

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NATÁLIA PAGNONCELLI LORANDI**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS E FLUÊNCIA DE  
COMPÓSITOS EPÓXI/TECIDO NÃO-DOBRÁVEL DE CARBONO PRODUZIDOS  
POR VARTM E RFI**

Caxias do Sul

2016

NATÁLIA PAGNONCELLI LORANDI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS E FLUÊNCIA DE  
COMPÓSITOS EPÓXI/TECIDO NÃO-DOBRÁVEL DE CARBONO PRODUZIDOS  
POR VARTM E RFI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob orientação do prof. Dr. Heitor L. Ornaghi Jr e co-orientação da prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Odila H. Cioffi.

Caxias do Sul

2016

L865e LORANDI, NATÁLIA PAGNONCELLI  
ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS E  
FLUÊNCIA DE COMPÓSITOS EPÓXI/TECIDO NÃO-DOBRÁVEL  
DE CARBONO PRODUZIDOS POR VARTM E RFI / NATÁLIA  
PAGNONCELLI LORANDI. – 2016.

86 f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: HEITOR LUIZ ORNAGHI JR..

Coorientação: MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI.

1. COMPÓSITOS ESTRUTURAIIS. 2. NCF. 3. PROCESSAMENTO  
DE COMPÓSITOS. 4. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS.  
5. FLUÊNCIA. I. ORNAGHI JR., HEITOR LUIZ, orient. II. CIOFFI,  
MARIA ODILA HILÁRIO, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados  
fornecidos pelo(a) autor(a).

“Estudo das propriedades dinâmico-mecânicas e fluência de compósitos epóxi/tecido não-dobrável de carbono produzidos por VARTM e RFI”

**Natália Pagnoncelli Lorandi**

Dissertação apresentada à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de concentração: processamento, caracterização e simulação de materiais.

Caxias do Sul, 15 de dezembro de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Heitor Luiz Ornaghi Jr. (Orientador)  
Universidade de Caxias do Sul

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Odila Hilário Cioffi (Co-orientadora)  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá, SP

Prof. Dr. Matheus Poletto  
Universidade de Caxias do Sul – Campus Universitário da Região dos Vinhedos (Bento Gonçalves, RS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maríia Cristina Moré Farias  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. César Henrique Wanke  
Universidade de Caxias do Sul

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus pelo dom da vida. Sem Ele, eu não estaria aqui.

Aos meus pais, Jaime e Cleusa, e aos meus irmãos, Manoela e Eduardo, pelo apoio e incentivo desde o início do meu mestrado até a finalização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Heitor Ornaghi Jr., pela real orientação deste trabalho, pela paciência, motivação, e por todo conhecimento que me foi passado durante o mestrado.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Cristina Moré Farias, ao Prof. Dr. Matheus Poletto e Prof. Dr. Cesar Wanke por aceitarem fazer parte da banca examinadora da dissertação e contribuírem com o aprimoramento deste trabalho.

Aos meus colegas do PGMAT, que compartilharam comigo seu conhecimento, dúvidas, alegrias e frustrações experimentais, que sabemos fazer parte do processo de pesquisa e aprendizado, e fizeram eu não me sentir sozinha nesse barco. Em especial, ao bolsista de iniciação científica, colega e amigo, Bernardo Bregolin, por toda a ajuda durante a realização deste trabalho.

Às minhas amigas de anos, pela paciência e compreensão na minha ausência no período que antecedeu a entrega desta dissertação, e pelos momentos de risadas, angústias, consolo e comemorações vividos nestes meses. De forma especial, agradeço às amigas Luiza Rocetto e Bruna Fenner, colegas de mestrado e da vida, que dividiram muito de seu precioso tempo comigo e se dispuseram a me ouvir e “tomar um cafézinho” sempre que puderam.

A todos os professores do PGMAT, por contribuírem na qualificação da minha formação acadêmica, e à secretária do Programa, Margarida Borges, por sua disponibilidade e prontidão em nos auxiliar sempre.

