

• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Avaliação da influência do meio ambiente na integridade estrutural de placas de vidro epóxido submetidas a impacto

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Produção e Projecto

Autor

Ricardo Alberto dos Santos Reis

Orientadores

Professora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro

Professora Cristina Maria Gonçalves dos Santos Louro

Júri

Presidente

Professora Doutora Maria Augusta Neto

Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro

Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos

Vogais

Louro

Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Professor Doutor Paulo Nobre Balbis dos Reis

Professor Auxiliar da Universidade da Beira Interior

Coimbra, Julho 2013

À minha família.

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível graças ao apoio de algumas pessoas, às quais muito agradeço pelo esforço e prontidão nos momentos mais complicados.

Em primeiro lugar quero agradecer às minhas orientadoras, Professora Doutora Ana Paula Amaro e Professora Doutora Cristina Louro pela forma como orientaram o meu trabalho. Os conselhos, a ajuda e os incentivos foram essenciais do decorrer do trabalho O meu muito obrigado.

O meu agradecimento ao Professor Doutor José Valdemar Fernandes e Doutora Ana Paula Piedade pela disponibilidade para efectuar calibrações num dos equipamentos utilizados.

O meu obrigado ao Professor João Carlos pelo tempo que disponibilizou para a análise por SEM dos laminados utilizados.

Agradeço também a todos os meus amigos e colegas que me ajudaram e apoiaram durante estes anos e que participaram comigo nesta etapa da minha vida.

Por último, o meu agradecimento do fundo do coração aos meus pais por me apoiarem e aconselharem, não só durante estes cinco anos, mas durante toda a minha vida académica.

A todos o meu profundo obrigado.

Resumo

Ao longo dos últimos anos têm-se verificado um aumento de aplicações de materiais compósitos nos mais diversos campos da engenharia e esta tendência será para se manter. Este fenómeno ocorre especialmente nas indústrias aeronáutica e automóvel onde se pretende uma redução de peso, para consequentemente se obter uma redução do consumo de combustíveis. Nestas aplicações os materiais compósitos estão sujeitos a ambientes hostis, que podem provocar a degradação do próprio componente e da sua resistência as diversas solicitações mecânicas

Com o presente estudo analisou-se a degradação de fibra de vidro epóxi após envelhecimento em dois tipos de óleo (15w40 e DOT 4). Para ambos os casos verificou-se uma diminuição da resistência à flexão e da rigidez com o aumento do tempo de exposição. No entanto a imersão em óleo de travões DOT 4 promoveu uma maior degradação do material e das suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Materiais compósitos, fibra de vidro; resina epóxi, degradação, propriedades mecânicas.

Abstract

Over the past few years have seen an increase of applications of composite materials in various fields of engineering and this trend will be to maintain. This phenomenon occurs especially in the aeronautical and automotive industries where is pretended a weight reduction, to obtain consequently a reduction in fuel consumption. At such applications the composites materials are subjected to hostile environments which may cause degradation of the component itself and its resistance to various mechanical stresses.

In the present study there was analyzed the degradation of epoxy fiberglass after aging into two types of oils (15W40 and DOT 4). In both cases there was a decrease in flexural strength and flexural modulus with increasing exposure time. However, the aging in DOT 4 brake fluid promotes higher degradation of the material and its mechanical properties.

Keywords: Composite Materials, fibre glass, epoxy matrix, degradation, mechanical properties.

Índice

| | |
|---|------|
| Índice de Figuras | v |
| Índice de Tabelas | vii |
| Simbologia e Siglas | viii |
| Simbologia..... | viii |
| Siglas | ix |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. ESTADO DE ARTE..... | 2 |
| 2.1. Materiais Compósitos | 2 |
| 2.2. Fibras utilizadas nos Materiais Compósitos | 5 |
| 2.3. Matriz de um Material Compósito..... | 9 |
| 2.4. Degradação dos Materiais Compósitos..... | 12 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 21 |
| 3.1. Materiais | 21 |
| 3.2. Avaliação da variação de massa | 22 |
| 3.3. Avaliação da Propriedades Mecânicas | 23 |
| 3.3.1. Flexão em três pontos | 23 |
| 3.3.2. Ultramicroindentação | 25 |
| 3.4. Avaliação da Microestrutura..... | 30 |
| 3.4.1. Microscopia óptica | 30 |
| 3.4.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)..... | 30 |
| 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS..... | 33 |
| 4.1. Caracterização dos laminados comerciais | 33 |
| 4.2. Caracterização dos laminados envelhecidos..... | 36 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 48 |
| 5.1. Conclusões após análise dos resultados obtidos | 48 |
| 5.2. Sugestão para trabalhos futuros | 49 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 50 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. a) Exemplo de um laminado compósito..... | 4 |
| Figura 2.1. b) Disposição típica das diversas camadas de um laminado..... | 4 |
| Figura 2.2.a) Grupo epóxi e b) Cadeira Polimérica da resina epóxi [10]..... | 10 |
| Figura 2.3. Exposição durante 36 dias em NaOH [1]..... | 13 |
| Figura 2.4. Exposição durante 36 dias em HCl [1] | 14 |
| Figura 2.5. Deterioração da resistência à flexão após exposição a radiação UV [11]..... | 14 |
| Figura 2.6. Evolução da resistência à flexão após imersão em soluções ácidas e alcalinas [11] | 15 |
| Figura 2.7. Evolução da resistência à flexão após imersão em água e soluções salgadas [11] | 15 |
| Figura 2.8. Evolução da resistência à flexão após imersão em combustíveis e óleo [11]... | 16 |
| Figura 2.9. Delaminação no compósito [12] | 18 |
| Figura 2.10. Arrancamento de fibras [12] | 19 |
| Figura 2.11. Microfendas na superfície do compósito [12]..... | 19 |
| Figura 2.12. Microfendas na superfície do compósito [13]..... | 20 |
| Figura 2.13. Microfendas na superfície do compósito [13]..... | 20 |
| Figura 3.1. a) Óleo de motor com viscosidade 15W40 e b) Óleo de travões do tipo DOT 4. | 22 |
| Figura 3.2.a) Esquema ensaio de flexão em três pontos e b).Provete colocado no equipamento de flexão SHIMADZU AG-10..... | 23 |
| Figura 3.3. Curva típica de indentação | 26 |
| Figura 3.4. a) Equipamento de Ultramicrodureza vista geral e b) cabeça de medição e microscópio de posicionamento | 27 |
| Figura 3.5. Microscópio óptico ZEISS AXIOLAB..... | 30 |
| Figura 3.6. Alvo com as amostras utilizado na análise em SEM | 31 |
| Figura 3.7. Equipamento de SEM equipado com espectrómetro de dispersão de energia.. | 32 |
| Figura 4.1. a) Laminado A; b) Laminado B (5x)..... | 33 |
| Figura 4.2. Micrografias por SEM dos laminados iniciais a) A (200x); b) B (200x); c) A (3500x); d) B (3500x)..... | 34 |
| Figura 4.3. Avaliação SEM/EDS do laminado A controlo..... | 35 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.4. Variação de peso após imersão em óleos distintos a) Laminado A; b) Laminado B. | 37 |
| Figura 4.5. Micrografias por SEM (750x) após 15 dias de imersão em óleo 15w40 (a) e (b) e óleo DOT 4 (c) e (d) | 38 |
| Figura 4.6. Micrografias por SEM (3500x) após 15 dias de imersão em óleo 15w40 (a) e (b) e óleo DOT 4 (c) e (d) | 39 |
| Figura 4.7. Micrografias por SEM (750x) após 45 dias de imersão em óleo 15w40 (a) e (b) e óleo DOT 4 (c) e (d) | 40 |
| Figura 4.8. Micrografias por SEM (3500x) após 45 dias de imersão em óleo 15w40 (a) e (b) e óleo DOT 4 (c) e (d) | 41 |
| Figura 4.9. Composição química por SEM/EDS do laminado A após 15 dias de imersão em óleo agressivo. | 42 |
| Figura 4.10. Evolução de dureza dos laminados A (a) e B (b) após envelhecimento. | 44 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1. Classificação dos materiais compósitos segundo a natureza dos constituintes [4] | 3 |
| Tabela 2.2. Propriedades da fibra de vidro [4] | 6 |
| Tabela 2.3. Propriedades dos três principais tipos de fibras [2] | 7 |
| Tabela 2.4. Propriedades das resinas epóxicas, de poliéster insaturado, e de vinilo. [9].... | 11 |
| Tabela 2.5. Resultados dos ensaios de flexão em três pontos [1]..... | 12 |
| Tabela 2.6. Resultados da ultramicroindentação [1] | 13 |
| Tabela 2.7. Resultados da imersão em fluídos corrosivos [12]..... | 17 |
| Tabela 2.8. Resultados da exposição a altas temperaturas [12]..... | 18 |
| Tabela 2.9. Resultados da imersão em água [13] | 20 |
| Tabela 4.1. Composição química de fibra de vidro do tipo E [2]..... | 35 |
| Tabela 4.2. Propriedades mecânicas dos laminados A e B comerciais | 36 |
| Tabela 4.3. Resultados dos ensaios de ultramicroindentação..... | 43 |
| Tabela 4.4. Resultados dos ensaios de flexão em três pontos | 43 |

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

b – Largura do provete

h – Espessura do provete

h_p – Profundidade de Indentação

h_c – Profundidade de indentação corrigida

h_{max} – Profundidade de indentação máxima

dP – Variação da carga de indentação

dh – Variação da profundidade de indentação

L – Distância entre pontos

P – Carga máxima de flexão

E – Rigidez à flexão

$W\%$ – Percentagem de absorção de fluido

CWW – Massa da amostra após imersão

DW – Massa da amostra a seco

ΔP – Variação de carga à flexão

Δu – Variação de deformação.

I – Inércia da secção do provete

P – Carga de indentação

H – Dureza

$P_{máx}$ – Carga de indentação

E_R – Módulo reduzido

A_C – Área projectada de Indentação

E_D – Rigidez do diamante

σ – Tensão nominal de flexão

ϑ – Coeficiente de POISSON da resina

ϑ_D – Coeficiente de POISSON do diamante

Siglas

ASTM – American Society for Testing and Materials

CEMUC – Centro Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

GMES – Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies

SEM – Scanning Electron Microscope

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos têm-se verificado um crescimento muito significativo da aplicação de materiais compósitos nos mais variados campos na engenharia. Esta tendência será para se manter devido à optimização da combinação dos materiais que constituem esta classe de materiais, originando desempenhos cada vez melhores devido ao conjunto de propriedades mecânicas, físicas e químicas. No entanto é preciso não esquecer que estes materiais têm sido sujeitos às aplicações severas das indústrias aeronáutica, aeroespacial e automóvel. Nestes ambientes os componentes produzidos a partir de materiais compósitos têm de estar sujeito a carga elevadas, problemas de impacto a baixa velocidade e degradação devido a ambientes hostis. Deste modo ocorrem muitas vezes problemas de degradação do material (fissuras e fendas), delaminações e roturas de fibras. Estes problemas comprometem a resistência do material e são muito graves devido ao facto de não serem observados visualmente. Assim, a presença em ambientes hostis e fraca tolerância ao impacto são ainda limitações que os materiais compósitos têm.

Com base nisto, pretende-se com este estudo avaliar a degradação do material e das suas propriedades, após imersão em dois tipos diferentes de óleo. Seleccionaram-se os mais utilizados na indústria automóvel e aeronáutica.

Esta dissertação de mestrado encontra-se organizada em 5 capítulos. No capítulo 2 feito o enquadramento teórico sobre o que são materiais compósitos, definições sobre matriz e fibras e a sua degradação. Neste capítulo encontram-se resumidas algumas referências presentes na literatura sobre o assunto.

No capítulo 3 descreve-se o procedimento experimental utilizado para a determinação das diversas propriedades em estudo.

No capítulo 4 é referente à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos.

Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. ESTADO DE ARTE

Neste capítulo pretende-se, de uma forma resumida, apresentar e definir alguns conceitos sobre os materiais compósitos e as suas aplicações. Realçando o papel dos constituintes básicos: matriz e reforço. De seguida, vai ser abordado o comportamento dos materiais compósitos em diversos ambientes e condições de serviço. Por último, vão ser abordados os diferentes mecanismos de dano, dando especial atenção aos sofridos por exposição a ambientes hostis.

2.1. Materiais Compósitos

Pode definir-se um material compósito como sendo uma mistura de dois ou mais materiais de diferente natureza, não miscíveis, obtendo-se assim um material final com características e propriedades melhores/superiores às dos materiais individualizados [2,3,4].

Estes materiais podem ser classificados quanto a forma e à natureza dos seus constituintes. Os compósitos de partículas são vulgarmente utilizados para melhorar as propriedades do compósito, tais como a resistência a abrasão, rigidez e reduzir a dilatação. Em relação a forma são classificados em compósitos de partículas ou de fibras. Nos compósitos de fibras, as fibras podem ser contínuas ou descontínuas. Em relação a natureza, os materiais compósitos, podem ser compósitos de matriz orgânica (polímeros), de matriz metálica (ligas leves e ultra leves de titânio, magnésio, alumínio, etc.) ou de matriz mineral (cerâmica), reforçados com partículas ou fibras de materiais diversos [4].

Na tabela 2.1 encontram-se compilados os diversos tipos de materiais compósitos, classificados segundo a natureza dos seus constituintes.

Com base na tabela seguinte, a escolha do tipo de compósito (reforço e matriz) depende essencialmente do tipo de aplicação que se pretende. Esta análise é feita com base nas características e propriedades mecânicas dos vários tipos de compósitos possíveis. Grande parte das vezes o custo do material é também ele um factor fundamental na escolha

para os diversos componentes de um projecto. Na altura da escolha também é preciso ter em conta a compatibilidade entre fibras e matriz.

Tabela 2.1. Classificação dos materiais compósitos segundo a natureza dos constituintes [4].

| Matriz | | | |
|-----------------|--|--|---|
| | Polimérica | Metálica | Cerâmica |
| Reforços | Minerais: Vidro, Carbono. Orgânicas: Kevlar, Poliamidas. Metálicas: Boro, Alumínio. | Minerais: Carbono, Carboneto de Silício (SiC). Metalo-minerais: Boro revestido a Carboneto de Silício, (BorSiC) Metálicas: Boro | Minerais: Carbonetos, Nitratos. Metálicas: Boro Partículas Metálicas: Cermets. |

Os tipos de matrizes mais utilizadas são produzidos à base de polímeros. São elas que têm como principal função transferir as solicitações mecânicas às fibras e protegê-las do meio ambiente de serviço. Porém também podem ser de origem metálica (ligas de alumínio) e cerâmica (carbono).

Os reforços são, como já foi referido anteriormente de dois tipos. No caso de serem partículas, o material compósito final depende de um conjunto de factores, tais como: forma, distribuição, comprimento e composição das partículas consideradas.

Existem também as fibras de reforço, e nestes compósitos são o elemento que confere ao material em causa as suas propriedades e características mecânicas, tais como rigidez, resistência à ruptura, módulo de elasticidade transversal, etc. Estas fibras podem ser contínuas ou descontínuas. Quanto à direcção podem ser unidireccionais, quando apenas estão orientadas segundo uma direcção, e podem ser bidireccionais quando estão orientadas segundo duas direcções perpendiculares (tecidos de fibra). As fibras podem estar ainda orientadas aleatoriamente, como no caso das esteiras e orientadas no espaço, que são denominados tecidos multidimensionais.

A nível de arquitectura os materiais compósitos possuem essencialmente dois tipos: laminados e sanduíche.

Os compósitos do tipo laminado, são constituídos por lâminas sucessivas de fibras, orientadas segundo uma direcção e impregnadas em resina, que pode ser obtida a partir de diversos polímeros. Na figura 2.1 encontram-se exemplos de um laminado, elaborado pelo

autor, em que a) encontram-se uma disposição típica das diversas lâminas, cada uma com a sua orientação em relação ao plano de referência.

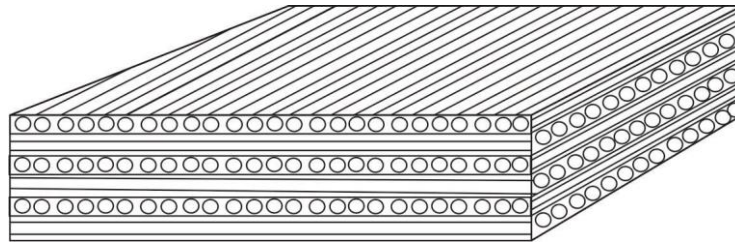


Figura 2.1. a) Exemplo de um laminado composto.

Na figura 2.1 b) encontra-se representado em corte, um laminado, em se pode observar as várias direcções possíveis de cada camada, em relação a um plano de referência.

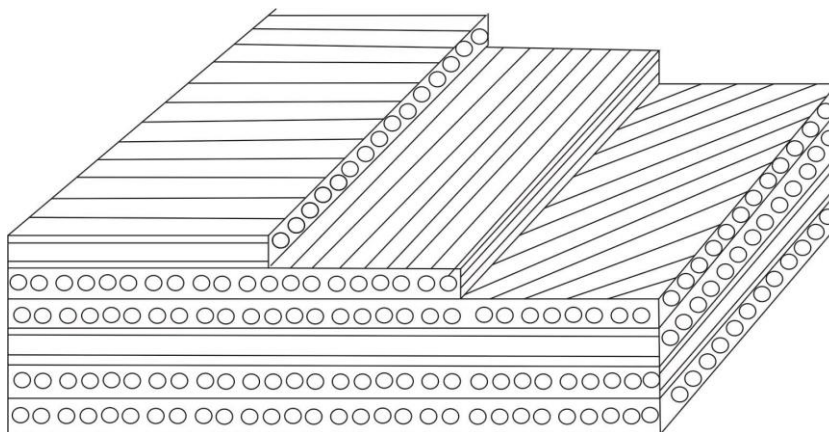


Figura 2.1. b) Disposição típica das diversas camadas de um laminado.

