



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Engenharia

# **Estudo do efeito de ambientes corrosivos em compósitos laminados de carbono-epóxi**

**Gonçalo António Andrade Fernandes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Aeronáutica**

(ciclo de estudos integrado)

Orientador: Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva

Orientador: Prof. Doutor Pedro Vieira Gamboa

**Covilhã, junho de 2017**

# Agradecimentos

Quero, desde já, agradecer a todas as pessoas e instituições que tornaram possível a realização deste trabalho, uma vez que a conclusão do mesmo não seria possível sem o seu inestimável apoio. Em particular agradeço:

À Universidade da Beira Interior (UBI) e ao *Centre for Mechanical and Aerospace Science and Technologies (C-MAST-UBI)* por disponibilizar a utilização do seu equipamento laboratorial e o apoio a serviços externos.

A todos os elementos do Departamento de Ciências Aeroespaciais da UBI que, ao longo dos anos, transmitiram apoio e os conhecimentos necessários para a realização do trabalho.

A todos os elementos do Departamento de Engenharia Eletromecânica que prestaram auxílio na realização dos ensaios.

À Dra. Ana Paula Gomes, responsável pelo Laboratório de Microscopia Eletrónica, no Centro de ótica da Universidade da Beira Interior, pela disponibilização dos equipamentos de preparação de amostras e imagens de microscopia.

Ao Prof. Doutor Abílio Manuel Pereira da Silva, um sincero obrigado pelo apoio constante, pela transmissão de conhecimentos essenciais para o desenvolvimento do projeto e pela disponibilidade que sempre demonstrou.

Ao Prof. Doutor Pedro Vieira Gamboa, agradeço todo o apoio e dedicação na transmissão de conhecimento ao longo de diversos anos.

Aos meus amigos por todos os bons momentos passados ao longo de cinco ou mais anos e que permitiram desvalorizar os momentos mais complicados.

Aos meus pais, pela motivação transmitida e por proporcionarem todas as condições necessária para atingir este objetivo.

# Resumo

Ao longo dos anos, tem se verificado um aumento na utilização de estruturas baseadas em materiais compósitos, particularmente no setor aeronáutico, onde é exigida uma elevada performance por parte dos componentes (resistência específica, diminuição do número de componentes, etc), devido às condições exigente (maior autonomia, redução do tempo de manutenção, ect) a que estão sujeitos durante o seu período de operações.

Dentro da classe dos compósitos, é de destacar as fibras de carbono com matriz epoxídica, que devido à sua elevada resistência específica se tornou um elemento essencial no sector aeronáutico, sendo usada principalmente em elementos estruturais de asas e fuselagens de diversas aeronaves. Apesar de, em geral, estes materiais exibirem excelentes desempenhos mecânicos, a utilização de matrizes análogas poderá originar alterações significativas de comportamento [1].

O contacto com um ambiente ácido, tanto de origem natural, através da libertação de gases tóxicos para a atmosfera durante erupções vulcânicas, como de origem humana, com a libertação de gases poluentes provenientes do setor industrial, aceleram a degradação do material, podendo comprometer diversas propriedades mecânicas, como por exemplo a sua resistência mecânica e módulo de elasticidade [2], [3].

Durante este trabalho, fabricaram-se laminados de carbono com 2 resinas epóxi distintas e avaliou-se a influencia da sua exposição a soluções ácidas (com 35% de HCl) e alcalinas (com 35% de NaOH), em ensaios de flexão de 3 pontos e de fadiga.

Dos resultados, conclui-se que o laminado de carbono fabricado com matriz epoxídica *CR122* apresenta, em geral, uma maior taxa de degradação do que os laminados com matriz *SR 1500*. Esta diferença é especialmente visível após a sua exposição durante 100 dias um ambiente rico em HCl, registando um decréscimo de cerca de 35% da sua tensão de rutura.

## Palavras-chave

Laminados de carbono; comportamento mecânico; ambiente hostil; degradação das propriedades; fadiga mecânica.

# Abstract

Over the years, there has been an increase in the use of composite materials based structures, particularly in the aeronautics sector, where high performances are required from the components, due to the hard conditions (higher autonomy, maintenance reduction time, ect) to which they are subject during their period of operations.

Within the class of the composites, carbon fibers with epoxy resin matrix has become an essential element in the aeronautical field, due to their high mechanic specific resistance and excelente chemical properties, being nowadays used mainly in structural elements of wings and fuselages of many aircrafts. Although in general these materials exhibit excellent mechanical performances, the use of similar matrices may still lead to significant behavioral changes [3].

Contact with an acidic environment, both of natural origin, through the release of toxic gases into the atmosphere during volcanic eruptions, or of human origin, with the release of polluting gases from the industrial sector, accelerate the degradation of the material, which can compromise several mechanical properties, such as its mechanical strength and elastic modulus [4], [5].

During this work, carbon laminates with 2 different epoxy resins were manufactured and the influence of their exposure to acidic (with 35% HCl) and basic (with 35% NaOH) solutions was evaluated ugsing a bending joint and fatigue test.

From the results, it can be concluded that the *CR122* epoxy matrix carbon laminate has, in general, a higher rate of degradation than the *SR 1500* matrix laminates. This difference is especially visible after its exposure for 100 days to an environment with high concentration of HCl, recording a decrease of about 35% of its ultimate tensile stress.

## Keywords

CFRP laminates; Mechanical behaviour; Hostile environmental; Mechanical properties degradation; Mechanical fatigue.

# Índice

Agradecimentos .....	ii
Resumo .....	iii
Palavras-chave .....	iii
Abstract.....	iv
Keywords .....	iv
Índice .....	v
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Acrónimos.....	x
Símbolos .....	xii
Nomenclatura.....	xii
Capítulo 1 - Introdução .....	1
1.1 - Enquadramento histórico e previsões futuras .....	1
1.1.1 - Evolução histórica.....	1
1.1.2 - Previsões futuras .....	6
1.2 - Motivação .....	8
1.3 - Objetivos.....	9
1.4 - Organização do trabalho .....	10
Capítulo 2 - Estado de Arte .....	11
2.1 - Introdução .....	11
2.1.1 - Compósito natural. Madeira.....	14
2.2 - Fibras de reforço .....	15
2.3 - Matrizes .....	20
2.4 - Ensaio de caracterização mecânica.....	23
Capítulo 3 - Procedimento Experimental.....	28
3.1 - Materiais e processo de fabricação dos laminados .....	28
3.2 - Metodologia experimental .....	31
3.2.1 - Princípio de Arquimedes.....	31
3.2.2 - Definição dos parâmetros de ensaio.....	32

3.2.3 - Análise microestrutural .....	40
Capítulo 4 - Análise e Discussão de Resultados .....	42
4.1 - Apresentação de Resultados .....	42
4.2 - Discussão de resultados .....	47
4.2.1 - Porosidade e densidade .....	47
4.2.2 - Análise microestrutural .....	48
4.2.3 - Desempenho mecânico .....	49
4.2.4 - Módulo de elasticidade .....	54
4.2.5 - Caracterização da tipologia de dano .....	55
Capítulo 5 - Conclusão .....	59
5.1 - Conclusões gerais .....	59
5.2 - Propostas de trabalhos futuros .....	60
Referências Bibliográficas .....	61
Anexo .....	64

# Lista de Figuras

Figura 1 - Wright Flyer. ....	1
Figura 2 - De Havilland DH.98. ....	3
Figura 3 - Evolução da percentagem em peso de materiais compósitos em aeronaves [9]. ....	5
Figura 4 - Airbus A350 XWB. ....	6
Figura 5 - Distribuição do mercado de materiais compósitos por setor, nos EUA, em 2014 [10]. .....	7
Figura 6 - Aeronaves entregues pela Airbus e Boeing entre 2009 e 2014 e crescimento anual do consumo de materiais compósitos no setor aeroespacial dos EUA [11] .....	8
Figura 7 - Classificação dos materiais compósitos. Baseado nos trabalhos [19], [20]. ....	12
Figura 8 - Diagrama ilustrativo da introdução de materiais no setor aeronáutico ao longo do tempo [9]. ....	14
Figura 9 - Microestrutura de madeira com ampliação de 300x [9]. ....	15
Figura 10 - Diferentes tipos de disposições de fibras trançadas, onde: (a) tafetá; (b) sarja; (c) cetim; (d) triaxial [29]. ....	20
Figura 11 - Típica reta de tensão em função da deformação de um material compósito polimérico reforçado por fibras [9]. ....	24
Figura 12 - Esquema de um ensaio de flexão [15]. Onde P é a força e $\epsilon_f$ é a deformação ....	25
Figura 13 - Causa e tensão de rutura em função do número de ciclos de carga aplicados, em materiais compósitos [9]. ....	25
Figura 14 - Tensão/deformação aplicada, descrita durante um ensaio de fadiga com base nos limites atribuídos, em função do tempo. ....	26
Figura 15 - Curvas da tensão aplicada em função da deformação durante um ensaio de fadiga. .....	26
Figura 16 - Evolução da tensão residual, em função do número de ciclos aplicados num ensaio de fadiga [9]. ....	27
Figura 17 - Imagem representativa da placa. ....	29
Figura 18 - (a) Bomba de vácuo; (b) Máquina seladora Lovero SK-510. ....	29
Figura 19 - (a) Prensa hidráulica A.L.L. XX 40; (b) Estufa Carbolite Eurotherm. ....	30
Figura 20 - (a) Fresadora Chevalier® FSG-2A618; (b) Máquina de corte Struers Accutom-2. ....	30
Figura 21 - Máquina de ensaios universal Shimadzu AGS-X. ....	33
Figura 22 - Dano na região de fração (face inferior) de um provete .....	34
Figura 23 - Esquema de ensaio [14] .....	35
Figura 24 - Evolução da tensão (MPa) em função da deformação (mm/mm) de um laminado durante um ensaio destrutivo de flexão de 3 pontos. Matriz CR122 sem estar sujeita a ambiente hostil ou ciclos de carga. O ponto indicado representa a tensão de rutura. ....	37

Figura 25 - Evolução da tensão (MPa) em função da deformação (mm/mm) de um laminado durante um ensaio destrutivo de flexão de 3 pontos. Matriz SR 1500 imersa na solução de 65% de NaOH durante 30 dias e após fadiga durante 10 000 ciclos. ....	38
Figura 26 - Evolução da tensão em função da deformação de um laminado durante um ensaio destrutivo de flexão de 3 pontos. Matriz SR 1500 e não foi sujeita a ambiente hostil ou ciclos de carga. Os pontos indicados foram usados para o cálculo do declive. ....	39
Figura 27 - Evolução da tensão de rutura média dos laminados de matriz epóxi SR 1500, em função do número de dias imersos em ambiente hostil e sem aplicação de carga cíclica. ....	43
Figura 28 - Evolução da tensão de rutura média em laminado com matriz epóxi CR122, em função do número de dias submersos e sem aplicação de carga cíclica. ....	43
Figura 29 - Evolução da tensão de rutura média em laminado com matriz epoxídica SR 1500, em função do número de dias submersos e com aplicação de 1 000 ciclos. ....	44
Figura 30 - Evolução da tensão de rutura em laminado com matriz epoxídica CR122, em função do número de dias imersos após 1 000 ciclos. ....	45
Figura 31 - Evolução da tensão de rutura em laminado com matriz epoxídica SR 1500, em função do número de dias imersos após fadiga de 10 000 ciclos. ....	46
Figura 32 - Evolução da tensão rutura nos laminados de matriz epóxi CR122, em função do número de dias imersos após fadiga de 10 000 ciclos. ....	46
Figura 33 - Secção do laminado de matriz SR 1500 com diferentes ampliações: (a) 100x; detalhe da região perpendicular às fibras de reforço (b) 1 000x; (c) 2000x. ....	48
Figura 34 - Secção do laminado de matriz CR122 com diferentes ampliações: (a) 100x; detalhe da região perpendicular às fibras de reforço (b) 1 000x; (c) 2000x. ....	48
Figura 35 - Evolução da razão entre tensão de rutura média e a tensão de rutura média de referência, de provetes com matriz SR 1500, em função do número de dias de imersos em NaOH e do número de ciclos de carga aplicados. ....	51
Figura 36 - Evolução da razão entre tensão de rutura média e a tensão de rutura média de referência, de provetes com matriz SR 1500, em função do número de dias de imersos em HCl e do número de ciclos de carga aplicados. ....	52
Figura 37 - Evolução da razão entre tensão de rutura média e a tensão de rutura média de referência, de provetes com matriz CR122, em função do número de dias de imersos em NaOH e do número de ciclos de carga aplicados. ....	52
Figura 38 - Evolução da razão entre tensão de rutura média e a tensão de rutura média de referência, de provetes com matriz CR122, em função do número de dias de imersos em HCl e do número de ciclos de carga aplicados. ....	53
Figura 39 - Proвете com matriz SR 1500 e exposição a substâncias hostis ou aplicação de cargas cíclicas. ....	57
Figura 40 - Proвете com matriz SR 1500 e exposição a substâncias hostis ou aplicação de cargas cíclicas. ....	57
Figura 41 - Proвете com matriz CR122, exposto a HCl durante 100 dias, sem sofrer cargas cíclicas. ....	58

# Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades gerais de diversos materiais fibrosos e ligas metálicas [4], [15], [28]. .....	19
Tabela 2 - Propriedades gerais de diversas resinas [4], [15], [28]. .....	23
Tabela 3 - Porosidade e densidade, em função da substância imersa durante 100 dias. ....	47
Tabela 4 - Módulo de Elasticidade em GPa, em função do número de dia imerso nas substâncias e do número de ciclos de carga aplicados .....	54
Tabela 5 - Dados de provetes quebrados durante o ensaio de carga cíclica .....	56

# Lista de Acrónimos

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CFRP - *Carbon Fiber Reinforced Polymer*

EUA - Estados Unidos da América

FAA - *Federal Aviation Administration*

FAI - *Fédération Aéronautique Internationale*

FRP - *Fibres Reinforced Polymer*

GLARE - *Glass Reinforced aluminium*

HCl - *Ácido Clorídrico*

HM - *High Module*

HT - *High Tension*

IM - *Intermediate Module*

ISO - *International Organization of Standardization*

NaOH - *Hidróxido de Sódio*

NASA - *National Aeronautics and Space Administration*

PAN - *Poliacrilonitrila*

PA - *Poliamida*

PEEK - *Polyether ether ketone*

PEI - *Polyetherimide*

PES - *Polyether sulfone*

PP - *Polipropileno*

PPS - *Polyphenylene sulfide*

SEM - *Scanning Electron Microscope*

RAE - *Royal Aircraft Establishment*

UAV's - *Unmanned Aerial Vehicles*

UFS - *Ultimate Failure Strength*

UHM - *Ultra High Module*

URSS - *União das Repúblicas Socialistas Soviéticas*

VHT - *Very High Tension*

# Símbolos

$\sigma_f$  - Tensão de rutura à flexão (*Flexural stress*)

$\varepsilon_f$  - Deformação em flexão (*Flexural strain*)

$\rho$  - Massa específica

# Nomenclatura

b - Largura

d - Espessura

$E_f$  - Módulo de Elasticidade

F - Força aplicada

L - Distância entre apoios

m - Massa

P - Porosidade

R - Velocidade do travessão

$T_g$  - Temperatura de transição vítrea

V - Volume

$V_e$  - Volume exterior

$V_p$  - Volume dos poros superficiais

Z - Razão de deformação (*straining*)

# Capítulo 1 - Introdução

Este Capítulo pretende transmitir ao leitor, de forma sucinta, a evolução da aplicação de materiais no setor aeronáutico, expressando especial foco nas classes de materiais compósitos. Neste texto introdutório é também apresentada a motivação que levou à realização deste trabalho e são enunciados os objetivos. Por último, proceder-se-á a uma breve apresentação do documento, com uma breve descrição da organização seguida e dos tópicos abordados em cada capítulo.

## 1.1 - Enquadramento histórico e previsões futuras

### 1.1.1 - Evolução histórica

O ano de 1903 ficou marcado como o início da história da aviação, após os irmãos *Wright* terem desenvolvido e testado um meio de transporte capaz de realizar um voo controlado (Figura 1). Na época pioneira da aviação, os materiais compósitos dominavam na aplicação em estruturas, sendo as aeronaves construídas maioritariamente com madeira, cabos e tecidos (*fabric*).

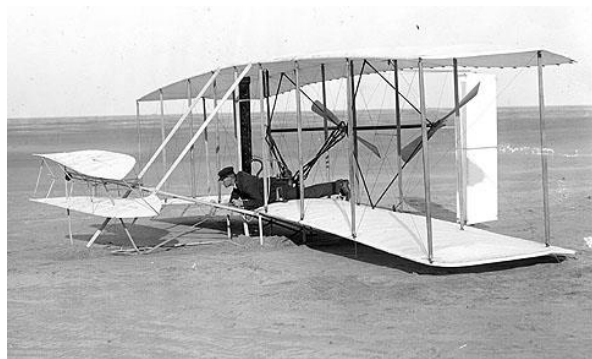


Figura 1 - Wright Flyer.

O desenvolvimento de novos materiais e uma melhor utilização dos existentes sempre representou um aspeto importante na engenharia aeronáutica e aeroespacial. A procura incessante da otimização do desempenho estrutural, segurança, consumo de combustível, velocidade, alcance, autonomia e vida útil dos componentes está, no entanto, limitada pelos desenvolvimentos da estrutura e dos motores das aeronaves. Além do desenvolvimento de novos materiais e dos seus processos de fabrico, os métodos de escolha também sofreram alterações ao longo das décadas, deixando de ter em consideração quase exclusivamente a densidade e

resistência mecânica e passando a ter em conta propriedade como a resistência à propagação de dano, corrosão e fadiga, vida útil e à emissão de gases poluentes.

A elevada abundância, o baixo custo de produção, a facilidade e rapidez de tratamento e a elevada resistência específica, aliados ao elevado custo de produção de ligas metálicas e à carência de sistemas propulsores adequados, levaram à difusão da madeira como principal constituinte do sistema estrutural das aeronaves durante cerca de duas décadas. Apresentava, no entanto, diversas desvantagens físicas que viriam mais tarde a levar ao seu desuso, nomeadamente a falta de uniformidade das propriedades, como densidade e resistência mecânica, uma vez que a matéria extraída de duas árvores da mesma espécie exibiam, por vezes, características bastante diferentes, o que levava à necessidade de utilização de um fator de segurança bastante elevado, o facto de ser higroscópica, ou seja, apresenta variações de volume e de propriedades mecânicas conforme os níveis de humidade atmosférica, e a sua anisotropia, que provocava grandes variações de propriedades conforme a direção em que são exercidas as cargas. A existência de defeitos, como nós, que reduziam bastante a resistência mecânica do componente e a vulnerabilidade ataques de insetos, fungos e outros microrganismos, coagiam a realização de tratamentos de proteção químicos dispendiosos para a época.

O despoletar do interesse do setor militar no potencial estratégico da aviação durante as décadas de 1920 e 1930, assim como diversos desenvolvimentos tecnológicos, nomeadamente a nível propulsivo, permitiu construir novas aeronaves, capazes de voar a elevadas velocidades, por longas distâncias e com elevadas cargas a bordo. Durante esta época, ouve também um alargamento das condições de seleção de materiais, passando a rigidez a ser considerada um parâmetro importante na escolha dos materiais [4].

Durante este período, a aplicação de novos tratamentos térmicos na produção de ligas de alumínio, permitiu melhorar as propriedades das mesmas, em especial a sua resistência específica. Também o aço apresentou uma evolução durante este período, embora não tenha sido tão acentuada a sua importância no setor aeronáutico.

As características isotrópicas dos metais, em contraste com a anisotropia dos materiais fibrosos, permitiram reduzir a complexidade da construção de aeronaves e levou a um aumento geral do desempenho estrutural. Este desenvolvimento de metais com elevada resistência e rigidez, provocou um decréscimo no interesse nos materiais fibrosos, levando a uma queda na sua utilização, sendo esta quase nula após o fim da 2ª Guerra Mundial. O alumínio, tornou-se assim líder de mercado durante diversas décadas, tendo também as ligas de aço apresentado alguma importância, em particular no fabrico de componentes específicos, durante alguns anos.

O de Havilland DH.98 tornou-se assim uma das últimas aeronaves militares a ser projetada com uma estrutura quase totalmente construída em madeira (Figura 2).



Figura 2 - De Havilland DH.98.

Pouco após o fim da 2ª Guerra Mundial, foi introduzido o uso de cabines pressurizadas para voo em elevadas altitudes. Até à época, o setor aeronáutico era considerado de elevado risco, sendo a ocorrência de falha estrutural algo comum na época. A expansão dos critérios de seleção, representada pela introdução da resistência à fadiga e de propagação de falhas, levou à utilização de materiais com elevada resistência mecânica e em camadas mais espessas, numa tentativa de contornar o problema, uma vez que se verificava uma lacuna na produção de materiais com bons desempenhos nessas propriedades. Esta solução revelou-se insatisfatória, tendo os diversos acidentes e incidentes ocorridos em aeronaves comerciais durante a década de 1950, elevado a importância da obtenção de materiais com elevada resistência a cargas cíclicas.

Ainda na década de 1940, foram introduzidos pela primeira vez os compósitos fibrosos avançados, devido à apresentação de elevada resistência específica. A primeira geração consistia em fibras de vidro com uma matriz polimérica de baixa resistência. No final desta década e durante a década seguinte, o seu potencial foi demonstrado através da criação de vários protótipos de componentes de aeronaves e de revestimento de motores foguete. O setor aeroespacial estava, no entanto, relutante na sua utilização em grande escala, devido aos elevados custos de produção (especificidades de fabricação), propriedades mecânicas inconsistentes devido aos processos de produção existente e elevada propensão à delaminação após impactos. Além disso, o módulo de elasticidade de compósitos à base de fibra de vidro é baixo, não sendo muitas vezes adequado para aplicações estruturais.

Os materiais compósitos foram sendo introduzidos gradualmente em componentes semi-estruturais durante as décadas de 1950 e 1960, como portas dos trens de aterragem e em sistemas de refrigeração, de forma a reduzir o peso e a evitar corrosão. A transição da utilização

de ligas de alumínio para compósitos em elementos estruturais principais ocorreu de forma muito lenta devido aos riscos que acarretam a nível comercial, tendo as empresas ligadas ao transporte civil, em geral, uma visão conservativa em relação a grandes mudanças a nível estrutural. Apesar de se acreditar que a alteração aumentaria a vida útil e o desempenho da estrutura, devido ao aumento da resistência mecânica e redução do peso, inicialmente não existiam garantias da ocorrência de bons desempenhos por parte dos compósitos. Além disso, as ligas de alumínio apresentavam desempenhos satisfatórios, apesar dos problemas à fadiga e corrosão, acrescentando que a implementação desta mudança exigiria uma reestruturação profunda das linhas de produção.