À Universidade de Caxias do Sul, por disponibilizar recursos, instalações e equipamentos para a realização deste trabalho de mestrado, em especial ao Prof. Ademir Zattera e ao Laboratório de Polímeros, com o equipamento do DMA.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Grupo de Pesquisa em Fadiga e Materiais Aeronáuticos da FEG/UNESP, por concederem os compósitos utilizados neste trabalho. Em especial à minha co-orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Odila Hilário Cioffi, por sua contribuição e pelas inúmeras explicações sobre os materiais e o processamento dos compósitos.

À CAPES, pelo suporte financeiro e concessão da taxa de mestrado.

*“Em tudo o que você fizer, seja sempre humilde,  
guardando zelosamente a pureza de seu coração...”*

(São Pio de Pietrelcina)

## RESUMO

LORANDI, N. P. **Estudo das propriedades dinâmico-mecânicas e fluência de compósitos epóxi/tecido não-dobrável de carbono produzidos por VARTM e RFI**. Caxias do Sul, 2016. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul. 2016.

A excelente relação custo-peso-desempenho de compósitos poliméricos em relação aos materiais tradicionais tornou-se motivo para o desenvolvimento de materiais avançados para aplicação estrutural, como compósitos epóxi/fibra de carbono, e com isso, novos métodos de processamento, diferentes resinas (matriz) e tecidos de fibras (reforço). Polímeros e seus compósitos apresentam comportamento viscoelástico, e fatores como estabilidade dimensional e resistência mecânica a longo prazo devem ser considerados quando utilizados na indústria aeronáutica. A análise dinâmico-mecânica (DMA) permite a avaliação das propriedades viscoelásticas do material, e ensaios de fluência possibilitam o estudo da deformação do material em função do tempo, sob tensão e temperatura constantes. Neste trabalho, compósitos epóxi/tecido não-dobrável (NCF) de carbono foram produzidos utilizando-se duas técnicas de fabricação: moldagem por transferência de resina com vácuo assistido (VARTM) e infusão de resina em filme (RFI), e uma análise comparativa entre os dois compósitos foi realizada. O módulo de armazenamento,  $E'$ , do compósito RFI foi aproximadamente 10 GPa maior ao longo da região vítrea e a  $T_{onset}$  aproximadamente 60°C mais alta em relação ao VARTM. O compósito RFI também apresentou uma região de transição vítrea mais larga (a partir da curva de  $\tan \delta$ ). Esses resultados foram associados às relaxações moleculares e maior cooperatividade das cadeias, assim como maior rigidez do compósito RFI. Os ensaios de fluência foram realizados em três diferentes tensões e temperaturas, e o compósito VARTM apresentou maior deformação em função do tempo, indicando uma interface fibra/matriz mais fraca e um compósito menos rígido, e corroborando com os resultados de resistência ao cisalhamento interlaminar, a qual foi maior para o compósito RFI. Os modelos de Findley e de Burger foram aplicados e ambos ajustaram-se bem às curvas experimentais de fluência. Os parâmetros de cada modelo foram associados ao comportamento viscoelástico dos compósitos e relacionados com os demais resultados.

**Palavras-chave:** compósitos estruturais, NCF, processamento, propriedades dinâmico-mecânicas, fluência.

## ABSTRACT

LORANDI, N. P. **Study of dynamic-mechanical properties and creep behavior of epoxy/carbon non-crimp fabric composites produced by VARTM and RFI.** Caxias do Sul, 2016. 86 p. Dissertation (Master degree in Materials Engineering and Science) – Post-Graduation Program in Materials. University of Caxias do Sul, Caxias do Sul. 2016.

The excellent cost-weight-performance relationship of polymeric composites compared to traditional materials became a reason to development of advanced materials for structural application such as carbon/epoxy composites, and with that, new processing methods, different resins (matrix) and fabrics (reinforcement) producing. Polymers and their composites present viscoelastic behavior, and so issues such as dimensional stability and long-term resistance must be taken into account when used by aeronautic industry. Dynamic-mechanical analysis (DMA) allows the evaluation of viscoelastic properties, and with creep tests, it is possible to study materials strain as function of time, under constant stress and temperature. In this study, epoxy/carbon NCF composites were manufactured by two techniques: vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) and resin film infusion (RFI), and a comparative analysis between both composites was made. Storage modulus,  $E'$ , for RFI composite was approximately 10 GPa higher along the glassy region and  $T_{onset}$  approximately 60°C higher than VARTM composite. RFI composite also presented a wider glass transition region (from  $\tan \delta$  curve). These results were associated to the molecular relaxation and higher chain cooperative motion, and to the higher stiffness of RFI composite. Creep strain tests were performed in three different stress levels and temperatures, and VARTM composite presented larger creep strain with time, indicating a weaker interface fiber/matrix and a lower stiffness composite, and corroborating with short-beam shear resistance. Findley and Burger's model were applied and both agreed well with experimental creep curves. Parameters of each model were associated to composites viscoelastic behavior and they were related to the other results.

