resistência e rigidez. Delaminações, roturas da fibra, fendas na matriz e separação fibra/matriz são danos típicos que se tornam muito perigosos devido ao facto de não serem facilmente detetados visualmente. Assim, a fraca tolerância aos impactos de baixa velocidade ainda é uma limitação à sua utilização em muitas aplicações.

Por outro lado, dado o seu vasto campo de aplicações, ocorrem situações em que estes materiais estão sujeitos a vários ambientes hostis promovendo, a sua degradação. Assim, o estudo deste fenómeno para os mais variados ambientes revela-se da máxima importância, uma vez que as suas propriedades mecânicas podem ser bastante afetadas.

Neste contexto, pretende-se elaborar um estudo ao nível dos compósitos híbridos onde, para além das fibras, se utiliza uma resina reforçada por pó de cortiça com o objetivo de melhorar a sua resistência ao impacto. Posteriormente será efetuada uma abordagem à degradação em termos de resistência ao impacto.

Para tal, esta dissertação encontra-se organizada em 4 capítulos sendo, no capítulo 1, feito um enquadramento teórico sobre materiais compósitos, degradação dos materiais compósitos e impacto nos materiais compósitos. O capítulo 2 descreve as técnicas experimentais utilizadas no trabalho, a manufatura dos diferentes laminados propostos para a realização deste trabalho, a geometria dos provetes e equipamentos utilizados. No capítulo 3 é feita a apresentação dos resultados experimentais e sua discussão. Finalmente, o capítulo 4 apresenta as conclusões finais e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Enquadramento Teórico

Este capítulo pretende, de uma forma sucinta, apresentar alguns conceitos fundamentais sobre os materiais compósitos e seu campo de aplicação. Para uma melhor compreensão das suas propriedades mecânicas faz-se uma breve introdução aos seus constituintes (fibras e matrizes). Seguidamente aborda-se o comportamento destes materiais frente às mais diversas condições de serviço, principalmente quando se trata de condições ambientais adversas. Finalmente termina-se com uma abordagem aos diferentes mecanismos de dano. Neste caso será dado principal enfoque aos danos ocorridos para impactos a baixa velocidade.

1.1. Materiais Compósitos

1.1.1 Definição e Nota Histórica

Segundo a norma ASTM D3878-95, compósito é um composto constituído por dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que se combinam para formar um material com propriedades diferentes da dos materiais que o compõem, as quais resultam do sinergismo físico desenvolvido durante o processamento [1].

O recurso aos materiais compósitos na verdade não é recente, pois a História evidencia que o Homem já combina diferentes materiais ao longo dos séculos. Em 1500 A.C. era comum o uso de barro reforçado com vigas de madeira e palha, obtendo-se assim um compósito ainda que sem a percepção dos dias de hoje. Os egípcios, por exemplo, construía os seus monumentos com o recurso a tijolos de argila (matriz) e palha (reforço). No entanto, pode-se considerar que só a partir de 1937 se iniciou verdadeiramente o desenvolvimento dos atuais compósitos, com a comercialização da fibra de vidro nos Estados Unidos introduzida pela *Owens Corning Fiberglass Company*. Este material surgiu em 1930, quando um engenheiro observou a formação de uma fibra durante o processo de aplicação de letras num frasco de vidro, tendo sido então utilizadas as fibras de vidro como material de isolamento (lã de vidro). No campo aeronáutico, a empresa *Douglas Aircraft* comprou o primeiro rolo de fibra de vidro com o objetivo de solucionar um problema de conformação nas suas linhas de produção. Eles visavam resolver um problema de estrangulamento na confecção de moldes metálicos, onde as chapas passavam por um processo de estampagem por hidropressão. Cada modelo/protótipo de aeronave obrigava a novos moldes, os quais se revelaram pouco versáteis atendendo ao seu difícil manuseamento e custo, uma vez que eram feitos de metal.

Se o ritmo de desenvolvimento dos materiais compósitos já tinha sido influenciado com a introdução no mercado das resinas de poliéster insaturada (1936) e epóxi (1938), a indústria militar foi a grande impulsionadora da aplicação dos materiais compósitos. No campo aeronáutico estes materiais foram a solução encontrada para o paradigma da leveza estrutural *versus* boa resistência mecânica, uma vez que era necessário, cada vez mais, aeronaves com maior capacidade de carga e poder de manobra. Das aplicações mais ousadas destacam-se as asas (seis conjuntos) dos aviões AT-6 e BT-15 [2]. Do ponto de vista naval deu-se a produção de barcos com resinas reforçadas por fibras de vidro e no campo do exército foram várias as aplicações (viaturas de combate, coletes de proteção, etc.).

Na sociedade civil, e em particular após a Segunda Guerra Mundial, as empresas confrontaram-se com a necessidade de identificar novos mercados e produtos para absorver todos os conhecimentos adquiridos no sector militar. Alguma desta tecnologia foi de imediato absorvida pela indústria náutica e automóvel. Por exemplo, em 1948 vários milhares de barcos comerciais foram construídos com resina de poliéster reforçada com fibra de vidro. O primeiro chassis de automóvel surge em 1947, tendo levado ao desenvolvimento do Corvette em 1953 [2]. O conjunto era montado sob uma carroceria de plástico reforçado com fibra-de-vidro, resultando num carro leve. Finalmente, no mercado dos utensílios domésticos são vários os produtos que apareceram no pós-guerra fabricados em materiais compósitos como: banheiras, cabines de chuveiro, tubagem, eletrodomésticos, recipientes de armazenamento, mobiliário, entre outros.

Atualmente podemos afirmar que os materiais compósitos encontraram definitivamente o seu espaço, e continuam a ganhar quota de mercado, especialmente em produtos onde se procura aliar a resistência à leveza. Por exemplo, segundo o SPI Composites Institute, o maior mercado é o dos transportes (31%), seguindo-se a construção (19,7%), marinha (12,4%), equipamentos elétricos/eletrónicos (9,9%) e aviação/aeroespacial (0,8%).

1.1.2 Classificação dos Materiais Compósitos

Os compósitos possuem dois ou mais constituintes fisicamente distintos numa escala microscópica, unidos por uma interface (ver Figura 1.1). A matriz é o constituinte contínuo, nem sempre presente em maior quantidade, e o reforço trata-se do constituinte disperso na matriz responsável pelas propriedades mecânicas. A sua classificação é normalmente feita com base na geometria da unidade representativa de reforço, como se mostra na Figura 1.2.

O elemento de reforço é habitualmente constituído por fibras de diâmetro muito reduzido com elevada resistência e rigidez [3]. A sua distribuição determina a homogeneidade do material, ou seja, uma menor distribuição equivale a uma maior heterogeneidade e conseqüente maior probabilidade de falha [4, 5]. Assim, o comprimento, a orientação e a fração volumétrica são parâmetros importantes no desempenho do compósito de fibras. Por

outro lado as propriedades mecânicas de um material compósito reforçado com partículas (PRC - particulate reinforced composites), dependem de um conjunto de parâmetros, tais como: comprimento, forma, distribuição e composição das partículas de reforço [6, 7].

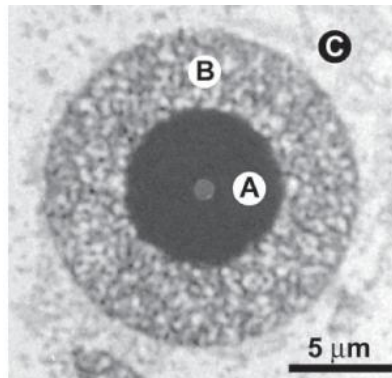


Figura 0.1 - Imagem obtida por microscopia ótica (fibra de reforço (A), zona de interface (B) e matriz (C)) [8].

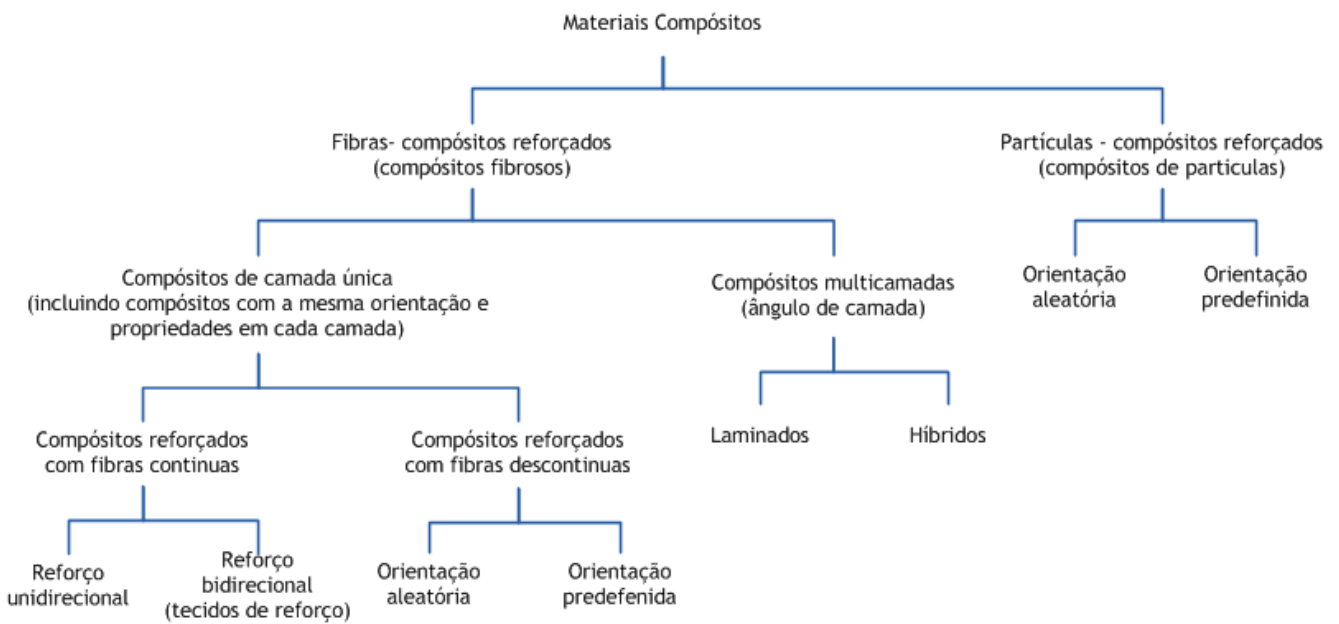


Figura 0.2 - Classificação dos materiais compósitos [5].

As matrizes mais utilizadas são à base de polímeros sintéticos. Devido ao facto do processamento destes compósitos não necessitar de altas pressões e elevadas temperaturas, os equipamentos utilizados na manufatura destes materiais tornam-se menos onerosos [9]. Por outro lado, durante o processo de manufatura, o recurso a este tipo de matrizes minimiza os problemas de degradação dos elementos de reforço face às matrizes metálicas ou cerâmicas.

A qualidade da interface entre a matriz e o reforço é um fator relevante no desempenho mecânico dos compósitos. Uma boa adesão fibra/matriz é crucial para que se processe a

correta distribuição dos esforços entre todas as fibras. No entanto, é nesta zona de transição (interface) entre elementos de rigidez muito diferente que surgem tensões localizadas, as quais favorecem a rotura [10]. Têm sido efetuados vários estudos ao nível da interface, que pretendem não só entender os diversos mecanismos que estabelecem a ligação fibra/matriz, como desenvolver formas de melhorar a sua adesão. Atualmente esse benefício pode ser obtida através de tratamentos químicos, os quais ativam quimicamente as superfícies das fibras e/ou lhes modificam o microrelevo [11, 12]. Nestes casos é típico o recurso aos tratamentos à base de silanos, cuja função consiste em interatuar simultaneamente com as fibras e a matriz através dos seus grupos organofuncionais [13]. Conseguem-se deste modo interfaces mais resistentes e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas [13-15]. Ao nível das partículas, independentemente das naturezas químicas, dimensões ou forma é crucial maximizar a área de contacto entre os dois componentes para se desenvolver uma interação de natureza física, química ou físico-química [1].

1.1.3 Fibras

De um modo geral, as fibras apresentam uma relação comprimento/diâmetro (l/d) superior a 100 μm , diâmetro inferior a 20 μm e classificam-se, de acordo com o seu comprimento, em contínuas ou longas (quando o comprimento médio é de 200-300 mm) e curtas (quando é menor que 25 mm; Whiskers são fibras muito curtas). Na Tabela 1.1 compara-se, por exemplo, as propriedades mecânicas das fibras com os seus homólogos monolíticos.

Tabela 1.1 - Propriedades mecânicas de materiais de reforço monolíticos e fibrosos [16-18].

Material	Tipo	Módulo de Young [GPa]	Resistência à Tração [MPa]
Vidro	Monolítico	72	100
	Fibra (E)	72	3400
Alumina	Monolítico	380	330
	Fibra (FP)	350-380	1700
Carboneto de Silício	Monolítico	410	500
	Fibra (MF)	400	3400
Carbono	Monolítico	10	20
	Fibra (T-300)	235	3200
Polietileno	Monolítico	0,4	26
	Fibra (S 1000)	170	3000

As fibras inorgânicas distinguem-se das fibras poliméricas e de carbono pelo facto de serem na sua maioria isotrópicas, isto é, mantêm as suas propriedades físicas independentemente da direção considerada. As mais comuns são as de vidro, de boro, carboneto de silício, alumina (Al_2O_3) e aluminoborosilicato (Nextel) [19]. De todas, as fibras de vidro são as mais utilizadas por apresentarem baixo custo, elevada tensão de rutura à tração e grande resistência à corrosão. As suas principais desvantagens baseiam-se no baixo módulo, elevada sensibilidade à abrasão durante o seu manuseamento, resistência à fadiga relativamente baixa e fraca adesão à matriz (particularmente na presença de humidade).

A microestrutura da fibra de vidro é constituída por uma rede tridimensional, onde os átomos de silício e oxigénio estão dispostos de forma aleatória o que, deste modo, caracteriza um estado amorfo de propriedades isotrópicas. As fibras de vidro mais utilizadas são do tipo E e S, apresentando estas últimas (vidro tipo S) maiores valores de resistência e tenacidade. Contudo, devido à sua composição e método de processamento, tornam-se sempre mais caras que as fibras do tipo E. Finalmente as fibras do tipo C foram desenvolvidas para aplicações onde se requer uma elevada resistência à corrosão, nomeadamente na exposição a meios ácidos [20-22]. As fibras de boro são produzidas por deposição em fase gasosa ($1260\text{ }^\circ\text{C}$) de boro sobre substratos de tungsténio ou carbono sob a forma filamentar com os diâmetros de 100, 140, e 200 μm [23, 24]. De um modo geral apresentam baixa densidade e elevada resistência e rigidez.

A necessidade tecnológica de operar a alta temperatura abriu caminho às fibras cerâmicas: alumina [25] e carboneto de silício [26]. Estas últimas (SiC), são basicamente obtidas por deposição química em fase vapor e por pirólise controlada de um material polimérico. As fibras SiC , por exemplo, mantêm a sua resistência à tração até temperaturas de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [27].

As fibras de carbono são obtidas pela decomposição térmica de vários precursores orgânicos, tais como: a celulose, que dá origem às chamadas “rayon fibers”, o poliacrilonitrilo (PAN) e o alcatrão “pitch”. Embora o tratamento específico para cada precursor seja diferente, basicamente segue a seguinte sequencia: fiação, estabilização, carbonização e a aplicação de um revestimento ou cola para facilitar o seu manuseamento. Neste contexto podemos dizer que inicialmente são estabilizadas entre os 200 e os $300\text{ }^\circ\text{C}$ numa atmosfera rica em oxigénio, sofrendo posteriormente um aquecimento até uma temperatura que pode variar entre 1000 e os $1500\text{ }^\circ\text{C}$ sob uma atmosfera que ronda geralmente os 95% em teor de carbono. Finalmente, são submetidas a um tratamento de limpeza que, ao mesmo tempo, serve também para agrupar os grupos funcionais à superfície das fibras. Estas fibras caracterizam-se pela sua baixa massa específica, elevada rigidez, elevada tensão de rotura e baixo coeficiente de dilatação [10, 28, 29].

As fibras poliméricas de alto desempenho são normalmente obtidas a partir de: (i) polímeros cristalinos líquidos liotrópicos, como as fibras de aramida (Kevlar); (ii) polímeros

termotrópicos líquidos cristalinos, como o copolímero dos ácidos benzóico e naftóico; (iii) polímeros de cadeia flexível estendida, tais como o polietileno de peso molecular ultra leve [30, 31]. As fibras de aramida foram introduzidas no mercado com o nome de Kevlar® pela DuPont em 1971. A solução de poliamidas aromáticas é mantida a baixa temperatura (entre - 50 °C e -80 °C) sendo, posteriormente, estrugida a uma temperatura de aproximadamente 200 °C [28, 29]. De um modo geral estas fibras caracterizam-se pela excelente resistência química, mecânica, ótima relação resistência/peso, alta tenacidade, boa resistência ao impacto e à fadiga, boa capacidade de amortecimento de vibrações, boas características dieléctricas, elevada resistência a solventes orgânicos, combustíveis e lubrificantes [10].

1.1.4 Matrizes

A matriz liga as fibras num só conjunto assegurando, assim, a distribuição da carga aplicada de uma forma homogénea. Num compósito ideal, quando a falha é dominada pela deformação, a matriz não se degrada durante a fase de carregamento por apresentar um comportamento dúctil relativamente às fibras, para além de a sua rigidez ser bastante inferior. No entanto, apesar de suportarem apenas uma pequena parte da carga aplicada, pode dizer-se que quanto mais resistentes forem melhor será o desempenho do compósito. As propriedades das resinas condicionam ainda a agressividade do meio sobre o compósito.

Atualmente existe uma grande variedade de resinas de acordo com as aplicações específicas pretendidas. Uma primeira classificação pode fazer-se em torno da sua natureza termoplástica ou termoendurecível (termofixa), que, desde logo condiciona os processos de fabrico e tipo de aplicações.

Numa matriz termoendurecível as cadeias poliméricas apresentam ligações cruzadas, o que as torna rígidas. O facto de poderem ser desenvolvidas à temperatura ambiente por adição adequada de reagentes químicos (solução de monómero e catalisador), faz com que tenham um elevado sucesso na indústria dos materiais compósitos. As principais resinas termoendurecíveis são as de poliéster insaturado, epóxi, vinil-éster e fenólica.

As resinas de **Poliéster Insaturado** são basicamente constituídas por um polímero linear, resultante da reação de poliesterificação de um diácido com um diálcool, ambos orgânicos e um deles insaturado, diluído num agente de reticulação. Estas resinas são muito utilizadas nos compósitos devido ao seu baixo custo, facilidade de processamento e bom compromisso entre propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas (durabilidade quando expostas ao ambiente) [32]. A reação de cura é iniciada por adição de pequenas quantidades de catalisador à resina, o qual se decompõe em radicais livres por ação da temperatura. O tempo de cura depende sobretudo da taxa de decomposição do catalisador. Por sua vez as **Resinas de Vinil-éster** obtêm-se a partir da reação entre um ácido carboxílico insaturado (por exemplo, ácido metacrílico ou acrílico) e uma resina epóxi. Apresentam cadeias lineares

semelhantes às das resinas epóxi, com exceção dos grupos terminais, únicos reativos, que são do tipo éster. A sua cura pode ser, assim, efetuada por um processo semelhante ao das resinas de poliéster. As principais vantagens destas resinas em relação às resinas de poliéster insaturado são a menor suscetibilidade a ataques químicos, menor densidade (menos ligações cruzadas) que vai favorecer o alongamento e elevar a tensão de rotura, baixa viscosidade e um processo de cura mais rápido [32]. A principal desvantagem consiste na sua retração volumétrica, na gama de 5-10%, no decurso da cura. Na Tabela 1.2 apresenta-se as principais propriedades das resinas de poliéster insaturado e vinil-éster.