Por outro lado, os materiais compostos do tipo sanduíche são produzidos a partir de uma material leve, com boas propriedades de compressão, que é colocado entre duas placas de rigidez elevada. Obtêm-se assim um produto leve, bem compactado e rígido.

Os compostos do tipo laminado são a estrutura que terá maior relevância para esta dissertação, uma vez que foram utilizadas amostras de laminados de fibra de vidro epóxida.

2.2. Fibras utilizadas nos Materiais Compósitos

Como o presente o objecto de estudo apenas se cingiu aos materiais compósitos de matriz polimérica, decidiu fazer-se um estudo mais detalhado sobre os tipos de reforços mais utilizados nesta classe de materiais. Destaque-se o reforço sobre a forma de fibras. Os tipos de fibras utilizados nestes materiais são geralmente de três tipos: fibra de vidro, fibra de carbono e fibra de aramido (vulgo Kevlar, marca registada pela DuPont) [5].

As fibras de carbono e de aramido têm resistência mecânicas mais elevadas e baixas densidades, comparativo às de vidro. Tem aplicações especiais, tais com a indústria aeronáutica e aeroespacial. Recorre-se frequentemente as fibras de carbono e de aramido, pois embora o seu custo seja superior, as propriedades finais obtidas são também elas bastante superiores, em relação às de vidro.

Devido ao baixo preço, as fibras de vidro são as mais frequentes para reforço de resinas. Tipicamente, componentes fabricados a partir desta junção apresentam:

- Elevado quociente resistência/peso;
- Resistência ao calor, à humidade, à corrosão, às baixas temperaturas;
- Boa estabilidade dimensional;
- Boas propriedades de isolamento eléctrico;
- Custo relativamente a outras fibras de reforço baixo;
- Facilidade de fabrico.

Dentro das fibras de vidro pode fazer-se ainda a distinção entre as do tipo E (Eléctrico) e do tipo S (Com resistência mecânica elevada).

O vidro do tipo E é o mais utilizado para ser obter fibras contínuas. Trata-se de um vidro de boro-silicato, contendo alumínio e calcário, com teores nulos ou muito baixos em sódio e potássio. O vidro do tipo S tem um quociente resistência/peso mais elevado do que as do tipo E. No entanto é mais caro do que o vidro E. Na sua composição química, os vidros do tipo R e S contêm uma maior proporção de alumínio e sílica, o que pode representar um aumento de 20% nas propriedades mecânicas quando comparado ao vidro tipo E. Este tipo de fibra de vidro essencialmente utilizada em aplicações aeroespaciais e militares [2,4,6].

Na tabela 2.2 encontra-se sumariado os valores típicos de resistência a tração e módulo de elasticidade (E) para os dois tipos de fibra de vidro.

Tabela 2.2. Propriedades da fibra de vidro [4].

| | Resistência à Tração [GPa] | Módulo de elasticidade [GPa] |
|----------------|---------------------------------------|---|
| Vidro E | 2,4 – 3,4 | 69 - 78 |
| Vidro S | 4,5 – 4,8 | 88 - 91 |

O processo de fabrico de fibras de vidro de reforço é denominado trefilagem. São obtidos monofilamentos de vidro, a partir de um forno onde está depositado o vidro no estado fundido. De seguida dá-se a junção desses filamentos, de modo a formar um feixe de fibras de vidro. Estes feixes são depois utilizados para obter um fio único, constituído pelos vários fios iniciais. Estes feixes são denominados multifios. Estes multifios podem ter duas configurações, em feixes contínuos ou formando um tecido do tipo tafetá.

Assim surgem as mantas de fibra de vidro que são usadas para reforço e que podem ser constituídas por feixes contínuos ou por feixes não contínuos de fios. Estes feixes são usualmente unidos entre si por um ligante resinoso.

Por outro lado existem também as telas, que são obtidas pela união química de um tecido do tipo tafetá com uma manta de feixes não contínuos.

As fibras de vidro possuem menor resistência à tracção e um menor módulo de elasticidade, quando comparadas com fibras de carbono ou de aramido. No entanto apresentam maior alongamento. A densidade as fibras de vidro é superior às fibras de carbono ou de aramido. No entanto apresentam baixo custo, grande variedade de aplicações e fácil produção de componentes [2].

São assim o material de reforço mais utilizado para reforçar compósitos do tipo polimérico.

A seguinte tabela 2.3 apresenta os vários valores necessários para se poder comparar as propriedades e características dos três principais tipos de fibras de reforço para materiais compósitos de matriz polimérica.

Tabela 2.3. Propriedades dos três principais tipos de fibras [2].

| Propriedade | Vidro E (HTS) | Carbono (tipo HT) | Aramido (Kevlar 49) |
|--------------------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|
| Resistência à Tracção, [MPa] | 2410 | 3100 | 3617 |
| Módulo de elasticidade, [GPa] | 69 | 220 | 124 |
| Alongamento na rotura, [%] | 3,5 | 1,4 | 2,5 |
| Densidade, [g/cm³] | 2,54 | 1,75 | 1,48 |

A fibra de carbono é essencialmente utilizada para se obter compósitos de matriz epóxida. Apresentam assim um baixo peso, resistência mecânica elevada e elevada rigidez (módulo de elasticidade elevado).

Estas propriedades mecânicas de excelência determinam as aplicações mais específicas, tais como a aeronáutica e espacial. A sua utilização ainda não foi generalizada a aplicações mais banais devido ao custo elevado. A sua aplicação ainda é muito limitada a nível da indústria automóvel, sendo utilizada em competição ou em veículos desportivos de valor comercial muito elevado. As principais razões da sua aplicação nesta indústria são a grande redução de peso quando comparada com a utilização de aço ou alumínio.

As fibras de carbono são fabricadas através de fibras do precursor PAN (Poliacrilonitrilo). Surgem assim três etapas distintas. Em primeiro lugar, as fibras são esticadas para se conseguir o alinhamento das redes fibrilares no interior de cada fibra. Depois são oxidadas ao ar com temperaturas entre [200-220°C], enquanto permanecem traccionadas. De seguida são aquecidas até se transformarem em fibras de carbono, devido a eliminação do Azoto, Hidrogénio e Oxigénio. Este tratamento térmico (denominado pirólise) é geralmente realizado numa atmosfera inerte com temperaturas entre [1000-1500°C].

Durante este processo de carbonação, formam-se fitas com a estrutura da grafite, no interior de cada fibra. Assim, obtêm-se fibra de carbono com elevada resistência à tracção;

Neste processo pretende-se ainda aumentar o módulo de elasticidade. No entanto, a resistência à tracção vai diminuir. Assim, com a grafitização, realizada a temperatura de 1800°C, a orientação preferencial das fitas de grafite intensifica-se no interior de cada fibra [2, 7].

Existe ainda as fibras de aramido que são constituídas por poliamida aromática. A empresa que desenvolveu foi a DuPont e o seu nome comercial é designado por Kevlar. Existem assim nos mercados disponíveis dois tipos de Kevlar, o 29 e o 49.

Deste modo, o Kevlar do tipo 29 é uma fibra de aramido, que se caracteriza por ter elevada resistência mecânica e baixa densidade. É assim utilizada em cordas e cabos e equipamentos militares (protecção balística).

O Kevlar do tipo 49 é caracterizado por ter elevada resistência mecânica e módulo de elasticidade igualmente elevado. A sua densidade é baixa. Este tipo de fibra de aramido é utilizado como fibra de reforço em aplicações do ramo automóvel, marítimo e aeroespacial [5, 8].

Geralmente este tipo de fibras são combinados com uma matriz epóxida para aplicações de alto desempenho.

Para este estudo foram utilizadas fibras de vidro tipo E, com as propriedades já referidas na tabela 2.3.

2.3. Matriz de um Material Compósito

A matriz de um material compósito tem como função unir as fibras num conjunto rígido, assegurando que as cargas aplicadas são distribuídas de igual forma por todo o componente. A matriz garante ainda o correcto empilhamento e actua como mecanismo de transferência de cargas entre as fibras. Também tem como função envolver e proteger as fibras do meio ambiente de serviço. Apesar de apenas conseguirem suportar pequenas forças, a sua resistência terá um papel fundamental no desempenho do compósito. As propriedades dos diversos tipos de matrizes são condicionadas pelo meio ambiente, em que o material compósito pode permanecer.

As resinas são materiais poliméricos que podem ser de duas naturezas diferentes, termoendurecíveis ou termoplásticas.

As resinas termoendurecíveis mais utilizadas são as epóxi, poliéster, vinilo e as fenólicas. Neste tipo de resinas as cadeias poliméricas apresentam ligações cruzadas, tornando-as rígidas. São muito utilizadas na indústria devido ao facto de poderem ser aplicadas á temperatura ambiente, com a adição de catalisadores. Na tabela 2.4 estão compiladas as principais propriedades das resinas termoendurecíveis mais utilizadas.

As resinas epóxi têm na sua constituição um grupo epóxi, Figura 2.2.a), que actua como agente de polimerização (cura). São constituídas por polímeros de cadeia linear, Figura 2.2.b)., mantida no estado líquido. Durante o processo de cura estas cadeias são reticuladas. Os grupos epóxi podem ser convertidos em cadeias tridimensionais rígidas e insolúveis, pela acção de catalisadores.

O processo de cura ocorre sem libertação de produtos voláteis, apresentando grande estabilidade dimensional e baixa absorção de água. Este tipo de resinas pode ser utilizado até 220°C, tendo assim uma grande variedade de aplicações em toda a indústria.

As resinas epóxidas garantem excelente isolamento eléctrico [9].

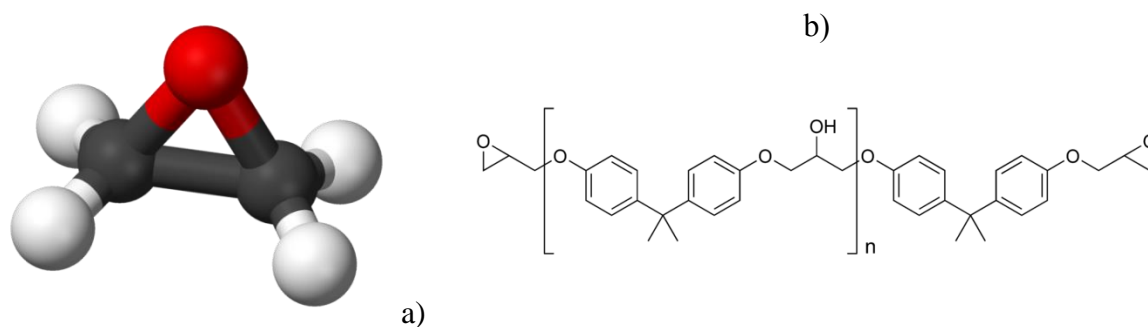


Figura 2.2.a) Grupo epóxi e **b)** Cadeira Polimérica da resina epóxi [10].

Por outro lado, as resinas de poliéster têm grande resistência à água e a ambientes ácidos, daí serem utilizadas na indústria náutica, em tratamento e armazenamento de águas e em estruturas vulgares. Estas resinas caracterizam-se por terem facilidade de processamento, boas propriedades mecânicas, eléctricas, térmicas e químicas. Durante o fabrico do compósito a reacção de cura do mesmo é iniciada pela adição à mistura de pequenas quantidades de catalisador. Este catalisador decompõe-se em radicais livres por acção da temperatura. O tempo de cura depende essencialmente da taxa de deposição do catalisador, durante o fabrico do compósito.

As resinas de vinilo (vinil éster) são obtidas a partir de uma mistura de resina epóxida com ácido carboxílico (por exemplo ácido acrílico ou metacrílico). As cadeias poliméricas são parecidas às da resina epóxida, à excepção dos grupos terminais, que são o éster. As resinas de vinilo têm maior capacidade de resistência a ambientes agressivos do que as resinas epóxidas, sendo utilizadas em tanques de armazenamento na indústria química ou outros ambientes igualmente agressivos. Têm como principal desvantagem a retracção volumétrica, tabela 2.4., durante o processo de cura.

As resinas fenólicas são o produto da condensação do fenol com aldeídos. O processo de condensação realiza-se em várias etapas e o resultado é um polímero tridimensional. Durante o processo de cura são libertados produtos voláteis, condicionando a sua utilização. As resinas fenólicas têm grande capacidade de resistir ao fogo/incêndios, sendo utilizadas em espaços interiores e fechados, em que possa haver risco de incêndio. Têm no entanto resistência mecânica e química inferior às resinas epóxidas, de vinilo e de poliéster [9].

A tabela 2.4. contém as propriedades das várias resinas referenciadas anteriormente.

Tabela 2.4. Propriedades das resinas epóxicas, de poliéster insaturado, e de vinilo [9].

| Propriedades | Epóxi | Poliéster insaturado | Vinilo |
|--|--------------|-----------------------------|---------------|
| Resistência à tracção [MPa] | 55 – 130 | 34,5 – 103,5 | 73,0 – 81,0 |
| Módulo de elasticidade [GPa] | 2,75 – 4,10 | 2,10 - 3.45 | 3,0 – 3,5 |
| Massa específica [g/cm³] | 1,2 – 1,3 | 1,10 – 1,40 | 1,12 – 1,32 |
| Temperatura de deflexão térmica [°C] | 70 – 170 | 60 – 205 | 93 – 135 |
| Retracção durante a cura [%] | 1 – 5 | 5 – 12 | 5,4 – 10,3 |
| Absorção H₂O durante 24 h [%] | 0,08 – 0,15 | 0,15 – 0,6 | 0,01 – 0,2 |
| Coefficiente de expansão térmica linear [10⁻⁶C⁻¹] | 50 – 80 | 55 – 110 | - |

Existem ainda as resinas termoplásticas que são processadas através do aumento da temperatura, obtendo-se assim no estado líquido, com elevada viscosidade. Depois são adicionados os reforços e a mistura é submetida à injeção ou extrusão. Como durante este processo de conformação, não existem reacções químicas irreversíveis, todo o material compósito pode ser conformado mais do que uma vez. As resinas termoplásticas mais comuns são o nylon (PA), o polipropileno (PP), o policarbonato (PC), o polietilintereftalato (PET) e o polibutilotereftalato (PBT). Existem ainda as resinas termoplásticas de elevado desempenho como sejam a polissulfona (PSU), a polietersulfona (PES), a poliamidaimida (PAI) e a poliéterimida (PEI) [9].

2.4. Degradação dos Materiais Compósitos

A degradação de materiais compósitos, essencialmente de matriz polimérica, tem sido muito estudada ao longo dos últimos anos. Tal deve-se ao crescente interesse em diversificar o seu uso a outras aplicações. Estas aplicações são no ramo das indústrias aeronáuticas, espacial e automóvel. Nestes ambientes de utilização, este tipo de materiais compósitos têm especial interesse devido as suas propriedades já referidas ao longo deste capítulo.

Os materiais compósitos de matriz polimérica quando sujeitos a ambientes agressivos, como é o caso das aplicações na indústria aeronáutica, espacial e automóvel, podem sofrer degradação e conseqüentemente inviabilizar o comportamento final em serviço do material.

Assim todos os factores considerados nocivos a materiais poliméricos têm sido, também estudados para o caso dos materiais compósitos de matriz polimérica. Destaque-se o contacto com ácidos, bases, combustíveis (diesel, gasolina), água salgada, etc. e ainda exposição solar (degradação por envelhecimento).

Em A. M. Amaro et al. (2012) [1], analisou-se a influência de ambientes corrosivos em fibra de vidro epóxi. Observou-se a degradação das propriedades do material que esteve em contacto com soluções ácidas (HCl) e alcalinas (NaOH). Após imersão nas duas soluções foram realizados ensaios de impacto e de flexão em três pontos. Na tabela 2.5 encontram-se os resultados dos ensaios de flexão em três pontos. Após a análise destes resultados verificou-se um decréscimo das propriedades do material, quando comparado aos provetes de controlo, para ambos os ambientes considerados e como o prolongar do tempo de imersão.

Tabela 2.5. Resultados dos ensaios de flexão em três pontos [1].

| Samples | | Average flexural stress [MPa] | Std. Dev. [MPa] | Average flexural modulus [GPa] | Std. Dev. [GPa] |
|-----------------|---------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| Control samples | | 416.04 | 2.84 | 20.548 | 1.75 |
| NaOH | 12 days | 392.05 | 4.87 | 18.352 | 2.01 |
| | 24 days | 369.96 | 6.71 | 16.816 | 2.47 |
| | 36 days | 324.63 | 7.01 | 15.016 | 3.11 |
| HCl | 12 days | 403.93 | 6.01 | 18.058 | 2.74 |
| | 24 days | 378.02 | 7.14 | 16.894 | 5.01 |
| | 36 days | 348.61 | 8.11 | 15.967 | 6.77 |

Foram ainda realizados testes de ultramicroindentação que evidenciaram a diminuição das propriedades mecânicas da matriz polimérica. Na tabela 2.6. encontram-se compilados os resultados para a dureza e rigidez.