**Keywords:** structural composites, NCF, processing, dynamic-mechanical properties, creep behavior.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura química da resina epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA).....	7
<b>Figura 2:</b> Reação de polimerização de resinas epóxis com agentes de cura a base de amina...7	
<b>Figura 3:</b> Estrutura química (a) da resina epóxi N,N'-Tetraglicidil metilenodiamine (TGDDM) e (b) do agente de cura 4,4'-Diaminodifenilsulfona (DDS) utilizados na fabricação de pré-impregnados para a indústria aeroespacial.....	8
<b>Figura 4:</b> Estrutura de um tecido não-dobrável multiaxial.....	12
<b>Figura 5:</b> Representação do processo de VARTM.....	14
<b>Figura 6:</b> Representação do processo de RFI.....	15
<b>Figura 7:</b> Módulo de armazenamento, de perda e fator de perda representando as regiões típicas de um polímero em função da temperatura.....	17
<b>Figura 8:</b> Tensão ( $\sigma$ ) aplicada em um material, deformação ( $\epsilon$ ) resultante e ângulo de defasagem ( $\delta$ ) entre a tensão e a deformação.....	18
<b>Figura 9:</b> Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo $E^*$ , de armazenamento $E'$ e de perda $E''$ , com o ângulo $\delta$ .....	19
<b>Figura 10:</b> Curva característica de um ensaio dinâmico mecânico: Módulo de armazenamento (curva em preto), Módulo de Perda (vermelho) e Tangente de perda (azul).....	20
<b>Figura 11:</b> Curva típica para a deformação por fluência e taxa de fluência em função do tempo, evidenciando as três etapas do processo de fluência de um material.....	23
<b>Figura 12:</b> Diagrama esquemático do modelo de Burger.....	24
<b>Figura 13:</b> Identificação das amostras estudadas por Murugan et al. (2014).....	28
<b>Figura 14:</b> Tecido não-dobrável de fibra de carbono.....	32
<b>Figura 15:</b> Representação da montagem do compósito fabricado por RFI.....	35
<b>Figura 16:</b> Curvas de DMA (módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ versus temperatura) para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por (a) VARTM e (b) RFI.....	40
<b>Figura 17:</b> Módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.....	41
<b>Figura 18:</b> Módulo de perda em função da temperatura para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.....	44
<b>Figura 19:</b> Fator de perda $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.....	46

<b>Figura 20:</b> Gráfico normalizado das curvas de $\tan \delta$ versus temperatura para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI. ....	47
<b>Figura 21:</b> Cisalhamento em função da deformação dos compósitos epóxi/NCF de carbono produzidos por VARTM e RFI.....	50
<b>Figura 22:</b> Curvas de fluência para o compósito VARTM nas tensões de (a) 2 MPa, (b) 5 MPa e (c) 10 MPa. No detalhe da curva (c), a região do primeiro estágio de fluência.....	52
<b>Figura 23:</b> Curvas de fluência para o compósito RFI nas tensões de (a) 2 MPa, (b) 5 MPa e (c) 10 MPa. No detalhe da curva (c), a região do primeiro estágio de fluência.....	53
<b>Figura 24:</b> Ajuste dos modelos de Findley e de Burger para os compósitos (a) VARTM e (b) RFI, na temperatura de 30°C.....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Densidade, volume de fibras e teor de vazios dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.....	38
<b>Tabela 2:</b> Resultados do módulo de armazenamento para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.....	42
<b>Tabela 3:</b> Resultados referentes ao módulo de perda dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.....	44
<b>Tabela 4:</b> Resultados referentes a tangente de perda ( $\tan \delta$ ) dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.....	47
<b>Tabela 5:</b> Resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.....	50
<b>Tabela 6:</b> Módulo de armazenamento ( $E'_g$ ) a 30°C e deformações por fluência a ( $\varepsilon$ ) 30°C nas tensões de 2, 5 e 10 MPa para os compósitos epóxi/NCF de carbono .....	55
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros do modelo de Findley para os compósitos epóxi/NCF de carbono. ....	57
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros do modelo de Burger para os compósitos epóxi/NCF de carbono. ....	60