Tabela 1.2 - Propriedades das resinas de poliéster insaturado e vinil-éster [16-18].

Propriedades	Poliéster insaturado	Vinil-éster
Massa específica [g/cm ³]	1,10 - 1,40	1,12 - 1,32
Módulo de elasticidade [GPa]	2,10 - 3,45	3,0 - 3,5
Resistência à tração [MPa]	34,5 - 103,5	73,0 - 81,0
Coefficiente de expansão térmica linear [10 ⁻⁶ C ⁻¹]	55 - 110	---
Temperatura de deflexão térmica [°C]	60 - 205	93 - 135
Retração durante a cura [%]	5 - 12	5,4 - 10,3
Absorção de água em 24h [%]	0,15 - 0,6	0,01 - 0,2

As resinas **Epóxi** contêm, todas elas, um grupo epóxido que desempenha um papel essencial nas reações de polimerização (cura). Estas resinas consistem em polímeros lineares mantidos no estado líquido onde, numa segunda fase, as suas cadeias são reticuladas. Estas resinas são caracterizadas pela presença de um anel de três elementos, Figura 1.3, conhecido como grupo epóxido, oxirano ou etano epóxido. Os grupos epóxidos podem ser convertidos em cadeias tridimensionais rígidas e insolúveis pela ação de agentes de cura. As várias combinações de resinas epoxídicas, agentes de cura e condições de cura (temperatura e pressão) podem resultar em materiais com diferentes densidades de ligações cruzadas e propriedades variadas. Os agentes de cura mais comuns são aminas aromáticas ou alifáticas e anidridos. O processo de cura decorre sem libertação de produtos voláteis, apresentando grande estabilidade dimensional, baixa absorção de água e podem ser utilizadas até uma temperatura máxima de 220 °C [32]. A Tabela 1.3 apresenta as principais propriedades das resinas epóxi.

Finalmente, as resinas **Fenólicas** são o produto da policondensação do fenol com um aldeído, em geral, formaldeído, cujo resultado é um polímero tridimensional com grande resistência térmica e ao fogo, mas com resistência mecânica e química inferior à das resinas de poliéster

e epóxi. A sua principal desvantagem deve-se ao facto de, no processo de cura, ocorrer a libertação de produtos voláteis condicionando, deste modo, a sua utilização [32].

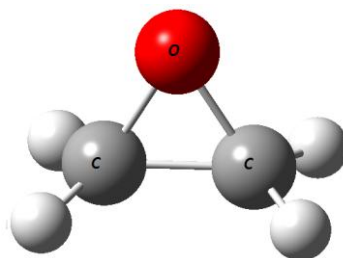


Figura 0.3 - Grupo etano epóxido.

Tabela 1.3 - Propriedades das resinas epóxi [16-18].

Propriedades	Resina Epóxi
Massa específica [g/cm ³]	1,2 - 1,3
Módulo de elasticidade [GPa]	2,75 - 4,10
Resistência à tração [MPa]	55 - 130
Coefficiente de expansão térmica linear [10 ⁻⁶ C ⁻¹]	50 - 80
Temperatura de deflexão térmica [°C]	70 - 170
Retração durante a cura [%]	1-5
Absorção de água em 24h [%]	0,08 - 0,15

Os polímeros termoplásticos podem ser processados através do aumento da temperatura até se obter um líquido de alta viscosidade. Neste momento são adicionados os reforços e o material é então submetido a injeção, extrusão ou outros processos de conformação. Uma vez que não ocorrem reações químicas irreversíveis durante o processo de moldação, existe a possibilidade dos termoplásticos serem moldados mais que uma vez. As matrizes mais comuns são o polipropileno (PP), nylon (PA), polibutilotereftalato (PBT), polietilenotereftalato (PET), policarbonato (PC) e sulfureto de polifenileno (PPS). Ao nível das matrizes termoplásticas de elevado desempenho podemos encontrar o poliarilenosulfureto (PAS), o poliéter (PEEK), a polissulfona (PSU), a polietersulfona (PES), a poliamidaimida (PAI) e a poliéterimida (PEI) [33, 34].

1.2. Degradação dos Materiais Compósitos

Dependendo da aplicação do compósito de matriz polimérica, o estudo da sua degradação pode tornar-se da máxima importância, uma vez que as suas propriedades mecânicas (especialmente resistência e rigidez) podem ser significativamente afetadas. Basicamente, ao nível de projeto, os problemas surgem com as gamas de temperaturas de trabalho muito apertadas, a sensibilidade destes materiais à humidade, humidade e temperatura em simultâneo, radiação ultravioleta e meios ácidos/alcalinos [35].

Assim, entende-se por degradação qualquer reação destrutiva que possa ser causada por agentes químicos, físicos, mecânicos ou em simultaneidade. Desta forma pode ocorrer uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos (deterioração progressiva das propriedades mecânicas) incluindo o seu aspeto visual. Se em geral estas reações que conduzem à degradação são indesejáveis, existem aplicações industriais onde elas se revelam determinantes, como no caso dos sacos de lixo, fraldas e embalagens de curta duração, onde se pretende que elas exterminem o produto. Por exemplo na ausência de luz e à temperatura ambiente, a maioria dos polímeros são estáveis por longos períodos de tempo. No entanto, sob a luz do sol a taxa de oxidação dos polímeros é acelerada e este efeito pode ser acentuado pela presença de poluentes atmosféricos, como o nitrogénio e os óxidos de enxofre (componentes frequentes da atmosfera industrial). Neste caso, a degradação ocorre devido aos fenómenos de fotodecomposição (dissociação de moléculas), decomposição química ocasionada pela luz e foto-oxidação (através das moléculas de água). Em geral a fotodecomposição conduz à insaturação no polímero, por outro lado, a foto-oxidação conduz à produção de ácidos carboxílicos [35]. As fibras podem sofrer ainda degradação devido a meios ácidos/alcalinos, absorção de humidade, radiação ultravioleta e temperatura. O processo de degradação fotoquímica por luz ultravioleta (UV) ocorre essencialmente quando as fibras são expostas a ambientes externos [36]. Sendo algumas fibras de natureza hidrófila, as moléculas de água absorvidas passam a atuar como plastificantes das fibras e matriz. Neste caso pode ocorrer também descolamento na interface fibra/resina, como resultado do aparecimento de bolsas de pressão osmótica que surgem pela dissolução de substâncias solúveis em água da superfície da fibra. Desta forma, a degradação do compósito ocorre pela degradação dos constituintes individuais, matriz e fibra, mas também pela perda de interação entre eles [37]. Simultaneamente a humidade pode ainda expor o compósito à ação de bactérias e fungos [38]. Verifica-se assim, que no caso dos compósitos poliméricos pode ocorrer a degradação da matriz, do reforço ou do sistema como um todo.

Praticamente todas as aplicações de engenharia são expostas a mudanças de **Temperatura**. No caso dos materiais compósitos poliméricos este fenómeno torna-se determinante, pois o seu campo de aplicação encontra-se bem limitado. Uma enorme restrição passa logo por estes materiais não poderem ser usados para temperaturas próximas da temperatura de transição

vítrea (T_g), na qual os polímeros perdem abruptamente as suas propriedades físicas e mecânicas [9]. Normalmente, a condutividade ao longo das fibras é maior do que a condutividade através da espessura levando, deste modo, a um aumento de fluxo de calor para ou a partir dos extremos dos laminados em exposição [39, 40]. Verifica-se assim com regularidade que as camadas superficiais são as mais sacrificadas, uma vez que as dilatações térmicas produzem enormes danos no polímero [41, 42]. Por outro lado, devido à incompatibilidade do coeficiente de expansão térmica (CTE) criam-se tensões internas entre camadas que, quando excedem a resistência mecânica do material [43], conduzem a fissuras na matriz. Na Figura 1.4 apresenta-se uma fotografia ilustrando microfissuras típicas na superfície da matriz de um composto e na Figura 1.5 a perda de aderência entre camadas.



Figura 0.4 - Microfissuras na superfície da matriz de composto [44].

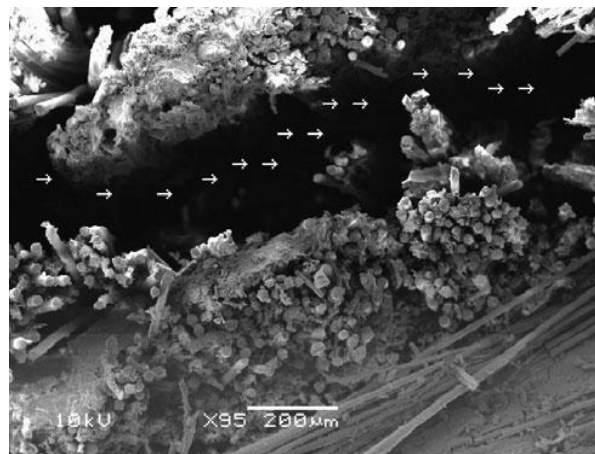


Figura 0.5 - Perda de aderência entre camadas [44].

A **Humidade**, de um modo geral, é apontada como um dos problemas que mais condiciona os materiais compósitos. Na verdade, ela acaba por afetar a matriz, as fibras e a interface, podendo mesmo causar a perda de aderência entre matriz/fibra, condicionando, assim, a integridade destes materiais. O contacto direto com a água acaba por conduzi-la ao interior do material através das fibras (nomeadamente as orgânicas como o Kevlar), através da

interface fibra/matriz, pela natureza hidrófila das matrizes, pelos defeitos ocorridos durante o fabrico, pelos poros existentes na matriz ou pelas fissuras provocadas por fatores ambientais ou de serviço [45, 46]. Vários autores apontam o processo de absorção de água como um processo de difusão volumétrica, em que a cinética de absorção segue a lei de Fick. De acordo com esta lei a massa de água absorvida é proporcional à raiz quadrada do tempo [47, 48].

A polaridade da matriz tem grande influência na absorção de água, pois quanto maior for maior será a sua capacidade de absorção. Por exemplo, as matrizes epóxi que curam por meio de grupos hidroxilas e amínicos, apresentam uma estrutura tridimensional fortemente polar (OH) que facilmente se ligam às moléculas de água por meio de ligações de hidrogénio. Assim, a adição de elementos reativos não-polares conduz a uma diminuição da absorção de água [9, 39, 45]. Por outro lado, a configuração espacial da molécula de resina também tem influência no processo de absorção. Diferentes configurações geométricas espaciais podem resultar numa estrutura mais aberta, o que favorece a absorção e, assim, a água pode alojar-se nos interstícios da estrutura. Consequentemente, polímeros com um arranjo cristalino bem empacotado são mais eficientes na resistência à humidade que aqueles com menor grau de empacotamento. Ao nível da matriz verifica-se também que a temperatura de transição vítrea (T_g) é fortemente condicionada pela humidade. Por exemplo, para cada 1% de ganho em peso ocorre uma redução do T_g entre os 10 e os 20 °C promovendo, deste modo, reduções significativas das propriedades mecânicas do polímero. Finalmente, a humidade ao promover a dilatação introduz tensões internas que, ao excederem as forças de ligação da matriz, promovem fissuras normalmente na camada exterior. As propriedades mecânicas mais uma vez são afetadas bem como estão criadas condições para uma maior absorção de água [49, 50].

A grande sensibilidade à **Radiação Ultravioleta (UV)** e consequente degradação que os compósitos laminados apresentam, sobretudo ao nível do polímero da matriz, acaba por os limitar no seu campo de aplicações. Dependendo do tipo de radiação UV, da intensidade e da quantidade de oxigénio no local da absorção, podem ocorrer rompimentos de ligações na cadeia principal do polímero [51, 52]. Verifica-se que para períodos relativamente curtos de exposição apenas são observadas alterações na morfologia da superfície, enquanto exposições prolongadas conduzem a alterações generalizadas no polímero. A foto-degradação de um polímero devido à exposição UV ocorre pela ativação das suas macro-moléculas como resultado da absorção de fotões. Este processo gera radicais livres na presença de oxigénio e induz a dissociação das ligações químicas na superfície, bem como no interior do material por difusão. As mudanças físicas provocadas por este fenómeno consistem principalmente em descoloração, microfissuras e alterações ao nível da estrutura química do polímero que geram grupos funcionais (grupos olefínicos ou grupos carbinilo). Estes grupos absorvem energia UV e estão envolvidos nas reações que resultam na descoloração e degradação do polímero [53]. A degradação mecânica leva, normalmente, à fragilidade excessiva e afeta a durabilidade a

longo prazo do polímero [54]. A luz do sol, por exemplo, incrementa a taxa de oxidação dos polímeros a qual é acelerada quando associada aos poluentes atmosféricos. Neste caso a radiação ultravioleta revela-se como um fator determinante na degradação de materiais orgânicos através de foto-oxidação.

Algum tipo de **Radiação**, como por exemplo os raios X, β e γ , têm energia suficiente para penetrar nos polímeros e interagir com os seus átomos/eletrões. Esta radiação pode remover um eletrão de um dado átomo, numa orbital específica e converte, deste modo, o átomo em ião. Esta alteração pode conduzir a variações ao nível das propriedades físicas, químicas e mecânicas do polímero.

Mais recentemente têm-se assistido à aplicação dos materiais compósitos em situações que promovem o seu contacto com **Ambientes Agressivos** (condutas de drenagem, tanques, na indústria química e em plataformas offshore) [50, 55]. Mahmoud *et al* [56] mostraram que a variação ocorrida na resistência à flexão, dureza e resistência ao impacto Charpy depende do tipo do ácido e do período de imersão. Por exemplo, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) tem um efeito mais grave na resistência mecânica do que o ácido clorídrico (HCl), nítrico (HNO_3) ou ácido fosfórico (H_3PO_4). Quando, por exemplo, o poliéster reforçado com fibra de vidro é exposto ao ácido sulfúrico verifica-se uma diminuição do módulo à flexão em cerca de 15%, para um período de 90 dias, e quando o mesmo material é exposto ao ácido clorídrico este valor é na ordem dos 10%. Em termos de dureza Barcol ocorre uma redução de 10%, após 90 dias de exposição, e 20% para o H_2SO_4 . Combinando o efeito dos ácidos com a temperatura, todas as propriedades acima mencionadas diminuem significativamente. Por outro lado, Stamenovic *et al* [57] estudaram o efeito das soluções alcalinas e ácidas nas propriedades mecânicas de compósitos de fibra de vidro com resina poliéster. Eles concluíram que a solução alcalina diminui a resistência e o módulo à tração e que esta tendência aumenta com o valor de pH. Quanto às soluções ácidas, elas conduzem ao aumento das propriedades de tração e esta tendência evidencia-se mais à medida que o valor de pH diminui. Para ambas as soluções, Stamenovic *et al* [57] concluíram que as alterações observadas são proporcionais ao tempo de exposição. Os efeitos da concentração do ácido sulfúrico e da sequência de empilhamento no comportamento mecânico de laminados com fibra de vidro e resina epóxi também foram estudados por Pai *et al* [58]. Verificou-se que a degradação do compósito foi mais acentuada quanto maior a concentração de ácido sulfúrico, a qual pode ser explicada pela dissolução da matriz em contato com este ácido [57, 58]. Estudos de degradação, realizados por Sindhu *et al* [56], com diferentes solventes mostraram que a resistência e o módulo à tração aumentam com os ambientes ácidos e diminuem para os outros solventes.

1.3. Impacto em Materiais Compósitos

Os materiais compósitos destacam-se pela sua elevada resistência e rigidez específica, no entanto, a resistência ao impacto na direção da espessura é bastante reduzida quando comparada com a dos metais.

No impacto a alta velocidade o dano causado não se revela problemático em termos de deteção, pois estes são facilmente localizados por inspeção visual e rapidamente reparados. No que concerne aos impactos a baixa velocidade, pequenas quantidades de energia podem ser absorvidas através de mecanismos de dano muito localizados e sem grande deformação plástica. Assim o dano não é facilmente detetado, tornando-se mesmo necessário o recurso a técnicas específicas de deteção. Vários tipos de defeitos podem ocorrer como: delaminações, rotura de fibras, fissuração da matriz e separação fibra/matriz. Dado serem as fibras o elemento de reforço, a sua rotura por impacto afeta significativamente a resistência mecânica dos laminados. No caso das fendas que ocorrem na matriz, elas não conduzem a reduções significativas das capacidades mecânicas, mas revelam-se promotoras das delaminações. Finalmente as delaminações revelam-se o dano mais importante nos compósitos, pois conduzem a uma redução drástica de resistência e rigidez dos laminados. Por exemplo, as cargas de impacto que geram grandes tensões de tração na camada mais afastadas do ponto de contacto conduzem a danos na interface fibra-matriz que, por sua vez, induzem delaminações (Figura 1.6 (a)). Por outro lado, os níveis de energia que promovem o dano local (esforço de contacto) dão origem essencialmente a falhas na interface fibra/matriz com a consequente delaminação (Figura 1.6 (b)) [60]. Em termos de propriedades mecânicas, estes defeitos diminuem a resistência residual à compressão até 60 % [61-67], assim como a sua resistência à flexão [68].

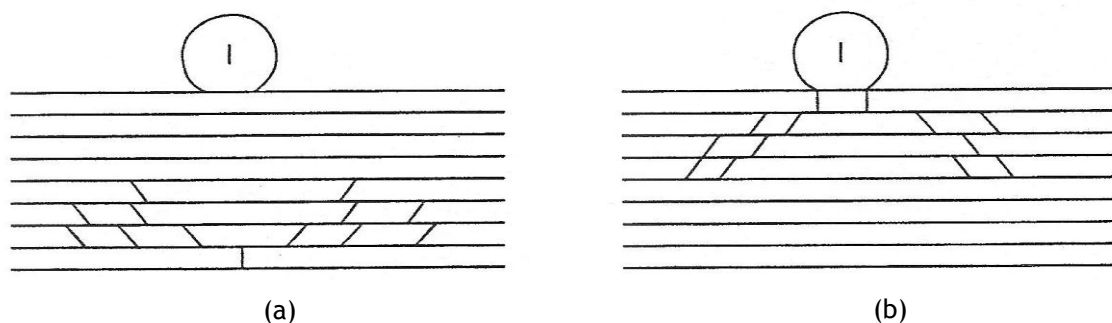


Figura 0.6 - Representação esquemática da progressão dos danos devido a: (a) Esforço de flexão; (b) Esforço de contacto [60].