Durante a década de 1960, e graças ao desenvolvimento de aeronaves capazes de voar em velocidades ultrassônicas e o início da corrida espacial entre os EUA (Estados Unidos da América) e a União Soviética (URSS), desenvolveu-se materiais capazes de operar a elevadas temperaturas sem sofrerem mudanças significativas das suas propriedades. Isto levou à obtenção de ligas de titânio e de alumínio com elevada resistência térmica e capazes de aguentar o aumento de temperatura provocado pela fricção com o ar, durante o voo supersônico. Para o desenvolvimento dos motores obteve-se materiais capazes de operar a temperaturas superiores a 800 °C, como as ligas de níquel.

Com o início da produção comercial de fibras de carbono, durante a década de 1960, marcou-se o começo de uma fase de grandes mudanças no setor aeronáutico. Este novo material era leve, rígido, resistente à tração, à fadiga e à corrosão, apresentando elevado potencial para ser aplicado como componente estrutural e nas zonas menos quentes do motor, como nas hélices de um motor *turbofan*. No entanto, o seu elevado custo e o reduzido conhecimento das suas regras de fabrico e aplicação, revelaram-se dois grandes entraves na sua disseminação, sendo usadas marginalmente em aeronaves e até há década de 1970, apenas usadas até 5% do peso total [5].

Durante a década de 1970, e apesar de se ter verificado um incremento no seu uso, a tolerância ao dano foi apertada, pois não havia meios para identificar pequenos defeitos ocorridos durante a produção ou falhas provocadas por fadiga. Além disso, as autoridades responsáveis pela garantia de segurança das aeronaves, como a *Federal Aviation Administration* (FAA), introduziram regulamentação rigorosa negando a certificação de aeronaves.

Durante esta década, foram introduzidos materiais compósitos com matriz cerâmica, tendo sido usados principalmente em componentes sujeitos a elevadas temperaturas e que requeriam elevada resistência mecânica e rigidez, aliada a um baixo coeficiente de expansão térmico e elevada temperatura de serviço. Destes, o compósito mais conhecido é o carbono-carbono, usado como escudo térmico em vaivém espaciais, discos dos travões de aeronaves e componentes de motores em foguetes e mísseis.

O enorme aumento do preço dos combustíveis devido à crise energética e os problemas apresentados pelo alumínio, descritos anteriormente, levaram a uma maior aposta na fibra de carbono como reforço de matriz polimérica, tanto no setor militar como no civil. Os desenvolvimentos dos processos de produção durante as décadas de 1980 e 1990, levou a um grande aumento do número de componentes em compósitos, resultando numa subida constante da sua percentagem do peso total da aeronave.

Os laminados de fibra-metal, desenvolvidos durante a década de 1980, através da construção de uma sandwich com diversas camadas de fibra de aramida e liga de alumínio. A dificuldade de produção e a elevada absorção de humidade, levou ao desenvolvimento do *Glass-Reinforced aluminium (GLARE)*, que consiste na aplicação alternada de camadas de fibra de vidro com alumínio [6]. Este material apresenta elevada resistência mecânica e à corrosão e tolerância ao dano, sendo usada na região superior da fuselagem do *Airbus 380* e nas portas de acesso ao porão do *C-17 Globemaster III*.

A primeira década do século XXI foi caracterizada pelos incentivos na redução das emissões de gases poluentes, através da redução do peso das aeronaves e do aumento da eficiência dos sistemas propulsivos [7]. Assim, a utilização de materiais compósitos em aeronaves comerciais e militares aumentou fortemente, havendo aeronaves, como o *Eurofighter Typhoon* e o *Boeing 787*, onde este tipo de materiais chega a representar 50% do peso estrutural da aeronave.

Na Figura 3, é possível visualizar o aumento generalizado da importância de materiais compósitos em aeronaves a partir da década de 1980 [8]. É de destacar a utilização próxima ou superior a 50% de materiais compósitos em relação ao peso total das aeronaves *Boeing 787* e *Airbus A350* (Figura 4), cujos primeiros voos foram realizados em 2009 e 2013.

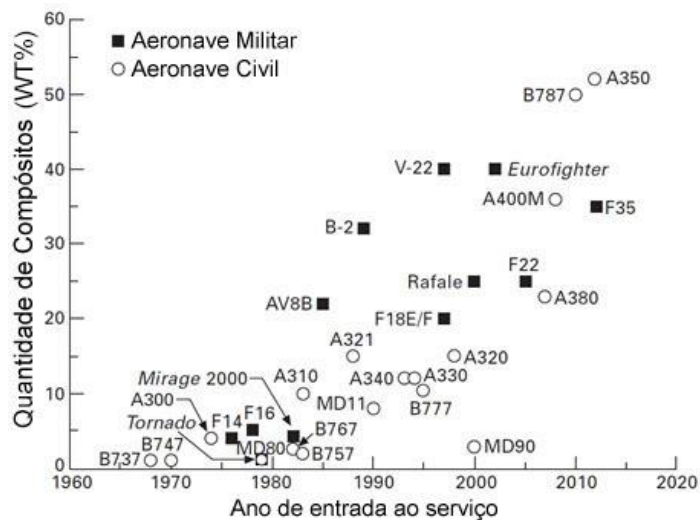


Figura 3 - Evolução da percentagem em peso de materiais compósitos em aeronaves [9].



Figura 4 - Airbus A350 XWB.

Embora os materiais compósitos possam ser otimizados para aplicações elétricas ou térmicas, é na área das estruturas que se tem destacado. A sua importância deve-se à elevada resistência específica, resistência à fadiga e à corrosão, e elevado módulo de elasticidade específico.

### 1.1.2 - Previsões futuras

Os mercados atuais exigem materiais resistentes, leves e mais seguros. Os compósitos baseados em matrizes poliméricas com reforços fibrosos, apresentam uma elevada resistência mecânica, elevado módulo de elasticidade, boa resistência à fadiga e baixa densidade, possibilitando o seu uso numa grande variedade de aplicações.

Segundo estudos de mercado, o setor dos materiais compósitos, nos EUA, tem crescido de forma sustentada, aumentando o seu volume de vendas em 6,3% durante o ano de 2014, esperando-se que chegue a movimentar 12 bilhões de dólares americanos durante o ano de 2020 [10]. Na Figura 5, podemos verificar as áreas que apresentaram um maior consumo de materiais compósitos, durante o ano de 2014, no EUA. Os setores dos transportes, construção, elétrico e electrónico e aeroespacial, apresentam um claro interesse na obtenção destes materiais, representando entre elas, mais de 80% do consumo do mercado.

## Principais mercados dos materiais compósitos nos EUA durante o ano de 2014

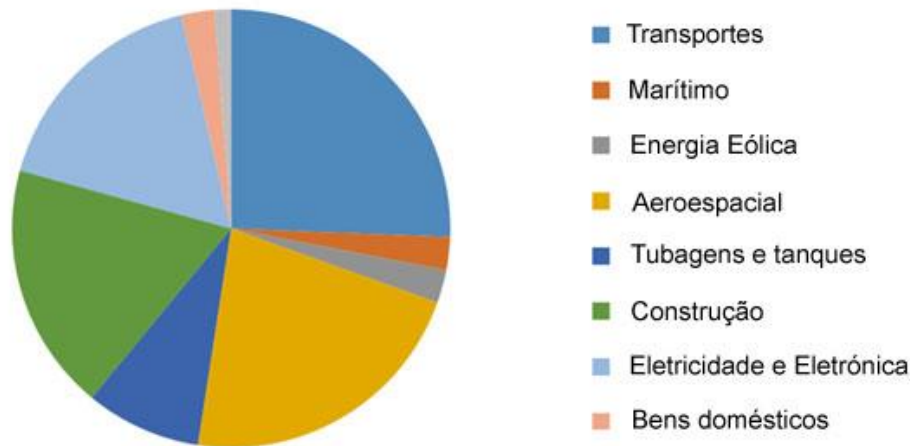


Figura 5 - Distribuição do mercado de materiais compósitos por setor, nos EUA, em 2014 [10].

No setor aeroespacial, desde o ano 2010 que se verifica um crescimento no consumo, destes materiais, superior a 10% [11]. Os *Boeing 777 e 787* e os *Airbus A380 e A350* são exemplos de aeronaves que, tirando vantagem da durabilidade e baixa densidade dos materiais compósitos, representam atualmente uma grande responsabilidade pelo crescimento do consumo destes materiais, devido à sua elevada presença e elevados volumes de vendas dos mesmos [10].

A previsão de aumento de passageiros nos próximos anos e a necessidade de cumprimento das encomendas de aeronaves, transmite confiança na solidificação do mercado dos compósitos nos próximos anos [11].

Na Figura 6, observa-se que a evolução da quantidade de aeronaves entregues por duas das principais empresas da indústria aeronáutica a nível mundial, assim como o crescimento anual do consumo de materiais compósitos no setor aeroespacial. Pelo menos desde 2009 que se verifica um crescimento saudável do consumo destes materiais, estando o mesmo aliado a um aumento progressivo do número de aeronaves entregues por parte destes dois fabricantes.



Figura 6 - Aeronaves entregues pela Airbus e Boeing entre 2009 e 2014 e crescimento anual do consumo de materiais compósitos no setor aeroespacial dos EUA [11]

## 1.2 - Motivação

Ao longo dos anos, tem-se assistido a um crescimento na utilização de estruturas compósitas, particularmente em setores onde é exigida uma elevada performance por parte dos componentes (elevada resistência específica, durabilidade, diminuição do número de componentes, etc). Dentro dos compósitos o uso de fibras de carbono como reforço de matriz epoxídica, tornou um elemento com particular importância no sector aeronáutico devido à sua elevada resistência específica, resistência à fadiga, elevado módulo elástico, e é usado em elementos estruturais de asas e fuselagens de diversas aeronaves, incluindo os *UAVs* cuja estrutura é muitas vezes construída na totalidade em compósito.

Com um forte contributo da indústria aeronáutica e aeroespacial estima-se que até 2040, a produção de materiais compósitos ultrapasse as 100 000 toneladas anuais [8]. Para isso, contribui o aumento de materiais compósitos, em particular de matriz polimérica (FRP) em aeronaves de 40% a 50%, em peso, como são os casos do *Boeing 787* e do *Eurofighter Typhoon* [8].

Também em aeronaves militares de combate desenvolvidas atualmente nos EUA e na Europa a superfície constituída por materiais compósitos apresentam 40% e 70%, em peso, respetivamente [12]. O uso de materiais compósitos em componentes do modelo *Bell Boeing V-22 Osprey*, nomeadamente nas *airframes* e nas hélices dos rotores, permitiu reduzir 20%, em peso, em comparação com a utilização de ligas metálicas. Na cauda do *Boeing C-17 Globemaster III* o uso de compósitos reduziu em 20% o peso e em 50% o custo de produção em comparação com a utilização de ligas metálicas [12].

As propriedades estruturais de um compósito estão dependentes das características do material de reforço, da sua orientação, da percentagem volumétrica e do grau de consolidação do compósito. Apesar do compósito de carbono-epóxi (CFRP) apresentar, em geral, um excelente desempenho mecânico, a utilização de matrizes análogas poderá originar alterações significativas de comportamento, por exemplo, apesar de partilharem características semelhantes, as diversas resinas epoxídicas apresentam diferentes valores de rigidez, resistências mecânica, química, térmica e elétrica [13].

Um componente aeronáutico está sujeito a ambientes hostis, principalmente acídicos (tanto de origem natural, devido por exemplo a erupções vulcânicas, como à poluição de origem humana devido à elevada libertação de gases tóxicos provenientes da indústria) ficando assim mais propenso a degradar-se, comprometendo a sua resistência e reduzindo significativamente o seu desempenho global [2], [3].

Assim, dada a forte implementação real, dos compósitos e o risco crescente da sua exposição a ambientes hostis, torna-se pertinente o desenvolvimento de trabalhos de investigação com a análise da evolução das propriedades de laminados de carbono em contato com ambientes agressivos simulados por soluções acídicas (35% HCl) e alcalinas (35% NaOH).

### **1.3 - Objetivos**

Tendo em consideração o desenvolvimento do trabalho de investigação para a análise da evolução e eventual degradação das propriedades de laminados de carbono em contato com ambientes agressivos simulados por soluções acídicas e alcalinas definiu-se como objetivos:

- Apresentar resumidamente o estado da arte dos materiais compósitos usados no setor aeronáutico, assim como apresentar as propriedades, aplicações, vantagens e limitações dos mesmos;
- Tomar contacto com o processo de fabrico de laminados de compósitos de carbono, perante a aplicação de duas matrizes epoxídicas diferentes;
- Avaliar a degradação das propriedades mecânicas (flexão em 3 pontos e fadiga) dos laminados, quando expostos durante diferentes períodos de tempo a soluções ácidas (solução com 35% de HCl) e básicas (solução com 35% de NaOH);
- Analisar e discutir os resultados obtidos, compará-los com a literatura existente e sugerir trabalhos passíveis de serem realizados no futuro.

## 1.4 - Organização do trabalho

O trabalho encontra-se dividido em cinco capítulos, sendo que no presente, foi exposto, de forma sucinta, o enquadramento geral do trabalho, sendo inicialmente apresentada a evolução histórica dos materiais compósitos no setor aeronáutico. Foi ainda abordada a motivação que incitou e permitiu a criação deste trabalho de investigação, assim como os objetivos a que o mesmo se propõe. Por último, faz-se um pequeno resumo da estrutura do documento.

No Capítulo 2, será apresentado o estado de arte, onde será feita uma análise das propriedades, formas de disposição e processos de fabrico, na conjuntura atual dos materiais compósitos e dos seus constituintes.

No Capítulo 3, faz-se a descrição do procedimento experimental implementado para o fabrico de laminados de fibra de carbono-epóxi, da preparação de corpos de ensaio e da metodologia de ensaio de caracterização dos corpos de prova.

No Capítulo 4, são expostos os resultados obtidos durante a prova experimental e realizada a subsequente análise e discussão com base nos dados recolhidos e sua comparabilidade com outros trabalhos publicados.

Por último, no Capítulo 5 são expostas as principais conclusões retiradas ao longo do trabalho realizado, sendo enumeradas as vantagens e desvantagem dos materiais em causa e enunciadas sugestões de trabalhos a serem realizados no futuro.

# Capítulo 2 - Estado de Arte

Este Capítulo aborda os conceitos fundamentais dos materiais compósitos de forma a transmitir uma melhor compreensão das propriedades dos materiais compósitos, que possibilitará uma melhor análise dos resultados obtidos, que serão transmitidos durante o documento. Além do enquadramento teórico, que se baseia no estado atual dos temas abordados, serão ainda descritas metodologias adotadas em trabalhos similares.

## 2.1 - Introdução

Um material compósito é um sistema formado através da combinação de dois ou mais macroconstituintes, que diferem em forma e composição, e que são essencialmente insolúveis um no outro [14], [15]. Os materiais constituintes apresentam propriedades físicas e químicas diferentes e, através da conjugação das características específicas de cada um, é possível obter um material com desempenho superior [16].

Os integrantes destes materiais, podem ser divididos em material de matriz e material de reforço, conforme a sua função e características físicas, e originam uma região de interface.

A matriz pode ser um material orgânico, como as resinas poliméricas, ou inorgânico, como um metal ou cerâmica. Tem como principais funções unir os elementos de reforço, transmitir-lhes cargas sofridas, protegê-los de danos superficiais, nomeadamente abrasão mecânica e química, diminuir a propagação de dano no material de reforço e conferir resistência a cargas de compressão.

O reforço é geralmente um material sob a forma de partículas, plaquetas (*whiskers*) ou fibras, tendo como principal função conferir resistência a cargas de tração aplicadas sobre o material compósito.

A combinação das suas características confere ao material final, usualmente, elevada resistência específica e rigidez. No entanto, podem ainda ser projetadas sobre o mesmo, uma melhoria de diferentes características conforme a sua função e o meio a que estará sujeito, como por exemplo aumentar a resistência térmica, à corrosão, à fratura, entre outras [17].

A sua elevada resistência específica e elevado módulo de elasticidade específico, permite construir sistemas com similar resistência mecânica que as ligas de aço, e com uma redução significativa do peso.

Os materiais compósitos são ainda conhecidos pela sua elevada resistência à fadiga, conseguindo atuar mais próximo da sua respetiva carga de rutura, que os aços e as ligas de alumínio com maior durabilidade. Um laminado de carbono-epóxi unidirecional, consegue realizar um grande número de ciclos próximos de 90% do seu limite de rutura. Contrariamente a metais como ligas de aço e de alumínio, a elevada resistência à corrosão, principalmente à humidade, evitam a obrigatoriedade de aplicação de uma camada protetora sobre os sistemas. Apresentam também elevada resistência ao impacto e menor ruído e vibração que os metais [18]. A sua resistência à corrosão também é de destacar, sendo os mesmos, virtualmente imunes a diversas substâncias.

As principais limitações dos materiais compósitos estão relacionadas com o processo de fabrico, devido ao elevado custo de produção e à dificuldade de fabricação de forma complexas, com repetibilidade industrial, que não ponham em causa as suas propriedades mecânicas [15].

Na figura 7 está exposto um dos possíveis métodos de classificações dos materiais compósitos avançados, tendo por base o tipo de reforços, a sua orientação e a existência ou não de descontinuidade. Durante a realização deste trabalho foram fabricadas placas que, segundo esta classificação, deverão ser designadas como laminado. É a forma mais comum de dispor um material compósito fibroso, consistindo no empilhamento de diversas camadas de tecido fibroso conforme a espessura pretendida, podendo a aplicação da resina ser feita antes, sob a forma de *prepreg*, durante, ao intercalar a colocação de tecido e aplicação da matriz, ou depois da operação de empilhamento, através de um processo de infusão.

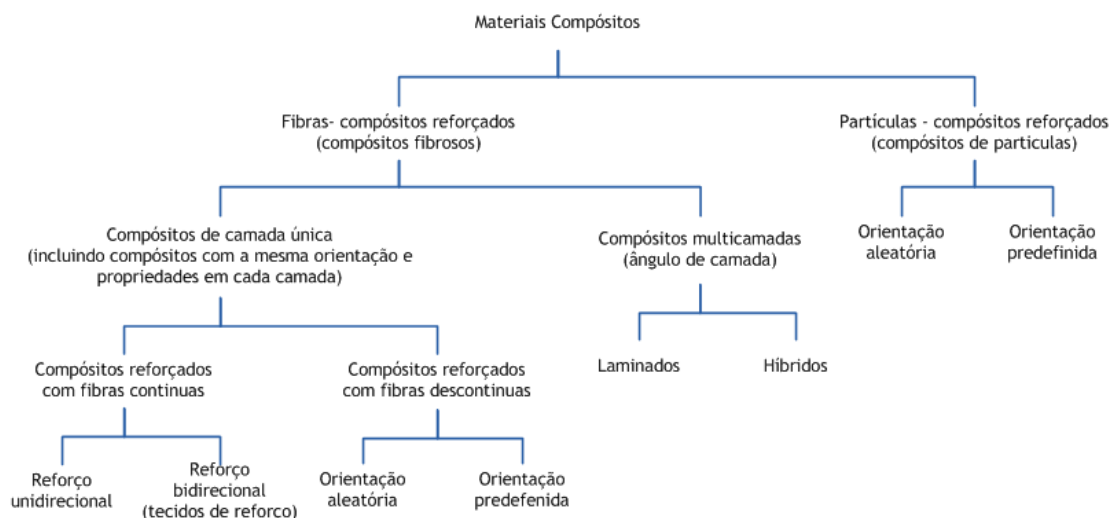


Figura 7 - Classificação dos materiais compósitos. Baseado nos trabalhos [19], [20].

Resumidamente, os materiais compósitos apresentam, em geral, as seguintes vantagens [21]:

- Elevada resistência específica;
- Elevado módulo específico;
- Boa resistência à fadiga;
- Boa resistência à corrosão;
- Baixo coeficiente de expansão térmico;
- Alguns também apresentam boa resistência ao impacto.

Também é possível encontrar as seguintes desvantagens:

- Elevada anisotropia;
- Elevado custo de produção, em comparação com as ligas metálicas e principalmente em pequenas séries;
- Absorção de humidade;
- Alguns polímeros apresentam baixa resistência a determinados solventes.

Atualmente, no setor aeronáutico, os materiais compósitos avançados são principalmente usados na fabricação de [22]:

- Carenagens (*fairings*);
- Superfícies de controlo como flaps, lemes de profundidade e de direção, e ailerons;
- Portas de trens de aterragem;
- Painéis de asas;
- Fuselagens;
- Estabilizadores verticais e horizontais;
- Componentes interiores;

-Hélices;

-Pás de turbinas.

Os sistemas compósitos ostentam também grande potencial na área dos *Smart Materials*, permitindo, por exemplo, o embebedimento de sensores e atuadores, promovendo a monitorização em tempo real de diversas condições a que o material ou estrutura está sujeita, como variações de temperatura ou existência de fugas [23].

Na Figura 8 encontra-se um esquema relativo ao ano de introdução do primeiro componente utilizado no setor aeronáutico, fabricado com determinado material.

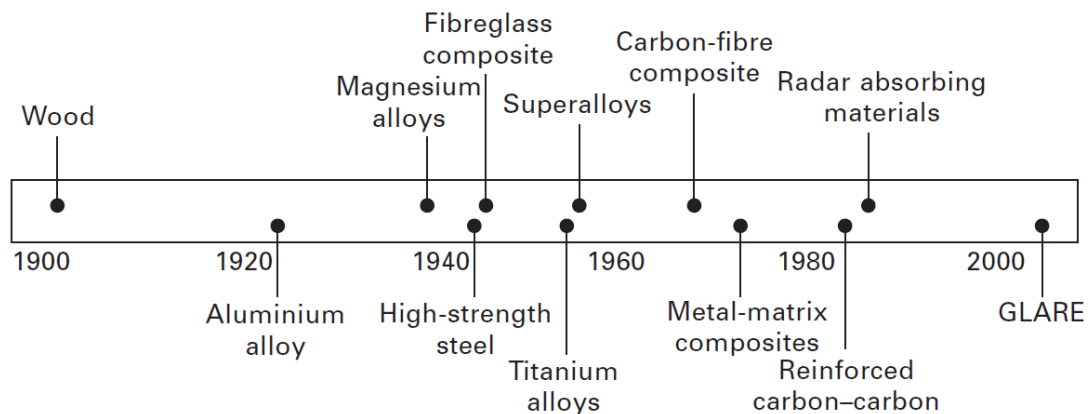


Figura 8 - Diagrama ilustrativo da introdução de materiais no setor aeronáutico ao longo do tempo [9].