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $A$  – amplitude da deformação transiente (parâmetro do modelo de Findley)  
 $\beta$  – expoente da equação de KWW e do modelo de Weibull  
 $\varepsilon(t)$  – deformação por fluência em função do tempo  
 $\varepsilon_0$  – deformação instantânea (parâmetro do modelo de Findley)  
 $\varepsilon_B$  – deformação total do modelo de Burger  
 $\varepsilon_K$  – deformação na unidade de Kelvin (modelo de Burger)  
 $\varepsilon_{M1}$  – deformação no elemento mola da unidade de Maxwell (modelo de Burger)  
 $\varepsilon_{M2}$  – deformação no elemento pistão da unidade de Maxwell (modelo de Burger)  
 $E_K$  – módulo da unidade de Kelvin (modelo de Burger)  
 $E_M$  – módulo da unidade de Maxwell (modelo de Burger)  
 $E'$  – módulo de armazenamento  
 $E''$  – módulo de perda  
 $n$  – constante exponencial (parâmetro do modelo de Findley)  
 $\eta_K$  – viscosidade da unidade de Kelvin (modelo de Burger)  
 $\eta_M$  – viscosidade da unidade de Maxwell (modelo de Burger)  
 $\tau$  – tempo de retardação para ocorrer 63,2% da deformação total na unidade de Kelvin (modelo de Burger)  
 $\tan \delta$  – fator de perda ou tangente de perda (razão entre  $E''$  e  $E'$ )  
 $\delta$  – ângulo de defasagem entre a resposta elástica e viscosa (DMA)  
 $T_g$  – temperatura de transição vítrea  
 $T_{onset}$  – temperatura inicial da transição vítrea.  
 $\sigma_0$  – tensão aplicada  
 $\%V_f$  – fração volumétrica de fibras

## SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DMA – análise dinâmico-mecânica

NCF – tecido não-dobrável (do inglês, *non-crimp fabric*)

RFI – infusão de resina em filme (do inglês, *resin film infusion*)

RTM – moldagem por transferência de resina (do inglês, *resin transfer molding*)

SBS – resistência ao cisalhamento interlaminar (do inglês, *short-beam shear*)

VARTM – moldagem por transferência de resina com vácuo assistido (do inglês, *vacuum assisted resin transfer molding*)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	4
2.1. MATERIAIS COMPÓSITOS.....	4
2.1.1. <b>Matriz termorrígida em compósitos poliméricos</b> .....	5
2.2. RESINA EPÓXI .....	6
2.3. FIBRAS COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS .....	9
2.3.1. <b>Tecido não-dobrável de fibra de carbono</b> .....	11
2.4. MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	12
2.4.1. <b>Moldagem por Transferência de Resina com Vácuo Assistido (VARTM)</b> .....	13
2.4.2. <b>Infusão de Resina em Filme (RFI)</b> .....	14
2.5. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS.....	16
2.6. FLUÊNCIA .....	21
2.6.1. <b>Modelo de Findley</b> .....	23
2.6.2. <b>Modelo de Burger</b> .....	24
2.7. REVISÃO DA LITERATURA E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO .....	25
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	31
3.1. OBJETIVO GERAL .....	31
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
4.1. FIBRA DE CARBONO E ARQUITETURA DOS LAMINADOS .....	32
4.2. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS .....	33
4.2.1. <b>Moldagem por transferência de resina com vácuo assistido (VARTM)</b> .....	34
4.2.2. <b>Infusão de resina em filme (RFI)</b> .....	35
4.3. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	36
4.4. FLUÊNCIA .....	36
4.5. RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO INTERLAMINAR (SBS).....	37
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
5.1. DENSIDADE, VOLUME DE FIBRAS E TEOR DE VAZIOS .....	38
5.2. COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO .....	39
5.2.1. <b>Módulo de Armazenamento, <math>E'</math></b> .....	41
5.2.2. <b>Módulo de perda, <math>E''</math></b> .....	43
5.2.3. <b>Tangente de perda, <math>\tan \delta</math></b> .....	46
5.3. ANÁLISE DE FALHA .....	49