Verifica-se, que consoante a velocidade de impacto obtém-se diferente tipo de danos. Assim, impacto de baixa velocidade, ou de grande massa, caracteriza-se por uma extensa zona danificada e o tempo de contacto impactor/amostra é cerca de 5 a 10 milissegundos. Quando

o impacto é de alta velocidade, ou de pequena massa, temos uma resposta de carácter localizado e praticamente sem deformação global da estrutura. Neste caso pode existir, ou não, perfuração e o tempo de contacto é muito pequeno, sendo, normalmente, associado à balística [69]. Hogg et al [70] definem impacto de baixa velocidade quando este se situa entre 1 a 10 m/s. Impactos superiores a 100 m/s são classificados como testes balísticos, enquanto para uma velocidade superior a 1000 m/s são denominados de impactos a hiper-velocidade. Robinson *et al* [71] define o impacto de baixa velocidade como sendo aquele em que a onda de tensão não desempenha qualquer papel importante na distribuição de tensões e sugere um modelo simples para fazer a transição para a alta velocidade, dado pela equação 1.1.

$$\varepsilon_c = \frac{\text{velocidade de impacto}}{\text{velocidade do som no material}} \quad (1.1)$$

De acordo com Zukas *et al* [72], o impacto de baixa velocidade ocorre para velocidades menores que 250 m/s. Na gama dos 0.5 aos 2 km/s o impacto é de alta velocidade. O impacto a hipervelocidade dá-se para velocidades superiores a 2 km/s, onde as pressões locais excedem a resistência do material, podendo os sólidos em colisão ser tratados como fluidos na fase inicial do impacto. Para velocidades superiores a 12 Km/h a propagação da energia ocorre a uma taxa tão elevada que ocorre vaporização dos materiais no instante da colisão. De acordo com os vários intervalos de velocidade os fenómenos de impacto encontram-se apresentados na tabela 1.2 [72, 73].

Tabela 1.4 - Fenómenos físicos associados a intervalos de impacto [72, 73].

Velocidade de deformação $\dot{\varepsilon}$	Velocidade de impacto	Efeitos	Causas
10^8	>12 km/s	Impacto explosivo com vaporização	-
10^6 a 10^7	3 a 12 km/s	Impacto hidrodinâmico compressível	Aceleração por explosão
10^4 a 10^6	2 a 3 km/s	Comportamento como fluido. Tensões máximas	“Canhão” de gás ou detonador sólido
10^2 a 10^4	0.5 a 1 km/s	Resposta viscosa ainda significativa	“Canhão” com detonador sólido
1 a 100	50 a 500 m/s	Comportamento plástico	Mecânica ou arma de ar comprimido
<1	<50 m/s	Comportamento elástico com plasticidade localizada	Mecânica ou arma de ar comprimido

Capítulo 2

Procedimento Experimental

Pretende-se com este capítulo discriminar os materiais utilizados no presente estudo, os equipamentos e o respetivo procedimento experimental para que, deste modo, possa existir um entendimento mais profundo das secções seguintes.

2.1 Introdução

Este trabalho tem como principal objetivo melhorar a compreensão do efeito da degradação do meio ambiente no comportamento ao impacto dos materiais compósitos, em especial dos laminados Kevlar/epóxi e carbono/epóxi. Paralelamente pretende-se melhorar o desempenho em serviço destes materiais com o recurso a uma resina modificada com pó de cortiça. Para tal foi realizado um extenso trabalho experimental, o qual se encontra descrito detalhadamente neste capítulo.

2.2 Processo de fabrico

Neste estudo foram fabricados quatro laminados diferentes, todos com a mesma geometria, porém variavam entre si no tipo de fibra utilizada (fibra de carbono e Kevlar) e na adição do pó de cortiça como elemento de reforço. Os referidos laminados encontram-se sintetizados na tabela 2.1.

Tabela 2.5 - Constituição dos laminados estudados neste trabalho.

Laminados	Matriz	Endurecedor	Pó de cortiça (^{**}) [%]	Fibra
Carbono/epóxi	Resina epóxi	AMPREG 22	0	Carbono
Kevlar/epóxi		Hardener	0	(200 g/m ²)
Carbono/epóxi/cortiça	AMPREG 22 (^{*)}	Standard (^{*)}	3	Kevlar
Kevlar/epóxi/cortiça	(1,147 g/m ²)	(28 % peso)	3	(200 g/m ²)

(^{*)} Fornecido(a) pela SP Company.

(^{**}) Percentagem em peso do respetivo valor da resina mais endurecedor.

Visando reproduzir o método de fabrico utilizado na empresa, as nove camadas de tecido foram impregnadas uma a uma, manualmente, de modo a promover uma distribuição uniforme da matriz no tecido. Na extremidade superior era colocada uma película plástica perfurada e uma manta em tecido absorvente sendo, posteriormente, o conjunto colocado num saco selado com “mástique” e sujeito a vácuo durante quarenta e oito horas. A manufatura dos laminados era concluída com uma cura, ainda em vácuo, num forno à temperatura de 45 ± 2 [°C] durante quarenta e oito horas.

A introdução do elemento de reforço (pó de cortiça) na resina deu-se por mistura manual, visando, deste modo, reproduzir o procedimento que virá a ser utilizado. Utilizou-se para o efeito uma vareta de mistura que através de movimentos rotativos permitiu dispersar satisfatoriamente o pó de cortiça na resina. Previamente, o pó tinha sido seco numa estufa a 60 °C durante duas horas. A sua caracterização foi efetuada ao nível da densidade e tamanho de grão. A análise granulométrica, obtida por difração laser no equipamento Malvern Mastersizer 2000, em termos de percentil apresentou os seguintes valores: $d(0.1) = 18.6$ μm , $d(0.5) = 78,9$ μm e $d(0.9) = 208,3$ μm . Detalhes que podem ser observados com maior pormenor na Figura 2.1, onde se encontra representada a distribuição e a função acumulação dos tamanhos das partículas. Finalmente a densidade apresentou valores de $0,1095$ g/cm^3 .

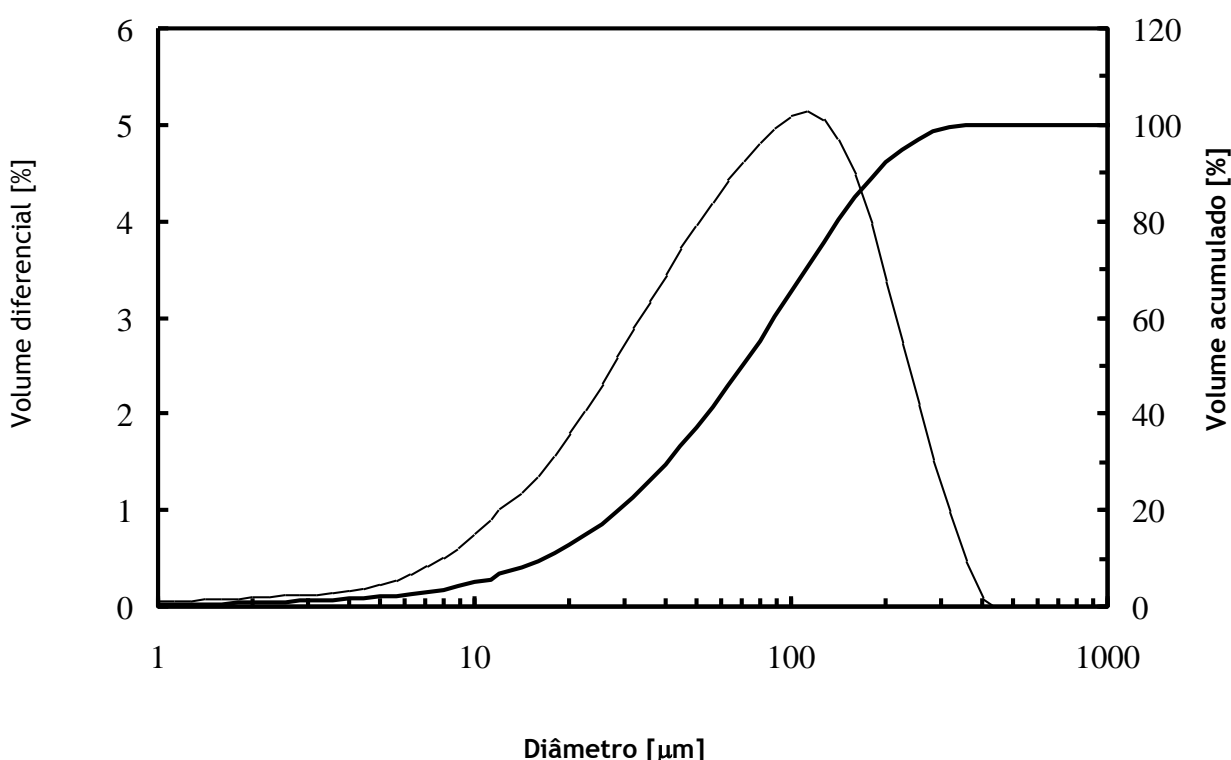


Figura 2.1 - Dimensão das partículas do pó de cortiça.

2.3 Provetes

Os laminados foram manufacturados de acordo com o procedimento descrito anteriormente, em placas com dimensões de $2000 \times 500 \times 3$ [mm]. Posteriormente, os provetes foram obtidos a partir destas placas, com a geometria ilustrada na figura 2.2, com recurso a uma serra eléctrica. Durante o processo de corte houve um especial cuidado com a velocidade de avanço, de modo a evitar possíveis delaminações, bem como o aquecimento do compósito e consequentes alterações estruturais da matriz. Para reduzir o incremento da temperatura também foi utilizado ar comprimido seco.

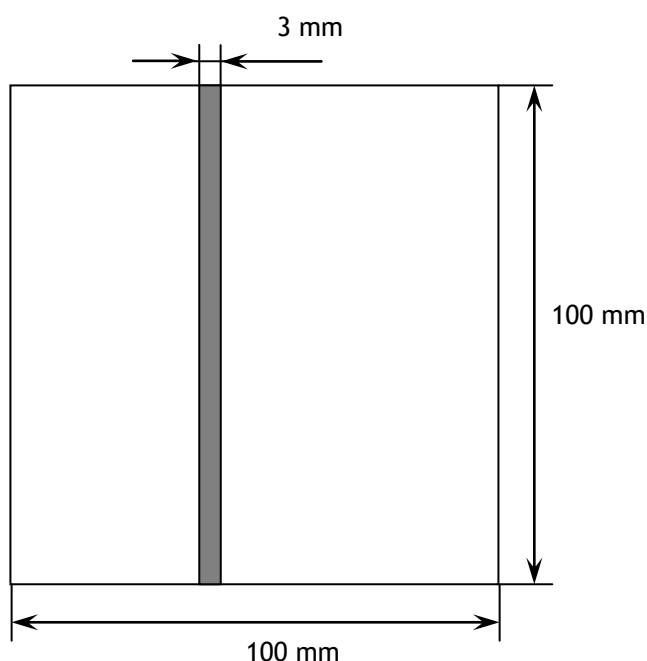


Figura 2.2 - Geometria dos provetes usados nos ensaios de impacto.

2.4 Equipamento

Os ensaios foram realizados numa máquina de impacto da marca *IMATEK*, modelo *IM10*, exibida na figura 2.3. O seu modo de funcionamento consiste essencialmente na queda de um impactor, o qual se encontra instrumentado com uma célula de carga piezoeléctrica, permitindo que o sistema de aquisição de dados possa recolher até 32000 pontos.

A energia de impacto é completamente fornecida pela gravidade e controlada pelo ajustamento da altura de queda, até um máximo de 2,5 metros. A velocidade é medida no início do contacto por meio de um sensor electrónico e a força por meio de uma célula de carga. A dupla integração da curva de carga em função do tempo fornece a variação da deflexão com a carga:

$$F(t) = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2.1)$$

onde $F(t)$ é a força lida pela célula de carga, m é a massa do impactor e d^2x/dt^2 é a aceleração. A partir desta equação pode calcular-se a velocidade pela seguinte expressão matemática:

$$V(t) = -\frac{1}{m} \int F(t) dt + C_0 \quad (2.2)$$

onde $V(t)$ é a velocidade da célula de carga, C_0 é a constante de integração e V_0 é a velocidade inicial, ou seja, as condições iniciais de fronteira, onde $C_0 = V_0$, para $t = 0$. Da equação 2.2 podemos finalmente calcular a deflexão, usando a seguinte expressão:

$$X(t) = \left(-\frac{1}{m} \iint F(t) dt dt \right) + V_0 t \quad (2.3)$$

onde $X(t)$ é a deflexão em função do tempo. Estas integrações numéricas são realizadas automaticamente pelo *software Impact* versão 1.3, o qual permite ainda o armazenamento de dados como a aceleração, o deslocamento, a energia, a força, o tempo e a velocidade.



Figura 2.3 - Máquina de impacto IMATEK-IM10.

2.5 Procedimento Experimental

Os ensaios de impacto foram realizados na máquina de impacto à temperatura ambiente e segundo o procedimento descrito na norma EN ISO 6603-2. Para cada condição de ensaio foram ensaiados 3 provetes, com as geometrias descritas na Figura 2.2, tendo sido os dados posteriormente tratados em função dos respectivos valores médios.

Os ensaios foram realizados com um impactor hemisférico de diâmetro 20 mm, uma massa total de queda de 3,008 kg e com as condições de fronteira de simplesmente apoiados. Foram utilizados os níveis de energia de 4, 8, 10, 12, 16, 20, 24 e 28 [J], para os laminados de Kevlar, e 2, 4, 8, 10, 12, 16, 20 e 24 [J] para os laminados de carbono, visando estudar a resistência ao impacto em função da energia, o efeito da adição do pó de cortiça na resistência ao impacto para cada laminado e o efeito da degradação para diferentes meios agressivos na resistência ao impacto. A tabela 2.2 sumariza os meios agressivos e o respetivo tempo de imersão.

Tabela 2.6- Diferentes meios agressivos estudados e respetivo tempo de imersão.

Meio Agressivo	Obs.	Tempo de imersão [dias]
Água doce	-	15, 30, 45 e 60
Água salgada	Água direta do mar	15, 30, 45 e 60
Água salgada a 60° C	Água do mar aquecida	7, 15 e 21
Ácido Clorídrico	H ₂ O e 10 % em massa de HCl	10, 20 e 30
Ácido Sulfúrico	H ₂ O e 10 % em massa de H ₂ SO ₄	10, 20 e 30
Hidróxido de sódio	H ₂ O e 10 % em massa de NaOH	10, 20 e 30
Diesel	-	15, 30 e 45

Capítulo 3

Análise e Discussão de Resultados

3.1 Introdução

Os materiais compósitos são atualmente bastante utilizados nos mais variados campos da engenharia, no entanto, o seu desempenho é bastante afetado pelas cargas de impacto. Estas cargas podem causar danos que muitas vezes não são visíveis à superfície do laminado, mas reduzem significativamente a sua resistência residual à tração, compressão e flexão.

Recentemente, a bibliografia sugere o reforço da matriz como forma de melhorar o desempenho destes materiais. Neste contexto, o presente capítulo discute a influência da introdução do pó de cortiça na melhoria da resistência ao impacto em compósitos de carbono/epóxi e Kevlar/epóxi e, posteriormente, analisa a degradação destes materiais em vários ambientes agressivos.

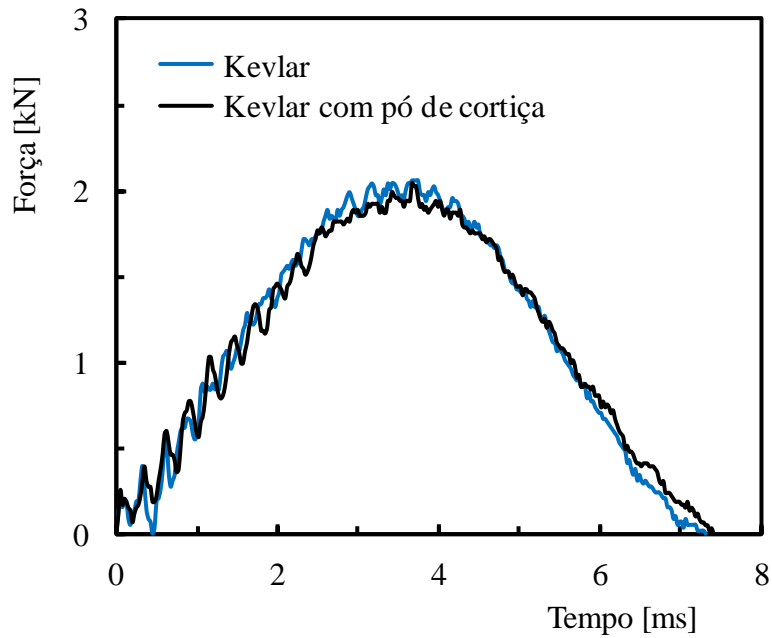
3.2 Efeito da Introdução do Reforço na Resistência ao Impacto

Para os diferentes laminados, estuda-se inicialmente o efeito da introdução do pó de cortiça na resistência ao impacto através da análise das curvas força/tempo, força/deslocamento e energia/tempo. Os ensaios de impacto decorreram segundo o procedimento experimental descrito no capítulo anterior e as energias para os laminados de Kevlar e carbono foram, respetivamente, de 4, 8, 10, 12, 16, 20, 24 e 28 J e 2, 4, 8, 10, 12, 16, 20 e 24 J.

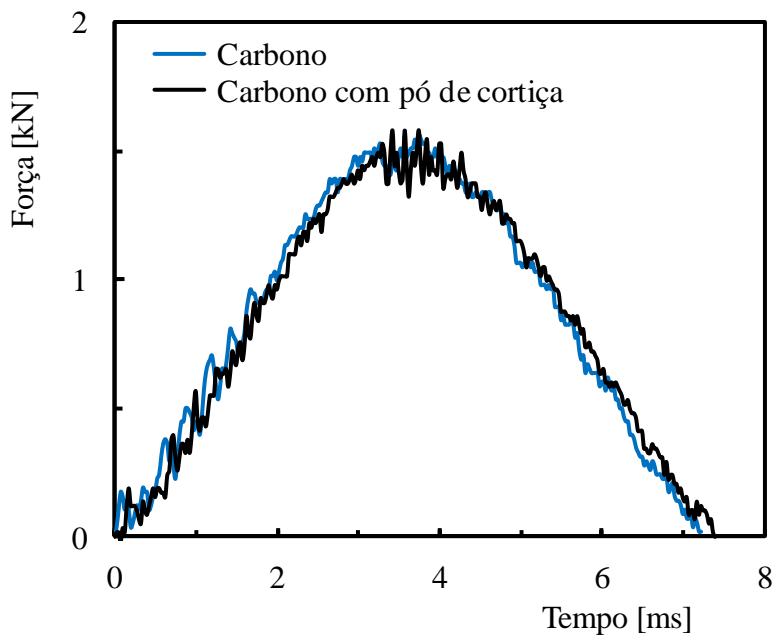
As Figuras 3.1 e 3.2 ilustram as curvas típicas força/tempo e força/deslocamento para cada laminado. Pode-se observar que o traçado das curvas apresenta um andamento semelhante ao observado na bibliografia. Por outro lado, as curvas manifestam algumas oscilações que, segundo Schoeppner e Abrate [74], são devidas à resposta da onda elástica que se cria e às próprias vibrações dos provetes. Estas, por sua vez, dependem da rigidez bem como da massa do provete e do impactor e que, de acordo com Belingardi e Vadori [75], são excitadas pela rápida variação das grandezas cinemáticas no instante da colisão.