A tabela em anexo resume os principais métodos de produção de componentes à base de materiais compósito, destacando as suas vantagens, desvantagens e algumas aplicações, com incidência especial no setor aeronáutico.

### 2.1.1 - Compósito natural. Madeira

A madeira, primeiro material compósito usado na estrutura de aeronaves, é composta por uma grande quantidade de longos e ocos microtúbulos alinhados na mesma direção, chamados de fibras, sendo responsáveis pela elevada rigidez e resistência mecânica da madeira. Estão interligados por uma matriz orgânica polimérica formada por glucose e lignina, que garantem a coesão das fibras de celulose. As fibras representam cerca de 40% a 50% do peso da estrutura, enquanto a matriz representa cerca de 40%. A restante percentagem representa extratos

químicos que apesar de estarem conectadas à estrutura, não transmitem propriedades mecânicas importantes. Estas, são responsáveis pela cor da estrutura e atuam como protetores de ambientes exteriores e ataques de insetos.

Na Figura 9, é possível visualizar a microestrutura típica de uma madeira. Nela, é possível identificar a sua estrutura celular, nomeadamente os microtúbulos e a matriz que os unifica.

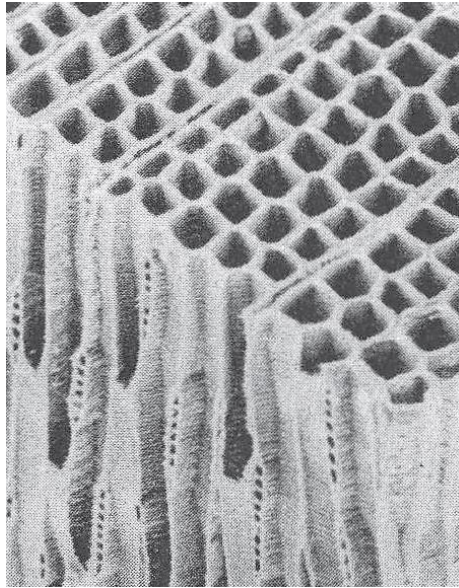


Figura 9 - Microestrutura de madeira com ampliação de 300x [9].

Atualmente, ainda que a sua aplicação em aeronaves de grandes dimensões ou de combate seja quase inexistente, a madeira ainda apresenta utilidade em aeronaves de pequenas dimensões como planadores, ultra-leves e de acrobacias.

## 2.2 - Fibras de reforço

O início da aplicação de compósitos não naturais, em aeronaves, começou no fim da década de 1950, tendo sido aplicados no *Boeing 707* e no *McDonnell Douglas DC-9*. Devido aos padrões de segurança existentes na época, apenas foram utilizados em componentes terciários, nomeadamente, objetos interiores, paredes interiores e armários de bagagem de mão, tendo a fibra de vidro sido o material de reforço com maior reconhecimento na época.

No final da década de 1960, devido à aplicação bem sucedida de compósitos em diversas indústrias e principalmente na área aeronáutica, iniciou-se a aplicação em estruturas secundárias como spoilers, lemes de profundidade e direção, ailerons e flaps.

Durante a década de 1970, a fibra de carbono substituiu a fibra de vidro em grande parte das estruturas secundárias, com exceção de componentes interiores devido ao seu elevado custo. A sua aplicação em componentes estruturais principais, como estabilizadores, asas e fuselagens, ocorreu de forma gradual, tendo apresentado uma maior taxa de aplicação a partir da década de 1980.

Diversos materiais fibrosos têm sido usados para reforçar plásticos, metais e cerâmicas, sendo as mais utilizadas as fibras de Boro, Carbono, Aramida e vidro.

Uma das principais funções dos reforços fibrosos num material compósito são sustentar a carga aplicada sobre o sistema. Entre 70% e 90% da carga aplicada sobre uma estrutura compósito, é dissipada para as fibras [24]. O aumento da rigidez, estabilidade térmica e resistência mecânica do material são também aspetos importantes transmitidos pelas fibras. Estas, poderão ainda melhorar a condutividade ou o isolamento elétrico e térmico dos materiais [15].

Entre as diversas espécies de fibras produzidas, as que apresentam mais destaque a nível aeronáutico são as de vidro, boro, carbono e aramida.

Apesar de haver algumas dúvidas em relação à data e criador da fibra de vidro, é referenciado que esta foi desenvolvida próxima da década de 1840, embora apenas em 1889, por *C. V. Boys*, se tenha visionado o potencial de aplicação em estruturas sujeitas a elevadas cargas. A fraca resistência à abrasão limitou o seu desenvolvimento durante diversas décadas e apenas a partir da década de 1930 se registou a produção comercial de *Electrical fiber glass (E-glass)*, sendo usadas inicialmente como isolante elétrico capaz de resistir a elevadas temperaturas.

Durante o mesmo período em que estas fibras de vidro de elevada resistência mecânica estavam a ser produzidas, resinas de poliéster capazes de serem curadas a elevadas pressões foram desenvolvidas nos Estados Unidos da América (EUA). Estas resinas, quando aplicadas em fibras de vidro contínuas, produzem um laminado com baixa porosidade e propriedades mecânicas bastante atrativas, principalmente de elevada resistência mecânica específica e elevada rigidez.

As fibras de vidro mais usadas na indústria são a *E-glass* e a *S-glass* (Strength fiber glass) [14]. Estas, do grupo das fibras de elevado desempenho, são as que apresentam as menores resistência específica e módulo de elasticidade. No entanto, são as que apresentam o menor custo de produção e aquisição [25]. As fibras *E-glass*, devido à sua baixa resistência mecânica, são habitualmente usadas em componentes terciários. Por sua vez, a *S-glass*, desenvolvida originalmente para aplicações aeronáuticas, apresenta melhores propriedades mecânicas, sendo, por exemplo, usada na criação de fuselagens de mísseis. Ambas apresentam vulnerabilidade à humidade e a cargas cíclicas, descrevendo uma rápida propagação de falhas e defeitos presentes na sua superfície.

Acreditava-se, até meados do século XX, que existiria uma relação de proporcionalidade direta entre resistência mecânica e o módulo de elasticidade. Mais tarde, descobriu-se que a relação entre elas não é tão simples, nem certa, como se previa. Da análise da tabela periódica, e tendo em conta o conhecimento da época, verifica-se que os elementos com menor massa e que cumprem as características descritas são o berílio, boro, carbono, azoto, oxigénio, alumínio e silício [4]. A elevada estabilidade térmica e a baixa densidade foram também propriedades atrativas para a aposta no desenvolvimento de fibras recorrendo a estes elementos. Fibras de carbono e de boro foram assim desenvolvidas e aplicadas no setor aeronáutico apesar de inicialmente, a sua produção ser bastante limitada. Enquanto as fibras de boro apresentaram de início resultados positivos quando aplicadas em materiais compósitos com matriz tanto epoxídica como em alumínio, as fibras de carbono exibiram problemas devido à formação na estrutura, de cristais altamente anisotrópicos.

A fibras de boro, contrariamente às restantes, são formadas por um núcleo, constituído por um fio de tungstênio ou fibra de carbono, sendo depois depositado o boro na superfície do mesmo, através da vaporização de uma mistura de tricloreto de boro (BCl<sub>3</sub>) e hidrogénio (H). Apresenta geralmente uma resistência mecânica à compressão extremamente elevada em comparação com as restantes fibras, tendo sido usada em compósitos com matrizes metálicas, como alumínio e magnésio. Durante a década de 1970, foram usadas elevadas quantidades de *prepreg* de boro nos estabilizadores dos *Grumman F-14* e *McDonnell Douglas F-15 Eagle*, usado como suporte entre a raiz da asa e a fuselagem dos *General Dynamics F-111* e nos tensores do *Rockwell B-1 Lancer*. Com o desenvolvimento das fibras de carbono, este elemento entrou em desuso no setor devido ao elevado custo e complexidade de produção e à sua maior massa específica.

Desenvolvidas durante a década de 1950 e comercializada a partir da década de 1960, as fibras de aramida apresentam elevada resistência mecânica perante cargas de tração, assim como elevadas resistências ao corte e impacto e baixa inflamabilidade [26]. Apresenta uma resistência mecânica por tração próxima dos diversos tipos de fibra de carbono, embora o seu módulo seja significativamente menor. Além disso, os compósitos construídos com este material, apresentam uma resistência mecânica por compressão extremamente baixa, sendo a sua tensão limite aproximadamente  $\frac{1}{4}$  do limite de CFRP.

Dos reforços fibrosos de alto desempenho, é o que demonstra menor densidade.

Apesar da sua maior fama no setor do armamento, nomeadamente em coletes de proteção balística, também é usada como filtros industriais, isolantes eléctricos e principalmente como camada protetora e de enchimento em componentes do setor aeronáutico.

De forma a resolver o problema de anisotropia dos cristais das fibras de carbono, e que permite obter elevados desempenhos mecânicos, os cristais devem ser alinhados em relação ao eixo das

fibras. Este problema foi resolvido por W. Watt, que cooperando com a Força Aérea Real, do Reino Unido, conseguiu, através de uma forte texturização de um polímero orgânico sintético com o nome de Poliacrilonitrila (PAN), e de processos de oxidação e decomposição controladas, fabricar fibras de carbono com elevada resistência mecânica, uma vez que, quando sujeita a elevadas temperaturas, a estrutura atômica assume uma configuração mais estável de forma, retendo a sua estrutura alinhada.

No final dessa década, este material foi aplicado em protótipos que serviriam apenas como demonstração das suas possíveis aplicações em aeronaves militares. Essas demonstrações incluíam *spoilers*, lemes de direção e profundidade e portas.

Atualmente, apresentam uma elevada gama de aplicações aeroespaciais, sendo de maior destaque a sua utilização na construção de longarinas, painéis de asas, fuselagem de aeronaves, superfícies de controlo, tanques de hidrogénio líquido e fuselagem de mísseis e seus módulos de lançamento.

A obtenção de fibras de carbono é possível através da submissão de fibras de poliacrilonitrila (PAN) a diversos processos, nomeadamente estabilização, carbonização, pirolização e, conforme as características pretendida da fibra, grafitização [27].

Durante a etapa de estabilização, as fibras, depois de tensionadas, são submetidas a um processo de oxidação com temperaturas entre os 200°C e os 220°C. De seguida, está sujeito a uma etapa denominada carbonização, onde as fibras são pirolizadas, ou seja, são transformadas em fibras de carbono através da eliminação dos átomos de oxigénio (O), azoto (N) e hidrogénio (H) da sua estrutura. Este processo requer uma atmosfera inerte e com temperaturas entre os 1 000°C e os 1500°C. Estes dois processos permitem criar fibras *High-Tension* (HT) que, como o nome indica, têm elevada resistência a forças tratoras no mesmo sentido da disposição da fibra. Caso se pretenda obter fibras *High Module* (HM), cujo módulo de elasticidade é mais elevado à custa da redução de resistência mecânica, as fibras deverão ser submetidas ao processo de Grafitação, que consiste essencialmente em sujeitar as fibras a uma atmosfera inerte a rondar os 1800°C, e que criará cristalitos de grafite no interior da fibra, responsáveis pela mudança de propriedades.

As características gerais destas fibras, assim como a de outros materiais, colocados como forma de comparação, podem ser analisadas na tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades gerais de diversos materiais fibrosos e ligas metálicas [4], [15], [28].

Material		Resistência Mecânica por Tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]	
Reforços fibrosos	Vidro	S	3200	86	2500
		E	2500	74	2600
	Kevlar 49		2900	130	1450
	Carbono	VHT	4300	238	1810
		HT	3200	230	1750
		IM	5300	295	1740
		HM	2500	390	1800
		UHM	2000	690	2170
	Boro		3400	400	2600
	Alumina		1400	380	3700
	Silicato de Alumínio		3000	200	2600
	Carbeto de Silício		2800	400	3000
Polietileno		2400	100	960	
Ligas Metálicas	Aço AISI 1045		570	205	7800
	Alumínio 2024-T4		450	75	2700
	Titânio R56400		1200	105	4400

A título de exemplo, observa-se que a resistência mecânica de uma fibra de carbono HT é 7 vezes superior a uma liga de alumínio e a sua densidade é 35% menor.

A distribuição do material de reforço num material de compósito apresenta grande importância no produto final, principalmente a nível mecânico, onde diferentes configurações permitiram ter materiais com características bastantes diferentes a esse nível.

Em compósitos de fibra de carbono com matriz epoxídica existem 4 formas de distribuição em 2D de fibras mais comuns: Camadas paralelas, camadas cruzadas, tecido trançado e fibras curtas (“picadas”).

O empilhamento de fibras paralelamente permite obter a maior percentagem de fibras possível, maximizando a resistência mecânica do laminado na direção das fibras, implicando, no entanto, a existência de resistência transversal bastante baixa e apenas sustentada pela matriz, cuja principal função é, na realidade, manter as fibras coesas [4]. Esta configuração apresenta também o maior valor percentual volumétrico de fibra. Ao empilhar camadas com diferentes orientações, é possível obter elevada resistência mecânica em diversas direções, sendo esta, no entanto, relativamente menor que a capacidade máxima da disposição anterior. A

configuração em tecido trançado garante uma elevada resistência mecânica em duas ou mais direções, conforme a organização dos feixes de fibras [29]. Na figura 10, podemos verificar alguns dos formatos possíveis de dispor as fibras trançadas. As fibras curtas permitem obter um material quasi-isotrópico, com o inconveniente de provocar uma redução extrema na resistência mecânica, quando comparada com as restantes formas de empilhamento [30]. Apesar das suas diversas desvantagens, este modo de disposição ainda apresenta utilidade em determinados sectores devido à facilidade de produção em massa de peças com formas complexas [31].

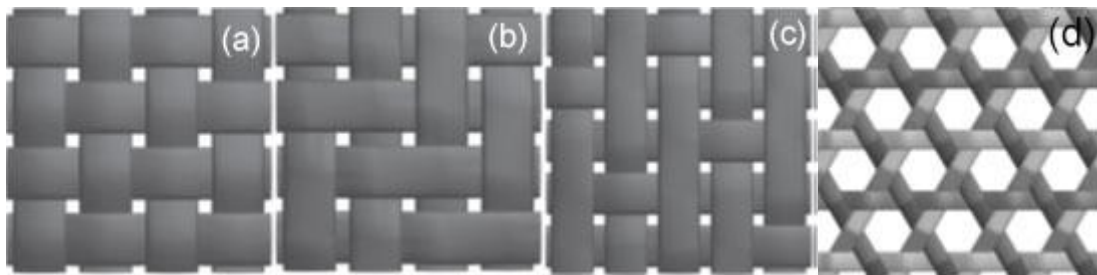


Figura 10 - Diferentes tipos de disposições de fibras trançadas, onde: (a) *tafetá*; (b) *sarja*; (c) *cetim*; (d) *triaxial* [29].

## 2.3 - Matrizes

Os materiais usados como matriz nos sistemas compósitos, têm como principal função garantir a coesão das fibras usadas como material de reforço, e transmitir para as mesmas, as cargas aplicadas sobre si [15]. Também providenciam continuidade, conferindo resistência mecânica de compressão compressiva a materiais de reforço fibrosos, e permitem atribuir a forma à estrutura [32]. Ao isolar as fibras, ocorre a diminuição ou interrupção da propagação de fendas no material. Serve ainda como camada protetora das fibras contra ataques químicos, como ambientes ácidos ou alcalinos, e mecânicos, como a abrasão. Dependendo da matriz, poderá apresentar boa resistência ao impacto [33]. É normalmente a fase associada ao baixo custo e facilidade de produção [34].

Apesar de metais e cerâmicas poderem ser usadas como matrizes em aplicações por exemplo de elevada temperatura, nesta secção apenas serão abordadas as resinas poliméricas, maioritariamente usadas em aplicações estruturais aeronáuticas.

As resinas termoendurecíveis exigem a realização de um processo de cura, que ocorre através de uma reação exotérmica com um elemento endurecedor, havendo libertação de energia que provoca um aumento da temperatura. Embora não exista, atualmente, necessidade de

submeter os compósitos a elevadas pressões ou temperaturas durante o processo de cura, estas condições são geralmente recomendadas devido à redução de defeitos e da melhoria geral das propriedades da estrutura fabricada. Este processo, permite, a esta classe de resinas, operar a temperaturas relativamente elevadas, devido à baixa variação de propriedades em função da temperatura [31]. Este material, não é no entanto, reciclável. As resinas termoplásticas, por sua vez, não sofrem processos de cura, são conformadas a temperaturas superiores a  $T_g$  e como tal, na sua maioria operam a temperaturas mais reduzidas, devido à sua sensibilidade às alterações de temperatura [31]. Contrariamente às outras resinas, são recicláveis.

Apesar de ambos os tipos de resinas poliméricas demonstrarem diversas vantagens e desvantagens, as resinas termoendurecíveis apresentam uma maior utilização no setor aeronáutico. Neste grupo de resinas, são de destacar 2 espécies: fenólica e epóxi.

A emergência de uma classe de compósitos fibrosos tem origem num elevado número de descobertas na última década, tendo como ponto de partida a obtenção de materiais orgânicos sintéticos, extraído de plantas e derivados do carvão. Estes avanços tecnológicos permitiram produzir plásticos, borrachas, adesivos e tintas.

A produção de resinas fenólicas representou um grande passo a nível de desenvolvimento de materiais. Desenvolvida em 1908 pelo *Dr. Leo Baekeland*, foi usada durante a década de 1920 na criação de um laminado de formica, considerado o precursor dos atuais compósitos fibrosos de alta performance. Um material similar conhecido como *Gordon Aerolite*, desenvolvido durante a década de 1930 pelo *Dr. Norman de Bruyne* na *Aero Research*, Cambridge, Grã-Bretanha, e que consistia num material fibroso embebido em resina fenólica, começou a ser aplicado em pequenas aplicações aeronáuticas, nomeadamente na fuselagem do avião de combate *Spitfire*, com elevada importância durante a segunda guerra mundial [35].

Esta resina, abriu caminho para uma aposta no desenvolvimento de resinas termoendurecíveis e adesivos [4].

Este tipo, em comparação com outras resinas, apresenta uma boa estabilidade térmica, resistência mecânica, baixa inflamabilidade e toxicidade, excelente isolamento térmico e elétrico e baixo custo de produção e aquisição para as características pretendidas [35].

As resinas epoxídicas, são atualmente a espécie de resinas mais usada no setor aeronáutico, tendo alcançado o seu sucesso graças à sua elevada resistência química e à corrosão, excelentes propriedades mecânicas, como elevada resistência mecânica e módulo de elasticidade, baixa taxa de contração de volume após o processo de cura e baixo coeficiente de expansão térmico [36], [37].

Todos os tipos apresentam um “grupo químico de epóxi”, que consiste numa corrente de dois átomos de carbono interligados por um átomo de oxigénio. Este tipo de resina endurece quando em contacto com uma das cinco famílias químicas - *aromatic amines*, *aliphatic amines*, *acid anhydrides*, *polyamides*, *complex amines* [4]. Os *aliphatic amines* permitem uma cura a baixa temperatura, contrariamente às restantes estruturas moleculares, onde se requer transmissão de calor.

Estes tipos de resinas são muito utilizados em *prepreg*, onde uma quantidade mínima de resina é impregnada num tecido fibroso e parcialmente curado, sendo depois armazenado a baixa temperatura (habitualmente -18 °C). Quando necessário, pode ser cortada do rolo com geometria pretendida, que pode ser montada ou moldada, sendo a cura finalizada através de um processo de aumento de temperatura e pressão.

Estas resinas epoxídicas, usadas no setor aeroespacial, geralmente curam entre os 120°C e os 135°C ou a 180°C dentro de um autoclave ou outra cavidade fechada e a uma pressão até 8 bar e por vezes com pós cura a temperaturas mais elevadas [31]. Sistemas compósitos sujeitos a altas temperaturas durante o serviço poderão mesmo necessitar uma cura com temperaturas até os 350°C, estando também dependente das características tanto do material de reforço como da resina usada como matriz [12].

Existem 6 tipos básicos de resina epoxídica, obtidos através de modificações nas suas cadeias químicas, que provocam mudanças nas suas propriedades [36]:

- *Diglycidyl ether of bisphenol-A*;
- *Cycloaliphatic epoxy*;
- *Trifunctional epoxy*;
- *Tetrafunctional epoxy resins*;
- *Glycidyl ethers of phenolic novolac*;
- *Bio-based epoxy*.

Na tabela 2 apresentam-se propriedades das principais matrizes em compósitos da indústria aeronáutica. Apesar de a densidade ser semelhante tanto para as matrizes termoendurecíveis como termoplásticas, a resistência mecânica pode ser bem diferente. Por exemplo, a resistência da epóxi é quase o dobro da poliéster e 4 vezes do polipropileno (PP)

Tabela 2 - Propriedades gerais de diversas resinas [4], [15], [28].

Resina/matriz		Resistência Mecânica à Tração [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]
Termoendurecíveis	Epóxi	130	4,5	1200
	Fenólica	70	3	1300
	Poliéster	80	4	1200
	Policarbonato	60	2,4	1200
	Viniléster	75	3,3	1150
	Silicone	35	2,2	1100
	Uretano	30	0,7 - 7	1100
	Poliimida	70	4 - 19	1400
Termoplásticas	Polipropileno (PP)	30	1,2	900
	<i>Polyphenylene sulfide</i> (PPS)	65	4	1300
	Poliamida (PA)	70	2	1100
	Polyether sulfone (PES)	85	3	1350
	Polyetherimide (PEI)	105	3,5	1250
	Polyether ether ketone (PEEK)	90	4	1300

## 2.4 - Ensaios de caracterização mecânica

A seleção de materiais aplicados em cada componente é baseada nas propriedades requeridas para as condições de serviço. Durante o projeto de uma aeronave, os engenheiros devem ter em consideração questões como resistência mecânica, rigidez, resistência a fadiga, resistência química e coeficiente de expansão térmico, assim como processos e custo de produção. Atualmente, não existem modelos matemáticos capazes de calcular, com precisão, grande parte das propriedades dos materiais, sendo assim necessário recorrer a ensaios que permitam quantificar esses mesmos atributos. Devido à elevada quantidade de propriedades, e com o objetivo de garantir que os ensaios são realizados perante condições semelhantes estas, devem reger-se por normas, desenvolvidas por organizações como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) ou a *International Organization for Standardization* (ISO).

