



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO E COMPORTAMENTO MECANODINÂMICO DE  
COMPÓSITOS COM MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADA  
COM FIBRAS DE CARBONO**

**NELSON MARQUES DA SILVA**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:  
Dr. Jesualdo Luiz Rossi

**São Paulo  
2001**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**OBTENÇÃO E COMPORTAMENTO MECANODINÂMICO DE  
COMPÓSITOS COM MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADA COM  
FIBRAS DE CARBONO**



**NELSON MARQUES DA SILVA**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia  
Nuclear – Materiais**

**Orientador:**

**Dr. Jesualdo Luiz Rossi**

**SÃO PAULO**

**2001**

À minha esposa.  
À minha mãe e ao meu pai.  
Aos meus filhos.

Eu dedico este trabalho.

## Agradecimentos

A Deus.

Ao meu orientador Dr. Jesualdo Luiz Rossi, por ter acreditado no meu trabalho e pela valiosa participação em todas as etapas do mesmo.

Ao Dr. Luís Filipe C. P. de Lima, pela co-orientação, paciência dispensada e apoio ao trabalho.

Ao Diretor do CTMSP, Contra-Almirante Marcus Vinicius Oliveira dos Santos, pela permissão para concluir este trabalho.

Ao ex-Diretor do CTMSP, Contra-Almirante Wilson Jorge Montalvão, pela permissão de continuidade deste trabalho.

Ao ex-Diretor do CTMSP, Contra-Almirante Ivan de Aquino Viana, por conceder autorização para iniciar a pós-graduação.

Ao Superintendente Industrial do CTMSP, CMG(EN-RRm) Germano de Freitas, pelo incentivo em todos os momentos.

Ao Chefe do departamento da Produção do CTMSP, Dr. Tadeu Antônio da Silva Martins, e ao CC(EN) Luiz Carlos de Faria, pela ajuda em todos os momentos.

À Dra. Nicole Demarquete, pelas sugestões e apoio ao trabalho.

Aos colegas da OFCESP-CEA: Luiz Freitas, Ernesto, Norney, Adilson, Edson, Osni, João, Lúcio e Aderbal pela ajuda nas diversas etapas do trabalho.

Aos colegas do LABMAT-CEA, nas pessoas do CF(EN) Luciano, Tomaz, Paulo Dias, Pedro, Florinda, Selma, Cecília e Gomide pela utilização dos equipamentos de corte de amostras e microscopia.

Aos colegas do LACAM/CTMSP, nas pessoas do Msc. Gerson Marinucci, Claudio Brasil, e Dra. Cláudia, pela utilização dos equipamentos de TGA, e pelas discussões do presente trabalho.

Ao colegas da Informática/CEA: Oscar, Vanessa, Eni e aos estagiários pela utilização dos equipamentos e softwares de informática.

Aos colegas do MM/IPEN que, direta ou indiretamente, participaram da elaboração deste trabalho.

Aos colegas do CTMSP e CTMSP-CEA que, direta ou indiretamente, participaram da elaboração deste trabalho.

A todo o pessoal da biblioteca do IPEN, da biblioteca da Faculdade de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da USP, pela colaboração e paciência dispensadas.

À minha esposa Vânia Maria Pereira pela compreensão, apoio e incentivo

constantes e fundamentais para esta conquista.

Aos meus filhos Tiago e Felipe, pela paciência, compreensão e ajuda.

Aos meus pais, Elpídio e Rosália Marques da Silva pela paciência, compreensão, dedicação e incentivo, nesses últimos 42 anos.

Ao Centro de Processamento de Pós Metálicos e Cerâmicos - CPP do IPEN e ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo - CTMSP, pelas facilidades utilizadas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, Projeto n.º 95/5630-2, pelo financiamento do analisador mecanodinâmico - DMA.

# **OBTENÇÃO E COMPORTAMENTO MECANODINÂMICO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ POLIMÉRICA REFORÇADA COM FIBRAS DE CARBONO**

**Nelson Marques da Silva**

## **RESUMO**

Compósitos de matriz polimérica com fibra de carbono têm sido cada vez mais usados na indústria nuclear, aeronáutica, automobilística, de equipamentos de entretenimento. Isto se deve a seu desempenho superior em relação a materiais convencionais sob diversos aspectos, como taxas de resistência à ruptura / densidade e módulo de elasticidade / densidade (de 3 a 4 vezes a de um aço de média resistência). Estes materiais são anisotrópicos, necessitando de caracterização para cada processo de obtenção e aplicação específica. Neste trabalho, avaliou-se compósitos de matriz de resina epóxi reforçada com fibras de carbono contínuas e unidirecionais. Os compósitos foram obtidos por bobinamento de filamentos, com três ciclos de cura diferentes, com dois tipos de fibra de carbono (6000 e 12000 filamentos) e com fração volumétrica de fibra em torno de 60 %. Para avaliação de suas características utilizou-se técnicas de: microscopia eletrônica de varredura (MEV); análise mecanodinâmica DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"); análise termogravimétrica (TGA); e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Estas técnicas permitiram avaliar e comparar características como módulo de armazenamento, amortecimento interno, definir zonas e temperatura de transição vítrea - Tg, avaliar o ciclo de cura dos compósitos e medir a fração volumétrica de vazios. Os resultados indicaram que a técnica de DMA é uma boa alternativa a outras técnicas como DSC e TGA, pois fornece indicadores da qualidade do compósito produzido, tanto térmicos, como mecanodinâmicos. A técnica pode auxiliar no controle da qualidade do componente medindo diretamente uma propriedade mecânica e térmica – módulo e Tg. A técnica de DMA, mostrou-se sensível à avaliação de ciclos de cura de compósitos. Quanto aos compósitos obtidos, os resultados mostraram a necessidade de desenvolver um ciclo de cura para cada aplicação específica, compatibilizando propriedades como módulo de armazenamento e amortecimento interno, além de aspectos de custo. Os resultados mostraram diferenças de comportamento tanto no módulo de armazenamento quanto no amortecimento interno, nas duas fibras utilizadas nos compósitos.

# **OBTENTION AND DYNAMICAL MECHANICAL BEHAVIOUR OF POLYMER MATRIX CARBON FIBRE REINFORCED COMPOSITES**

**Nelson Marques da Silva**

## **ABSTRACT**

Polymer matrix composites reinforced with carbon fibres have been extensively used in the nuclear, aeronautics, automotive and leisure industry. This is due to their superior performance when compared to conventional materials in terms of specific strength and specific modulus (3 to 4 times higher than that of mild steels). However, these materials are anisotropic, requiring characterisation for each process and particular application. In the present work, the evaluation of epoxy resin reinforced with unidirectional and continuous carbon fibres was carried out. The composites materials were obtained by filament winding, with three different cure cycles, with two types of carbon fibres (6000 and 12000 filaments per strand) and with fibres volumetric fraction around 60 %. The evaluation of the composites was undertaken using following techniques: scanning electron microscopy (SEM); dynamic mechanical analysis (DMA); thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimeter (DSC). These techniques allowed the evaluation and comparison of storage modulus, internal energy dissipation, glass transition region and glass transition temperature – T<sub>g</sub>, cure cycling. Besides, void volumetric fraction was measured. The results indicate that the DMA is a good alternative technique to DSC and TGA. It provides an indication of the quality of the produced composite, both thermal and mechanical. The technique can assist the quality control of composite components by measuring mechanical and thermal properties – modulus and T<sub>g</sub>. The DMA technique was sensitive to cure cycling evaluation. Regarding the obtained composites, the results showed the need for the development of specific cure cycle for each application, establishing a compromise between properties such as storage modulus and internal energy dissipation, and involved costs. The results demonstrated differences between the storage modulus and internal energy dissipation for the two types of used fibres.

4.2.2.2 – Compósito de 6000 filamentos com fibra na direção transversal .....	57
4.2.3 – Resultados dos ensaios do compósito com fibra de 12000 filamentos .....	64
4.2.3.1 – Compósito de 12000 filamentos com fibra na direção longitudinal .....	64
4.2.3.2 – Compósito de 12000 filamentos com fibra na direção transversal .....	68
4.3 – Análise termogravimétrica .....	75
4.4 – Análise de calorimetria diferencial por varredura .....	81
4.5 – Correlação entre as técnicas utilizadas .....	87
5 - Conclusões .....	89
6 - Sugestões para trabalhos futuros .....	92
Referências bibliográficas .....	93
Anexo A – Processo de fabricação por bobinamento de filamentos .....	97
Anexo B – Determinação da densidade hidrostática e cálculo das frações volumétricas .....	104
Anexo C – Programa CNC usado para bobinamento circunferencial de compósito unidirecional .....	106

## 1 - INTRODUÇÃO

Existem diversas definições de material compósito, dado o grande desenvolvimento desses materiais na atualidade. O Novo Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa define compósito como composto, mesclado, heterogêneo, constituído de dois ou mais elementos. Uma definição citada na literatura e mais precisa que foi adotada neste trabalho é que material compósito pode ser definido como uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais diferentes, tendo uma interface bem definida entre eles[1,2]. Dada a sua utilização estrutural, a definição de compósito pode ser rescrita como, aqueles materiais que contêm um reforço de fibras ou partículas, suportado por um ligante ou matriz [1].

Os compósitos podem ser classificados de várias maneiras, sendo que uma das mais simples é através da forma do reforço:

- Partículas, reconhecidas como tendo as três dimensões (comprimento, altura e largura) com valores quase semelhantes, como em uma esfera, em um cilindro ou em outro polígono qualquer;
- Fibras, nas quais uma das três dimensões é muito maior que as outras duas e podem ser subdivididas em contínuas e descontínuas;
- Lâminas, onde duas dimensões são muito maiores que a terceira.

A busca de materiais compósitos se dá pela necessidade de propriedades especiais não encontradas em um único material. Isto ocorre, pela da combinação de diversos materiais com propriedades singulares. Porém, por serem combinações de diferentes materiais, os compósitos podem possuir anisotropia de suas propriedades nas diferentes direções.

Os compósitos são usados há muito tempo, desde a utilização de tijolos com reforço de palha para construção de casas, passando pelo concreto armado (reforçado com barras de ferro), até o compensado de madeira em lâminas coladas. Os compósitos de fibra de boro deram origem a uma nova geração de compósitos no início dos anos 60. Algumas das propriedades comumente buscadas nos compósitos são: alto módulo de elasticidade, alto limite de resistência, baixa densidade, resistência à abrasão e à temperatura. Assim foram estudados diversos compósitos. Nos gráficos das figuras 1 e 2 são mostrados os valores da resistência específica versus módulo de elasticidade específica para comparação de diversos materiais e compósitos. Isto originou uma nova forma de comparar desempenho dos materiais,

a unidade linear ou seja metro ou quilômetro, no caso dos compósitos ( $\text{GPa} / (\text{g}/\text{cm}^3)$ ). Cabe salientar que entende-se por compósito unidirecional, aquele em que as fibras de reforço são colocadas em uma única direção, e é nesta direção que foram medidas estas propriedades específicas apresentadas nas figuras 1 e 2. O compósito quasi-isotrópico é aquele no qual existem várias camadas unidirecionais, de modo que haja o máximo de camadas dispostas simetricamente em todas as direções, e que o compósito se aproxime de um material isotrópico.

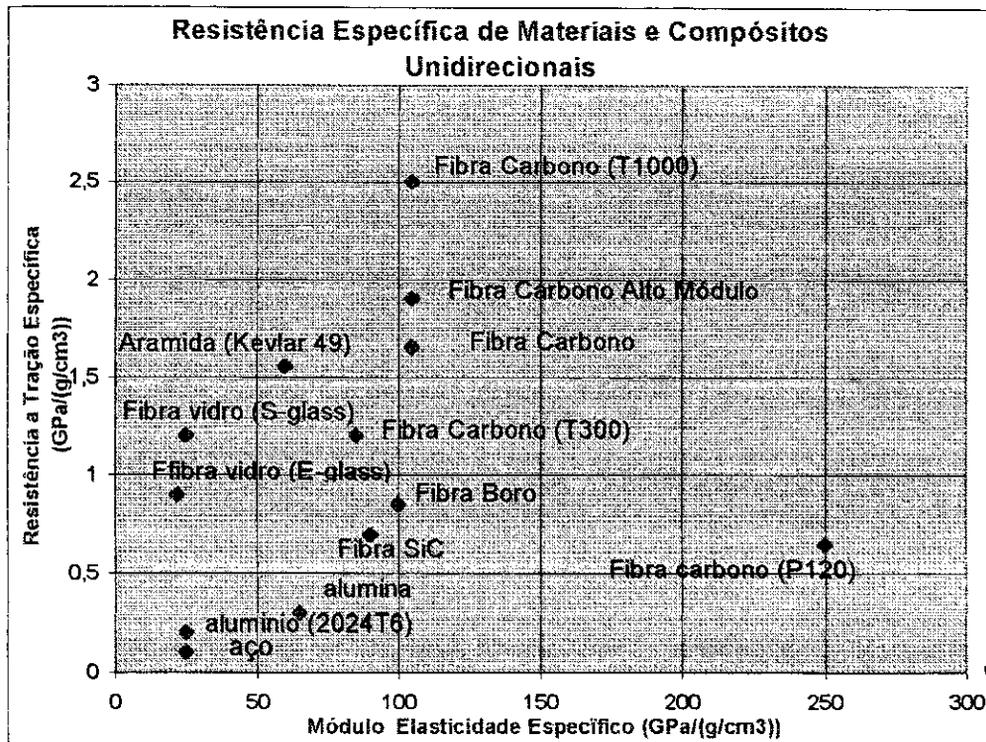


Figura 1. Comparação de resistência específica de diversos materiais e compósitos unidirecionais (fração volumétrica de 65% de fibra e matriz de resina epóxi) [1].

A utilização dos compósitos de fibra contínua vem, ao longo dos anos, crescendo muito. Inicialmente, utilizados apenas em áreas específicas como a aeroespacial e a militar, vêm sendo paulatinamente empregados na aviação comercial, chegando a fazer parte de 90% da estrutura de um avião, como pode ser visto na figura 3 [2]. Na indústria automobilística a utilização vem crescendo da mesma forma. Iniciou-se pela utilização de compósitos em partes terminais, como pára-choques, depois em pára-lamas, portas e, hoje, já se tem projetos nos quais o plástico e o compósito são responsáveis por 80 a 90 % da estrutura do veículo.

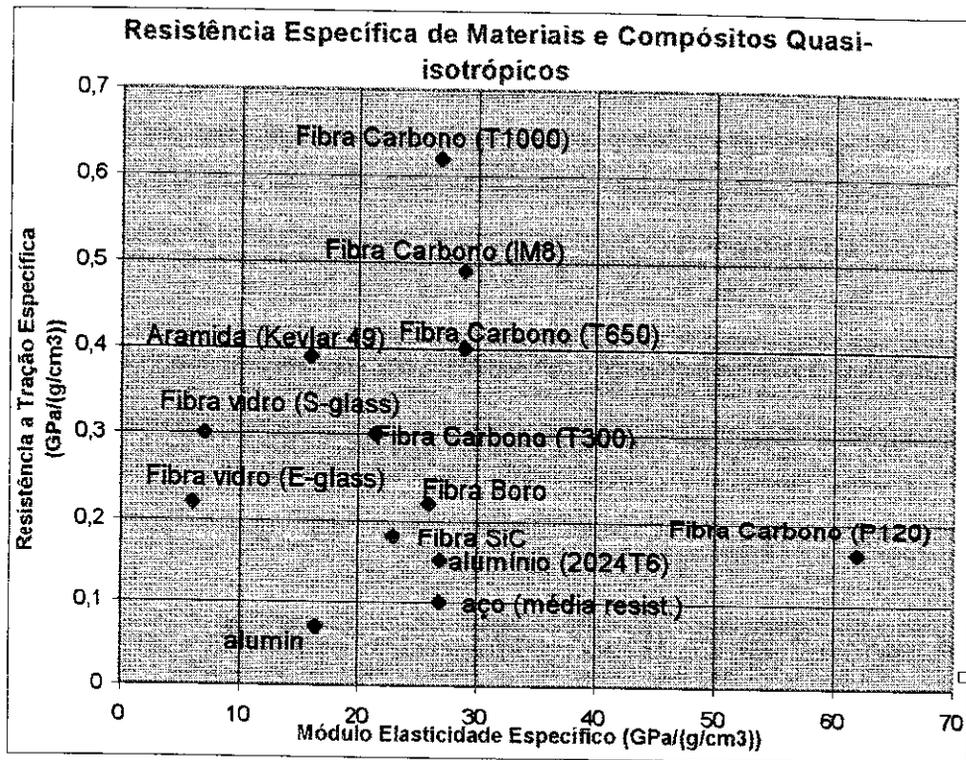


Figura 2. Comparação de resistência específica de diversos materiais e compósitos quasi-isotrópicos (fração volumétrica de 65% de fibra e matriz de resina epóxi) [1].



Figura 3. Crescimento da utilização de estruturas compostas em aviões comerciais dos anos 60 aos 90 [2].

Uma maior utilização de compósitos esbarra em dois fatores:

- Custo: compósitos de performance semelhante a ligas metálicas largamente utilizadas, ainda têm custo (de material e processo) maior que estas;
- Conhecimento das propriedades dos compósitos: dada a diversidade de compósitos, sua anisotropia natural e a sua recente utilização, não se tem a mesma quantidade de dados

tabulados sobre os compósitos que se tem para outros materiais convencionais, nem métodos de projeto e fabricação extensivamente testados.

Este trabalho tem por objetivo contribuir para a avaliação de propriedades mecanodinâmicas e térmicas de um material largamente empregado: compósito com matriz polimérica de resina epóxi reforçado com fibra de carbono. As propriedades mecanodinâmicas dizem respeito ao comportamento dos compósitos submetidos a solicitações mecânicas dinâmicas, em função da variação da temperatura, que são variáveis cada vez mais freqüentes em utilizações estruturais.

## 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 – Micromecânica de compósitos laminados

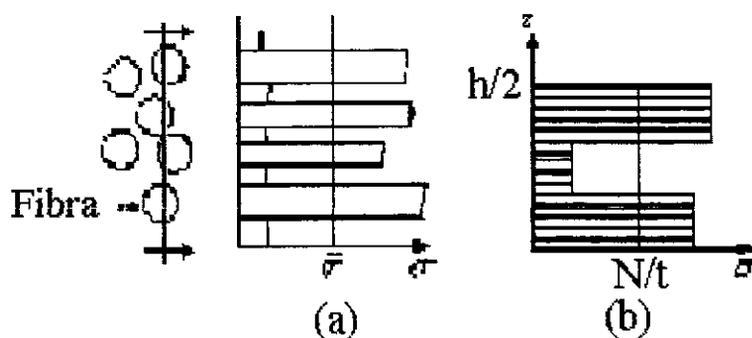
Os compósitos laminados ou de fibras longas necessitam um tratamento diferenciado para o entendimento de suas propriedades mecânicas (rigidez, deformação e tensões aplicadas). Os autores Tsai e Hahn [3] estudaram uma forma de se entender as diferenças entre deformação, rigidez, tensão em uma camada, em diversas camadas, em direções particulares e qualquer direção. É necessário entender três níveis de tensão:

- Tensão micromecânica ou tensão local, que é aquela que aparece nas diferentes fases, fibra e matriz em cada camada. Em alguns casos inclui também a interface fibra / matriz e os vazios;

- Tensão da camada que é baseada na hipótese de que a camada é homogênea e uniforme internamente, como se fosse de um único material;

- Tensão ou momento resultante do laminado que é uma média das tensões transversais na espessura do laminado e, neste caso, as tensões das camadas individuais são desconsideradas.

A figura 4 mostra a relação entre as tensões locais (micromecânica) e a média de tensão por camada e, estas últimas, com as tensões médias do laminado. As tensões nas fibras e na matriz são muito diferentes, porém, se as fibras são muito pequenas, da ordem de micra e estão distribuídas uniformemente na camada, pode-se simplificar a tensão média da camada pela média das tensões na fibra e na matriz.



**Figura 4.** Relação entre tensão local, na camada e no laminado. (a) nível micromecânico: com tensão na fibra e na matriz, e tensão média da camada. (b) nível mecânico: com tensão média nas camadas e ou grupos de camadas, e a tensão média do laminado.

As notações de tensão são, conforme a figura 5:

$\sigma_{xx} = \sigma_1 =$  tensão na direção x ou direção 1;

$\sigma_{yy} = \sigma_2 =$  tensão na direção y ou direção 2 perpendicular a direção x ou 1;

$\sigma_{xy} = \sigma_6 = \sigma_s =$  tensão de cisalhamento entre as direções 1 e 2 ou x e y.

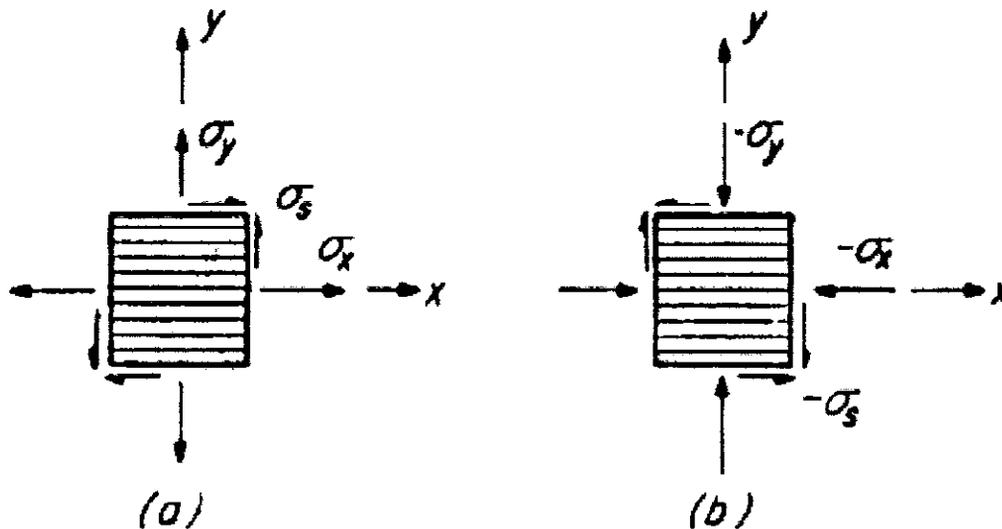


Figura 5. Convenção adotada no estado de tensão. (a) Todas as tensões positivas. (b) Todas as tensões negativas.

De maneira semelhante aos materiais convencionais, pode-se definir a deformação como:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_1 = \varepsilon_{xx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta u / \Delta x = \partial u / \partial x \quad (1)$$

$$\varepsilon_y = \varepsilon_2 = \varepsilon_{yy} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \Delta v / \Delta y = \partial v / \partial y \quad (2)$$

$$\varepsilon_6 = \varepsilon_{xy} = \varepsilon_s = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta v / \Delta x + \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \Delta u / \Delta y = \partial v / \partial x + \partial u / \partial y \quad (3)$$

onde:

$\varepsilon$  é a deformação em cada direção;

$\Delta u$  é o deslocamento na direção x;

$\Delta v$  é o deslocamento na direção y.

As relações entre tensão e deformação para tensões uniaxiais são dadas por:

$$\varepsilon_x = \sigma_x / E_x \quad (4)$$

$$\varepsilon_y = -\sigma_x \cdot \nu_x / E_x = -\nu_x \cdot \varepsilon_x \quad (5)$$

Como deformação resultante da aplicação de tensão uniaxial, pode-se obter relações de tensão com  $\sigma_y$ , assim:

$$\varepsilon_y = \sigma_y / E_y \quad (6)$$

$$\varepsilon_x = -\sigma_y \cdot \nu_y / E_y = -\nu_y \cdot \varepsilon_y \quad (7)$$

onde:

$E_x$  é o módulo de elasticidade ou módulo de Young longitudinal;

$E_y$  é o módulo de elasticidade transversal;

$\nu_x$  é o coeficiente longitudinal de Poisson;

$\nu_y$  é o coeficiente transversal de Poisson.

De maneira análoga, quando aplicada uma tensão de cisalhamento pura, tem-se:

$$\varepsilon_6 = \sigma_6 / E_6 \text{ ou } \varepsilon_s = \sigma_s / E_s \quad (8)$$

onde  $E_6$  ou  $E_s$  é o módulo longitudinal de cisalhamento.

Pode-se montar uma tabela resumo das constantes do compósito conforme tabela 1.

Tabela 1. Tabela resumo de tensão / deformação e módulo.

	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_s$
$\varepsilon_x$	$1/E_x$	$-\nu_y/E_y$	-
$\varepsilon_y$	$-\nu_x/E_x$	$1/E_y$	-
$\varepsilon_s$	-	-	$1/E_s$

É importante mencionar que a rigidez é usada para calcular a tensão originada da deformação, e a compliância é usada para calcular a deformação originada pela tensão. Em resumo, as relações entre tensão e deformação que governam a rigidez de todos os materiais, têm idênticas formas para compósitos unidirecionais, como para materiais convencionais. Para definir-se as constantes de um laminado unidirecional é preciso conhecer:  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $\nu$  e  $E_6$ , em materiais isotrópicos  $E_1 = E_2$  e  $E_6 = E_s = E_1 / (2(1 + \nu))$ , portanto conhecendo-se  $E$  e  $\nu$ , os materiais isotrópicos estão definidos.

Os módulos de elasticidade, coeficiente de Poisson, podem ser avaliados pelas propriedades e fração volumétrica dos constituintes do compósito.

Mesmo nos compósitos unidirecionais, cada camada não é homogênea como foi considerado até agora, as fibras, com diâmetros de 7 a 100 micra, ficam embebidas pela matriz, mas pode ocorrer concentração da matriz ou ainda vazios. Em compósitos estruturais, a fibra, é responsável por descarregar a carga aplicada ao compósito. A matriz, que é mais mole e fraca que a fibra, é responsável pela proteção da fibra, da hostilidade do meio. Isto, pode ser exemplificado pelo efeito de fibras quebradas, dado que elas podem se deformar além do previsto e até romper localmente, demonstrando que a deformação local foi maior que a capacidade da fibra remanescente suportar naquela microrregião. A micromecânica estuda as propriedades mecânicas de compósito unidirecional, em termos das propriedades dos constituintes do compósito. Serão discutidos os módulos de elasticidade e tensões.

Densidade do compósito:

$$\rho_c = (\rho_f \cdot V_f + \rho_m \cdot V_m) / (V_f + V_m + V_{va}) \quad (9)$$

$$\rho_c = \rho_f \cdot v_f + \rho_m \cdot v_m \quad (10)$$

onde:

$\rho$  é a densidade, e os índices: "c" do compósito, "f" da fibra, "m" da matriz e "va" dos vazios;

$V$  é o volume, com índices de maneira análoga à densidade;

$v$  é a fração volumétrica, com índices de maneira análoga à densidade.

As tensões médias do compósito, devido às irregularidades existentes na seção são dadas por:

$$\bar{\sigma}_i = \frac{1}{V} \cdot \left[ \int_{V_f} \sigma_i \cdot dV + \int_{V_m} \sigma_i \cdot dV + \int_{V_{va}} \sigma_i \cdot dV \right] \quad (11)$$

onde:

$\bar{\sigma}_i$  é a tensão média da camada

$V$  é a somatória dos volumes de fibra, matriz e vazios ( $V_f$ ,  $V_m$ ,  $V_{va}$ );

$\sigma_i$  é a tensão local aplicada à fibra, matriz e ao vazio, respectivamente.

De forma análoga pode-se escrever a tensão média na fibra e na matriz:

$$\bar{\sigma}_{i_f} = \frac{1}{V} \cdot \left[ \int_{v_f} \sigma_i \cdot dV \right] \quad (12)$$

$$\bar{\sigma}_{i_m} = \frac{1}{V} \cdot \left[ \int_{v_m} \sigma_i \cdot dV \right] \quad (13)$$

Considerando que a tensão nos vazios não é transmitida, pode-se simplificar a equação da tensão média como:

$$\sigma_i = v_f \cdot \sigma_{fi} + v_m \cdot \sigma_{mi} \quad (14)$$

De forma análoga, a deformação ( $\epsilon$ ) pode ser escrita como na equação (15). Considerando-se que o volume de vazios é menor que 1%, para se obter um compósito de boa qualidade, pode-se desprezar a deformação dos vazios.

$$\epsilon_i = v_f \cdot \epsilon_{fi} + v_m \cdot \epsilon_{mi} \quad (15)$$

onde:

$v_f$  é a fração volumétrica de fibra no compósito;

$v_m$  é a fração volumétrica da matriz no compósito.

Assumindo que a adesão entre a fibra e a matriz é perfeita, que a deformação da fibra é igual à da matriz, pode-se escrever a tensão do compósito na direção da fibra como:

$$\sigma_x = v_f \cdot \sigma_{fx} + v_m \cdot \sigma_{mx} = (v_f \cdot E_f + v_m \cdot E_m) \cdot \epsilon_x \quad (16)$$

ou ainda:

$$E_x = v_f \cdot E_f + v_m \cdot E_m \quad (17)$$

A deformação transversal,  $\varepsilon_y$ , pode ser escrita por:

$$\varepsilon_y = v_f \cdot \varepsilon_{fy} + v_m \cdot \varepsilon_{my} = (v_f \cdot v_f + v_m \cdot v_m) \cdot \varepsilon_x \quad (18)$$

ou ainda, pode ser escrito o coeficiente de Poisson do compósito, na direção  $x$ , ( $\nu_x$ ), como:

$$\nu_x = \nu_f \cdot v_f + \nu_m \cdot v_m \quad (19)$$

Pode-se ainda derivar, da deformação transversal, o módulo de elasticidade transversal do compósito ( $E_y$ ), em relação à direção da fibra, admitindo que a tensão na direção da fibra e de cisalhamento tem valor zero, como:

$$\frac{1}{E_y} = \frac{v_f}{E_f} + \frac{v_m}{E_m} \quad (20)$$

## 2.2 - Propriedades mecanodinâmicas

Os compósitos de matriz polimérica termofixa, têm como característica o polímero termofixo ser um material completamente amorfo (não possui ponto de fusão, não tem estrutura cristalina, os termoplásticos são parcialmente amorfos), e suas propriedades mecânicas podem ser explicadas pela teoria dos materiais viscoelásticos. Portanto, define-se como propriedades mecanodinâmicas, as propriedades mecânicas obtidas segundo a teoria de materiais viscoelásticos, quando o material está submetido a carga dinâmica.

Alguns materiais não apresentam estrutura cristalina no estado “sólido”, como os polímeros termofixos que são amorfos [4 ], e possuem dependendo da temperatura:

- região vítrea, na qual o polímero tem comportamento bastante próximo dos materiais elásticos;
- região borrachosa, na qual o polímero tem comportamento borrachoso, onde a teoria da viscoelasticidade é aplicada;
- região de escoamento viscoso, na qual o polímero tem perda gradual da recuperação elástica. Aumentando-se ainda mais a temperatura o polímero começa a degradar-se (as ligações entre os átomos das macromoléculas começam a se quebrar), situação que não faz parte do presente estudo.

### 2.2.1. - Temperatura de transição vítrea e módulo complexo

#### *Temperatura de transição vítrea*

A temperatura onde ocorre a mudança do estado vítreo para o borrachoso é definida como temperatura de transição vítrea, que é um parâmetro muito importante dos polímeros e, no caso do uso como matriz de um compósito, deve ser conhecida a cada aplicação. Existem outras definições de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), assim Cowie [4] define temperatura de transição vítrea como a temperatura na qual a molécula amolece devido a movimentos intramoleculares, ou ainda, como a temperatura na qual o coeficiente de expansão térmica sofre uma descontinuidade. Os principais fatores que afetam a temperatura de transição vítrea são:

- Rigidez da cadeia principal do polímero: quanto maior a rigidez, maior a  $T_g$ ;
- Tipo e tamanho dos grupamentos funcionais do polímero: quando o grupamento é longo e linear, a  $T_g$  diminui; mais de dois grupamentos, tendendo a simetria, a  $T_g$  também diminui;
- Efeito da polaridade: quando ocorrem interações iônicas entre grupamentos funcionais, a rotação desses grupamentos na macromolécula do polímero é impedida e a  $T_g$  aumenta;
- Efeito da reticulação: quando aumenta o número de ligações cruzadas, na macromolécula, a  $T_g$  aumenta;
- Efeito de copolimerização: a temperatura de transição vítrea de um polímero, AB, formado pela copolimerização de dois polímeros A e B é dada por:

- Para copolímeros estatísticos e alternados:

$$(T_{gAB} - T_{gA}) \cdot x_A + (T_{gAB} - T_{gB}) \cdot x_B = 0 \quad (21)$$

onde:

$x_A$  é a fração de massa do polímero A;

$x_B$  é a fração de massa do polímero B.

- Para copolímeros em bloco, eles terão duas temperaturas de transição vítrea, as temperaturas de transição de cada polímero.

- Efeito de blenda: nas blendas imiscíveis, cada fase da blenda terá a sua própria  $T_g$ ;
- Efeito dos aditivos: aumentam o volume livre e portanto a  $T_g$  diminui, para aditivos

plastificantes, pouco voláteis, compatíveis;

- Efeito da cristalinidade: a Tg depende da cristalinidade do polímero e é aplicado apenas a termoplásticos, como regra prática para termoplásticos, a razão entre Tg/Tf é de 1/2 a 2/3, onde Tf é a temperatura de fusão;
- Efeito da pressão: com o aumento da pressão, o volume livre dos átomos na macromolécula diminui e a Tg aumenta;
- Efeito do grau de polimerização: é um dos mais importantes efeitos para a transição vítrea, quanto maior o grau de polimerização, maior a Tg, portanto a Tg pode ser usada como indicador do grau de polimerização, ou do quanto o polímero termofixo está curado em relação ao máximo de 100%.

As técnicas de medição de Tg podem ser divididas em dois grupos, as estáticas e as dinâmicas:

- Nas estáticas, usa-se as mudanças de propriedade em função da temperatura como, a densidade e a capacidade calorífica. A medida é feita lentamente, sendo que os métodos estáticos são considerados mais precisos que os dinâmicos;
- Nas dinâmicas, ocorre uma mudança rápida do valor da propriedade. Isto é indicativo da região de transição vítrea. Porém, essa região de transição vítrea é dependente da frequência da força aplicada. A cada aumento na frequência da ordem de grandeza de dez, observa-se um aumento médio de 5 a 7 graus Kelvin na temperatura de transição vítrea.

As grandezas estáticas e dinâmicas mais comuns usadas para medição da Tg são: volume específico ( $V_{sp}$ ); índice de refração ( $n$ ); módulo de elasticidade ( $E$ ); capacidade calorífica ( $C_p$ ); e pico da absorção de energia ou tangente delta ( $\tan\delta$ ).

As temperaturas de transição vítrea medidas pelos diversos métodos não terão o mesmo valor. Muitos autores, como Cassel e Twombly [5], alegam que isso se deve à complexidade dos fenômenos térmicos e mecânicos que ocorrem na zona ou região de transição vítrea. Daí, a importância de se conhecer os pontos onde se inicia e termina essa região de transição.

### *Módulo complexo*

Para as medidas das propriedades mecanodinâmicas em materiais poliméricos viscoelásticos, usa-se a combinação da teoria da elasticidade e viscosidade como se segue.

- Teoria da Elasticidade, módulo de Young (E) e Lei de Hooke,

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (22)$$

$$\varepsilon = L - L_0 / L_0 \quad (23)$$

$$\sigma = F / A \quad (24)$$

onde:

F é a força aplicada num corpo, por exemplo uma barra de seção A;

$\varepsilon$  é a variação percentual de deformação, em relação ao comprimento inicial ( $L_0$ ), quando se aplica a força F.

- Teoria da Viscosidade ( $\eta$ ) de Newton

$$\sigma = \eta \cdot dy/dt \quad (25)$$

$$\gamma = \Delta x / h \quad (26)$$

onde:

h é altura do material viscoso;

$\Delta x$  é a variação de deslocamento na direção perpendicular a h.

Os dois casos são extremos para materiais perfeitamente elásticos ou viscosos, e podem ser representados por uma mola para o elástico e um amortecedor para o viscoso. Os materiais reais que são intermediários a esses casos, podem ser chamados de viscoelásticos. Estes materiais podem ser representados por modelo de tensão deformação, composto pelos elementos acima mencionados e podem ter duas composições para representar o caso viscoelástico linear, ou seja, uma mola e um amortecedor em série (modelo Maxwell) e uma mola e um amortecedor em paralelo (modelo de Voigt/Kelvin) em relação a aplicação da carga. A viscosidade linear é um caso particular, onde as deformações devidas a elasticidade e as devidas a viscosidade podem ser somadas independentemente, não havendo interações entre elas.

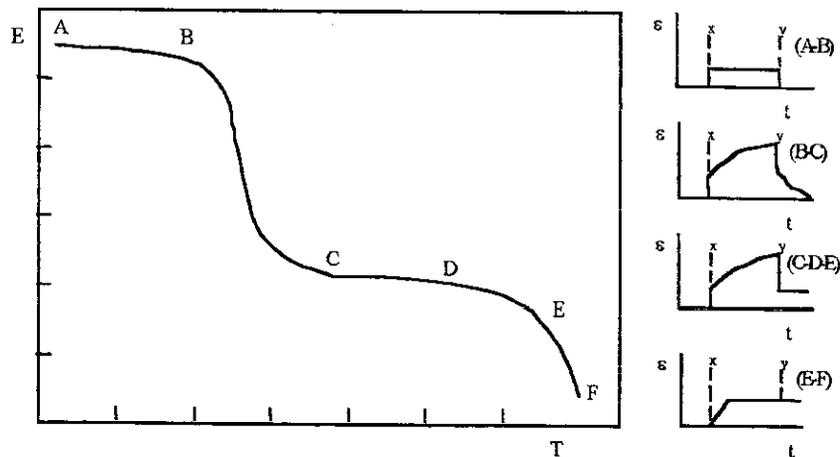


Figura 6. Comportamento mecânico de um material viscoelástico linear típico versus temperatura, quando submetido a aplicação de uma tensão (instante x) e retirada da tensão (instante y).

Na aplicação de uma tensão constante, do instante “x” ao instante “y”, a um material viscoelástico, observado em função do tempo têm-se as curvas deformação x tempo, como a mostrada na figura 6, onde:

- trecho AB é a resposta típica e predominantemente elástica;
- trecho BC é a região de fluência do material ou de relaxação sob tensão;
- trecho CD é a região de fluxo viscoso irreversível;
- trecho DE corresponde a volta de parte da relaxação com a retirada da tensão, o restante transforma-se em deformação permanente;
- A partir de E a deformação remanescente não mais será recuperada e corresponde a deformação adquirida durante o fluxo viscoso.

A matriz do compósito em estudo neste trabalho é um epóxi termofixo, que após o trecho F começa a se degradar, deixando de ser de interesse para o presente estudo.