Uma análise mais detalhada revela que a força cresce até um determinado valor, $F_{m\acute{a}x}$, a partir do qual volta a diminuir até atingir novamente o zero. Neste instante o impactor deixou de ter contacto com a placa. De acordo com a Figura 3.3-a), para laminados de Kevlar, verifica-se que o valor de $F_{m\acute{a}x}$ aumenta com o aumento da energia de impacto para a gama de energias estudadas, enquanto a adição do pó de cortiça conduz a forças máximas ($F_{m\acute{a}x}$) sempre inferiores às ocorridas nos laminados com resina pura, exceto para energias muito

baixas (4 J) onde $F_{m\acute{a}x}$ é semelhante. Observa-se também que a adi o do p  de cortiça estabiliza a força máxima para energias de impacto superiores a 16 J. Em termos quantitativos $F_{m\acute{a}x}$ decresce 9.6 %, para a energia de 16 J, e 27.2 %, para a energia de 28 J, com a introdu o do p  de cortiça.

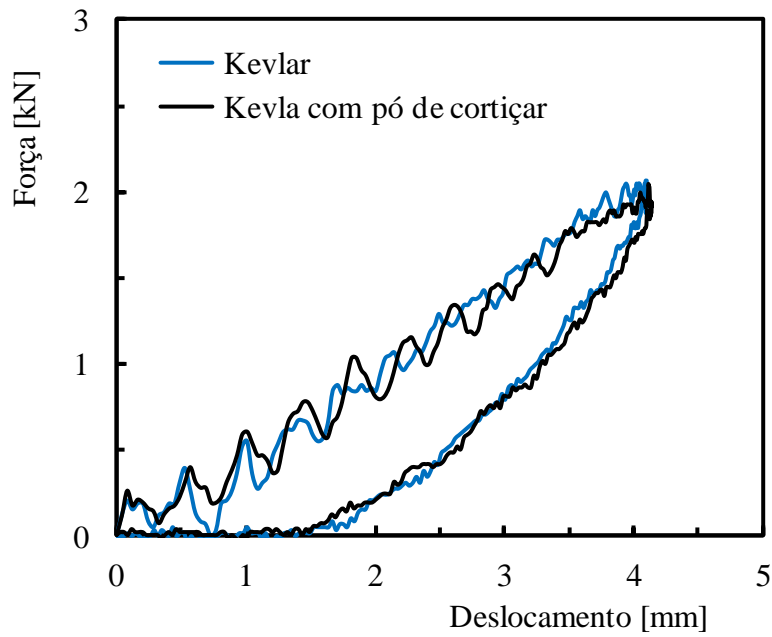


a)

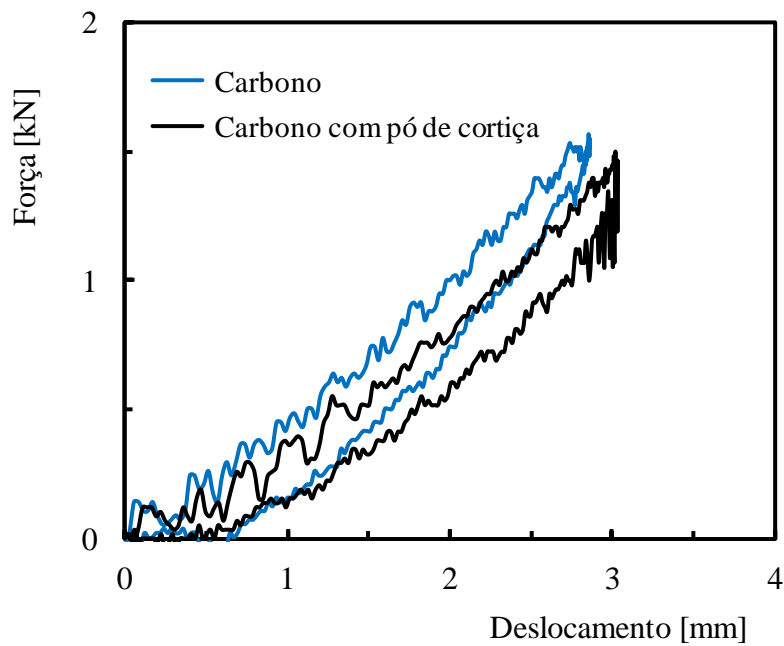


b)

Figura 3.1 - Curvas força-tempo ilustrando o efeito da adi o do p  de cortiça na resina epóxi para: a) laminados de Kevlar ensaiados a 4 J; b) laminados de carbono ensaiados a 2 J.



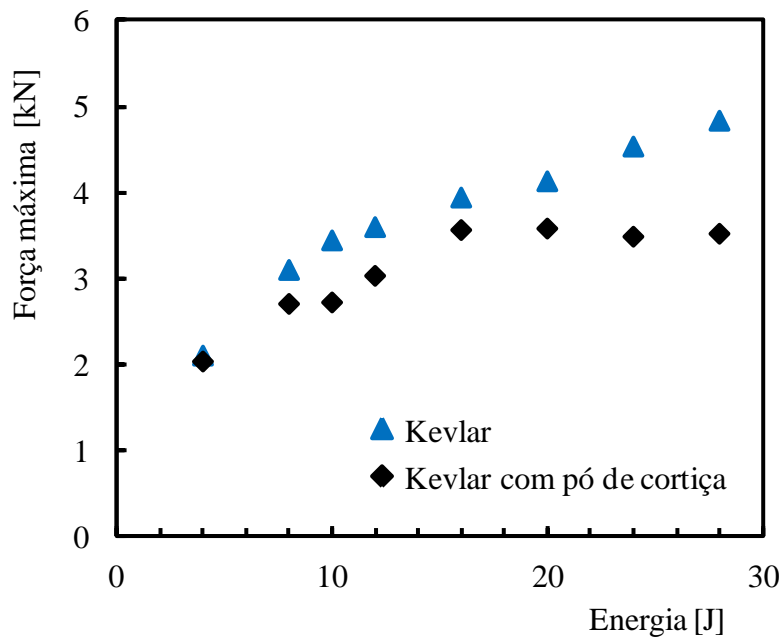
a)



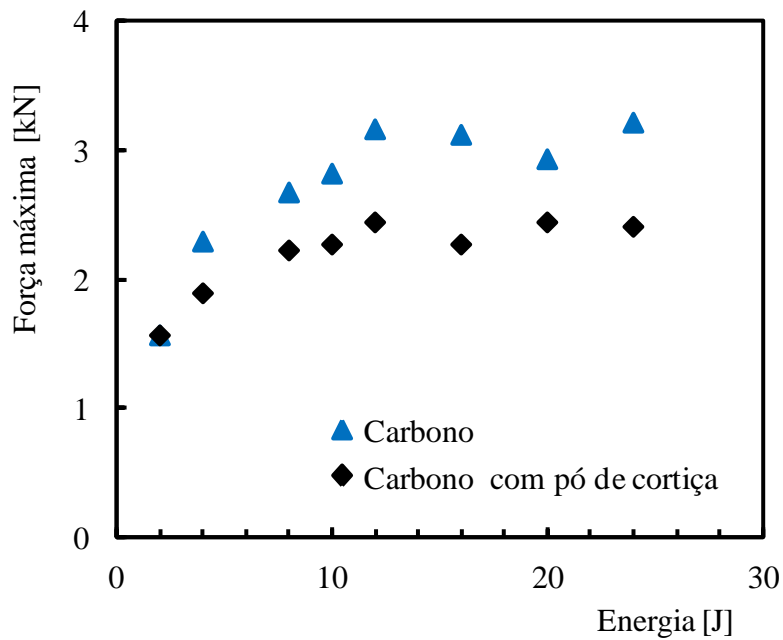
b)

Figura 3.2 - Curvas força-deslocamento ilustrando o efeito da adição do pó de cortiça na resina epóxi: a) laminados de Kevlar ensaiados a 4 J; b) laminados de carbono ensaiados a 2 J.

Por sua vez a Figura 3.3b mostra que a evolução da força máxima é semelhante nos laminados de carbono e pauta-se por um aumento de $F_{\text{máx}}$ com o aumento da energia de impacto até aos 12 J. Posteriormente $F_{\text{máx}}$ estabiliza. No entanto, a adição do pó de cortiça conduz a forças máximas sempre inferiores às observadas nos laminados com resina pura, sendo, no patamar, a diferença na ordem dos 23.5 %.



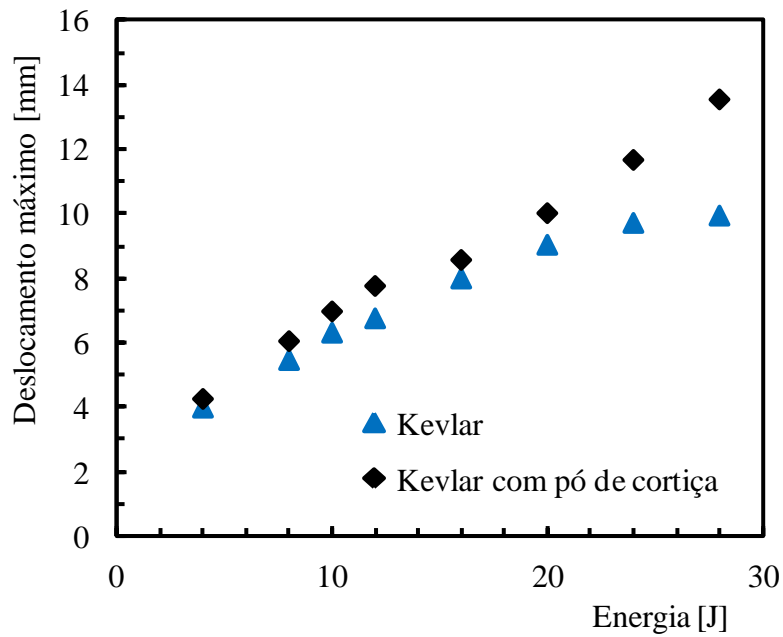
a)



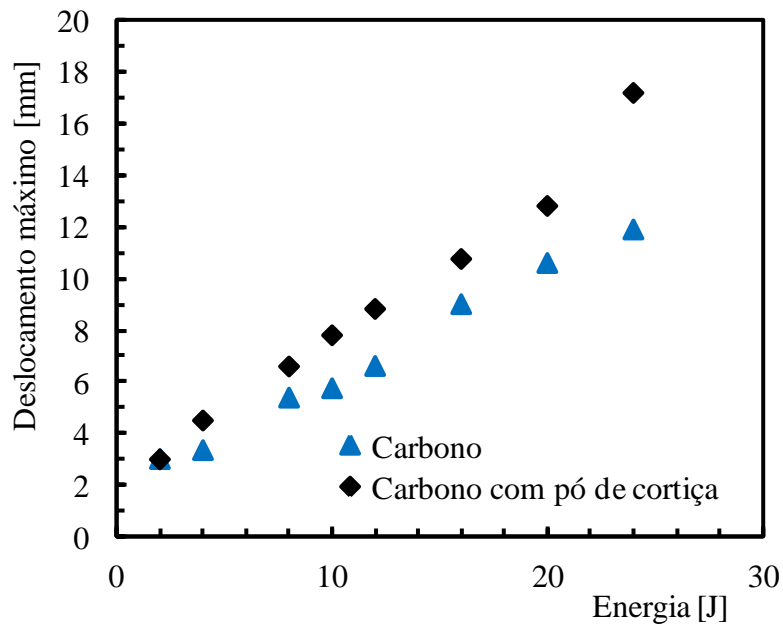
b)

Figura 3.3 - Evolução da força máxima com a energia de impacto: a) laminados de Kevlar; b) laminados de carbono.

A Figura 3.4 ilustra a evolução do deslocamento máximo com a energia de impacto para os laminados de Kevlar (Figura 3.4a) e carbono (Figura 3.4b). Verifica-se, independentemente do laminado, que a adição do pó de cortiça conduz a maiores deslocamentos, sendo, para as energias máximas (28 J e 24 J), a diferença de 36.3 % e 62.2 % para laminados de Kevlar e carbono, respetivamente.



a)

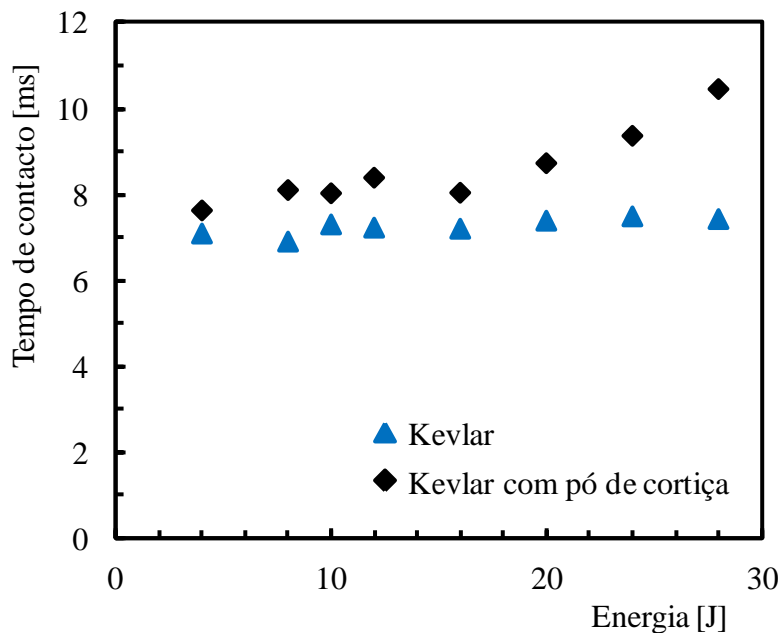


b)

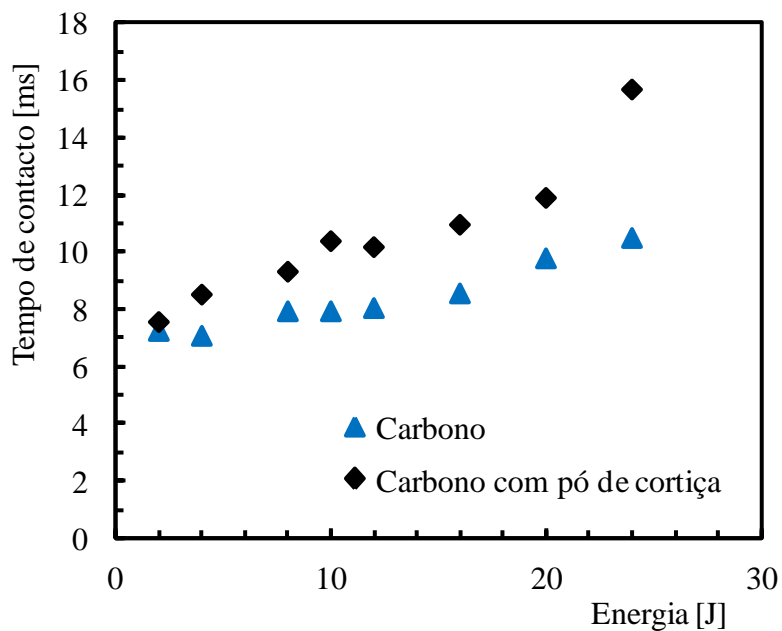
Figura 3.4 - Evolução do deslocamento máximo com a energia de impacto: laminados de Kevlar; b) laminados de carbono.

Em termos de tempo de contato impactor/placa, a Figura 3.5 ilustra a sua evolução para as diferentes energias. Para o compósito de Kevlar observa-se que o tempo permanece mais ou menos constante, em torno dos 7 ms, enquanto a adição do pó de cortiça promove o aumento deste parâmetro unicamente para energias superiores a 16 J. Até este valor de energia, o

tempo de contato ronda os 8 ms. Para a energia mais elevada (28 J), o pó de cortiça promove tempos de contato 40,7 % mais altos. Por sua vez, para os compósitos de carbono, o tempo de contato cresce com o aumento da energia de impacto, independentemente do tipo de laminado. Todavia, o pó de cortiça promove valores mais altos do tempo de contato para a gama de energias estudadas sendo, para a energia máxima (24 J), 60,4 % mais elevado.