Na Figura 3 é apresentada uma curva típica de tensão em função da deformação de um material compósito de matriz polimérica reforçado por fibras, e com o respetivo método de cálculo do módulo de elasticidade do material.

Como se pode verificar na Figura 11, onde está representada a configuração gráfica típica de um ensaio destrutivo de um material compósito fibroso, este material assume apenas um regime elástico, após o qual, ocorre rutura devido ao excesso de carga aplicada.

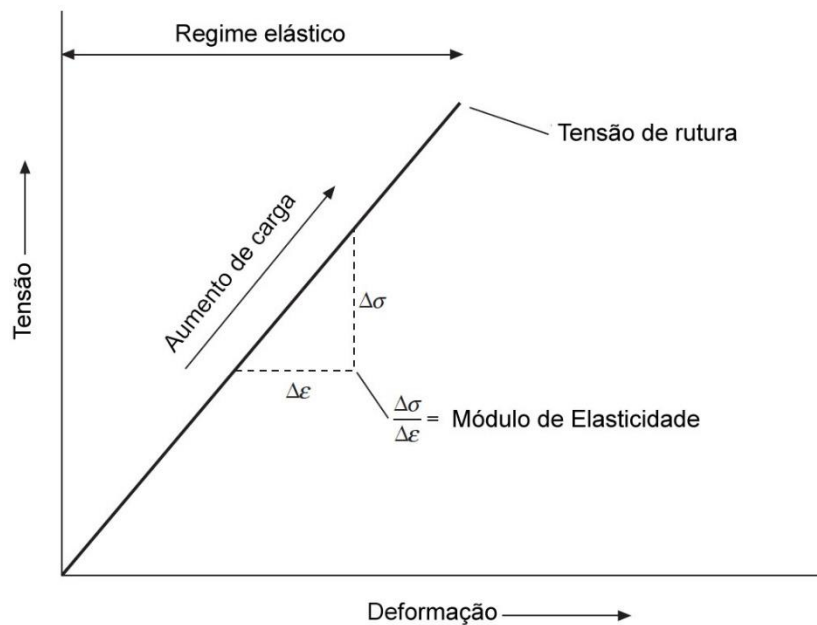


Figura 11 - Típica reta de tensão em função da deformação de um material compósito polimérico reforçado por fibras [9].

Os ensaios de flexão, como o nome indica, permitem medir a resistência de um material, quando aplicada uma carga perpendicular ao comprimento do corpo de teste. São habitualmente usados pequenos provetes de material com uma forma paralelepípedica, cuja espessura é bastante menor que o comprimento. Sobre estes provetes, são aplicadas cargas em 3 ou 4 pontos, que levam à sua deformação e induzem a aplicação de forças de compressão na face côncava, forças de tração na face convexa e forças de corte no plano médio. De forma a evitar elevadas forças de corte, a distância entre os apoios deve ser pelo menos 16 vezes a espessura [38]. A configuração deste ensaio está esquematizada na Figura 12, podendo-se visualizar o provete, que após colocado sobre os dois apoios, sofre uma força perpendicular P, de cima para baixo, provocando a sua deformação ( $\epsilon_f$ ).

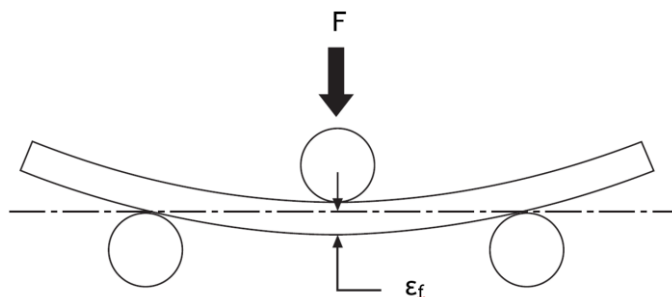


Figura 12 - Esquema de um ensaio de flexão [15]. Onde P é a força e  $\epsilon_f$  é a deformação

O módulo de elasticidade quantifica a rigidez dos materiais, desempenhando grande importância no processo de seleção de materiais para componentes estruturais de uma aeronave. Esta propriedade adimensional, traduz a carga (F) necessária aplicar para deformar ( $\epsilon_f$ ) o material, onde quanto maior este valor, menor a deformação existente perante cargas iguais. No setor aeronáutico são usados materiais com elevado módulo de elasticidade, com exceção de componentes terciários, devido às baixas cargas aplicadas sobre as mesmas.

As aeronaves, principalmente as comerciais, ao longo das suas várias décadas de vida útil, realizam milhares de horas de voo, sofrendo geralmente, e dependendo das aeronaves, entre 20 000 e 100 000 ciclos de carga, considerando que durante um voo existe um ciclo de pressurização e um de despressurização. Ao sofrer carga cíclica (fadiga) repetidamente, os materiais tendem a danificar-se, resultando numa progressiva diminuição da resistência mecânica, por sua vez aumentando o risco de ocorrência de falha catastrófica (ver figura 13).

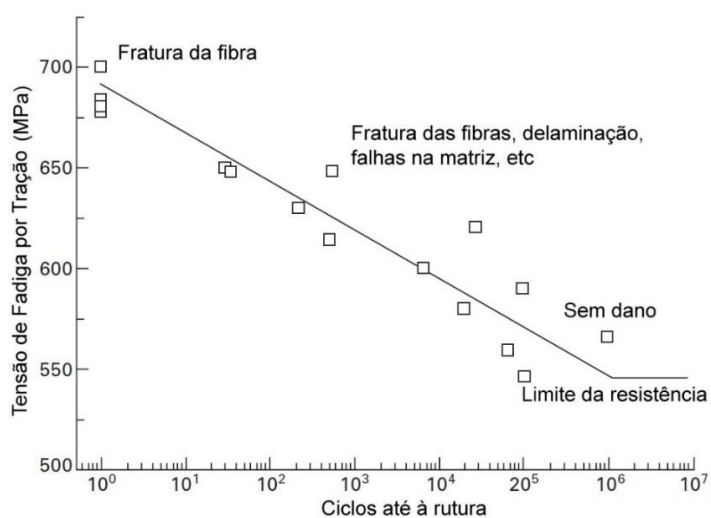


Figura 13 -Causa e tensão de rutura em função do número de ciclos de carga aplicados, em materiais compósitos [9].

A realização de ensaios de fadiga, permite, num ambiente controlado, analisar as reduções da rigidez e resistência mecânica, a propagação de dano dos materiais e o número de ciclos de carga até advir falha catastrófica. Devido ao aumento da temperatura que se regista durante estes ensaios, e que afeta a variação de propriedades do material, os mesmos devem realizar-se entre o 1 Hz e os 20 Hz [39].

Para a realização destes ensaios, devem ser definido os valores máximo e mínimo, entre os quais, a máquina vai operar de forma cíclica até à conclusão dos ciclos pretendidos (Figuras 14 e 15).

O valor máximo é normalmente definido como uma fração da resistência máxima do material (UTS).

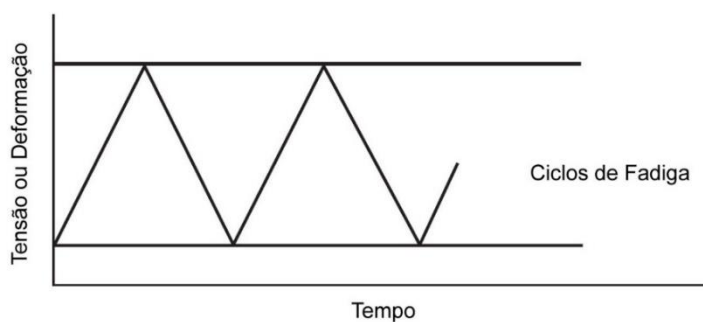


Figura 14 - Tensão/deformação aplicada, descrita durante um ensaio de fadiga com base nos limites atribuídos, em função do tempo.

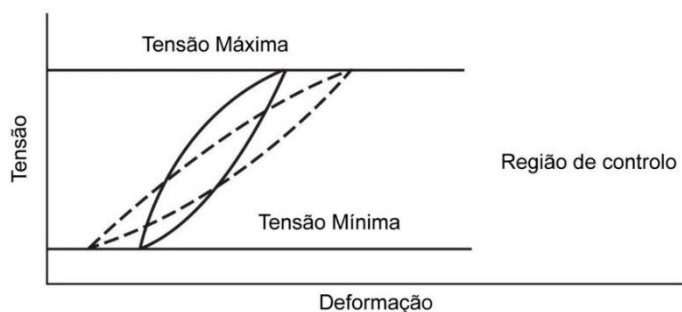


Figura 15 - Curvas da tensão aplicada em função da deformação durante um ensaio de fadiga.

Os metais, quando sujeitos a ensaios de fadiga, apresentam habitualmente apenas uma fratura, que se propaga ao longo do ensaio de fadiga. Por seu lado, os compósitos apresentam geralmente um comportamento diferente, apresentando pequenas fraturas em diversos locais, podendo a aplicação de carga cíclica resultar em falhas na matriz, na separação entre a matriz e as fibras, na delaminação de camadas ou na rutura de fibras. Cada tipo de falha apresenta diferente momento de formação de fenda e diferente rapidez de propagação de dano, havendo assim, por vezes, diversas causas para a ocorrência de rutura. Apesar de exibir esta incerteza na causa da rutura, é reconhecido que perante ensaios cíclicos realizados com cargas próximas da tensão limite, se a rutura ocorre após um baixo número de ciclos realizados, é devido à rutura das fibras a principal causa de falha. Por sua vez, em ensaios cuja carga é bastante mais baixa que a tensão de rutura do material, os ensaios são bastante mais longos, e a criação de falhas na matriz assume-se como principal razão da cedência dos corpos de teste (Figura 13).

Apesar disto, os compósitos fibrosos apresentam um número de ciclos de vida superior à maioria das melhores ligas de alumínio, uma vez que, como podemos verificar na figura 16, apresenta uma redução da sua tensão máxima muito menor que a da liga de alumínio em causa [9].

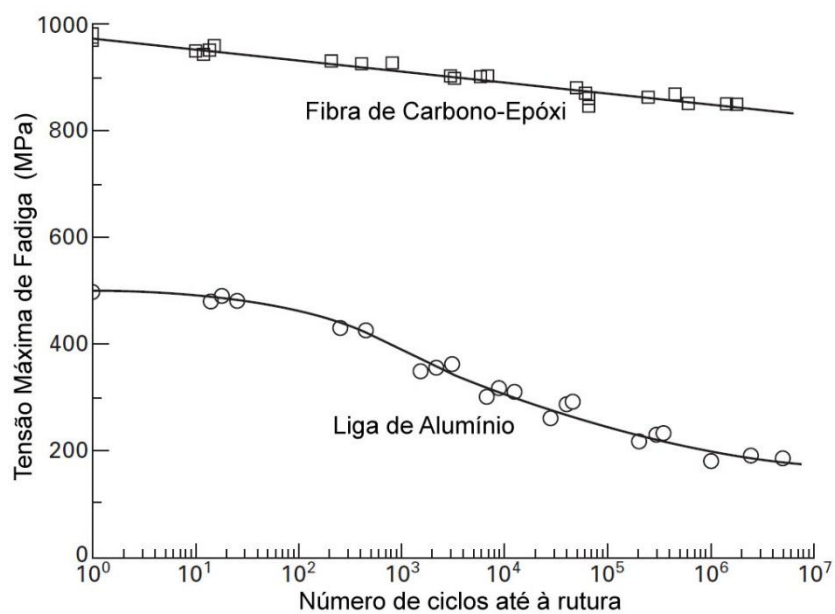


Figura 16 - Evolução da tensão residual, em função do número de ciclos aplicados num ensaio de fadiga [9].

# Capítulo 3 - Procedimento Experimental

Neste capítulo, encontram-se descritas as matérias-primas utilizadas, o procedimento experimental implementado para o fabrico dos laminados de carbono, o processo de preparação dos corpos de prova e os princípios de tratamento de dados usados. As metodologias de ensaio de caracterização dos corpos de prova são discutidas com base nas normas e trabalhos de referência.

## 3.1 - Materiais e processo de fabricação dos laminados

Com o objetivo de estudar as consequências do contacto de materiais compósitos com meios ambientes adversos, projetou-se a fabricação de laminados reforçados com fibras de carbono, mas com duas matrizes epoxídicas diferentes. Este procedimento pretende comparar o desempenho mecânico destes materiais através da realização de ensaios estáticos (flexão em 3 pontos) e dinâmicos (fadiga), após a exposição (imersão), por períodos de tempo variáveis, com meios ácidos (35% de HCl) ou básicos (35% de NaOH). Isto permitirá estudar a influência da presença de substâncias agressivas, na redução da resistência mecânica dos materiais, e na forma de propagação de dano ao longo de diversos ciclos de utilização, nas duas matrizes diferentes.

Foram utilizadas, durante esta fase experimental, fibra de carbono trançado (tecido tafetá/*plain woven*) de 195 g/m<sup>2</sup> e duas resinas: epóxi *Sicomín SR 1500* com endurecedor *Sicomín SD 2503* e *Sika Biresin® CR122* com endurecedor *Biresin® CH122-3*. Ambas as resinas são usadas frequentemente em sistemas aeronáuticos, sendo a principal diferença entre elas, o teto de temperatura de operação mais elevado do modelo *CR122*.

Os quatro laminados foram produzidos através de um processamento manual, que consiste no emprego alternado de camadas de tecido fibroso e de resina, por parte do operador. Para cada laminado, foram sobrepostas 8 camadas de tecido trançado, permitindo obter assim placas com dimensões próximas dos 330x330x1,6 mm<sup>3</sup> (Figura 17).



Figura 17 - Imagem representativa da placa

Para as duas primeiras lâminas, foi preparada uma mistura de resina epóxi *SR 1500* com endurecedor *SD 2503* numa razão mássica ditada pelo fabricante de 100g/33g, respetivamente [40]. Colocou-se primeiramente uma camada *nylon*, necessária para a criação de um saco de vácuo e uma camada de teflon, de forma a proporcionar a desmoldagem do laminado. Foram, de seguida, colocadas as camadas fibrosas intercaladas com a aplicação da resina especificada, e colocadas uma última camada de *teflon* e de *nylon*. Para absorver o excesso de resina, retirado da placa durante o processo de cura, foi colocado tecido absorvente (*ultraweave*) em toda a periferia do laminado. Após a instalação do bocal para a ligação entre a bomba de vácuo (figura 18 (a)) e o interior do saco, recorreu-se a uma máquina seladora *Lovero SK-510* (figura 18 (b)), para termocolar as camadas de *nylon* (plástico) e formar assim um saco ocluso. O laminado permaneceu em vácuo sobre uma pressão de compactação de 50 bar, recorrendo a uma prensa hidráulica (figura 19 (a)), durante 24 horas a uma temperatura ambiente ( $-20^{\circ}\text{C}$ ). Seguindo as indicações da ficha técnica, a pós cura consistiu no repouso do laminado numa estufa *Carbolite Eurotherm* (figura 19 (b)), a  $40^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas.

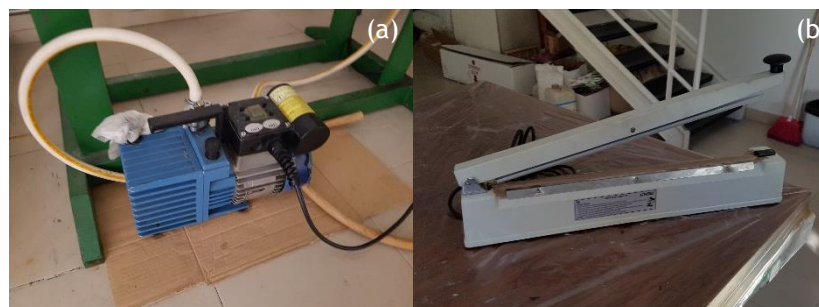


Figura 18 - (a) Bomba de vácuo; (b) Máquina seladora *Lovero SK-510*.

Para os restantes dois laminados, como material de matriz foi usada uma mistura de resina epóxi *Biresin*<sup>®</sup> CR122 com o endurecedor *Biresin*<sup>®</sup> CH122-3, numa razão de 100g/30g [41]. Ao nível do processo de fabricação, optou-se por substituir o *nylon* de baixa temperatura por um de alta temperatura. Esta alteração deveu-se à possibilidade de, ao fim de 150 minutos da reação da mistura de resina com endurecedor, existir um aumento abrupto da temperatura devido à ocorrência de uma reação química exotérmico [42]. Após o processamento manual do material, foi aplicada sobre o laminado uma pressão de 50 bar durante 24 horas à temperatura ambiente, repousando de seguida na estufa durante 8 horas à temperatura de 60°C.

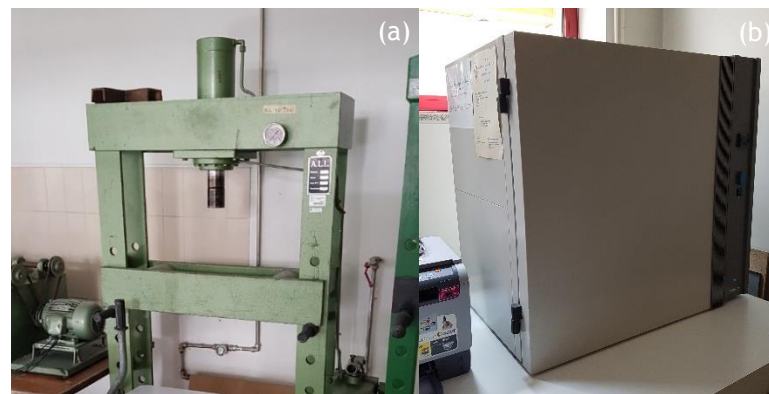


Figura 19 - (a) Prensa hidráulica A.L.L. XX 40; (b) Estufa *Carbolite Eurotherm*.

Após o processo de pós cura dos laminados, foram desenhados retângulos de 60 mm x 20 mm nas superfícies das placas. Esta marcação permitiu guiar o operador durante o corte das placas em pequenos corpos de prova. Para o efeito usou-se um disco diamantado na máquina de corte com refrigeração com água *Struers Accutom-2* (figura 20 (a)). Após este processo, e recorrendo à Retificadora *Chevalier*<sup>®</sup> FSG-2A618 (figura 20 (b)), os provetes foram aplanados de forma a ficarem com medidas próximas dos 58 mm x 18 mm x 1,6 mm (em acordo com a norma ASTM D790-03 [38]).

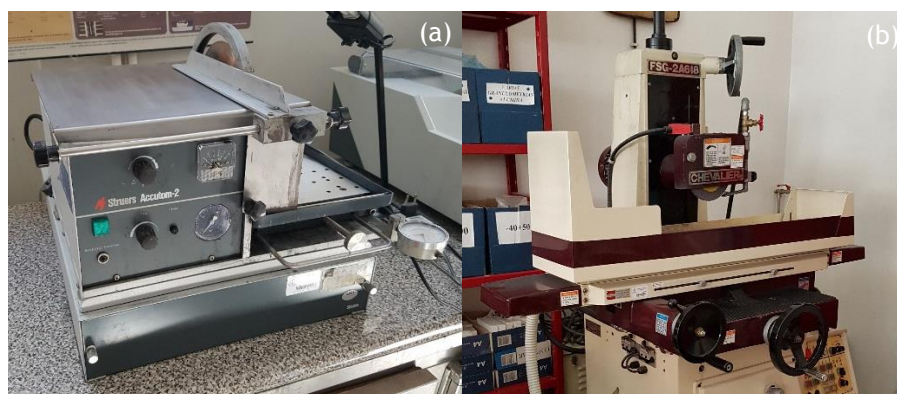


Figura 20 - (a) Fresadora *Chevalier*<sup>®</sup> FSG-2A618; (b) Máquina de corte *Struers Accutom-2*.

Depois de limpos e secos, colocaram-se diversos provetes imersos em recipientes com as soluções de 35% de NaOH e 35% de HCl, onde repousaram durante diferentes períodos de tempo à temperatura ambiente.

## 3.2 - Metodologia experimental

### 3.2.1 - Princípio de Arquimedes

O Princípio de Arquimedes enuncia que, um corpo imerso num fluido em repouso, sofre uma força vertical, com sentido oposto ao centro gravítico do planeta, com intensidade igual ao peso do fluido deslocado durante a introdução do corpo. Sabe-se que a massa específica de um material é representada pela razão entre a sua massa e volume, ou seja,

$$\rho = m/V \quad (1)$$

Onde,

$\rho$  é a massa específica [kg/m<sup>3</sup>];

$m$  é a massa [kg];

$V$  é o volume [m<sup>3</sup>].

Seguindo como referência a norma de ensaios ASTM C20-00 [43], é possível determinar a densidade e porosidade aparente das amostras fabricadas.

Para a realização deste ensaio, foi selecionado um provete de cada matriz para as condições de referência, 100 dias exposto a NaOH e 100 dias exposto a HCl.

Em primeiro lugar, os provetes selecionados foram limpos, de forma a remover impurezas, e colocados na estufa a 60°C durante 2 horas, de forma a remover a humidade. A massa a seco das amostras “D”, foi assim medida recorrendo a uma balança *Oertling VA204*. As amostras foram de seguida colocadas num recipiente e imersas em água destilada durante 24 horas. Ao se retirar a amostra, esta deve ser colocada no suporte inferior da balança, de forma a estar totalmente imersa em água destilada, previamente colocada num gobelé. Isto permitirá obter a massa aparente da amostra, “S”. Por último, a amostra foi limpa de forma a remover excessos superficiais de água, e pesada, obtendo-se assim a massa da amostra saturada, “W”.

A obtenção destes valores permite calcular o volume exterior (cm<sup>3</sup>):

$$V_e = W - S \quad (2)$$

O volume dos poros abertos (cm<sup>3</sup>) é dada por:

$$V_p = W - D \quad (3)$$

A percentagem da porosidade (%) aparente é dada por:

$$P = [(W - D)/V] * 100 \quad (4)$$

E, por último, a densidade da amostra (cm<sup>3</sup>) é dada por:

$$\rho = D/V \quad (5)$$

Estes valores permitem comparar a densidade dos laminados fabricados com as duas resinas diferentes e, principalmente, perceber se após a imersão de 100 dias na solução ácida ou alcalina houve algum aumento de porosidade devido à deterioração da superfície da matriz.