Tabela 2.6. Resultados da ultramicroindentação [1].

| Samples | | Average hardness [GPa] | Std. Dev. [GPa] | Average E_R [MPa] | Std. Dev. [MPa] | Average E [GPa] | Std. Dev. [GPa] |
|-----------------|---------|------------------------|-----------------|---------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| Control samples | | 0.24 | 0.01 | 13.12 | 0.94 | 11.64 | 0.91 |
| NaOH | 12 days | 0.29 | 0.01 | 9.3 | 0.44 | 8.23 | 0.42 |
| | 24 days | 0.27 | 0.01 | 9.15 | 0.67 | 8.1 | 0.58 |
| | 36 days | 0.28 | 0.01 | 8.7 | 0.64 | 7.7 | 0.58 |
| HCl | 12 days | 0.27 | 0.01 | 7.6 | 0.2 | 6.73 | 0.15 |
| | 24 days | 0.25 | 0.01 | 7.43 | 0.21 | 6.53 | 0.14 |
| | 36 days | 0.26 | 0.01 | 7.1 | 0.57 | 6.25 | 0.49 |

Os ensaios de impacto realizados demonstraram uma grande influência do tipo de ambiente agressivo e do tempo de exposição. No entanto verificou-se que a influência de ambientes alcalinos (NaOH) se traduz num maior decréscimo das propriedades do material (resistência a flexão, módulo de flexão) e da resistência ao impacto a baixa velocidade (módulo de elasticidade). A carga máxima de impacto e a energia elástica decresceram com o número de impactos. A área afectada pelo impacto aumentou em relação aos provetes de controlo. Por último recorreu-se a análise por SEM para verificação de resultados (Figura 2.3. e 2.4), em que se pode observar a degradação da matriz e da interface fibra matriz, após imersão nas soluções de NaOH e de HCl.

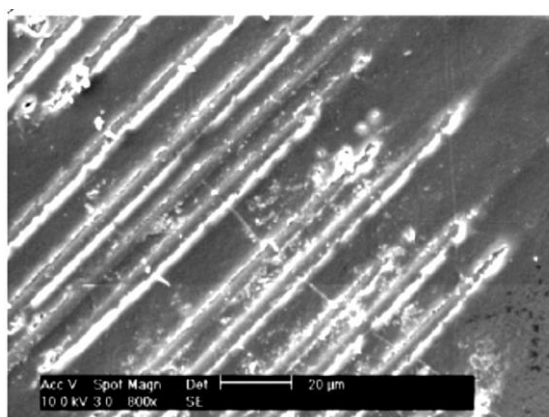


Figura 2.3. Exposição durante 36 dias em NaOH [1].

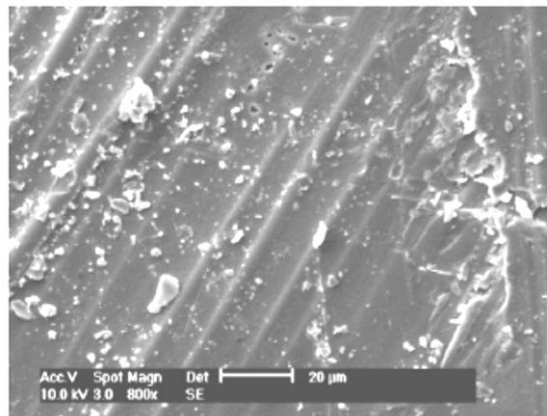


Figura 2.4. Exposição durante 36 dias em HCl [1].

Em R. Griffiths, A. Ball (2000) [11], estudou-se as propriedades mecânicas da fibra de vidro de matriz de poliéster. Foram determinados a resistência a flexão e a tenacidade à fractura através de ensaios de flexão em três pontos. Foi analisada a exposição a ambientes agressivos. Detectou-se deterioração da resistência do material em estudo, após exposição à radiação UV (Ultra-violeta), a soluções ácidas e alcalinas, à água e a soluções salgadas.

Após exposição à radiação UV durante 8 semanas, verificou-se que a resistência da fibra de vidro diminuiu 25 %. A radiação utilizada tinha um comprimento de onda entre 300nm e 400nm. O mecanismo de degradação/envelhecimento por radiação UV leva a que as cadeias poliméricas da matriz de poliéster utilizado sejam quebradas. O efeito deste mecanismo é a redução do brilho, reduzindo a energia necessária para iniciar a propagação da fenda no material. Na figura 2.5. encontra-se a evolução da resistência a flexão durante 8 semanas de exposição a radiação UV.

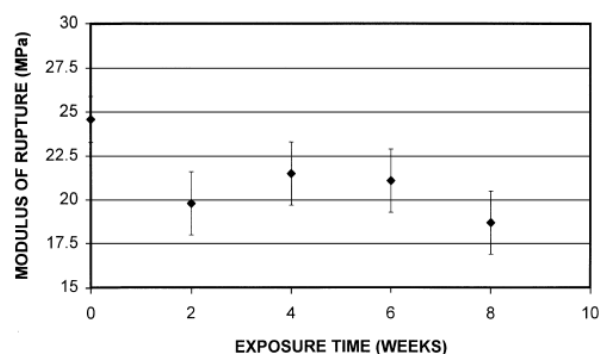


Figura 2.5. Deterioração da resistência à flexão após exposição a radiação UV [11].

Ocorreu também diminuição da resistência mecânica após a exposição dos provetes compósitos a soluções ácidas e alcalinas, após 15 dias. Para os ácidos a redução da

resistência foi de 18% a 24 % em soluções de H_2SO_4 e HCl , respectivamente. Para as soluções alcalinas a perda da resistência foi de 35 %, em solução de $NaOH$. Na figura 2.6. encontra-se a evolução da resistência a flexão durante 15 dias de imersão às diferentes soluções referidas anteriormente.

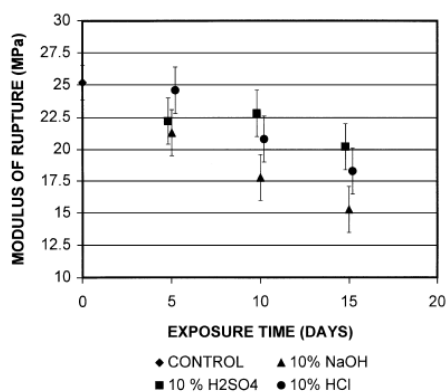


Figura 2.6. Evolução da resistência à flexão após imersão em soluções ácidas e alcalinas [11].

Foram também imersas placas do laminado em estudo em água durante 3 semanas. Após este tempo de imersão verificou-se uma diminuição de 20% da resistência a flexão. A fibra de vidro também foi imersa em solução de água salgada, durante o mesmo período, observando-se um perda de 35% da sua resistência. Na figura 2.7. encontra-se a evolução da resistência a flexão, após imersão em água doce e salgada dos provetes de fibra de vidro que foram objecto de estudo, após a realização de ensaios de flexão em três pontos.

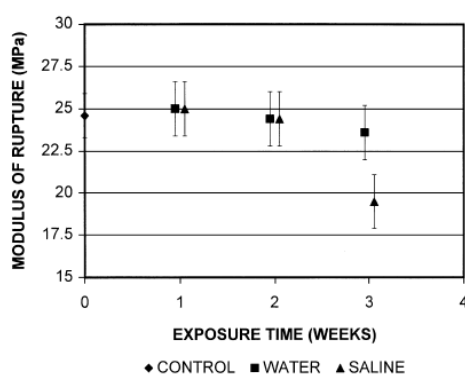


Figura 2.7. Evolução da resistência à flexão após imersão em água e soluções salgadas [11].

Foi também estudado por estes autores [11], a possível diminuição da resistência à flexão após imersão em combustíveis, tais como a gasolina e o diesel e em óleo de motor convencional. Na figura 2.8. encontram-se representados os diversos valores obtidos após

flexão em três pontos. A diminuição da resistência à flexão é muito reduzida o que indica a boa capacidade deste compósito a este tipo de ambientes fluidos.

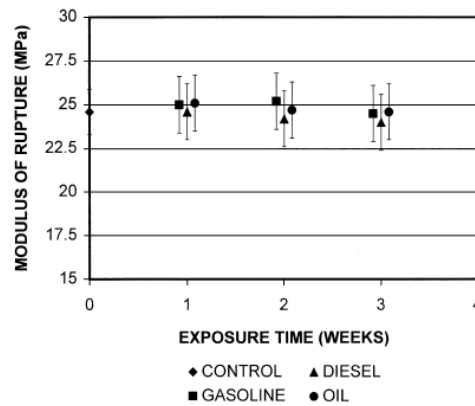


Figura 2.8. Evolução da resistência à flexão após imersão em combustíveis e óleo [11].

Concluído, os mecanismos de degradação envolvem ataque da resina e destruição da interface com as fibras. A difusão de soluções líquidas através do material pode ser rápida em certos casos devido ao excesso de espaços vazios na superfície do material. Quando se inicia a separação destas superfícies, durante o ensaio de flexão em três pontos, como o material se encontra fragilizado, existe alteração da sua resistência. As soluções ácidas e alcalinas atacam a interface entre o polímero e as fibras, degradando a matriz de poliéster. A solução alcalina utilizada (NaOH a 10%) observou-se que é especialmente agressiva [11].

Em A. Hammani e N. Al-Ghuilani S. (2004) [12], analisou-se a capacidade do compósito de vinil-éster reforçado com fibra de vidro de resistir a altas temperaturas, a misturas, a água do mar e a ambientes corrosivos, sem perder a sua resistência mecânica.

Os provetes do compósito em estudo foram divididos em grupos que foram sujeitos aos diferentes tipos de imersões e tempos de exposição em estudo. Foram depois sujeitos a ensaios de flexão em três pontos. Após a análise por SEM retiraram-se algumas conclusões. Uma quantidade elevada de fibras pode prevenir a matriz de impregnar na totalidade as fibras. Assim as microfendas existentes podem desenvolver-se entre as fibras e a matriz polimérica. Estas microfendas combinadas com a absorção de água e outros fluidos podem acelerar o mecanismo de degradação do compósito [12].

Os provetes que foram imersos em água salgada as fibras ficaram sem protecção, devido a perda dos agentes químicos de cura. Ocorreu assim uma redução da resistência dos provetes. Por outro lado a resistência interlaminar pode diminuir devido a esta deterioração da interface fibra/matriz [12].

Também foram sujeitos provetes a imersão em soluções corrosivas de ácido nítrico a 3% e 5% durante 3 e 6 meses. Observou-se que aumentando a concentração da solução em ácido, a resistência altera-se completamente. A acção combinada da água e do ácido em estudo, leva a uma expansão da matriz e ao desenvolvimento de fendas. Quando se observou os provetes em 6 meses de imersão apareceram bolhas, que poderão aumentar, através do aumento de pressão até ao colapso. Na tabela 2.7. encontra-se os valores da resistência à flexão relativos a imersão em água do mar e em soluções de ácido nítrico.

Tabela 2.7. Resultados da imersão em fluídos corrosivos [12].

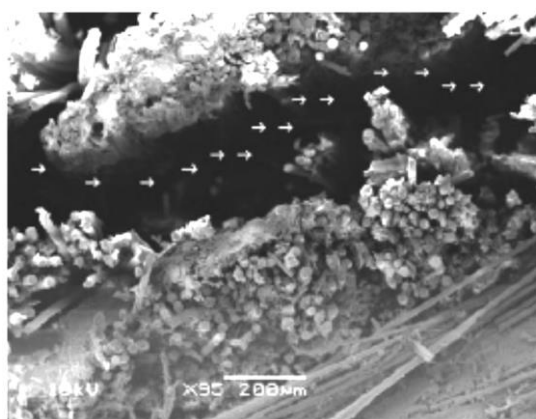
| Properties | Corrosive Fluids | | | | | | |
|--------------------------------------|------------------|----------|----------|----------------|----------|----------------|----------|
| | Virgin | Seawater | | 2% Nitric Acid | | 5% Nitric Acid | |
| | | 3 Months | 6 Months | 3 Months | 6 Months | 3 Months | 6 Months |
| Glass content (%) | 76.4 | 76.4 | 77.0 | 76.4 | 75.0 | 76.4 | 74.6 |
| Flexural strength (MPa) | 575 | 593 | 461 | 513 | 496 | 463 | 433 |
| Flexural modulus (MPa) | 19715 | 22192 | 18072 | 19029 | 21553 | 19386 | 20402 |
| Impact strength (KJ/m ²) | 68.3 | 63.0 | 63.3 | 66.9 | No | 63.5 | No |
| ILSS (MPa) | 31.6 | 29.3 | 32.99 | 32.7 | 32.54 | 31.8 | 29.32 |

A exposição de provetes a altas temperaturas em ambientes saturados também causa degradação devido a difusão de água através da matriz. A exposição durante longos períodos de tempo pode acelerar a iniciação e propagação de microfendas, na superfície do compósito. Assim com a deterioração da interface fibra/matriz obtém-se valores baixos para a resistência interlaminar. Os provetes que foram sujeitos a altas temperaturas em ambiente seco, demonstraram uma diminuição das propriedades mecânicas, após 3 meses de exposição de cerca 5%. Após 6 meses obtiveram-se propriedades melhores do que as dos provetes de controlo. Tal pode dever-se a um processo de pós cura que pois completado após este tempo de exposição, obtendo assim uma maior resistência do compósito em estudo. Os provetes apresentaram uma descoloração. A resina original era verde e alterou-se para amarelo claro resultando numa reticulação das cadeias poliméricas do vinil éster. Na tabela 2.8. apresentam-se os valores da resistência à flexão após exposição a altas temperaturas com ar saturado e ar seco.

Tabela 2.8. Resultados da exposição a altas temperaturas [12].

| Properties | Virgin | Environmental Conditions | | | |
|--------------------------------------|--------|--------------------------|----------|----------|----------|
| | | Moisture | | Sun | |
| | | 3 Months | 6 Months | 3 Months | 6 Months |
| Glass content (%) | 76.4 | 76.4 | 74.8 | 76.4 | 76.3 |
| Flexural strength (MPa) | 575 | 661 | 625 | 613 | 640 |
| Flexural modulus (MPa) | 19715 | 22833 | 20383 | 18697 | 21952 |
| Impact strength (KJ/m ²) | 68.3 | 64.7 | 62.4 | 68.7 | 65.7 |
| ILSS (MPa) | 31.6 | 26.9 | 27.44 | 32.2 | 34.02 |

Apesar do tempo de exposição não ser suficiente para elucidar todos os mecanismos que afectam a resistência do compósito, é possível reconhecer os principais mecanismos envolvidos. São eles a delaminação, arrancamento de fibras e microfendas. O tempo de exposição e as condições ambientais escolhidas não duraram o tempo necessário, para evidenciar que os mecanismos de falha afectam a degradação da fibra de vidro de matriz vinil éster, que foram sujeitas a ambientes agressivos. Nas figuras 2.9., 2.10. e 2.11. apresentam-se alguns mecanismos de falha anteriormente referidos.

**Figura 2.9.** Delaminação no compósito [12].

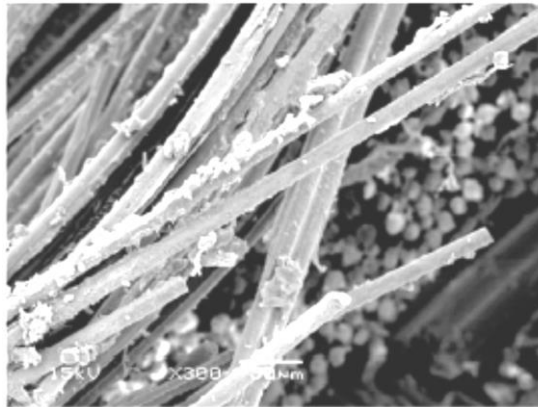


Figura 2.10. Arrancamento de fibras [12].

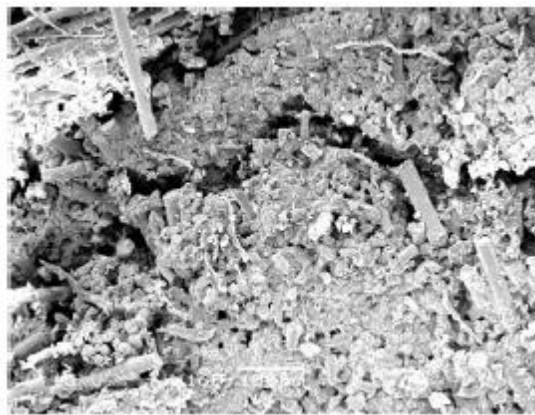


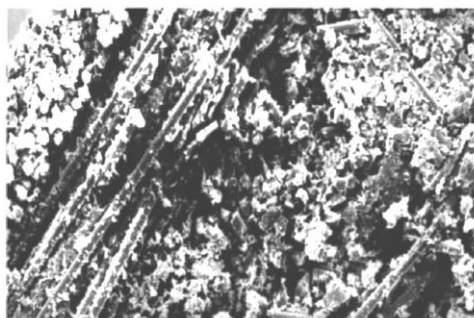
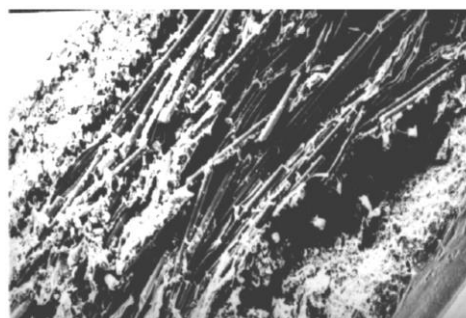
Figura 2.11. Microfendas na superfície do compósito [12].