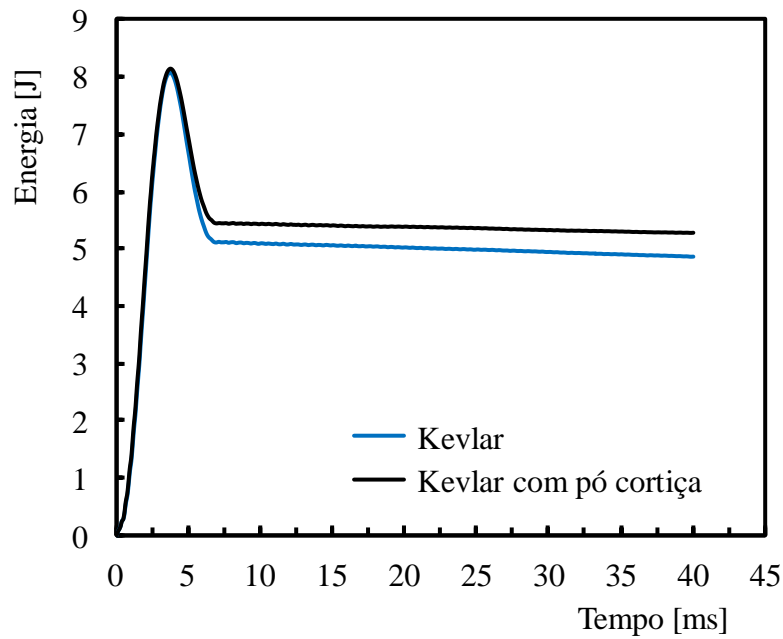


a)

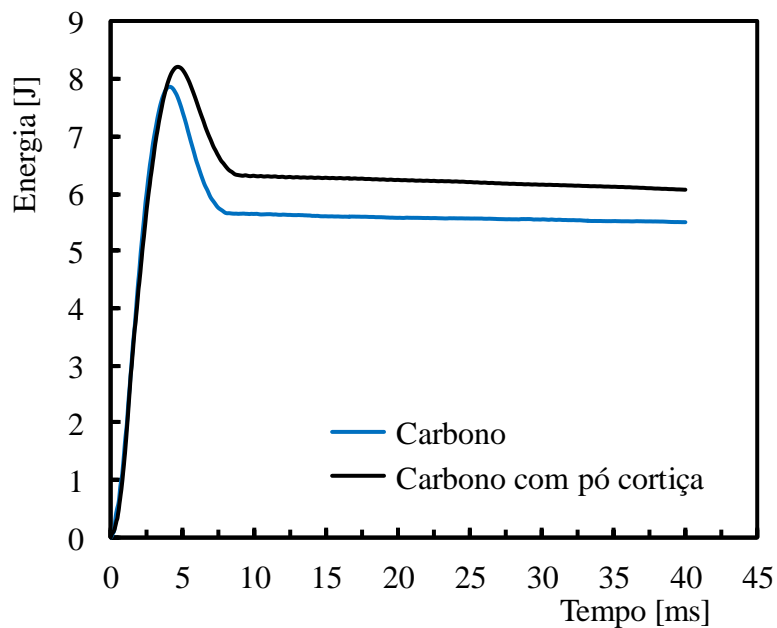


b)

Figura 3.5 - Evolução do tempo de contato com a energia de impacto: a) laminados de Kevlar; b) laminados de carbono.



a)

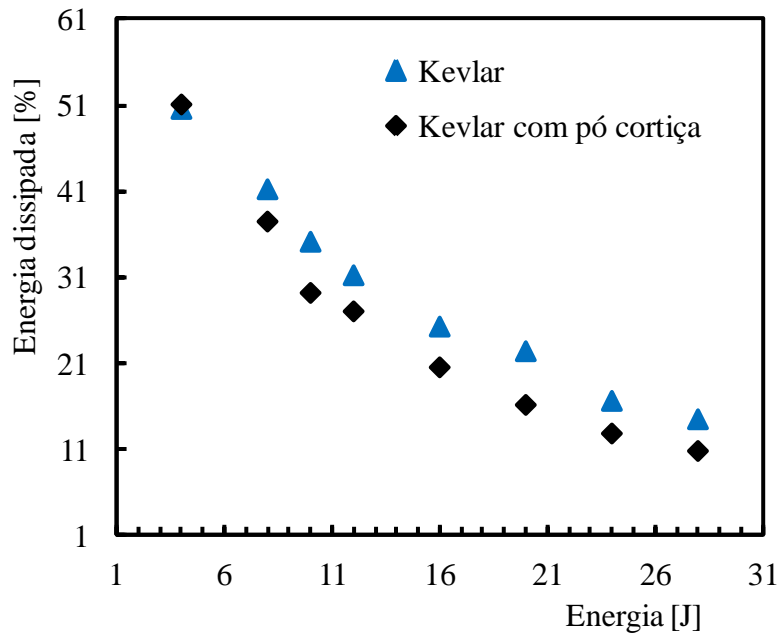


b)

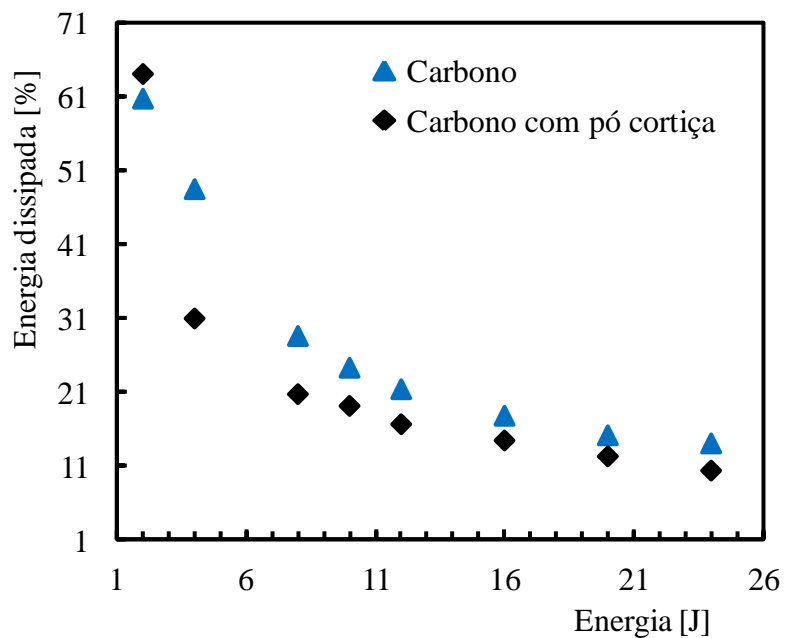
Figura 3.6 - Curvas energia-tempo ilustrando o efeito da adição do pó de cortiça na resina epóxi: a) laminados de Kevlar ensaiados a 8 J; b) laminados de carbono ensaiados a 8 J.

Finalmente a Figura 3.6 ilustra a variação da energia com o tempo. O traçado das curvas revela-se muito semelhante e pauta-se pelo aumento da energia com o tempo até um valor máximo ficando, posteriormente, constante depois de ter decrescido uma determinada quantia. O pico representa a energia de impacto, que é a energia fornecida ao laminado, e o decréscimo corresponde à recuperação elástica depois do impacto. Se o material fosse

totalmente elástico a curva voltaria novamente a zero. Neste caso, parte da energia de impacto não foi absorvida de forma elástica traduzindo-se em forma de dano. Pode-se verificar que a introdução do pó de cortiça não traz benefícios ao nível da recuperação elástica (energia dissipada) para ambos os laminados.



a)



b)

Figura 3.7 - Evolução da energia dissipada (energia elástica), em percentagem, com a energia de impacto: a) laminados de Kevlar; b) laminados de carbono.

Verifica-se também que quanto maior é a energia de impacto, menor é a percentagem da energia dissipada (elástica) e, como tal, maior o dano ocorrido nos laminados. Esta evolução encontra-se ilustrada na Figura 3.7 para ambos os laminados. Por exemplo, considerando os laminados de Kevlar e a energia mais alta, a recuperação elástica é da ordem 14.4 % e quando o pó de cortiça é introduzido este valor é de 10.7 %, o que representa um decréscimo de 25.7 %. Relativamente aos laminados de carbono, estes valores são de 13.9 % e 10.3 % respetivamente, representando uma perda de 25.9 % para a energia de impacto mais elevada. Esta tendência contradiz os estudos efetuados por Reis *et al* [76] em compósitos de Kevlar/epóxi, onde a introdução do pó de cortiça conduziu a recuperações elásticas mais elevadas do que as observadas em laminados com resina pura. Este efeito pode estar associado ao processo de mistura do pó de cortiça na resina. Neste trabalho a mistura efetuou-se manualmente com recurso a uma vareta que, através de movimentos rotativos, permitiu dispersar o pó na resina. Na Figura 3.8 são visíveis os aglomerados de pó de cortiça e, conseqüentemente, a falta de uma distribuição homogénea das partículas de pó na resina. No estudo de Reis *et al* [76], por exemplo, a mistura foi feita mecanicamente, durante duas horas e a 900 rpm, num banho quente (para diminuir a viscosidade da resina) e sujeito a ultra-sons. Desta forma os autores garantiram uma boa dispersão do pó na resina.

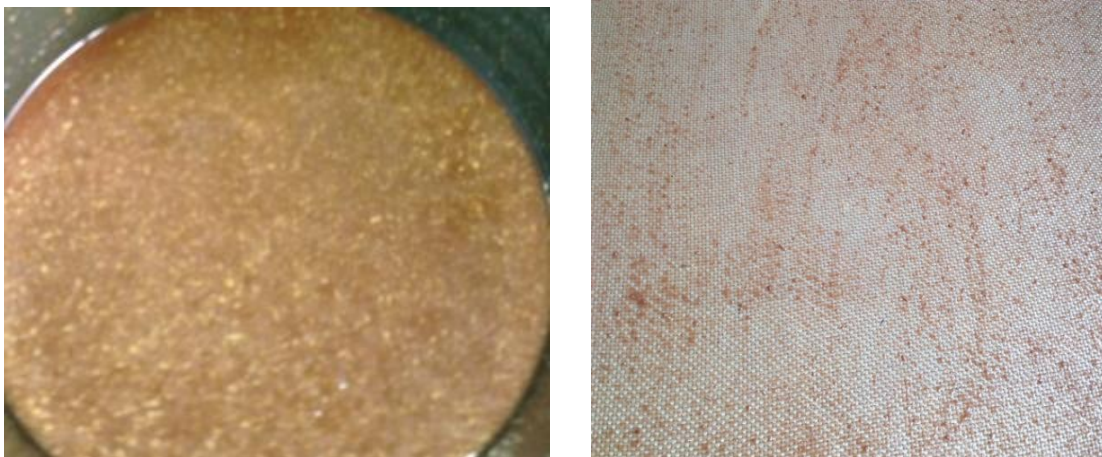


Figura 3.8 - Fotos da mistura resina/pó de cortiça.

3.3 Estudo da Degradação dos Laminados

O estudo da degradação de vários ambientes hostis foi efetuado com o recurso a ensaios de impacto realizados de acordo com o procedimento experimental descrito no capítulo anterior e para uma energia de 12 J. A sua análise será efetuada em termos das curvas força/tempo, força/deslocamento e energia/tempo. Uma vez que estas curvas seguem um andamento semelhante ao observado no ponto anterior (Figuras 3.1, 3.2 e 3.6), apenas se representa a

análise da evolução da força máxima, deslocamento máximo e energia dissipada em função do tempo de exposição.

Assim, começa-se por apresentar o efeito que o gasóleo apresenta nos laminados Kevlar/epóxi e carbono/epóxi ao nível da sua resistência ao impacto. Para tal, os provetes foram imersos numa tina que continha este combustível à temperatura ambiente e foram, posteriormente, ensaiados após vários períodos de exposição (15, 30 e 45 dias).

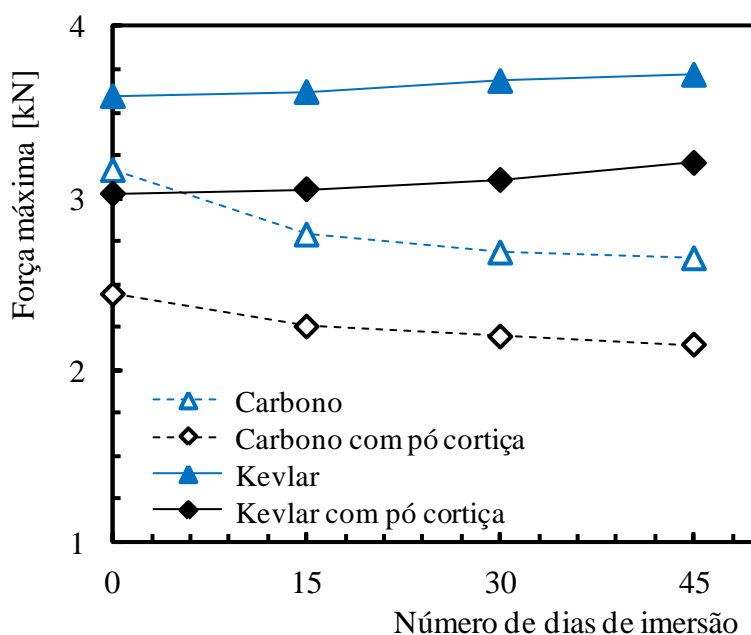


Figura 3.9 - Evolução da força máxima em função do número de dias de imersão em gasóleo para os vários laminados.

A Figura 3.9 ilustra a evolução da força máxima para os vários laminados, onde se pode observar a ocorrência de dois comportamentos distintos. No caso dos compósitos de Kevlar existe uma ligeira tendência para a força máxima aumentar com o número de dias de exposição, sendo este valor na ordem dos 3.5 % para os laminados com resina pura e 5.9 % para os laminados com pó de cortiça, quando se comparam os resultados após 45 dias de imersão e os obtidos nas condições ambiente. Por outro lado, os compósitos de carbono apresentam um decréscimo da força máxima que, para o mesmo período de comparação, ronda 16.2 % para os laminados com resina pura e 12.0 % para os laminados com pó de cortiça. No entanto, o decréscimo mais acentuado ocorre após 15 dias de imersão, com os valores de 11.9 % para os laminados com resina pura e os 7.7 % para os laminados com pó de cortiça. Comparando-se os valores entre os 15 e os 45 dias de imersão verifica-se um decréscimo de 4.5 % e 4.7 % respetivamente.

No que se refere à evolução do deslocamento máximo, ilustrado na Figura 3.10, pode-se dizer que em ambos os compósitos este parâmetro aumenta com o número de dias de imersão sendo, no entanto, mais acentuado nos laminados com resina pura. Nos compósitos de Kevlar

verifica-se que o aumento após 45 dias, face aos resultados obtidos à temperatura ambiente, é na ordem dos 5.7 %, enquanto nos compósitos de carbono é de 19.8 %. Ao introduzir-se o pó de cortiça estes valores são de 5.0 % e 3.6 %. Por outro lado, também se pode observar que nos compósitos de Kevlar o deslocamento máximo só aumenta após os 15 dias de imersão, sendo até lá praticamente constante, enquanto nos compósitos de carbono este fenómeno é inverso. Verifica-se um acentuado aumento até aos 15 dias, a partir do qual o deslocamento tem uma taxa de crescimento relativamente baixa.

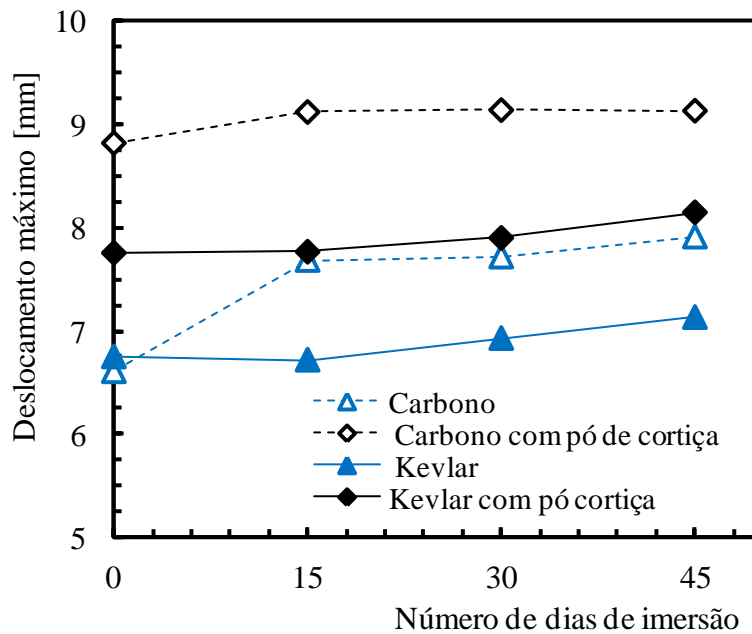


Figura 3.10 - Evolução do deslocamento máximo em função do número de dias de imersão em gasóleo para os vários laminados.

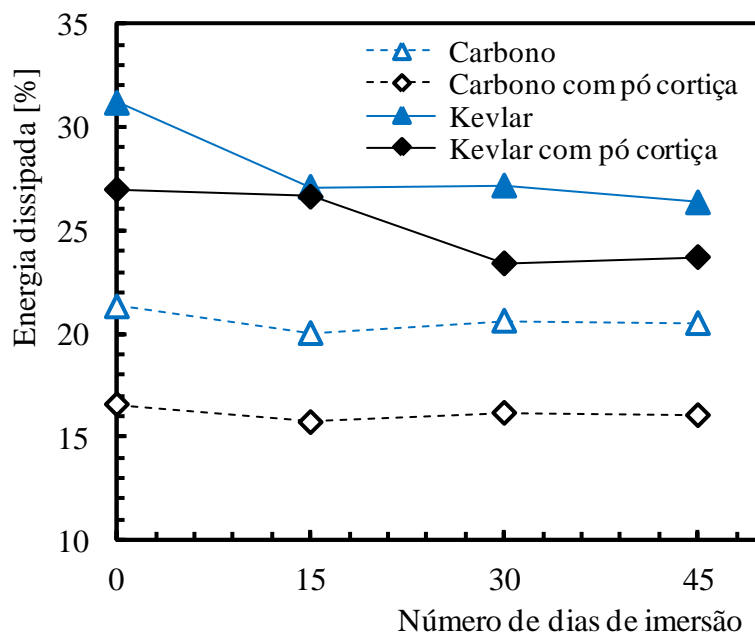


Figura 3.11 - Evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão em gasóleo para os vários laminados.

Finalmente, a Figura 3.11 ilustra a evolução da energia dissipada com o tempo de imersão, onde mais uma vez se pode observar a ocorrência de dois comportamentos distintos. No caso dos compósitos de carbono, verifica-se que o tempo de exposição praticamente não apresenta qualquer influência na energia dissipada, ou seja, a energia absorvida pelos laminados é sensivelmente a mesma e, conseqüentemente, o dano não sofre grandes alterações. Por sua vez nos compósitos de Kevlar pode-se verificar que a energia dissipada decresce significativamente para o período de exposição estudado. Ao fim de 15 dias os laminados com resina pura já apresentam um decréscimo de 13.1 % sendo, posteriormente, esta diminuição muito mais ligeira. Com a adição do pó de cortiça o decréscimo significativo só acontece entre os 15 e os 30 dias de exposição, no valor dos 12.0 %, tendendo, depois, para uma estabilização. Neste caso, dado que a energia absorvida aumenta com o tempo de exposição o dano interno nos laminados também aumenta.

Seguidamente é apresentado o estudo que ilustra o efeito de duas soluções ácidas e uma alcalina na resistência ao impacto destes laminados. Para tal, os provetes foram completamente imersos em soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). Todas as soluções apresentam uma concentração de 10% em peso, sendo o pH de 13.0 para o NaOH e 1.5 para os ácidos. A exposição foi feita à temperatura ambiente e os períodos de imersão foram de 10, 20 e 30 dias. É importante notar que neste caso, ambas as faces dos laminados foram expostas aos ambientes ácidos e alcalino, apesar das condições normais de serviço favorecerem o contacto com apenas uma face. Antes dos ensaios, os provetes foram lavados com água destilada e secos à temperatura ambiente.

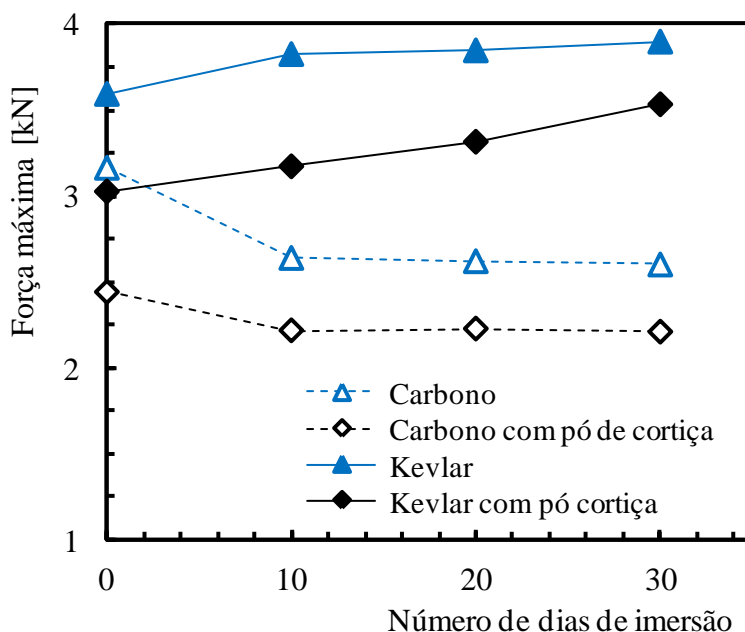


Figura 3.12 - Evolução da força máxima em função do número de dias de imersão em H_2SO_4 para os vários laminados.