### 3.2.2 - Definição dos parâmetros de ensaio

Da análise de trabalhos científicos com ensaios similares [44], [45], optou-se por seguir as indicações da norma ASTM D790-03 [38]. Este documento padrão, que descreve os ensaios estáticos de flexão em 3 pontos para polímeros reforçados, recomenda que a distância dos apoios corresponda a 16 vezes a espessura do laminado. No entanto, durante o ensaio poderá ser transposto o limite de carga na camada superior, sujeita a forças compressivas, em vez do limite de tensão na camada inferior [14]. Caso a rutura dos provetes ocorra devido a falha em compressão, a distância deverá ser aumentada para 32 ou 40 vezes a espessura do provete [38]. É ainda definido que a taxa de velocidade do travessão deve ser determinada pela equação (6).

$$R = ZL^2/6d \quad (6)$$

Onde,

R é a velocidade do travessão [mm/min];

L é a distância entre apoios [mm];

d é a espessura do provete [mm];

Z é a razão de deformação (*straining*) das fibras exteriores [mm/mm/min]. Este valor é definido pela norma como sendo igual a 0,01.

Em nenhum momento, durante o ensaio experimental, a taxa de velocidade real do travessão deverá registrar uma diferença, tanto por excesso como por defeito, maior que 10% do valor calculado pela equação anterior.

Para determinar a distância correta entre apoios, optou-se por realizar três ensaios por cada espécie de provete, por forma a observar o seu modo de rutura.

Todos os ensaios estáticos foram realizados numa máquina universal de ensaios *Shimadzu AGS-X* (figura 21 (a) e (b)), com célula de carga de 10 KN, com uma distância entre apoios equivalente a 16 vezes a espessura do provete, ou seja, 25,6 mm, que, recorrendo à equação (6), corresponde a uma velocidade do punção de 0,68 mm/min. Devido à menor precisão da escala, optou-se por colocar a distância entre apoios a 26 mm. Após os ensaios, verificou-se que a rutura dos laminados ocorreu na região de compressão (face superior), uma vez que não revelavam dano na face inferior (sujeita a tração).

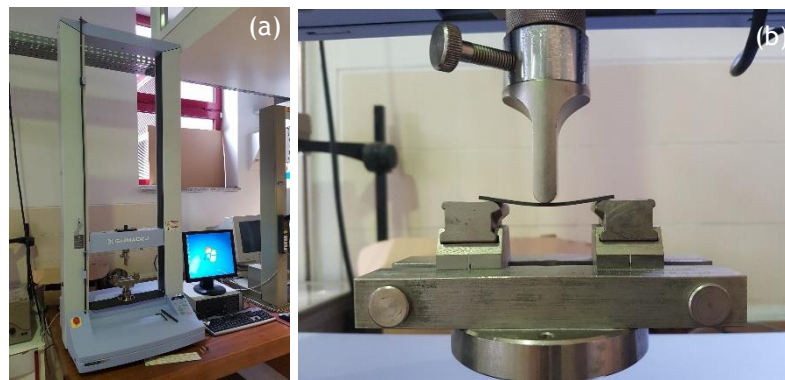


Figura 21 - Máquina de ensaios universal Shimadzu AGS-X.

Tendo isto em conta, foram realizados dois ensaios adicionais, em que os apoios se encontram separados a 32 vezes a espessura dos provetes, que corresponde a uma distância de 51,2 mm, e com uma velocidade de descida do punção de 2,73 mm/min. Tal como no ensaio anterior, procedeu-se com o arredondamento do valor do intervalo entre apoio, desta vez para 51 mm. Durante este ensaio, verificou-se que ambos os laminados entram em rutura devido à ultrapassagem da tensão limite à tração, ou seja, apresentam uma clara rutura das fibras da face inferior, com propagação perpendicular para as fibras interiores, e existência de delaminação (Figura 22). Viabiliza-se assim esta distância entre apoios para a realização dos ensaios experimentais. Assim os parâmetros de ensaio adotados são: distância entre apoios de 50 mm e velocidade ensaio de 2,6 mm/min.



Figura 22 - Dano na região de fração (face inferior) de um provete

Com a distância entre apoios e a velocidade definida, realizou-se o ensaio de 7 laminados de cada espécie, formando estes os grupos de controlo e tomar como referência das condições dos ensaios de fadiga (em acordo com a norma ASTM D7774-12 [46]).

Pelo menos três laminados de cada matriz foram imersos em soluções de 35% de NaOH ou 35% de HCl durante 10, 30, 60 ou 100 dias.

A tensão de rutura em flexão em 3 pontos (ver figura 23) dos laminados pode ser calculada dos usando a equação (7) [2].

$$\sigma_f = 3PL/2bd^2 \quad (7)$$

Onde,

$\sigma_f$  é a tensão de rutura por cargas fletoras [MPa];

P é a força aplicada num determinado ponto [N];

L é a distância entre apoios [mm];

b é a largura provete [mm];

d é a espessura do provete [mm].

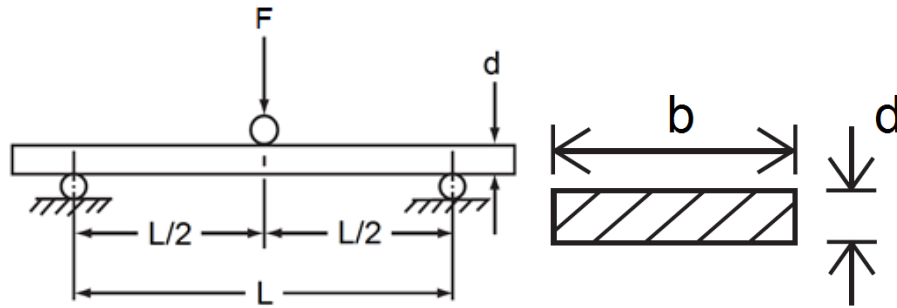


Figura 23 - Esquema de ensaio [14]

O software de aquisição de dados (*Trapezium X Version 1.4.0*) foi programado para realizar a leitura a cada 10 ms (milissegundos) da força, deslocamento e tensão. No final dos ensaios, a informação obtida foi exportada para o programa *Excel*, onde se realizou o tratamento de dados. De forma a construir gráficos da tensão de rutura e da deformação, recorreu-se ao ponto 12.8 da norma ASTM D 790-03, que enuncia que a deformação deve ser calculada pela equação (8) [38].

$$\epsilon_f = 6Dd/L^2 \quad (8)$$

Onde,

$\epsilon_f$  é a deformação na superfície inferior [mm/mm];

D é a deflexão do ponto central do provete [mm]

d é a espessura do provete [mm]

L é a distância entre apoios [mm]

Tal como previsto e descrito no anexo A1 da norma, ao transcrever a informação disponível para um formato gráfico, observa-se a existência de uma curva inicial, sendo aconselhado realizar uma compensação para validar os gráficos. Esta correção, poderia ser realizada submetendo um material, cujas características são conhecidas, a um ensaio perante as mesmas condições, trabalhando-se de seguida, numa escala adimensional de razão de carga. No entanto, a correção gráfica é desnecessária, devido à possibilidade de retirar as informações pretendidas sem realizar a devida compensação.

Através do programa de aquisição de dados utilizado, é possível determinar a tensão de rutura aplicada sobre cada um dos laminados, no entanto, e seguindo a norma em causa, este valor poderá não corresponder ao correto. Para determinar corretamente a tensão máxima (de rutura), e para evitar algumas incongruências e ambiguidades, observadas durante os testes

iniciais, foram definidas 2 regras. Uma aconselhada pela norma e outra implementada de forma a complementá-la.

Assim, tendo em conta as características de um laminado de compósito de fibra de carbono - epóxi, nomeadamente a baixa deformação plástica e a tendência para ocorrer delaminação após ultrapassar a carga limite de tensão por tração, ficou definido que:

- a tensão de rutura seria considerada como aquela imediatamente anterior ao início da curva representativa do processo de delaminação;

- caso exista uma “queda”, da carga aplicada, superior a 3% entre a tensão máxima aplicada até ao momento e a tensão num instante posterior, todos os pontos localizados após esta ocorrência serão desconsiderados, sendo a tensão máxima obtida até esse instante considerada como tensão de rutura do provete.

Em ambos os casos, deve-se cumulativamente verificar se o declive da reta se mantém. Caso não se mantenha é porque já ocorreu dissipação de energia e deve-se considerar que a rutura foi atingida.

Devido ao elevado volume de amostras, apenas serão apresentados, a título de exemplo, alguns resultados gráficos onde a implementação destas regras é notória.

Na Figura 24 está representada a evolução da tensão em função da deformação para um ensaio destrutivo de flexão em 3 pontos de um laminado construído com a matriz epoxídica *CR122*, sem estar sujeita a ambientes hostis ou carga cíclica. Como referido anteriormente, é possível identificar uma pequena curva na fase inicial do ensaio, que é depois seguida de uma reta e de uma região de gradual propagação de dano até à rutura catastrófica.

Da análise do gráfico, verifica-se o alcance da tensão máxima a 740 MPa, no entanto, este não representa o valor correto, uma vez que a partir de 710 MPa, ocorre delaminação e a energia é gradualmente dissipada através da separação das camadas de fibras de carbono. Esta afirmação é fruto da análise da figura após a aplicação de 710 MPa, onde se apresenta uma variação irregular de valores, formando a curva característica de delaminação, que é seguida depois de uma falha catastrófica. Desta forma, aplicando as regras anteriores, o ponto de rutura adotado será ( $x= 0,0129$ ;  $y= 711,39$ ), isto é, para uma tensão de 711,39 MPa.

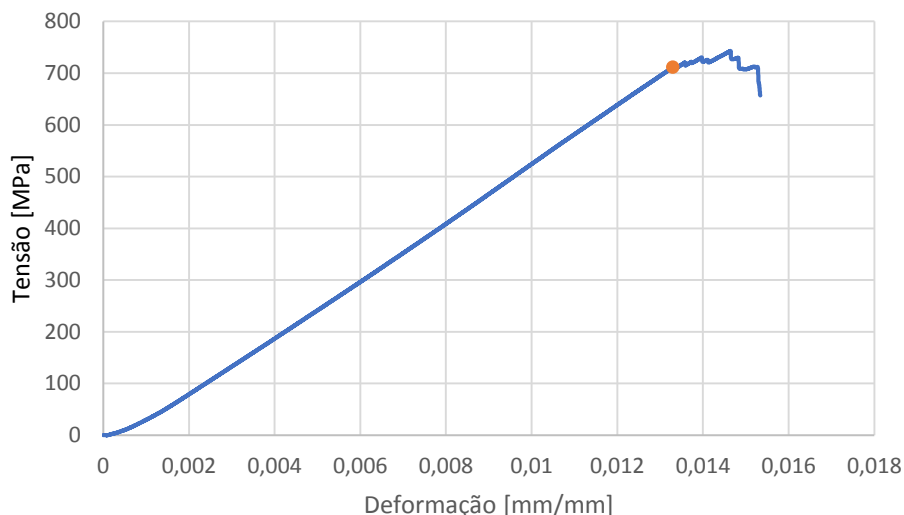


Figura 24 - Evolução da tensão (MPa) em função da deformação (mm/mm) de um laminado durante um ensaio destrutivo de flexão de 3 pontos. Matriz CR122 sem estar sujeita a ambiente hostil ou ciclos de carga. O ponto indicado representa a tensão de rutura.

Na figura 25 apresenta-se a evolução da tensão em função da deformação ao longo do ensaio destrutivo de flexão em 3 pontos de um provete construído com a matriz epoxídica SR 1500, tendo esta estado imersa numa solução de 35% de NaOH durante 30 dias e sujeita ao ensaio de fadiga durante 10 000 ciclos.

Verifica-se uma pequena curva inicial, seguida de uma reta, que após duas descidas repentinas de valores, apresenta rutura catastrófica. A primeira “queda” da tensão ocorre após uma deformação de 0,0137, correspondendo a uma redução de 0,5% da tensão em relação ao valor máximo anterior. No entanto, após esta “rutura” o declive (módulo de elasticidade) é semelhante e a tensão continua a aumentar até atingir 653 MPa. Nesta altura, há uma nova “queda” de valores, correspondendo a uma redução um pouco superior a 3%, demonstrando posteriormente um decréscimo no declive da reta até à rutura final. Recorrendo à segunda regra, enquanto na primeira “queda”, a redução da tensão aplicada é menor que 3% e o declive da reta é semelhante, os pontos posteriores não serão anulados. Por sua vez, na segunda “queda”, a descida de tensão é superior a 3% e o declive e o provete assume uma clara diferença no seu desempenho. Tendo isto em conta, a rutura ocorreu perante a aplicação de 653 MPa, ficando todos os valores obtidos posteriormente anulados. Apesar deste fato, não existem consequências práticas na determinação do valor de rutura deste provete, uma vez que o valor máximo absoluto ocorre no setor não anulado.

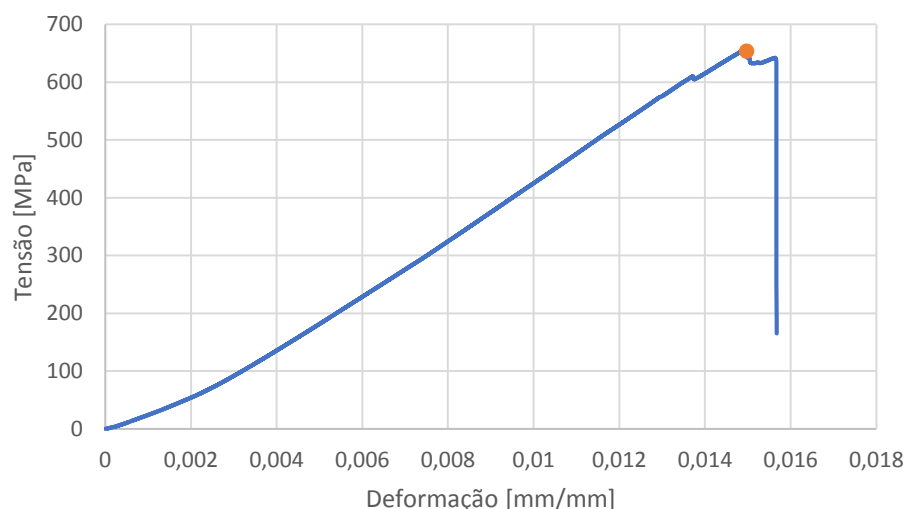


Figura 25 - Evolução da tensão (MPa) em função da deformação (mm/mm) de um laminado durante um ensaio destrutivo de flexão de 3 pontos. Matriz SR 1500 imersa na solução de 65% de NaOH durante 30 dias e após fadiga durante 10 000 ciclos.

O módulo de elasticidade dos laminados é calculado pela razão entre tensão aplicada e a deformação ocorrida, como está indicado na equação (9):

$$E_f = \sigma_f / \epsilon_f \quad (9)$$

Onde,

$E_f$  é o módulo de elasticidade [MPa]

$\sigma_f$  é a tensão de rutura [MPa]

$\epsilon_f$  é a deformação na superfície inferior [mm/mm]

Devido à existência de uma pequena curva no setor inicial de cada ensaio, e como não se procedeu à sua correção, a forma mais precisa de calcular o declive (módulo de elasticidade) é selecionando nos gráficos os pontos pertencentes ao setor reto e realizar uma regressão linear com os mesmos (método da “corda”, ASTM D790-03). Isto permitirá obter o declive da reta que, por sua vez, representa o valor do módulo de elasticidade.

A correção da rigidez da máquina através do método da “compliance” (ASTM D790-03) não se verificou necessária devido aos valores do módulo de elasticidade serem relativamente reduzidos e também porque os valores máximos da força de rutura (~600 N) são muito inferiores ao limite da máquina (10 000N).

Na figura 26 está exemplificado o método descrito, onde são selecionados os pontos usados no cálculo do declive da reta, representando este último o módulo de elasticidade do laminado.

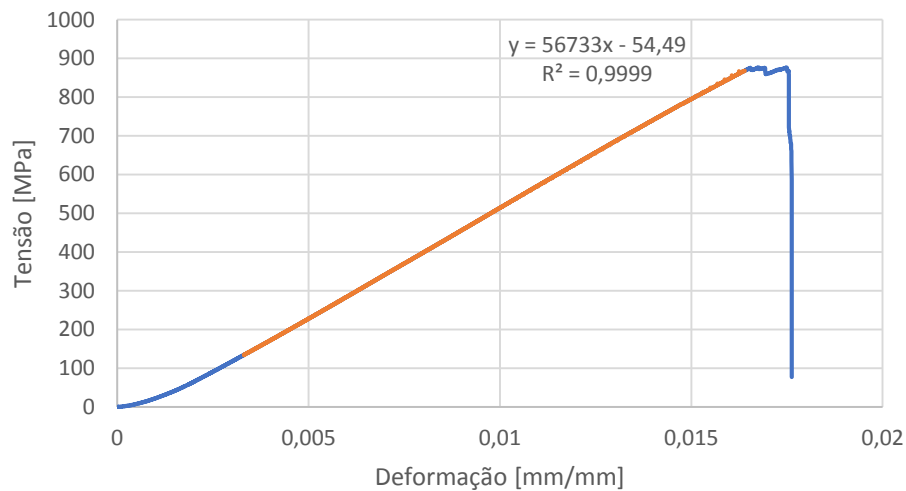


Figura 26 - Evolução da tensão em função da deformação de um laminado durante um ensaio destrutivo de flexão de 3 pontos. Matriz SR 1500 e não foi sujeita a ambiente hostil ou ciclos de carga. Os pontos indicados foram usados para o cálculo do declive.

A realização de ensaios cíclicos com frequências elevadas, em compósitos com matriz polimérica, poderá provocar um aumento de temperatura significativo, graças ao elevado amortecimento interno (*internal damping*) deste tipo de material. Esta subida de temperatura, poderá afetar o desempenho do material, sendo recomendável realizar os ensaios com frequências menores que 10 Hz [14].

Os laminados de fibra de carbono com resina epoxídica (CFRP), por seu lado, apresentam condutividade térmica muito maior que laminados com outras espécies de fibras e matrizes, podendo ser utilizada uma frequência mais elevada durante os ensaios de fadiga. Diversos investigadores têm por isso utilizado 10 Hz ou até mesmo 30 Hz em estudos com laminados semelhantes [47]. Este tipo de compósito entra em ressonância próximo dos 900 Hz, logo, e excluindo casos extraordinários, se as frequências de aplicação da carga forem inferiores a 30 Hz, é possível desprezar os efeitos de ressonância.

Recorrendo à máquina de ensaios universais *Instron 8800R1341*, com capacidade para realizar ensaios de fadiga, planeou-se inicialmente realizar os ensaios com uma frequência de 10 Hz, de forma a agilizar o processo. A reduzida rigidez dos laminados usados e a utilização de uma distância entre apoios demasiado pequena, ditou que os parâmetros experimentais não fossem cumpridos, uma vez que não eram alcançados os valores de tensões máxima e mínima pretendidos. Optou-se assim por realizar os ensaios com uma frequência de 2 Hz, valor que cumpriu os requisitos, apresentando um desvio máximo de 3%. Embora este valor esteja mais

próximo de casos reais e de outros trabalhos experimentais, ditou um aumento da duração dos ensaios e limitação do número de ciclos aplicados [45], [48], [49].

É recomendado que a carga definida num teste de fadiga represente 40%, 55%, 65% ou 80% da tensão de rutura do material (*ultimate failure strength, UFS*) [48]. Como se planeia determinar a tensão residual após os ciclos de fadiga, é improdutiva a ocorrência de rutura do material durante o teste de fadiga, tendo assim sido optado que a tensão máxima aplicada corresponderia a 65% da UFS. O valor de tensão mínimo aplicado durante estes ensaios, representa 10% da tensão máxima aplicada no mesmo, ou seja, a razão entre a tensão máxima e mínima ( $R$ ) é igual a 0,1.

Resumidamente, com base nas restrições apresentadas anteriormente, optou-se por realizar todos os ensaios com uma frequência de 2 Hz, encontrando-se os apoios distanciados 51 mm entre si, com a tensão máxima aplicada equivalente a 65% de tensão de rutura do material e para dois números diferentes de ciclos de carga: 1 000 ciclos e 10 000 ciclos.

Após os ensaios de fadiga, determinou-se a resistência residual dos laminados através de ensaios de flexão em 3 pontos, usando a metodologia descrita na seção anterior.

Os ensaios de flexão e de fadiga foram realizados a uma temperatura ambiente próxima dos 20°C.

### 3.2.3 - Análise microestrutural

De forma a analisar a qualidade da adesão, entre a matriz e o tecido de reforço, e a fração de cada constituinte, cortou-se um provete de cada resina com a máquina de corte com refrigeração a água *Struers Accutom-2*, de forma a obter uma secção interior dos mesmos. Posteriormente, para garantir a sua permanência numa posição estável, foram introduzidas num molde e adicionada uma mistura de resina e endurecedor, pertencentes ao *kit Epofix™ Cold-Setting Embedding Resin*, na razão de 25 g para 3 g, respetivamente. Este tipo de resina é principalmente usado para montagens de espécimes com formas irregulares e em materiais porosos devido ao seu elevado grau de penetração. A sua boa adesão a diferentes resinas epoxídicas, a baixa temperatura de cura e a possibilidade de ser cortada e polida posteriormente, representam características de interesse para o trabalho a desempenhar. Para garantir a identificação da fronteira entre a resina usada como material de suporte e a usada nas amostras, foi aplicado, previamente, um corante (*Struers EpoDye*) compatível com a resina epóxi. Foi então realizada a cura, durante 8 horas, a uma temperatura ambiente próxima dos 20°C.

As amostras “montadas” na resina foram polidas na máquina *Struers RotoPol-21*, recorrendo a folhas de papel com tamanho de grão sucessivamente menores até 2 micra através do microscópio eletrónico de varrimento (SEM) *Hitachi S-3400N*, foram examinadas e fotografadas.

Utilizando o programa *opensource ImageJ*, foi realizada uma estimativa da fração de fibras no compósito. Embora em tecidos unidirecionais esta metodologia apresenta elevada fiabilidade, a configuração utilizada neste caso, tecido trançado, não permite obter valores tão próximos do real. No entanto, este procedimento é suficientemente fiável para analisar a qualidade da técnica de fabrico do laminado e comparar os resultados obtidos para as duas resinas epóxis.