Em Gu Huang e Hongxia Sun (2006) [13], analisou-se o efeito de absorção de água nas propriedades mecânicas de laminados de fibra de vidro de matriz polimérica de poliéster. As placas foram imersas em água à temperatura de 30 °C, com diversos tempos de imersão. Verificou-se uma redução da resistência e um aumento da capacidade de flexão, devido á absorção das moléculas de água. Para isto foram realizados ensaios de flexão em três pontos.

Concluiu-se que os materiais compósitos imersos em água vão absorvendo as suas moléculas ao longo do tempo de imersão. Assim dá-se um aumento de massa dos provetes. A reacção entre as moléculas de água e a matriz do compósito resulta numa deterioração das propriedades mecânicas. A imersão em água pode provocar também que o próprio compósito inche, devido á delaminação entre camadas. Nas figuras 2.12.e 2.13 consegue-se observar a delaminação do material. Isto explica a diminuição da resistência a flexão obtida da tabela 2.9.

Tabela 2.9. Resultados da imersão em água [13].

| | Breaking strength (N) | Tensile stress (MPa) | Elongation at break (%) |
|------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|
| Original sample | 3246.77 | 192 | 3.11 |
| 7-day water immersion | 3098.26 | 181 | 3.07 |
| 14-day water immersion | 3002.96 | 176 | 3.27 |
| 21-day water immersion | 2754.11 | 162 | 3.15 |

**Figura 2.12.** Microfendas na superfície do compósito [13].**Figura 2.13.** Microfendas na superfície do compósito [13].

No entanto a capacidade de flexão aumentou com o tempo de imersão em água, como se observa na tabela 2.8. Os autores [13] pensão que a água pode de ocupado os espaços vazios no compósito, no entanto conclui-se que mais estudos devem ser realizados.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo pretende explicar-se os vários procedimentos experimentais utilizados, referindo assim os diversos equipamentos, técnicas e materiais utilizados. Com a sua leitura, o entendimento em capítulos seguintes será mais facilitado.

3.1. Materiais

Como já foi mencionado anteriormente, este trabalho tem como principal objectivo estudar a influência de dois ambientes fluidos em materiais compósitos de matriz polimérica, com duas sequências de empilhamento diferentes.

Para tal utilizaram-se placas de resina epóxi comerciais reforçadas com fibra de vidro do tipo E.

Como a orientação das fibras de vidro variou, designou-se, neste trabalho para o laminado A aquele que tem orientação $[0, 90, 0, 90]_{2S}$ e para o laminado B o relativo à orientação $[0_2, 90_2]_{2S}$. Assim, como se pode concluir, ambas as amostras possuem 16 camadas de fibra de vidro do tipo E.

No que concerne aos fluidos agressivos seleccionaram-se 2 tipos de óleo utilizados na indústria automóvel e aeronáutica. Utilizou-se assim um óleo de motor de combustão interna, do tipo 15w40. No outro recipiente foi utilizado um óleo de travões, embraiagens, hidráulicos, do tipo DOT 4. Este último possui características corrosivas quando em contacto com metais e plásticos.

A escolha destes óleos deve-se a possíveis aplicações na indústria automóvel e aeronáutica que poderão estar em contacto com este tipo de fluidos, estudando assim possíveis efeitos de degradação dos componentes fabricados a partir de materiais compósitos.

Para estudar o efeito dos dois tipos de óleo nas placas anteriormente definidas optou-se por utilizar tempos de imersão de 15 e 45 dias. Após estes tempos de imersão as placas foram retiradas dos respectivos recipientes e inspeccionadas através da sua pesagem em balança analítica e rectificadas as suas dimensões (altura, espessura, largura). Na figura

3.1. apresenta-se os dois tipos de óleo utilizados sendo a) óleo de motor 15w40 e b) óleo de travões do tipo DOT 4.



| | |
|---|--|
|  <p style="text-align: right;">a)</p> <p>Composição química: [14] Hidrocarbonetos parafínicos; Hidrocarbonetos nafténicos; Baixo teores de hidrocarbonetos poliaromáticos; 4 – 17 % de aditivos; Máximo de 1% Enxofre.</p> |  <p style="text-align: right;">b)</p> <p>Composição química: [15] 2,2-oxibietanol 2-(2-(2-butoxi)etoxi) etanol 1,2-bi (2-metoxi) etanol 2-(2-metoxi) etanol</p> |
|---|--|

Figura 3.1. a) Óleo de motor com viscosidade 15W40 e b) Óleo de travões do tipo DOT 4.

3.2. Avaliação da variação de massa

De modo a obter a absorção de fluidos durante a imersão das placas dos dois tipos de laminados, foi necessário avaliar a variação de massa das amostras. Para isto avaliou-se a massa das amostras a seco (DW -Dry Weight) e após imersão (CWW -current wet weight). A absorção de fluido ($W\%$) é dada pela seguinte fórmula [1]:

$$W\% = \frac{CWW - DW}{DW} * 100 \quad (3.1)$$

Em que, $W\%$ traduz a absorção de fluido, CWW representa a massa após imersão da amostra e DW representa a massa da amostra a seco.

A avaliação da massa foi realizada numa balança analítica da marca AND, modelo GH 202 com capacidade máxima e mínima de 220g e 1mg respectivamente. Possui um erro de 1mg com um desvio de 0,01mg a 0,1 mg. Este equipamento encontra-se no CEMUC – DEM.

3.3. Avaliação da Propriedades Mecânicas

3.3.1. Flexão em três pontos

Os ensaios de flexão em três pontos têm como objectivo determinar a rigidez á flexão, E_f e a tensão de flexão até a rotura, σ_f . Consegue-se ainda determinar a deformação devido à flexão, ε_f . Este tipo de ensaios tem como principal vantagem a facilidade de preparação dos provetes de teste. Por outro lado, também apresenta algumas desvantagens, como seja por exemplo a sensibilidade dos resultados à geometria do provete, sendo assim necessário fabricar provetes com tolerâncias apertadas. Na figura 3.2. apresenta-se um esquema do ensaio usado neste trabalho. É aplicada uma carga P [N] em 1. O provete encontra-se apoiado em 2 e 3.

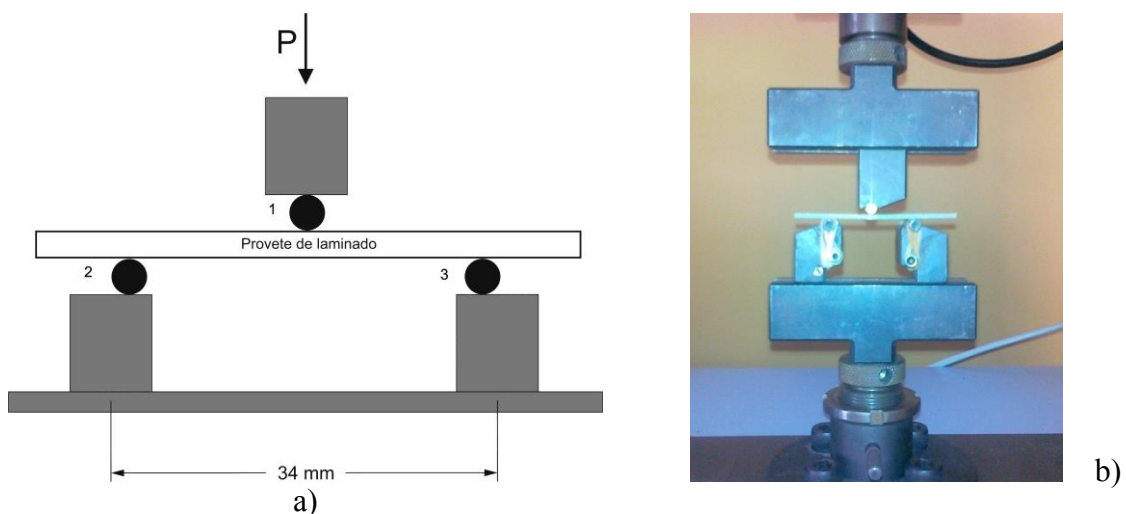


Figura 3.2.a) Esquema ensaio de flexão em três pontos e **b).** Provete colocado no equipamento de flexão SHIMADZU AG-10.

Como se pode facilmente concluir, o provete laminado encontra-se apoiado nos pontos 2 e 3, sendo a carga crescente no ponto 1, até a rotura.

Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a norma ASTM D790-2. Assim a distância entre os pontos de apoio, 2 e 3, foi de 34 mm. Esta distância é calculada com base no valor da espessura que é cerca de 2 mm para os compósitos laminados em estudo. O equipamento utilizado foi um SHIMADZU AG-10, com uma célula de carga de 5 kN. O software de controlo usado foi o TRAPEZIUM. Foram utilizados 5 provetes para

cada tipo de laminado em estudo, considerando os diferentes óleos e tempos de imersão. Também foram realizados testes nos provetes de controlo.

A resistência à flexão foi determinada através da tensão nominal na secção transversal utilizando o valor máximo da carga aplicada, P . A tensão nominal de flexão foi calculada através da seguinte equação [1]:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3.2)$$

Em que P é a carga, L a distância em os pontos 2 e 3 (34mm), b é a largura do provete (aproximadamente 8mm) e h é a espessura do provete (aproximadamente 2mm).

Avaliou-se também o módulo de elasticidade (E), ou rigidez dos 2 tipos de laminados, recorrendo a seguinte expressão [1]:

$$E = \frac{\Delta P * L^3}{48\Delta u * I} \quad (3.3)$$

Em que, L é a distância entre apoios, ΔP a variação de carga, I é a inércia da secção do provete, e Δu a variação de deformação.

A avaliação desta propriedade mecânica permite aferir a capacidade de deformação dos materiais em regime elástico. O estudo comparativo entre as placas comerciais e as mesmas após imersão em cada um dos óleos ditará se houve ou não perda de propriedades mecânicas.

3.3.2. Ultramicroindentação

A definição de dureza traduz-se como sendo uma medida da resistência à deformação plástica de um material. A avaliação desta propriedade mecânica faz-se através da indentação do material com outro de dureza muito superior. Este valor de dureza é determinado através da razão entre a carga aplicada (P) e a área projectada de indentação (A_c) seja após remoção do indentador, tal como a seguinte se apresenta na seguinte expressão:

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (3.4)$$

Este tipo de ensaios é muito utilizado devido ao facto de não destruir as amostras e devido a sua simplicidade. Foi utilizado um indentador piramidal do tipo Vickers, sendo dos mais utilizados na indústria e investigação em geral.

Durante a realização deste foi utilizado um ensaio dinâmico que avalia a profundidade de indentação (h) em função da carga aplicada (P). Como se conhece a geometria do indentador consegue-se determinar com facilidade a área de contacto a partir da profundidade de indentação residual.

Na figura 3.3. encontra-se uma curva típica de indentação. Encontra-se demonstrado o procedimento para a determinar a profundidade residual, após o fim do ensaio. Fazendo o ajuste de uma função aos pontos superiores da curva de descarga, calcula-se a tangente à curva no ponto de carga máxima. Antes de retirar o valor final da dureza é necessário corrigi-lo devido aos seguintes factores [16]:

1. Incerteza da posição zero: como por vezes a rugosidade das amostras é elevada é difícil corresponder o valor zero do deslocamento do indentador ao valor zero da força aplicada. Assim nem sempre o primeiro valor da carga de indentação (C) indica um valor correcto para a profundidade da mesma. Neste equipamento foi utilizado um valor inicial de carga de 0.4 mN. Para se corrigir este factor de incerteza ajusta-se uma função à curva de carga, faz-se a extrapolação para o valor zero da carga aplicada e por último regista-se o valor residual da profundidade de indentação. Assim este valor é subtraído ou somado a todos os valores de profundidade de indentação (h_p).

2. Parâmetro geométrico do indentador: o procedimento acima explicado apenas é valido de o indentador for de faces planas. Neste caso, como o indentador utilizado foi do tipo Vickers (piramidal) foi utilizado um factor de correcção (ϵ), para se determinar a profundidade de indentação (h_p).

Em vez de se utilizar a expressão 3.5. deve ser utilizada a expressão 3.6.

$$h_p = h_{m\acute{a}x} - P_{m\acute{a}x} * C \quad (3.5)$$

Em que o factor de correcção ϵ é 0.72.

$$h_p = h_{m\acute{a}x} - \epsilon * P_{m\acute{a}x} * C \quad (3.6)$$

3. Defeitos do indentador: como o indentador utilizado é do tipo Vickers e devido a defeitos de fabrico não de consegue obter uma pirâmide perfeita. Não se consegue obter um bico da pirâmide perfeito, bem como o ângulo não é exactamente 136°, como especificado nas normas. Para contornar estes erros de medida utiliza-se a seguinte expressão para calcular a profundidade de indentação corrigida (h_c).

$$h_c = 0.052 + 1.095 * h \quad (3.7)$$

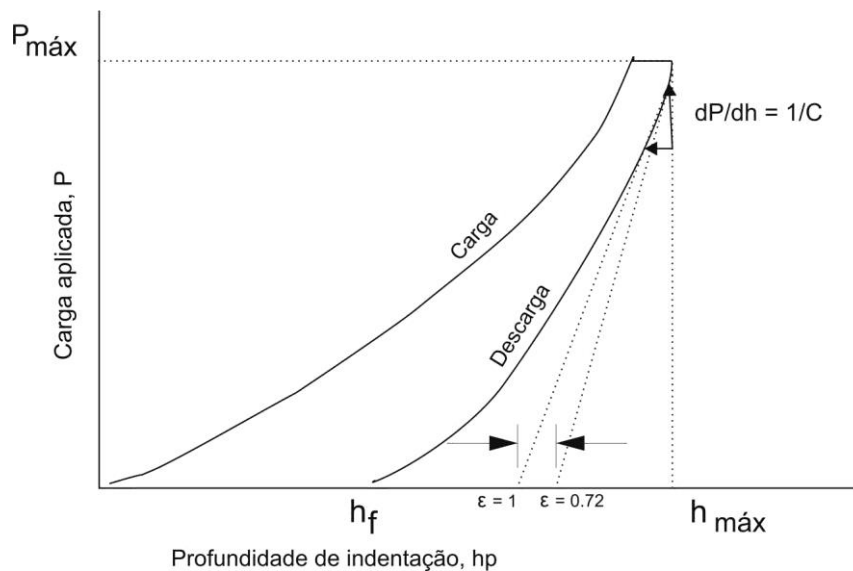


Figura 3.3. Curva típica de indentação.

O valor de 0.052 μm indica o a diferença do bico do indentador, enquanto o valor de 1.095 relaciona-se com o ângulo de 136°.

4. Deriva térmica: Este factor de correcção relaciona-se com o equilíbrio térmico do equipamento utilizado. A correcção é realizada a partir da medição do deslocamento do indentador, durante a aplicação de uma carga constante mínima (0.4 mN). O valor do deslocamento é medido em unidade de tempo, devido à deriva térmica, é aplicado a todos os pontos da figura 3.3.

Em relação ao equipamento utilizado trata de um FISHERSCOPE H100 (figura 3.4.) constituído por uma unidade de controlo e aquisição de dados, uma cabeça de medição que contém o indentador, um microscópio de posicionamento, um computador e um sistema para amortecimento de vibrações.

Para a realização dos ensaios foram utilizadas quatro fases distintas de aplicação de carga: carga, manutenção a carga máxima, descarga, manutenção a carga mínima. Como já foi dito anteriormente a carga têm um valor mínimo de 0.4 mN e é aumentada em degraus até ao valor máximo de 200 mN. O sensor de deslocamento incorporado na cabeça de medição mede o valor da profundidade de indentação para cada degrau. Trata-se de um dispositivo com elevada precisão (2nm). O sistema de aquisição de dados transfere estes valores para o computador, que posteriormente são gravados e analisados.

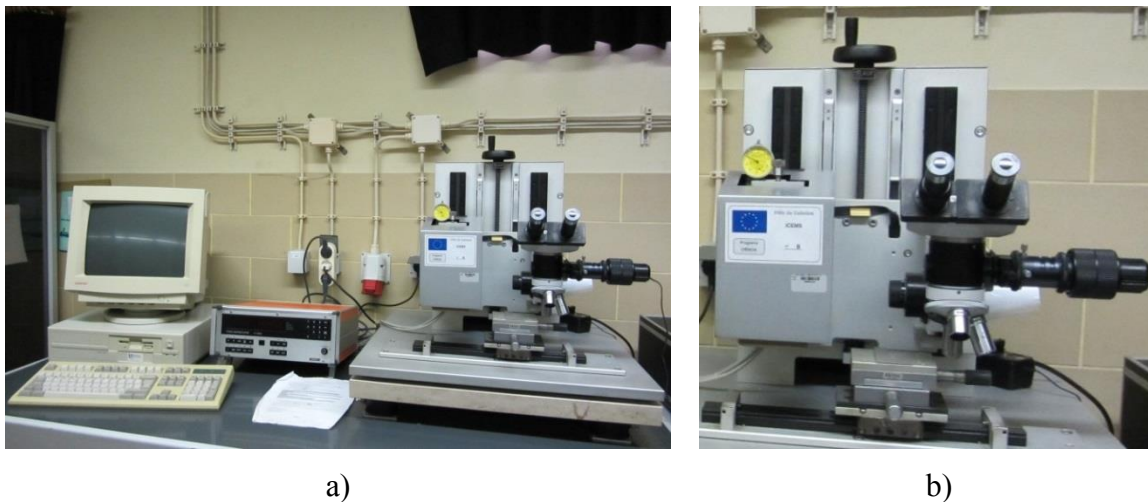


Figura 3.4. a) Equipamento de Ultramicrodureza vista geral e b) cabeça de medição e microscópio de posicionamento.