5.4. RESISTÊNCIA À FLUÊNCIA E MODELAMENTO.....	51
5.4.1. Modelamento pela equação de Findley .....	55
5.4.2. Modelamento pela equação de Burger .....	59
5.4.3. Comparação entre os modelos de Findley e de Burger .....	62
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>64</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>66</b>
<b>8. PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DESTE TRABALHO.....</b>	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>72</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Compósitos, em especial os poliméricos, têm ganhado grande atenção em relação aos materiais tradicionais devido à excelente relação custo-peso-desempenho. Compósitos são materiais versáteis, os quais podem ser aplicados em diversas áreas: desde materiais de baixo custo que não exigem alto desempenho mecânico [1], até para a substituição de metais e ligas metálicas em partes estruturais de aeronaves, como asas e painéis de fuselagem [2-4]. Em geral, o desenvolvimento de compósitos tem o objetivo de melhorar ou manter as propriedades mecânicas em relação aos materiais constituintes, porém com menores custo e peso, ou seja, aumentar o valor agregado do material. Portanto, o tipo de matriz e de reforço, assim como as técnicas de fabricação influenciam fortemente a obtenção dessas características, e por isso a seleção do material e do método de processamento são etapas fundamentais e necessitam de estudo e avaliação especiais [4].

Dentre os reforços utilizados em materiais compósitos, as fibras de carbono tem-se mostrado a opção mais adequada para aplicações em compósitos estruturais, e isso se deve ao fato do elevado módulo elástico e da alta resistência mecânica dessas, comparadas a outros reforços sintéticos. Tecidos não-dobráveis (NCF) de fibra de carbono são relativamente novos e atrativos devido a seu alto desempenho mecânico, custo razoável e facilidade em manuseio e aplicação durante a fabricação do compósito. Além disso, outra vantagem deste tipo de reforço é a maximização da impregnação da resina, através das camadas de fibras unidirecionais, em um único tecido [5].

As técnicas de fabricação de compósitos são dependentes de fatores como o formato final da estrutura, o tipo e a disposição do reforço, entre outros, e a otimização dessas técnicas para diminuição de perdas e para melhora nas propriedades do compósito final é amplamente necessária. Por isso, a moldagem por injeção tem causado interesse tanto na indústria quanto na academia, e dentro dessa classe de processos está a moldagem por transferência de resina (RTM). Diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura utilizando-se esse processo [3, 6] e o fato de se trabalhar com molde fechado, que não contamina o ambiente de trabalho, é uma importante característica do mesmo.

Uma variação do RTM é a moldagem por transferência de resina com vácuo assistido (VARTM), a qual usa uma bolsa flexível em um dos lados do molde rígido, permitindo acompanhar o fluxo da resina ao longo do molde [7, 8]. Além disso, se produz peças com baixo nível de poros e com alta resistência mecânica, devido à utilização do molde rígido e flexível [9]. Um terceiro processo classificado como moldagem por infusão é a infusão de resina em

filme (RFI), na qual a resina sólida na forma de filme é disposta de forma intercalada com o tecido de reforço dentro de um molde e, em seguida, o molde é levado para uma autoclave, onde temperatura e pressão são aplicados para que a resina flua e penetre no reforço na direção da espessura [10]. Ambas técnicas proporcionam a fabricação de compósitos com alto volume de fibras e baixo teor de vazios, e possibilitam a produção de componentes com geometrias relativamente complexas.

Sabe-se que as propriedades finais do compósito depois de processado dependem diretamente da interação fibra/matriz, a qual caracteriza a região da interface, sendo o meio por onde ocorre a transferência de tensões mecânicas recebidas pelo material. Existem maneiras diretas e indiretas de calcular e estimar a interface em materiais compósitos. A resistência ao cisalhamento interlaminar (SBS) é uma maneira direta de verificar a interface. Já o comportamento dinâmico-mecânico e a resistência à fluência são dois exemplos de formas indiretas de estudar a interface, além de fornecerem informações do módulo e resistência com o tempo e a temperatura [11, 12].