Estes fenômenos de fluência, relaxação e fluxo viscoso explicam o atraso entre a aplicação de uma tensão e o corpo sentir a tensão aplicada e a diminuição desta tensão com o tempo. Se um material for submetido a uma solitação oscilatória com uma frequência ( $\omega$ ), ocorre uma seqüência de curvas como a mostrada na figura 6 e tem-se um resposta dinâmica do material, a defasagem entre a solitação e a resposta é uma medida da viscoelasticidade. Assim, a tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\epsilon$ ) sentida pelo corpo é, conforme Lima [6]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} = \sigma_0 \cdot [\cos \omega t + i \cdot \text{sen } \omega t] \quad (27)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot e^{i \cdot (\omega t - \delta)} = \varepsilon_0 \cdot [\cos \omega t + i \cdot \text{sen}(\omega t - \delta)] \quad (28)$$

Rescrevendo em termos de módulo (E), já que por definição  $E = \sigma/\varepsilon$ :

$$E = E' \cdot \cos(\omega t) + i \cdot E'' \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (29)$$

onde:

E é chamado de módulo complexo;

E' é chamado de módulo de armazenamento, pois armazena a energia fornecida com a tensão aplicada e a devolve quando se retira a tensão (este módulo coincide com o módulo de elasticidade na região vítrea);

E'' é chamado de módulo de perda, pois a energia fornecida pela tensão aplicada não é devolvida quando se retira a tensão.

“ $\delta$ ” é o atraso entre a aplicação da tensão e o material devolver a energia aplicada em forma de deformação.

O amortecimento do sistema ou energia perdida por ciclo pode ser medida pela tangente delta (tand), ou conhecida também como medida do atrito interno. A tand pode ser relacionada com os módulos como segue:

$$\text{tand} = E'' / E' \quad (30)$$

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Obtenção do compósito

Neste trabalho, foram avaliados materiais compósitos com matriz polimérica de epóxi, reforçada com fibras longas de carbono. Obteve-se laminados unidirecionais com fração volumétrica de fibra semelhante, porém, com processos de cura diferentes e com dois tipos de fibra de carbono. A obtenção do material foi pelo processo de bobinamento de filamentos ou “filament winding”. A tabela 3.1 mostra as variáveis de cada material produzido.

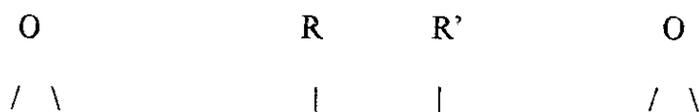
**Tabela 3.1.** Especificação dos materiais compósitos com matriz polimérica produzidos.

MATERIAL	CICLO CURA	TIPO DE FIBRA	DENOMINAÇÃO AO LONGO DO PRESENTE TRABALHO
Fibra carbono/resina epóxi (EPCF)	Abreviado (60 a 130 ° C, por 11 horas)	Thornel T300 6K (6000 filamentos)	EPCF3 e EPCF8
EPCF	Com pós-cura (60 a 150 °C, por 16 horas)	Thornel T300 6K	EPCF4
EPCF	Abreviado	Toray T700 SC 12 K	EPCF5
EPCF	Com pós-cura	Toray T700 SC 12 K	EPCF6
EPCF	Com pós-cura e resfriamento intermediário	Toray T700 SC 12 K	EPCF7
Resina epóxi (EP)	Abreviado	Sem fibra	EP2 e EP3
EP	Com pós-cura	Sem fibra	EP4
EP	Com pós-cura e resfriamento intermediário	Sem fibra	EP5

#### 3.1.1 – Materiais

Na obtenção do material para a pesquisa foram usadas como matriz, uma resina epóxi comercial bicomponente: resina DER331 (comumente chamada de diglicil eter de bisfenol A – DGEBA) da empresa Dow Química [8], endurecedor HY905 (comumente chamado de anidrido de ácido orgânico), e um catalisador da reação, acelerador DY062 (Benzil dimetil amina) ambos da empresa Cyba Geigy. As proporções em massa de resina / endurecedor / acelerador são respectivamente 100/100/0,5.

A estrutura química da resina é:



$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O-[-CH}_2\text{-CH-O-]}_n\text{-CH}_2\text{-CH-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2$ , onde "n" pode variar de 0 à 15, podendo atingir até 18.

No reforço usou-se fibra de carbono comercial de dois fabricantes diferentes: fibra de carbono T300 6K da empresa Thornel e fibra de carbono T700 12K da empresa Toray. Nas tabelas 3.2 e 3.3 mostra-se as principais características, fornecidas pelos fabricantes, de cada fibra e da resina. Os fabricantes das fibras não dão detalhes sobre as coberturas ou "sizing" das fibras, apenas que são compatíveis com a resina utilizada, e recomendam utilizar a fibra de 6 a 24 meses da data de fabricação para obter melhores resultados, já que essas coberturas são também a base de resina epóxi.

Tabela 3.2. Propriedades das fibras de carbono usadas na obtenção do compósito.

PROPRIEDADES DAS FIBRAS	T300 6K*	T700 12K 60E*
Tensão de ruptura (GPa)	3,65	4,24
Módulo de elasticidade (GPa)	231	230
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,76	1,8
Diâmetro do filamento (µm)	7	7
Número de filamentos	6000	12000
Alongamento até a ruptura (%)	1,4	1,8
Recuperação elástica (%)	100	...
Área da superfície (m <sup>2</sup> / g)	0,45	...

... Não disponível.

\* Os fabricantes não dão detalhes sobre as coberturas ou "sizing" que suas fibras possuem, apenas que são compatíveis com a resina líquida utilizada para obter o compósito.

Tabela 3.3 Propriedades do polímero termofixo usado na obtenção do material compósito.

PROPRIEDADES DA MATRIZ	RESINA BICOMPONENTE
Tensão de ruptura à tração	40 a 50 MPa
Tensão de ruptura à compressão	140 a 160 MPa
Densidade	1,22 a 1,24 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de elasticidade	4,3 a 4,6 GPa
Temperatura de decomposição	330 a 350 °C
Absorção de água em % de peso em barra de 60x10x4 mm <sup>3</sup> e 3 g	10 dias a 20 °C – 0,15 a 0,20 % 1 hora a 100 °C – 0,25 a 0,30 %
Coefficiente de dilatação calorífica linear	60 x 10 <sup>-6</sup> mm/mm °C

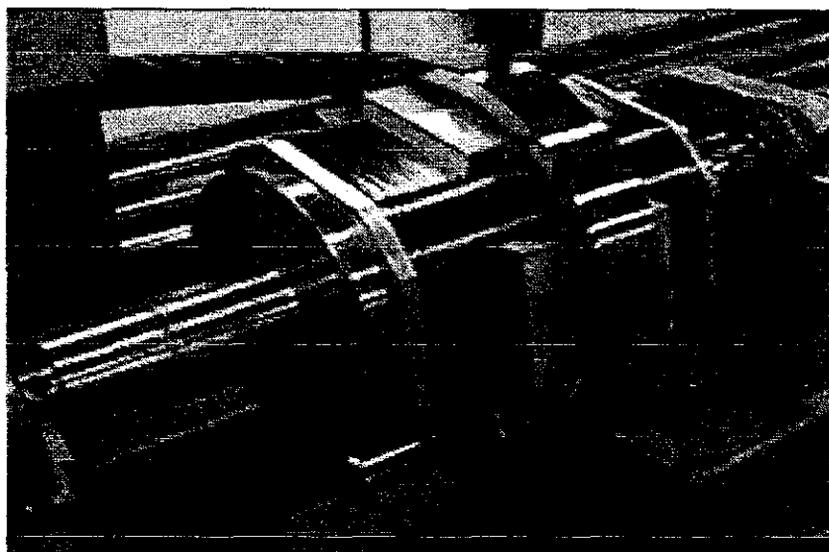
### 3.1.2 - Procedimentos

No levantamento inicial das etapas para execução do processo de obtenção do compósito para os ensaios desejados, verificou-se a necessidade da confecção de um dispositivo tipo mandril ou molde para se produzir corpos de prova planos. Para tanto, foi projetado um mandril, transformando-se um existente, de perfil cilíndrico normal, em outro com perfil apresentando trechos cilíndricos e 5 faces planas, como pode ser visto na figura 3.1.



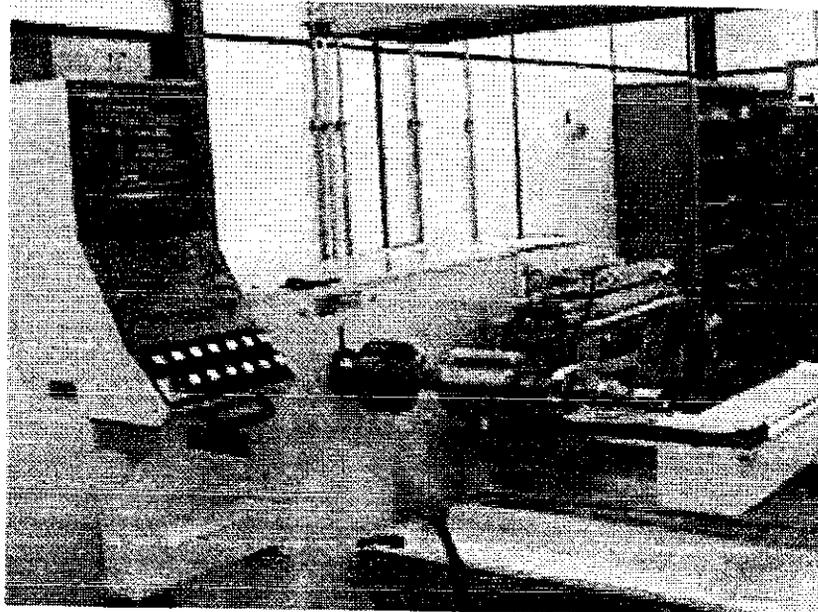
Figura 3.1 Mandril cilíndrico com cinco faces planas, fabricado para servir de molde no bobinamento.

No processo normal de obtenção de superfícies planas, usam-se “vacuum bags” ou seja bolsas de celofane vedadas entre o celofane e a superfície do compósito. Isto é feito de modo que, ao obter-se vácuo entre estas superfícies, consiga-se uma compactação do compósito, garantindo-se uma fração volumétrica de fibra adequada. Este processo é bastante complexo, pois exige celofanes especiais, vedações adequadas, bombas de vácuo e conexões para se conseguir o vácuo adequado ( $10^{-2}$  mbar). Substituiu-se tudo isso por um anel externo e cinco placas planas de alumínio, do mesmo material do mandril, que são posicionadas de modo a garantir a espessura das camadas e, conseqüentemente, fazendo com que a fração volumétrica ficasse dentro de valores esperados. Além disso, permitiu que o excesso de resina, por ventura existente, pudesse sair pela lateral da placa. A figura 3.2 exemplifica o mandril montado com estas placas planas e um anel externo de contenção.



**Figura 3.2** Mandril montado com placas planas e anel de contenção externo para garantir a compactação do compósito nas regiões planas.

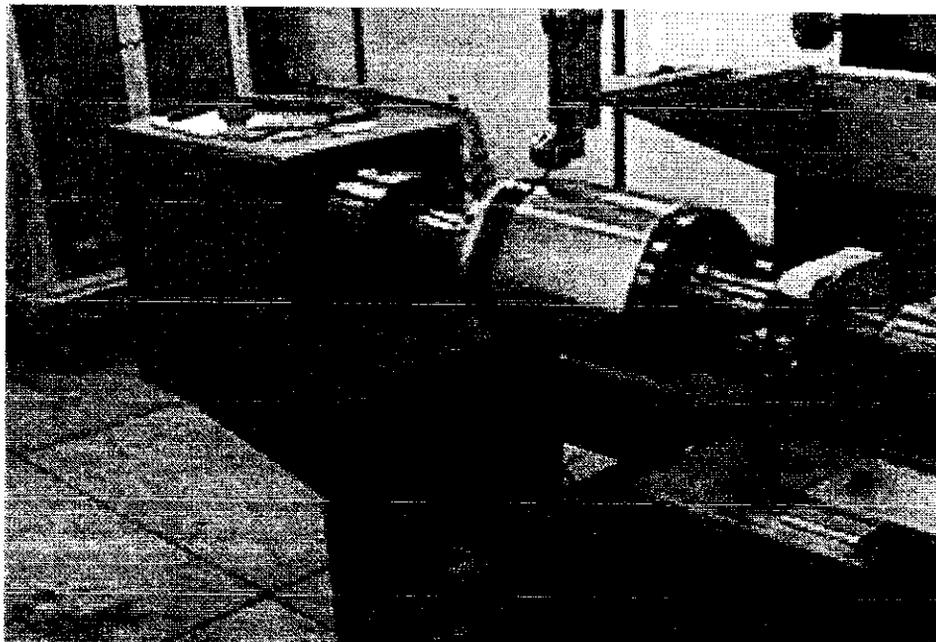
A bobinadeira utilizada possui 3 eixos comandados numericamente por computador (CNC): eixo Z, paralelo ao eixo de simetria do mandril; eixo C, que controla o ângulo de rotação do mandril e o eixo X, perpendicular a Z, e que comanda a altura do olhal por onde passa a fibra embebida de resina antes de ser posicionada sobre o mandril. Na Figura 3.3 é dada uma visão geral da bobinadeira Metalmatic usada neste trabalho.



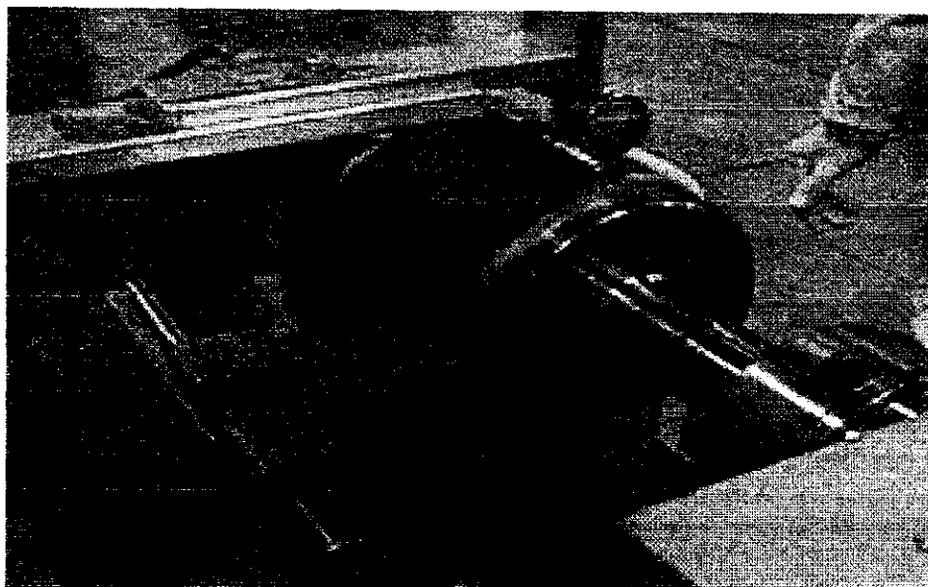
**Figura 3.3** Máquina de bobinar a comando numérico computadorizado – 3 eixos.

Foi elaborado um programa de comando numérico, para se gerar o bobinamento circunferencial, também conhecido como “hoop” e pode ser visto no anexo C. Este programa tem como funções principais garantir o posicionamento da fibra de carbono. Isto garante uma distribuição uniforme da fibra de carbono no compósito, não permitindo regiões ricas em resina ou vice versa. Garante também, uma velocidade de bobinamento que permite que a fibra seja adequadamente molhada pela resina.

Na preparação do mandril para o bobinamento, o mesmo teve sua superfície polida com rugosidade melhor que 0,2 micra Ra. Em seguida passou-se um desmoldante aquoso à base de cera de carnaúba e polímero politetrafluoretileno (PTFE ou “teflon”). Montou-se o mandril na bobinadeira, programou-se o sistema de aquecimento do mandril para a temperatura de 50 °C. Imediatamente antes do início do bobinamento, preparou-se a resina, misturando-se resina endurecedor e acelerador. Foi feita uma homogeneização por agitação em placa aquecida. Esperou-se as bolhas saírem naturalmente. A partir do instante em que mistura-se a resina ao acelerador, tem-se 2 a 3 horas para bobinar o componente. Decorrido este tempo, a resina inicia o processo de cura. A resina misturada é então colocada na cuba da bobinadeira. Fez-se a fibra passar por essa cuba e ficar embebida pela resina, antes de chegar ao mandril. Nas figuras 3.4 e 3.5 são exemplificados o início de bobinagem e a bobinagem de outras camadas de fibra sobre uma camada já bobinada.

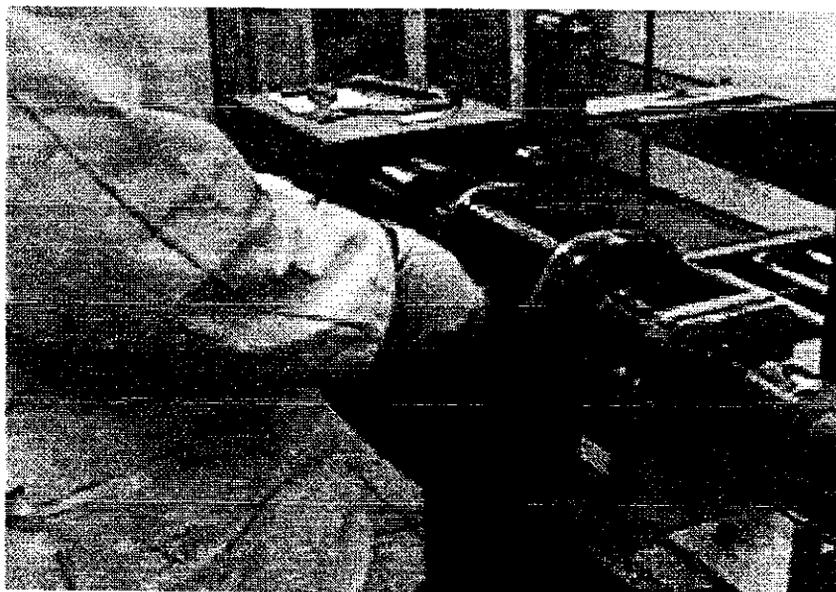


**Figura 3.4** Início da bobinagem da fibra sobre o mandril.



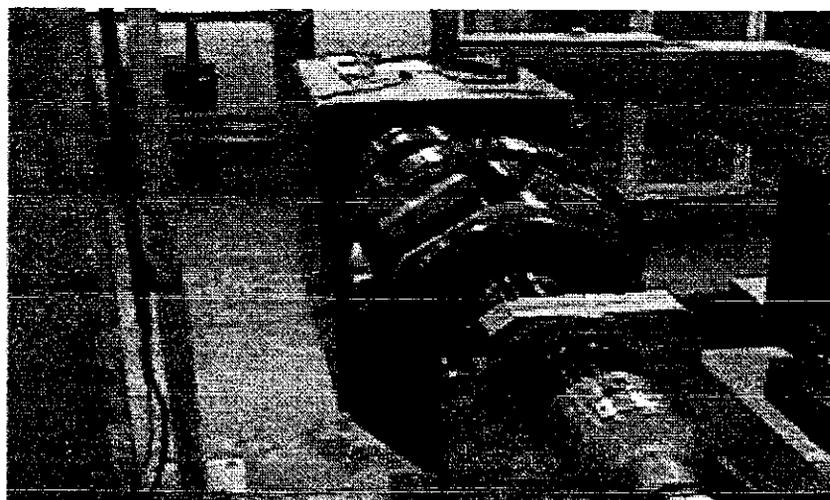
**Figura 3.5** Bobinagem sobre camadas de fibra já bobinadas.

Após a bobinagem de todas as camadas desejadas (6 camadas para os compósitos com fibra de 6000 filamentos e 4 camadas para os com fibra de 12000 filamentos), retirou-se o excesso de resina com auxílio de um raspador. Na Figura 3.6 é mostrada a raspagem do excesso de resina sendo retirado da superfície bobinada. Em seguida, monta-se o dispositivo de placas de alumínio e o anel de contenção.



**Figura 3.6** Retirada do excesso de resina por meio de raspagem.

Após a fixação das placas, vide figura 3.7, retirou-se o mandril com a peça bobinada da bobinadeira. Em seguida colocou-se o mandril com a peça bobinada numa estufa para iniciar o ciclo de cura. Esta estufa deve possuir um bom controle de tempo e temperatura, bem como controle de velocidade de aquecimento e resfriamento. Os três ciclos de cura utilizados são mostrados na figura 3.8. Os ciclos de cura diferenciam-se basicamente na introdução de uma pós-cura que eleva o tempo total de estufa desse ciclo a mais de 26 horas e um resfriamento intermediário que aumenta mais ainda o tempo total. Após cada ciclo de cura, retirou-se a peça do mandril obtendo-se um cilindro como o mostrado na figura 3.10.



**Figura 3.7** Colocação das placas planas e anel de contenção, após a bobinagem.

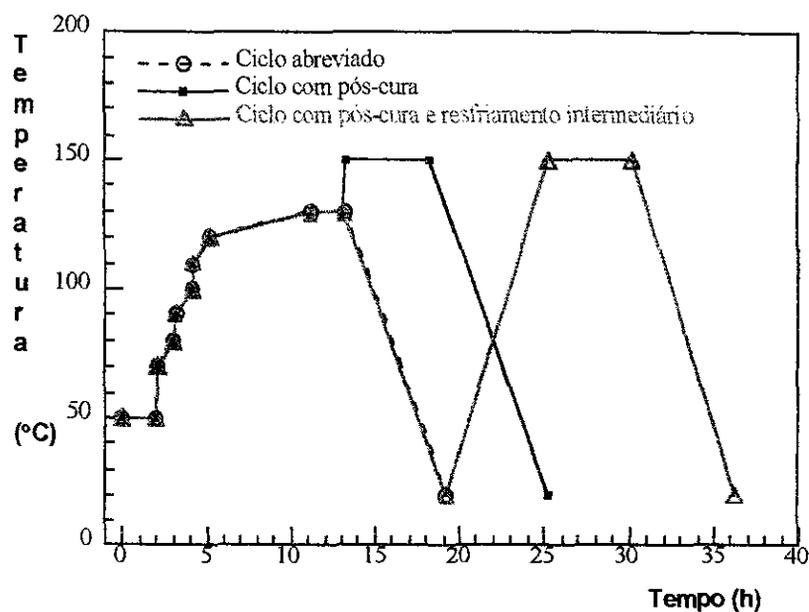


Figura 3.8 Ciclos de cura usados na obtenção do material compósito.

### 3.1.3 - Obtenção de corpos-de-prova

Para a obtenção dos corpos-de-prova para ensaio, inicialmente as placas planas de compósito foram retiradas com o auxílio de uma serra manual. Teve-se o cuidado de não produzir delaminação do compósito durante o corte. Este corte deve ser feito nas regiões cilíndricas, para manter a aresta entre o plano e o cilindro intacta. Esta aresta foi usada como referência da orientação de fibras durante o corte dos corpos-de-prova (CPs), tanto para CPs com fibra na direção longitudinal como transversal, conforme é indicado na figura 3.9.

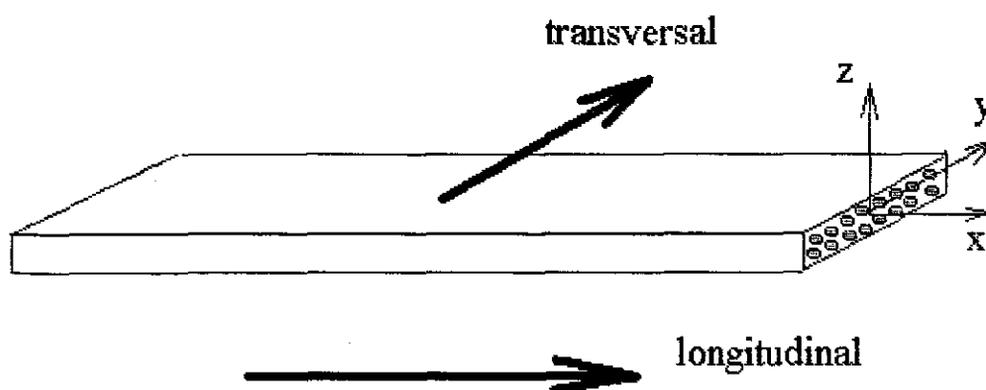
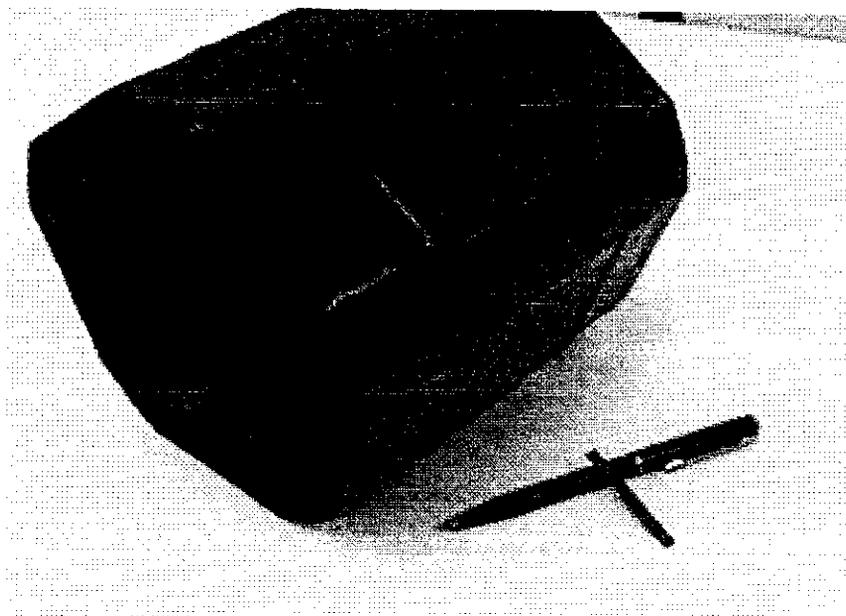


Figura 3.9 Convenção para retirada de corpos-de-prova longitudinal, quando a fibra é paralela ao maior comprimento do CP, e transversal, quando a fibra está na direção y.

Para o ensaio de DMA, desejou-se obter amostras paralelepipedais de comprimento aproximado de 50 mm, largura de 4 a 6 mm e espessura de acordo com a espessura do compósito produzido de 0,75 até 1,30 mm. Usando-se um traçador de alturas, com acuracidade de 0,01 mm, traçou-se retas paralelas e perpendiculares à aresta citada acima, para servirem de referência no posicionamento das placas para corte dos CPs utilizando uma serra com disco de carboneto de silício. Esta serra tinha a espessura de 1 mm e diâmetro de 150 mm, com velocidade de 2700 rpm. Na figura 3.10 é também mostrado o CP já cortado e pronto para ensaio.



**Figura 3.10** Compósito unidirecional moldado e curado. Em cima da caneta encontra-se um corpo-de-prova cortado para análise em DMA.

Identificou-se os CPs conforme indicado na tabela 3.1. Para identificar as diversas configurações de compósito usou-se EPCF3, 4, 5, 6 e 7. Para os CPs de resina, usou-se EP1, 2, 3, 4 e 5. Os CPs EP1 e EP2 não tiveram medidas de DMA consistentes, devido as regulagens do equipamento e as dimensões escolhidas dos CPs. Portanto, os resultados dos CPs EP1 e EP2 foram descartados. Na identificação dos compósitos, foi adicionado o algarismo “9”, para CPs com a fibra na direção longitudinal do CP e “0”, para CPs com a fibra

na direção transversal. Os outros dois caracteres, um numérico e outro alfabético, foram usados para identificar o sequencial de medida, exemplo EPCF49***1b***.

Na tabela 3.4 está correlacionada a identificação dos corpos-de-prova e suas respectivas variáveis, já que com o decorrer dos experimentos, notou-se resultados não esperados (aparecimento de acréscimo de módulo antes da transição vítrea), e foram consideradas novas variáveis (nos compósitos com cura abreviada, foram obtidos novos compósitos com variante de ciclo de cura ou tratamento térmico após a cura).

**Tabela 3.4** – Identificação dos corpos-de-prova, correlacionados com suas variáveis.

	<i>Cura abreviada no mandril conforme figura 3.8 (s/ pós-cura)</i>	<i>Cura com pós-cura no mandril conforme figura 3.8 (c/ pós-cura)</i>	<i>Cura abreviada, seguida de tratamento a 120 °C por 2 horas, fora do mandril</i>	<i>Cura com pós-cura e resfriamento intermediário no mandril</i>
<i>Fibra de carbono (FC) de 6000 filamentos e CPs com fibra paralela ao eixo longitudinal</i>	EPCF390b e EPCF890b	EPCF490k	EPCF390n	-
<i>FC de 6000 filamentos e CPs com fibra paralela ao eixo longitudinal, com ensaio de DMA feito 18 meses após fabricação</i>	EPCF391b	EPCF492b	-	-
<i>FC 6000 filamentos e CPs com fibra perpendicular ao eixo longitudinal</i>	EPCF303b	EPCF405b	-	-
<i>FC 12000 filamentos e CPs com fibra paralela ao eixo longitudinal</i>	EPCF591b	EPCF690j	-	EPCF790f
<i>FC 12000 filamentos e CPs com fibra perpendicular ao eixo longitudinal</i>	EPCF505d	EPCF605b	-	EPCF705f
<i>Resina epóxi</i>	EP03b	EP04f	-	EP05d
<i>Resina Epóxi com ensaio feito 18 meses após fabricação</i>	EP02envb	-	-	-

- Não se aplica.

## **3.2 - Métodos de caracterização utilizados**

### **3.2.1 Caracterização microestrutural do material obtido**

Para a caracterização microestrutural foram preparadas amostras dos 5 compósitos obtidos nas direções longitudinal e transversal à fibra. As amostras não foram embutidas, porém foram recobertas com ouro. A preparação foi complexa pois a superfície de análise não podia ter resíduos resina impregnada do corte. Foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Phillips XL30.

### **3.2.2 Ensaios mecanodinâmicos**

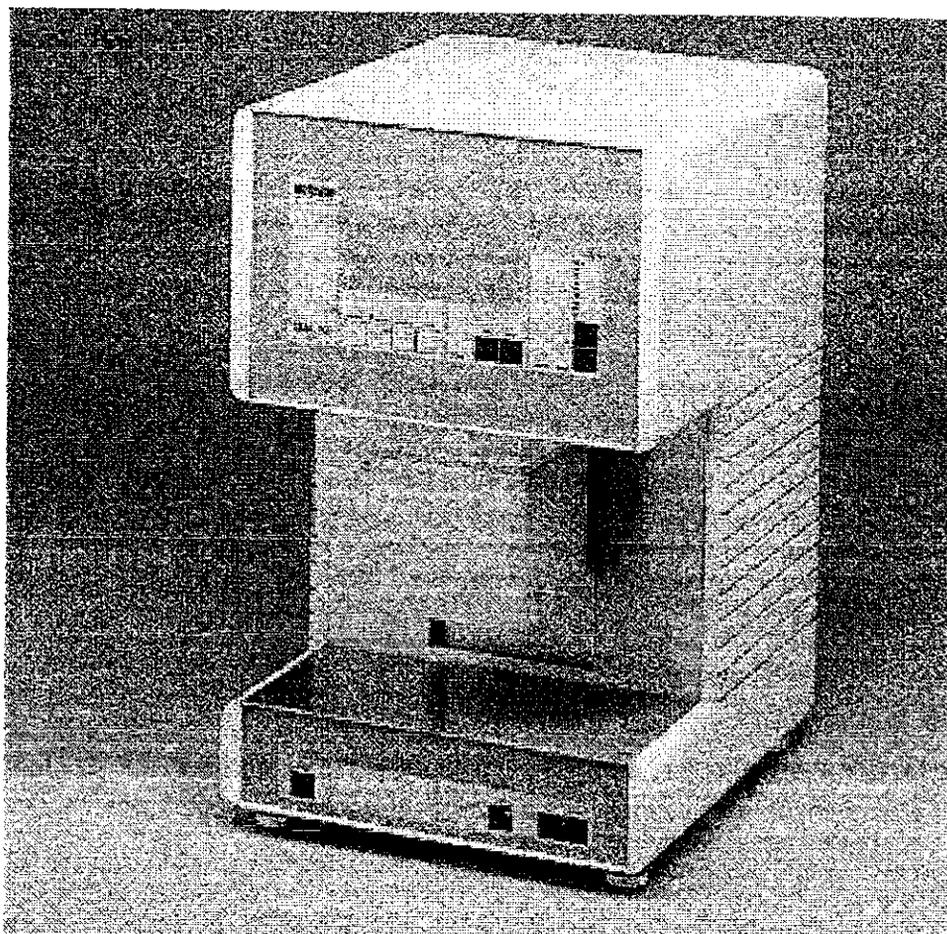
O analisador de propriedades mecanodinâmicas, DMA, é uma das quatro técnicas de obtenção de propriedades térmicas e mecânicas de materiais simples e compósitos, por meio de análises térmicas. As outras técnicas são calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e análise termomecânica (DSC, TGA e TMA). No DMA é possível determinar-se quantitativamente as propriedades mecânicas, como módulos complexo, armazenamento e de perda, e térmicas, como ponto de fusão, ou temperatura de transição vítrea. Isto é obtido quando submete-se o CP a cargas oscilantes, para várias frequências em função do tempo ou da temperatura. O DMA considera os materiais como sendo viscoelásticos (uma parte da energia aplicada na forma de tensão, o material absorve como atrito interno, a outra parte o material devolve quando cessa esta aplicação da carga). As transformações estruturais, como as vítreas e relaxações secundárias podem ser visualizadas por mudanças consideráveis nos valores, tanto nas propriedades mecânicas como térmicas.

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de se obter as propriedades viscoelásticas do compósito como: módulo de armazenamento; de perda; a tangente delta; a temperatura de transição vítrea (com base no pico da tangente delta).

Para estes ensaios foram preparados um total de 50 corpos-de-prova, 10 de cada cilindro (EPCF3, EPCF4, EPCF5, EPCF6 e EPC7) sendo 5 com a fibra na direção longitudinal do CP e 5 na direção transversal, e 5 de cada ciclo de cura da matriz (EP2, EP3, EP4 e EP5). As primeiras medidas evidenciaram uma série de problemas que serviram para se proceder um ajuste de parâmetros de ensaio, com a produção de novos corpos-de-prova com comprimento e largura apropriados.

### 3.2.2.1 Equipamento

O equipamento utilizado para os ensaios foi um aparelho de análise mecanodinâmica (DMA) fabricado pela empresa Netzsch [9], mostrado na figura 3.11.



**Figura 3.11** Analisador Mecanodinâmico – DMA Netzsch 242[9].

O instrumento consiste de um oscilador instrumentado, que se move em relação ao porta-amostra e usa um motor de passo para posicionar a amostra. Na amostra pode ser aplicada uma força estática e uma força dinâmica. A força estática tem por objetivo não permitir o deslocamento livre da amostra quando a esta se aplica a força dinâmica, que realmente será utilizada para medir as propriedades viscoelásticas. Junto com o oscilador existe um sensor para medir a força e o ângulo de fase da força. Existe também um sensor de deslocamento que mede o deslocamento propriamente dito e a sua defasagem angular em relação ao ângulo de fase da força. Através dessa comparação, obtêm-se características como a tangente delta. Na figura 3.12 são mostrados os principais componentes do analisador.

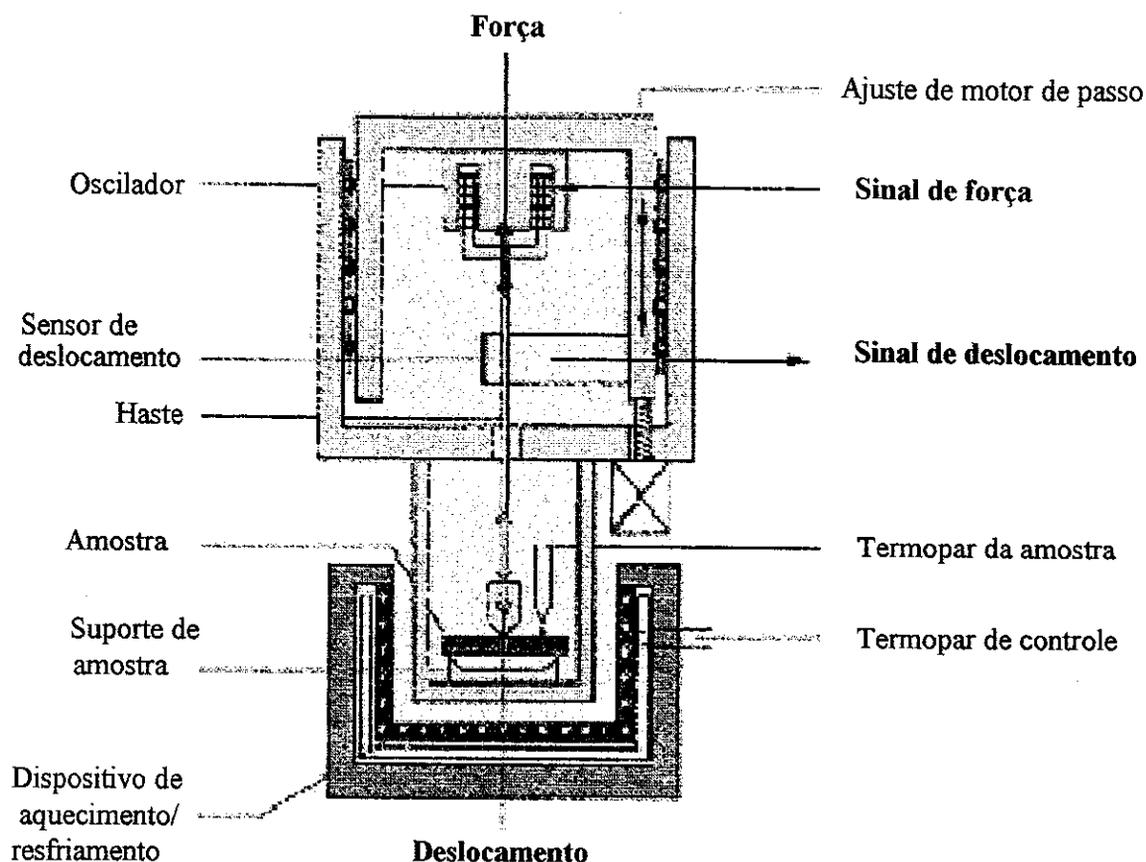


Figura 3.12 Nomenclatura dos principais componentes do analisador DMA –Netzsch[9].

O analisador consiste de um oscilador (frequência discreta na faixa de 0,01 a 100 Hz) que converte sinal elétrico em força, que é aplicada à amostra através da haste. A posição da haste é registrada pelo transdutor de deslocamento, que mede a deformação com grande sensibilidade (0,1 a 240  $\mu\text{m}$  de amplitude). Isto é medido, mesmo a altas frequências, sem distorções e defasagem no tempo. Os sinais de força, amplitude, frequência são filtrados por meio de análise de Fourier e acabam produzindo uma relação sinal / ruído, na qual é possível desenvolver valores de tangente delta ( $\tan\delta$ ) de 0,00006, segundo seu fabricante. O forno tem geometria retangular para se adequar à geometria da amostra e garantir um aquecimento ou resfriamento homogêneo (-170 a 600  $^{\circ}\text{C}$ ). A variação (programado x real) de temperatura do forno é de  $\pm 1$   $^{\circ}\text{C}$ . A temperatura da amostra é medida por um termopar colocado na superfície lateral da amostra.

Para cada tipo de material e faixa de módulo de elasticidade esperado, escolhe-se o tipo de porta-amostra, de modo que a amplitude de deformação fique na faixa de 1 a 240  $\mu\text{m}$  (para

este aparelho). A dimensão do corpo-de-prova também é escolhida para esta faixa de amplitude. Na figura 3.13 são mostrados os tipos de porta-amostra disponíveis para este aparelho.