O procedimento experimental para a determinação da dureza de uma amostra tem diversos passos. Inicialmente é realizado um ajuste da posição da cabeça de medição. De

seguida faz-se o ajuste do indentador à amostra. Após isto começa-se o ensaio e no fim é gravado o ficheiro para posterior análise.

Para a determinação dos valores da dureza em laminado de fibra de vidro de matriz epóxi utilizou-se uma carga máxima de indentação de 200 mN. Este valor foi escolhido após a realização de ensaios em que se verificou que existia influência das fibras no valor da dureza. Para evitar esta influência foi-se diminuído gradualmente a carga máxima de indentação ($P_{m\acute{a}x}$) de 500mN até 200mN. Observou-se que quanto maior a carga máxima aplicada maior a profundidade de indentação e influência das fibras de vidro no valor final da dureza. Nestes ensaios, como apenas se pretende analisar a degradação de dois óleos de diferentes características, na parte mais frágil do compósito, não se podia deixar que as fibras de reforço influenciassem os resultados. Assim os valores de dureza determinados são relativos a matriz polimérica utilizada (epóxi).

O tempo de duração de cada degrau de carga aplicada foi de 0.5s. Durante a carga o tempo de indentação foi o relativo a 60 degraus, bem como para a descarga. Foram utilizados dois patamares com carga de indentação constante. Um deles foi a carga máxima (200mN), durante 20s. Outro após descarga, com carga mínima de 0.4mN, também ele com duração de 20s.

Foram realizados pelo menos 10 ensaios para cada amostra. Foram analisados os dois tipos de laminados, (A e B), nas amostras comerciais (controlo), e após imersão de 15 e de 45 dias, para os dois óleos utilizados.

A determinação dos valores da dureza e da rigidez da matriz do material compósito em estudo foi determinada com base no procedimento explicado anteriormente, mas de forma simplificada. Recorreu-se ao programa HARDNESS 6.10 desenvolvido pelo Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies (GMES), no DEM, FCTUC.

A determinação da rigidez é realizada com base no cálculo do módulo reduzido (E_R), que é dado pela seguinte expressão [16]:

$$E_R = \frac{\sqrt{\pi}}{2} * \frac{m}{\sqrt{A_C}} \quad (3.8)$$

Em que, A_C é a área projectada de indentação e $m = \frac{dP}{dh}$ sendo, dP a variação da carga de indentação e dh a variação da profundidade de indentação, conforme a figura 3.3.

Com base no valor do módulo reduzido é possível determinar a rigidez (E) da matriz utilizando a seguinte expressão [16]:

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1 - \vartheta^2}{E} + \frac{1 - \vartheta_D^2}{E_D} \quad (3.9)$$

Em que, ϑ é o coeficiente de POISSON da resina epóxida, tipicamente igual 0.3, E_R é o módulo reduzido determinado pela expressão 3.8, ϑ_D é o módulo de POISSON do diamante (indentador do tipo Vickers) e E_D é a rigidez do diamante.

Após análise e determinação do valor da dureza e da rigidez da matriz, compilou-se os 10 valores para cada amostra. Os valores muito díspares foram eliminados. No capítulo seguinte apresenta-se uma média dos valores considerados para cada amostra.

3.4. Avaliação da Microestrutura

3.4.1. Microscopia óptica

O registo fotográfico das amostras, antes e após envelhecimento, foi obtido por recurso a um microscópio óptico ZEISS AXIOLAB pertencentes ao CEMUC-DEM.

As imagens adquiridas serviram para estudar a evolução morfológica superficial das amostras função do tipo de agente agressor e tempo de tratamento. Foi possível registar a formação de fissuras e outros defeitos, bem como a alteração das dimensões das amostras. Na figura 3.5 encontra-se uma visão geral do equipamento utilizado.



Figura 3.5. Microscópio óptico ZEISS AXIOLAB.

3.4.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy, SEM*), baseia-se na interacção entre um feixe de electrões de determinada energia e a superfície do material a analisar. Dessa interacção resulta a emissão de electrões de baixa energia ou electrões secundários, electrões de elevada energia ou electrões retrodifundidos, electrões Auger, electrões absorvidos, electrões transmitidos, fótons de radiação X característica e contínua, electrões difractados, entre outros. Cada tipo de radiação pode ser traduzida em informação acerca da amostra, sendo necessários detectores próprios para cada uma. O volume da interacção entre os electrões e a matéria determina a resolução do sinal utilizado na caracterização. A resolução do sinal obtido será

tanto menor quanto maior for o volume de interacção. Os electrões emitidos da zona de impacto, consequência da interacção do feixe com a matéria, formam o sinal que dá origem a imagem. O feixe incidente é operado de modo a efectuar um varrimento a duas dimensões, gerando imagens bidimensionais, em que cada pixel corresponde a um ponto da superfície do material a caracterizar. O brilho da imagem é função da intensidade do sinal registado em determinado ponto da superfície, ou seja, do número de electrões emitidos desse ponto.

Neste estudo utilizou-se um *SEM* da marca PHILIPS XL30-Series (figura 3.7) com tensão de aceleração de 10 kV equipado com um espectrómetro de dispersão de energia (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy, EDS*) da EDAX, pertencente ao CEMUC, do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra. As amostras foram cortadas com dimensões de 5mm por 5mm e colocadas num alvo circular. Usou-se fita adesiva de carbono para adesão ao porta substratos tendo este sido sujeito a um revestimento condutor (ouro).

A fina película de ouro foi realizada no Instituto Pedro Nunes (IPN), num equipamento de pulverização catódica, durante 35 segundos. Foi também neste laboratório que se realizou a análise por *SEM*.

O aspecto final da montagem das 10 amostras é mostrado na figura 3.6.



Figura 3.6. Alvo com as amostras utilizado na análise por SEM.

Devido a questões de ordem técnica, teve-se de realizar novamente a análise por *SEM*, no Instituto Pedro Nunes, no equipamento JOEL modelo USM 5310, equipado com um EDS da marca OXFORD, modelo AZTEC. A informação obtida inicialmente no equipamento Philips XL30-Series perdeu-se devido a avaria.



Figura 3.7. Equipamento de SEM equipado com espectrômetro de dispersão de energia.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados, analisados e interpretados os resultados experimentais decorrentes do trabalho realizado. Neste estudo, foram caracterizadas um total de 10 amostras relativas a dois tipos de materiais compósitos envelhecidos em ambientes e períodos de tempo distintos.

4.1. Caracterização dos laminados comerciais

Na figura 4.1, são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície dos dois materiais compósitos em estudo, denominados neste trabalho de A e B no estado inicial.

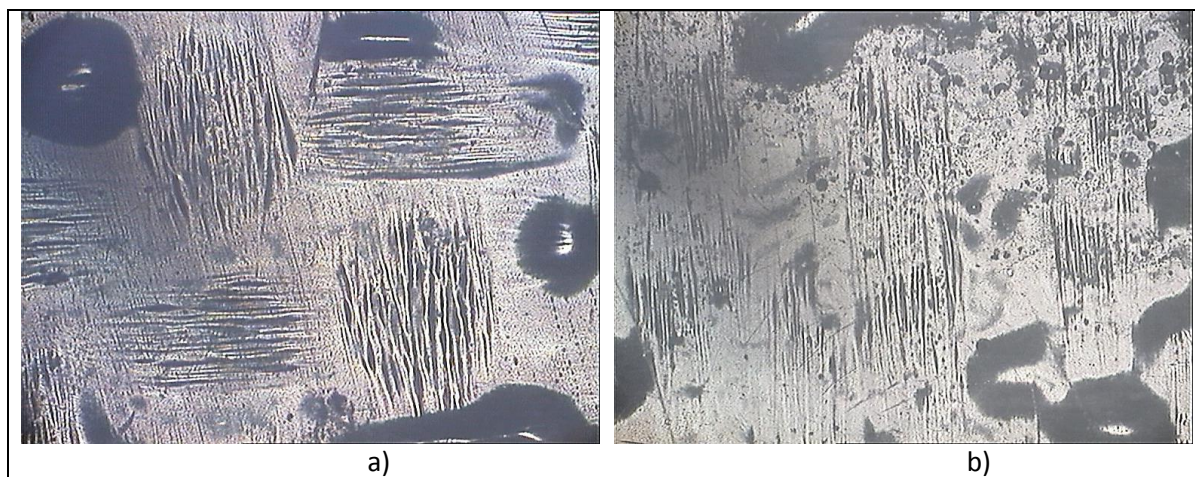


Figura 4.1. a) Laminado A (5x); **b)** Laminado B (5x).

Como se pode facilmente concluir pela análise destas figuras, são bem visíveis os arranjos das fibras de vidro. Na amostra A é bem visível a sequência de empilhamento $[0, 90, 0, 90]_{2S}$, devido a existência, logo a superfície do material, das duas direções do empilhamento. Já no laminado B, como apenas se observam fibras segundo uma direção, confirma-se o empilhamento $[0, 90]_{2S}$, em que a partir da superfície do material têm logo duas camadas de fibras contínuas com orientação zero.

As variações morfológicas encontradas nas amostras A e B, a nível superficial da matriz polimérica, não são significativas, tal como a figura 4.2 relativa a micrografias

obtidas por SEM, permitem provar. Há uma boa impregnabilidade das fibras pela resina epóxi. A espessura das fibras, após análise por SEM, com elevada resolução (3500x), varia entre 7 e 10 μm .

Todavia a nível de porosidade, o laminado B parece conter um grau superior em relação à amostra A, ainda que em ambas as amostras este valor seja pouco significativo.

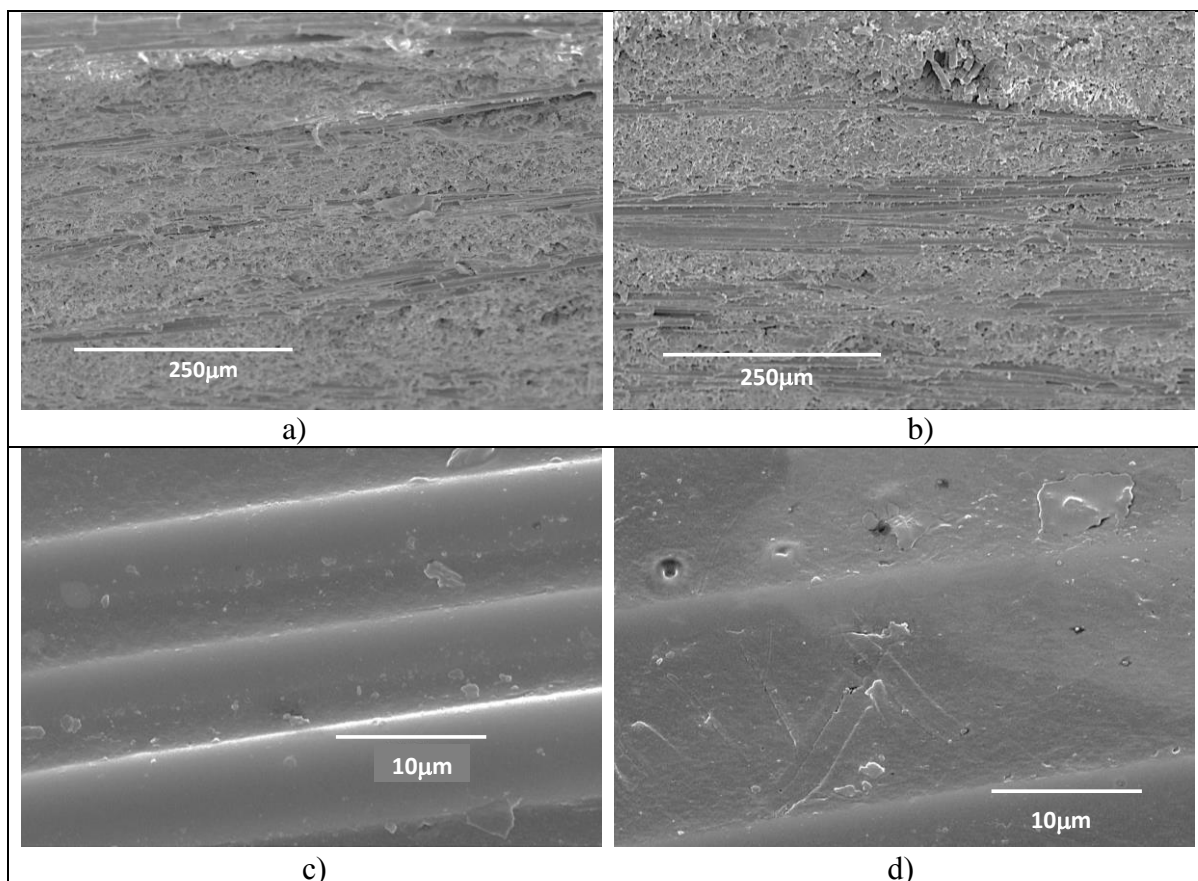


Figura 4.2. Micrografias por SEM dos laminados iniciais **a)** A (200x); **b)** B (200x); **c)** A (3500x); **d)** B (3500x).

No que concerne a composição química, e tal como seria de esperar, não existem variações entre os dois tipos de laminados. Apresentam-se na figura 4.3 as evoluções SEM/EDS obtidas para o laminado A em duas zonas distintas. Relativamente à matriz, foram detectados os elementos típicos constituintes de materiais poliméricos, isto é, carbono (C) e oxigénio (O), já que o hidrogénio (H) não é quantificável pela técnica de análise usada. A composição das fibras de vidro, também coincide com a indicada para este tipo de reforço, tabela 4.1, encontrando-se assinalados os elementos, Si, Al, Ca e B.

De referir também, que o sinal do oxigénio em EDS nas fibras é bastante superior ao detectado no seio da matriz, indicando claramente que estes últimos elementos se encontram sob a forma de compostos óxidos.

O elemento de maior intensidade, Au, deve-se ao revestimento depositado sob o porta-amostras de forma a melhorar a condutividade das amostras a analisar por SEM.

Tabela 4.1. Composição química de fibra de vidro do tipo E [2].

| Fases presentes | Percentagem [%] |
|--------------------------------|-----------------|
| SiO ₂ | 52 – 56 |
| Al ₂ O ₃ | 12 – 16 |
| CaO | 16 – 25 |
| B ₂ O ₃ | 8 – 13 |

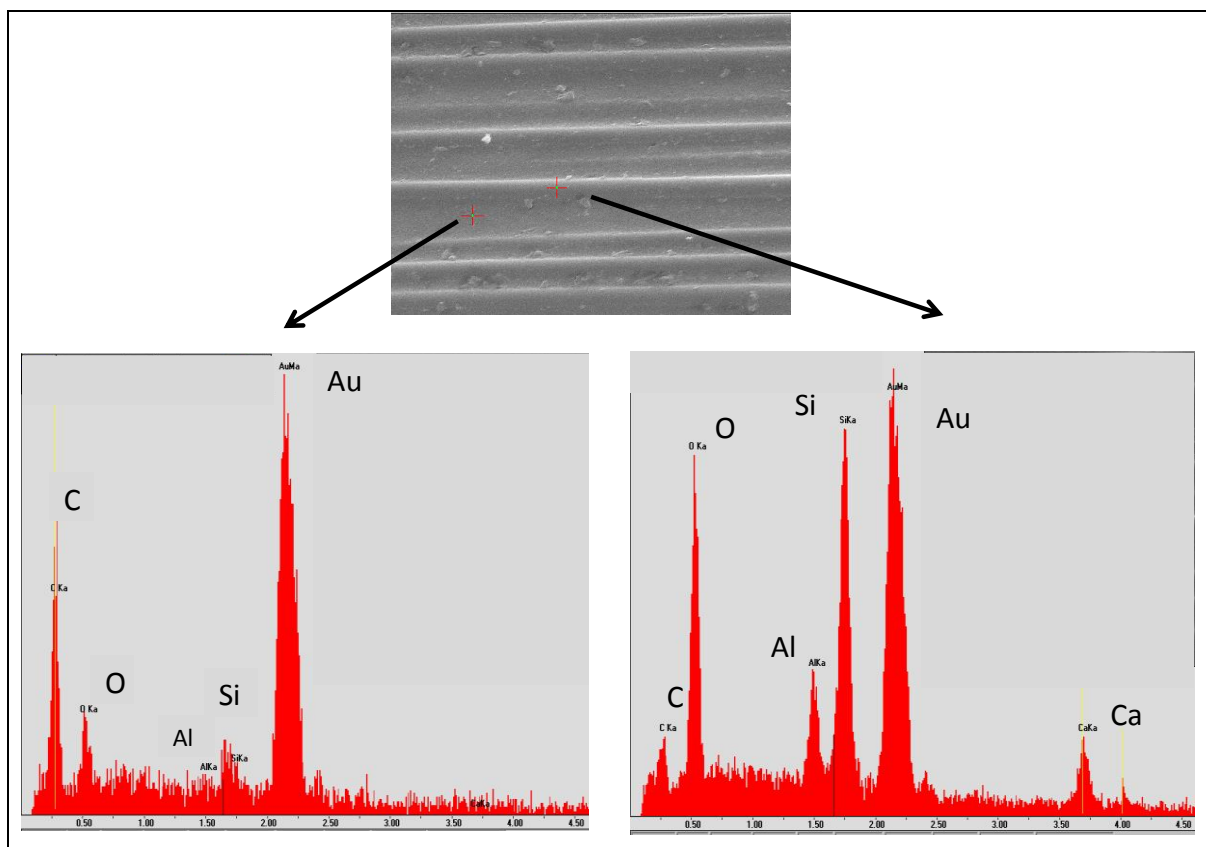


Figura 4.3. Avaliação SEM/EDS do laminado A de controlo.