A fluência é uma importante propriedade de estudo, especialmente em aplicações automotivas e aeroespaciais, em que o material fica exposto a condições variadas de carregamento e temperatura por longos períodos de tempo. Compósitos poliméricos exibem comportamento viscoelástico, e isso deve ser levado em consideração tratando-se desse tipo de aplicação, a qual tem como requisito a estabilidade dimensional do material [13-15]. Por isso, torna-se importante o estudo da fluência de compósitos. Este permite verificar a deformação do material ao longo do tempo em condições próximas ou acima das de trabalho, a partir da extrapolação de dados ensaiados a curto prazo em condições extremas, como tensão e temperatura elevadas, e do uso de modelos que estimam o comportamento a longo prazo [15].

Estudos sobre materiais compósitos são bastante específicos, uma vez que diversas variáveis são envolvidas para sua produção e aplicação, como por exemplo, o tipo de reforço e a disposição as fibras, as características da matriz, e o método e os parâmetros de processamento. Por isso, é difícil a comparação entre estudos da literatura, onde os mesmos são importantes como referência para tipos de análise a serem feitas e uma possível tendência de comportamento.

Com isso, o presente estudo buscou avaliar as propriedades dinâmico-mecânicas e o comportamento à fluência de dois compósitos epóxi/tecido não-dobrável de carbono. Os compósitos foram produzidos por VARTM, um dos métodos mais utilizados em aplicação estrutural, e por RFI, um processo relativamente novo que proporciona a produção de compósitos com características mais adequadas à aplicação aeronáutica, isto é, maior volume

de fibras e menor quantidade de vazios. As propriedades viscoelásticas e a interface dos compósitos também foram avaliadas a partir do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar, a partir da aplicação dos modelos de Findley e de Burger nas curvas de fluência sob baixa tensão, e do estudo de seus parâmetros. Foram utilizadas diferentes condições de temperatura e tensão, para a verificação do comportamento do material e a influência do método de processamento.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. MATERIAIS COMPÓSITOS

De acordo com a norma ASTM D3878, um compósito consiste em dois ou mais materiais (fases) intrinsecamente insolúveis, com formas, constituições e/ou propriedades diferentes, que formam um novo material [16]. Para ser considerado um compósito, este novo material precisa ter propriedades distintas daquelas de seus constituintes. Os constituintes, por sua vez, devem estar separados por uma interface de escala microscópica, mesmo que o material pareça homogêneo em escala macroscópica. Também é necessário que haja melhora em uma ou mais propriedades, por exemplo, aumento da resistência à tração, ao impacto, à corrosão, redução do peso ou custo, isolamento acústico e/ou térmico, brilho, ou então que certa propriedade seja atingida [4, 16, 17].

Compósitos são formados por uma fase dispersa e uma fase contínua. A fase dispersa, a qual mantém sua identidade original depois de processada e/ou durante sua aplicação, tem o papel de reforço, aditivo ou carga de preenchimento, e é distribuída na fase contínua, chamada de matriz. As propriedades finais do compósito são função direta das propriedades das fases constituintes, da proporção de cada uma e de sua interação/adesão, assim como tamanho, formato, distribuição e orientação da fase dispersa [1, 17].

A classificação de materiais compósitos pode ser feita de acordo com a sua natureza (natural ou sintético), com o tipo de matriz (polimérica, metálica ou cerâmica), o tipo de fase dispersa (partículas, fibras ou lâminas), e ainda, conforme o tamanho da fase dispersa (macro, micro ou nanocompósito). No caso de compósitos poliméricos, os mesmos ainda podem ser divididos em compósitos de matriz termorrígida, termoplástica ou elastomérica, sendo os termorrígidos os mais utilizados devido principalmente às vantagens relacionadas ao seu processamento [17]. O tipo de processamento a ser utilizado também depende dos materiais que constituem o compósito e de sua aplicação final. Um exemplo disso são os compósitos para aplicação estrutural, que utilizam, na grande maioria dos casos, pré-formas de reforço e matriz, em que o processamento para a obtenção do compósito resulta diretamente na peça final fabricada [18].