Outra questão importante neste tipo de ensaio é o tamanho do corpo de prova. O comprimento é definido pelo comprimento de flexão, que no caso deve ser maior que 40 mm e menor que a largura do forno de aquecimento, em torno de 60 mm. A espessura e largura merecem mais cuidado. O fabricante do aparelho recomenda usar largura de 4 a 5 vezes a espessura, pois neste caso o comportamento é de viga biapoiada. Isto é muito bom por valerm todas as equações de flexão em vigas apoiadas. A espessura deve ser escolhida de forma a permitir uma deformação dentro da faixa de 1 a 240  $\mu\text{m}$ , quando se aplica uma força dinâmica de até 8 N à amostra. Em materiais isotrópicos retirar uma amostra não é difícil. Porém em materiais compostos ortotrópicos, como laminados, não se corta o laminado na espessura, pois uma seção pode não representar fielmente a seção total do laminado. Mesmo em laminados unidirecionais corre-se o risco de ter-se fibras cortadas ou quebradas que não contribuiriam adequadamente para as propriedades, como o módulo de armazenamento. Outra particularidade, refere-se a laminados cuja a seção não apresente simetria de camadas, ou seja, as camadas não são simétricas em relação à linha média de espessura. Essa assimetria aparece na utilização de materiais diferentes nas camadas (e portanto diferentes módulos de elasticidade da fibra); ou por ângulo de aplicação de uma camada para outra; ou ainda por quantidade de camadas ímpares, com ângulos diferentes entre elas. Nestes casos, uma das hipóteses fundamentais das equações de viga apoiada apresentadas na figura 3.13, que diz que a linha neutra (linha onde não existem tensões de tração ou compressão durante a flexão) passa pelo linha média da espessura não é obedecida. Os valores medidos de módulo de elasticidade ou complexo, pelo DMA, são então muito diferentes dos encontrados por outros métodos.

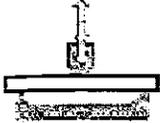
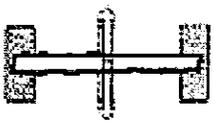
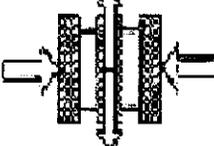
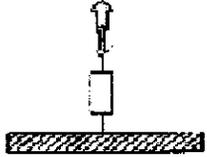
porta amostra	cálculo do módulo complexo	faixa de aplicação do módulo complexo	nota
flexão em três pontos 	$E^* = \left( \frac{l^3}{4bh^3} \right) \cdot \frac{F}{a}$	amostras rígidas, i.e., plásticos reforçados com fibra > 10 <sup>5</sup> ... 10 <sup>1</sup> MPa	não usar em materiais moles, é necessário usar força estática na amostra
flexão com engastamento simples 	$E^* = \left( \frac{l^3}{bh^3} \right) \cdot \frac{F}{a}$	corpos-de-prova com larga faixa de módulo, i. e., elastômeros, termoplásticos e termofixos > 10 <sup>5</sup> ... 10 <sup>-1</sup> MPa	não é necessária a força estática na amostra e repetir a fixação da amostra a baixas temperaturas para elastômeros
flexão com engastamento duplo 	$E^* = \left( \frac{l^3}{16bh^3} \right) \cdot \frac{F}{a}$	corpos-de-prova com larga faixa de módulo, i. e., elastômeros, termoplásticos e termofixos > 10 <sup>5</sup> ... 10 <sup>-1</sup> MPa	não é necessária a força estática na amostra e repetir a fixação da amostra em baixas temperaturas para elastômeros
Cisalhamento 	$G^* = \left( \frac{8h}{\pi d^2} \right) \cdot \frac{F}{a}$	amostras moles com alto amortecimento, i. e., borrachas não vulcanizadas e elastômeros, colas com alta viscosidade > 10 <sup>3</sup> ... 10 <sup>-1</sup> MPa	não é necessária a força estática na amostra
tração 	$E^* = \left( \frac{l}{A} \right) \cdot \frac{F}{a}$	filmes e fibras > 10 <sup>4</sup> ... 10 <sup>0</sup> MPa	é necessária a força estática na amostra, com controle pelo motor de passo

Figura 3.13 Tipos de porta-amostras, e suas respectivas equações para determinação do módulo complexo e faixa de aplicações.

Analisando o caso do porta-amostra de flexão apoiado em três pontos, voltando a equação de vigas biapoiadas, com aplicação de força no centro do comprimento em flexão, tem-se:

$$a = \frac{F \cdot L^3}{48 \cdot E \cdot I} \quad (32)$$

onde:

a é a amplitude de deformação no centro da viga;

F é a força aplicada no centro da viga para fazê-la fletir;

L é o comprimento entre apoios, submetido a flexão;

$E$  é o módulo de elasticidade do material;

$I$  é o momento de inércia da seção da viga submetida a flexão.

O momento de inércia da seção da viga submetida a flexão com linha neutra coincidente com a linha média da espessura da viga, é dado por:

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12} \quad (33)$$

onde:  $b$  é a largura da viga e  $h$  é a espessura da viga.

Substituindo a equação 33 na equação 32 obtém-se:

$$E = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \cdot \frac{F}{a} \quad (34)$$

O DMA-Netzsch adota exatamente a equação (34) para calcular o módulo complexo (composição do módulos de armazenamento e perda), como pode ser visto comparando-se a equação (34), com equação de flexão em três pontos apoiados da figura 3.13.

Pela equação 34 pode-se observar que é muito importante para a definição do módulo, tanto o comprimento de flexão, como a espessura da amostra. O comprimento é fixo, e definido pelo porta-amostra, a espessura no presente caso depende do trabalho de confecção do compósito. Uma amostra com variação de espessura ou erro de medida de espessura de 1% pode acarretar erros de medida de módulo de até 5% no módulo complexo. Não colocar a amostra perpendicular aos apoios, pode também resultar em erros consideráveis, no caso de flexão em três pontos, com comprimento fixo de apoios de 40 mm, um erro de 1% (0,4 mm no paralelismo do porta amostra com a direção longitudinal da amostra), pode também causar um erro de até 5% no módulo complexo. Por recomendação do próprio fabricante do equipamento, deve-se procurar produzir amostras com erros de espessura e largura menores que 1% de sua respectiva grandeza.

### 3.2.2.2 Aplicação e estado da arte do uso da técnica de análise mecanodinâmica para caracterização de propriedades de compósitos

Além da possibilidade da determinação de propriedades mecanodinâmicas anteriormente mencionadas, autores como Wu, Gu e Lu [10], Zorowski e Murayama [18] propõem um modelo para avaliar a adesão interfacial de compósitos poliméricos. Isto é obtido pela diferença entre o amortecimento de um compósito real ( $\tan d_{\text{compósito}}$ ) e o amortecimento do mesmo compósito sem considerar a adesão interfacial ( $\tan d_s$ ), que é o amortecimento resultante da adesão da interface do compósito ( $\tan d_{\text{interface}}$ ), como pode ser visto nas equações 35 e 36.

Adotou-se como definição de interface neste trabalho, a região entre a face da fibra e a face da matriz. Como a fibra costuma possuir um revestimento, em geral um epóxi compatível com a resina, a rigor tem-se uma interface da fibra com o revestimento - "sizing" - (espessura de 0,1 a 0,5  $\mu\text{m}$ ), o próprio revestimento e a interface do revestimento com a matriz de resina.

$$\tan d_{\text{interface}} = \tan d_{\text{compósito}} - \tan d_s \quad (35)$$

$$\tan d_s = \frac{\tan d_{\text{fibra}} \cdot E_{\text{fibra}} \cdot v_{\text{fibra}} + \tan d_{\text{matriz}} \cdot E_{\text{matriz}} \cdot v_{\text{matriz}}}{E_{\text{fibra}} \cdot v_{\text{fibra}} + E_{\text{matriz}} \cdot v_{\text{matriz}}} \quad (36)$$

onde: "E" é o módulo de elasticidade e "v" é a fração volumétrica de cada componente presente no compósito.

Dong e Gauvin [11] afirmam que as propriedades mecanodinâmicas de compósitos de fibra de carbono e epóxi dependem fortemente do modo de deformação. Para compósitos unidirecionais o modo de deformação por flexão (usado pelo DMA) é mais sensível para detecção da região de interface que o modo de torção. Segundo estes mesmos autores e também Adams [19] e Caldwell [12] as ligações interfaciais do compósito podem ser divididas em três tipos: as fracas; as ideais; e as fortes. A interface ideal, simplesmente transfere a carga da matriz para a fibra, que tem maior módulo em geral, porém não contribui para o amortecimento. O amortecimento ( $\tan d_c^0$ ) pode ser estimado pela regra da mistura, para um baixo fator de amortecimento do reforço, o amortecimento da fibra pode ser considerado como zero, conduzindo a equação 37, proposta por Nielsen [20].

$$\tan d_c^0 = (1 - v_{\text{fibra}}) \cdot \tan d_{\text{matriz}} \quad (37)$$

### 3.2.3 Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O fenômeno de transição vítrea foi utilizado para comparação entre as técnicas DMA e DSC. Para tanto, caracterizou-se as temperaturas de início e do fim da faixa de transição vítrea, e a temperatura de transição vítrea. A técnica de DSC é a mais usual para obtenção dessa propriedade.

A técnica DSC consiste em medir a diferença de fluxo de calor entre duas panelas, uma com a amostra que se deseja avaliar, e outra vazia, usada como referência. Estas duas panelas são monitoradas em temperatura, por meio de termopares. O equipamento permite a programação de um ciclo de aquecimento e/ou resfriamento, definindo limites em cada patamar e taxas de aquecimento ou resfriamento. Usa-se uma atmosfera inerte para acelerar a transferência de calor e não interferir com as transições que se deseja estudar. Um registrador ou computador é usado para gravar as informações de tempo, temperatura e fluxo de calor. Neste estudo utilizou-se o equipamento SHIMADZU DSC-50 [13]. A figura 3.14 mostra o diagrama esquemático de um aparelho DSC típico.

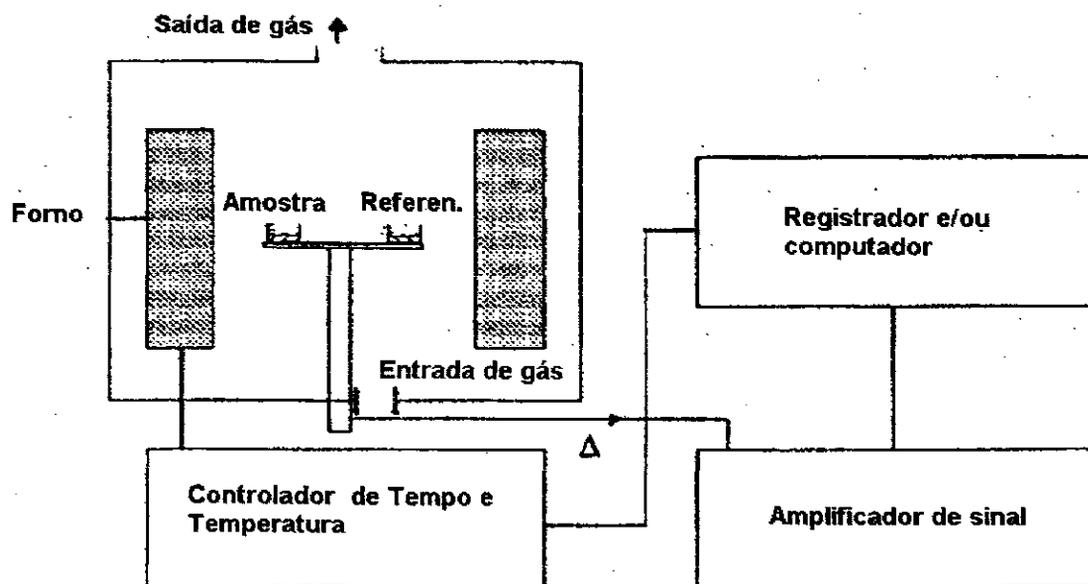


Figura 3.14. Diagrama de um aparelho de DSC típico,  $\Delta$  indica o sinal diferencial de calor

O aparelho é muito delicado, as quantidades de material a serem colocadas para análise são pequenas, da ordem de 10 a 20 mg, as panelas usadas devem permitir um bom contato

para a transmissão do fluxo de calor da panela para os sensores. Uma vez obtida a curva de fluxo de calor versus temperatura, inicia-se a avaliação do ensaio. Neste trabalho considerou-se apenas a região de transição vítrea. A resina epóxi tem um fluxo de calor no estado vítreo, que se modifica quando entra na região de transição vítrea, atingindo outro valor no estado borrachoso. A figura 3.15 mostra um trecho de curva, com um primeiro trecho vítreo, onde o fluxo de calor está aproximadamente constante; um segundo trecho de transição vítrea, com uma queda do fluxo de calor; e um terceiro borrachoso, com fluxo de calor tendendo a constante. As temperaturas de início ( $T_1$ ) e fim ( $T_3$ ) de transição vítrea são determinadas pela linearização dos três trechos da curva. A temperatura de transição vítrea ( $T_2$ ) é o ponto médio entre  $T_1$  e  $T_3$ .

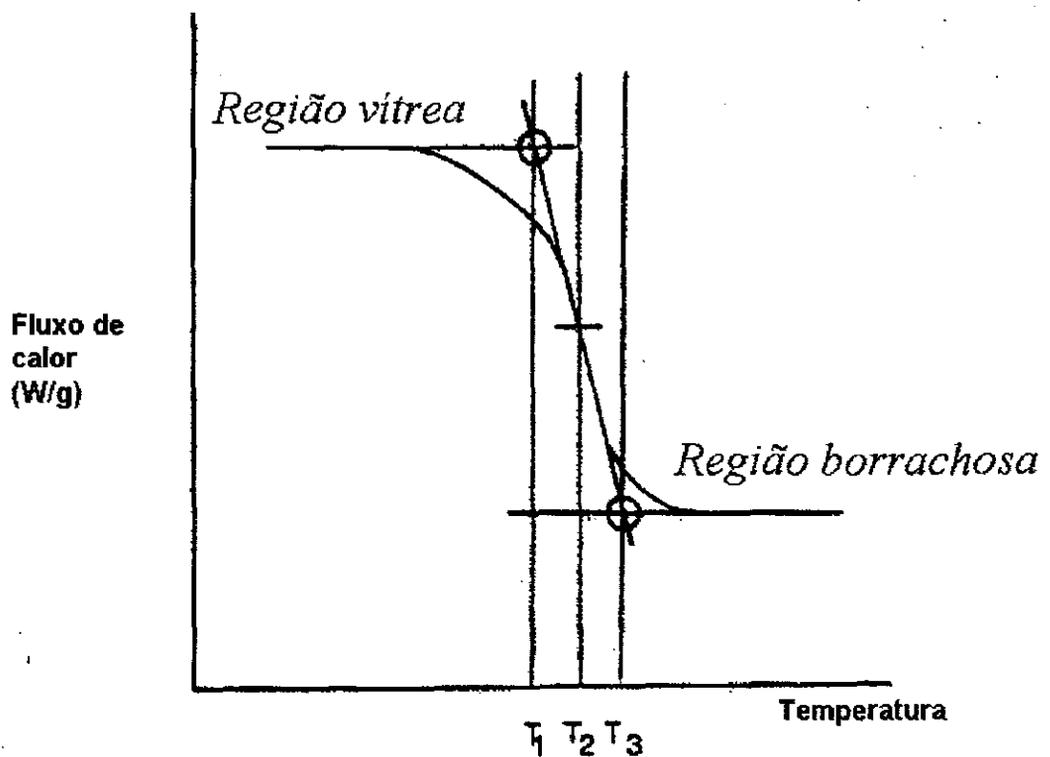


Figura 3.15. Exemplo de tratamento dado à curva obtida no ensaio de DSC para determinação das temperaturas de início ( $T_1$ ), fim ( $T_3$ ) de região de transição vítrea e determinação da temperatura transição vítrea ( $T_2$ ).

### 3.2.4 Caracterização termogravimétrica (TGA)

Com a caracterização por analisador termogravimétrico (TGA) foi possível determinar as frações volumétricas de fibra, resina e vazios, quando combinada com a técnica de determinação de densidades de Arquimedes. Obtidas as frações volumétricas, utilizando a regra das misturas da equação (17), foi possível determinar os módulos potenciais de cada compósito produzido, estes módulos potenciais puderam ser comparados com os encontrados nos ensaios de DMA.

A técnica termogravimétrica consiste em observar a perda de massa e/ou taxa de perda de massa de um material, quando submetido a uma variação de temperatura, sob atmosfera específica, em geral gás inerte. De maneira geral os aparelhos para análise termogravimétrica são constituídos de quatro partes principais:

- A eletrobalança e seu controlador: que é uma micro balança eletrônica com resolução de 1  $\mu\text{g}$  ou melhor, onde são usados corpos-de-prova da ordem de 30 mg. Esta balança e suas interfaces não devem ser corroídas pelo material ou componentes do mesmo que venham a volatilizar-se durante o ciclo de medição;
- O forno e sensores de temperaturas. Estes fornos têm seu aquecimento por meio de ondas infravermelhas ou microondas. Os fornos possuem uma zona uniforme de temperatura suficiente para conter o porta amostra e corpo-de-prova. O aquecimento do forno não deve afetar o mecanismo da balança, o forno deve ter capacidade de resposta rápida e uma ampla gama de taxas de aquecimento e resfriamentos e poder chegar a temperaturas muito acima da zona de interesse. Todo o revestimento do forno deve ser inerte em toda a faixa de temperatura usada;
- O programador de temperaturas: que recebe o sinal do termopar do forno e compara com a temperatura programada pelo operador. Os termopares usados são geralmente de platina com 13% de ródio, para temperaturas de até 1600 °C, e cromel-alumel para temperaturas de até 1100 °C;
- Dispositivo de registro ou aquisição de dados: para armazenar as variações de massa, com o tempo e temperatura.

Na figura 3.16 mostra um diagrama típico de um aparelho TGA e suas principais

partes, observa-se que os sinais de entrada e saída são: massa da amostra, tempo e temperatura.

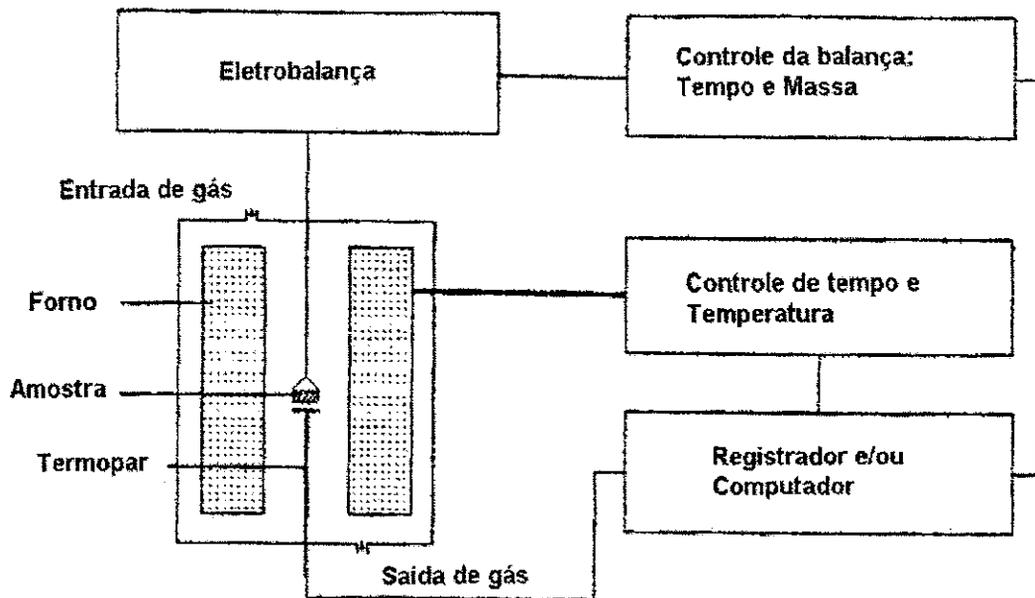


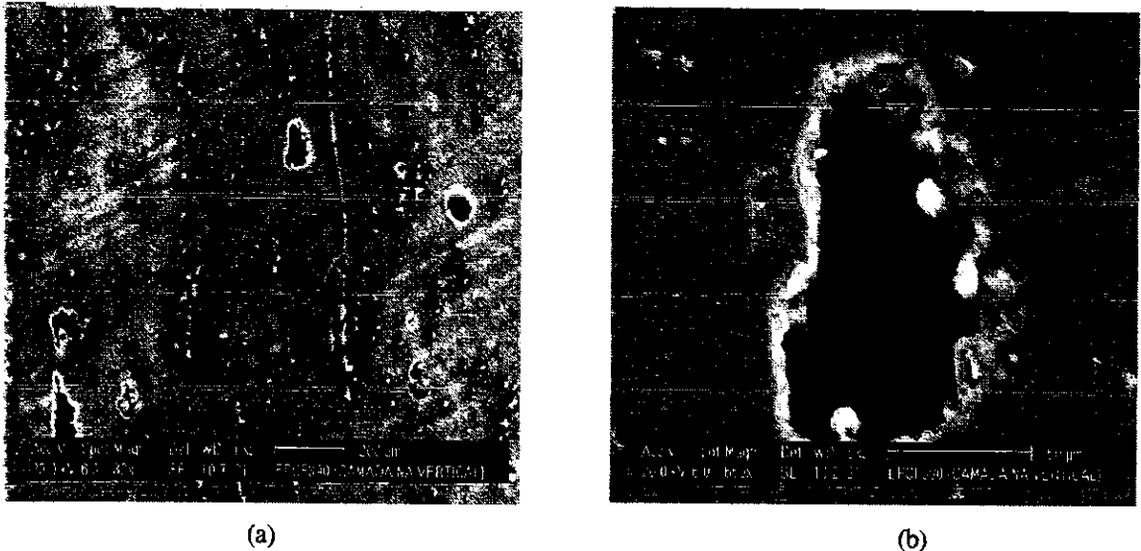
Figura 3.16. Diagrama de um aparelho de TGA típico,

O objetivo do ensaio em TGA é conhecer as massas de resina e fibra presentes nos compósitos estudados. Para isso, ensaiou-se somente a fibra e verificou-se se havia alguma perda de massa na faixa de temperatura até 500 °C. Verificou-se que essa perda de massa que deveria ser zero, já que a fibra de carbono só sofre oxidação em torno de 700 °C, foi de 2%. Portanto os valores de perda de massa de resina encontrados nos ensaios, devem ser deduzidos dessa massa de fibra queimada junto com a resina. Neste trabalho foi utilizado o TGA PERKIN ELMER SERIE 7.

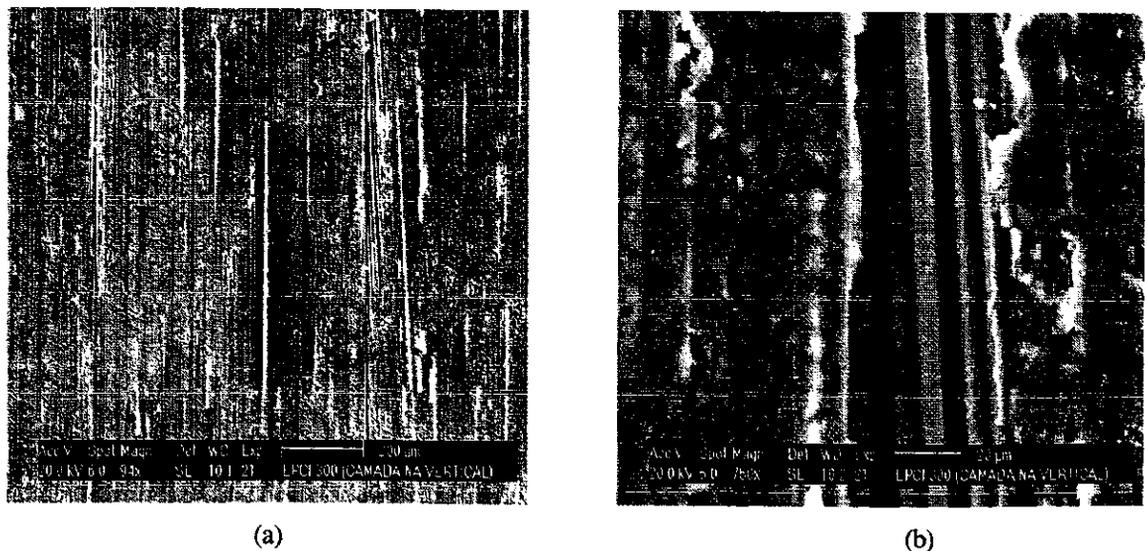
## 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- Análise Microestrutural

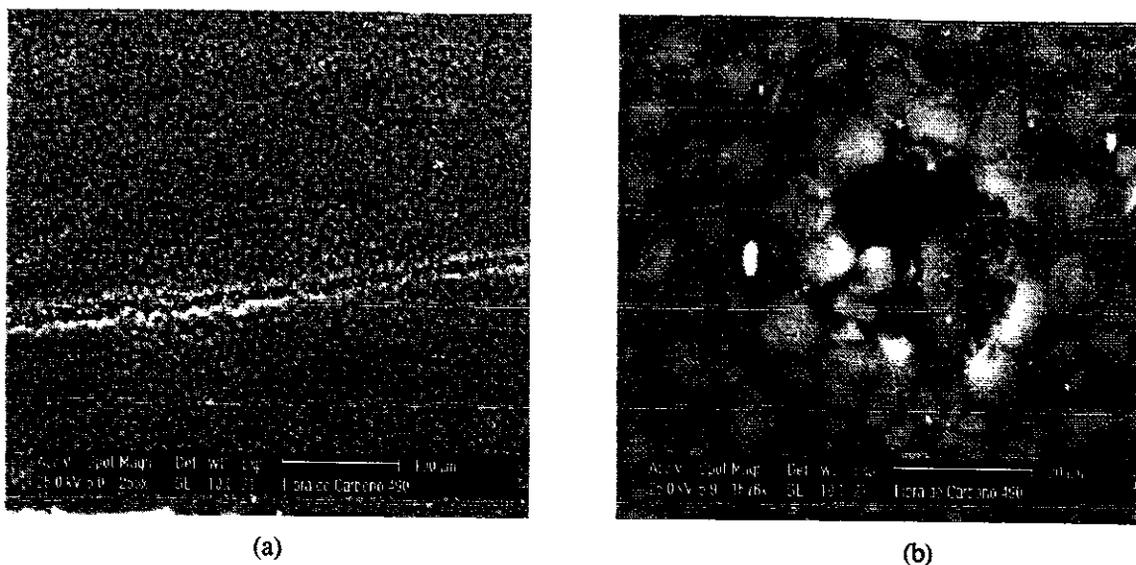
As micrografias feitas no microscópio eletrônico de varredura, evidenciaram a existência de vazios, como pode ser visto nas figuras 4.1.1 a 4.1.3. Os vazios têm tamanho de 50 a 100  $\mu\text{m}$ , tendo até 15 vezes o diâmetro da fibra (7  $\mu\text{m}$ ).



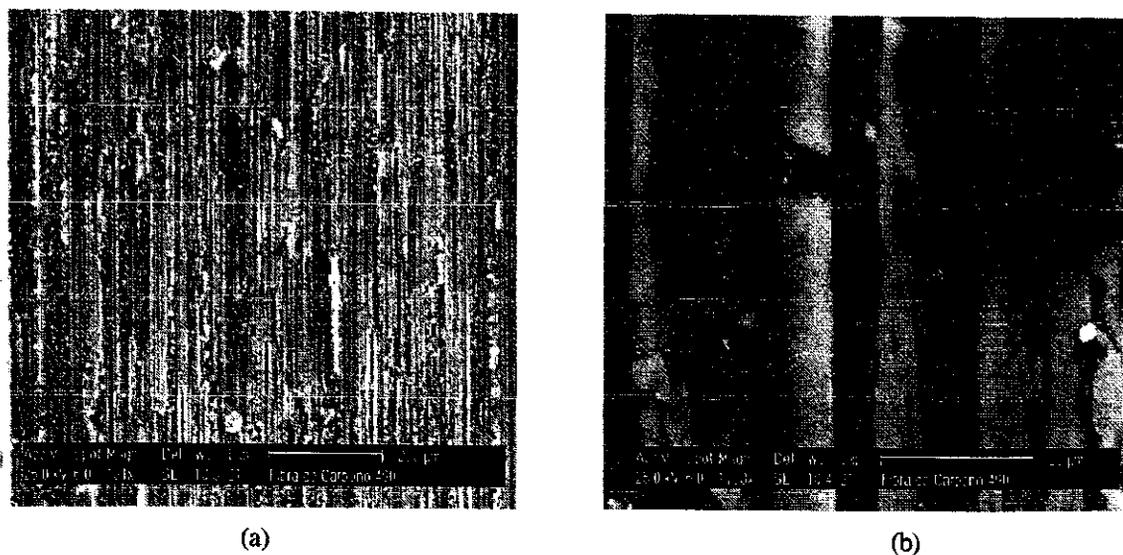
**Figura 4.1.1** (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da seção da camada, com a fibra no sentido de topo e (b) detalhe do vazio do compósito EPCF3.



**Figura 4.1.2** (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da camada com a fibra no sentido longitudinal e (b) detalhe da fibra não embebida pela resina do compósito EPCF3.



**Figura 4.1.3** (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da seção da camada, com a fibra no sentido de topo e (b) detalhe do vazio do compósito EPCF4.



**Figura 4.1.4** (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da camada com a fibra no sentido longitudinal e (b) detalhe de fibras rompidas do compósito EPCF4.

Analisando as figuras 4.1.2 e 4.1.4, observa-se que nos compósitos EPCF3 e 4, não há regiões ricas em resina. Porém, pode-se observar fibras não embebidas pela resina e outras rompidas. Nas regiões não embebidas, a matriz não conseguiu transmitir a tensão para a fibra e esta região deve ter sofrido uma maior deformação. Conseqüentemente, houve diminuição do módulo, na região onde ocorreu o rompimento da fibra, apesar de ter havido transmissão de tensão da matriz para a fibra, não houve continuidade na região e ruptura, acarretando redução do módulo de elasticidade.

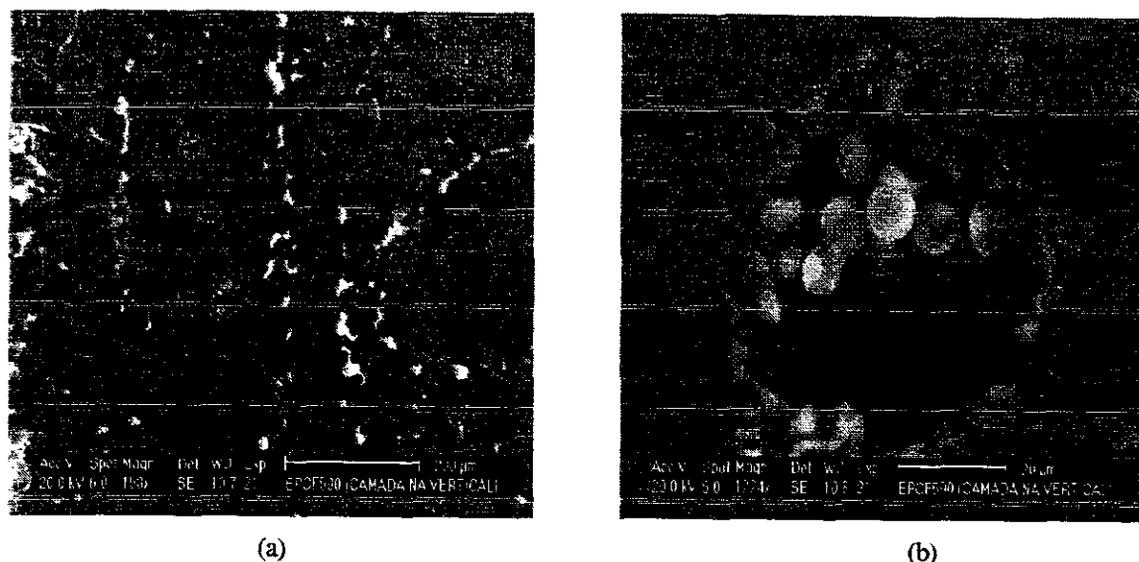


Figura 4.1.5 (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da seção da camada, com a fibra no sentido de topo e (b) detalhe do vazio do compósito EPCF5.

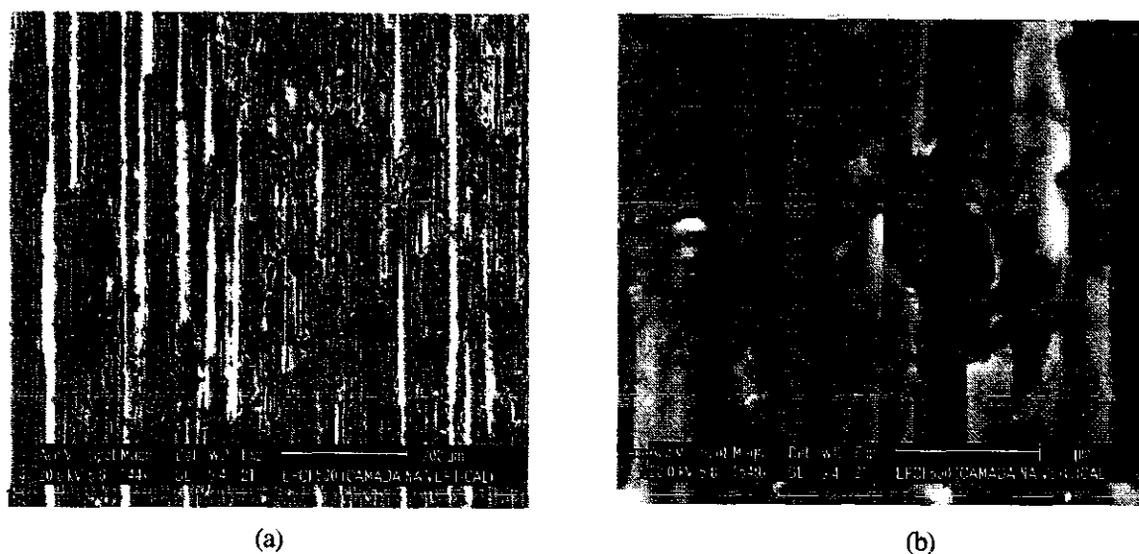


Figura 4.1.6 (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da camada com a fibra no sentido longitudinal e (b) detalhe de fibras rompidas e não embebidas pela resina do compósito EPCF5.

No compósito EPCF5 pode-se observar pelas figuras 4.1.5 e 4.1.6, além dos vazios, regiões ricas em resina (regiões claras), tanto no corte no sentido de topo quanto no sentido longitudinal, demonstrando que houve um menor molhamento da fibra pela resina quando comparada com os compósitos EPCF3 e EPCF4. Nota-se também fibras rompidas no EPCF5.

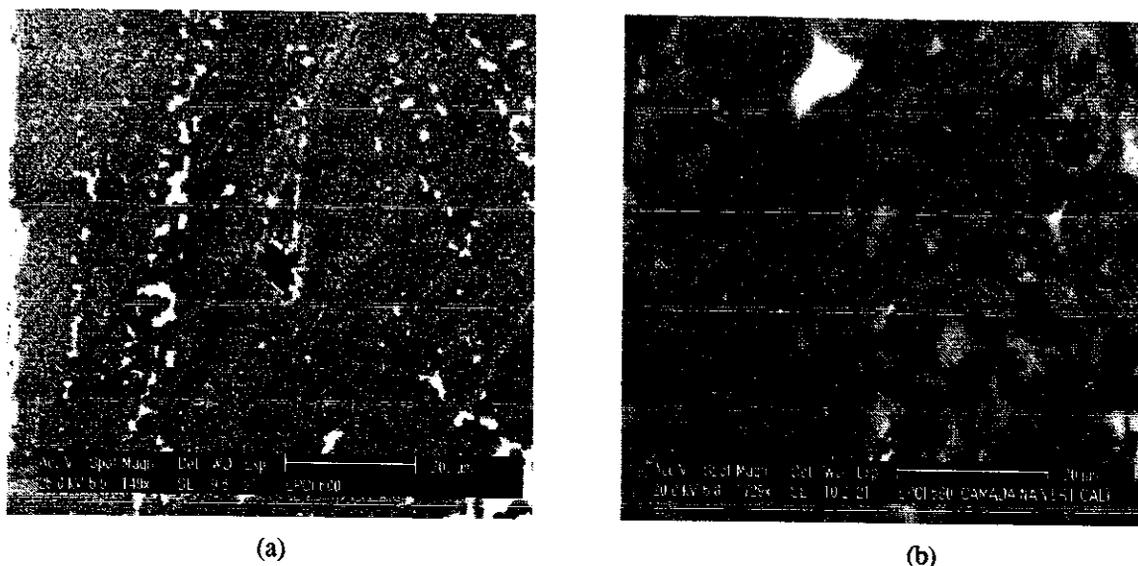


Figura 4.1.7 (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da seção da camada, com a fibra no sentido de topo e (b) detalhe do vazio do composto EPCF6.