Relativamente às propriedades mecânicas dos laminados comerciais, apresentam-se na tabela 4.2 a compilação dos resultados obtidos nos ensaios de flexão em três pontos e de ultramicroindentação. A análise destes valores, permite concluir genericamente que o

laminado B possui melhores propriedades mecânicas do que a amostra A. Assim, se o desvio encontrado para as propriedades mecânicas da matriz, dureza e módulo de elasticidade, não é significativo para os dois laminados, o mesmo não se pode concluir relativamente à tensão nominal de flexão máxima e da rigidez à flexão. O valor obtido para a tensão à flexão no laminado B é ~ 30% superior ao obtido para o laminado A. Esta diferença pode ser atribuída à diferença na sequência de empilhamento dos dois laminados. Mais uma vez referir que o laminado A possui uma sequência de empilhamento $[0, 90, 0, 90]_{2S}$ e o laminado do tipo B possui um sequência de $[0_2, 90_2]_{2S}$.

Tabela 4.2. Propriedades mecânicas dos laminados A e B comerciais.

| Laminado | Tensão Máxima [MPa] | | Rigidez [GPa] | | Dureza matriz [GPa] | | Rigidez da matriz [GPa] | |
|----------|---------------------|--------|---------------|--------|---------------------|--------|-------------------------|--------|
| | Média | DesPad | Média | DesPad | Média | DesPad | Média | DesPad |
| Tipo A | 593,71 | 9,81 | 24,05 | 0,14 | 0,25 | 0,01 | 6,65 | 0,61 |
| Tipo B | 816,20 | 11,86 | 28,42 | 0,77 | 0,29 | 0,01 | 7,38 | 1,47 |

“A matriz transmite os esforços mecânicos aos reforços (fibras) A característica mais importante da resina matriz é a capacidade de absorver energia e reduzir as concentrações de tensões, pelo fornecimento de tenacidade à fractura ou ductilidade, maximizando a tolerância a danos de impacto e o tempo de durabilidade do compósito [17]”.

4.2. Caracterização dos laminados envelhecidos

O estudo do envelhecimento de materiais compósitos de matriz epóxi é fundamental, já que as alterações de propriedades, promovidas pela acção do meio envolvente, poderão ditar o desempenho destes materiais na aplicação a que se destinam.

Importa pois, como primeira caracterização, aferir se há ou não alteração do peso das amostras. Como foi referido anteriormente, os ensaios de envelhecimento foram realizados pela imersão das amostras em dois óleos distintos, à temperatura ambiente, durante dois períodos de tempo, 15 e 45 dias.

Sabendo o peso inicial de cada amostra e através da equação 3.1. foi determinada a variação percentual de óleo absorvido pela matriz. Os resultados obtidos encontram-se na

figura 4.4. A tendência dos laminados A e B em imersão em óleo 15w40 é oposta, enquanto o laminado A exibe ganho de massa, o laminado B apresenta perda, qualquer que tenha sido o período de imersão. Relativamente ao envelhecimento em óleo DOT 4, os dois laminados exibem a mesma tendência, isto é, houve perda de massa.

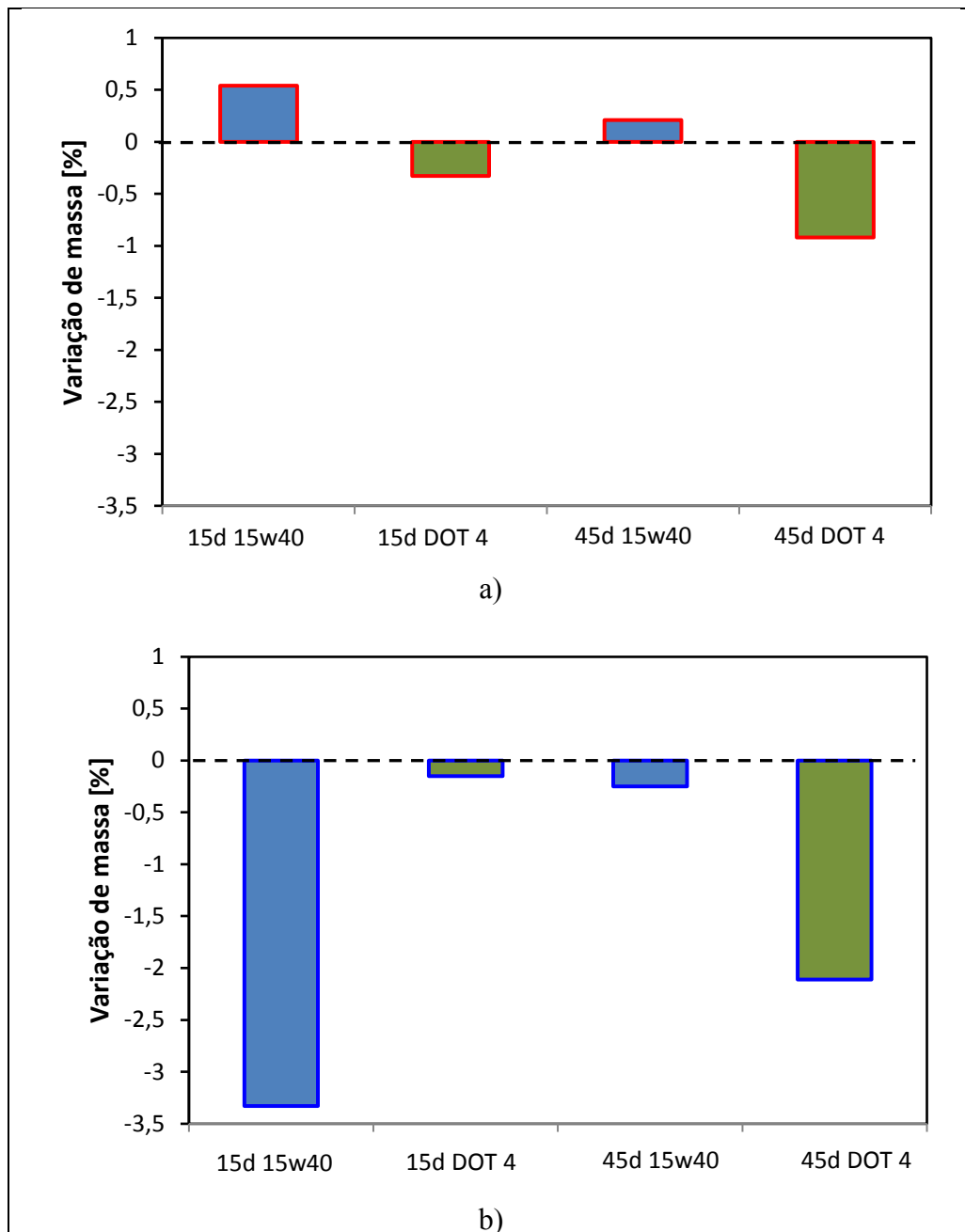


Figura 4.4. Variação de peso após imersão em óleos distintos a) Laminado A; b) Laminado B.

Assim, à semelhança do reportado em ensaios de envelhecimento em água [11, 12, 13, 18, 19], também neste caso poderá existir difusão de fluido e simultaneamente

desorção de grupos moleculares de baixo peso molecular ou mesmo ataque da matriz. O balanço destes fenómenos ditara a variação de peso final. Assim, para validar as variações de peso obtidas, recorreu-se à análise microestrutural por microscopia electrónica de varrimento, SEM. As figuras 4.5. a 4.8. apresentam as micrografias dos laminados em estudo agrupadas função do tempo de envelhecimento.

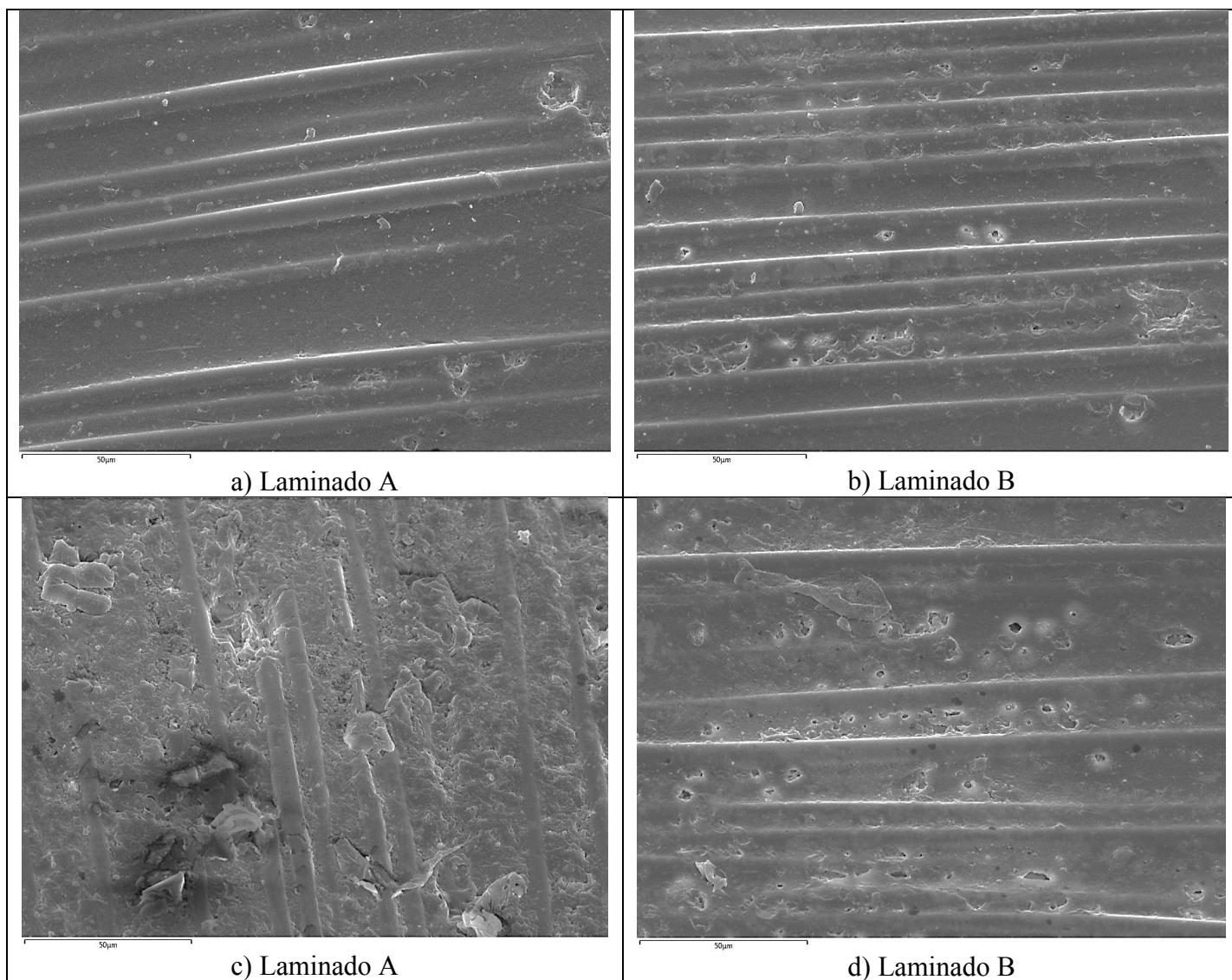


Figura 4.5. Micrografias por SEM (750x) após 15 dias de imersão em óleo 15w40 (a) e (b) e óleo DOT 4 (c) e (d).

Para o laminado A, o aumento de massa pode ser atribuído à difusão de óleo para o interior da matriz, associado a uma porosidade inicial existente. Neste caso, a variação de peso de A aumenta em relação ao inicial, cerca de 0,5%. Este fenómeno de difusão

também seria de esperar que ocorresse no laminado B, acrescido do facto do grau de porosidade inicial, ver figura 4.2, ser superior no laminado B. Todavia, tal não se verifica, o registo de massa é de aproximadamente -3,5%, o que significa que teve de existir perda de material para o fluido (15w40), durante a imersão de 15 dias. Tal como se pode observar, nas figuras 4.5.b) e 4.6.b), a destruição da matriz é bem patente.

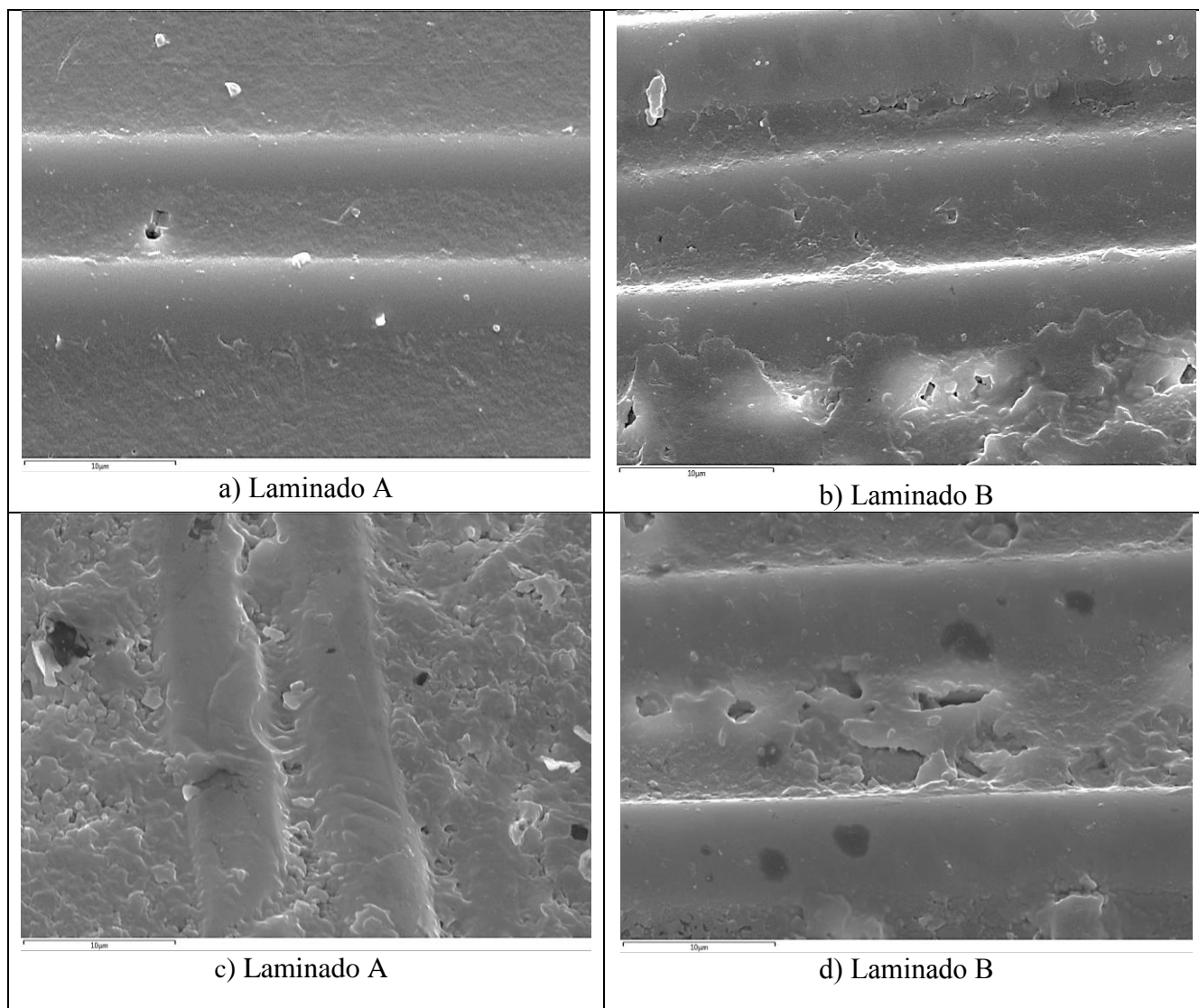


Figura 4.6. Micrografias por SEM (3500x) após 15 dias de imersão em óleo 15w40 (a) e (b) e óleo DOT 4 (c) e (d).

Com o aumento do tempo de envelhecimento, a destruição/ delaminação da matriz do laminado B é ainda maior, tal como se pode observar nas figuras 4.7.b) e 4.8b). Assim o tempo de envelhecimento balanceou através da difusão de óleo 15w40, a perda de matriz.