Este *software* permite realizar processamentos simples de imagens, possibilitando a determinação de diversas propriedades das mesmas. Este programa é capaz de calcular a percentagem de área de cores num intervalo de espectro luminoso, atribuído pelo utilizador, em função de uma área total ou área selecionada da imagem. Após um simples tratamento das imagens, recorrendo a este programa, foi possível separar claramente os tons das fibras e da matriz e assim calcular a percentagem de fibras em relação à área total da imagem. Este cálculo não é, no entanto, exato, uma vez que existe sobreposição nos intervalos do espectro, identificando erroneamente fibras como matriz e matriz como fibras. Desta forma, foram realizados dois cálculos em cada imagem. No primeiro, o intervalo do espectro é selecionado de forma a não serem incluídos pixéis da matriz, possibilitando assim o cálculo por defeito da percentagem de fibras devido à falta de seleção de determinados pixéis das fibras. Para o segundo, aumenta-se o intervalo de forma a que estejam selecionados todos os pixéis das fibras, resultando no cálculo por excesso da percentagem da área das fibras devido à seleção de pixéis da matriz. Esta metodologia permite definir um valor médio, com a atribuição de um intervalo de erro.

# Capítulo 4 - Análise e Discussão de Resultados

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos durante os ensaios realizados, assim como a análise e discussão dos mesmos. Procura-se, recorrendo a diversos gráficos da tensão de rutura, em valor absoluto e percentual, em função do número de dias de exposição ao ambiente hostil, para cada condição de ensaio (0, 1 000 e 10 000 ciclos) e para cada matriz discutir a influência dos fatores de análise.

## 4.1 - Apresentação de Resultados

Os dados resultantes dos ensaios concretizados foram divididos conforme o número de ciclos aplicados e a matriz epoxídica usada, ou seja, esta preparação ditou a criação de 6 gráficos, apresentados de seguida, onde é possível estudar a evolução da tensão média de rutura dos provetes, em função da solução e do número de dias imersos, para diferentes matrizes e ciclos de carga aplicados. Um desvio padrão inferior a 10%, será considerado margem de erro aceitável e positiva.

Na figura 27 observa-se a evolução da tensão de rutura média dos laminados, para a resina *SR 1500*, em função do número de dias imersos em soluções básica (35% de NaOH) ou acídica (35% de HCl) e sem aplicação de cargas cíclicas.

Quando expostos a NaOH, os provetes não revelam deterioração das suas propriedades mecânicas, existindo um decréscimo do valor médio da resistência até ao dia 30 e registando posteriormente um aumento de -75 MPa até aos 100 dias. É de destacar que os intervalos de erro sobrepõem-se. O desvio padrão está compreendido entre 5,0% e 9,9%, tendo o valor mais elevado sido alcançado no 30º dia, mas mesmo assim é inferior a 10% da carga média.

Quando exposto a HCl, nota-se, até ao 10º dia, um pequeno aumento na tensão de rutura, verificando-se posteriormente um decréscimo. Comparando a resistência mecânica entre o grupo de controlo e o 100º dia em contacto com HCl, constata-se um decréscimo de 117 MPa. O intervalo de desvio padrão vai de 5,0% a 16,5%, onde apenas os valores do 100º dia ultrapassam os 10%.

Na figura 28 estão representadas as variações da resistência mecânica nos laminados de fibra de carbono com matriz epóxi *CR122*, em função do número de dias imersos numa solução acídica ou básica, e sem sofrer ciclos de carga.

Quando expostos a NaOH, após um ligeiro aumento da tensão de rutura até ao 10º dia de imersão, verifica-se um decréscimo dos valores até ao 60º dia, havendo de seguida pequeno aumento até ao 100º dia. No entanto, os intervalos de erro sobrepõem-se, estando os valores do desvio padrão estando compreendidos entre 5,6% e 9,5%.

Quando imersos em HCl, após um pequeno aumento inicial, verifica-se um decréscimo da tensão de rutura, registando uma descida de 273 MPa entre o grupo de controlo e o 100º dia. O desvio padrão está compreendido entre 1,9% e 7,5%.

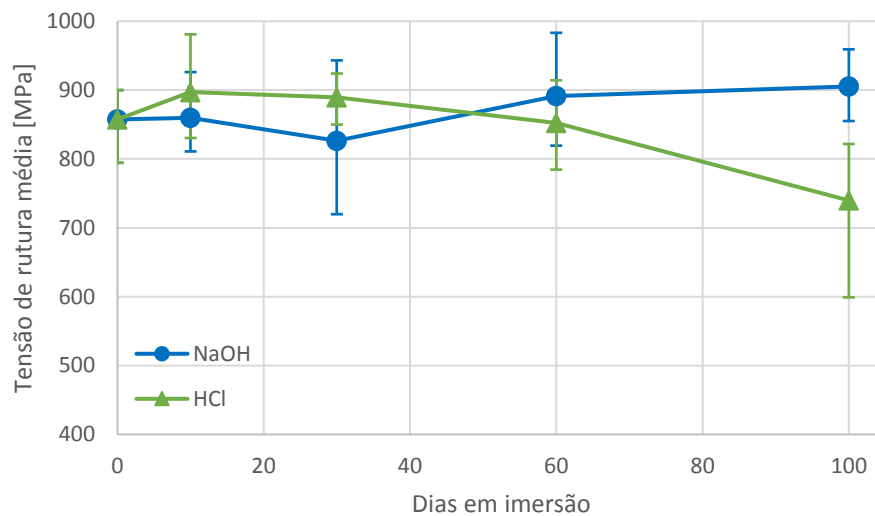


Figura 27 - Evolução da tensão de rutura média dos laminados de matriz epóxi *SR 1500*, em função do número de dias imersos em ambiente hostil e sem aplicação de carga cíclica.

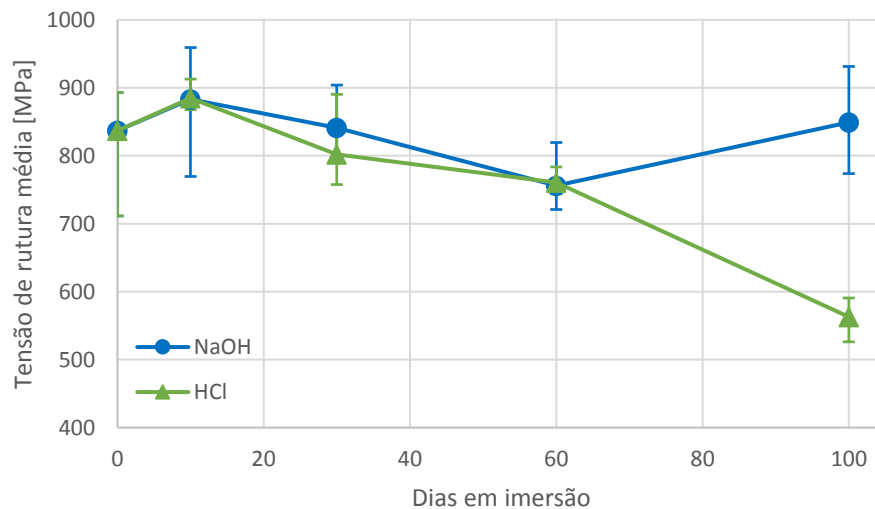


Figura 28 - Evolução da tensão de rutura média em laminado com matriz epóxi *CR122*, em função do número de dias submersos e sem aplicação de carga cíclica.

Na figura 29 apresentam-se os valores médios da tensão de rutura em laminados com a matriz *SR 1500* após aplicação de 1 000 ciclos de carga. Estes ensaios de fadiga foram sujeitos a uma tensão de 65% do valor médio obtido nos ensaios estáticos (flexão em 3 pontos).

Quando sujeito a NaOH, verifica-se uma oscilação (descida até ao 10º dia, subida do 10º ao 30º dia e descida do 30º até ao 60º dias, tendo-se mantido praticamente o mesmo valor até ao 100º dia). Os valores do desvio padrão são reduzidos e estão compreendido entre 1,8% e 7,1%.

Quando exposto a HCl, verifica-se um decréscimo na resistência mecânica até ao 30º dia, havendo posteriormente um aumento até ao 100º dia. O desvio padrão está compreendido entre 2,3% e 13,5%.

Na figura 30 encontra-se ilustrada a evolução da tensão de rutura dos laminados com matriz *CR122*, após ensaios de fadiga de 1 000 ciclos. Quando sujeito a um ambiente rico em NaOH, verifica-se uma oscilação até aos 30 dias e depois uma diminuição até ao 100º dia. Apresenta um desvio padrão entre os 1,1% e os 7,6%.

Quando sujeito a HCl, a tensão de rutura apresenta uma tendência para descida, excetuando o 10º dia. Entre o valor de referência e os 100 dias imersos, verifica-se uma redução de 356 MPa. O desvio padrão está contido entre 5,5% e 24,9%, havendo três grupos a ultrapassar a margem de 10%.

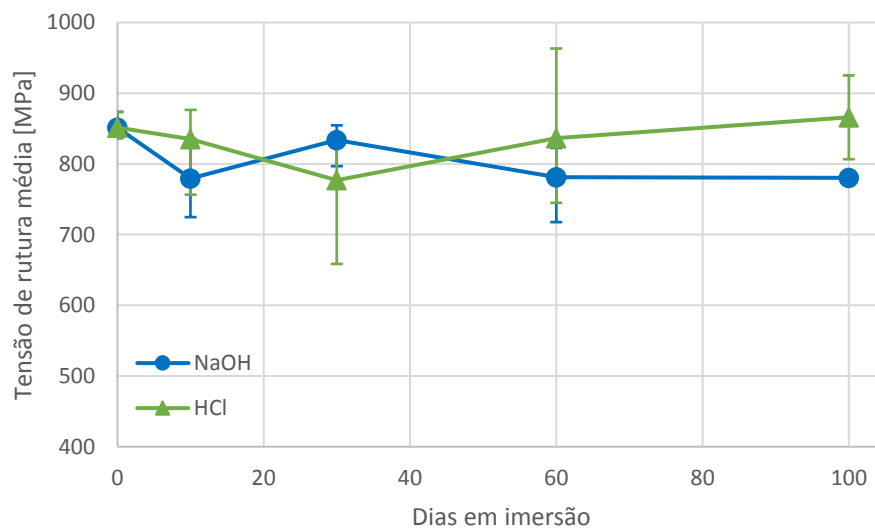


Figura 29 - Evolução da tensão de rutura média em laminado com matriz epoxídica *SR 1500*, em função do número de dias submersos e com aplicação de 1 000 ciclos.

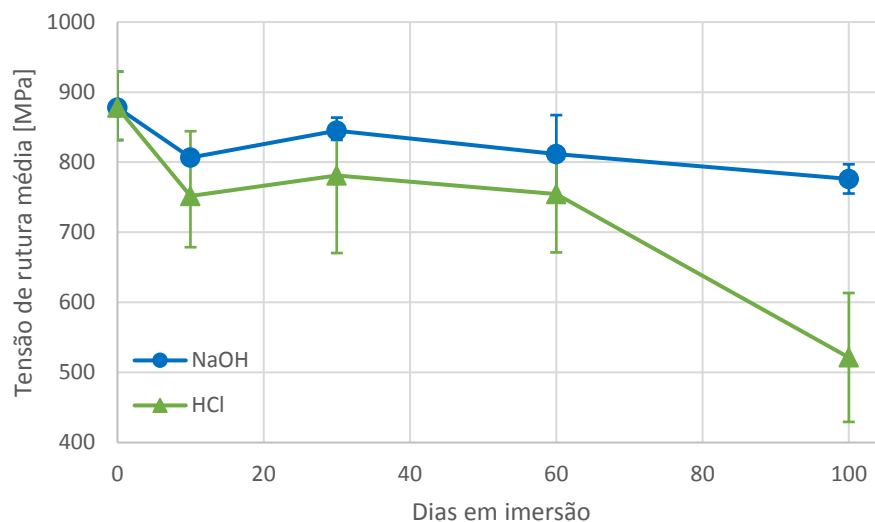


Figura 30 - Evolução da tensão de rutura em laminado com matriz epoxídica *CR122*, em função do número de dias imersos após 1 000 ciclos.

Na figura 31, é possível visualizar a evolução da tensão de rutura em laminados fabricados com a matriz epoxídica *SR 1500*, após imersão em ambientes ácido e básico e a ensaios de fadiga durante 10 000 ciclos.

Quando submetidos a NaOH, os provetes apresentam apenas pequenas variações de valores de tensão de rutura, onde a maior variação ocorre entre o grupo de referência e os 10 dias, com uma redução de 55 MPa. Além disso, todos os intervalos de confiança se intercetam. O desvio padrão encontra-se entre 0,7% e 16,7%, onde o único grupo a ultrapassar 10% é o de 30 dias imersos.

Relativamente aos provetes imersos no meio rico em HCl, verifica-se uma descida até aos 10 dias, seguida de uma subida até aos 60 dias, a partir da qual volta a diminuir o valor da tensão de rutura. Os valores do desvio padrão estão compreendidos entre 1,2% e 12,7%, sendo este último o único acima dos 10% e para 10 dias de imersão.

Na figura 32 observa-se a resistência residual dos laminados de matriz epóxi *CR122* sujeitos ao ambiente básico ou ácido, sendo posteriormente submetidos a ensaios de fadiga durante 10 000 ciclos.

Com exceção do período entre 10 e 30 dias de imersão, os provetes submetidos a NaOH apresentam apenas pequenas variações de valores em relação ao valor de referência. O maior valor de desvio padrão encontra-se entre 1,6% e 13,2%, sendo este último referente ao grupo de controlo e o único a ultrapassar os 10%.

Quando submetido a HCl, o valor de rutura apresenta uma diminuição gradual com o tempo de imersão, decrescendo 261 MPa entre o valor de referência e o de 100 dias imerso na solução. O valor de desvio padrão encontra-se entre 0,4% e 21%, sendo este último, correspondente a 60 dias de imersão, e o do grupo de referência os únicos a ultrapassar os 10%.

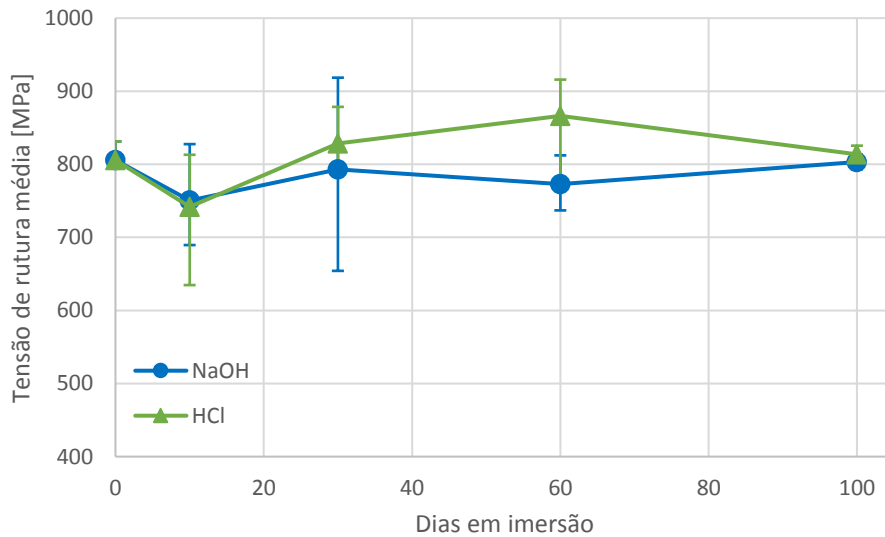


Figura 31 - Evolução da tensão de rutura em laminado com matriz epoxídica *SR 1500*, em função do número de dias imersos após fadiga de 10 000 ciclos.

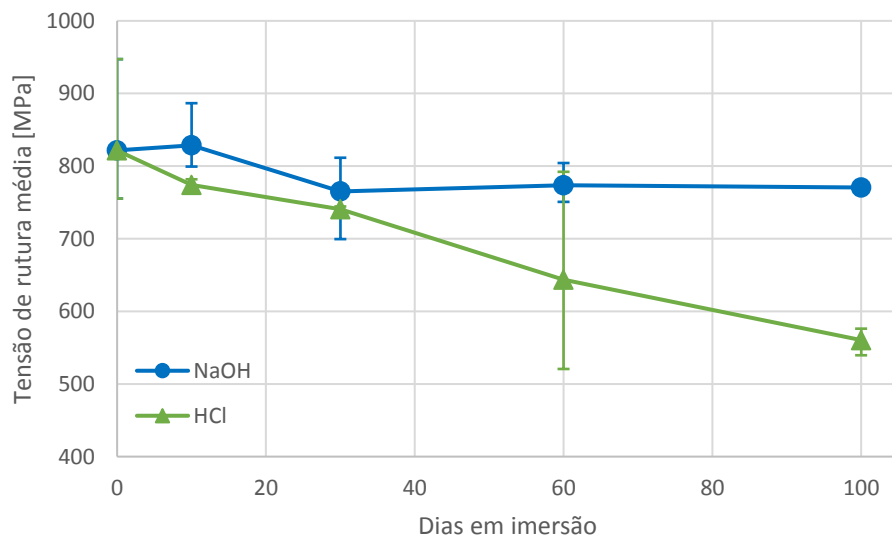


Figura 32 - Evolução da tensão rutura nos laminados de matriz epóxi *CR122*, em função do número de dias imersos após fadiga de 10 000 ciclos.

## 4.2 - Discussão de resultados

### 4.2.1 - Porosidade e densidade

Os dados obtidos através da pesagem dos provetes, seguindo o princípio de Arquímedes, e cujo principal objetivo era determinar a porosidade e densidade das amostras, foram transcritos para tabela 3.

Tabela 3 - Porosidade e densidade, em função da substância imersa durante 100 dias.

		Laminados					
		SR 1500			CR122		
		Controlo	NaOH	HCl	Controlo	NaOH	HCl
Massa	Seca (D) [g]	0,9739	0,8200	0,8905	0,8475	0,8396	0,8631
	Aparente (S) [g]	0,3268	0,2728	0,3050	0,2814	0,2901	0,2984
	Saturada (W) [g]	0,9737	0,8207	0,9108	0,8481	0,8407	0,8819
Volume exterior (V) [cm <sup>3</sup> ]		0,6473	0,5479	0,6058	0,5667	0,5506	0,5835
Volume dos poros abertos (V <sub>p</sub> ) [cm <sup>3</sup> ]		0,0002	0,0007	0,0203	0,0006	0,0011	0,0188
Porosidade aparente (P) [%]		0,0309	0,1278	3,3509	0,1059	0,1998	3,2219
Densidade (B) [kg/m <sup>3</sup> ]		1504,56	1496,62	1469,96	1495,50	1524,88	1479,18

Como seria expectável, as amostras do grupo de controlo apresentam uma menor porosidade aparente do que os provetes em contacto prolongado com as substâncias em estudo. O contacto permanente com um ambiente rico em HCl, provocou um aumento considerável da porosidade do laminado, sofrendo ambos aumentos a rondar os 3% do volume exterior de cada provete. Embora também esteja visível uma variação da porosidade após a imersão de provetes em ambientes ricos em NaOH, o aumento do volume dos poros abertos não é tão considerável como o caso anterior.

A densidade dos provetes enquadra-se na gama de valores expectáveis, tendo por base a literatura estudada. Enquanto para um provete com matriz SR 1500, imerso durante 100 dias num meio alcalino, se regista uma redução da massa específica, para um provete com matriz CR122, perante as mesmas condições, ocorre um aumento desta propriedade. O aumento pode dever-se ao depósito de cristais de NaOH, cuja densidade de, ~2130 kg/cm<sup>3</sup>, é superior à do laminado. Por sua vez, para ambas as matrizes se verifica uma redução da densidade após um contacto constante com um meio ácido.

#### 4.2.2 - Análise microestrutural

A disponibilização do equipamento, por parte do Laboratório de Microscopia Eletrónica, pertencente ao Centro de ótica da Universidade da Beira Interior, permitiu fotografar as secções polidas dos provetes com ampliações de 100x, 1 000x e 2000x. Estas imagens são de seguida apresentadas, correspondendo a figura 33 às amostras produzidas com a matriz *SR 1500* e a figura 34, às amostras produzidas com a matriz *CR122*.

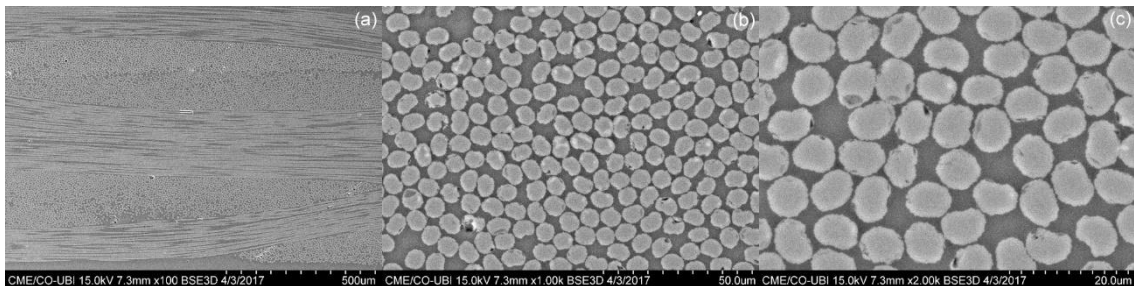


Figura 33 - Secção do laminado de matriz *SR 1500* com diferentes ampliações: (a) 100x; detalhe da região perpendicular às fibras de reforço (b) 1 000x; (c) 2000x.

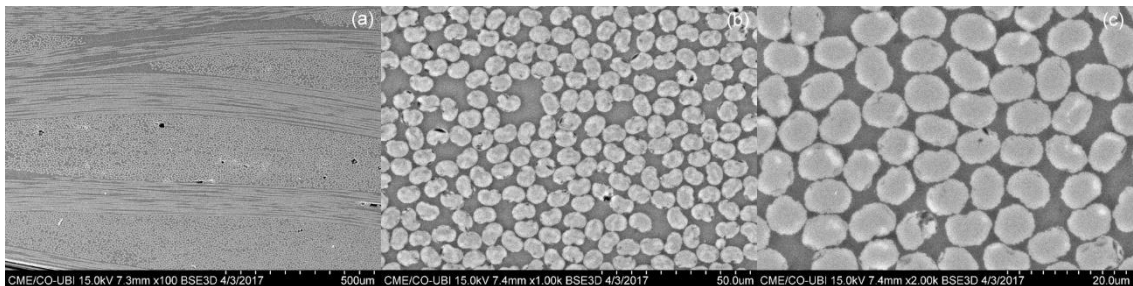


Figura 34 -Secção do laminado de matriz *CR122* com diferentes ampliações: (a) 100x; detalhe da região perpendicular às fibras de reforço (b) 1 000x; (c) 2000x.