Assim para o H_2SO_4 a figura 3.12 ilustra a evolução da força máxima ($F_{m\acute{a}x}$) com o número de dias de exposição. Verifica-se que nos compósitos de carbono $F_{m\acute{a}x}$ decresce com o tempo de imersão na ordem dos 17.8 % nos laminados com resina pura e 9.5 % para os laminados com pó de cortiça, enquanto nos compósitos de Kevlar este parâmetro cresce 8.5 % e 17.6 % para os laminados com resina epóxi e epóxi com pó de cortiça, respetivamente. Estes valores foram obtidos comparando os resultados após 30 dias de imersão com os verificados nas condições ambiente.

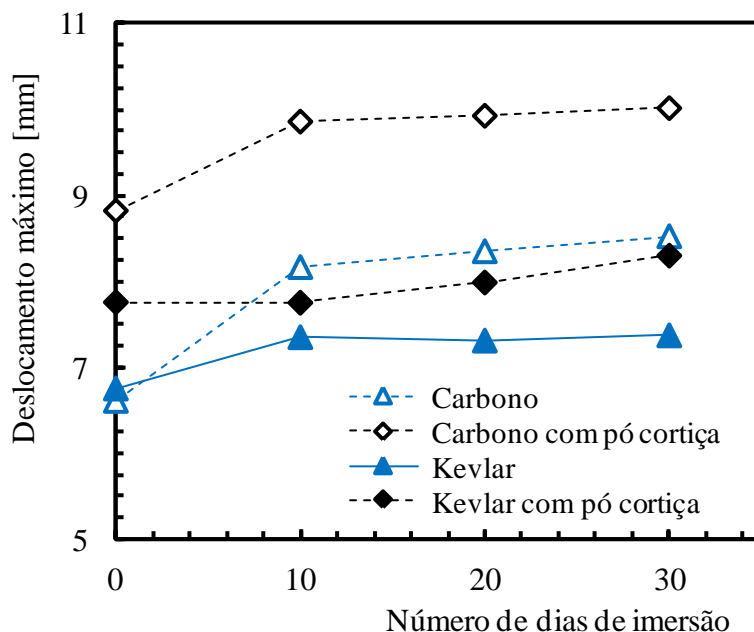


Figura 3.13 - Evolução do deslocamento máximo em função do número de dias de imersão em H_2SO_4 para os vários laminados.

A evolução do deslocamento máximo é ilustrada na Figura 3.13, onde se verifica que este parâmetro aumenta para todos os materiais. No caso dos compósitos de carbono, e comparando os resultados após 30 dias de imersão com os verificados nas condições ambiente, este aumento é de 29.0 % para os laminados com resina pura e de 13.5 % para os laminados com pó de cortiça. No que se refere aos compósitos de Kevlar estes valores são de 9.2 % e 7.0 %. Todavia, nos materiais com resina pura o maior aumento ocorreu logo nos primeiros 10 dias de imersão com valores para os laminados de carbono e Kevlar de 23.6 % e 8.9 %, respetivamente.

Finalmente a Figura 3.14 ilustra a evolução da energia dissipada com o tempo de exposição. Para além dos laminados de carbono com pó de cortiça, onde se observa que o valor da energia dissipada se mantém praticamente inalterado com o tempo de exposição, todos os outros laminados apresentam um decréscimo deste parâmetro com o tempo de exposição. Por exemplo, após 30 dias de exposição, nos compósitos com resina pura verifica-se que este decréscimo foi de 18.8 % nos laminados de carbono e de 24.9 % nos laminados de Kevlar.

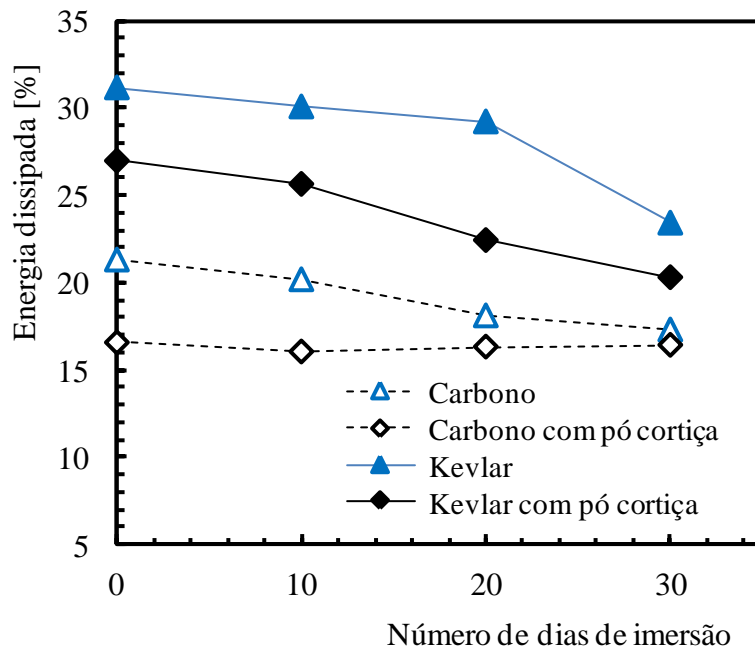


Figura 3.14- Evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão em H_2SO_4 para os vários laminados.

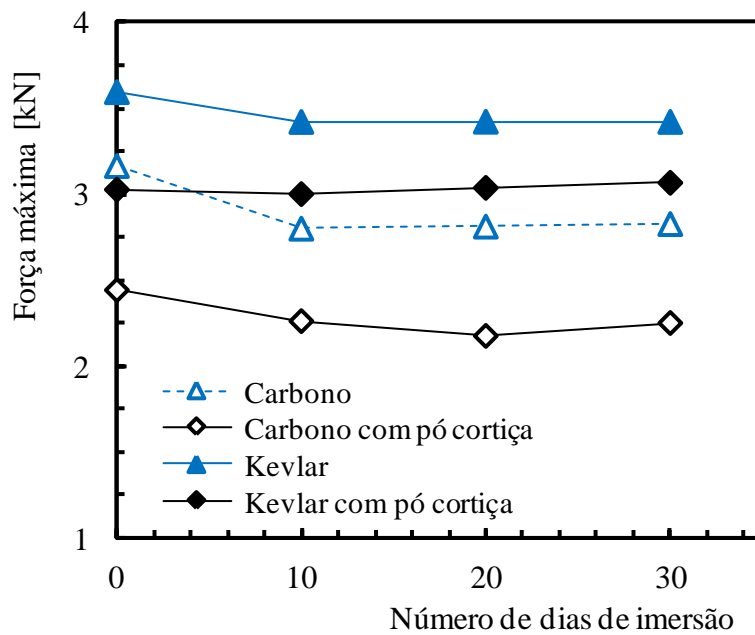


Figura 3.15 - Evolução da força máxima em função do número de dias de imersão em HCl para os vários laminados.

No que concerne ao ácido clorídrico (HCl), a Figura 3.15 ilustra a evolução da força máxima com o número de dias de exposição. De um modo geral verifica-se que $F_{m\acute{a}x}$ decresce em função do número de dias de exposição, mas este comportamento é mais evidente nos compósitos com resina pura. Este decréscimo, quando se compara os valores obtidos após 10

dias de imersão com os verificados nas condições ambiente, ronda os 11.5 % nos laminados de carbono, enquanto nos de Kevlar este valor foi de 4.8 %. No entanto, em ambos os casos, e após os 10 dias de imersão, existe uma tendência para a força estabilizar.

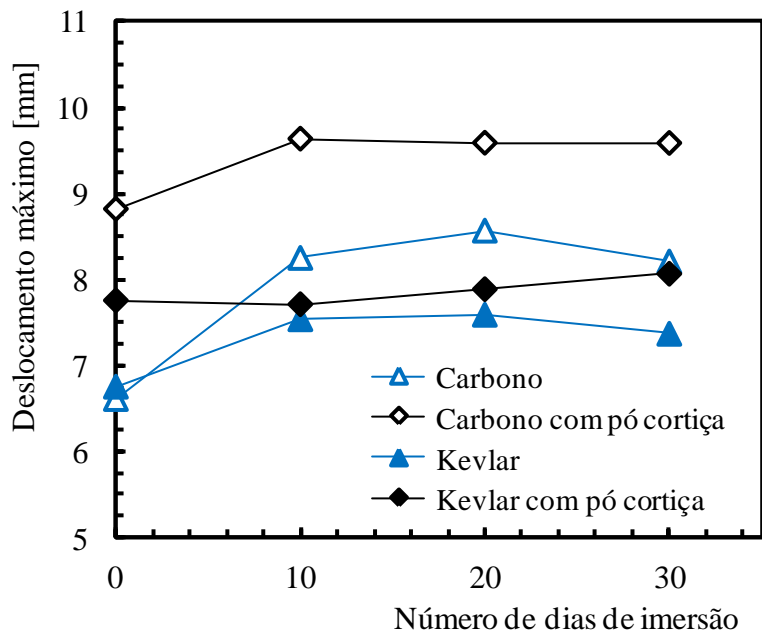


Figura 3.16 - Evolução do deslocamento máxima em função do número de dias de imersão em HCl para os vários laminados.

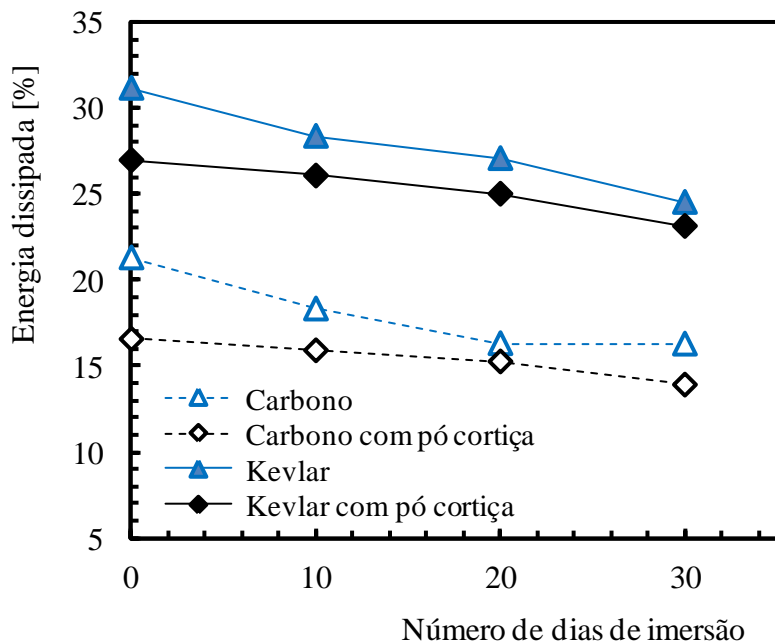


Figura 3.17 - Evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão em HCl para os vários laminados.

A Figura 3.16 ilustra a evolução do deslocamento máximo, verificando-se um aumento deste parâmetro com o tempo de exposição para todos os laminados. Mais uma vez, até aos 10 dias de imersão o deslocamento aumenta significativamente, tendendo, posteriormente, para uma estabilização. Ao nível dos compósitos com resina pura este aumento é de 24.2 % para os laminados de carbono, enquanto nos de Kevlar foi de 9.1 %. Por sua vez, a adição do pó de cortiça conduz a resultados diferentes entre materiais. Nos laminados de Kevlar com pó cortiça a situação é semelhante à ocorrida nos compósitos de resina pura, mas para os laminados de carbono, o deslocamento é praticamente semelhante até aos 10 dias de exposição, a partir do qual passa a aumentar com o tempo de imersão.

A evolução da energia dissipada é representada, em percentagem, na Figura 3.17, verificando-se uma diminuição deste parâmetro com o tempo de exposição para todos os materiais e, conseqüentemente, a ocorrência de maior o dano nos laminados. Para os compósitos com resina pura, esta diminuição entre os valores obtidos após 30 dias de imersão e os verificados em meio ambiente rondou os 25.3 % para os laminados de carbono e os 21.3 % para os laminados de Kevlar. Por sua vez, a introdução do pó de cortiça promoveu decréscimos de 16.0 % e 14.2 %.

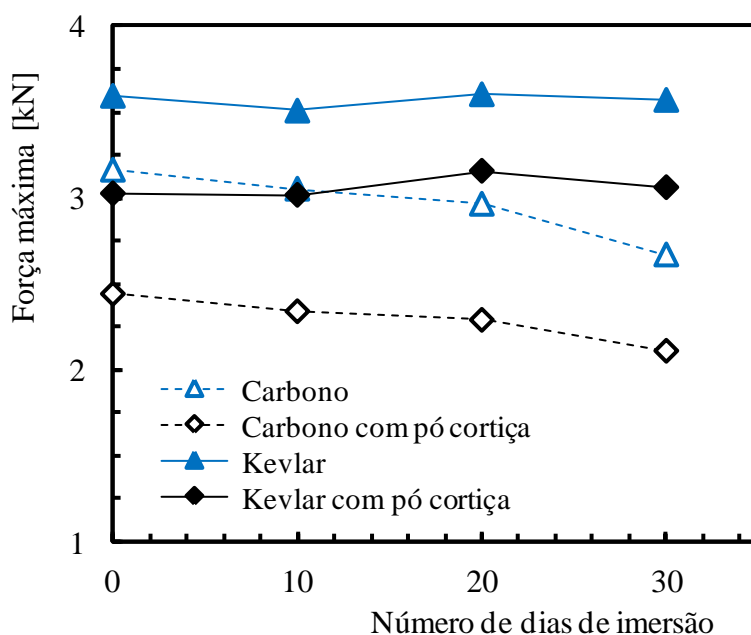


Figura 3.18 - Evolução da força máxima em função do número de dias de imersão em NaOH para os vários laminados.

Em termos do efeito da solução alcalina (NaOH) na resistência ao impacto, a Figura 3.18 ilustra a variação da força máxima com o número de dias de exposição. Pode-se observar que para os laminados de Kevlar, $F_{máx}$ se revela insensível ao tempo, dado apresentar praticamente sempre o mesmo valor. Por sua vez, para os laminados de carbono, o tempo de permanência nesta solução induz um decréscimo de $F_{máx}$. Este decréscimo anda na ordem dos

15.5 % para os laminados com resina pura e 13.6 % para os laminados com pó de cortiça, quando comparados os resultados obtidos após 30 dias de imersão e os verificados em meio ambiente.

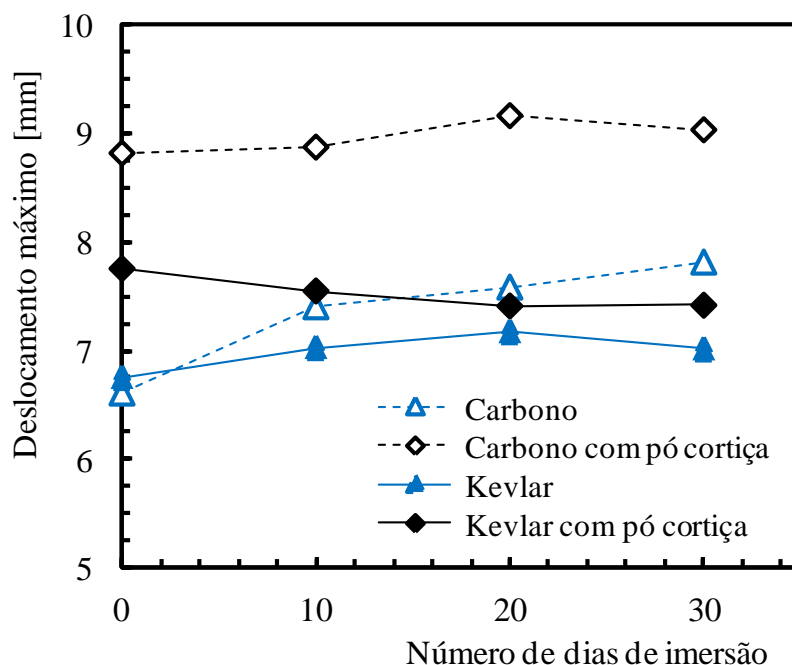


Figura 3.19 - Evolução do deslocamento máximo em função do número de dias de imersão em NaOH para os vários laminados.

A Figura 3.19 ilustra a evolução do deslocamento máximo com o tempo de exposição. Verificamos que este parâmetro aumenta com o tempo de imersão, exceto para os laminados de Kevlar com pó de cortiça onde o deslocamento diminui. No caso dos compósitos com resina pura o aumento ocorrido foi na ordem dos 18.3% para os laminados de carbono e de 3.9% para os laminados de Kevlar. Todavia, no caso dos últimos laminados (de Kevlar) verifica-se que existe um verdadeiro aumento até aos 10 dias de imersão denotando, após este período, uma certa tendência para a estabilização.

Finalmente, na Figura 3.20 representa-se a evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão. Pode-se verificar que para os compósitos de carbono este parâmetro é praticamente insensível ao tempo de permanência, enquanto nos compósitos de Kevlar ocorre um decréscimo significativo. Por exemplo, ao fim de 30 dias, nos laminados com resina pura esta diminuição ronda os 16.9 % e com a adição do pó de cortiça é de 12.0 %.

A comparação da degradação promovida pelas diferentes soluções é efetuada na Figura 3.21 para os laminados de carbono com resina pura, e na Figura 3.22 para os laminados de Kevlar com resina pura. Esta análise é efetuada em termos de energia dissipada, pois quanto menor a energia elástica, maior é a quantidade de energia absorvida e, conseqüente, maior o dano interno provocado nos laminados pela carga de impacto.

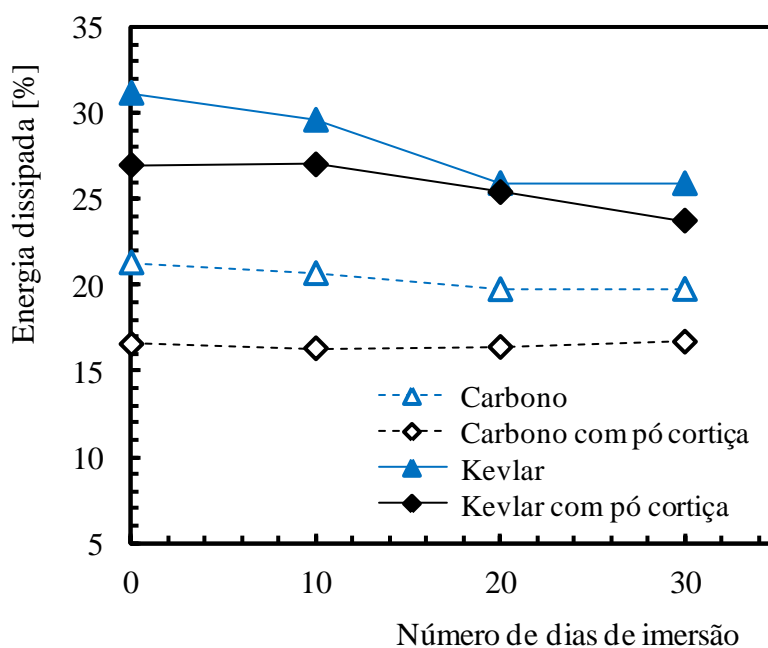


Figura 3.20 - Evolução da energia dissipada em função do número de dias de imersão em NaOH para os vários laminados.