Como resultado, a variação de massa é de -0,5%. O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao laminado do tipo A.

Outros autores [11, 12, 13, 18, 19] reportam que algumas resinas, após absorverem água, desenvolvem cavidades à superfície e no interior do polímero, perdendo resina no processo de envelhecimento.

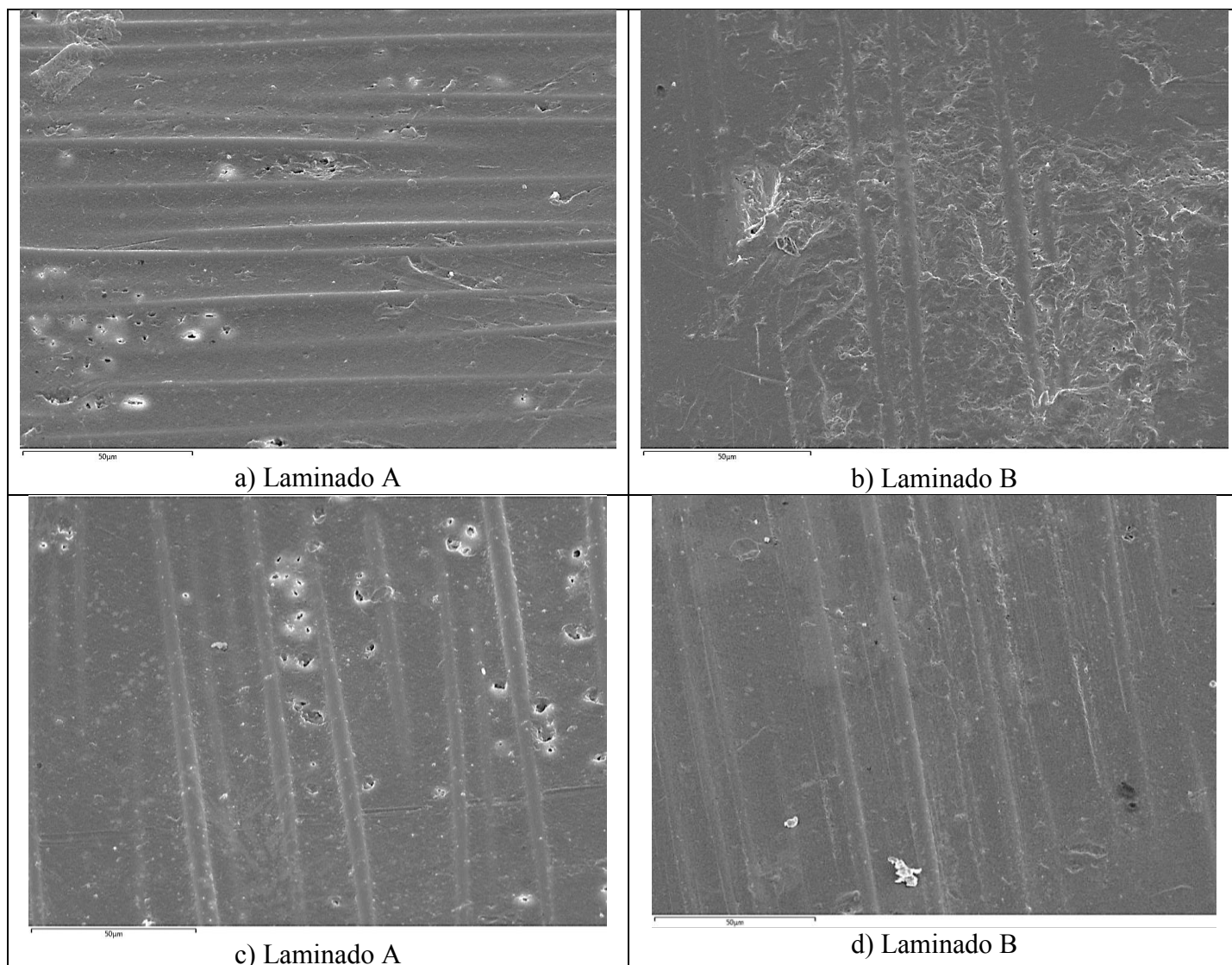


Figura 4.7. Micrografias por SEM (750x) após 45 dias de imersão em óleo 15w40 (a) e (b) e óleo DOT 4 (c) e (d).

Para 45 dias de imersão em óleo 15w40, embora o grau de delaminação da matriz, figura 4.7.a) e 4.8 a), seja menor, do que a observada no laminado B, esta destruição balanceia-se com a entrada de fluido através dos defeitos, diminuindo ligeiramente a

variação de massa, comparativamente ao observado no mesmo óleo, para 15 dias de envelhecimento.

Relativamente ao comportamento dos dois laminado em óleo DOT 4, ver figura 4.4., a tendência é a mesma, como se pode concluir pela análise das figuras 4.5.c) e d), 4.6.c) e d), 4.7c) e d) e 4.8c) e d), onde há sempre destruição e delaminação da matriz polimérica. Estes fenómenos sobrepõem-se aquele de inchamento, pelo que a variação de massa é sempre negativa para os dois laminados.

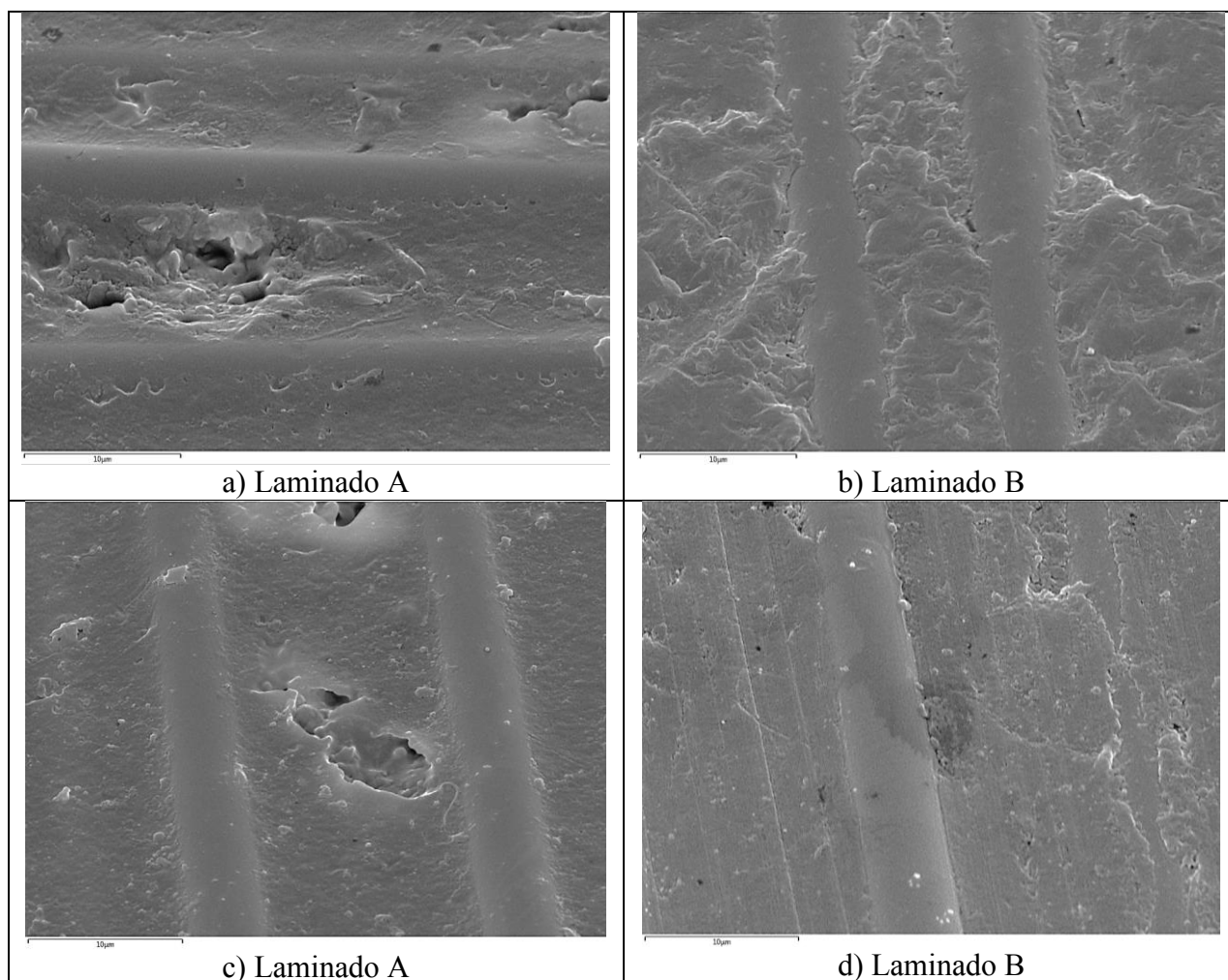


Figura 4.8. Micrografias por SEM (3500x) após 45 dias de imersão em óleo 15w40 (a) e (b) e óleo DOT 4 (c) e (d).

Concluindo, ao analisar a superfície de uma amostra completamente deteriorada sabe-se que a amostra perdeu peso, Por outro com o perlongar do tempo de imersão, a superfície fica ainda mais destruída, levando a que os fluidos em estudo a atravessassem passando para o interior do material, originando um aumento de peso. Este ganho justifica-

se devido ao preenchimento com óleo de todos os defeitos de degradação. Não se pode esquecer que a viscosidade do óleo 15w40 é superior em relação à do óleo de travões do tipo DOT4.

Numa tentativa de confirmar a existência de uma camada de óleo superficial nas amostras, efectuou-se uma análise por EDS no laminado A após envelhecimento em óleo 15w40, durante 15 dias. A escolha desta amostra deveu-se ao facto de, entre as 10 amostras testadas, ter sido aquela que exibiu maior ganho de massa (ver Fig. 4.4). Os espectros obtidos encontram-se na Figura 4.9. Como se pode concluir, além dos elementos constituintes da matriz e das fibras, foi possível detectar, contaminantes como o Na, Cl e K, em baixo teor. Esta variação de composição não pode ser atribuída, em oposição ao esperado, à presença de fluido de envelhecimento, mas somente aos processos de limpeza e manuseio das amostras. Tal justifica-se pelo facto de o óleo 15w40 possuir na sua composição, compostos à base de hidrocarbonetos [14].

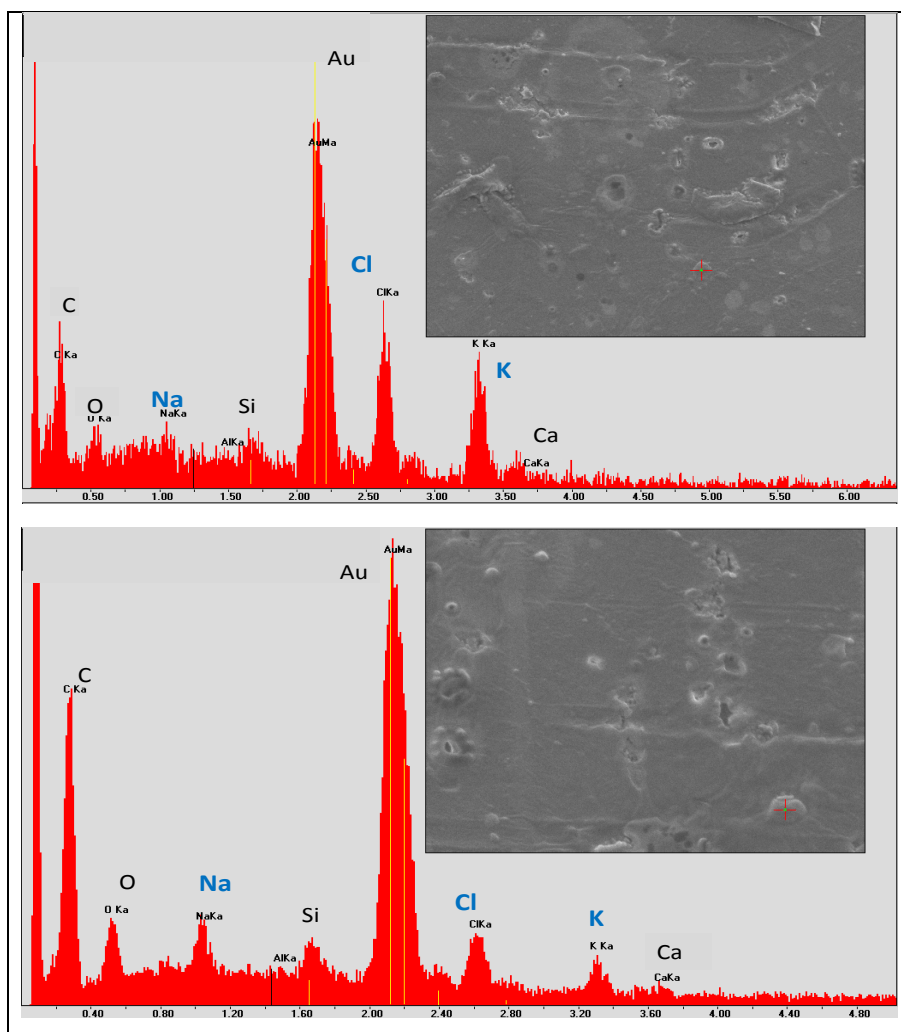


Figura 4.9. Composição química por SEM/EDS do laminado A após 15 dias de imersão em óleo 15w40.

No que concerne as propriedades mecânicas, apresentam-se nas tabelas 4.3 e 4.4 e os resultados obtidos nos ensaios de ultramicroindentação e de flexão em 3 pontos, respectivamente.

Tabela 4.3. Resultados dos ensaios de ultramicroindentação.

| Laminado | Ambiente | Tempo de imersão [Dias] | Dureza da matriz [GPa] | | Rigidez da matriz [GPa] | |
|----------|------------|-------------------------|------------------------|--------|-------------------------|--------|
| | | | Média | DesPad | Média | DesPad |
| Tipo A | Controlo | - | 0,25 | 0,01 | 6,65 | 0,61 |
| | Óleo 15w40 | 15 | 0,23 | 0,01 | 5,88 | 0,32 |
| | | 45 | 0,22 | 0,01 | 6,00 | 0,02 |
| | Óleo DOT 4 | 15 | 0,24 | 0,01 | 5,85 | 0,75 |
| | | 45 | 0,22 | 0,01 | 5,53 | 0,46 |
| Tipo B | Controlo | - | 0,29 | 0,01 | 7,38 | 1,47 |
| | Óleo 15w40 | 15 | 0,26 | 0,01 | 5,90 | 0,62 |
| | | 45 | 0,26 | 0,01 | 6,40 | 0,80 |
| | Óleo DOT4 | 15 | 0,26 | 0,01 | 5,83 | 0,50 |
| | | 45 | 0,26 | 0,02 | 5,91 | 0,51 |

Tabela 4.4. Resultados dos ensaios de flexão em três pontos.

| Laminado | Ambiente | Tempo de imersão [Dias] | Tensão Máxima [MPa] | | Rigidez [GPa] | |
|----------|------------|-------------------------|---------------------|--------|---------------|--------|
| | | | Média | DesPad | Média | DesPad |
| Tipo A | Controlo | - | 593,71 | 9,81 | 24,05 | 0,14 |
| | Óleo 15w40 | 15 | 590,30 | 12,82 | 23,85 | 0,15 |
| | | 45 | 587,96 | 15,72 | 23,48 | 0,49 |
| | Óleo DOT 4 | 15 | 575,62 | 14,86 | 23,50 | 0,44 |
| | | 45 | 511,41 | 14,45 | 21,64 | 0,44 |
| Tipo B | Controlo | - | 816,20 | 11,86 | 28,42 | 0,77 |
| | Óleo 15w40 | 15 | 810,13 | 14,41 | 28,15 | 0,23 |
| | | 45 | 773,12 | 16,02 | 27,43 | 0,27 |
| | Óleo DOT4 | 15 | 800,31 | 14,86 | 28,05 | 0,70 |
| | | 45 | 735,96 | 16,36 | 26,39 | 0,59 |

A evolução de dureza, por recurso a uma carga dinâmica de indentação máxima de 200mN, é apresentada na figura 4.10 para os dois laminados após envelhecimento. Como

foi mencionado anteriormente, escolheram-se as melhores zonas da matriz epóxi e suficientemente afastadas umas das outras de forma a obter os melhores resultados.