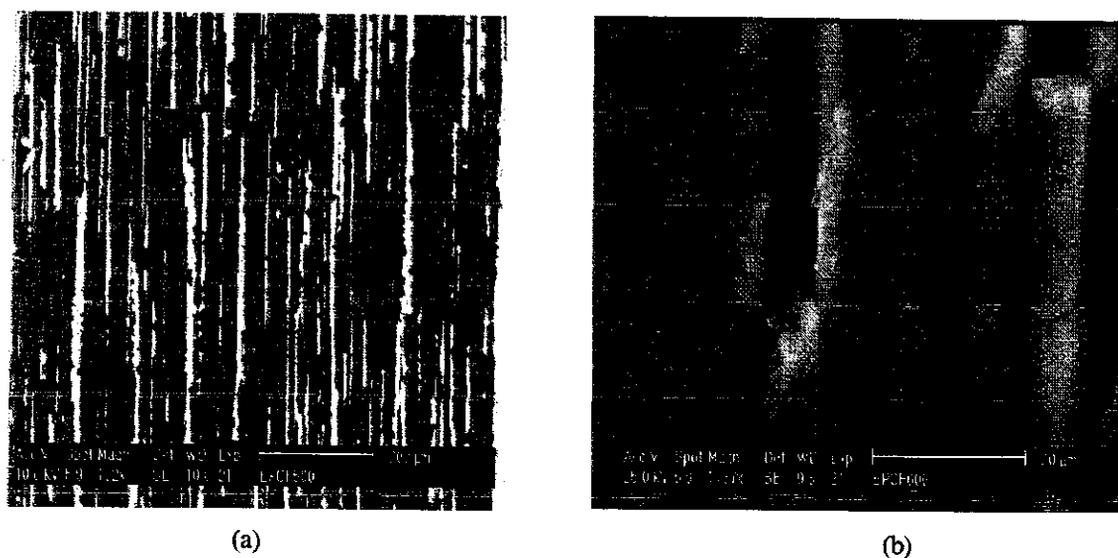
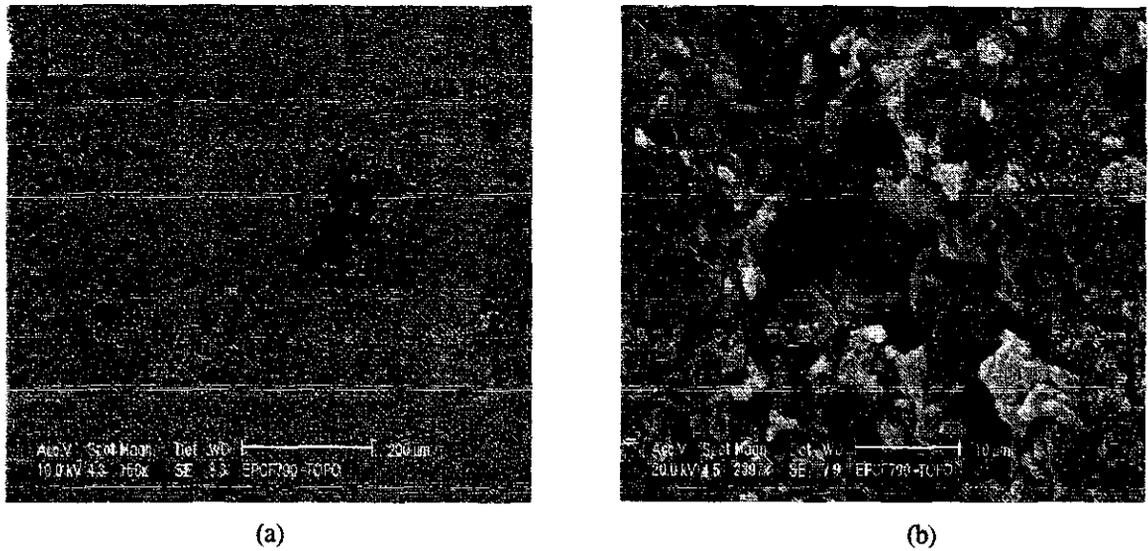


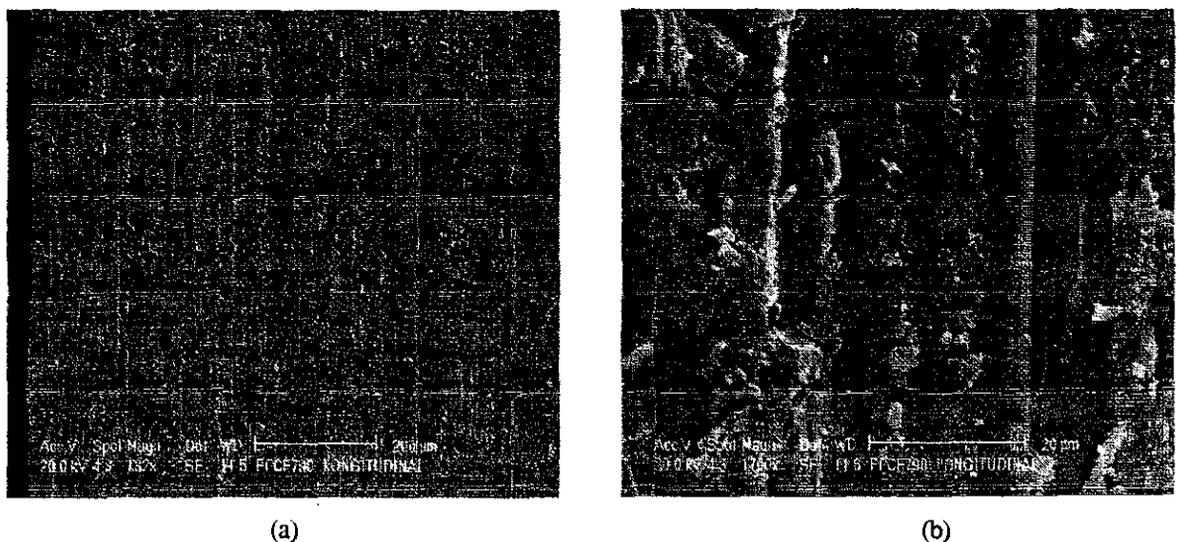
Figura 4.1.8 Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da camada com a fibra no sentido longitudinal e a direita, detalhe de fibras não embebidas pela resina do composto EPCF6.

O composto EPCF6 continuou apresentando regiões ricas em resina, como o EPCF5. Todas as variáveis de processo foram as mesmas nos quatro compostos, a menos da quantidade de filamentos de fibra e do ciclo de cura, mas os compostos com a mesma fibra (6000 filamentos) e diferentes ciclos de cura não apresentaram estas regiões ricas em resina. Pode-se deduzir que o problema está ligado ao tipo de fibra, ou seja, tipo de recobrimento (“sizing”) que o fabricante coloca para melhorar a aderência da resina sobre a fibra e a quantidade de filamentos. Com uma maior quantidade de filamentos talvez a resina não tenha

tido tempo durante a passagem pela cuba, de molhar todas as fibras no compósito de 12000 filamentos. Na produção de novos compósitos pode-se alterar a velocidade de bobinamento e conseqüente tempo de passagem da fibra pela cuba de resina ou alterar a viscosidade da resina, modificando a sua temperatura durante o bobinamento. Deve ser lembrado, que aumentando-se a temperatura da resina, diminui-se o tempo de trabalho com a resina, até o início do processo de cura.



**Figura 4.1.9.** (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da seção da camada, com a fibra no sentido de topo e (b) detalhe do vazio do compósito EPCF7.



**Figura 4.1.10** (a) Micrografia eletrônica de varredura mostrando a vista geral da camada com a fibra no sentido longitudinal e (b) detalhe de fibras não embebidas pela resina do compósito EPCF7.

No EPCF7, visto na figura 4.1.9, apesar de ter-se mudado o ciclo de cura continuou-se observando vazios, reforçando a tese de que para diminuir os vazios, é necessário diminuir a viscosidade da resina, para facilitar a saída de gases do compósito durante o ciclo de cura.

Na figura 4.1.10 é mostrada a distribuição longitudinal da fibra onde as regiões ricas em resina parece ter diminuído. No detalhe à direita a resina está distribuída ao redor da fibra e apenas um par de filamentos não tem resina entre eles. Isto indica que talvez tenha ocorrido uma melhor distribuição da resina com este ciclo de cura com resfriamento intermediário.

## 4.2 Análise de propriedades mecanodinâmicas – DMA

Os resultados obtidos nos ensaios dos compósitos e resinas no DMA precisam ser classificados para melhor entendimento como será mencionado a seguir. Optou-se por iniciar mostrando os resultados dos corpos-de-prova de resina, com diferentes curas. Depois, mostrar os resultados dos compósitos que utilizam fibras de carbono de 6000 filamentos, com os diversos ciclos de cura. Em seguida, apresentar os compósitos que utilizam fibras de carbono de 12000 filamentos.

Para cada tipo de material avaliou-se as propriedades como módulo, atrito interno ou amortecimento (tangente delta), faixa de transição vítrea e temperatura de transição vítrea. Em cada variação de compósito avaliou-se separadamente as propriedades medidas com a fibra nos sentidos longitudinal e transversal dos corpos-de-prova.

### 4.2.1 Resultados dos ensaios da resina utilizada nos compósitos

Na figura 4.2.1.1 são mostrados os resultados da variação do módulo de armazenamento a flexão com a temperatura de corpos de prova apenas com resina, nos três diferentes ciclos de cura produzidos neste trabalho.

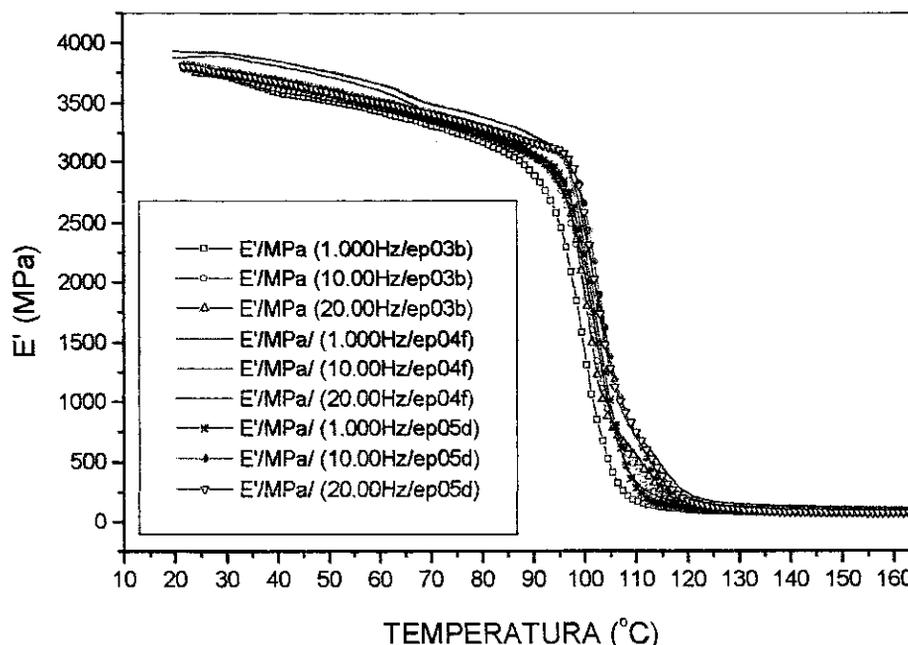


Figura 4.2.1.1. Variação do módulo de armazenamento com a temperatura dos corpos-de-prova de resina epóxi: EP03b (ciclo de cura abreviado); EP04f (ciclo de cura com pós-cura); EP05d (ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário); medidos em três frequências 1, 10 e 20 Hz.

Observa-se que a variação do módulo até o início da transição vítrea, é muito pequena tanto do EP05d, quanto do EP03b, o aumento da frequência também tem pouca influência. Já o EP04f, mostra valores de módulo de armazenamento ligeiramente superiores aos EP03 e EP05, em todas as frequências medidas. Na zona de transição vítrea há um alargamento das variações de módulo a cada temperatura para os diversos corpos-de-prova e nas diversas frequências medidas. Alguns autores indicam que neste alargamento das variações de módulo, existe um deslocamento da transição para a direita, à medida que a frequência aumenta[4,14]. Após a transição vítrea, novamente a variação de módulo é praticamente constante e torna-se muito pequena e independe do ciclo de cura aplicado ou da frequência medida. Por esta análise, o ciclo de cura com pós-cura pareceu conferir melhores propriedades mecânicas à resina.

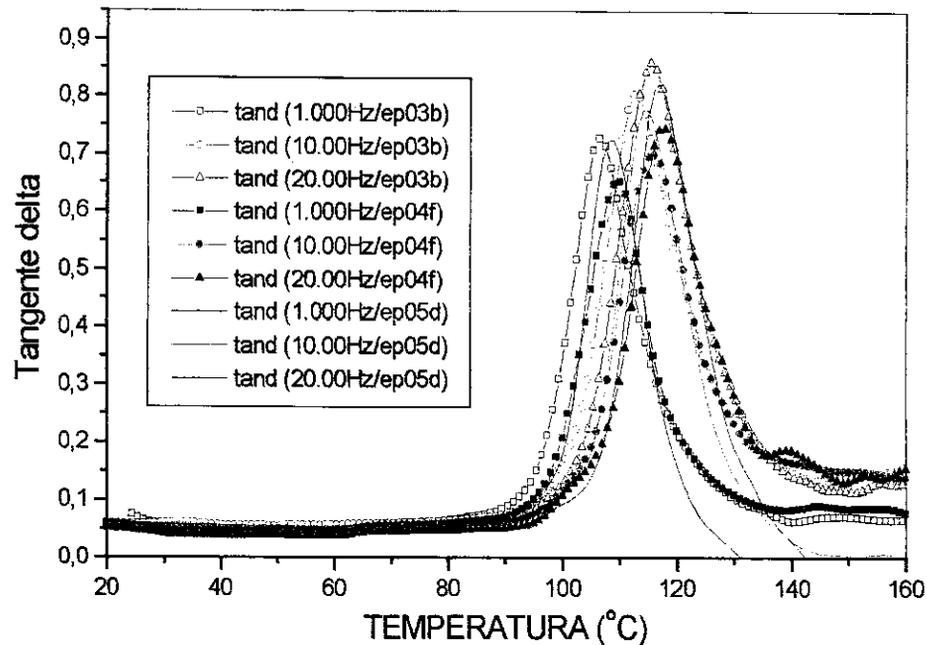
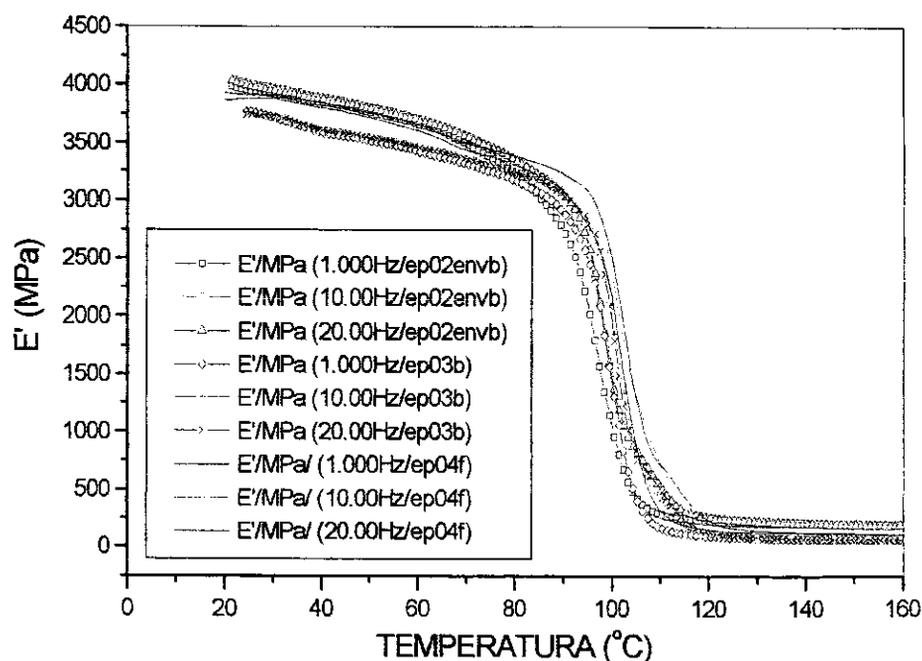


Figura 4.2.1.2. Variação do amortecimento interno (tangente delta) com a temperatura dos corpos de prova de resina epóxi: EP03b (ciclo de cura abreviado), EP04f (ciclo de cura com pós-cura), EP05d (ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário); medidos em três frequências 1, 10 e 20 Hz.

Na figura 4.2.1.2 pode-se observar os resultados de amortecimento interno ou atrito interno medidos através da tangente delta (tand) das mesmas amostras de resina. Observa-se que também o amortecimento, como o módulo não apresenta variação sensível até o início da transição vítrea. Na faixa de transição vítrea observa-se diferenças apreciáveis. Após a transição vítrea (acima de 130 °C), ocorreram problemas de ajuste e sensibilidade do DMA, pois para se manter as amplitudes de deslocamento dentro das faixas disponíveis no aparelho, as forças dinâmicas e estáticas ficavam muito baixas (da ordem de 0,02 N), o

corpo-de-prova ficava praticamente solto e ocorriam variações de amplitude e de fase, mostrando transições secundárias e até mesmo tand negativa, que não se tem sentido físico. Portanto, desprezou-se estes amortecimentos negativos e indicação de transições secundárias acima de 130 °C.

Adotou-se avaliar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pelo máximo de amortecimento ou absorção de energia durante a transição, pois como mostra a figura 4.2.1.2 esta técnica é bastante sensível para avaliar mudanças da  $T_g$ . Alguns autores[4,7], inclusive Haines [14] indicam o DMA como técnica mais sensível que o DSC para estudos de determinação da  $T_g$  e da transição vítrea. Observa-se que para cada frequência, o pico de amortecimento do EP03 é o maior deles, seguido pelo EP05, e depois com amortecimento menor, o EP04. Já a  $T_g$  é maior para o EP04, seguido pelo EP05, e o EP03 tem a menor  $T_g$ . Do ponto de vista de cura, é um resultado esperado, pois durante a cura, ofereceu-se mais tempo e energia ao EP04 que ao EP03, porém ao EP05 ofereceu-se mais tempo e energia que ao EP4, com um resfriamento intermediário, e a  $T_g$  não alcançou a do EP04. Para a resina sem a fibra de carbono, o ciclo de cura com resfriamento intermediário não trouxe grandes benefícios (aumento do módulo), apesar de ser um processo muito mais demorado e caro que o do EP04.



**Figura 4.2.1.3.** Variação do módulo de armazenamento com a temperatura dos corpos de prova de resina epóxi: EP02envb (ciclo de cura abreviado e 18 meses de tempo de estocagem); EP03b (ciclo de cura abreviado); EP04f (ciclo de cura com pós-cura); medidos em três frequências 1, 10 e 20 Hz.

Ensaiou-se um corpo de prova EP2, com ciclo de cura abreviado, porém tempo de estocagem após a fabricação de 18 meses. Nas figuras 4.2.1.3 e 4.2.1.4 são mostrados os resultados para módulo e tangente delta, respectivamente.

Pode-se observar na figura 4.2.1.3 que na região vítrea, tanto a resina envelhecida ou pós-curada naturalmente (EP02envb), quanto a pós-curada na estufa (EP04) tiveram o mesmo acréscimo no módulo. Portanto, se um componente produzido com esta resina puder ser armazenado por 18 meses após a fabricação, poderá ter a mesma propriedade de módulo de armazenamento que um produzido com ciclo de pós-cura em estufa.

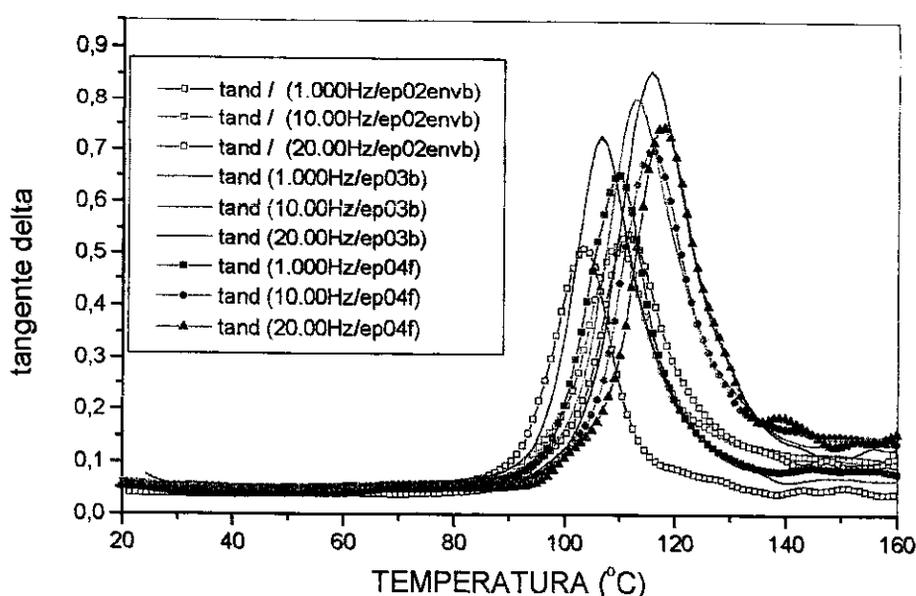


Figura 4.2.1.4. Variação do amortecimento interno (tangente delta) com a temperatura dos corpos de prova de resina epóxi: EP02envb (ciclo de cura abreviado e 18 meses de estocagem); EP03b (ciclo de cura abreviado); EP04f (ciclo de cura com pós-cura); medidos em três frequências 1, 10 e 20 Hz.

Analisando a figura 4.2.1.4, o envelhecimento ou pós-cura natural diminuiu o pico de  $\tan \delta$  do EP02envb, quando comparado com o EP03, ou mesmo com o EP04. Este resultado pode ser explicado pelo fato da pós-cura no EP02envb ocorrer no estado vítreo, onde os movimentos para novas ligações das macromoléculas estão muito restritos, e uma nova ligação obtida na macromolécula, diminui a possibilidade de movimento e conseqüentemente diminui o atrito interno. Quando se analisa o que ocorreu com a temperatura de transição vítrea, observa-se que houve um pequeno deslocamento da curva para a esquerda, diminuindo a  $T_g$ . Autores como Cowie [4], afirmam que com o aumento da  $T_g$ , é esperado um aumento das propriedades mecânicas, como o módulo, e isto não é corroborado por estes resultados.

Na zona de transição vítrea, a área sob a curva de tand nos dá idéia da variação do comprimento das macromoléculas e da quantidade de ligações cruzadas. Portanto, macromoléculas de comprimento maior fazem a curva de tand deslocar-se para a direita, pois quanto maior o tamanho das macromoléculas, maior o emaranhado formado por elas e maior dificuldade de movimento, resultando em maior Tg. Já as ligações cruzadas, quando aumentam sem aumentar o comprimento das macromoléculas, tendem a diminuir o atrito interno, mantendo a mesma dispersão de tand. Por essa análise, a resina envelhecida (EP02env) tem a menor variação de tand, menor área sob a curva de tand. Isto pode indicar, que as macromoléculas podem não ter conseguido aumentar seu tamanho, ou seja, o menor atrito interno pode ser devido ao aumento das ligações cruzadas entre macromoléculas e não ao aumento de seu tamanho médio.

No corpo de prova EP04 ocorreu uma diminuição do atrito interno devido aos dois fenômenos. Como a pós-cura ocorreu acima da zona de transição vítrea, os movimentos das macromoléculas tanto para se ligarem e formarem macromoléculas maiores, quanto para aumentar o número de ligações cruzadas foram facilitados. Isto resultou em deslocamento da curva de tand para direita devido ao provável aumento médio do comprimento da macromolécula, e a redução do atrito interno em relação ao EP03, devido ao aumento das ligações cruzadas. Por sua vez o EP04 pode ter gerado macromoléculas maiores que as do EP02envb, já que esta pós-cura ocorreu no estado borrachoso, acima da transição vítrea. Apesar da possível maior variação do tamanho das macromoléculas no EP04, a presença dessas aumenta o tamanho médio, diminuindo o movimento entre elas, com conseqüente aumento da Tg no EP04. O atrito interno resultante do emaranhado das macromoléculas e as suas ligações cruzadas do EP04 é maior que no EP02, pois no primeiro durante a formação das ligações cruzadas, o estado borrachoso permitia maior amplitude de movimentos das macromoléculas, portanto menor emaranhado, maior atrito interno que no EP02envb.

Na tabela 4.2.1.1 estão resumidos os valores obtidos de módulo de armazenamento e tangente delta a temperatura ambiente, estado vítreo ( $E1'$ ,  $tand1$ ), no estado borrachoso após a transição vítrea ( $E2'$ ,  $tand2$ ), os picos máximos de tand a 1 e 10Hz. A coluna "DE" indica a variação percentual do módulo do estado vítreo ao borrachoso, a coluna "K" representa a constante de proporcionalidade entre a tand e a variação do módulo "DE", e a "k1" representa a mesma constante de proporcionalidade entre o pico de tand e a variação do módulo "DE". Analisando a tabela observa-se que os valores de "k1" para o EP3 e EP4 têm diferenças menores que 5 %, já, para o EP02env a constante é bem menor ( $k1=0,53$ ).

Os valores experimentais de  $\tan\delta_2$  do EP5 deram negativos, e como não tem sentido físico foram considerados zero, impedindo a avaliação de  $k_1$ .

**Tabela 4.2.1.1.** Resumo das principais medidas de módulo de armazenamento e tangente delta, no estado vítreo ( $E_1'$ ,  $\tan\delta_1$ ) à temperatura ambiente, e no estado borrachoso ( $E_2'$ ,  $\tan\delta_2$ ) à temperatura de 160 °C, os picos máximos de tangente delta a 1 e 10 Hz.

Corpo prova	$E_1'$ (GPa)	$E_2'$ (GPa)	$DE=(E_1'-E_2')/E_1'$	Máximo $\tan\delta(1\text{Hz})$	Máximo $\tan\delta(10\text{Hz})$	$\tan\delta_1(1\text{Hz})$	$\tan\delta_2(1\text{Hz})$	$K=\tan\delta/DE$	$k_1=\max\delta/DE$
<b>Resina s/pós-cura - EP03</b>									
Média	3,76	0,070	0,98	0,69	0,75	0,03	0,04	0,03	0,70
Desvio Padrão	0,05	0,009	0	0,07	0,08	0,02	0,03	0,01	0,08
<b>Resina s/pós-cura, com envelhecimento natural de 18 meses - EP02env</b>									
Média	3,90	0,15	0,96	0,51	0,52	0,04	0,03	0,036	0,53
Desvio Padrão	0,05	0,01	0	0,07	0,07	0,02	0,02	0,007	0,08
<b>Resina c/pós-cura - EP04</b>									
Média	3,82	0,09	0,980	0,68	0,73	0,037	0,067	0,038	0,70
Desvio Padrão	0,07	0,02	0,006	0,04	0,05	0,015	0,015	0,015	0,04
<b>Resina c/pós-cura e resfriamento intermediário - EP05</b>									
Média	3,84	0,116	0,970	0,630	0,68	0,047	0,000	0,048	0,653
Desvio Padrão	0,05	0,035	0,001	0,085	0,10	0,007	0	0,007	0,082

Obs.: Estes resultados são média e desvio padrão de 3 a 5 amostras.

Na tabela 4.2.1.2 são resumidos os valores obtidos de temperatura, no DMA, de início ("Onset") e término ("Endset") de transição vítrea, e temperatura de pico de tangente delta ou  $T_g$ . Observa-se valores negativos e zero de  $\tan\delta$  no "Endset", para o EP05. Isto deve-se à instabilidade durante a medida, causada pela baixa força estática de fixação do corpo de prova no DMA. Esses valores negativos constituem erro de medida e não tem significado físico. Os valores de  $T_g$  foram muito semelhantes em todas as variantes de CP's ensaiados, exceto para a série EP02env ( $T_g=103,7$  °C), que teve toda sua transição deslocada para a esquerda como pode ser visto na figura 4.2.1.4 (CP EP02envb), com acréscimo no módulo ( $E_1'=3,9$  GPa) e redução na  $T_g$  de 3,3 °C em média.

**Tabela 4.2.1.2.** Resumo dos principais valores de temperaturas na zona de transição vítrea:  $T_g$ , "Onset" e "Endset, nas frequências de 1 e 10 Hz.

CP	Frequência de 1 Hz					Frequência de 10 Hz				
	$T_g$ (°C)	Temp (°C)	"Onset"	"Endset"	$\tan\delta$	$T_g$ (°C)	Temp (°C)	"Onset"	"Endset"	$\tan\delta$
<b>Resina sem pós-cura - EP03</b>										
Média	106,7	96,3	0,073	117,9	0,150	113,1	102,1	0,070	125,3	0,180
Desvio Padrão	0,6	0,3	0,006	1,6	0,070	0,6	1,5	0	1,8	0,05
<b>Resina /pós-cura, com envelhecimento natural de 18 meses EP02env</b>										
Média	103,7	92,1	0,050	112,4	0,110	109,7	97,9	0,050	118,8	0,210
Desvio Padrão	0,6	0,4	0,005	1,7	0,070	0,7	1,6	0,005	2,0	0,040
<b>Resina c/pós-cura - EP04</b>										
Média	108,4	97,8	0,063	120,0	0,073	114,6	104,0	0,067	127,3	0,147
Desvio Padrão	1,2	0,5	0,006	0,2	0,010	0,9	1,0	0,010	0,85	0,020
<b>Resina c/pós-cura e resfriamento intermediário - EP05</b>										
Média	107,9	98,2	0,043	119,2	-0,083	113,6	103,8	0,043	126,4	-0,007
Desvio Padrão	1,0	2,3	0,015	3,0	0,025	1,0	1,2	0,020	2,9	0,010

## 4.2.2 Resultados dos ensaios dos compósitos com fibra de 6000 filamentos

Os compósitos produzidos com fibra de 6000 filamentos foram avaliados com a fibra na direção paralela e na transversal a longitude da viga usada como corpo de prova para ensaio no DMA

### 4.2.2.1 Compósito de 6000 filamentos com fibra na longitudinal.

As análises feitas no DMA mostraram a existência de um acréscimo inesperado no módulo de armazenamento no início da zona de transição vítrea do compósito EPCF3. Este acréscimo foi de aproximadamente 20 % a 100 °C, como pode ser visto na Figura 4.2.2.1. Nesta figura também é mostrado que com a pós-cura (EPCF4), o módulo de armazenamento praticamente não apresentou o mesmo acréscimo. Com o aumento da frequência de ensaio de 1 para 10 Hz, houve um deslocamento das curvas para temperaturas maiores na zona de transição vítrea, com conseqüente aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Cabe ainda salientar uma diferença de módulo após a transição vítrea dos dois compósitos EPCF4 e EPCF3, que foi de 60 e 40 GPa, respectivamente. Esses resultados serão discutidos adiante.

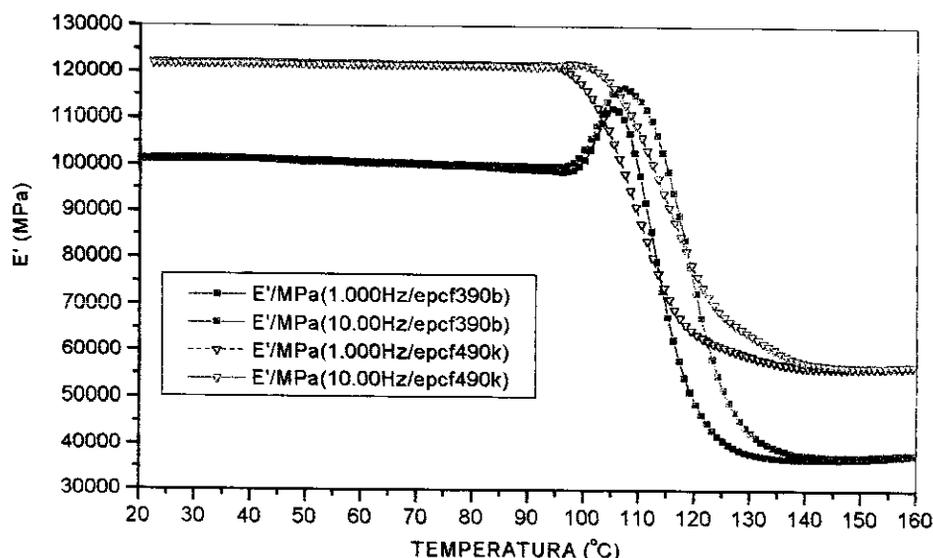


Figura 4.2.2.1. Variação do módulo de armazenamento com a temperatura dos corpos de prova EPCF3 e EPCF4.

Na figura 4.2.2.2 é mostrada a variação do amortecimento interno ou tangente delta ( $\tan\delta$ ) com a temperatura dos compósitos EPCF3 e EPCF4. Observa-se que o pico de  $\tan\delta$  do compósito EPCF4, pós-curado, foi bem menor ( $\tan\delta = 0,15$  a 1Hz). Era de ser esperar que a  $T_g$  do EPCF4 fosse maior que a do EPCF3 e pode-se observar nesta figura que

ocorreu o contrário, i.e., a  $T_g$  (temperatura do pico de  $\tan\delta$ ) do EPCF3 é aproximadamente 117 °C enquanto que a do EPCF4 é de aproximadamente 110 °C. Isto, levando a concluir que o EPCF3 está com maior grau de reticulação ou mais curado que o EPCF4, ou seja, com propriedades mecânicas superiores ao EPCF4. Esta última afirmação é contraditória com os resultados de módulo mostrados na figura 4.2.2.1, isto é, para materiais compósitos um maior valor de  $T_g$ , pode não necessariamente implicar em um módulo maior. Isto, provavelmente devido a complexidade de tipos e quantidade de interações entre a resina e a fibra na região da interface.

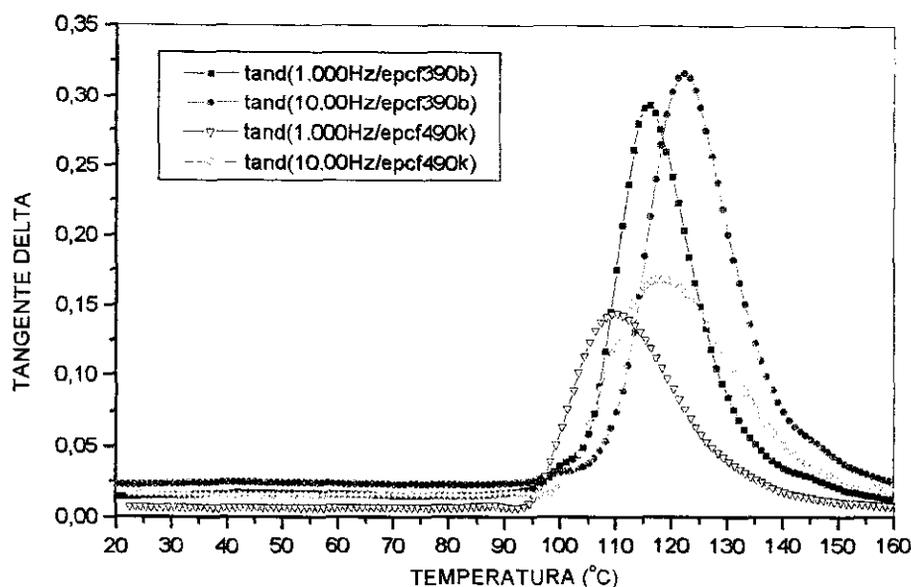


Figura 4.2.2.2 Variação da tangente delta com a temperatura dos corpos-de-prova EPCF3 e EPCF4, com esforço de flexão na direção da fibra. As temperaturas de pico de  $\tan\delta$ , de cada curva, correspondem as temperaturas de transição vítrea  $T_g$ .

Observa-se que todos os comportamentos de módulo e  $\tan\delta$  se repetiram com a mudança de frequência de 1 Hz para 10 Hz, apenas deslocados para a direita, quando se aumenta a frequência.

O resultado de acréscimo de módulo, levou a uma investigação mais detalhada do que estava ocorrendo com o EPCF3. Para tanto, foram produzidos outros compósitos com duas variações no ciclo de cura.

Na figura 4.2.2.3 pode ser observada a variação do módulo de armazenamento com a temperatura, do corpo de prova EPCF3, em três situações. A medida “b” foi feita apenas com a cura abreviada; na medida “n” além da cura abreviada, fez-se um tratamento de pós-cura a 120 °C durante duas horas, no próprio DMA, com o corpo de prova e não com todo o compósito produzido. Na medida EPCF392b, além da cura abreviada, deixou-se o corpo de prova armazenado a temperatura ambiente por 18 meses.

Pode-se observar que o tratamento de pós-cura dado no DMA (medida EPCF390n), apenas no corpo de prova, teve resultado semelhante ao do EPCF4, exceto pelo módulo após a transição vítrea, que no caso do EPCF4 é da ordem de 60 GPa e neste caso para todas as medidas ficou próximo a 40 GPa. Este fato pode ser explicado pela diferença no processo de cura. O compósito EPCF4 foi pós-curado na estufa, com o mandril de bobinagem contendo todo o compósito. Durante o aquecimento, o alumínio do mandril sofre dilatação e provoca um pré-tensionamento de tração na fibra. No resfriamento a fibra transfere este tensionamento à resina através da interface. Isto acontece após a passagem pela zona de transição vítrea. Este fato, traz melhores propriedades mecânicas ao compósito, principalmente na região borrachosa. Este pré-tensionamento é similar ao que ocorre entre o concreto e o ferro no chamado concreto protendido.

Estas duas variações de ciclo de cura (pós-cura de 2 horas a 120 °C e armazenamento por 18 meses a temperatura ambiente) não produziu diferenças substanciais de módulo de armazenamento na fase vítrea do compósito e na fase borrachosa.

Na figura 4.2.2.3 ainda é mostrado que na fase vítrea, o compósito com envelhecimento natural foi o que produziu módulo ligeiramente superior quando comparado ao compósito com pós-cura, porém com um deslocamento da zona de transição vítrea para a esquerda. Quando se compara isto com os resultados obtidos apenas com a resina, observa-se que tanto aqui como na resina, o deslocamento da zona de transição pode ser creditado à resina, já que segue o mesmo comportamento. Porém, para o módulo, na resina não se observou o acréscimo próximo ao início de transição vítrea. Portanto este acréscimo não é devido à resina, nem à fibra que, nesta faixa de temperatura, não tem suas propriedades alteradas. Isto pode ser creditado a mudanças na interface entre a fibra e a resina. Portanto o acréscimo do módulo em todos os casos pode ser explicado como uma melhor transferência de carga da resina para a fibra através da interface. Esta melhora de transferência de carga pode ser alcançada fornecendo mais energia e tempo para a cura do compósito.

Se for oferecida energia suficiente para o material alcançar a zona borrachosa ou pelo menos de transição vítrea, além de melhorar as ligações na interface, pode-se obter novas ligações aumentando o comprimento das cadeias, ou as ligações cruzadas entre elas. Com isso, desloca-se a transição vítrea para a direita, aumentando a  $T_g$ , e como a possibilidade de movimento das cadeias é maior que no estado vítreo, o emaranhado das mesmas é menor, resultando por vezes num módulo no estado vítreo menor, como é o caso

da medida EPCF390n. No envelhecimento natural, por sua vez, se alcança valores de módulo, no estado vítreo, maiores, porém como as ligações para aumentar reticulação estão dificultadas já que os movimentos das moléculas no estado vítreo são muito mais restritos, a zona de transição vítrea é deslocada ligeiramente para a esquerda, indicando que a  $T_g$  será menor.

O aumento do módulo do compósito em todas as variações de ciclo de cura, é maior que o aumento observado na resina (máximo de 0,5 GPa), enquanto no compósito o mínimo foi de 7 GPa, indicando mais uma vez que o agente dessa mudança não foi a resina simplesmente, e sim a interface.

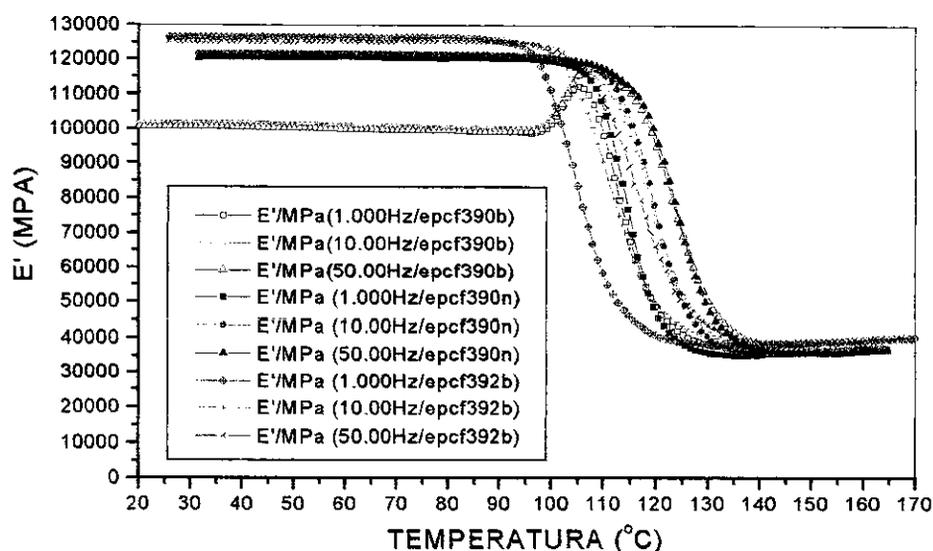


Figura 4.2.2.3. Variação do módulo de armazenamento com a temperatura do compósito EPCF3, com pós-cura "n" no próprio DMA, por 2 horas a 120 °C; sem pós-cura "b" e sem pós-cura, mas com 18 meses de armazenamento "EPCF392b".