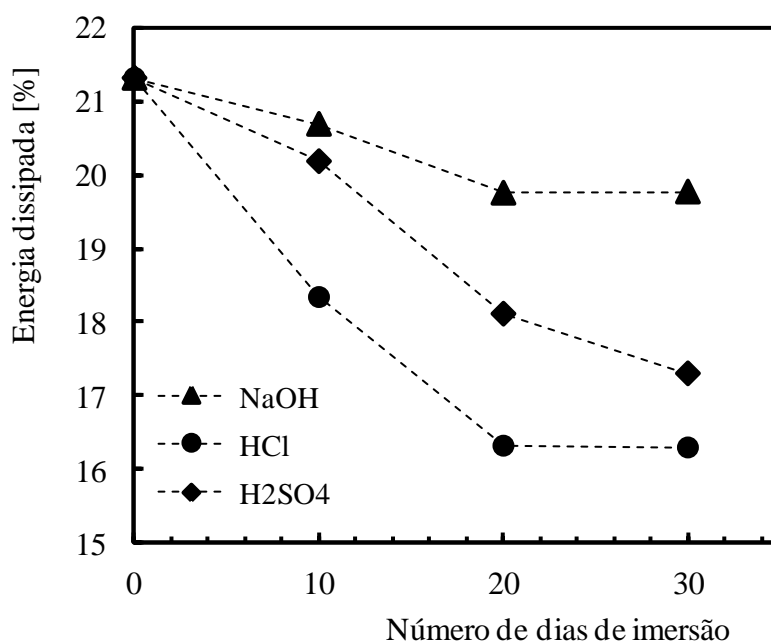


Figura 3.21 - Comparação da degradação promovida pelas diferentes soluções nos laminados de carbono com resina pura em termos da energia dissipada.

No caso dos laminados de carbono verifica-se que eles são menos sensíveis às soluções alcalinas pois as energias dissipadas são mais elevadas e, conseqüentemente, os danos internos menores. No período de tempo estudado, os ácidos promovem menores energias dissipadas salientando-se, no entanto, o ácido clorídrico face ao sulfúrico. Ao nível dos

laminados de Kevlar verifica-se que ao fim de 30 dias de exposição todas as soluções promovem o decréscimo acentuado da energia dissipada e praticamente na mesma ordem de grandeza (19.0 %). Na verdade verifica-se que a solução alcalina é a que promove maior energia dissipada e a solução de H_2SO_4 a menor energia dissipada mas com uma diferença de apenas 9.0 %.

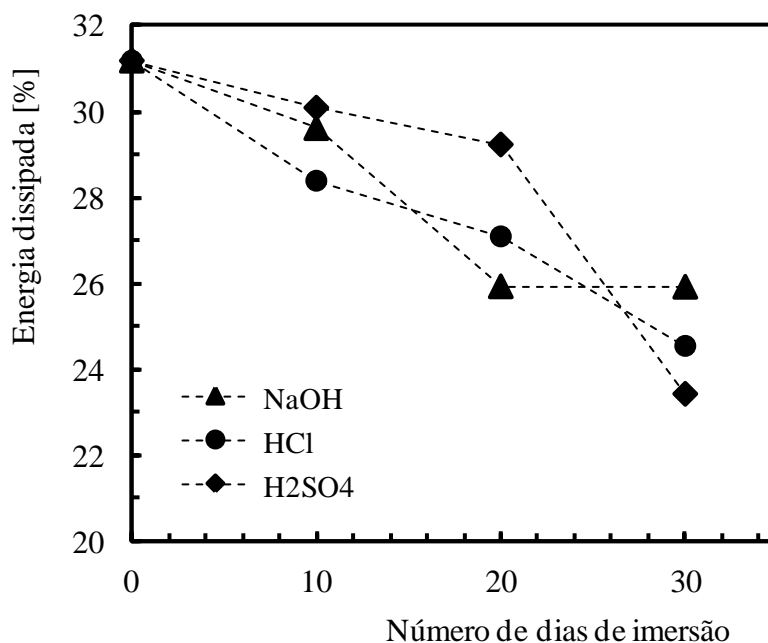
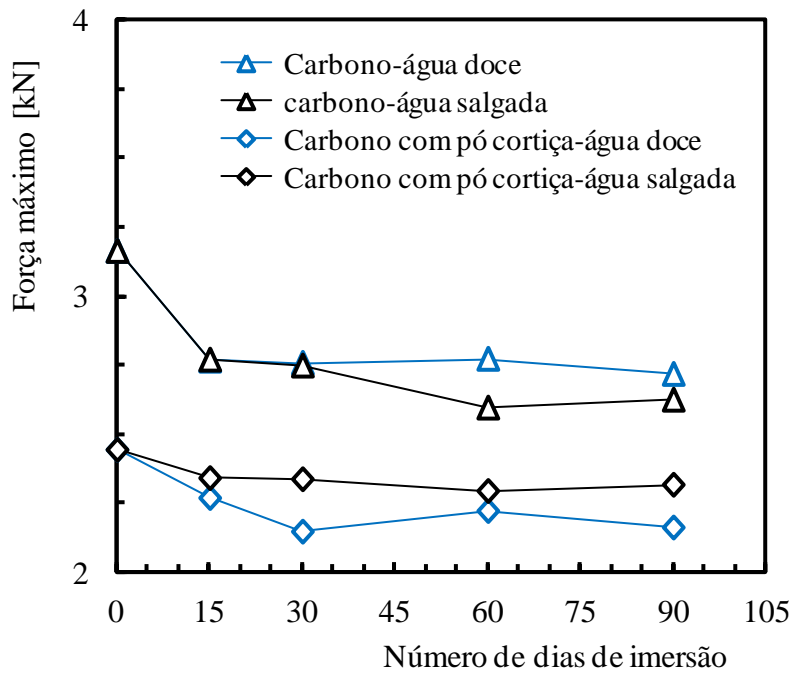


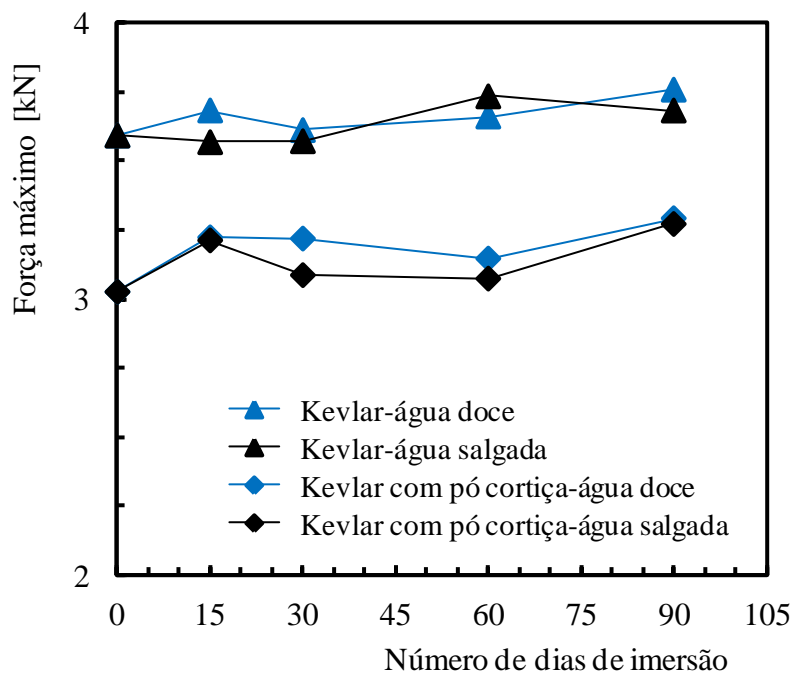
Figura 3.22 - Comparação da degradação promovida pelas diferentes soluções nos laminados de *Kevlar* com resina pura em termos da energia dissipada.

Neste trabalho também se estudou a degradação provocada pela água, em termos de resistência ao impacto, nos laminados. Para tal utilizou-se água destilada e água salgada, obtida diretamente da costa Atlântica (Vila do Conde), sendo a exposição realizada à temperatura ambiente e para períodos de imersão de 15, 30, 60 e 90 dias.

A Figura 3.23, por exemplo, ilustra a evolução da força máxima com o tempo de imersão e tipo de água. Pode-se verificar que ocorrem dois comportamentos distintos. Para os compósitos de carbono, independentemente do tipo de água, a força diminui com o tempo de imersão. Este decréscimo ocorre essencialmente durante os primeiros 15 dias de imersão, na ordem dos 12,5 % para os laminados com resina pura e 5,0 % para os laminados com pó de cortiça, tendendo posteriormente, para um valor mais ou menos constante. No que respeita aos compósitos de Kevlar, verifica-se, independentemente do tipo de água, um ligeiro aumento da força máxima com o tempo de imersão, independentemente do tipo de água. Em termos médios este valor anda na ordem dos 4.0 % para os laminados com resina pura e de 8.0 % para os laminados com pó de cortiça.

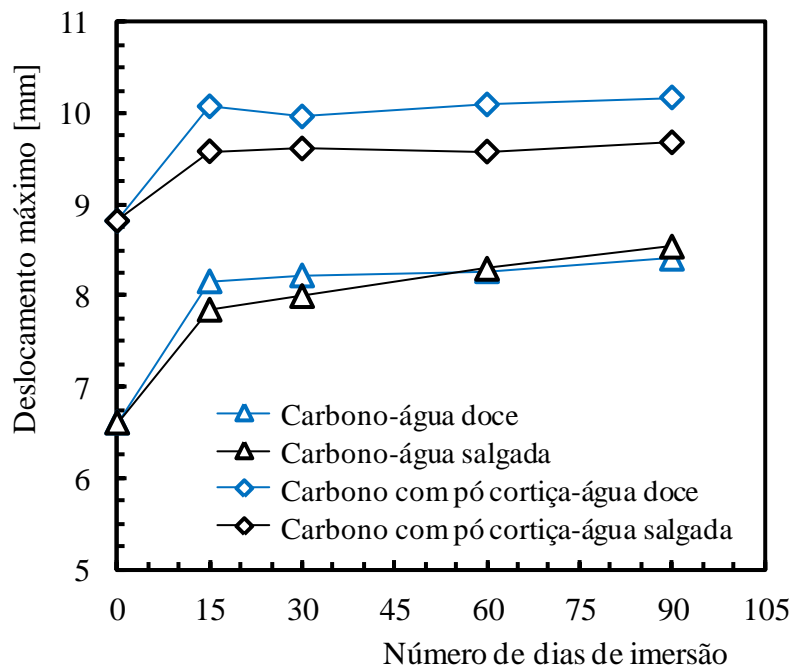


a)

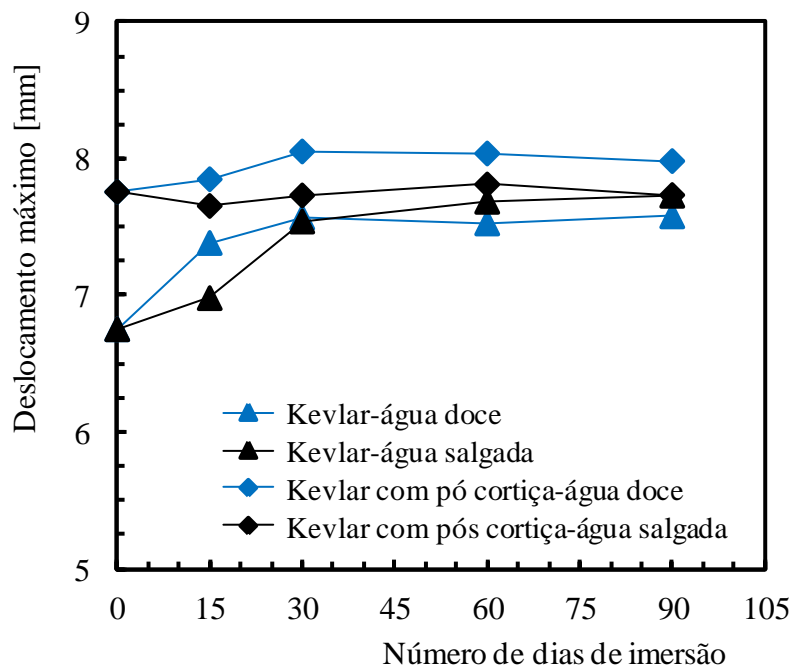


b)

Figura 3.23 - Evolução da força máxima com o tempo de imersão e tipo de água:
a) laminados de carbono; b) laminados de Kevlar.



a)

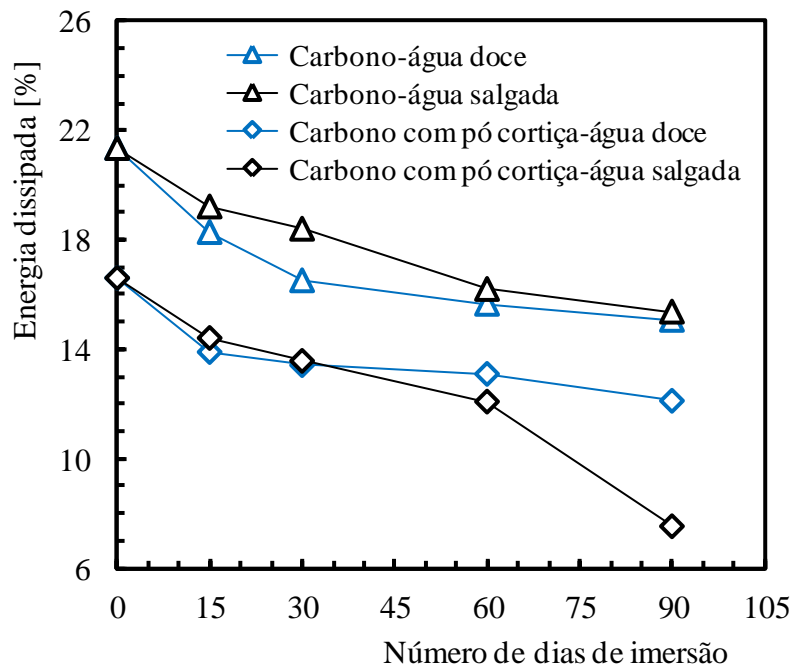


b)

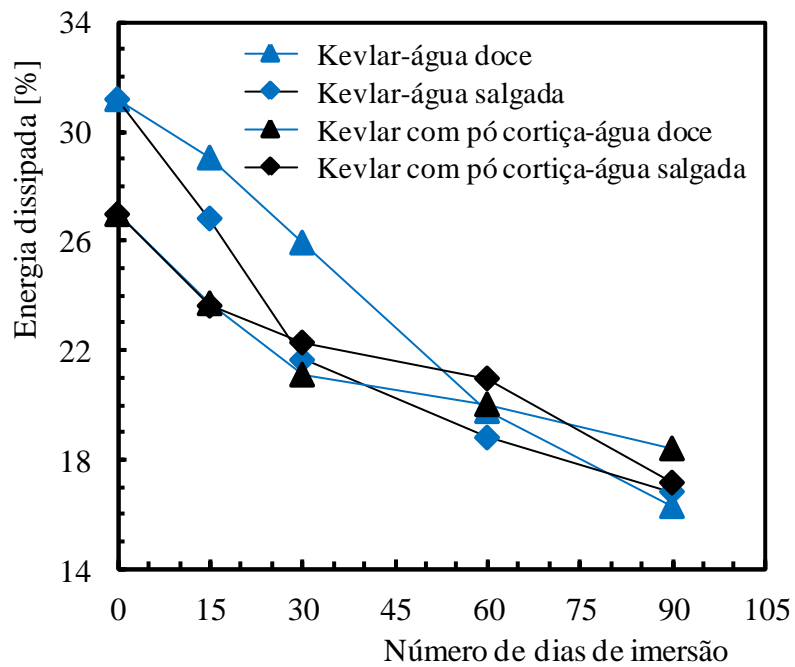
Figura 3.24 - Evolução do deslocamento máximo com o tempo de imersão e tipo de água:
a) laminados de carbono; b) laminados de Kevlar.

Por sua vez, na Figura 3.24 encontra-se representada a evolução do deslocamento máximo com o tempo de imersão e tipo de água. É possível observar que, independentemente do tipo

de água, o deslocamento máximo aumenta com o tempo de exposição para todos os materiais.

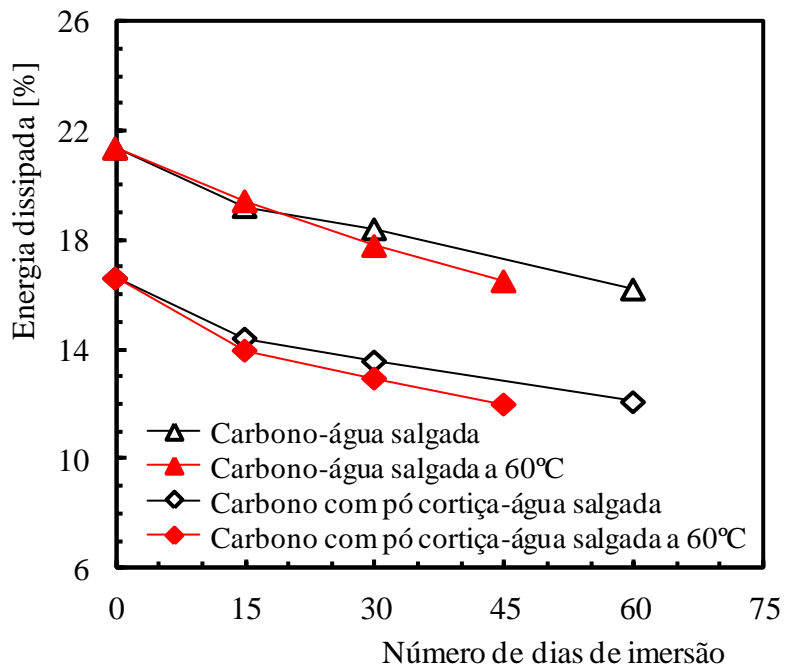


a)

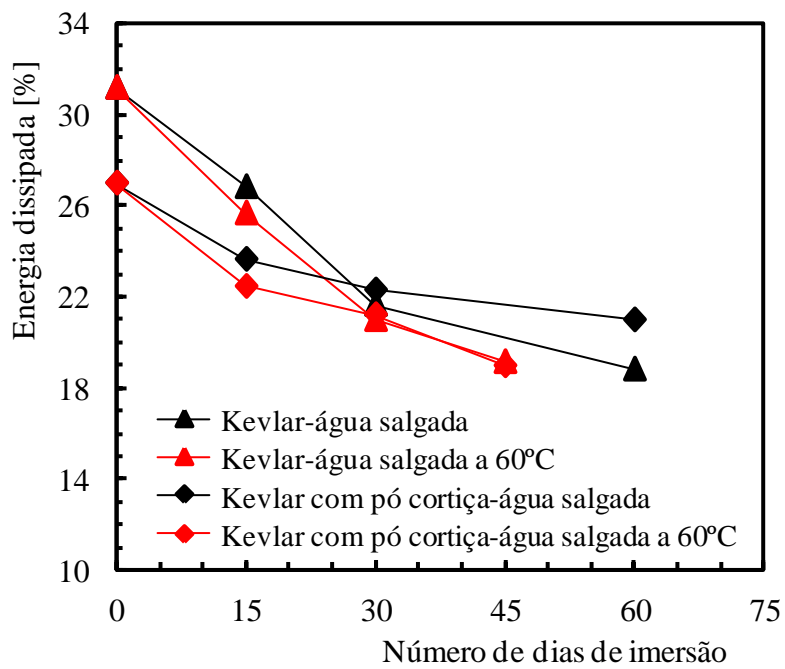


b)

Figura 3.25 - Evolução da energia dissipada com o tempo de imersão e tipo de água:
a) laminados de carbono; b) laminados de Kevlar.



a)



b)

Figura 3.26 - Evolução da energia dissipada com o tempo de imersão:
a) laminados de carbono; b) laminados de Kevlar.