Seguindo o procedimento exposto no capítulo anterior, foi possível calcular que para a matriz *SR 1500*, as fibras representam uma percentagem de  $65,75\% \pm 2,75\%$  da área total. Quanto ao provete produzida com a matriz *CR122*, as fibras constituem  $63,05\% \pm 2,15\%$  da área. É de salientar que este é um valor representativo de uma zona da secção cujas fibras se encontram perpendicularmente à fotografia. A área de fibras em relação da área total apresentará valores distintos em diferentes regiões, devido ao excesso ou escassez local de resina e ao cruzamento entre feixes de fibras. Os valores obtidos por Zhe Liu [45],  $57,8 \pm 2,7\%$ , durante o estudo da uma secção de um material CFRP contruído através da estratificação de camadas de *prepreg* com diferentes orientações, atestam os valores apresentados neste trabalho.

### 4.2.3 - Desempenho mecânico

Na figura 27, que representa a variação da tensão de rutura em função da quantidade de dias imersa nas substâncias em análise num provete com a matriz *SR 1500*, verificamos que na presença de NaOH, existe uma descida nos valores de tensão de rutura seguida de uma subida. No entanto, todas as barras de erro apresentam um intervalo de interceção não nulo. Isto, aliado à inexistência de um claro sentido de variação dos valores de tensão de rutura, apenas nos permite deduzir que perante a falta de ciclos de carga, a presença de NaOH não representa um risco para o material em causa, dentro do período de contacto em análise. Contrariamente a esta substância, quando na presença de HCl verifica-se uma descida nos valores de resistência por flexão, embora o intervalo de erro após 100 dias de exposição seja bastante alargado e exista inicialmente uma subida de valores. Estes dados, indicam que a matriz *SR 1500* apresenta sensibilidade perante a presença de HCl.

Na figura 28 podemos visualizar a variação da tensão de rutura em função da quantidade de dias imersa nas substâncias em análise num provete com a matriz *CR122*. Embora se verifique uma tendência para diminuição da resistência, após os 60 dias existe um aumento significativo desta propriedade. Isto, aliado à interceção de todos os intervalos de erro, possibilitam a existência de elevada resistência desta resina a um ambiente rico em NaOH. Quando na presença de HCl, verifica-se uma tendência de redução da resistência mecânica. Os baixos intervalos de erro corroboram esta informação, identificando esta substância como corrosiva num material fabricado com a matriz epoxídica *CR122*.

Na figura 29 está representada a evolução da tensão de rutura, em função da quantidade de dias imersa nas substâncias em análise, num provete com a matriz *SR 1500* e submetida de seguida a uma carga de 65% do valor de referência durante 1 000 ciclos. Como podemos verificar visualmente, existe uma pequena redução de valores em relação à referência. No entanto, as oscilações de valores não são significativas e não demonstram uma clara tendência de melhoria ou diminuição de propriedades. Na presença de HCl, após uma descida inicial de propriedades, verifica-se um aumento da resistência. Esta variação não é, no entanto, significativa e a interceção dos intervalos de erro é não nula, possibilitando a existência de pouca sensibilidade química da matriz *SR 1500* a esta substância.

A figura 30 exhibe a variação da tensão de rutura em função da quantidade de dias imersa nas substâncias em análise num provete com a matriz *CR122* e após submetida a 1 000 ciclos de carga correspondente a 65% do valor de referência. Quando sujeita a um ambiente rico em NaOH, apesar de se verificar uma diminuição de resistência muito ligeira, pode-se verificar após 100 dias uma tendência para redução da resistência mecânica. Quando sujeita à solução de HCl verifica-se uma redução de valores em relação à referência, sendo de destacar a queda de propriedades entre o 60º dia e o 100º dia. Apesar desta gama de ensaios apresentar intervalos

de erro relativamente alta, aliado ao resultado obtido na figura 26, é possível corroborar a vulnerabilidade da matriz *CR122* perante esta substância (HCl).

Na figura 31 podemos verificar a evolução da tensão de rutura, em função da quantidade de dias imersa nas substâncias em análise, num provete com a matriz *SR 1500* e submetida de seguida a uma carga de 65% do valor de referência durante 10 000 ciclos. Como podemos verificar, tanto na presença de NaOH como de HCl, apenas se verificam oscilações relativamente pequenas, sendo que as interseções entre os intervalos de erro das mesmas substâncias são não nulas, corroborando os resultados visíveis nas figuras 27 e 29 de que a matriz epoxídica *SR 1500* é quimicamente resistente (pouco sensível) a ambientes ricos em NaOH ou HCl.

A figura 32 expõe a variação da tensão de rutura em função da quantidade de dias imersa nas substâncias em análise num provete com a matriz *CR122* e após submetida a 10 000 ciclos de carga correspondente a 65% do valor de referência. Tal como na figura 30, a presença de NaOH provocou uma ligeira diminuição na resistência das provetes. Na presença de HCl, verifica-se uma clara tendência de descida da resistência mecânica das amostras, confirmando os dados obtidos nas figuras 28 e 30 que induziam a crença de existência de fragilidade da matriz epoxídica *CR122* a esta substância.

Após a análise destes resultados, é possível concluir que o sistema compósito de fibra de carbono com matriz epoxídica *SR 1500* apresenta uma elevada resistência à corrosão tanto à solução alcalina de NaOH como à solução ácida de HCl ao longo de um período de tempo elevado. Contrariamente a esta matriz, quando o sistema é construído com a resina epóxi *CR122*, verifica-se um ligeiro decréscimo das propriedades mecânicas do material quando em contacto com um ambiente rico em NaOH por um longo período de tempo. Quando expostos a HCl durante longos intervalos de tempo (a partir dos 30 dias), verifica-se uma grande queda das propriedades físicas em estudo, revelando vulnerabilidade do material a esta substância.

Os dados apresentados anteriormente podem também ser agrupados de forma a possibilitar a análise da influência dos dias de imersão e do número de ciclos de carga aplicados sobre provetes com determinada matriz. Seguindo esta tipologia, formataram-se as figuras 35 a 38. No entanto, como a adição dos intervalos de erro dificultavam a leitura gráfica, devido à elevada quantidade de informação, optou-se por ocultar os mesmos.

Assim, na figura 35 representou-se a evolução da tensão de rutura média em provetes, com matriz epoxídica *SR 1500*, em função no número de dias imersos em NaOH e para diferente número de ciclos de carga aplicados.

Analisando os dados fornecidos pelo gráfico verifica-se uma proporcionalidade inversa na resistência mecânica dos provetes em função do número de ciclos aplicados, ou seja, em termos

gerais, verifica-se uma descida da resistência mecânica com o aumento do número de ciclos de carga aplicados. Esta descida chega a representar uma queda de cerca de 10% após 10 000 ciclos. A oscilação dos valores médios das três curvas, apresentam apenas pequenas oscilações, confirmando uma resistência química da matriz *SR 1500*.

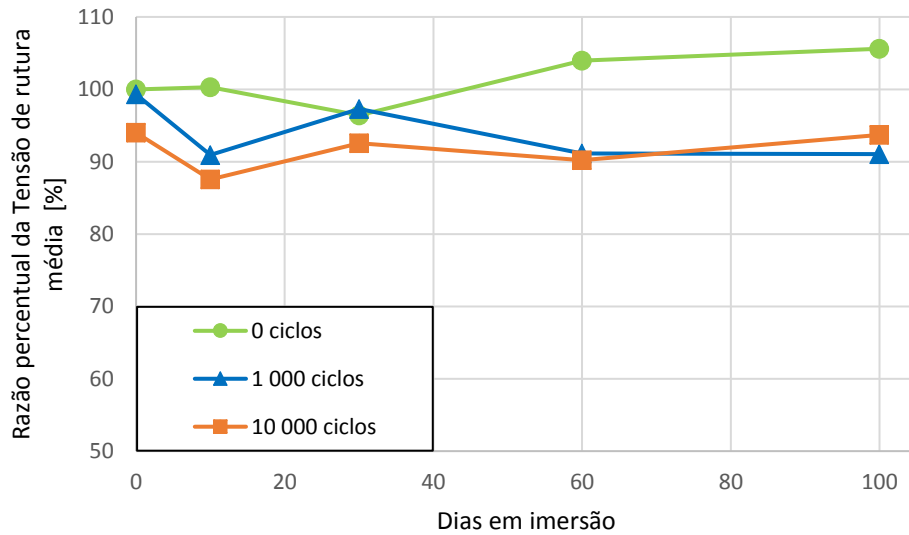


Figura 35 - Evolução da razão entre tensão de rutura média e a tensão de rutura média de referência, de provetes com matriz *SR 1500*, em função do número de dias de imersão em NaOH e do número de ciclos de carga aplicados.

Na Figura 36 está representada a evolução da tensão de rutura média em provetes, com matriz epoxídica *SR 1500*, em função no número de dias imersos em HCl e para diferente número de ciclos de carga aplicados. Verifica-se, que este tipo de matriz, depois de imersa numa solução rica em HCl, apresenta uma redução na sua resistência mecânica, mesmo perante a ausência de aplicação de ciclos de carga. Estes dados são, no entanto, incongruentes comparando com as curvas de 1 000 e 10 000 ciclos de carga aplicados, fazendo crer que esta matriz é bastante resistente a esta substância, sendo aparentemente responsável pela manutenção da resistência dos laminados.

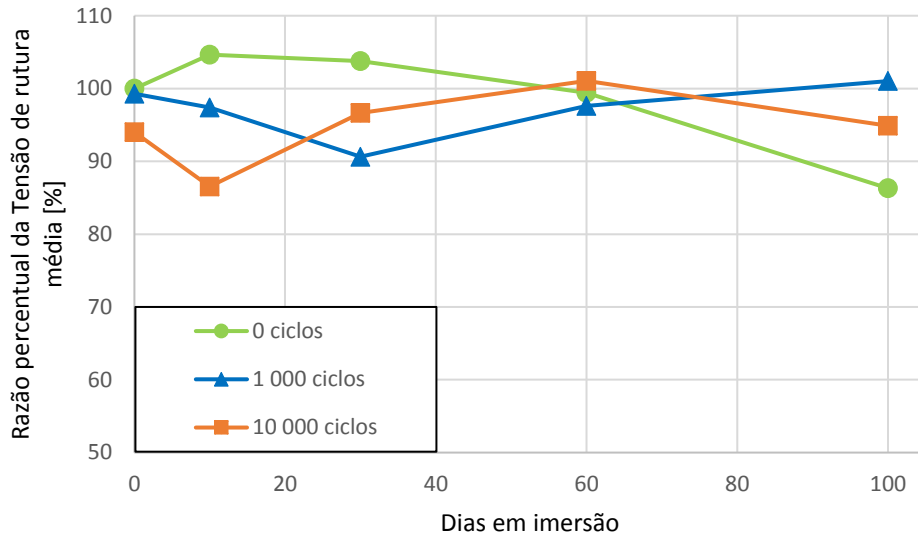


Figura 36 - Evolução da razão entre tensão de rutura média e a tensão de rutura média de referência, de provetes com matriz *SR 1500*, em função do número de dias de imersos em HCl e do número de ciclos de carga aplicados

Na Figura 37 observa-se a evolução da tensão de rutura média em provetes, com matriz epoxídica *CR122*, em função no número de dias imersos em NaOH e para diferente número de ciclos de carga aplicados. Da análise do gráfico, nota-se uma ligeira descida da tensão de rutura em função do número de dias de imersão. Este facto é, no entanto, contradito pela subida substancial da tensão média de rutura do 60º dia para o 100º dia, na ausência de ciclos de fadiga. Quanto à influência do número de ciclos de carga aplicados, não é possível retirar dados concretos devido à elevada oscilação de valores no caso de ausência de teste de fadiga.

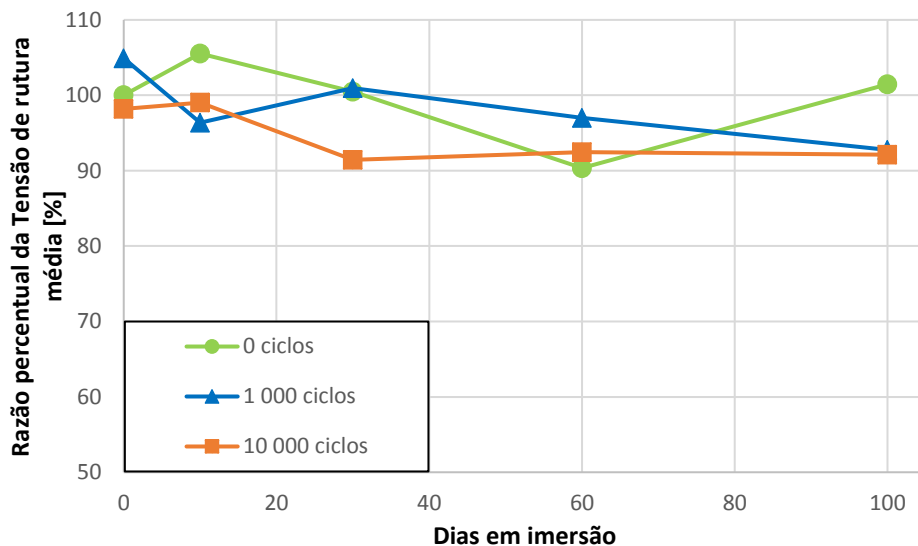


Figura 37 - Evolução da razão entre tensão de rutura média e a tensão de rutura média de referência, de provetes com matriz *CR122*, em função do número de dias de imersos em NaOH e do número de ciclos de carga aplicados

Na Figura 38 representou-se a evolução da tensão de rutura média em laminados com matriz epoxídica CR122, em função no número de dias imersos na solução de HCl e para diferente número de ciclos de carga aplicados. Observa-se uma clara tendência de redução da resistência residual dos laminados quando expostos a um ambiente rico em HCl. Após 100 dias de imersão, os valores da resistência residual apresentam diminuições de 62 a 67% da resistência inicial. No entanto, não é possível de forma clara concluir que os ciclos de carga aplicados acelerem a degradação do material.

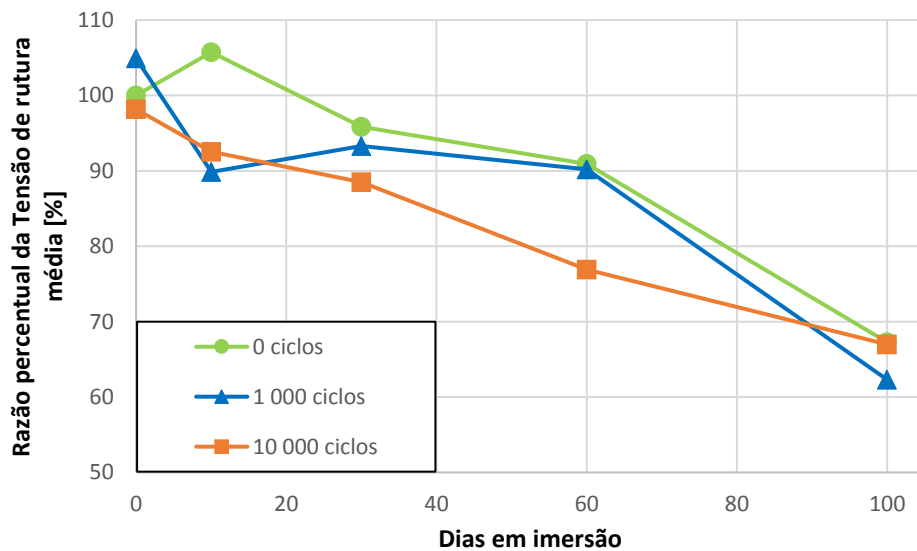


Figura 38 - Evolução da razão entre tensão de rutura média e a tensão de rutura média de referência, de provetes com matriz CR122, em função do número de dias de imersão em HCl e do número de ciclos de carga aplicados.

Segundo N. Mortas [50], perante ensaios de impacto em dois laminados com reforços distintos, nomeadamente fibras de aramida e de carbono, o contacto com o meio alcalino revelou-se mais prejudicial, traduzindo-se numa menor energia dissipada pelo material.

Também A. M. Amaro [51] enunciou que embora ambos os casos (imersão num meio alcalino ou num meio ácido) devam apresentar redução da sua resistência mecânica e módulo de elasticidade, é no meio alcalino que se registará uma maior degradação das propriedades dos laminados.

Apesar de os estudos anteriores contrariarem os resultados obtidos, A. Campos [19] alcançou resultados semelhantes perante um procedimento experimental muito semelhante ao realizado neste trabalho, mas analisando a resistência residual ao impacto de baixa velocidade. Nele, embora também exista redução das propriedades mecânicas dos laminados de fibra de carbono em contacto com NaOH, a queda das suas características é mais acentuada com a imersão num meio ácido.

#### 4.2.4 - Módulo de elasticidade

Tal como descrito no procedimento experimental, determinou-se o valor médio do Módulo de Elasticidade para cada ensaio nas condições limite, ou seja, foram calculados para os laminados de referência (não expostos às soluções ácida e alcalina) e para os laminados após exposição de 100 dias, nas situações de sem e com aplicação de 10 000 ciclos de fadiga. OS resultados obtidos estão transcritos na tabela 4.

Tabela 4 - Módulo de Elasticidade em GPa, em função do número de dia imerso nas substâncias e do número de ciclos de carga aplicados

Matriz	Módulo de Elasticidade [GPa]					
	0 ciclos			10 000 ciclos		
	Referência	100 dias		Referência	100 dias	
		NaOH	HCl		NaOH	HCl
<i>SR 1500</i>	58,20	65,21	58,52	56,35	51,99	54,81
<i>CR122</i>	57,83	62,86	54,39	58,19	57,10	44,36

Como podemos verificar, quando não são sujeitos a condições externas, nomeadamente ambientes quimicamente hostis ou a sofrer cargas cíclicas, os provetes de diferentes matrizes apresentam módulos de elasticidade bastante próximos, a rondar os 58 GPa e apresentam uma diferença de apenas 0,37 GPa entre eles.

Quando sujeitos a NaOH durante 100 dias, sem serem submetidos a cargas prévias, os provetes revelaram um aumento assinalável do seu módulo de elasticidade, sofrendo aumentos entre 5,03 GPa e 7,01 GPa, em relação aos valores de referência, chegando o laminado com matriz *SR 1500* a atingir 65,21 GPa. Também se verifica um aumento na diferença entre ambas as matrizes para 2,35 GPa.

Em relação ao contacto com HCl durante 100 dias e sem sofrer carga cíclica, verifica-se que, para a matriz *SR 1500*, não existe uma variação considerável do Módulo de Elasticidade. Por sua vez, para a matriz *CR122*, verifica-se uma redução de 3,44 GPa e relação à referência.

Quanto à aplicação de 10 000 ciclos de carga sem contacto com elementos potencialmente corrosivos, os provetes de referência com matriz *SR 1500* apresentam um decréscimo de 1,85 GPa em relação à referência, sem aplicação de carga cíclica. A matriz *CR122*, por sua vez, apresentou um aumento ligeiro de valores.

Quando sujeitos à solução de NaOH seguidos de 10 000 ciclos de carga, verifica-se uma diminuição de 4,36 GPa em relação à referência com aplicação de carga cíclica para o laminado com a matriz *SR 1500*. Em relação aos laminados com a matriz *CR122*, apenas se verifica uma descida de 1,09 GPa. Quando comparado com o grupo de controlo, verifica-se uma descida substancial para a matriz *SR 1500* e uma ligeira redução para a matriz *CR122*. No entanto, confrontado com os valores dos provetes submetidos a NaOH sem serem sujeitos a ensaios de fadiga, verifica-se uma grande diminuição nos valores do Módulo de Elasticidade, apresentando descidas entre 5,57 GPa e 13,22 GPa. A redução do módulo de elasticidade nos laminados com matriz *SR 1500* é particularmente significativa.

Quando submetidos a HCl, os laminados com matriz *SR 1500* apresentam uma descida de 2,29 GPa em relação à referência submetida a esforços cíclicos e de 3,71 GPa em relação ao seu homónimo sem sofrer carga cíclica. A matriz *CR122* revela uma redução substancial do módulo de rutura, sendo a diferença em relação à referência após sofrer esforços cíclicos e em relação aos provetes sujeitos a HCl durante 100 dias, sem sofrer carga cíclica, de 13,83 GPa e 10,03 GPa, respetivamente.

Tendo isto em conta, é possível concluir que, após sujeitas à solução de NaOH, o CFRP tem tendência para aumentar o seu Módulo de Elasticidade (rigidez). No entanto, ser sujeita a carga durante 10 000 ciclos é suficiente para reduzir estes valores para os originais ou até inferiores à referência. Isto poderá ser justificado pela formação de cristais NaOH nas superfícies e poros abertos dos provetes, promovendo o aumento da rigidez do material. Após a aplicação de cargas cíclicas, estes cristais são libertados e os provetes regressam às condições iniciais.

Verifica-se que a matriz *CR122* apresenta sensibilidade à exposição à solução de HCl, sofrendo uma redução de desempenho após um longo período de tempo exposição. Após o ensaio de fadiga, esta redução de resistência acentua-se. Contrariamente a esta matriz, os laminados com *SR 1500* apenas mostram reduções ligeiras.

Estes resultados vêm ao encontro dos resultados obtidos por N. Mortas [50], que analisando o módulo de elasticidade de compósitos de fibra de carbono com matriz epoxídica, registou valores mais elevados após a imersão em NaOH do que em HCl.

#### 4.2.5 - Caracterização da tipologia de dano

Durante os ensaios de fadiga observou-se a rutura de alguns provetes (ver Tabela 5). Devido à natureza do estudo, onde se pretendia determinar a resistência residual, estes corpos de amostra foram substituídos por outros sujeitos às mesmas condições, tendo os ensaios em causa sido desconsiderados para o estudo. Apesar de não ser possível inclui-los no estudo de variação

da tensão de rutura residual, a informação disponibilizada pelos mesmos, em particular o modo de dano, tem interesse para o estudo.