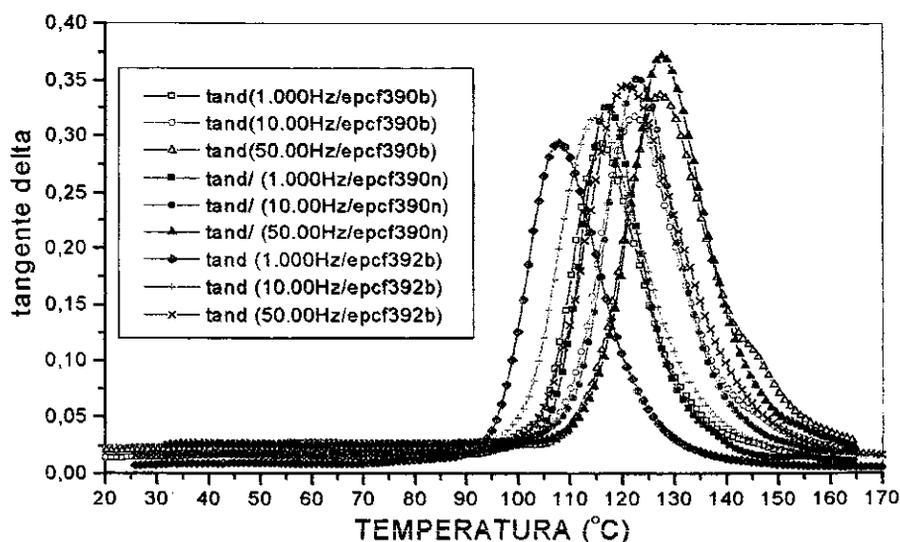


Figura 4.2.2.4. Variação da tangente delta ( $\tan\delta$ ) com a temperatura do compósito, com pós-cura "n" no próprio DMA, por 2 horas a 120 °C; sem pós-cura "b" e sem pós-cura, mas com 18 meses de armazenamento "EPCF392b".

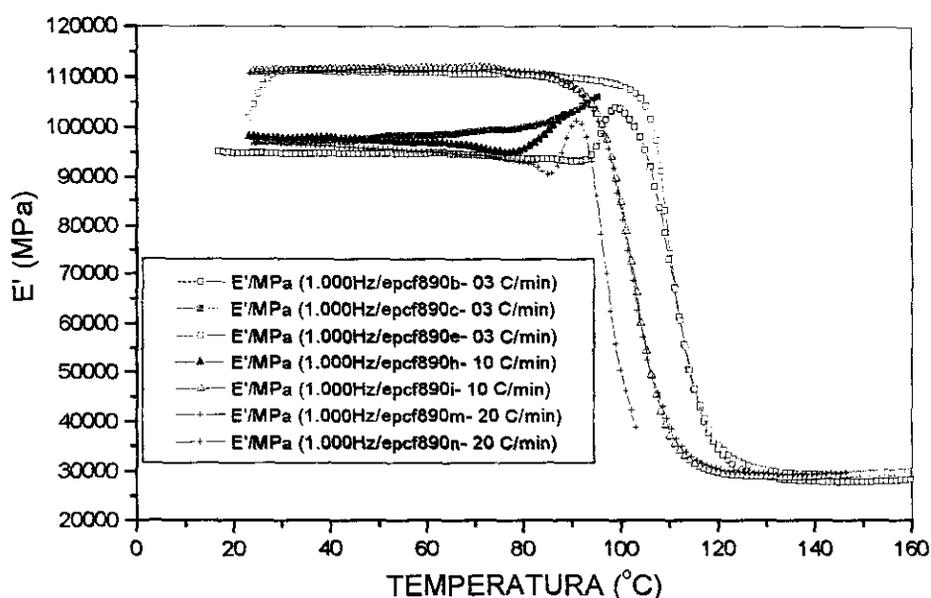
Na figura 4.2.2.4 observa-se que os picos de tand apresentaram todos valores entre 0,3 e 0,4, enquanto o pico de tand do EPCF4, ficou em 0,15. Portanto, todos os tratamentos feitos sem a presença do mandril, não reduziram significativamente o atrito interno aos níveis do EPCF4, vide figura 4.2.2.2. Como consequência, para se obter compósitos com alto módulo e baixo pico de tand na transição, deve-se optar pelo processo com uso de protensão durante a cura. Caso se deseje alto módulo e altos picos de tand, deve-se optar por processos sem protensão, apenas com variáveis de tempo e temperatura. Para se obter aumento de  $T_g$ , deve-se optar por processos de pós-cura com temperaturas correspondentes à zona de transição vítrea desta.

Numa tentativa de melhor entender o fenômeno do acréscimo de módulo no início da transição vítrea, para o EPCF3 com cura abreviada, estudou-se a influência da taxa de aquecimento do material. Visto que o fenômeno do acréscimo de módulo vai desaparecendo à medida que o tempo de armazenamento aumenta, foi necessário preparar-se um novo compósito (EPCF8), com o mesmo ciclo de cura do EPCF3 que foi ensaiado no próprio DMA com três taxas de aquecimento; 3, 10 e 20 °C/min. Os resultados estão apresentados na figura 4.2.2.5. Na medida EPCF890b, procurou-se repetir os resultados obtidos com o EPCF3. Na medida “EPCF890c”, outro corpo-de-prova do mesmo compósito, foi aquecido no próprio DMA até próximo da  $T_g$ , à taxa de 3 °C/min, em seguida resfriado à temperatura ambiente e novamente ensaiado, vide medida “EPCF890e”. De maneira análoga repetiu-se o processo para o tratamento “EPCF890h” a 10 °C/min, que originou a medida “i” a 3 °C/min. Para o tratamento “EPCF890m” a 20 °C/min, a medida “n” foi feita a 3 °C/min.

Observa-se em todos os casos que, independentemente da taxa de aquecimento, o acréscimo do módulo é irreversível. Não é necessário permanecer duas horas a 120 °C para que o compósito atinja o seu máximo módulo de armazenamento. Pois, com alguns minutos numa temperatura dentro da zona de transição vítrea, esta energia é suficiente para proporcionar o número de ligações para aumento no comprimento das cadeias, o número de ligações cruzadas e o número de ligações da matriz com a fibra na interface, que permitem o aumento no módulo.

Em outros termos, basta permitir a mobilidade das macromoléculas, entrando na zona de transição vítrea para se iniciar o processo de aumento irreversível do módulo, que pode ser visto pela pequena diminuição do módulo durante o tratamento (indicando início de transição vítrea), antes do início de aumento do módulo. Isto pode ser visto claramente

nos aquecimentos de taxas maiores (10 e 20 °C/min); mostrando que estão ocorrendo dois fenômenos distintos e concorrentes: redução do módulo por entrar na zona de transição vítrea e aumento do módulo por melhorar a transferência de carga da fibra para a resina na interface. O resultado líquido é um aumento do módulo por este último ser maior que o primeiro. Os tratamentos feitos a taxas de 10 e 20 °C/min deslocaram a transição vítrea para esquerda, diminuindo a  $T_g$ .



**Figura 4.2.2.5.** Influência da taxa de aquecimento na eliminação do acréscimo de módulo do compósito cura abreviada (EPCF8), igual ao ECPF3, em três diferentes taxas de aquecimento: 3, 10 e 20 °C/min.

Na figura 4.2.2.6, tem-se a resposta das variações de taxa de aquecimento sob o ponto de vista da  $T_g$ , onde pode-se observar que a  $T_g$  ficou absolutamente inalterada, variando apenas a temperatura de pico de  $T_g$ , ou seja, a  $T_g$ , como já foi dito acima. Indicando que taxas de aquecimento altas eliminam o acréscimo de módulo, mas diminuem a  $T_g$ . Isto pode ser explicado pelo fato do processo acontecer mais cedo em temperaturas menores, portanto a mobilidade é maior. Ao realizar as ligações da resina com a fibra sobram partes não reagidas que não conseguiram migrar. Já com aquecimento de 3 °C/min, há reação “total”

Para completar esse estudo, ensaiou-se o EPCF4, com pós-cura no mandril, com e sem envelhecimento natural de 18 meses, como o ECPF3. Os resultados de módulo e  $T_g$  estão mostrados nas figuras 4.2.2.7 e 4.2.2.8, respectivamente.

Na figura 4.2.2.7 pode-se observar que houve um pequeno acréscimo do módulo, no início da transição, principalmente para frequências mais altas, mas foi considerado desprezível. Na zona de transição, a cada frequência houve um deslocamento da transição

para a direita, indicando aumento da  $T_g$ . O fato mais notável foram os valores de módulo na região borrachosa, que passaram de 55 GPa (EPCF490k), para 65 GPa (EPCF492b), indicando que com o envelhecimento natural a rigidez no estado borrachoso aumentou sensivelmente.

Quando se observa os resultados da resina envelhecida o aumento do módulo foi de 0,09 para 0,15 GPa, levando a concluir que novamente a interface está sendo responsável pelo aumento de 10 GPa entre o mesmo compósito pós-curado no mandril, com e sem envelhecimento. Neste caso como os dois foram curados no mandril, o efeito de protensão existe nos dois com a mesma intensidade. Pode-se constatar que este efeito não diminuiu com o tempo, pelo contrário aumentou. Nos ensaios com EPCF3, os valores de módulo no estado borrachoso ficaram praticamente constantes em todos os tratamentos, como pode ser visto na figura 4.2.2.3.

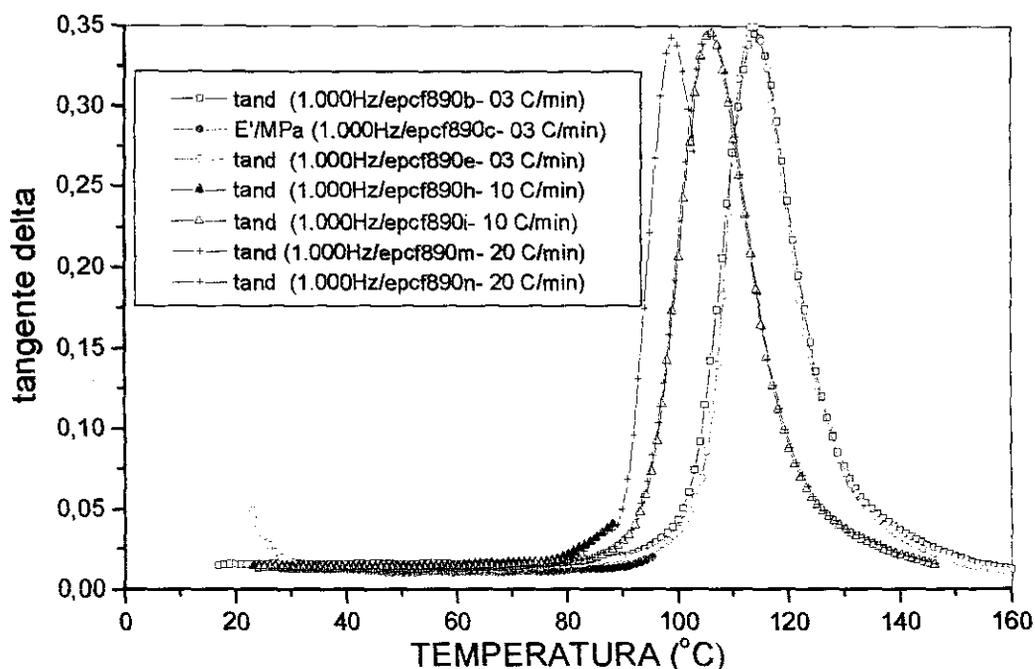
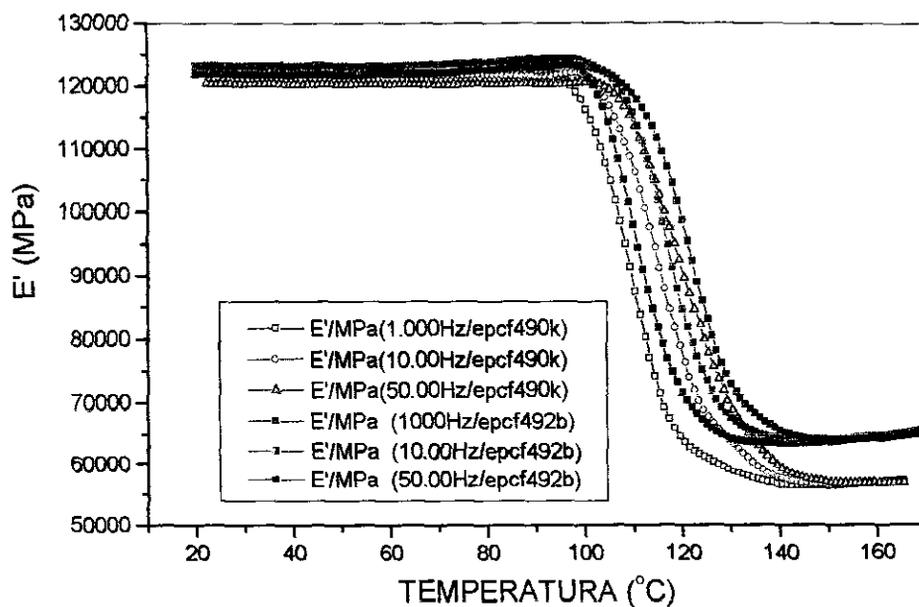
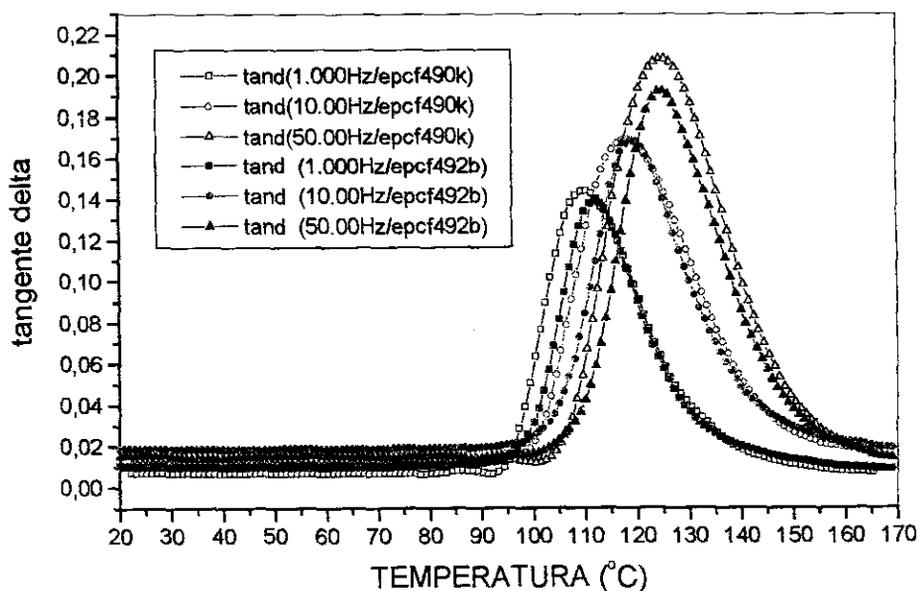


Figura 4.2.2.6. Influência na  $\tan \delta$ , da taxa de aquecimento na eliminação do acréscimo de módulo do compósito cura abreviada (EPCF8), igual ao EPCF3, em três diferentes taxas de aquecimento: 3, 10 e 20 °C/min.

Na figura 4.2.2.8, observa-se que a curva de  $\tan \delta$  se manteve praticamente constante a cada frequência, na região vítrea. Na zona de transição, o corpo-de-prova envelhecido teve um leve aumento da temperatura de pico,  $T_g$ , corroborando os resultados do módulo, com uma redução muito pequena do pico de  $\tan \delta$ , indicando que o amortecimento interno não teve grandes alterações.



**Figura 4.2.2.7.** Variação do módulo do composto com pós-cura (EPCF4490k) e com pós-cura e 18 meses de tempo de armazenamento (EPCF492b) em 3 frequências: 1, 10 e 50 Hz.



**Figura 4.2.2.8.** Variação da tangente delta ( $\tan\delta$ ) do composto com pós-cura (EPCF4490k) e com pós-cura e 18 meses de tempo de armazenamento (EPCF492b) em 3 frequências: 1, 10 e 50 Hz.

#### 4.2.2.2 Compósito de 6000 filamentos com fibra na direção transversal

Para completar o estudo, foram analisados no DMA corpos de prova com a fibra transversal a longitude do corpo de prova, para caracterizar o módulo e amortecimento nesta segunda direção principal. As variações encontradas foram muito pequenas e não justificaram maiores investigações como no caso da fibra na longitudinal. A figura 4.2.2.9 mostra os resultados obtidos de módulo de armazenamento dos corpos-de-prova EPCF3 e 4, medidos apenas na versão com cura abreviada e com pós-cura, sem as demais variações discutidas anteriormente. Nota-se apenas um leve deslocamento da curva do EPCF4 para cima, indicando que este tratamento elevou todo o espectro do módulo, porém uma variação menor que 10% à respectiva temperatura.

Na figura 4.2.2.10 é mostrada a variação da tand com a temperatura, não trazendo nenhum fato novo, exceto que após o pico de tand, a força estática aplicada ao corpo de prova ficou tão pequena, que o ensaio ficou instável. Isto indicou transições que na realidade não existem e devem ser desprezadas.

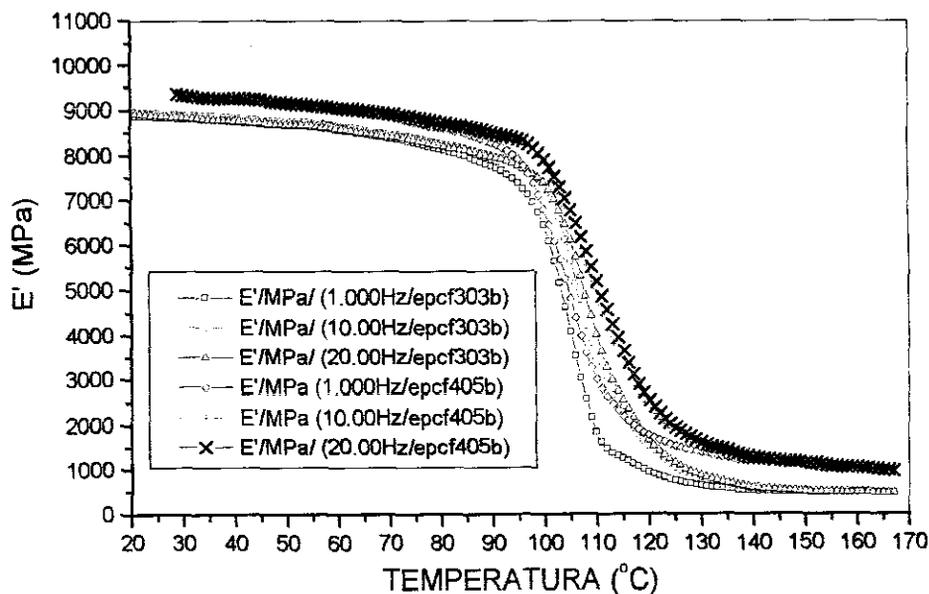


Figura 4.2.2.9. Variação do módulo de armazenamento na direção transversal a longitude do corpo-de-prova dos compósitos com cura abreviada (EPCF3) e com pós-cura (EPCF4), em 3 frequências: 1, 10 e 20 Hz.

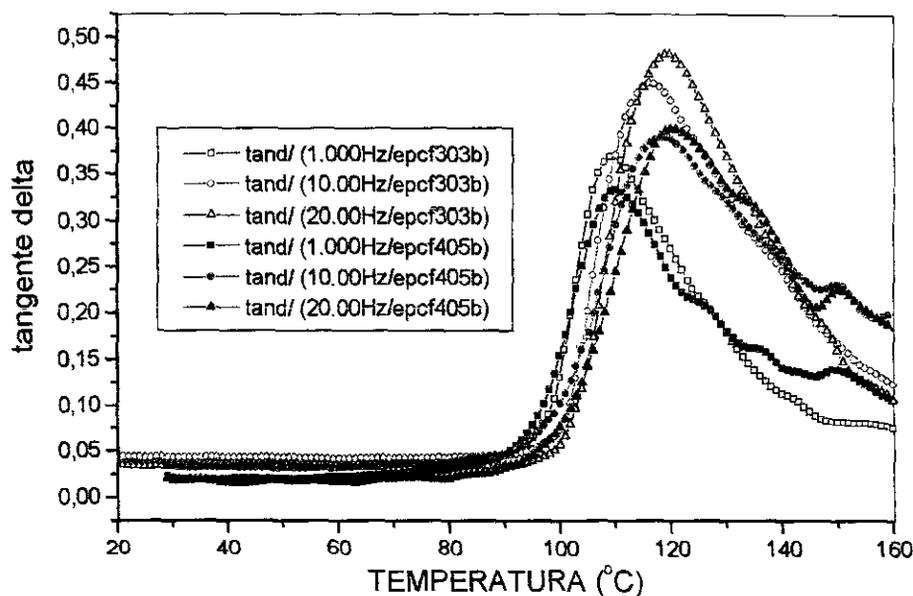


Figura 4.2.2.10. Variação do amortecimento interno ( $\tan\delta$ ) na direção transversal do corpo-de-prova dos compósitos com cura abreviada (EPCF3) e com pós-cura (EPCF4), em 3 frequências: 1, 10 e 20 Hz.

Pode-se salientar também que o amortecimento interno ( $\tan\delta$ ) na direção transversal, figura 4.2.2.10, é praticamente o dobro do amortecimento na direção paralela dos compósitos com pós-cura, figura 4.2.2.8, em todo o espectro e às respectivas frequências. Na zona de transição vítrea esta diferença pode ser melhor notada. Conforme afirmam Dong e Gauvin [11] esta diferença se deve ao fato dos corpos de prova estarem sendo solicitados por diferentes modos de deformação. No corpo de prova com a fibra na longitudinal do CP, a interface da fibra está solicitada por cisalhamento longitudinal ao comprimento da fibra e as fibras por tração e compressão também longitudinais. No corpo de prova com a fibra na transversal ao CP, a interface da fibra está solicitada por cisalhamento em torno da seção circunferencial da fibra e a fibra está solicitada à tração e compressão diametral.

Completando os resultados obtidos nestes compósitos, na figura 4.2.2.11 é mostrada a variação do módulo da resina e dos compósitos com cura abreviada e com pós-cura, com a fibra nas direções longitudinal e transversal ao corpo-de-prova. Observa-se para o compósito, em ambos os casos, em cura abreviada e com pós-cura o efeito multiplicador de módulo e de transição que a fibra traz para o compósito, ou seja, na resina sozinha a diferença de módulo entre o estado vítreo e borrachoso é de aproximadamente 3 GPa. No compósito com fibra na transversal, essa diferença passa para 8 GPa, indicando que essa mudança não é devido somente à resina, caso contrário essa diferença permaneceria em 3 GPa, novamente levando a concluir que o acréscimo de 5 GPa se deve à contribuição da interface para este aumento do módulo. De maneira análoga, no

compósito com fibra paralela, a diferença entre o módulo no estado vítreo e no estado borrachoso está em 60 GPa, e neste caso a contribuição da interface é muito mais significativa. Portanto, pode-se verificar que há um efeito multiplicador na região de transição vítrea em termos de módulo de armazenamento, quando se introduz a fibra de carbono no compósito.

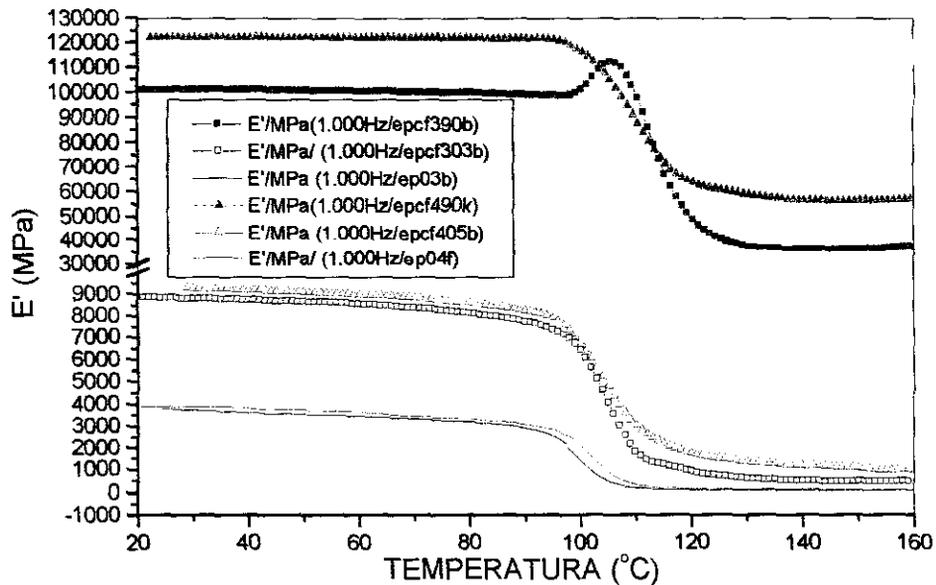


Figura 4.2.2.11. Variação do módulo de armazenamento nas direções paralela e transversal a longitude do corpo de prova dos compósitos com cura abreviada (EPCF3), com pós-cura (EPCF4), dos corpos-de-prova de resina com cura abreviada (EP03) e com pós-cura (EP04), na frequência de 1 Hz.

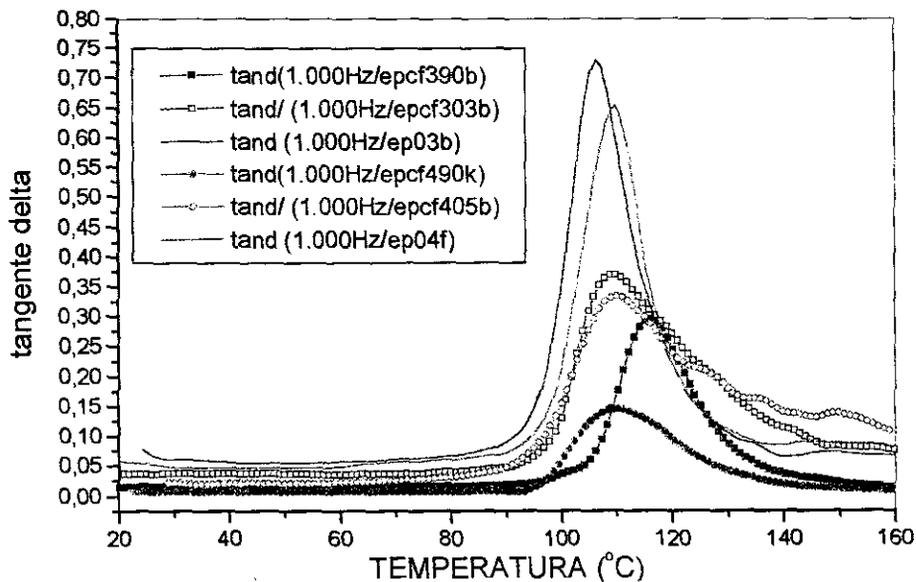


Figura 4.2.2.12. Variação da tangente delta (tand) nas direções paralela e transversal a longitude do corpo de prova dos compósitos com cura abreviada (EPCF3), com pós-cura (EPCF4), dos corpos-de-prova de resina com cura abreviada (EP03) e com pós-cura (EP04), na frequência de 1 Hz.

Na figura 4.2.2.12 é mostrada a variação da  $\tan\delta$  com a temperatura. Observa-se que a  $\tan\delta$  das resinas é sensivelmente maior que nos compósitos transversais (EPCF303b e EPCF405b), com cura abreviada. Estes por sua vez são também sensivelmente maiores que nos mesmos compósitos paralelos, exceto no EPCF390b, que tem uma  $\tan\delta$  semelhante aos compósitos transversais.

Com o objetivo de avaliar o amortecimento interno devido à interface, utilizou-se o modelo de Murayama e Zorowski [18], considerando  $\tan\delta$  da fibra muito menor que as demais (menor que 0,001). Procurou-se determinar o amortecimento interno de um compósito de fraca adesão da interface ( $\tan\delta_0$ ), calculou-se este amortecimento utilizando o modelo de Nielsen [20] e o modelo de Zorowski. Na tabela 4.2.2.1 pode-se observar as equações de amortecimento interno em função do amortecimento da matriz, com baixa adesão na interface ( $\tan\delta_{0z}$ ) para o modelo de Zorowski, onde, para efeito de simplificação, foi considerado que o módulo da resina é constante durante a transição vítrea. Este erro introduzido é pequeno, já que o módulo da resina é muito menor que o da fibra ou do compósito. O amortecimento interno da fibra ( $\tan\delta_f$ ) foi adotado o maior possível mas que não tornasse o amortecimento da interface negativo ou o amortecimento real do compósito menor que a parcela constante da equação de  $\tan\delta_{0z}$  de Zorowski.

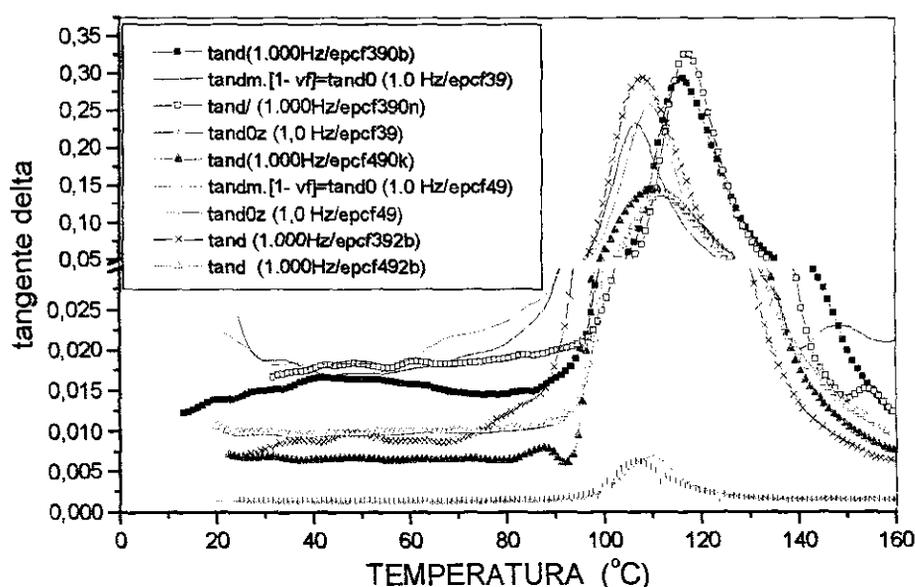
**Tabela 4.2.2.1.** Cálculo do amortecimento interno do compósito sem adesão interfacial ou fraco amortecimento da interface, contidos nos corpos-de-prova de compósitos de 6000 filamentos, segundo o modelo de Zorowski [18].

Compósito	EPCF3	EPCF4
Tand da fibra ( $\tan\delta_f$ )	<0,001	<0,001
Fração volumétrica de fibra nos corpos-de-prova ensaiados (%) - vf	68,09	60,20
Módulo da fibra ( $E_f$ )	230	230
$(\tan\delta_f \cdot E_f \cdot vf) / (E_m \cdot vm + E_f \cdot vf)$	0,001	0,0007
Fração volumétrica de resina nos corpos-de-prova ensaiados (%)	26,67	34,80
Módulo da resina no estado vítreo ( $E_m$ )	4,3	4,3
$(\tan\delta_m \cdot E_m \cdot vm) / (E_m \cdot vm + E_f \cdot vf)$	0,0073 $\tan\delta_m$	0,00953 $\tan\delta_m$
Amortecimento ( $\tan\delta_{0z}$ ) do compósito sem considerar a adesão interfacial, proposto por Zorowski [10]	0,001 + 0,0073 $\tan\delta_m$	0,0007 + 0,00953 $\tan\delta_m$

Na figura 4.2.2.13 são mostrados os espectros medidos de amortecimento interno dos compósitos e os calculados segundo os modelos de Nielsen [20] e Murayma e Zorowski [18]. Os amortecimentos calculados consideram uma baixa adesão na interface. O modelo de Murayma e Zorowski ainda afirma que amortecimento da interface é a diferença entre o amortecimento do compósito ( $\tan\delta$ ) e o amortecimento considerando

baixa adesão interfacial ( $\tan\delta_0$  para Nielsen e  $\tan\delta_{0z}$  para Zorowski). Como o amortecimento de baixa adesão interfacial de Nielsen [20] mostrou valores acima do amortecimento do compósito, o amortecimento da interface seria negativo, e, neste caso, não haveria absorção de energia e sim liberação, que não tem significado físico neste caso. O modelo de Nielsen para cálculo do amortecimento interno com baixa adesão interfacial, admite que o amortecimento da fibra é muito menor que os outros envolvidos e pode ser considerado zero. Portanto, não se mostrou adequado para este caso.

O modelo de Zorowski respondeu adequadamente, dando valores menores que o amortecimento do compósito ( $\tan\delta$ ) para todos os espectros, nos dois compósitos estudados. As variações de cura de um mesmo compósito não interferiram no cálculo da  $\tan\delta_{0z}$ , pois os dois compósitos (EPCF3 e EPCF4) eram os mesmos, com mesmos módulos de fibra e resina.



**Figura 4.2.2.13.** Variação da tangente delta ( $\tan\delta$ ) na direção longitudinal do corpo-de-prova dos compósitos com cura abreviada (EPCF390b), com cura abreviada e pós-cura do CP de 120 °C por 2 horas, (EPCF390N), com cura abreviada e 18 meses de armazenagem (EPCF392b), com pós-cura (EPCF490k), com pós-cura e 18 meses de armazenagem (EPCF492b), com as respectivas tangentes delta com fraca adesão da interface pelo modelo de Nielsen ( $\tan\delta_0$ ) e pelo modelo de Zorowski ( $\tan\delta_{0z}$ ), à frequência de 1 Hz.

Analisando o compósito EPCF3, observa-se que no estado vítreo (até aproximadamente 80 °C), o amortecimento  $\tan\delta_{0z}$  é bastante pequeno ( $\tan\delta_{0z}=0,001$ ). As medidas com cura abreviada (EPCF390b) e com tratamento de duas horas a 120 °C (EPCF390n) têm amortecimento interno cerca de 15 vezes o  $\tan\delta_{0z}$ . Com o envelhecimento natural (EPCF392b), esses amortecimentos diminuíram cerca de 50 %. No EPCF4, a pós-cura em estufa (EPCF490k), diminuiu sensivelmente o amortecimento, deixando-o cerca de 7 vezes o amortecimento  $\tan\delta_{0z}$ . O envelhecimento natural

(EPCF492b) ao contrário do que ocorreu no EPCF3, aumentou o amortecimento do compósito, deixando-o próximo do amortecimento do compósito EPCF3, indicando que o amortecimento desses compósitos de 6000 filamentos deve estabilizar em torno de  $\tan\delta=0,01$ . Outra constatação é de que o amortecimento de baixa adesão de interface permaneceu constante nos dois compósitos, independente de se fazer cura abreviada ou pós-cura. As variações de tratamento feitas, atuaram na interface e estes efeitos a longo prazo diminuem e tendem a se estabilizar num mesmo patamar de amortecimento a 0,01.

Análogo ao caso das resinas, na tabela 4.2.2.1 são resumidos os principais valores de módulo de armazenamento e tangente delta, no estado vítreo ( $E1'$  e  $\tan\delta1$ ) e no estado borrachoso ( $E2'$  e  $\tan\delta2'$ ). Analisando-se a tabela pode-se observar que os compósitos com a fibra na transversal foram os que apresentaram maior desvio padrão, até 10 % em relação a média, para o módulo, e até 30 % para o amortecimento interno. No compósito com a fibra paralela, os resultados foram melhores com desvio padrão menores que 5 % para o módulo e amortecimento interno, exceto para o EPCF3 cujo desvio ficou em 8%. A variação percentual entre o módulo para o compósito com fibra paralela, no estado vítreo e borrachoso ficou em torno de 65 % para o compósito EPCF3 e 55 % para o EPCF 4, contra mais de 97 % para os corpos-de-prova só com resina, como pode ser visto na tabela 4.2.2.1. Já os compósitos com fibra transversal tiveram resultados semelhantes aos da resina. A constante  $k1$  também se comportou de forma semelhante à variação do módulo.

**Tabela 4.2.2.2.** Resumo das principais medidas de módulo de armazenamento e tangente delta, no estado vítreo, ( $E1'$ ,  $\tan\delta_1$ ) à temperatura ambiente, e no estado borrachoso ( $E2'$ ,  $\tan\delta_2$ ) à temperatura de 160 °C: os picos máximos de tangente delta, a 1 e 10 Hz, dos compósitos de 6000 filamentos.

CP	$E1'$ (GPa)	$E2'$ (GPa)	$DE=(E1-E2)/E1$	Máximo $\tan\delta(1\text{Hz})$	Máximo $\tan\delta(10\text{Hz})$	$\tan\delta_1(1\text{Hz})$	$\tan\delta_2(1\text{Hz})$	$K=\tan\delta/DE$	$K1=\max\delta/DE$
<b>Compósito com cura abreviada - EPCF3. Fibra na transversal ao CP.</b>									
Média	8,92	0,57	0,94	0,384	0,446	0,028	0,075	0,030	0,409
Desvio Padrão	0,21	0,03	0,03	0,050	0,060	0,004	0,050	0,005	0,037
<b>Fibra na longitudinal ao CP.</b>									
Média	102,3	33,1	0,68	0,330	0,360	0,017	0,022	0,026	0,490
Desvio Padrão	8,4	6,0	0,06	0,032	0,035	0,001	0,004	0,002	0,008
<b>Compósito com cura abreviada, mas com tratamento térmico de 120 °C, durante duas horas - EPCF390a. Fibra na longitudinal ao CP.</b>									
Média	121,10	38,50	0,680	0,300	0,324	0,017	0,017	0,024	0,440
Desvio Padrão	2,14	1,32	0,005	0,020	0,021	0,003	0,001	0,005	0,040
<b>Compósito com cura abreviada e armazenado por 18 meses - EPCF392b. Fibra na longitudinal ao CP.</b>									
Média	123,70	38,40	0,69	0,285	0,281	0,014	0,015	0,019	0,413
Desvio Padrão	3,4	0,5	0,01	0,010	0,050	0,007	0,007	0,001	0,010
<b>Compósito com ciclo de cura com pós-cura - EPCF4. Fibra na transversal ao CP.</b>									
Média	8,85	0,85	0,90	0,362	0,425	0,022	0,117	0,025	0,400
Desvio Padrão	0,79	0,58	0,05	0,100	0,130	0,010	0,080	0,010	0,090
<b>Fibra na longitudinal ao CP.</b>									
Média	122,00	55,00	0,55	0,170	0,193	0,008	0,0080	0,014	0,311
Desvio Padrão	0,61	2,35	0,02	0,027	0,026	0,006	0,0006	0,001	0,040
<b>Compósito após 18 meses de fabricação - EPCF492b. Fibra na longitudinal ao CP.</b>									
Média	121,83	59,23	0,52	0,156	0,187	0,009	0,008	0,018	0,303
Desvio Padrão	4,85	9,56	0,06	0,040	0,041	0,002	0,001	0,005	0,040

Na tabela 4.2.2.3 são resumidos os valores de transição vítrea dos compósitos de 6000 filamentos, e mostrado que as variações também foram maiores nos compósitos com fibra na transversal, tanto na  $T_g$ , como no “Onset” e “Endset”. Os valores em branco, zero ou negativos se devem a instabilidade de medida e não têm significado físico.