O desenvolvimento de compósitos, em especial os de matriz polimérica reforçados com fibras de alta resistência, se deu com a principal finalidade de obter novos materiais que tenham, em conjunto, elevada resistência e rigidez e baixa massa específica [4]. Esses novos materiais podem substituir outros convencionais (como metais e ligas metálicas, ou polímeros

puros) em aplicações estruturais na indústria aeronáutica e espacial com o aumento da relação resistência/peso, devido às propriedades proporcionadas pela matriz e pelo reforço. Outras aplicações incluem os seguimentos de artigos esportivos, de medicina, automobilístico, eletrônicos e de engenharia civil, por exemplo [4, 18].

### **2.1.1. Matriz termorrígida em compósitos poliméricos**

Conforme citado anteriormente, compósitos de matriz polimérica podem ser classificados de acordo com o tipo de matriz utilizada, seja ela termoplástica, termorrígida ou elastomérica. Compósitos de matriz termorrígida são amplamente utilizados, pois o conjunto da relação propriedades x processamento x aplicação proporciona vantagens mais atraentes, em especial no segmento de compósitos estruturais. As principais resinas termorrígidas utilizadas são poliéster, fenólicas, epóxi e poliimidadas, sendo suas principais aplicações na indústria automobilística e aeroespacial [6, 8].

Um polímero termorrígido é caracterizado por passar por um processo de reticulação quando aquecido, isto é, mudanças químicas e estruturais que ocorrem nas cadeias, formando ligações cruzadas e resultando em um material rígido [4]. Este processo, que também pode ser chamado de polimerização ou cura, pode ser definido como a mudança de propriedades químicas e físicas que ocorrem no material de forma irreversível, sob condições variadas de calor e pressão. Durante a cura, dois fenômenos são visivelmente perceptíveis: a gelificação e a vitrificação. O primeiro corresponde ao início do comportamento viscoelástico do fluído, ou seja, o sistema passa de um líquido viscoso para um gel elástico. A mobilidade das cadeias fica mais restrita, logo observa-se uma diminuição na velocidade da reação de cura, devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas. A quantidade de ligações cruzadas reflete na temperatura de transição vítrea do material e nas propriedades mecânicas. Após a gelificação, observa-se o fenômeno de vitrificação, o qual se dá pela formação de um sólido vítreo quando ocorre o resfriamento do sistema e o fim da reação química durante o ciclo de cura. [4, 19].

Ao longo do processo de cura também ocorrem alterações no comportamento reológico das resinas. O aumento da temperatura interna da formulação ocasiona, inicialmente, uma queda na viscosidade. Em seguida, inicia-se o processo de reticulação, com aumento da massa molar do sistema, e ocorre o aumento da viscosidade, até a formação do sólido vítreo [4].

Na utilização de resinas termorrígidas como matriz, o processo de fabricação do compósito é finalizado após a cura da resina. Durante a cura, geralmente feita na presença de

calor e/ou pressão, a resina endurece gradualmente até completar sua polimerização. Como essa reação é gradual, o processo pode levar um tempo longo, limitando sua utilização em determinadas aplicações (que exigem alta produtividade, por exemplo). A reação de cura é irreversível, e uma das desvantagens a ser levada em consideração nos dias de hoje é a dificuldade de reciclagem das resinas termorrígidas e seus compósitos, pelo fato de que, depois de curado, este tipo de material não consegue ser reprocessado e voltar às suas características originais [20].