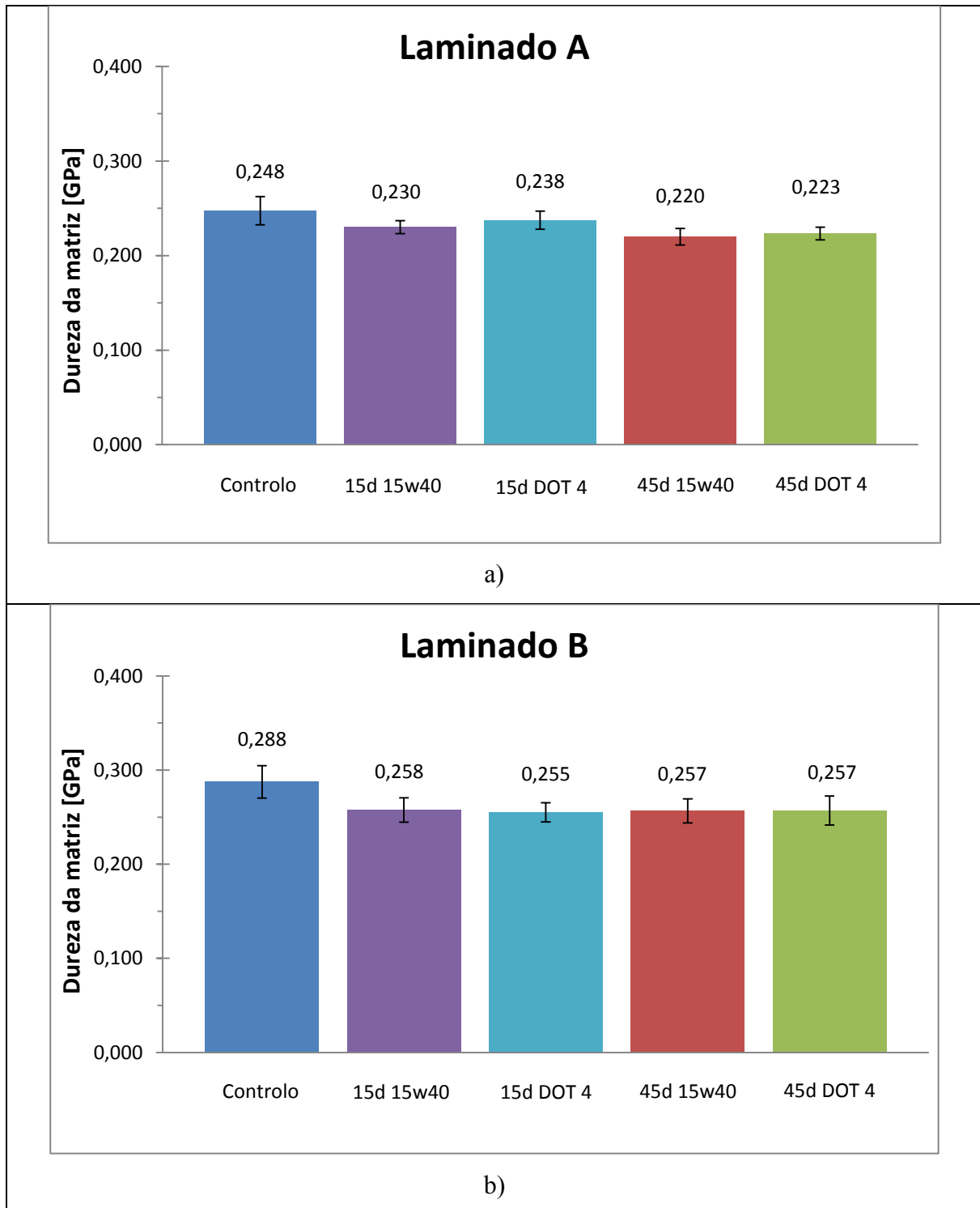


Figura 4.10. Evolução de dureza dos laminados A (a) e B (b) após envelhecimento.

Como tendência geral pode afirmar-se que, independentemente da agressividade do óleo usado, a imersão no período de tempo seleccionado neste estudo conduz sempre ao amaciamento da matriz. O decréscimo de dureza obtido para as duas amostras é bastante similar, sendo no laminado B de ~10% e no laminado A de ~8% do valor inicial. A mesma tendência é observada para a evolução da rigidez, tabela 4.3 e figura 4.10.a) e b), ou seja, assiste-se a uma diminuição da rigidez da matriz polimérica independentemente do tipo de óleo e do tempo de envelhecimento.

Estes resultados estão em conformidade com a variação de massa e a evolução microestrutural mostradas anteriormente. Embora se tenha registado uma perda de massa para ambos os laminados ao fim de 45 dias de envelhecimento em óleos diferentes, houve de facto difusão de fluido para o interior da matriz através das fases que constituem o material: fibras, matriz e interface fibra-matriz, caso contrário, seriam de esperar valores de propriedades superiores, similares aos obtidos no estado inicial.

Mais ainda, este comportamento é similar ao observado no envelhecimento de compósitos por humidade, em atmosfera ou em meios aquosos [11, 12, 13, 18, 19] Neste tipo de degradação é referido frequentemente que ocorre a plastificação da matriz, a dilatação do material devido à absorção de água e ainda a sua fragilização devido à degradação por hidrólise da estrutura macromolecular, muitas vezes acompanhada por aparecimento de fissuras e danos na interface fibra/matriz [11, 12, 13, 18, 19]

No que respeita aos resultados experimentais de tensão nominal de flexão máxima e de rigidez à flexão dos provetes A e B, tabela 4.4., é importante referir que neste tipo de ensaio são as fibras do material compósito que suportam a maior parte do esforço submetido. A matriz tem, neste caso, uma importância reduzida uma vez que apenas vai conferir a agregação de todo o conjunto. Assim, enquanto o ensaio de ultramicrodureza avaliou a integridade da matriz, o de flexão testará a capacidade do reforço (fibras de vidro e sua arquitectura), às solicitações após envelhecimento em tempos e meios distintos.

Assim, para o laminado do tipo A, após imersão em óleo de motor 15w40, durante 15 dias existe uma ligeira diminuição da tensão máxima à flexão e da rigidez associada a uma pequena degradação das fibras. Este resultado é validado pelos obtidos através da análise por SEM (figuras 4.5.a) e 4.6.a)), em que se observam inícios de degradação da matriz. Uma vez que esta amostra apresentou ganho de massa (Fig. 4.4.a)) prevê-se a imersão em óleo tenha degradado ligeiramente as fibras, já que, como foi mencionado

anteriormente, a difusão de óleos pode ocorrer via fibras, matriz ou na interface fibras-matriz.

Após imersão em 45 dias no mesmo tipo de óleo, o laminado A apresenta uma degradação das propriedades mecânicas superior às obtidas em 15 dias de envelhecimento. Os valores determinados da tensão máxima e da rigidez são validados pelas microestruturas observadas neste ensaio, figuras 4.7.a) e 4.8.a), em que os sinais de degradação são notoriamente superiores. Obtêm-se assim uma diminuição de ~1% e de ~2%, respectivamente da tensão máxima e da rigidez, em relação ao laminado A, de controle.

Os valores determinados da tensão de flexão e da rigidez, após imersão em óleo de travões DOT 4, durante 15 dias, foram inferiores aos obtidos para as amostras de controle e para os obtidos após imersão em óleo 15w40, durante 15 dias. Assim comprova-se a capacidade superior deste fluido, em deteriorar as propriedades mecânicas de materiais compósitos, em relação a outros óleos. Mais uma vez estes resultados são confirmados pela observação das figuras 4.5.c) e 4.6.c), quando comparando com as figuras 4.5.a) e 4.6.a). Obtêm-se ainda uma diminuição da tensão máxima e da rigidez quando comparando com os resultados obtidos para a imersão, em 45 dias, em óleo 15w40. Após imersão em óleo DOT 4, durante 45 dias as propriedades obtidas após ensaios de flexão em três pontos ainda diminuíram em relação a 15 dias e como é óbvio em relação á amostra de controle, do laminado A. Obteve-se assim uma diminuição de ~14% e de ~10%, respectivamente da tensão máxima e da rigidez, em relação ao laminado A comercial. Os valores obtidos são também eles muito inferiores aos determinados após imersão em óleo 15w40, durante 45 dias. Isto evidencia que o óleo DOT 4 tem uma capacidade superior de degradação das propriedades de um material compósito, quando comparado com o óleo 15w40. Mais uma vez, isto é confirmado pela observação e comparação das figuras 4.7.c) e 4.8.c), com as figuras 4.7.a) e 4.8.a). Concluindo para o laminado do tipo A, o óleo DOT 4 é o que promoveu maior degradação das propriedades mecânicas.

Para o laminado B os resultados obtidos seguiram a mesma tendência do que os já discutidos anteriormente, para o laminado A. Assim após 15 dias de imersão em óleo 15w40 o laminado B sofreu uma diminuição ligeira das suas propriedades mecânicas como já tinha sido observado para o laminado A, no mesmo tipo de imersão. Esta diminuição foi no entanto maior para o laminado B.

Após imersão durante 45 dias no mesmo óleo observou-se uma degradação muito superior aos 15 dias. Ocorreu destruição de fibras e matriz, obtendo-se assim uma diminuição de ~6% e de ~4%, respectivamente da tensão máxima e da rigidez, em relação ao laminado B, de controlo. Comparando os valores determinados, pode-se afirmar que o óleo 15w40 teve uma maior capacidade de degradação no laminado B do que no laminado A.

Os resultados obtidos da tensão de flexão e da rigidez, após imersão em óleo de travões DOT 4, durante 15 dias, foram inferiores aos obtidos após imersão em óleo 15w40, durante 15 dias. Verifica-se mais uma vez capacidade superior deste óleo, em deteriorar as propriedades mecânicas de materiais compósitos, em relação a outros óleos. Por último, após imersão no mesmo tipo de óleo, durante 45 dias determina-se uma grande degradação das propriedades mecânicas, como já tinha sido referido para o laminado A na mesma imersão. Obtêm assim uma diminuição de ~10% e de ~7%, respectivamente da tensão máxima e da rigidez, em relação ao laminado B, de controlo.

Comparando os dois laminados, nos tipos de imersão, em que sofreram maior degradação das propriedades mecânicas, é para o envelhecimento durante 45 dias, em óleo DOT 4 que a tendência se inverte. Comparando as diminuições determinadas anteriormente, em que para o laminado A se determinou uma perda de ~14% e de ~10%, respectivamente da tensão de flexão e da rigidez. Deste modo, é o laminado A que sofre maior degradação na presença de óleo DOT 4 e o que têm maior percentagem de diminuição das propriedades mecânicas de todos os envelhecimentos. No entanto, comparando valores é o laminado B que sofre maior degradação das suas propriedades à flexão após imersão em óleo 15w40.

A diferença de valores obtidos para a tensão de flexão e da rigidez para os dois laminados pode ter a ver com a diferença na sequência de empilhamento das várias camadas. Lembra-se mais uma vez que o laminado A possui uma configuração $[0, 90, 0, 90]_{2S}$, e o laminado B possui $[0_2, 90_2]_{2S}$. Assim obteve-se para o laminado B maior tensão máxima e rigidez à flexão, do que para o laminado A. A orientação das fibras têm assim um papel muito importante no desempenho dos materiais compósitos.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos objectivos que foram inicialmente estabelecidos, esta dissertação de mestrado apresentou um capítulo de apresentação e discussão de resultados que conduziu a algumas conclusões. Assim, neste último capítulo vão ser abordadas as que se consideram mais importantes.

No subcapítulo 5.2 são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1. Conclusões após análise dos resultados obtidos

- 1- Conclui-se que os ambientes hostis afectam significativamente as propriedades mecânicas dos materiais compósitos em estudo. Para este estudo foi utilizado fibra de vidro epóxi.
- 2- O tempo de exposição foi determinante na degradação das propriedades mecânicas, que foram avaliadas através de ensaios de flexão em três pontos, em que se determinaram a tensão máxima de flexão e a rigidez.
- 3- Foram ainda realizados ensaios de Ultramicroindentação, que confirmaram a degradação das propriedades da matriz epóxida, após imersão dos dois óleos em estudo.
- 4- Foi realizada análise por SEM, em que se comprovou a existência de degradação dos dois laminados em estudo, diminuindo assim as suas propriedades mecânicas. Ainda referir que a degradação aumentou muito com o tempo de exposição.
- 5- O laminado do tipo A é que sofre maior degradação na presença de óleo DOT 4, durante 45 dias e o que tem maior percentagem de diminuição das propriedades mecânicas comparando com o laminado B.
- 6- O laminado B é o que sofre maior degradação das suas propriedades à flexão depois de imersão em óleo 15w40, durante 45 dias.
- 7- Em termos de comparação de óleos, o óleo DOT 4 é o que tem maior capacidade de degradação nos materiais compósitos em estudo.

- 8- A diferença de valores obtidos da tensão de flexão e da rigidez, para os dois laminados, pode ter a ver com a diferença na sequência de empilhamento das várias camadas do compósito. O laminado A possui uma configuração $[0, 90, 0, 90]_{2S}$. e o laminado B possui $[0_2, 90_2]_{2S}$.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Na sequência da realização deste trabalho surgiram alguns aspectos que se tornaram interessantes para uma abordagem mais detalhada. Abaixo encontram-se alguns dos que poderão vir a ser objecto de estudo:

- 1- Utilização de equipamento de Nanoindentação em vez do utilizado de Ultramicroindentação devido a dificuldade de determinar a dureza da matriz em materiais compósitos.
- 2- Aumentar o tempo de imersão para 60 dias nos óleos, que foram objecto de estudo, para poder avaliar melhor a tendência de variação de massa.
- 3- Utilizar outros fluidos de imersão neste tipo de placas tendo em vista aplicações aeronáuticas. Foi sugerido estudar o efeito de degradação em materiais compósitos após envelhecimento em combustível de aviação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.M. Amaro a*, P.N.B. Reis b*, M. A. Neto a*, C. Louro a* “Effects of alkaline and acid solutions on glass/epoxy composites” a*, a* CEMUC – Department of Mechanical Engineering, University of Coimbra, b*, Department of Electromechanical Engineering; University of Beira Interior, Covilhã, Portugal (2012).
- [2] William F Smith, “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”, 3ª Edição, McGraw-Hill, 2005, Lisboa, Portugal.
- [3] Cavaleiro, A e C. Louro, “Slides das aulas da disciplina de Ciências e Engenharia de Materiais”, (2010), Coimbra, Portugal.
- [4] Ferreira, L. M. S., “ Avaliação do dano em compósitos laminados devido a impactos a baixa velocidade”, 2007, Coimbra, Portugal.
- [5] DuPont (2013) ”Kevlar Brand” Acedido a 6 de Junho de 2013, em <http://www.dupont.com/products-and-services/fabrics-fibers-nonwovens/fibers/brands/kevlar.html/>
- [6] Jorge Nasseh – Acobar (2010) ”Especificando fibras de vidro do mundo náutico, aeronáutico e aeroespacial” Acedido a 10 de Junho de 2013, em <http://noticias.vidrado.com/artigos/tipos-de-fibras-de-vidro/>
- [7] Wikipedia (2013) “Fibra de carbono” Acedido a 7 de Junho de 2013 em http://pt.wikipedia.org/wiki/Fibra_de_carbono
- [8] Wikipedia (2013) ”Kevlar” Acedido a 6 de Junho de 2013, em <http://en.wikipedia.org/wiki/Kevlar~>
- [9] Campos, A. A. R., (2012), “Estudo dos Efeitos Ambientais no Comportamento Mecânico de Materiais Compósitos”, - Dissertação de Mestrado em Engenharia Electromecânica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.
- [10] School of Geosciences – University of Edinburgh “Epoxy Resin Hardness” Acedido a 15 de Junho de 2013 em <http://www.geos.ed.ac.uk/facilities/ionprobe/EpoxyResins/Hardness.html>
- [11] R. Griffiths, A. Ball (2000), “An assessment of the properties and degradation behavior of glass-fibre reinforced polyester concrete” Department of Materials Engineering, University of Cape Town, Rondebosch 7700 South Africa.
- [12] A. Hammami and N. Al-Ghuilani.S (2004) “Duability and Environmental Degradation of Glass-Vinylester Composites” Department of Mechanical Engineering, College of Engineering United Arab Emirates University, P.O. Box 17555, Al-Atn, United Arab Emirates
- [13] Gu Huang, Hongxia Sun (2006) “Effect of water absorption on the mechanical properties of glass/polyester composites” School of Textiles, Tianjin Polytechnic University , 63 Chenglingzhuang Road, Hedong District, Tianjin 300160, China

-
- [14] Orbi Química – “Composição química óleo de motor 15 w40” Acedido a 17 de Junho de 2013 em http://www.orbiquimica.com.br/arquivos/fispq/36_24.pdf
- [15] Bosch– “Composição química óleo de travões DOT 4” Acedido a 17 de Junho de 2013 em [http://www.bosch.com.br/br/autopecas/arquivosCatalogo/ficha_de_seguranca \(FI SPO\) fluido de freio DOT 4.pdf](http://www.bosch.com.br/br/autopecas/arquivosCatalogo/ficha_de_seguranca_(FI_SPO)_fluido_de_freio_DOT_4.pdf)
- [16] Louro, C. M. G. S (2000), “Comportamento do Sistema W-Si-N Função do teor de Silício”, Dissertação de Doutoramento em Engenharia Mecânica – Ciências dos Materiais, Universidade de Coimbra, Coimbra, 52-57.
- [17] Pilato, L. A., Michno, M. J., “Advanced Composite Materials”, New York, Springer-Verlag, (1994)
- [18] Apicella A., Migliaresi C., Nicodemo L., Nicolais L., Iaccarino L., Roccotelli S., “Water sorption and mechanical properties of a glass-reinforced polyester resin”, *Composites*, 82 (1982) 406-410
- [19] Abeysinghe H. P., Edwards W., Pritchard G., Swampillai G. J., “Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions”, 23, (1982) 1785-1790
- [20] Chun-Ki Lam a*, Hoi-yan Cheung a*, Kin-tak Lau a*, Li-min Zhou a*, Man-wai Ho b*, David Hui b*, “Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites”, a* Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, China, b* Department of Mechanical Engineering, University of New Orleans, New Orleans, LA 70148, USA (2004)