**Tabela 4.2.2.3.** Resumo dos principais valores de temperaturas na zona de transição vítrea: Tg "Onset" e "Endset", nas frequências de 1 e 10 Hz, dos compósitos de 6000 filamentos.

CP	Tg	Frequência de 1 Hz				Frequência de 10 Hz				
		Temp	Tand	Temp	tand	Temp	tand	Temp	tand	
	(°C)	(°C)		(°C)		(°C)	(°C)		(°C)	
<b>Compósito com ciclo de cura abreviada - EPCF3. Fibra na transversal ao CP</b>										
Média	108,6	95,8	0,031	133,3	0,093	115,2	99,9	0,032	142,5	0,124
Desvio Padrão	6,6	6,9	0,004	4,9	0,057	6,4	5,9	0,010	5,3	0,060
<b>Fibra na longitudinal ao CP</b>										
Média	114,7	104,1	0,015	128,7	0,037	121,1	108,3	0,023	137,5	0,051
Desvio Padrão	1,3	1,6	0,002	1,9	0,003	1,0	1,1	0,003	0,6	0,006
<b>Compósito com cura abreviada, e com tratamento térmico de 120 ° C, durante duas horas - EPCF390.</b>										
<b>Fibra na longitudinal ao CP</b>										
Média	113,4	103,1	0,012	126,9	0,021	119,5	107,7	0,019	135,2	0,037
Desvio Padrão	3,8	4,3	0,005	3,2	0,005	3,6	3,7	0,006	3,3	0,005
<b>Compósito com cura abreviada, armazenamento de 18 meses - EPCF392. Fibra na longitudinal ao CP</b>										
Média	107,6	95,7	0,013	124,3	0,014	114,7	101	0,02	133,7	0,028
Desvio Padrão	0,4	1,0	0,001	0,2	0,001	0,3	0,7	0	0,2	0,001
<b>Compósito com pós-cura - EPCF4. Fibra na transversal ao CP</b>										
Média	109,3	95,6	0,024	125,1	0,115	117,3	99,5	0,034	136,1	0,166
Desvio Padrão	0,8	0,4	0,013	2,2	0,1	1,9	0,4	0,013	5,9	0,09
<b>Fibra na longitudinal ao CP</b>										
Média	107,0	94,8	0,007	126,7	0,017	113,9	99,5	0,015	134,6	0,028
Desvio Padrão	4,8	3,7	0,001	3,0	0,002	6,0	3,8	0,001	7,3	0,001
<b>Comp. Após 18 meses de fabricação - EPCF492. Fibra na longitudinal ao CP</b>										
Média	112,0	100,0	0,008	129,1	0,014	118,8	105,3	0,015	139,9	0,028
Desvio Padrão	0,1	0,7	0,001	0,9	0,002	0,5	0,3	0,005	1,9	0,002

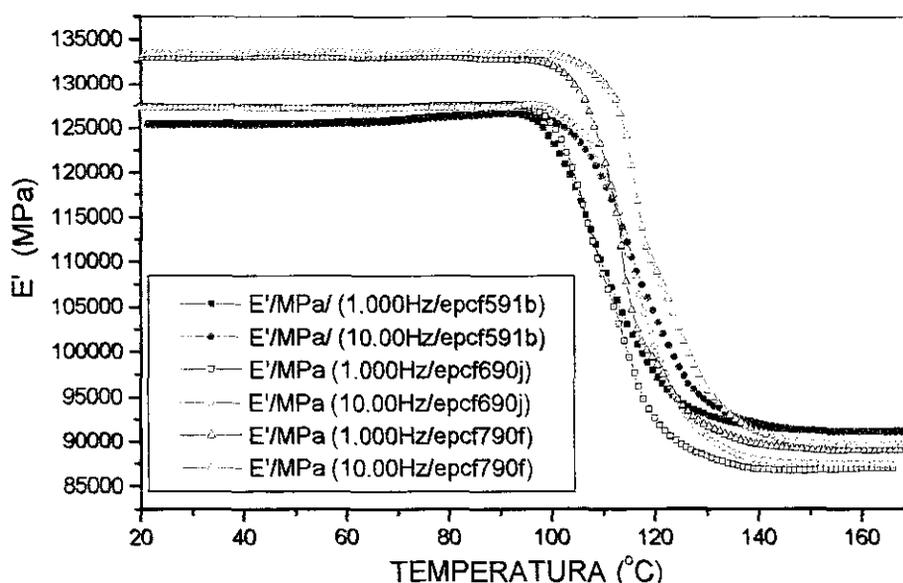
#### 4.2.3. Resultados dos ensaios dos compósitos com fibra de 12000 filamentos.

De maneira análoga, os compósitos produzidos com fibra de 12000 filamentos foram avaliados com a fibra na direção longitudinal e transversal da viga usada como corpo-de-prova para ensaio no DMA. Não repetiu-se necessariamente as mesmas variações de ciclos de cura, já que alguns fenômenos apresentados para variações de ciclo semelhantes aos de 6000 filamentos não apresentaram diferenças significativas, como será visto adiante.

##### 4.2.3.1 Compósito de 12000 filamentos com fibra na direção longitudinal

Seguindo a linha adotada para os compósitos com fibra de carbono de 6000 filamentos, ensaiou-se os compósitos de 12000 filamentos com ciclo de cura abreviada (EPCF5), com ciclo de cura com pós-cura (EPCF6) e com ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário entre cura e pós-cura (EPCF7). Os resultados do módulo de

armazenamento podem ser vistos na figura 4.2.3.1. Observa-se que o crescimento do módulo no início da transição vítrea, visto no compósito EPCF3, é muito pequeno, quase imperceptível. O compósito EPCF7 teve um significativo aumento do módulo, em toda a região vítrea, e não apresentou nenhum acréscimo no módulo à medida que a temperatura aumentava. A transição vítrea sofreu um deslocamento para a direita, no EPCF7, aumentando também a  $T_g$ . No estado borrachoso, não observou-se grandes diferenças, e a variação com a frequência só é perceptível na região de transição vítrea para os compósitos ensaiados.



**Figura 4.2.3.1.** Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) com a temperatura dos compósitos de 12000 filamentos, com ciclo de cura abreviada (EPCF5), com ciclo de cura com pós-cura (EPCF6) e com ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário (EPCF7), medidos com a fibra na direção paralela a longitude do corpo de prova dos compósitos, nas frequências de 1 e 10 Hz.

Os resultados de amortecimento interno ou tangente delta ( $\tan\delta$ ), podem ser vistos na figura 4.2.3.2. Analisando as curvas nota-se, no estado vítreo, a redução da  $\tan\delta$  dos compósitos EPCF6 e EPCF7 ( $\tan\delta = 0,003$  para frequência de 1 Hz), comparada com o EPCF5 ( $\tan\delta = 0,01$  para frequência de 1Hz). Na região de transição vítrea, o comportamento do pico de  $\tan\delta$ , foi praticamente constante, nas respectivas frequências. As temperaturas de transição vítrea (temperatura onde  $\tan\delta$  é máximo) dos compósitos EPCF5 e EPCF6 está praticamente constante nas respectivas frequências. O EPCF7 por sua vez apresentou um deslocamento do pico para a direita, aumentando a  $T_g$ , nas respectivas frequências.

Outra constatação é que os picos de  $\tan\delta$  desses compósitos com 12000 filamentos são, em média, 50 % menores que os menores obtidos pelos compósitos de 6000 filamentos.

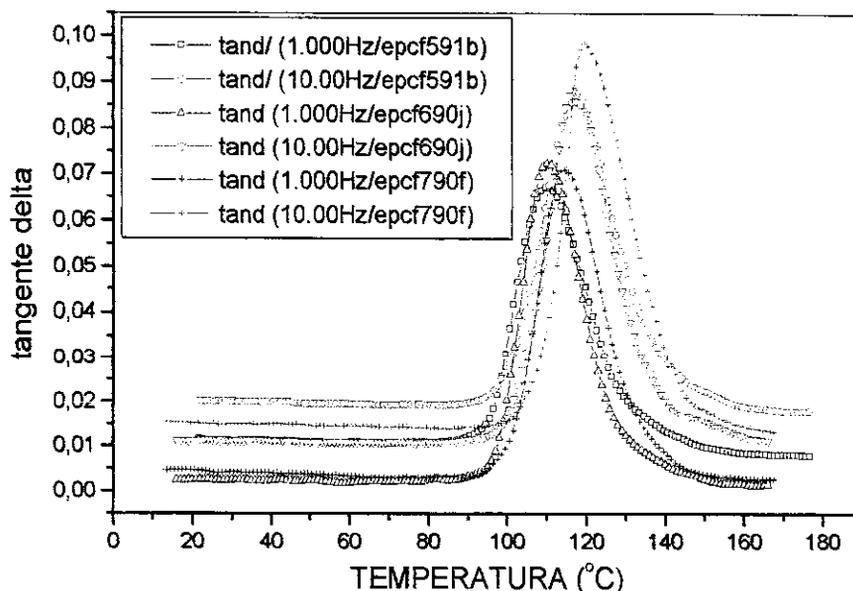


Figura 4.2.3.2. Variação da tangente delta ( $\tan\delta$ ) com a temperatura dos compósitos de 12000 filamentos, com ciclo de cura abreviada (EPCF5), com ciclo de cura com pós-cura (EPCF6) e com ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário (EPCF7), medidos com a fibra na direção longitudinal ao corpo de prova dos compósitos, nas frequências de 1 e 10 Hz.

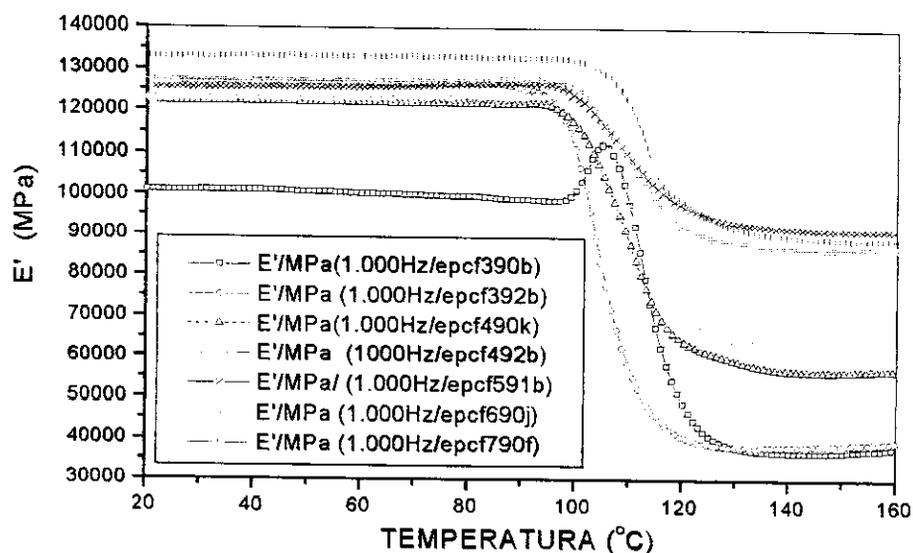
Nas figuras 4.2.3.3 e 4.2.3.4, são mostradas respectivamente a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e tangente delta ( $\tan\delta$ ), com a temperatura de todos os compósitos estudados, à frequência de 1Hz, já que para as demais frequências os resultados foram análogos.

Analisando a figura 4.2.3.3, pode-se classificar, no estado vítreo, os compósitos em três grupos: o primeiro, do EPCF390b, cujo módulo é o mais baixo, da ordem de 100 GPa, o segundo, cujo módulo está em torno de 125 GPa, de diversas variações de filamentos e ciclos de cura, mas que deram resultados muito semelhantes e, o terceiro, do EPCF7, com módulo de 135 GPa, sensivelmente maior que os demais, mas que teve o maior ciclo de cura, portanto o de maior custo de obtenção.

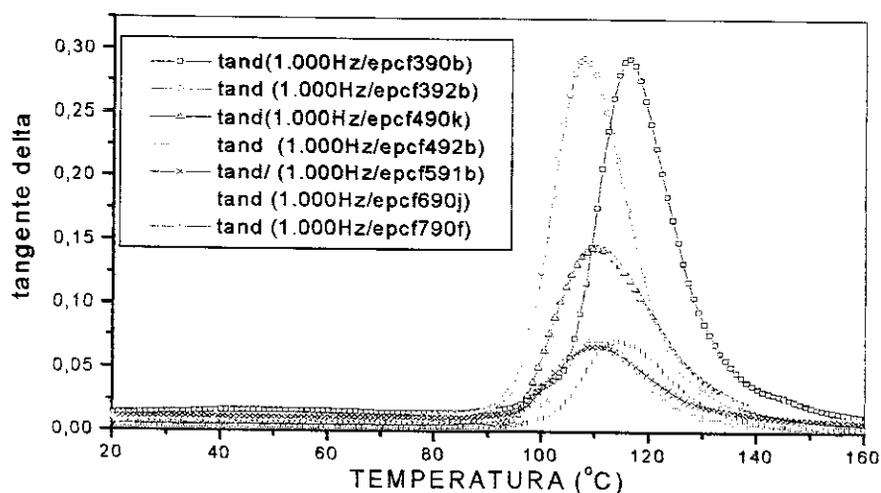
No estado borrachoso, acima da transição vítrea, também pode-se classificar os compósitos estudados em três grupos: o primeiro dos compósitos de 6000 filamentos, com ciclo de cura abreviada (EPCF390b) e com cura abreviada e pós-cura em temperatura ambiente por 18 meses (EPCF392), ambos com módulo em torno de 40 GPa; o segundo com módulo em torno de 60 GPa, representados pelos compósitos com 6000 filamentos, pós-cura em estufa (EPCF490k) e duas pós-curas, em estufa e à temperatura ambiente por

18 meses (EPCF492); e um terceiro grupo, dos compósitos de 12000 filamentos, com módulo em torno de 90 GPa.

A figura 4.2.3.4 também pode ser agrupada com mesma classificação da figura 4.2.3.3 no estado borrachoso, na região de transição vítrea, mostrando a relação íntima entre o módulo no estado borrachoso e o amortecimento na transição vítrea, quanto maior a variação do módulo, maior o pico de  $\tan \delta$



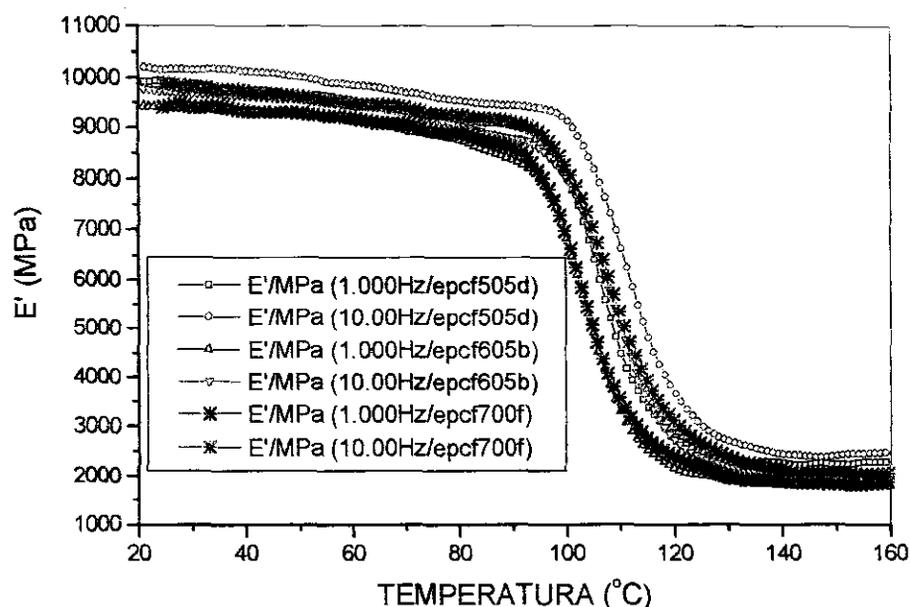
**Figura 4.2.3.3.** Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) com a temperatura, dos compósitos de 6000 filamentos: com ciclo de cura abreviada (EPCF390b); com ciclo de cura com pós-cura à temperatura ambiente (EPCF392); com ciclo de cura com pós-cura em estufa (EPCF490k); com ciclo de cura em estufa, seguido de nova pós-cura à temperatura ambiente por 18 meses (EPCF492). Para compósitos de 12000 filamentos: com cura abreviada (EPCF591); com pós-cura em estufa (EPCF690f); com pós-cura em estufa e resfriamento intermediário (EPCF7). Ensaio medido com a fibra na direção longitudinal ao corpo-de-prova dos compósitos, à frequência de 1 Hz.



**Figura 4.2.3.4.** Variação do amortecimento interno ou tangente delta ( $\tan \delta$ ) com a temperatura, dos compósitos de 6000 filamentos: com ciclo de cura abreviada (EPCF390b); com ciclo de cura com pós-cura à temperatura ambiente (EPCF392); com ciclo de cura com pós-cura em estufa (EPCF490k); com ciclo de cura em estufa, seguido de nova pós-cura à temperatura ambiente por 18 meses (EPCF492). Para compósitos de 12000 filamentos: com cura abreviada (EPCF591); com pós-cura em estufa (EPCF690f); com pós-cura em estufa e resfriamento intermediário (EPCF7). Ensaio medido com a fibra longitudinal ao corpo de prova dos compósitos, à frequência de 1 Hz.

#### 4.2.3.2 Compósito de 12000 filamentos com fibra na direção transversal

Nas figuras 4.2.3.5 e 4.2.3.6 são mostrados os resultados encontrados para os compósitos de 12000 filamentos com a fibra na direção transversal ao corpo-de-prova, respectivamente, para módulo de armazenamento ( $E'$ ) e tangente delta ( $\tan\delta$ ).



**Figura 4.2.3.5.** Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) com a temperatura dos compósitos de 12000 filamentos: com ciclo de cura abreviada (EPCF5); com ciclo de cura com pós-cura (EPCF6); com ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário (EPCF7). Ensaio medido com a fibra na direção transversal ao corpo de prova dos compósitos, às frequências de 1 e 10 Hz.

Na figura 4.2.3.5, a variação do módulo de armazenamento dos compósitos EPCF6 e EPCF7 são praticamente as mesmas, apenas a curva do EPCF5 está deslocada para a direita, sugerindo uma  $T_g$  maior, em ambas as frequências medidas.

A análise da tangente delta ( $\tan\delta$ ), na figura 4.2.3.6, mostra para a frequência de 1 Hz, valores de  $\tan\delta$  negativo, no estado vítreo. Estes valores devem ser desconsiderados, devido a instabilidade de medida, que não foi possível eliminar nestes corpos-de-prova, nem no estado vítreo, nem no estado borrachoso, após a transição vítrea.

Na região de transição vítrea, o pico de  $\tan\delta$  do EPCF7 foi sensivelmente menor, nas duas frequências medidas. Comparado com os resultados dos CPs com a fibra na longitudinal, os picos de amortecimento dos compósitos com fibra na transversal, foram significativamente maiores que com a fibra na direção paralela ao corpo-de-prova.

Portanto a diferença em termos de amortecimento interno para estes compósitos não foi expressiva. Para retirar-se as instabilidades de medida encontradas, seria necessário procurar outra relação geométrica entre espessura e largura de corpo de prova e também

novos parâmetros de regulação de medida no DMA. O resultado importante encontrado nesta direção, foi a confirmação do módulo de armazenamento muito próximo ao obtido pela regra da mistura.

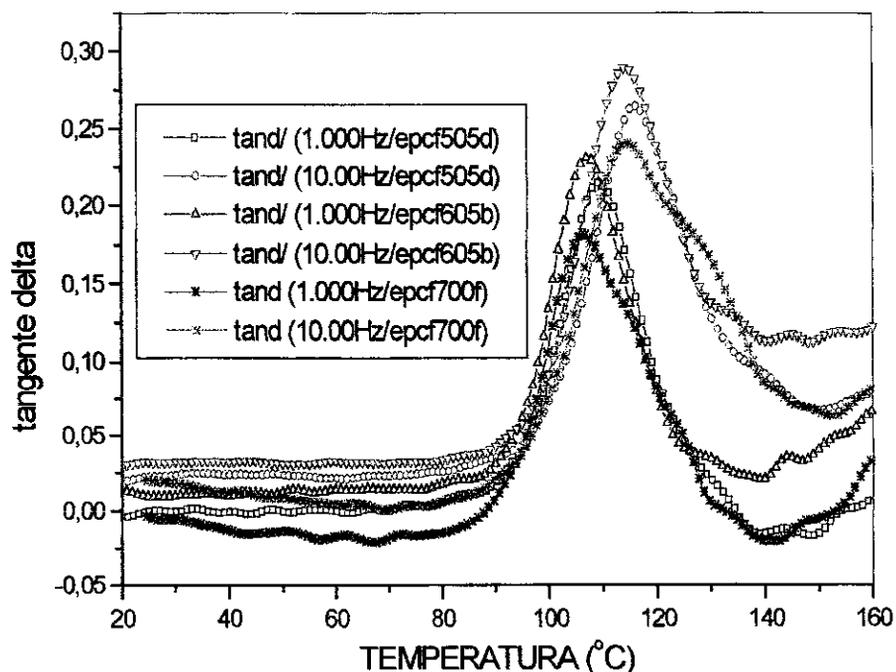


Figura 4.2.3.6. Variação da tangente delta ( $\tan\delta$ ) com a temperatura dos compósitos de 12000 filamentos: com ciclo de cura abreviada (EPCF5); com ciclo de cura com pós-cura (EPCF6); com ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário (EPCF7). Ensaios medidos com a fibra na direção transversal ao corpo-de-prova, às frequências de 1 e 10 Hz.

Semelhante ao caso dos compósitos de 6000 filamentos, passou-se a analisar e comparar o comportamento do módulo de armazenamento e  $\tan\delta$ , dos compósitos de 12000 filamentos, junto com o da resina. Estas comparações são mostradas nas figuras 4.2.3.7 e 4.2.3.8 para a variação de módulo e amortecimento interno, respectivamente.

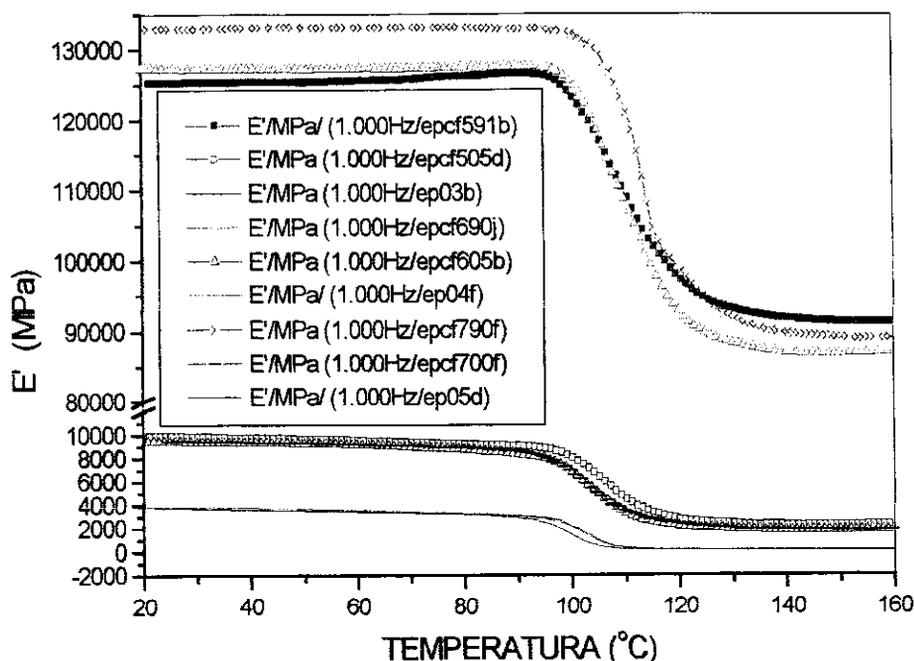
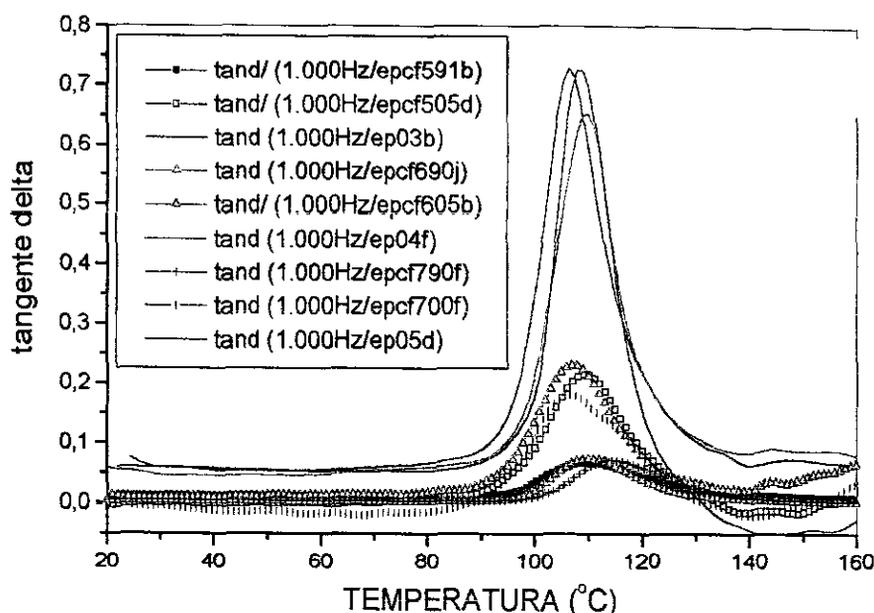


Figura 4.2.3.7. Variação do módulo de armazenamento nas direções na longitudinal e transversal ao corpo-de-prova dos compósitos de 12000 filamentos: com cura abreviada (EPCF5); com pós-cura (EPCF6); com pós-cura e resfriamento intermediário (EPCF7). Para os corpos-de-prova de resina: com cura abreviada (EP03); com pós-cura (EP04); com pós-cura e resfriamento intermediário (EP05). Ensaio à frequência de 1 Hz.

Na figura 4.2.3.7, observa-se que de maneira análoga aos compósitos de 6000 filamentos, existe o efeito multiplicador do fenômeno da transição vítrea no eixo das ordenadas. Ao contrário dos compósitos de 6000 filamentos, não se observa grandes diferenças de módulo, no estado borrachoso, dos compósitos com cura abreviada (EPCF5) e com pós-cura (EPCF6). De maneira geral, nos compósitos de 12000 filamentos a diferença entre o módulo no estado vítreo e no estado borrachoso, foi bem menor que no caso dos compósitos de 6000 filamentos.

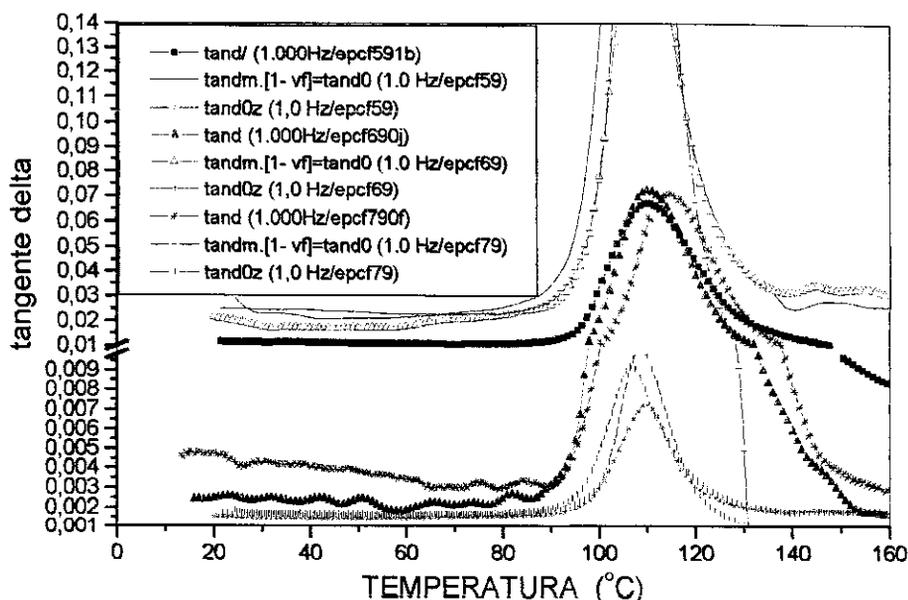


**Figura 4.2.3.8.** Variação da tangente delta ( $tand$ ) nas direções na longitudinal e transversal ao corpo-de-prova dos compósitos de 12000 filamentos: com cura abreviada (EPCF5); com pós-cura (EPCF6); com pós-cura e resfriamento intermediário (EPCF7). Para os corpos-de-prova de resina: com cura abreviada (EP03); com pós-cura (EP04); com pós-cura e resfriamento intermediário (EP05). Ensaio à frequência de 1 Hz.

Na figura 4.2.3.8, pode-se ver que os resultados para os compósitos de 12000 filamentos, são análogos aos obtidos para os compósitos de 6000 filamentos. Da mesma maneira que no primeiro caso, procurou-se avaliar o amortecimento da interface fibra/resina, com as mesmas considerações de que o amortecimento da fibra é muito menor que os demais envolvidos (interface e matriz). De maneira análoga aos compósitos de 6000 filamentos, com base nos modelos de Nielsen [20] e Murayma e Zorowski [18], determinou-se os amortecimentos considerando um compósito de baixa adesão interfacial entre a fibra e a matriz, para se analisar o amortecimento interfacial. A tabela 4.2.3.1 mostra as equações de amortecimento interno de baixa adesão segundo Zorowski, com as mesmas considerações feitas no caso dos compósitos de 6000 filamentos.

**Tabela 4.2.3.1.** Cálculo dos índices para amortecimento interno do compósito sem adesão interfacial ou fraco amortecimento da interface, contidos nos corpos-de-prova de compósitos de 12000 filamentos, segundo o modelo de Zorowski [18].

	EPCF5	EPCF6	EPCF7
Tand da fibra ( $tand_f$ )	<0,001	<0,001	<0,001
Fração volumétrica de fibra nos corpos-de-prova ensaiados (%) - $v_f$	60,96	62,54	57,03
Módulo da fibra ( $E_f$ )	230	230	230
$(tand_f \cdot E_f \cdot v_f) / (E_m \cdot v_m + E_f \cdot v_f)$	0,001	0,001	0,001
Fração volumétrica de resina nos corpos-de-prova ensaiados (%)	37,36	32,41	38,22
Módulo da resina no estado vítreo ( $E_m$ )	4,3	4,3	4,3
$(tand_m \cdot E_m \cdot v_m) / (E_m \cdot v_m + E_f \cdot v_f)$	0,0113 $tand_m$	0,0096 $tand_m$	0,0124 $tand_m$
Amortecimento ( $tand_0z$ ) do compósito sem considerar a adesão interfacial, modelo proposto por Zorowski [18]	0,001 + 0,0113 $tand_m$	0,001 + 0,0096 $tand_m$	0,001 + 0,0124 $tand_m$



**Figura 4.2.3.9.** Variação da tangente delta ( $\tan\delta$ ) na direção longitudinal ao corpo-de-prova dos compósitos e as respectivas tangentes delta com fraca adesão da interface pelo modelo de Nielsen[10] ( $\tan\delta_0$ ) e pelo modelo de Zorowski[18] ( $\tan\delta_{0z}$ ) para os compósitos: com cura abreviada (EPCF591b); com pós-cura (EPCF690J); com pós-cura e resfriamento intermediário (EPCF790f). Ensaio à frequência de 1 Hz.

Na figura 4.2.3.9 é mostrado o espectro de amortecimentos dos compósitos de 12000 filamentos. Como no caso dos compósitos de 6000 filamentos, o modelo de Nielsen não forneceu um bom resultado para o amortecimento de fraca adesão interfacial ( $\tan\delta_0$ ). No estado vítreo, o amortecimento de baixa adesão interfacial de Zorowski deu valores muito próximos aos encontrados nos compósitos de 6000 filamentos, mesmo com variações maiores nas frações volumétricas de fibra e de resina ( $\tan\delta_{0z}=0,0015$ ). O amortecimento da interface no EPCF591b, foi muito maior, cerca de 7 vezes a  $\tan\delta_{0z}$ , que nas demais variações de cura. O amortecimento dos compósitos com pós-cura (EPCF690j) e com resfriamento intermediário (EPCF790f), foi bem menor que no com cura abreviada, cerca de 3 a 4 vezes, e isso deveu-se ao amortecimento da interface, já que o amortecimento de baixa adesão interfacial foi praticamente o mesmo em todos os casos.

Na tabela 4.2.3.2 pode-se observar o quadro resumo das medidas no DMA, dos compósitos de 12000 filamentos, que tiveram comportamento semelhante aos compósitos de 6000 filamentos em termos de variação de módulo e amortecimento interno em medidas com a mesma configuração de compósito. Cabe ressaltar ainda que as variações de módulo de armazenamento vítreo e borrachoso (DE), neste caso foram ainda menores que nos compósitos de 6000 filamentos, em torno de 30 % para os de fibra na paralela e 70 % para os de fibra na transversal. Isto indica que a adesão da fibra na matriz ou a capacidade de transferir carga da matriz para a fibra foi maior neste caso que no compósito

de fibra de 6000 filamentos. Pelo mesmo fenômeno, K1 neste caso foi menor que para os compósitos de 6000 filamentos.

**Tabela 4.2.3.2.** Resumo, para os compósitos de 12000 filamentos, das principais medidas de módulo de armazenamento e tangente delta: no estado vítreo, (E1', tand1) à temperatura ambiente; no estado borrachoso (E2', tand2) à temperatura de 160 °C; picos máximos de tangente delta. Ensaios a 1 e 10 Hz.

Corpo prova	E1' (GPa)	E2' (GPa)	DE=(E1-E2)/E1	Máximo tand(1HZ)	Máximo tand(10HZ)	tand1 (1Hz)	tand2 (10Hz)	K=tand/DE	K1=maxtd/DE
<b>Compósito com ciclo de cura abreviada - EPCF5. Fibra na transversal ao CP.</b>									
Média	9,67	2,04	0,77	0,247	0,28	0,022	0,09	0,029	0,32
Desvio Padrão	0,43	0,45	0,03	0,05	0,05	0,014	0,008	0,02	0,06
<b>Fibra na longitudinal ao CP</b>									
Média	125,15	89,15	0,29	0,065	0,082	0,009	0,008	0,03	0,225
Desvio Padrão	3,6	3,3	0,08	0,009	0,01	0,002	0,001	0,008	0,026
<b>Compósito com ciclo de cura com pós-cura - EPCF6. Fibra na transversal ao CP.</b>									
Média	10,72	3,08	0,71	0,207	0,235	0,025	0,041	0,035	0,285
Desvio Padrão	1,26	1,28	0,08	0,04	0,057	0,015	0,03	0,022	0,05
<b>Fibra na longitudinal ao CP.</b>									
Média	128,33	86,27	0,33	0,078	0,093	0,004	0,005	0,011	0,237
Desvio Padrão	1,14	1,10	0,33	0,01	0,01	0,001	0,0006	0,004	0,022
<b>Comp. c/pós-cura e resfriamento intermediário - EPCF7. Fibra na transversal ao CP.</b>									
Média	9,89	1,96	0,80	0,190	0,247	0,004	0	0,0050	0,237
Desvio Padrão	0,50	0,50	0,03	0,02	0,024	0,001	0	0,001	0,014
<b>Fibra na longitudinal ao CP.</b>									
Média	134,10	89,63	0,33	0,071	0,092	0,007	0,008	0,022	0,214
Desvio Padrão	0,52	0,95	0,006	0,002	0,006	0,002	0,002	0,007	0,01

**Tabela 4.2.3.3.** Resumo dos principais valores de temperaturas na zona de transição vítrea Tg; "Onset" e "Endset", nas frequências de 1 e 10 Hz, dos compósitos de 12000 filamentos.

Corpo prova	Frequência de 1 Hz					Frequência de 10 Hz				
	Tg (°C)	Temp (°C)	tand	Temp (°C)	tand	Tg (°C)	Temp (°C)	tand	Temp (°C)	tand
<b>Comp. S/pós-cura e fibra de 12000 filamentos - EPCF5. Fibra na transversal ao CP.</b>										
Média	107,2	93,2	0,032	115,2	0,165	113,5	97,1	0,042	126,7	0,18
Desvio Padrão	3,9	3,8	0,023	5,3	0,094	4,1	3,7	0,016	5,6	0,01
<b>Fibra na longitudinal ao CP</b>										
Média	110,5	96,9	0,010	129,1	0,011	117,5	101,8	0,018	135,6	0,022
Desvio Padrão	0,9	1,2	0,003	1,4	0,0	0,4	1,3	0,003	0,7	0,001
<b>Comp. C/pós-cura e fibra de 12000 filamentos - EPCF6. Fibra na transversal ao CP</b>										
Média	106,7	93,6	0,030	120,4	0,070	112,1	98,4	0,040	128,1	0,110
Desvio Padrão	2,6	2,2	0,006	7,5	0,006	3,0	2,9	0,007	5,8	0,040
<b>Fibra na longitudinal ao CP</b>										
Média	111,7	99,8	0,000	128,3	0,008	118,1	104,3	0,010	135,4	0,020
Desvio Padrão	3,1	3,6	0,001	2,7	0,001	2,9	3,6	0,001	2,4	0,001
<b>Compósito c/pós-cura e resfriamento intermediário - EPCF7. Fibra na transversal ao CP</b>										
Média	104,1	91,8	-0,010	115,5	-0,027	111,4	94,9	0,010	131,9	0,110
Desvio Padrão	3,3	3,6	0,005	6,9	0,027	4,2	2,7	0,009	6,4	0,010
<b>Fibra na longitudinal ao CP</b>										
Média	112,5	99,6	0,004	131,5	0,010	119,0	105,8	0,020	139,3	0,020
Desvio Padrão	3,4	3,2	0,004	3,0	0,001	3,1	4,0	0,002	2,9	0,002

Na tabela 4.2.3.3 são resumidos os valores da transição vítrea e  $\tan \delta$  para os compósitos de 12000 filamentos. Os valores em branco, negativos ou zero se devem a instabilidade na medida, não têm significado físico, devendo ser desconsiderados.

### 4.3 Análise termogravimétrica

As análises dos compósitos feitas no TGA (analisador termogravimétrico), mostradas nas figuras 4.3.1 a 4.3.5, indicaram as porcentagens em massa de resina e fibra de carbono em cada um dos compósitos avaliados. Sabendo-se que a fibra de carbono queima acima de 700 °C, a perda de massa observada no gráfico entre 350 °C e 500 °C, deve-se a queima da resina.