Tabela 5 - Dados de provetes quebrados durante o ensaio de carga cíclica

Provete Nr.	Matriz	Substância	Dias	Nr. de Ciclos
106	CR122	NaOH	10	9218
166	SR 1500	HCl	30	9697
226	CR122	HCl	60	5643
237	CR122	NaOH	100	9093
247	SR 1500	NaOH	100	8609
248	SR 1500	NaOH	100	8914

Como podemos verificar, 5 dos 6 dos provetes em causa, quebraram após a aplicação de mais de 8500 ciclos de fadiga. Metade dos provetes esteve imerso na solução de NaOH por 100 dias e não existe uma clara diferenciação entre matrizes. Após inspeção visual destes provetes, não foi possível identificar defeitos superficiais macroscópicos capazes de justificar as ocorrências. Tendo isto em conta, a única justificação possível é a existência de defeitos interiores, como bolhas de ar ou excesso de resina em determinados setores. A existência destes tipos de defeitos (pontos críticos), aliado ao contacto da resina CR122 com HCl, poderá justificar a sua rutura com apenas 5643 ciclos de carga, uma vez que poderá ter potencializado a área de contacto com o laminado e acelerado o processo de corrosão.

Através de inspeção visual de todos os laminados após a realização dos ensaios destrutivos, verificou-se que, sem ser aplicada carga cíclica previamente, apenas uma amostra da matriz SR 1500 exposta à solução de NaOH, durante 100 dias, apresentava sinais de rutura por compressão. Por outro lado, todos os laminados com esta matriz expostos a HCl, durante 100 dias, apresentaram falha por compressão.

Sem aplicação de ciclos de carga, apenas dois dos provetes da matriz CR122 romperam devido a cargas de compressão. Por sua vez, mais de metade dos provetes sujeitos a HCl durante 30 dias, apresentaram indícios de quebra inicial por compressão, enquanto, apenas uma das seis amostras sujeitas a HCl durante 60 ou mais dias, exhibe dano devido a carga de tração.

Além da figura 22 (exposta na subsecção 3.2.2), também na figura 39 se verifica claramente a existência de fratura por tração e a ocorrência de delaminação numa provete com matriz SR 1500. Por sua vez, a figura 40 apresenta a rutura por tração de uma provete com matriz CR122,

apresentando um perfil de quebra quase perpendicular e com menor ocorrência de delaminação. De facto, esta diferença de comportamento, relativamente à delaminação, foi notória entre os diversos provetes das duas matrizes, ou seja, as amostras com matriz *SR 1500* apresentaram, geralmente, delaminação, contrariamente às amostras com matriz *CR122* onde se verificava uma taxa bastante pequena de propagação de delaminação.

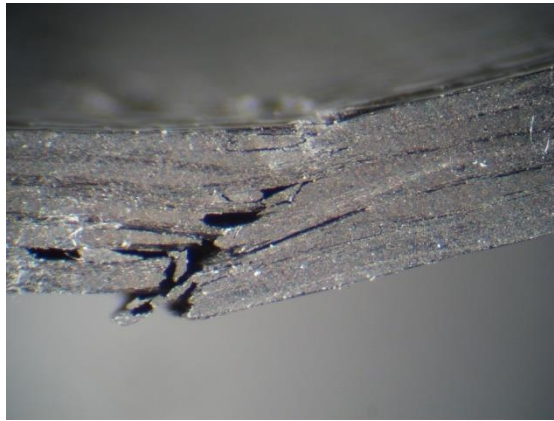


Figura 39 - Provette com matriz *SR 1500* e exposição a substâncias hostis ou aplicação de cargas cíclicas.

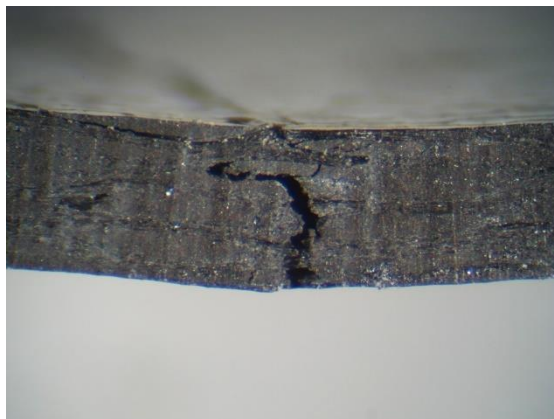


Figura 40 - Provette com matriz *SR 1500* e exposição a substâncias hostis ou aplicação de cargas cíclicas.

Após se aplicar 10 000 ciclos de carga, apenas um dos laminados com a matriz *SR 1500* apresenta fratura em compressão, tendo o mesmo sido exposto à solução de NaOH durante 10 dias. Na presença de HCl, verificou-se um aumento no número de amostras, cerca de 40% dos ensaios, que manifestavam fratura em compressão. Em relação às amostras com matriz *CR122*, perante a exposição à solução de NaOH, cerca de 45% dos provetes registaram rutura em compressão. Além de 50% dos exemplares em contacto durante 10 ou 30 dias com HCl, todos os provetes com, no mínimo, 60 dias de contacto com a substância, revelam vestígios de rutura por

compressão. Na Figura 41 está um laminado com matriz *CR122*, que sofreu uma rutura típica em compressão, após um período de exposição de 100 dias em HCl.



Figura 41 - Provette com matriz *CR122*, exposto a HCl durante 100 dias, sem sofrer cargas cíclicas.

Analisando a forma de propagação de dano, verifica-se que a maioria dos laminados com a matriz *SR 1500* sofreram rutura em tração. Estes apresentam frequentemente delaminação entre  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{1}{2}$  da espessura (isto é, entre a segunda e a quarta camada de tecido) desde a face de rutura (oposta à aplicação da força). Nas amostras fabricadas com a matriz *CR122*, verifica-se apenas pequenas delaminações do material, tendo o mesmo, tendência para quebrar num perfil quase paralelo à força aplicada.

Os provetes submetidos a esforços de fadiga e que sofreram rutura na superfície oposta à aplicação da carga devido a esforços de tração, apresentam usualmente também dano acentuado na superfície superior devido a compressão. O dano provocado pelo contacto entre o indentador de aço e a superfície dos laminados parece ser a principal causa do aumento do número de provetes que rompem por compressão. No entanto, não se exclui que a aplicação de ciclos de fadiga, tenha alterado a microestrutura da superfície do material e também contribuído para a alteração do modo de rutura.

# Capítulo 5 - Conclusão

## 5.1 - Conclusões gerais

Este trabalho de investigação foi realizado com o objetivo de estudar a influência de meios ambientes hostis em materiais com importância no setor aeronáutico, nomeadamente, em materiais compósitos de fibra de carbono com matriz epoxídica. Tendo isto em vista, foram introduzidas variáveis de estudo como o meio ambiente quimicamente agressivo, o número de dias de exposição, o número de ciclo de carga aplicadas e duas resinas epóxis de composição diferente.

A realização deste trabalho permitiu tomar contacto com materiais e técnicas de fabrico, assim como desenvolver competências de metodologias de ensaio mecânico em flexão em três pontos (ensaios estáticos) e em fadiga (ensaios dinâmicos), bem como de ensaios complementares de caracterização de materiais. Através do saber fazer adquirido fabricou-se laminados de carbono - epóxi que apresentaram resultados físicos e mecânicos similares a outros trabalhos reportados pela literatura. Assim, recorrendo à literatura foi possível corroborar grande parte dos resultados obtidos ao longo deste trabalho.

Da análise detalhada dos resultados, foi possível concluir que o compósito laminado de fibra de carbono com matriz epoxídica *SR 1500* apresenta uma elevada resistência à corrosão, tanto ao ambiente alcalino de 35% de NaOH, como à solução ácida de 35% de HCl ao longo de um período de tempo relativamente elevado (100 dias). Contrariamente a esta matriz, quando o sistema é construído com a resina epóxi *CR122*, verifica-se um decréscimo das propriedades mecânicas do material quando exposto a NaOH por um longo período de tempo. Perante a exposição a HCl durante longos períodos verifica-se uma redução significativa da resistência residual. Assim, este laminado revela grande vulnerabilidade quando exposto à solução de 35% de HCl (redução na resistência residual superior a 30%).

Com a exceção da exposição à solução de 35% de NaOH, para ambas as resinas, e de HCl para a matriz *SR 1500*, a aplicação de fadiga (até 10 000 ciclos) não provocou alterações significativas do módulo de elasticidade dos materiais. Para a exceção em causa, ou seja, para matriz *CR122* em contacto com HCl durante 100 dias, verificou-se um decréscimo significativo (-23%).

## 5.2 - Propostas de trabalhos futuros

Através da análise do estado da arte, da sensibilidade experimental e da discussão de resultados, ao longo da realização deste trabalho de projeto, verificou-se a existência de potencial de realização de novos trabalhos com interesse do ponto de vista de materiais para a indústria aeronáutica, sendo eles enunciados de seguida:

- Repetir o presente estudo aplicando um maior número de ciclos de carga, eventualmente até à rutura;
- Efetuar uma análise mais detalhada do modo de dano:
  - estudando a influência dos ensaios de fadiga, perante a aplicação de frações de carga da tensão de rutura estática quer baixas quer elevadas;
  - estudando a exposição a substâncias hostis em ensaios de fadiga;
  - estudando a influência da diminuição do módulo de elasticidade;
- estudar o modo de penetração da substância hostil no laminado, permeabilidade pelo interface, degradação da matriz;
- Analisar a influência da temperatura na resistência mecânica residual perante a presença de substâncias hostis;
- Estudar os efeitos da exposição a ambientes hostis através de *smart materials*, por exemplo, em materiais compósitos com sensores óticos embebidos;
- Estender o estudo a diferentes substâncias ou materiais constituintes.

# Referências Bibliográficas

- [1] C. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2.<sup>a</sup> ed. CRC Press, 1987.
- [2] M. Meischel, S. E. Stanzl-Tschegg, A. Arcari, N. Iyyer, e N. Phan, «Influence of Corrosive NaCl solution on Life times of 7075 Aluminum alloy under Combined Fatigue loading in the VHCF Regime», *Procedia Structural Integrity*, vol. 2, pp. 1077-1084, 2016.
- [3] K. Diamanti e C. Soutis, «Structural health monitoring techniques for aircraft composite structures», *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 46, n. 8, pp. 342-352, 2010.
- [4] D. H. Middleton, *Composite Materials in Aircraft Structures*. John Wiley & Sons, 1990.
- [5] R. M. Wang, S. R. Zheng, e Y. G. Zheng, *Polymer Matrix Composites and Technology*, 1.<sup>a</sup> ed. Woodhead Publishing, 2011.
- [6] A. Vlot, *Glare: History of the Development of a New Aircraft Material*, 1.<sup>a</sup> ed. Springer Netherlands, 2001.
- [7] C. Baillie e R. Jayasinghe, *Green Composites: Waste and Nature-based Materials for a Sustainable Future*, 2.<sup>a</sup> ed. Woodhead Publishing, 2017.
- [8] W. G. Roeseler, B. Sarh, e M. U. Kismarton, «Composite Structures: The First 100 Years», *16th International Conference on Composite Materials*, pp. 1-10, 2007.
- [9] A. P. Mouritz, *Introduction to Aerospace Materials*. Elsevier, 2012.
- [10] E. C. Claunch, «Forecasting on Composites - Markets, Products, and Demands», *Journal of Textile And Apparel, Technology and Management*, vol. 9, n. 2, pp. 1-6, 2015.
- [11] S. Mazumdar, «What Will Drive Composites Growth in 2015?», *Composites Manufacturing*, vol. 31, n. 1, pp. 18-23, 2015.
- [12] C. Soutis, «Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction», *Materials Science and Engineering A*, vol. 412, n. 1-2, pp. 171-176, 2005.
- [13] C. Soutis, «Fibre reinforced composites in aircraft construction», *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 41, n. 2, pp. 143-151, 2005.
- [14] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design*, 3.<sup>a</sup> ed. CRC Press, 2008.
- [15] S. Mazumdar, *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*, vol. 32, n. 1. CRC Press, 2001.
- [16] V. Novikov, *Concise Dictionary of Material Science*. CRC Press, 2003.
- [17] I. K. Varma e V. B. Gupta, «Thermosetting Resin Properties», em *Materials Science and Materials Engineering*, 2000, pp. 1-56.
- [18] N. Hu, *Composites and their applications*. InTech, 2012.
- [19] A. A. R. Campos, «Estudo dos Efeitos Ambientais no Comportamento Mecânico de Materiais Compósitos», Universidade da Beira Interior, 2012.
- [20] I. M. Daniel e O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials*, 2.<sup>a</sup> ed. Oxford University Press, 2006.

- [21] M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*. Prentice Hall, 2007.
- [22] T. M. Cornsweet, «Advanced composite materials.», *Science (New York)*, vol. 168, n. 3930, pp. 433-438, 1970.
- [23] E. Udd, *Fiber Optic Smart Structures*. John Wiley & Sons, 1995.
- [24] P. Morgan, *Carbon fibers and their composites*. CRC Press, 2005.
- [25] L. C. Bank, *Composites for Construction: Structural Design with FRP Materials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [26] J. M. García, F. C. García, F. Serna, e J. L. de la Peña, «High-performance aromatic polyamides», *Progress in Polymer Science*, vol. 35, n. 5, pp. 623-686, 2010.
- [27] Z. Wangxi, L. Jie, e W. Gang, «Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers», *Carbon*, vol. 41, n. 14, pp. 2805-2812, 2003.
- [28] D. Gay, *Composite Materials: Design and Applications*, 3.<sup>a</sup> ed. CRC Press, 2014.
- [29] S. Rana e R. Figueiro, *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering: Processing, Properties and Applications*, 1.<sup>a</sup> ed. Woodhead Publishing, 2016.
- [30] S. Matei, M. Stoicanescu, e A. Crisan, «Composites with Short Fibers Reinforced Epoxy Resin Matrix», *Procedia Technology*, vol. 22, pp. 174-181, 2016.
- [31] A. A. Baker, S. Dutton, e D. W. Kelly, *Composite Materials for Aircraft Structures*, 2.<sup>a</sup> ed. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 2004.
- [32] T. Kamon e H. Furukawa, «Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins», em *Epoxy Resins and Composites IV*, K. Dušek, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 173-202.
- [33] F. Ullmann, *Ullmann's Fine Chemicals*. Wiley-VCH, 2014.
- [34] M. G. Périchaud, J. Y. Delétage, H. Frémont, Y. Danto, e C. Faure, «Reliability evaluation of adhesive bonded SMT components in industrial applications», *Microelectronics Reliability*, vol. 40, n. 7, pp. 1227-1234, 2000.
- [35] A. Gardziella, L. A. Pilato, e A. Knop, *Phenolic Resins*, 2.<sup>a</sup> ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [36] I. Rafique, A. Kausar, e B. Muhammad, «Epoxy Resin Composite Reinforced with Carbon Fiber and Inorganic Filler: Overview on Preparation and Properties», *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, n. 15, pp. 1653-1672, 2016.
- [37] K. L. White e H. J. Sue, «Electrical conductivity and fracture behavior of epoxy/polyamide-12/multiwalled carbon nanotube composites», *Polymer Engineering & Science*, vol. 51, n. 11, pp. 2245-2253, 2011.
- [38] American Society for Testing and Materials, «D790-03: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Materials», *ASTM Standards*, pp. 1-11, 2015.
- [39] B. Harris, *Fatigue in Composites*, 1.<sup>a</sup> ed. Woodhead Publishing, 2003.
- [40] Sicomin Epoxy Systems, «SR 1500», pp. 1-8, 2014.
- [41] Sika, «Biresin® CR122», p. 9, 2017.

- [42] J.-P. Pascault e R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*. Wiley-VCH, 2010.
- [43] American Society for Testing and Materials, «C20-00: Standard Test Methods for Apparent Porosity , Water Absorption , Apparent Specific Gravity , and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water», *ASTM Standards*, pp. 1-3, 2015.
- [44] S. Bagherpour, R. Bagheri, e A. Saatchi, «Effects of concentrated HCl on the mechanical properties of storage aged fiber glass polyester composite», *Materials and Design*, vol. 30, n. 2, pp. 271-274, 2009.
- [45] Z. Liu, P. Li, N. Srikanth, T. Liu, e G. B. Chai, «Quantification of flexural fatigue life and 3D damage in carbon fibre reinforced polymer laminates», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 90, pp. 778-785, 2016.
- [46] American Society for Testing and Materials, «D7774-12: Standard Test Method for Flexural Fatigue Properties of Plastics», *ASTM Standards*, pp. 1-12, 2012.
- [47] S. T. Peters, *Handbook of Composites*, 2.<sup>a</sup> ed. Springer US, 1998.
- [48] M. Meng, H. Le, S. Grove, e M. Jahir Rizvi, «Moisture effects on the bending fatigue of laminated composites», *Composite Structures*, vol. 154, pp. 49-60, 2016.
- [49] J. Aghazadeh Mohandesi e B. Majidi, «Fatigue damage accumulation in carbon/epoxy laminated composites», *Materials & Design*, vol. 30, n. 6, pp. 1950-1956, 2009.
- [50] N. Mortas, «Effect of corrosive solutions on composites laminates subjected to low velocity impact loading», Universidade da Beira Interior, 2013.
- [51] A. M. Amaro, P. N. B. Reis, M. A. Neto, e C. Louro, «Effects of alkaline and acid solutions on glass/epoxy composites», *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n. 4, pp. 853-862, 2013.
- [52] S. Laurenzi e M. Marchetti, «Advanced Composite Materials by Resin Transfer Molding for Aerospace Applications», *Composites and Their Properties*, pp. 197-226, 2012.

# Anexo

Tipo de Processo	Processo de Produção	Descrição	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Ambiente Fechado	<i>Injection Molding</i>	Uma mistura de resina, endurecedor e fibras descontinuas é injetada no interior de um molde fechado, através dum tubo com um sistema de parafuso rotativo no seu interior, que empurra a mistura gradualmente.	-Baixo custo de produção; -Baixa duração de operação; -Processo automatizado	-Elevado custo de obtenção de equipamento e moldes; -Perda de qualidade e propriedade, devido à utilização de fibras descontinuas	-Aplicações não estruturais como componentes interior (apoios e costas de bancos de passageiros e locais de armazenamento de bagagem)
	<i>Resin Transfer Molding e Vacuum-Assisted Resin Injection</i>	O tecido fibroso é selado entre um molde macho e fêmea. Este molde é selado com a exceção de um pequeno local. A esta cavidade, será interligada um recipiente com resina, que entrará o molde, embebendo assim o tecido. Poderá ser criada uma cavidade adicional, onde será ligada uma bomba de vácuo que auxiliará a movimentação da resina.	-Fácil controlo da espessura; -Capacidade de construir peças complexas; -Potencial para ser usada na fabricação de peças de grandes dimensões.	-Utilização de resina de baixa viscosidade leva à formação de regiões não impregnadas; -Elevado custo dos moldes, uma vez que estes estarão sujeitos a cargas elevadas para garantir uma pressão elevada sobre as camadas de fibras e resina.	- Principalmente usado no setor automóvel (chassis, suspensões e tejadilhos) - Pouco usado no setor aeronáutico, sendo conhecida a fabricação de protótipos de <i>strakes</i> e <i>flaperon</i> .
	<i>Vacuum-Assisted Resin Infusion</i>	Essencialmente igual ao método de <i>Vacuum-Assisted Resin Injection</i> , com a exceção da não existência de um molde superior. Ao invés, o sistema fibroso é isolado através da criação de um saco de vácuo, recorrendo a um material polimérico, sobre o molde inferior,	-Método simples e rápido -Baixo custo do equipamento; -Capacidade de produção de peças de grandes dimensões; -Sem necessidade de autoclave.	- Fraco acabamento superficial; -Limitado a peças planas ou quase planas; -Elevada duração da preparação; -Falta de automação; -Baixa tolerância dimensional.	-Usados na construção de hélices de torres eólicas; -Usados na construção da fuselagem de mísseis, em painéis de asas e em portas de porões de cargas, entre outros.
	<i>Compression Molding</i>	O tecido e a resina são colocados no interior da cavidade de um molde. Esta cavidade é tapada e aplicada elevada pressão, traduzindo a forma do molde ao tecido.	-Método simples; -Baixa duração de operação. -Elevada repetibilidade ;	-Elevado custo do equipamento e moldes; - Apresentação regular de defeitos.	-Usado em componentes não estruturais, como peças para interiores.

Tipo de Processo	Processo de Produção	Descrição	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Ambiente Aberto	<i>Lay up</i>	Recorrendo a pincéis e rolos, a resina é impregnada sob as camadas de tecido fibroso. De seguida, é deixado a curar, normalmente sob condições atmosféricas	-Processo simples; -Baixo custo; -Cura a temperatura ambiente; Baixo custo de equipamento e moldes;	-Falta de consistência; -Qualidade do produto dependente da experiência do operador; -Elevada probabilidade de formação de defeitos; -Baixa repetibilidade.	-Usado geralmente em componentes com baixo número de produção, ou seja, não partilham uma função específica.
	<i>Spray Up</i>	Uma mistura de resina, endurecedor e fibras descontinuas é pulverizada sobre um molde e deixada a curar às condições atmosféricas.	-Método simples; -Baixo custo de equipamento e moldes; -Elevada repetibilidade;	-Excesso de resina; -Perda de qualidade e propriedade, devido à utilização de fibras descontínuas; -Libertação de gases tóxicos durante o processo	-Usada em componentes não estruturais, como peças para interiores.
	<i>Filament Winding</i>	Um feixe de fibras é forçado a passar por um banho de resina, sendo depois enrolado num mandril, num movimento de vaivém.	-Elevada repetibilidade; -Baixa duração de operação.	-Apenas permite a fabricação de peças ocas com secção circular ou oval; -Elevado custo do equipamento.	-Fuselagem de mísseis; -Tubagens; -Tanques.
	<i>Pultrusion</i>	Um feixe de fibras é forçado a passar por um banho de resina e através de um molde aquecido que irá curar a resina e definir a secção da peça	-Elevada resistência específica na direção das fibras; -Forma com secção constante ou próxima de constante;	-Fibras dispostas unidireccionalmente;	-Longarinas
	<i>Automated Fiber Placement</i>	Camadas de <i>preg</i> empilhadas automaticamente, através de uma articulação robótica. Esta articulação, guia as camadas por um mandril que aplica pressão sobre as mesmas de forma a aumentar a coesão com as fibras já aplicadas. Finalizado o empilhamento, as fibras são colocadas numa autoclave, que irá aplicar pressão isostática sobre a placa e aumentar a temperatura para realizar a curva.	-Baixo custo de produção; -Elevada repetibilidade; -Baixa duração de operação; -Baixo desperdício; -Baixo custo de mão de obra.	-Elevado custo de equipamento.	-Painéis de asas; -Fuselagens -Hélices; -Superfícies de controlo, como <i>flaps</i> , lemes de profundidade e de direção e <i>ailerons</i> .