Finalmente, a Figura 3.25 ilustra a evolução da energia dissipada, em percentagem, com o tempo de imersão e tipo de água. Verifica-se que, independentemente do tipo de água, a energia dissipada diminui com o tempo de exposição. Tanto nos laminados de carbono como nos de Kevlar com resina pura, ambas as águas conduziram a um decréscimo muito semelhante e na ordem dos 28.0 % e 47.8 %, respetivamente. Evolução muito semelhante ocorreu com a introdução do pó de cortiça. Pode-se assim concluir que o contato com a água, quer seja destilada ou salgada, promove acentuadamente a diminuição da energia elástica (dissipada), conduzindo, deste modo, a maiores danos internos nos laminados provocados pela carga de impacto.

Tendo ainda como base para análise de dano a energia dissipada, estudou-se o efeito conjugado de água e temperatura. Para tal, foram imersos provetes em água salgada aquecida a uma temperatura de 60 °C durante 15, 30 e 45 dias.

Neste contexto, a Figura 3.26 ilustra a evolução da energia dissipada em função do tempo de imersão. Independentemente do material estudado verifica-se que, na resistência ao impacto, o efeito combinado água/temperatura é muito mais nefasto que o efeito isolado da água. Para os compósitos fabricados com resina pura, a energia dissipada ao fim de 45 dias de imersão em água salgada a 60 °C é muito semelhante à ocorrida para um período de 60 dias em água salgada à temperatura ambiente. Assim pode-se dizer que, comparando com os resultados obtidos para as condições ambientais, a energia dissipada para os laminados de carbono decresce 22.7 % após 45 dias de imersão enquanto a imersão de 60 dias em água à temperatura ambiente promove um decréscimo de 24.1 %. Igual comparação pode ser feita para os laminados de Kevlar conduzindo a valores de 36.1 % e 39.7 %, respetivamente. Por sua vez, a introdução do pó de cortiça ainda acentua mais o efeito simultâneo da água e temperatura.

Capítulo 4

Conclusões Finais e Recomendações para Trabalhos Futuros

De acordo com os objetivos inicialmente estabelecidos, esta tese apresentou uma análise e discussão de resultados que naturalmente conduziu a algumas conclusões. Neste capítulo irão ser abordadas apenas as que se julgam serem mais importantes.

Numa fase seguinte são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

4.1 Conclusões Gerais

- 1 - Para os laminados de Kevlar, a força média máxima de impacto aumenta com a energia de impacto. Nos laminados de carbono assistimos à mesma tendência até aos 12 J tendendo posteriormente para uma estabilização. A adição do pó de cortiça conduz a forças máximas sempre inferiores às observadas nos laminados com resina pura.
- 2 - Independentemente do laminado, a adição do pó de cortiça conduz a maiores deslocamentos.
- 3 - Quanto maior a energia de impacto menor a percentagem da energia dissipada e, conseqüentemente, maior o dano ocorrido nos laminados.
- 4 - Contrariamente ao apresentado na bibliografia, o pó de cortiça não trouxe benefícios ao nível da resistência ao impacto. Este efeito encontra-se associado ao processo de mistura do pó de cortiça na resina. Após a mistura foram encontrados aglomerados de pó de cortiça.
- 5 - Nos laminados de carbono o tempo de imersão em gasóleo praticamente não apresenta qualquer influência na energia dissipada, todavia, nos laminados de Kevlar assiste-se a um decréscimo deste parâmetro.
- 6 - Os laminados de Kevlar revelam-se sensíveis tanto às soluções ácidas como alcalinas, no entanto, os laminados de carbono são menos sensíveis às soluções alcalinas.
- 7 - Para ambos os laminados, e independentemente da água ser destilada ou salgada, a energia dissipada diminui com o tempo de exposição.
- 8 - Independentemente do material, o efeito combinado água/temperatura é muito mais nefasto, na resistência ao impacto, que unicamente o efeito isolado da água.

4.2 Recomendações para Trabalhos Futuros

Na sequência do presente trabalho surgiram alguns aspetos que se revelaram interessantes para uma abordagem mais detalhada. De seguida, são referidos sumariamente aqueles que poderão vir a ser alvo de estudo:

- 1 - Melhorar a técnica de mistura do pó de cortiça com a resina visando a sua aplicação industrial.
- 2 - Estudar a influência de soluções ácidas e alcalinas com diferentes concentrações na resistência ao impacto.
- 3 - Estudar o efeito simultâneo temperatura/solução ácida e temperatura/solução alcalina na resistência ao impacto.
- 4 - Estudar detalhadamente o efeito higrotérmico, uma vez que ele se revelou preponderante na diminuição da resistência ao impacto dos laminados estudados.
- 4 - Efetuar uma análise de dano mais detalhada de modo a quantificar o dano ocorrido.

Referências Bibliográficas

- [1] Mano, E. B., 1991. Polímeros como materiais de Engenharia. Editora Edgard. Blücher Ltda., São Paulo.
- [2] Strong, A. Brent, 2002. History of Composite Materials - Opportunities and Necessities. Brigham Young University, pp. 1-8.
- [3] Reis, Paulo N. B., 2001. Resistência de Uniões Estruturais em Polipropileno Reforçado com Fibra de Vidro. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Eletromecânica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, pp. 5-20.
- [4] Berthelot, Jean-Marie, 1998. Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis. Springer, New York, pp. 3-14.
- [5] Daniel, Isaac M.; Ishai, Ori, 1994. Engineering Mechanics of Composite Materials. Oxford University Press, Oxford, pp. 3-11.
- [6] Ventura, Ana Mafalda F. M., 2009. Os Compósitos e a sua Aplicação na Reabilitação de Estruturas Metálicas. Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 21, pp. 10-19.
- [7] Silva, Patrícia A. A., 2009. Desenvolvimento e Aplicação de Compósitos ao Design de Mobiliário. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Design Industrial, Departamento de Engenharia Eletromecânica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, pp. 34-38.
- [8] Elvio, N. G., Hélio G., Gonçalves, M. C., Santos, R. G., 2002. Aluminium Matrix Composites Reinforced with Co-continuous Interlaced Phases Aluminium-alumina Needles. São Paulo, Brazil
- [9] Matthews, F.L., Rawlings, R.D., 1994. Composite Materials: Engineering and Science. Chapman & Hall. London, first edition.
- [10] Wo, EM., 1969. Composite Materials Workshop. Ed. by S.W. Tsai, J.C. Halpin, e N.J. Pagano, Technomic Publishers, pp. 38-40.
- [11] McKee, DW., Mimeault, VJ., 1973. Chemistry and Physics of Carbon. Eds. P.L. Walker e P.A. Throver, Marcel Dekker, New York, Vol. 8, pp. 151-153.
- [12] Desaegeer, M., Verpoest, I., 1990. Influence of the Carbon Fibre Surface Characteristics on the Micromechanical Behaviour of the Carbon-Epoxy Interface, in "Interface in New Materials", Eds. P. Grange e B. Delmon, Elsevier Appl. Science, Amsterdam, pp. 95-98.
- [13] Frenzel, H., Bunzel, U., Habler, R., Pompe, G., 2000. Influence of Different Glass Fiber Sizings on Selected Mechanical Properties of PET/Glass Composites. Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 14, N° 5, pp. 651-660.
- [14] Agbossou, A., Mele, P., Alberola, N., 1964. Strain Rate and Coupling Agent Effects in Discontinuous Glass Fiber Reinforced Polypropylene Matrix. Journal of Composite Materials, Vol. 28, N° 9, pp. 821-836.

- [15] Demjen, Z., Pukanszky, B., 1997. Effect of Surface Coverage of Silane Treated CaCO_3 on the Tensile Properties of Polypropylene Composites, *Polymer Composites*, Vol. 18, N° 6, pp. 741-747.
- [16] Camargo, P. H. C., Satyanarayana K. G., Wypych F., 2009. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.*, vol.12, São Carlos.
- [17] Gay, Daniel; Hoa, Suong V.; Tsai, Stephen W., 2003. *Composite Materials: Design and Applications*. CRC Press LLC, pp. 1-13.
- [18] Mallick, PK., 2008. *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*. Taylor & Francis Group, LLC, United States of America, pp. 1-580.
- [19] Pina, S. R. O., 2000. Processamento de compósitos C-SiC_xO_y via pirólise polimérica para aplicações termo estruturais. Ministério da ciência e tecnologia, INPE, São José dos campos.
- [20] Loevenstein, K.L., 1983. *The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers*, 2nd edn., Elsevier, New York.
- [21] Dockum, J.F. Jr., 1987. Fiberglass, in: *Handbook of Reinforcements for Plastics* (J.V. Milewski, H.S. Katz, eds.), pp. 233-286, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- [22] Vaughan, D.J., 1998. Fiberglass reinforcement, in: *Handbook of Composites*, 2nd edn. (S.T. Peters, ed.), pp. 131-155, Chapman & Hall, London.
- [23] Tsirlin, J. 1985. Boron filaments, in: *Strong Fibres* (W. Watt, B.V. Perov, eds.), pp. 155-199, Elsevier, Amsterdam.
- [24] Suplinskas, R.J., Marzik, J.V., 1987. Boron and silicon carbide filaments, in: *Handbook of Reinforcements for Plastics* (J.V. Milewski, H.S. Katz, eds.), pp. 340-363, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- [25] Birchall, J.D., Brandbury, J.A.A., Dinwoodie, J. 1985. Alumina fibers: Preparation, properties and applications, in: *Strong Fibres* (W. Watt, B.V. Perov, eds.), pp. 115-154, Elsevier, Amsterdam.
- [26] Yajima, S. 1985. Silicon carbide fibres, in: *Strong Fibres* (W. Watt, B.V. Perov, eds.), pp. 201-237, Elsevier, Amsterdam.
- [27] Pina, S. R. O., 2000. Processamento de compósitos C-SiC_xO_y via pirólise polimérica para aplicações termo estruturais. Ministério da ciência e tecnologia, INPE, São José dos campos.
- [28] Donnet, J.B., Bansal, R.C. 1990. *Carbon Fibers*, 2nd edn., Elsevier/Marcel Dekker Inc., New York.
- [29] Peebles, L.H. 1995. *Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties*, CRC Press, Boca Raton.
- [30] Kumar, S., Wang, Y., 1997. Fibers, fabric, and fillers, in: *Composites Engineering Handbook* (P.K. Mallick, ed.), pp. 51-100, Marcel Dekker Inc., New York.
- [31] Clements, L.L., 1998. Organic fibers, in: *Handbook of Composites*, 2nd edn. (S.T. Peters, ed.), pp. 202-241, Chapman & Hall, London.
- [32] Moura, MFSF., Morais, AB., Magalhães, AG., 2009. *Materiais Compósitos: Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico*. Publindústria, Porto, pp. 1-287.

- [33] Béland, S. 1990. High Performance Thermoplastic Resins and Their Composites, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ.
- [34] Berglund, L.A., 1998. Thermoplastic resins, in: Handbook of Composites, 2nd edn. (S.T. Peters, ed.), pp. 115-130, Chapman & Hall, London.
- [35] Grassie, N.; Scott, G., 1985. Polymer degradation and stabilization. Cambridge [Cambridgeshire]; New York: Cambridge University Press.
- [36] Mohanty, A. K., 2000. Macromolecular Materials and Engineering. v.276/277, p.1-24.
- [37] Twe, M. M. e Liao, K., 2003. Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. Composites Science and Technology, vol. 63, p. 375-387.
- [38] Bradley, W.L.; Grant, T. S., 1995. Journal of Materials Science.
- [39] Milke, J. A. and Vizzini. Thermal Response of Fire-Exposed Composites. Journal of Composites Technology and Research, Vol. 13, No. 3, pp. 145-151.
- [40] Crews, L. K. and H. L. McManus, 1997. Modeling the High-Temperature Degradation of Graphite/Epoxy.
- [41] Foch, B. and McManus, H. L., 1997. Modeling of Environmentally Induced Damage in Polymer Matrix Composites. 11th International Conference on Composite Materials, Gold Coast, Australia.
- [42] Cunningham, R. A. and McManus, H. L., 1996. Coupled Diffusion-Reaction Models for Predicting the Distribution of Degradation in Polymer Matrix Composites. AMSE International Mechanical Engineering Congress and Exposition.
- [43] Maddocks, J. R., 1995. Microcracking in Composite Laminates under Thermal and Mechanical Loading. Master of Science Thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- [44] Hammami, A. and Ghuilani, AL. N. Durability and Environmental Degradation of Glass-Vinylester Composites. Department of Mechanical Engineering, College of Engineering United Arab Emirates University , U.A.E.
- [45] Hull, D., 1999. Fractography observing, measuring and interpreting fracture surface topography. Cambridge: Cambridge University Press.
- [46] Herakovich, C.T., 1998. The what and the why of fibrous composites, Mechanics of fibrous composites. John Wiley & Sons Inc, 1st edition, New York, pp.1-28.
- [47] Springer, G. S, 1979. Environmental Effects on Epoxy Matrix Composites, Composite Materials: Testing and Design, STP 674, ASTM, pp. 291- 312
- [48] Shirrell, C. D. and Halpin, J., 1997. Moisture Absorption and Desorption in Epoxy Composite Laminates. Composite Materials: Testing and Design, STP 617, ASTM, pp. 514-528.
- [49] Lee, Myung Cheon and Peppas, N. A., 1993. Models of Moisture Transport and Moisture-Induced Stresses in Epoxy Composites. Journal of Composite Materials, Vol. 12, No. 12, pp. 1146-1171.
- [50] Weitsman, Y., 1990. Moisture in Composites: Sorption and Damage Fatigue in Composite Materials. Elsevier Science Publishers, pp. 385-428.

- [51] Botelho, E. C.; Pardini, L. C.; Rezende, M. C., 2007. *Mat. Sci. Eng. A*, **452-457**, p.292,p3615
- [52] Sala, G., 2000. *Composites. Part B*, 31, p.357.
- [53] Woo RSC, Chen YH, Zhu HG, Li J, Kim JK, Leung CKY., 2007. Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure and moisture attack. part I. Photodegradation. *Compos Sci Technol*.
- [54] Rabek JF., 1995. *Polymer photo-degradation: mechanisms and experimental methods*. Chapman & Hall; Chapter 2 & 10, pp. 40, 565-566.
- [55] Ferro, S., 1996. Pultrudado suporta meio agressivo e desinformação. *Plástico moderno*, n.269, pp. 8-17.
- [56] Mahmoud MK, Tantawi SH., 2003. Effect of strong acids on mechanical properties of glass/polyester GRP pipe at normal and high temperatures. *Polym Plast Technol Eng*; 42: 677-688.
- [57] Stamenovic M, Putic S, Rakin M, Medjo B, Cikara D., 2011. Effect of alkaline and acid solutions on the tensile properties of glass-polyester pipes. *Mater Design*; 32: 2456-2461.
- [58] Pai R, Kamath MS, Rao RMVGK., 1997. Acid resistance of glass fibre composites with different layup sequencing: Part I - Diffusion studies. *J Reinf Plast Compos*; 16: 1002-1012.
- [59] Sindhu K, Joseph K, Joseph JM, Mathew TV., 2007. Degradation studies of coir fiber/polyester and glass fiber/polyester composites under different conditions. *J Reinf Plast Compos*; 26: 1571-1585.
- [60] Sierakowski, Robeert, L., Chaturvedi, Shive K., 1997. *Dynamic Loading and characterization of Fiber Reinforced Composites* John Wiley & Sons, Inc., Canada. Pp.1-14, 135-162.
- [61] Abrate, S., 1991. Impact on laminated Composite Materials. *Applied Mech. Rev.*, Vol. 44, pp. 155-190.
- [62] Caprino, G., 1984. Residual Strength Prediction of Impacted CFRP Laminates. *Composites Mater.*, Vol. 18, pp. 508-518.
- [63] Cantwell, W.J.; Morton, J., 1989. Comparison of the Low and High Velocity Impact Response of CFRP. *Composites*, Vol. 20, pp. 545-551.
- [64] Prichard, J.C., Hogg, P.J., 1990. The Role of Impact Damage in Post-Impact Compression Testing. *Composites*, Vol. 21, pp. 503-509.
- [65] Davies, G.A.O., Hitchings, D., Zhou, G., 1996. Impact Damage and Residual Strengths of Woven Fabric Glass/Polyester Laminates. *Composites Part A: Applied Scien.*, Vol. 27A, pp. 1147-1156.
- [66] Zheng, S.; Sun C., 1998. Delamination Interaction in Laminated Structures. *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 59, pp. 225-240.
- [67] Moura, M.F.S.F., Marques, A.T., 2002. Prediction of Low Velocity Impact Damage in Carbon-Epoxy Laminates. *Composites: Part. A*, Vol. 33, pp. 361-368.
- [68] Amaro,A. M., Reis, P. N. B., Moura, M. F. S. F., 2006. Residual Strength after Low Velocity Impact in Carbon-Epoxy Laminates. *Materials Science Forum*, Vol. 514-516, pp. 624-628.

- [69] Hodgkinson, J. M., 2000. *Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 211-247.
- [70] Ferreira, L. M. S., 2006. *Avaliação do Dano em Compósitos laminados Devido a Impactos de Baixa Velocidade*. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, pp. 53-64.
- [71] Richardson, M. O. W., Wisheart, M. J., 1996. Review of low-velocity impact properties of composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 27, pp. 1123-1131.
- [72] Justo, Jorge M. C. F., 1996. *Estudo do Comportamento ao Impacto de Alta Velocidade de Estruturas em Materiais Compósitos*. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Porto, pp. 53-64.
- [73] Zukas, J. A., Nicholas, T., Swift, H. F., Greszczuk, L. B., Curran, D. R., 1982. *Impact Dynamics*. John Wiley & Sons, Inc., Canada, pp. 155-214.
- [74] Schoeppner, G. A.; Abrate, S., 2000. Delamination threshold loads for low velocity impact on composite laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 31, pp. 903-915.
- [75] Belingardi, G.; Vadori, R., 2002. Low velocity impact tests of laminate glass-fiber-epoxy matrix composite material plates. *International Journal of Impact Engineering*, Vol. 27, pp. 213-229.
- [76] P.N.B. Reis, J.A.M. Ferreira, P. Santos, M.O.W. Richardson and J.B., 2012. Santos “Impact Response of Kevlar composites with filled epoxy matrix”, *Composite Structures*, Vol. 94, pp. 3520-3528.