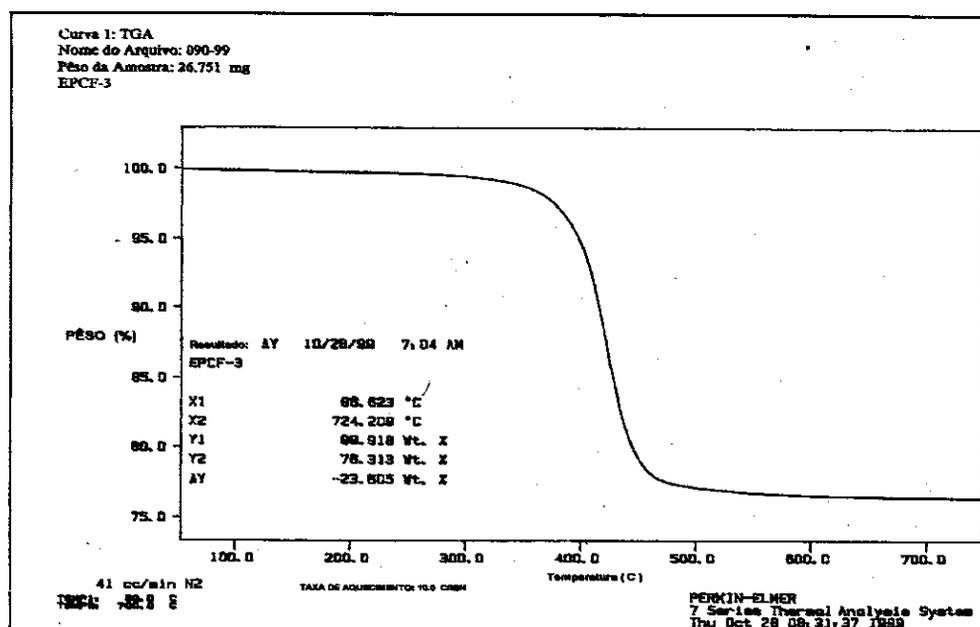


Figura 4.3.1. Curva de análise termogravimétrica do compósito EPCF3, 6000 filamentos e ciclo de cura abreviado.

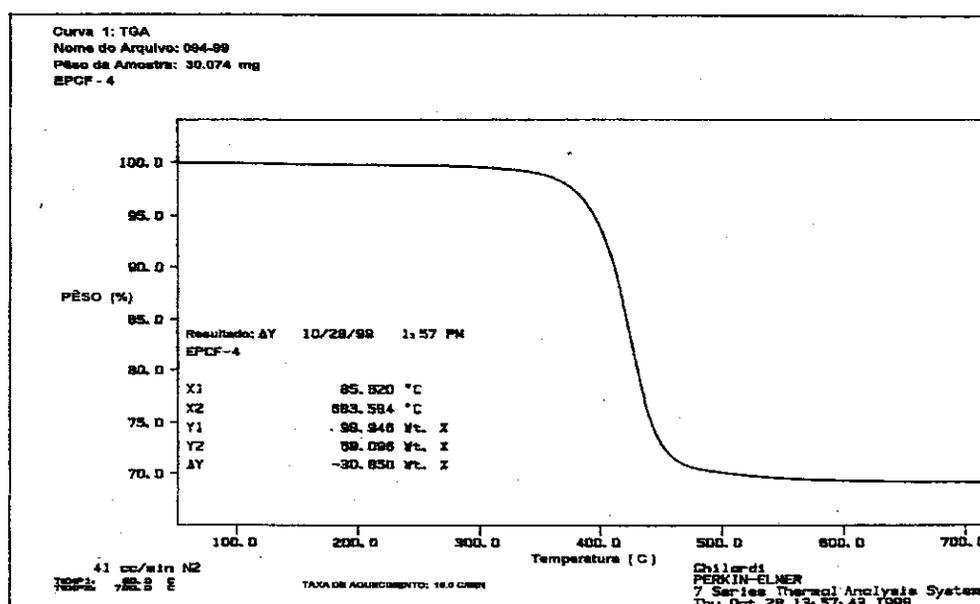


Figura 4.3.2. Curva de análise termogravimétrica do compósito EPCF4, 6000 filamentos e ciclo de cura com pós-cura.

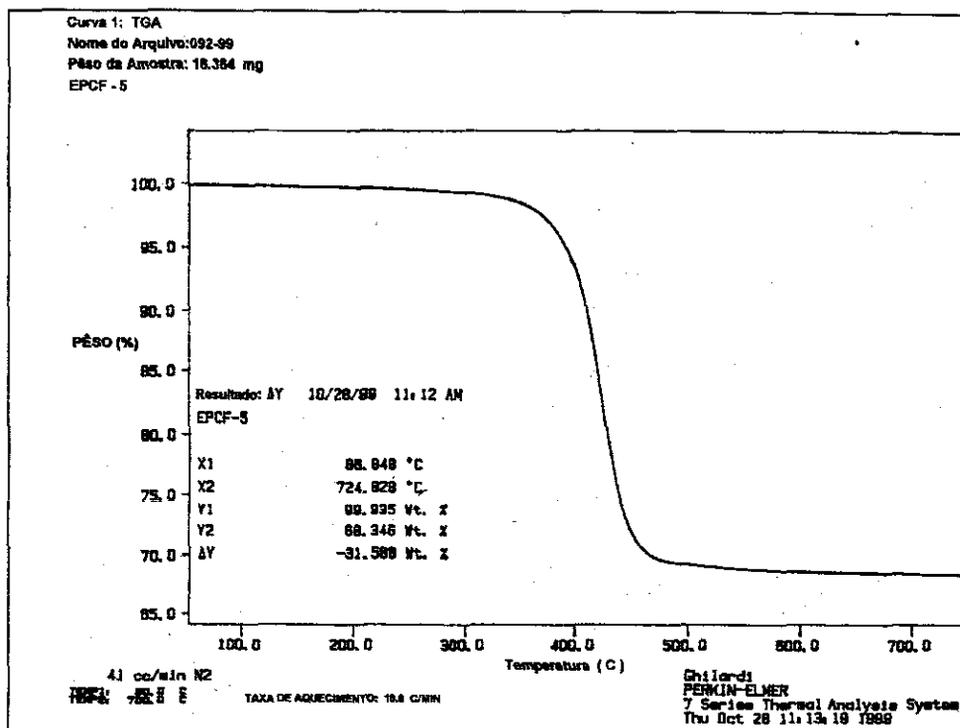


Figura 4.3.3. Curva de análise termogravimétrica do composto EPCF5, 12000 filamentos e ciclo de cura abreviado.

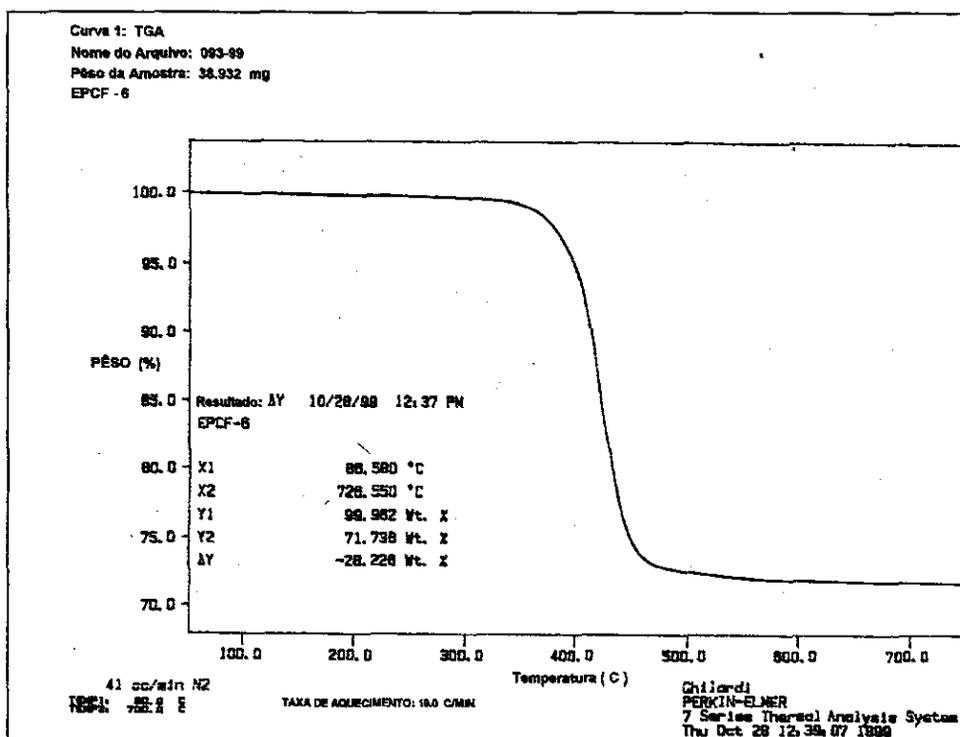


Figura 4.3.4. Curva de análise termogravimétrica do composto EPCF6, 12000 filamentos e ciclo de cura com pós-cura.

Os resultados dos ensaios de TGA, não apresentaram qualquer influência dos diversos ciclos de cura usados. A massa de resina queimou em todas as amostras na faixa de

temperatura de 300 °C a 600 °C. Num ensaio investigatório preliminar, na mesma faixa de temperatura, foi colocada apenas fibra de carbono para queimar e observou-se a queima de 2,072 % da massa de fibra, provavelmente esta massa é da cobertura ou “sizing”. Esta massa de fibra será descontada em todas as amostras de compósito estudada.

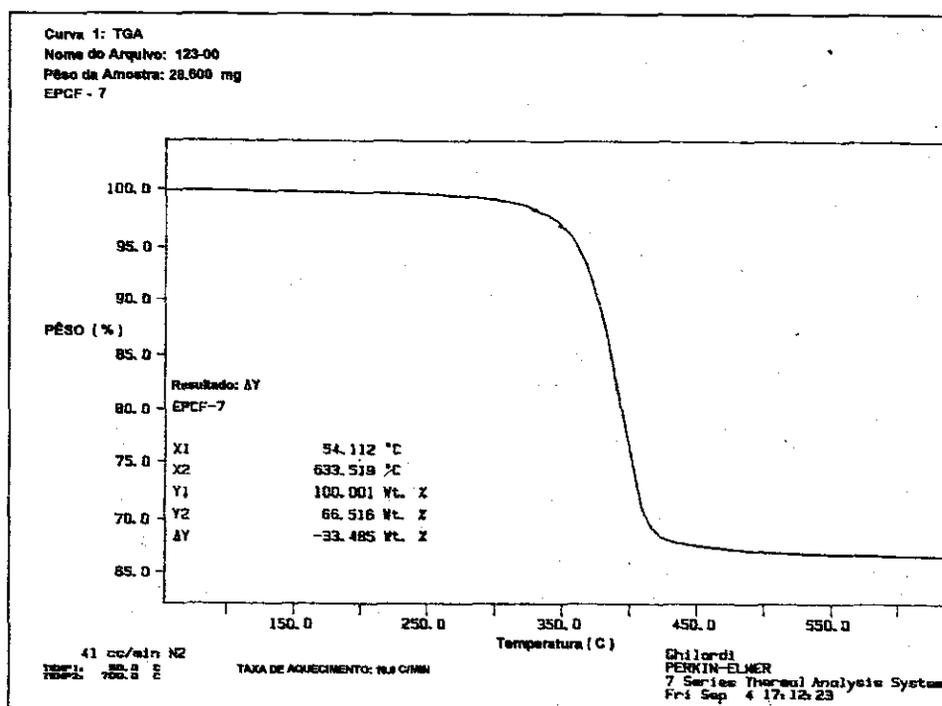


Figura 4.3.5. Curva de análise termogravimétrica do compósito EPCF7, 12000 filamentos e ciclo de cura com pós-cura, com resfriamento intermediário a temperatura ambiente entre a cura e pós-cura.

Para o cálculo da densidade dos compósitos utilizou-se o método de Arquimedes. Com base nos resultados de queima de massa de resina do TGA, as frações volumétricas foram calculadas conforme anexo B. Na tabela 4.3.1 são apresentadas as frações volumétricas calculadas das amostras.

Observa-se que a fração de vazios está alta, já que os valores desejados em compósitos produzidos por bobinamento de filamentos devem ser menores que 1 % e foram encontrados valores de até 5 %. Acredita-se que isso se deva à substituição das bolsas de celofane evacuadas por placas de alumínio apertadas sobre o mandril. Estas placas não se mostraram eficientes para retirar os gases formados durante o ciclo de cura, indicando a necessidade de ter-se algo que aplique uma diferença de pressão da face externa do mandril até a superfície externa do compósito acelerando a retirada de gases.

**Tabela 4.3.1.** Resumo dos resultados obtidos no TGA e determinação das frações volumétricas de vazios, resina e fibra dos compósitos estudados.

	EPCF3	EPCF4	EPCF5	EPCF6	EPCF7
Densidade amostra - Dc (g/cm <sup>3</sup> )	1,5271	1,4878	1,5569	1,5244	1,4966
%média de resina em massa - rm (TGA)	23,605	30,85	31,588	28,226	33,485
%média de fibra (c/ correção) em massa - fc	78,467	71,222	70,484	73,846	68,587
%média de resina(c/correção) em massa - rc	21,533	28,778	29,516	26,154	31,413
Densidade da resina - dr (g/cm <sup>3</sup> )	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
Densidade da fibra - df (g/cm <sup>3</sup> )	1,76	1,76	1,80	1,80	1,80
% volumétrica de vazios do compósito - vv	5,18	4,98	1,67	5,04	4,75
% volumétrica de resina - vr	26,73	34,81	37,36	32,42	38,22
% volumétrica de fibra - vf	68,09	60,21	60,96	62,54	57,03

Outra constatação é a alta fração volumétrica de resina com grande variação de 26,7 a 38,2 %, indicando que as placas de alumínio retiveram resina em toda a espessura do compósito. Como todos os compósitos foram produzidos pelo mesmo processo, provavelmente a variação de fração se deva a não uniformidade de pressão das placas de alumínio sobre o mandril. Para trabalhos futuros essas placas poderiam ser substituídas ou ao menos posicionadas e apertadas sobre o mandril com torque do parafuso controlado, de modo a manter a mesma pressão em todas as cinco placas, como tentativa de se diminuir a variação da fração volumétrica. Porém o torque não deve ser excessivo, caso contrário poderá aumentar a fração de vazios, por impedir a migração dos gases pela placa.

Utilizando-se a regra das misturas, com os dados de módulo de elasticidade da fibra e da resina fornecidos pelo respectivos fabricantes e com as frações volumétricas de resina e fibra calculadas (tabela 4.3.1), calculou-se os módulos de elasticidade longitudinal e transversal do compósito. Foram desprezadas neste cálculo, as frações de vazios apesar de estarem acima de 1% e portanto introduzir erro na regra da mistura que admite volume de vazios menores que 1%. Na tabela 4.3.2 estão colocados os valores encontrados. Cabe ressaltar que tanto para o módulo longitudinal quanto transversal, as linhas da tabela 4.3.2 denominadas “mód. Elast. (regra da mistura com dados do fabricante)” referem-se ao cálculo do módulo potencial do compósito, utilizando os valores de módulo de elasticidade informados pelos respectivos fabricantes de fibra e resina. As linhas denominadas “mód. Elast. (regra da mistura e módulo da resina medida pelo DMA)”, indicam que o módulo potencial do

compósito, foi calculado usando valores de módulo da resina medido pelo DMA, sendo que o módulo da fibra é o indicado pelo fabricante. A diferença entre eles é desprezível, menor que 0,1 %.

Quando compara-se o módulo de elasticidade calculado pela regra da mistura ou seja, o módulo potencial do compósito, com o módulo de armazenamento medido pelo DMA, verifica-se que as diferenças são significativas. Dos compósitos produzidos com fibra de 6000 filamentos com ciclo de cura com pós-cura, o EPCF4 teve o módulo (longitudinal) medido pelo DMA igual a 90 % do seu módulo potencial. Enquanto que o módulo medido do EPCF3, sem pós-cura, só chegou a 79 % do seu módulo potencial.

**Tabela 4.3.2.** Comparação entre os módulos de armazenamento à flexão, longitudinal e transversal ao corpo-de-prova, dos compósitos medidos pelo DMA, com os módulos de elasticidade calculados com base na regra das misturas.

	EPCF3	EPCF4	EPCF5	EPCF6	EPCF7
Mód. elastic. fibra em GPa (dado do fabricante)	230,00	230,00	230,00	230,00	230,00
Mód. elastic. resina em GPa (dado do fabricante)	4,30	4,30	4,30	4,30	4,30
Mód. elastic. resina em GPa (medido pelo DMA)	3,76	3,89	3,76	3,89	3,90
<b>Módulo na longitudinal do compósito</b>					
Mód. elast. em GPa (regra mistura e dados fabricante)	157,75	139,97	141,83	145,24	132,80
Mód. elast. em GPa (regra mistura com mód. resina medido no DMA)	157,60	139,83	141,62	145,11	132,66
Mód. elast. em GPa (medido pelo DMA)	124,00	126,00	125,00	127,00	133,00
Razão módulo medido DMA / módulo regra mistura	0,79	0,90	0,88	0,88	1,00
<b>Módulo na transversal do compósito</b>					
Mód. elast. em GPa (regra mistura e dados fabricante)	15,35	11,97	11,17	12,80	10,94
Mód. elast. em GPa (Regra mistura com mód. resina medido no DMA)	13,50	10,86	9,80	11,62	9,95
Mód. elast. em GPa (medido pelo DMA)	8,90	8,85	9,80	9,40	9,40
Razão módulo medido DMA / módulo regra mistura	0,66	0,82	1,00	0,81	0,95

Nos compósitos produzidos com fibra de 12000 filamentos, os compósitos EPCF5, sem pós-cura, e o EPCF6, com pós-cura, obtiveram módulos (longitudinal) medidos pelo DMA, de 88 % do módulo potencial. O compósito EPCF7, com pós-cura e resfriamento à temperatura ambiente entre cura e pós-cura, obteve módulo medido de 100 % do módulo

potencial, evidenciando a necessidade de otimização do ciclo de cura para obter do compósito o máximo de seu potencial. Observa-se também que para diferentes fibras, produzidas por fabricantes diferentes, cada uma com sua cobertura para melhorar a aderência, os ciclos de cura resultam em diferentes comportamentos de módulo de armazenamento.

O módulo transversal teve comportamento semelhante ao longitudinal, exceto no caso do EPCF5, que obteve módulo medido de 100 % do potencial. Observando a fração volumétrica de vazios, vê-se que foi a única próxima de 1%. Portanto, pode-se inferir que, para se obter módulo transversal real próximo do potencial, é necessário ter-se fração volumétrica de vazios menor que 1%.

Portanto utilizando a técnica de análise termogravimétrica pode-se concluir que para obter módulos próximos dos potenciais deve-se utilizar o ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário entre cura e pós-cura e procurar obter fração de vazios menores que 1%. Uma sugestão para trabalhos futuros é investigar o resultado quando se diminui os tempos de permanência durante a cura a 130 °C, na pós-cura a 150 °C ou ainda se é necessário resfriar o material até à temperatura ambiente para se obter os mesmos resultados.

#### 4.4 Análise de calorimetria diferencial por varredura

As análises dos compósitos feitas no DSC (“Differential Scanning Calorimetry”) permitiram avaliar a zona de transição vítrea e a temperatura de transição vítrea dos compósitos e da resina estudada. Na figura 4.4.1 é mostrado um exemplo dos resultados obtidos, onde a temperatura chamada “Onset” refere-se a temperatura de início de transição vítrea, a chamada “Endset”, temperatura de término de transição vítrea e o “Mid point”, ao ponto médio da região de transição vítrea, também conhecido como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

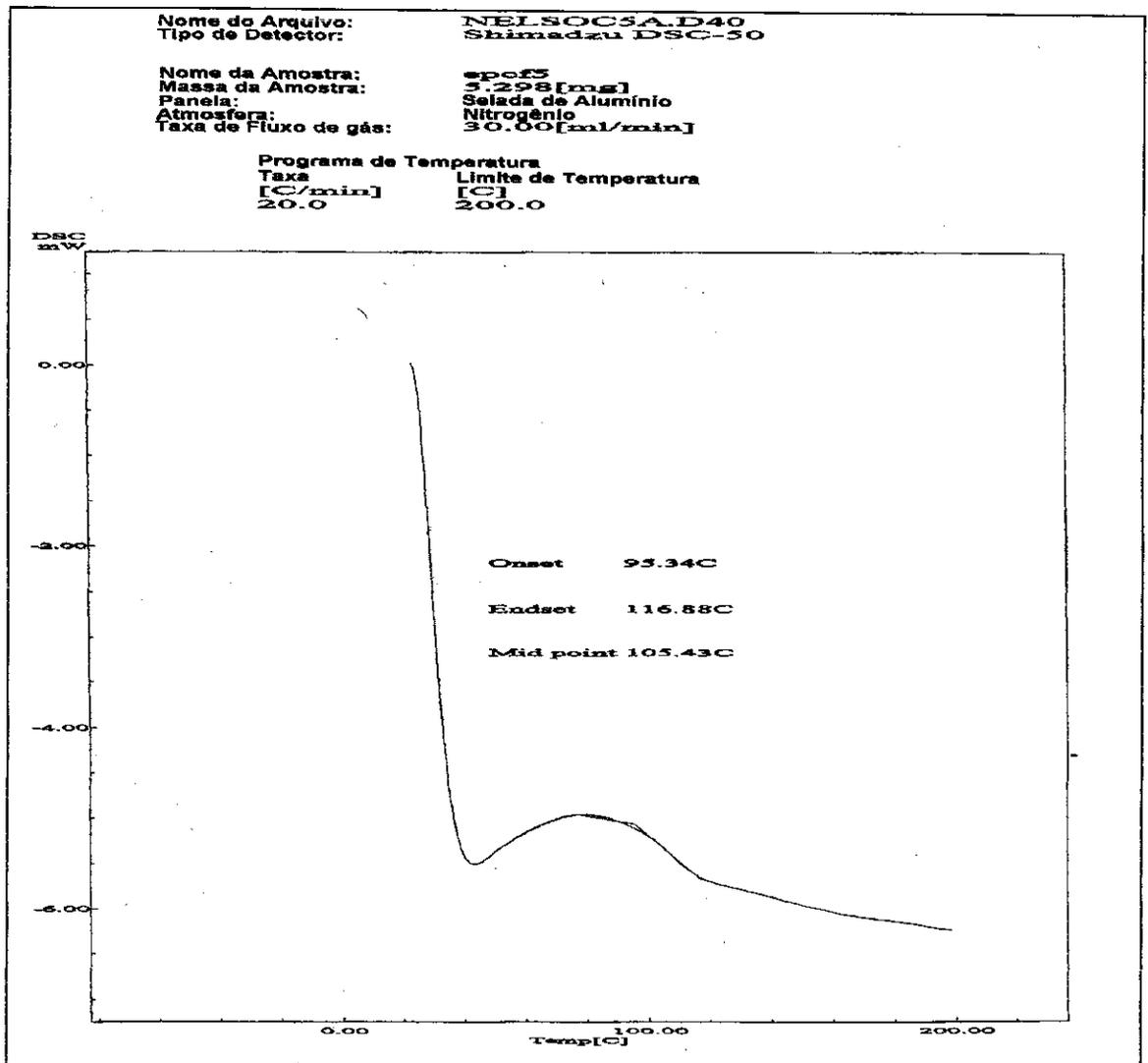


Figura 4.4.1. Curva exemplo do ensaio DSC do compósito EPCF5, 12000 filamentos e ciclo de cura sem pós-cura.

Os principais resultados dos ensaios em DSC, dentro da zona de transição vítrea, podem ser vistos nas tabelas 4.4.1 e 4.4.2. Analisando a tabela 4.4.1 pode-se observar que na média, a zona de transição vítrea da amostra de resina com pós-cura e resfriamento (EP05) foi menor (cerca de 3 °C) que nos outros dois, indicando que este ciclo de cura diminuiu a zona de transição. A temperatura de transição vítrea (Tg), por sua vez também ficou maior (cerca de 4 °C), indicando que houve um deslocamento para a direita da zona de transição vítrea. É importante salientar que estas observações ficam prejudicadas pela amplitude de variação encontrada nas medidas, por vezes da mesma ordem de grandeza dos acréscimos e dos deslocamentos da zona de transição, mas de qualquer forma mostram uma tendência, que talvez a regulagem do aparelho e a preparação das amostras estejam mascarando. Não se observa diferenças significativas entre as amostras EP02 e EP04.

**Tabela. 4.4.1.** Resumo dos ensaios em DSC da resina epóxi usada para produzir os compósitos, na zona de transição vítrea, "ONSET" e "ENDSET" referem-se ao início e fim da transição vítrea e "MIDPOINT" a temperatura de transição vítrea (Tg).

EPÓXI	"ONSET" (°C)	"ENDSET" (°C)	Varição (°C) ("Endset" - "Onset")	"MIDPOINT" ou Tg (°C)	
EP03	Média	107,8	125,4	17,6	115,9
	Desvio padrão	2,0	0,4	1,7	1,9
EP04	Média	108,7	126,2	17,7	115,7
	Desvio padrão	2,7	0,6	3,5	3,2
EP05	Média	111,6	127,3	15,7	119,3
	Desvio padrão	0,8	1,0	3,0	0,9

Na tabela 4.4.2 pode-se observar que a zona de transição do compósito com ciclo com pós-cura e resfriamento é igual ao da resina, em torno de 15,7 °C. Nos compósitos de fibra de carbono de 12000 filamentos (EPCF5, EPCF6 e EPCF7), observa-se que a zona de transição vítrea vai diminuindo à medida que aumenta o ciclo de cura, porém a Tg aumenta 6 °C de EPCF5 para o EPCF6 (pós-cura sem resfriamento intermediário) e permanece praticamente constante do EPCF6 para o EPCF7 (pós-cura com resfriamento intermediário). Novamente as variações entre as medidas prejudicam estas observações por estarem na mesma ordem de grandeza.

Analisando apenas a Tg, pode-se dizer que houve, na média, um sensível aumento da Tg do EPCF5 para o EPCF6, de 104,2 °C para 111,1 °C, e praticamente nenhum aumento de EPCF6 para EPCF7, onde o ciclo de cura é muito mais longo.

Nas figuras 4.4.2 e 4.4.3 são mostradas as curvas resultantes dos ensaios de DSC do compósito EPCF3 e EPCF4 (fibra de carbono com 6000 filamentos e ciclo de cura abreviado e ciclo com pós-cura, respectivamente). Observa-se que as regiões de transição estão praticamente na mesma faixa de temperatura, porém a forma das curvas nos dois compósitos é diferente. Nos gráficos da direita são mostrados os fluxos de calor por unidade de massa, e deveria ser esperado que as taxas de calor por unidade de massa entre as amostras fossem iguais ou muito próximas a cada temperatura, já que a única variável entre as medidas foi a massa da amostra. Estes gráficos podem dar uma idéia da reprodutibilidade do ensaio, pois como pode ser visto as curvas do EPCF3, cujas amostras estavam com massa maior, ficaram mais próximas umas das outras, enquanto no EPCF4 as curvas ficaram nitidamente paralelas, mas transladadas no eixo do fluxo de calor. Estas alterações não afetam o cálculo da zona de transição e da temperatura de transição vítrea, mas indicam que para estes materiais, os resultados teriam menor variação se as amostras tivessem massa mínima de 9 mg. Porém, é muito difícil colocar esta quantidade de massa nos cadinhos disponíveis nos aparelhos, partindo de material raspado dos corpos-de-prova.

Nas figuras 4.4.4, 4.4.5 e 4.4.6 são mostrados os resultados dos compósitos EPCF5, EPCF6 e EPCF7, (todos com fibra de carbono de 12000 filamentos) com ciclo de cura abreviado, pós-cura e pós-cura com resfriamento intermediário, respectivamente. Observa-se que os formatos das curvas são muito semelhantes. As curvas de fluxo de calor por unidade de massa do EPCF7 tem praticamente o mesmo fluxo de calor em cada temperatura, indicando que os ensaios foram reprodutivos.

**Tabela. 4.4.2** Resumo dos ensaios em DSC dos compósitos na zona de transição vítrea, onde "ONSET" e "ENDSET" referem-se ao início e fim da transição vítrea, respectivamente e "MIDPOINT" a temperatura de transição vítrea (Tg).

COMPÓSITOS		"ONSET" (°C)	"ENDSET" (°C)	Varição (°C) ("Endset" - "Onset")	"MIDPOINT" ou Tg (°C)
EPCF3	Média	106,4	122,1	15,4	114,7
	Desvio padrão	2,6	2,4	2,0	2,6
EPCF4	Média	104,1	121,8	17,7	112,4
	Desvio padrão	1,4	1,2	2,0	1,2
EPCF5	Média	95,5	115,0	19,5	104,2
	Desvio padrão	0,6	1,6	1,9	1,1
EPCF6	Média	103,1	121,5	18,5	111,1
	Desvio padrão	2,6	0,9	3,2	1,6
EPCF7	Média	103,5	118,7	15,2	111,6
	Desvio padrão	2,6	1,0	1,9	1,8

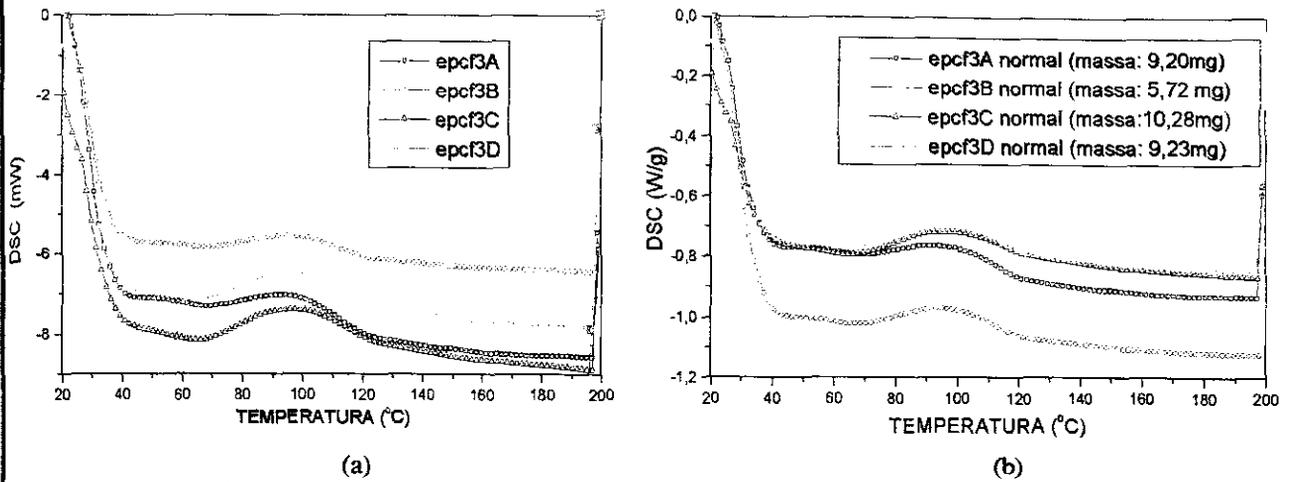


Figura 4.4.2. Curvas de ensaio DSC do composto EPCF3 (fibra de carbono de 6000 filamentos e ciclo de cura abreviado), (a) fluxo total de calor nas amostras, (b) fluxo de calor por unidade de massa nas amostras.

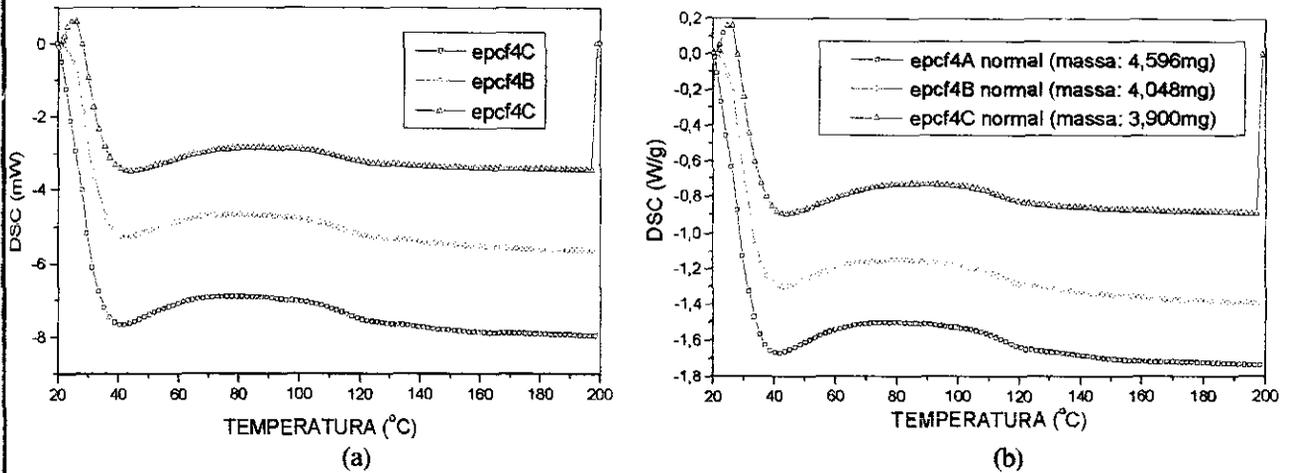


Figura 4.4.3. Curvas de ensaio DSC do composto EPCF4 (fibra de carbono de 6000 filamentos e ciclo de cura com pós-cura), (a) fluxo total de calor nas amostras, (b) fluxo de calor por unidade de massa nas amostras.

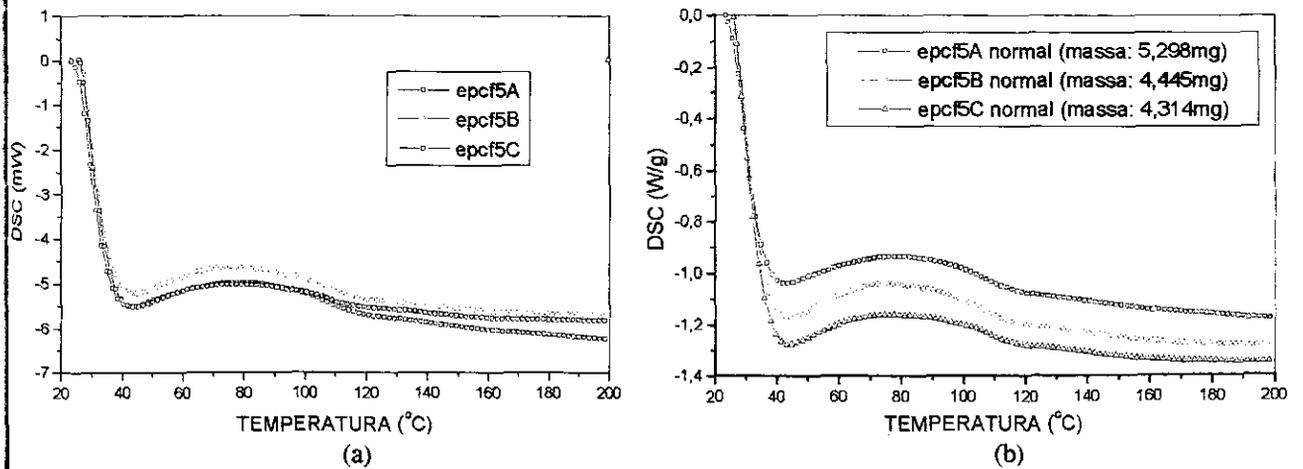


Figura 4.4.4. Curvas de ensaio DSC do composto EPCF5 (fibra de carbono de 12000 filamentos e ciclo de cura abreviado), (a) fluxo total de calor nas amostras, (b) fluxo de calor por unidade de massa nas amostras.

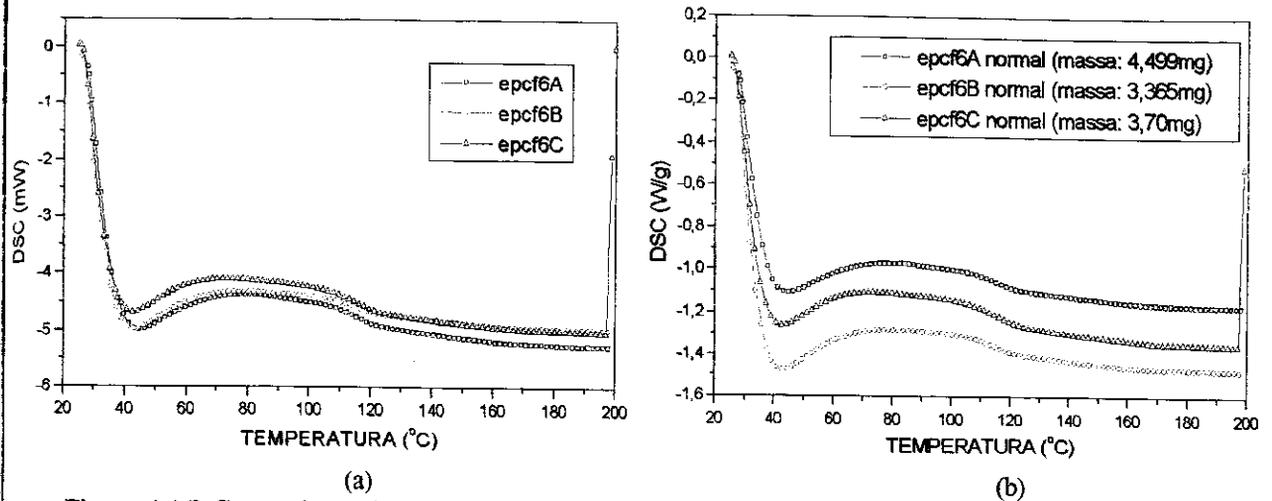


Figura 4.4.5. Curvas de ensaio DSC do composto EPCF6 (fibra de carbono de 12000 filamentos e ciclo de cura com pós-cura), (a) fluxo total de calor nas amostras, (b) fluxo de calor por unidade de massa nas amostras.

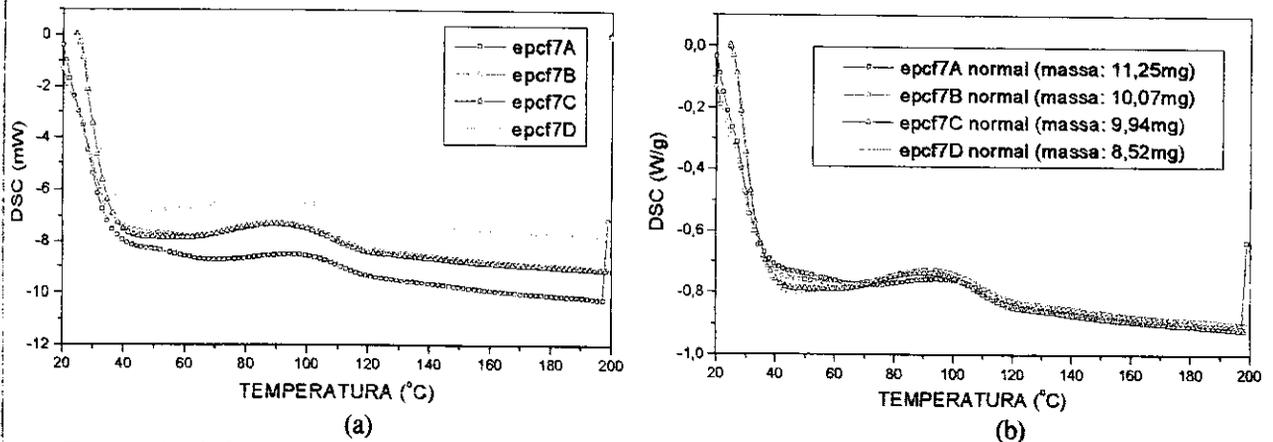
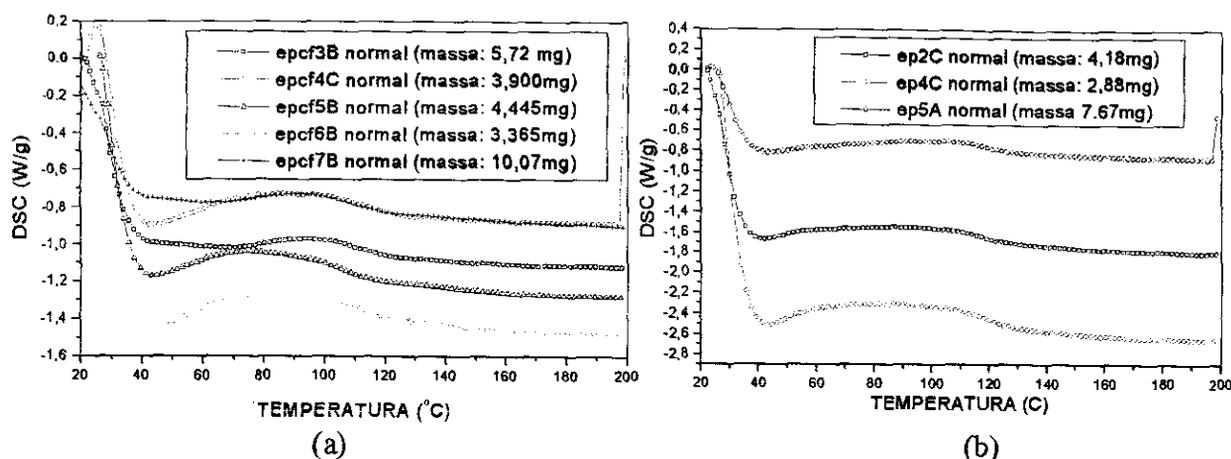


Figura. 4.4.6. Curvas de ensaio DSC do composto EPCF7 (fibra de carbono de 12000 filamentos e ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário), (a) fluxo total de calor nas amostras, (b) fluxo de calor por unidade de massa nas amostras.

Nesses ensaios conseguiu-se colocar um mínimo de 9 mg de massa nos cadinhos, reforçando a observação do EPCF3 de que para estes materiais deve-se colocar no cadinho massa superior a 9 mg. Durante a preparação, muitas amostras foram perdidas, pois o cadinho ficando muito cheio por vezes a tampa ficou torta, e o cadinho não teve uma selagem adequada. Cabe salientar ainda que todos os ensaios foram feitos com taxa de aquecimento de 20 °C/ minuto. Isto porque, os ensaios feitos com taxas menores, as regiões de transição ficaram quase imperceptíveis, como indicou Heisenberg [15], e sabe-se que com taxas de aquecimento dessa ordem, a  $T_g$  calculada no ensaio, por exemplo pode ficar maior até 5 °C que a calculada com taxas da ordem de 1 °C/ minuto, como indica Haines [14].



**Figura 4.4.7.** Curvas comparativas dos ensaios em DSC, (a) compósitos: EPCF3 (fibra de carbono de 6000 filamentos, ciclo de cura abreviado); EPCF4 (fibra de carbono de 6000 filamentos, ciclo de cura com pós-cura); EPCF5 (fibra de carbono de 12000 filamentos, ciclo de cura abreviado); EPCF6 (fibra de carbono de 12000 filamentos, ciclo de cura com pós-cura); EPCF7 (fibra de carbono de 12000 filamentos, ciclo de cura ciclo de cura com pós-cura e resfriamento intermediário), (b) resina epóxi com diversos ciclos de cura: EP2 (cura abreviada); EP4 (cura com pós-cura); EP5 (cura com pós-cura e resfriamento intermediário).

Na figura 4.4.7 são comparadas as curvas de DSC dos compósitos e das resinas epóxi ensaiadas. Pode-se observar que qualitativamente as transições se dão na mesma faixa de temperatura e as diferenças de  $T_g$ , por exemplo são pequenas e observadas quando se processa o cálculo da mesma. Não se observa grandes diferenças entre a transição vítrea na resina e no compósito, indicando que esta transição independe da fibra de carbono, ou da quantidade de filamentos presentes na fibra.

Os ensaios em DSC não permitiram outras observações quanto as diferenças de propriedades mecânicas e de amortecimento ou atrito interno. Até mesmo as diferenças de  $T_g$  e transição vítrea foram pequenas entre os compósitos produzidos com diferentes fibras de carbono e diferentes ciclos de cura. Como na maioria das aplicações destes compósitos, estes são usados antes da região de transição vítrea. Procurando-se então obter maiores propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade ou armazenamento, que devem crescer com o aumento da  $T_g$ , como menciona Cowie[4]. Os ciclos de cura maiores foram os com pós-cura, porém estes ciclos são muito longos e onerosos quando comparados com o abreviado. Outra preocupação é com a temperatura de início de transição vítrea ("ONSET"), onde o material tem suas propriedades sensivelmente modificadas, portanto procura-se conhecer esta temperatura para utilizar o material abaixo dela.

#### 4.5. Correlação entre as técnicas utilizadas

Algumas das técnicas utilizadas para caracterização, trouxeram resultados que puderam ser comparados:

- A técnica do MEV possibilitou comparar os vazios observados com a fração volumétrica de vazios calculada pela técnica de densidade de Arquimedes, e dos resultados de perda de massa retirados do TGA. Uma avaliação qualitativa, em área, das fotos do MEV, confirmou os valores de fração volumétrica de vazios encontrados no TGA, vide figuras 4.1.1 até 4.1.10 e tabela 4.3.1.

- Com a técnica do DSC, obteve-se valores de temperatura de transição vítrea e início e fim da região de transição vítrea, que puderam ser comparadas com os valores obtidos pelo DMA. Houve diferenças entre os valores encontrados, vide tabelas 4.2.1.2, 4.2.2.2 e 4.2.3.2 para o DMA e tabelas 4.4.1 e 4.4.2 para o DSC. No DSC, o fenômeno de transição vítrea é avaliado pela variação da energia térmica absorvida durante a transição, enquanto no DMA, a mesma transição é avaliada pela absorção da energia mecânica durante a vibração do corpo-de-prova em modo de flexão. O DMA possibilitou melhores avaliações de detalhes que estavam ocorrendo na transição vítrea, como o amortecimento da interface. Como afirma Haines [14], o DMA mostrou-se mais sensível, de fácil operação e ajuste para determinação da transição vítrea. A obtenção correta de valores de módulo, exigiu correções nas dimensões dos corpos-de-prova.

- A técnica do TGA, adicionada à determinação das densidades por Arquimedes, possibilitou obter as frações volumétricas de fibra e resina, e com isso determinar os valores esperados de módulo dos compósitos, segundo a regra das misturas. Esses valores de módulo puderam ser comparados aos obtidos nos ensaios de DMA. Esta comparação foi importante para avaliar-se a qualidade dos valores de módulo obtidos pelo DMA, modificar o ajuste do aparelho e corrigir as dimensões dos corpos-de-prova para obter valores corretos de módulo no estado vítreo. Cabe ressaltar que Haines [14] afirma que uma das limitações do DMA é a correta obtenção do módulo de elasticidade. Num trabalho investigatório para determinação do

valor do módulo de armazenamento, é necessário confirmar os dados com os obtidos por outras técnicas como ensaio de tração; tudo isto na região vítrea do compósito. A avaliação qualitativa do comportamento do módulo com a temperatura, com diferentes ciclos de cura e diferentes tipos de fibra, pode ser feita com sensibilidade.

## 5. CONCLUSÕES

### *Sobre as técnicas utilizadas neste estudo:*

A técnica de DMA mostrou-se ser a mais sensível, para avaliar as variações de propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos obtidos;

A técnica de DMA pode ser uma alternativa para o controle da qualidade de compósitos produzidos a técnicas como TGA (mede fração volumétrica, onde se obtém o módulo) e DSC (mede a transição vítrea);

As restrições ao uso da técnica do DMA são, para o presente caso:

- Dificil obtenção dos corpos-de-prova planos a partir do bobinamento de filamentos. No processo normal de bobinamento os vazios são menores que 1%, neste trabalho obteve-se 5%;
- Dificil obtenção do módulo correto, principalmente para compósitos multidirecionais, sem simetria na espessura.

A técnica de TGA mostrou-se sensível para obter as frações volumétricas, principalmente para avaliar os vazios. Para avaliação do módulo do compósito, é necessário usar os valores de módulo da fibra ou da resina, medidos em outros ensaios;

A técnica de MEV também trouxe boas informações quanto a distribuição de resina, fibra e vazios. A preparação de amostras é complexa, já que além da cobertura de ouro, é necessário um trabalho minucioso para garantir que não há incrustações de resina na superfície das amostras;

A técnica de DSC mostrou-se, neste caso, pouco sensível para avaliar as propriedades térmicas, e a preparação das amostras também não é simples, dado a necessidade de colocar mais de 10 mg para obter resultados mais reprodutíveis..

A técnica de DMA mostrou-se extremamente útil na compatibilização dos dois aspectos, otimização do ciclo de cura e propriedades mecânicas superiores.

### *Sobre a obtenção dos compósitos estudados:*

#### *Compósitos com fibra de 6000 filamentos (thornell)*

- É necessário alterar parâmetros de fabricação para diminuir a fração volumétrica de vazios. Para tanto pode-se alterar parâmetros como:
  - diminuir a velocidade de bobinamento;

- diminuir a viscosidade da resina durante o bobinamento; e
- alterar o projeto das placas de alumínio, para facilitar a saída da resina durante a cura.

*Compósitos com fibra de 12000 filamentos (toray)*

- O EPCF7 (com pós-cura e resfriamento intermediário) não apresentou regiões ricas em resina, outra vantagem deste ciclo de cura, além de obter maior módulo dentre os demais estudados;
- Como foi mostrado nas análises em MEV, é necessário diminuir a concentração de regiões ricas em resina entre as fibras, nos EPCF5 e 6 (sem e com pós-cura). Para tanto pode-se alterar parâmetros como:
  - diminuir a viscosidade da resina durante o bobinamento;
  - aumentar a tensão da fibra durante o bobinamento; e
  - aumentar o tempo de exposição da fibra ao molhamento da resina.

*Sobre a caracterização dos compósitos estudados*

*Compósitos com fibra de 6000 filamentos (thornell)*

- Propriedades como módulo e amortecimento interno (tand) caminham em direções contrárias:
  - Para máximo amortecimento usar ciclo de cura abreviado (com perda de 20% no módulo);
  - Para máximo módulo usar ciclo de cura com pós-cura;
  - Para máximo módulo e amortecimento usar cura abreviada e seguido de pós-cura;
  - Após armazenamento (18 meses) o amortecimento no estado vítreo muda para um valor intermediário, para qualquer dos ciclos de cura (sem e com pós-cura) estudados;
- A cura no mandril afeta a tand que chega a diminuir pela metade, em relação a cura feita sem o componente estar envolto pelo mandril;
- O módulo e a tand dependem sensivelmente da qualidade de adesão da

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seria interessante conhecer-se o comportamento do compósito de 12000 filamentos, após um longo tempo de armazenagem, comparar seu comportamento com o de 6000 filamentos.

Os ciclos de cura foram aumentando muito seus tempos de execução, tornando-os caros. Seria interessante diminuir os tempos dos ciclos de cura que obtiveram melhor performance em relação a propriedades mecânicas e térmicas, e avaliar suas alterações, buscando compatibilizar otimização de custo, tempo e propriedades.

Na avaliação do amortecimento interno da interface, o amortecimento da fibra, foi considerado menor que os demais. Como o modelo que despreza esse amortecimento apresentou resultados inconsistentes, seria interessante medir esse amortecimento e confirmar os valores adotados. No DMA disponível, não tem o porta- amostra apropriado a essa medição.

A avaliação de compósitos com fibras com camadas multidirecionais, sem simetria de camadas e direções, só permite comparações em unidades arbitrárias, pois os valores de módulo não são corretos, já que as hipóteses de linha neutra no centro da espessura e módulo igual em toda a mesma não estão satisfeitas. Seria interessante um modelamento propondo um tratamento para esses compósitos anisotrópicos, também largamente utilizados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REINHART, T. J.; CLEMENTS, L. L. Introduction to Composites. Apud: REINHART, T. J. Ed., *Engineered Materials Handbook – Composites*, Volume 1, Ohio, ASM International, 1990. p. 27-36.
- [2] NIU, M. C.-Y. *Composite Airframe Structures*, Hong Kong, Conmilit Press, 1992. p. 1-19.
- [3] TSAI, S. W.; HAHN, H. T. *Introduction to Composite Materials*. Lancaster - Basel, Technomic Publishing, 1980. p. 1-107 e p. 377-99.
- [4] COWIE, J. M. G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, London, Blackie Academic & Professional, 1991. p. 10-5, p. 247-88 e p.321-66.
- [5] CASSEL, B.; TWOMBLY, B. Glass transition determination by thermomechanical analysis, a dynamic mechanical analyser, and a differential scanning calorimeter. Apud: RIGA, A. T.; NEAG, C. M, *Materials Characterization by Thermomechanical Analysis*, Philadelphia, ASTM STP 1136, 1991. p. 108-19.
- [6] LIMA, L. F. C. P. Utilização de técnicas de atrito interno no estudo de gases em metais. Apud: MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. A. *Gases em Metais e Ligas - Fundamentos e Aplicações na Engenharia*, EDC, 1985. p. 162-215.
- [7] FERRY, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, Third Ed. New York, John Wiley, 1980. p. 33-48 e p. 280-90.
- [8] DOW PLASTICS – *Dow Liquid Epoxy Resins*. [www.dow.com](http://www.dow.com)
- [9] NETZSCH – *Dynamic Mechanical Analyser – DMA 242 – Instruction Manual*, 1998.

- [10] WU, H. F.; GU, W.; LU, G.-Q. A model for predicting micromechanical interfacial adhesion in polymer composites. JOM, September 1996. p. 58-61.
- [11] DONG, S.; GAUVIN, R. Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials. Polymer Composites, Vol. 14, N°5, October 1993. p. 414-20.
- [12] CALDWELL, D. L. Interfacial analysis. Apud: LEE, M. S. *International Encyclopaedia of Composites*, VCH, New York, , Vol. 2, 1990. p. 361-77.
- [13] SHIMADZU – *Differential Scanner Calorimeter* – DMA 242 – Instruction Manual, 1998.
- [14] HAINES, P. J. *Thermal Methods of Analysis*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995. p.22-155.
- [15] HEISENBERG, W. K. Chemical analysis and characterization of polymer composite materials. Apud: LEE, M. S. *International Encyclopaedia of Composites*, VCH, New York, , Vol. 1, 1990. p. 392-400.
- [16] PETERS, S. T., HUMPHREY, W. D., FORAL, R. F. *Filament Winding Composite Structure Fabrication*. California, SAMPE, 1988. p. 1-1 a 3-14.
- [17] PETERS, S. T. and HUMPHREY, W. D. Filament Winding. Apud: REINHART, T. J. Ed., *Engineered Materials Handbook – Composites*, Volume 1, Ohio, ASM International, 1990. p. 503-18.
- [18] ZOROWSKI and MURAYAMA Interfacial damping. Apud: DONG, S.; GAUVIN, R. Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials. Polymer Composites, Vol. 14, N°5, October 1993. p. 414-20.

[19] ADAMS, D. F. Tutorial notes: improving fiber-matrix interfaces in composite materials. 37<sup>th</sup> Int. SAMPE Symp. ... held in Anaheim, Cal., 1992. 50 pag.

[20] NIELSEN, A. Interfacial damping. Apud: DONG, S.; GAUVIN, R. Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/epoxy composite materials. Polymer Composites, Vol. 14, N°5, October 1993. p. 414-20

### REFERÊNCIAS COMPLEMENTARES

*IBM – Educational and Engineering Design Tool for use in the field of Laminated Composites*, Lancaster – Basel, Technomic Publishing Co – 1989. p. 7-44.

PAKALAPATI, S. N. R.; GADALA, F.; WHITE, R. E. Dynamic mechanical analysis of a uniaxial continuous carbon fiber – thermoplastic composite subjected to anodic and cathodic currents. Polymer Composites, Vol. 17, N°4, 1996. p. 620-26.

CHANG, W.-C.; TAI, N.-H.; MA, C.-C. Dynamic mechanical properties of carbon-carbon composites. J. of Materials Science, 30, 1995. p. 1225-32.

SHEM, S. B.; ISHIDA, H. Processing and characterization of carbon fibre-reinforced polynaphthoxazine composite. J. of Materials Science 31, 1996. p. 5945-52.

MAY, C. A. *Epoxy Resins Chemistry and Technology*. Second. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988. p. 285-550.

GRAYSON, M. Ed. *Encyclopaedia of Composites Materials and Components*. Encyclopaedia Reprint Series, John Wiley, New York, 1983. p. 609-75.

MARGOLIS, J. M. Ed. *Advanced Thermoset Composites, Industrial and Commercial Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1986. p. 03-19, 38-47 e 94-104.

HILADO, C. J. Ed. *Carbon Reinforced Epoxy Systems*. Vol. One, Materials Technology Series, Technomic, Westport, 1974. p. 109-26.

Thornel Carbon Fibres. [www.bpamococarbonfibers.com/T-300.htm](http://www.bpamococarbonfibers.com/T-300.htm)

FUKUNAGA, A.; KOMAMI, T.; UEDA, S; NAGUMO, M. Plasma treatment of pitch-based ultra high modulus carbon fibers. Carbon, vol. 37, 1999. p. 1087-91.

UPADHYAYA, D.; TSAKIROPOULOS, P. Evaluation of the effect of sizing levels on transverse flexural and shear strengths of carbon / epoxy composites. J. of Materials Processing Technology, vol. 54, 1995. p. 17-20.

## ANEXO A

### PROCESSOS DE FABRICAÇÃO POR BOBINAMENTO DE FILAMENTOS

De maneira mais acentuada que nos processos de fabricação convencionais de metais e plásticos, a fabricação de componentes para compósitos exige algumas pré-condições para se obter sucesso na fabricação e aplicação de materiais compósitos [1,2], como:

- Ativa participação do pessoal de fabricação no desenvolvimento e projeto dos componentes dos compósitos e suas interfaces;
- Suporte forte de engenharia de materiais na escolha dos materiais;
- Fabricação de protótipos dos componentes com materiais e processos reais;
- Formulação dos conceitos de ferramentas para obtenção dos compósitos;
- Desenvolvimento de inspeção, testes apropriados, e critérios de inspeção não destrutiva; e
- Pré-condições normais para projetos de engenharia de boa qualidade.

Na figura A1 é mostrado um exemplo médio da estrutura de custos na fabricação de compósitos, considerando produção repetitiva, componente estrutural.

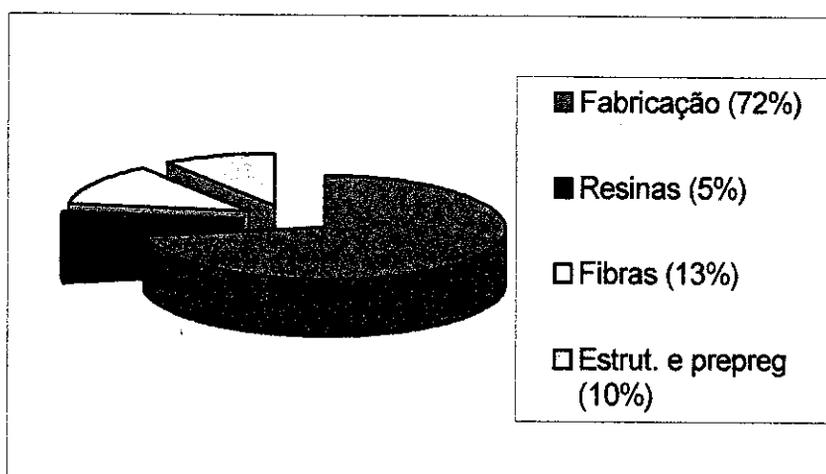


Figura A1. Estrutura típica de custo de fabricação de componentes de compósito [3].

Na escolha de materiais para compósitos deve-se considerar:

- Custo;
- Facilidade de processamento e manuseio;
- Disponibilidade e facilidade de obtenção comercial;
- Múltiplas fontes de fornecimento;
- Potencial de uso em processos de manufatura automáticos; e
- Qualificação e fonte de especificações aprovadas.

Descreve-se abaixo os principais processos de fabricação de compósitos de matriz polimérica:

### **Bobinamento de filamentos (“filament winding”)**

O processo consiste no contínuo bobinamento de fibra na forma de um cordão ou fita impregnada de resina no estado viscoso, o bobinamento é feito camada após camada, até a espessura projetada. A fibra pode ser mudada de direção, na mesma camada, ou entre camadas, o posicionamento da fibra é bastante preciso e repetitivo. A técnica permite variar o tipo de fibra, a tensão de cada fibra, o ângulo de bobinamento, o tipo de resina em cada camada do reforço, até a espessura desejada.

O processo de bobinamento é bastante comum, lembra o processo de torneamento de metais, já que gera componentes de revolução, com a diferença básica de não produzir cavaco, e a geração do perfil ser necessariamente contínua. Não é possível, como no torno, obter-se o perfil com ferramentas de forma com parte do perfil. Deve-se lembrar também que a fibra é contínua, e que para preservar a resistência do compósito, as fibras não devem ser quebradas ao longo do componente [2].

Na figura A2 é mostrado um fluxograma típico de componente compósito processado por bobinamento de filamentos. Nota-se que existem grandes variações de tipos de mandris ou moldes, que devem ser escolhidos de acordo com o tipo de componente desejado e que possibilite otimização do custo de fabricação. Este fluxograma por ser genérico, pode sofrer variações consideráveis, dependendo de cada escolha, em cada fase a partir do tipo de fibra e resina escolhidas.

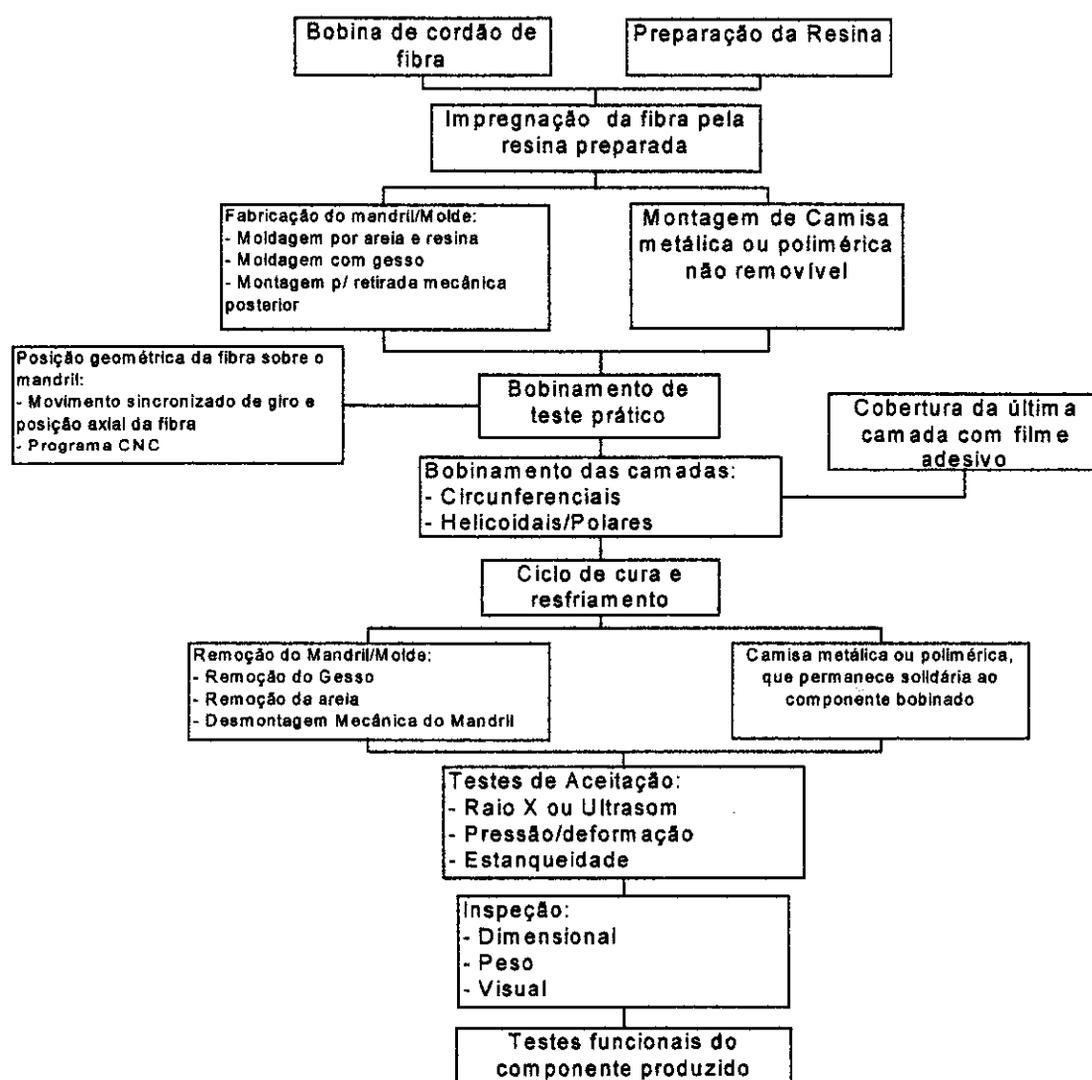


Figura A2. Fluxograma típico de componente compósito obtido por processo de bobinamento de filamentos.

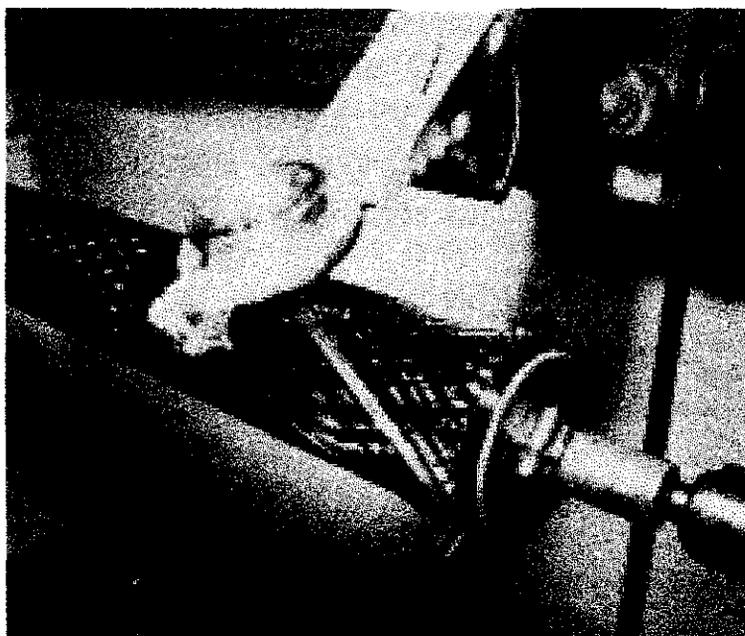
As principais vantagens do processo de bobinamento são:

- Método de alta repetibilidade de posicionamento da fibra;
- Capacidade do uso contínuo da fibra, sem juntas, onde é possível orientar a fibra na direção da carga;
- Eliminação do alto custo da autoclave;
- Estruturas muito maiores que as fabricadas em autoclave podem ser fabricadas;
- Alta fração volumétrica de fibra pode ser obtida no compósito;
- Baixo custo para grande número de componentes do mesmo tipo, geometria; e

- Baixo custo relativo da fibra e da resina, quando comparado, por exemplo, com o prépreg (fibra pré-impregnada de resina, já laminada).

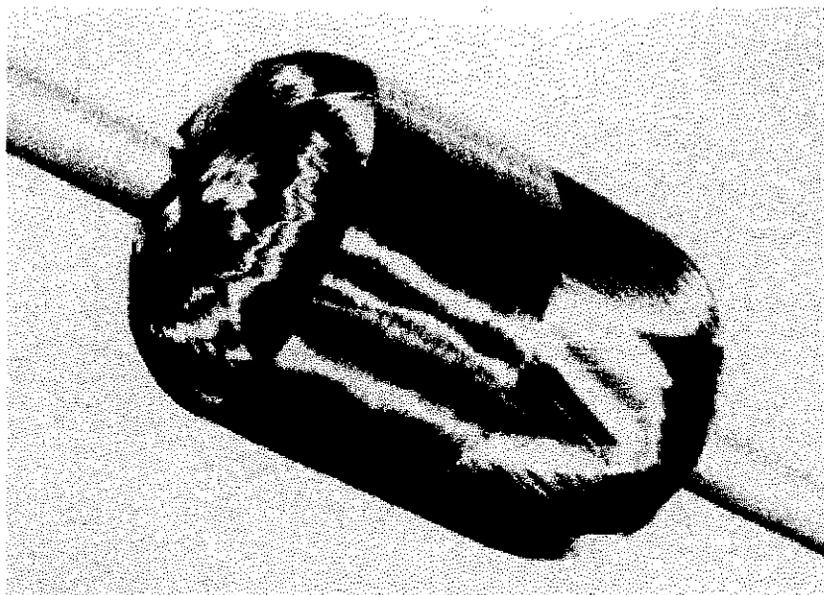
As principais desvantagens do processo são:

- A geometria do componente deve permitir que seja retirado do mandril;
- Difícil enrolar curvaturas reversas;
- Difícil trocar o caminho da fibra numa mesma camada; e
- Necessidade de mandril, para servir de pré-forma.



**Figura A3.** Exemplo do processo de bobinamento de filamentos para a obtenção de tubos, com utilização de pinos para repetição de posição da fibra sobre o mandril [2].

Na figura A3 é mostrado um exemplo de bobinamento de filamentos onde as trocas de direção dos filamentos de fibra contínuos são feitos com o auxílio de pinos. Um dispositivo na forma de olhal posiciona a fibra ao longo do mandril e repete ou muda de direção laçando a fibra por trás dos pinos, um a um, nas diversas camadas, dando a possibilidade de variar o ângulo de posição da fibra a cada camada, e ainda, se numa mesma camada as fibras estarão sempre paralelas ou cruzadas.



**Figura A4.** Exemplo do processo de bobinamento de filamentos para a obtenção de vasos, com utilização de domos para redirecionamento e repetição de posição da fibra sobre o mandril [2].

Na figura A4 é mostrado outro exemplo de bobinamento, em que domos laterais possibilitam a troca de direção da fibra durante o posicionamento sobre o mandril. Estes domos ainda permitem a confecção de peças em forma de tanques estanques. Porém nestes casos, os mandris ou moldes não serão reaproveitados, seguem junto com a peça ou são de alguma maneira dissolvidos após o bobinamento e cura da peça. A figura também mostra exemplo de bobinamento circunferencial, onde a fibra forma um ângulo de  $90^\circ$  com o eixo axial da peça, e helicoidal, onde a fibra é colocada em ângulos de  $10$  a  $80^\circ$  com o eixo axial.

Outra possibilidade é mostrada na figura A5, onde um tanque de vários metros de diâmetro e comprimento é bobinado. Depois de pronto, o mandril é desmontado mecanicamente, são inseridas peças de fixação metálicas ou não, por colagem ou similar, que servirão de suporte para o fundo e tampa do tanque, como pode ser visto na figura A6, onde é mostrado o referido tanque já pronto para uso.

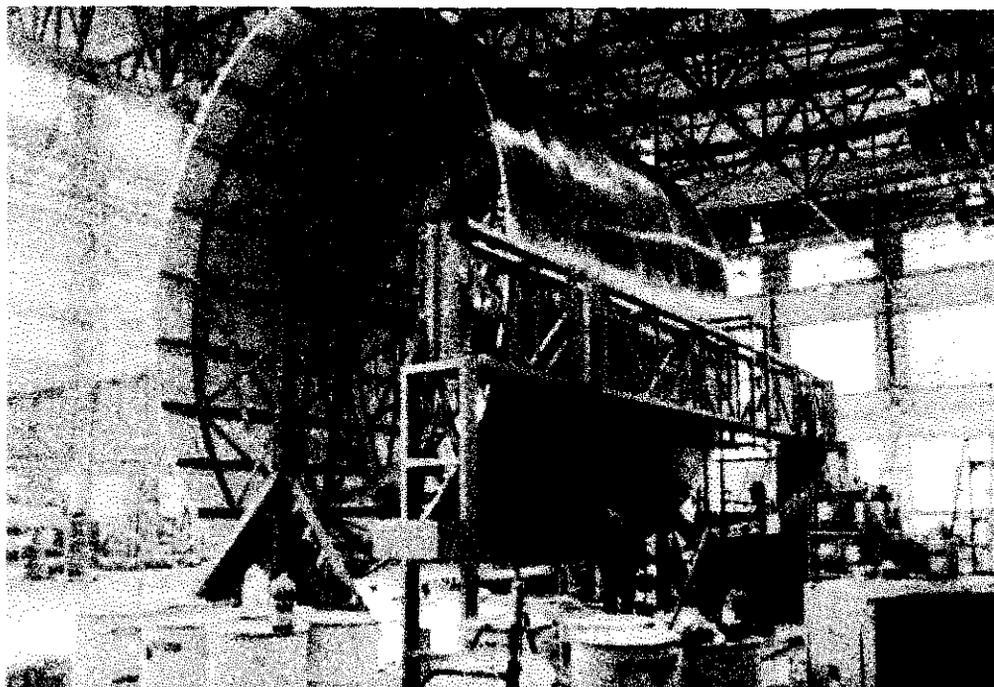


Figura A5. Exemplo do aplicação do processo de bobinamento de filamentos para a obtenção de tanques de grande tamanho, curados sem a utilização de estufas ou autoclaves [3]

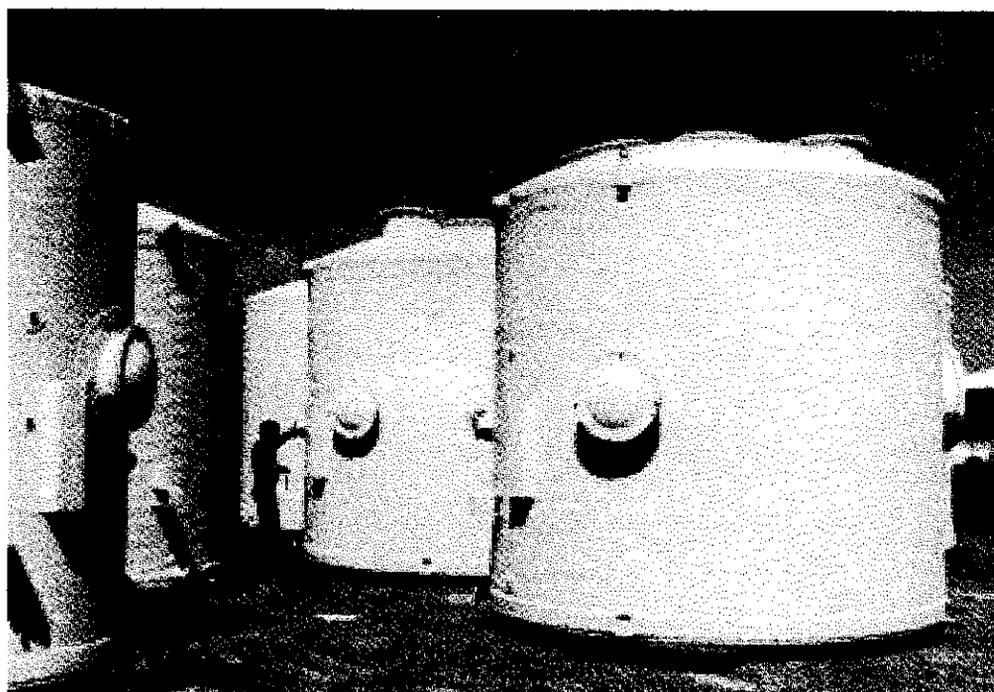


Figura A6. Ilustração final do tanque produzido por bobinamento de filamentos, com insertos metálicos, servindo de suporte para fixar, com parafusos, as tampas inferiores e superiores dos tanques [3].

**Referências**

- [1] PETERS, S. T., HUMPHREY, W. D., FORAL, R. F. *Filament Winding Composite Structure Fabrication*. California, SAMPE, 1988. p. 1-1 a 3-14.
- [2] PETERS, S. T. and HUMPHREY, W. D. Filament Winding. Apud: REINHART, T. J. Ed., *Engineered Materials Handbook – Composites*, Volume 1, Ohio, ASM International, 1990. p. 503-18.
- [3] NIU, M. C.-Y. *Composite Airframe Structures*, Hong Kong, Conmilit Press, 1992. p. 1-19.

## ANEXO B

### DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE HIDROSTÁTICA E CÁLCULO DAS FRAÇÕES VOLUMÉTRICAS

Para a determinação das frações volumétricas de resina, fibra e vazios, foi necessário determinar-se a densidade hidrostática do compósito. Para tanto usou-se o método de Arquimedes, conforme apresentado em seguida:

$$D = (M_s / (M_u - M_i)) * D_a$$

Onde: D – densidade da amostra de compósito

M<sub>s</sub> – massa de amostra seca

M<sub>u</sub> - massa de amostra úmida

M<sub>i</sub> - massa de amostra imersa

D<sub>a</sub> - densidade da água à temperatura do ensaio

Com a determinação da densidade do compósito, utilizando o resultado do analisador termogravimétrico, que forneceu o percentual de massa de resina queimada (rm) durante o ensaio, calculou-se a massa de fibra presente na amostra, no início do ensaio. Foi feito um ensaio preliminar, onde se colocou apenas fibra para queimar e verificou-se que até 700 °C ocorreu a queima de 2,072% da massa de fibra do início do ensaio. Assim o percentual de massa de fibra (fc) é:

$$fc = (100 - rm) + 2,072 \text{ (\%)}$$

O percentual de massa de resina queimada corrigida (rc) é:

$$rc = 100 - fc \text{ (\%)}$$

As frações volumétricas de fibra (vf), de resina (vr) e de vazios (vv) são dadas por:

$$vf = fc.(D/df) \quad (\%)$$

$$vr = rc.(D/dr) \quad (\%)$$

$$vv = 100 - D.\left(\frac{rc}{dr} + \frac{fc}{df}\right) \quad (\%)$$

onde:  $df$  é a densidade da fibra de carbono

$dr$  é a densidade da resina

Para o cálculo do módulo potencial do compósito pela regra da mistura, foram utilizadas as equações 17 e 20 do capítulo “fundamentos teóricos”, ou seja:

$$E_{longit} = E_x = vf.E_f + vr.E_r \quad (1)$$

$$(E_{transv})^{-1} = (E_y)^{-1} = \frac{vf}{E_f} + \frac{vr}{E_r} \quad (2)$$

onde:  $E_f$  – módulo de elasticidade da fibra

$E_r$  – módulo de elasticidade da resina

## ANEXO C

## PROGRAMA CNC PARA BOBINAMENTO CIRCUNFERENCIAL DE COMPÓSITO UNIDIRECIONAL

%1111

N0005 G01 G90 G64 Z25 F4000 LF

N0010 X210 LF

N0015 M00 Z35 LF

N0020 G91 A24230.769 X175 F8500 LF

N0025 A24230.769 X-175 LF

N0030 A24230.769 X175 LF

N0035 A24230.769 X-175 LF

N0040 A24230.769 X175 LF

N0045 A24230.769 X-175 LF

N0050 A24230.769 X175 LF

N0055 A24230.769 X-175 LF

N0060 M00 LF

N0065 X-210 LF

N0070 M30 LF