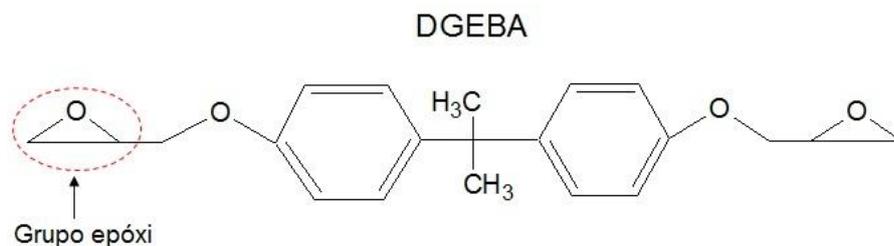
Na maioria dos métodos de processamento de compósitos termorrígidos, a resina é utilizada na forma líquida. As temperaturas variam tipicamente em faixas próximas a temperatura ambiente até aproximadamente 200°C. Uma das vantagens na utilização da resina líquida é a facilidade do processamento, uma vez que, na grande maioria das aplicações, a obtenção do compósito resulta na fabricação direta da estrutura que está sendo produzida. Porém geralmente a mesma necessita ser estocada em baixas temperaturas e tem prazo de validade. Outra vantagem da resina líquida na fabricação de compósitos é a boa molhabilidade das fibras pela matriz, fator muito importante para garantir um compósito de matriz homogênea e com propriedades mecânicas satisfatórias [6, 17, 18]. Além disso, devido à baixa densidade da matriz, compósitos fabricados com resinas poliméricas tem uma grande vantagem na redução do peso do produto final, o que acarreta na diminuição do custo e aumento da eficiência energética, especialmente em aplicações de transporte.

## 2.2. RESINA EPÓXI

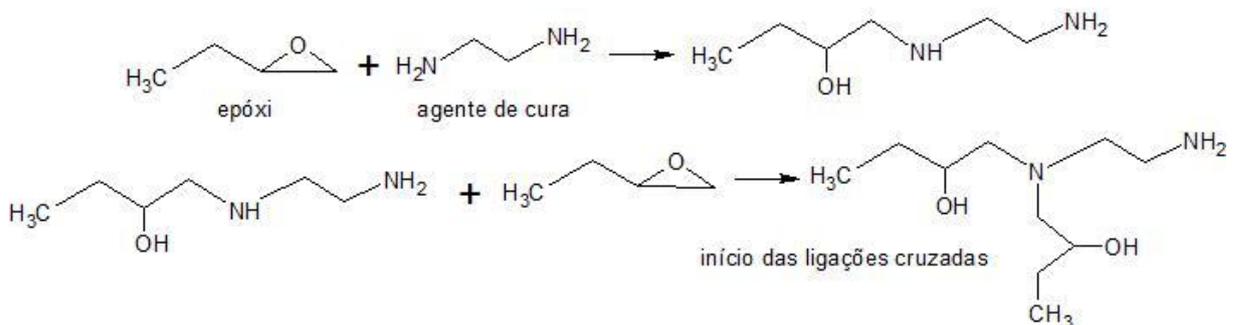
A resina epóxi é uma das resinas mais utilizadas como matriz para compósitos estruturais. Sua reação de cura ocorre na presença de um catalisador, também conhecido como endurecedor e o processo envolve reações de polimerização [8, 18].

As principais vantagens da utilização de resinas epóxi em relação às demais são suas boas propriedades mecânicas, resistência química, baixa absorção de umidade, baixo percentual de encolhimento na cura, e fácil processamento [4, 8]. Além disso, em compósitos, os sistemas epóxi se destacam pelo seu bom comportamento térmico, estabilidade dimensional e excelente aderência a materiais metálicos e a grande maioria das fibras sintéticas [2]. O elevado tempo de cura e a necessidade de preparação pré-processamento (uso de desmoldante, por exemplo) são as principais desvantagens dessas resinas, e em compósitos, ainda, tem-se a susceptibilidade a danos (por exemplo, trincas e fraturas) que levam à perda da estrutura de forma integral.

O grupo epóxi, que caracteriza e dá nome às resinas epóxi, tem sua estrutura química formada por um anel de três elementos: um átomo de oxigênio e dois de carbono. A presença destes grupos faz com que ocorram ligações cruzadas durante a reação de cura da resina, tornando o material rígido [17, 19]. Dentre as diversas resinas epóxi disponíveis, a estrutura química da mais comumente utilizada é apresentada na Figura 1, onde é destacado o grupo epóxi. Trata-se de uma resina epóxi aromática, conhecido por sua sigla DGEBA (Diglicidil Éter de Bisfenol A), com grupos epóxis nas extremidades da cadeia principal. Estes grupos são os responsáveis pelas reações de polimerização que ocorrem durante a cura, na presença de agentes de cura, os quais também contém grupos reativos em sua estrutura (geralmente grupos amina –  $\text{NH}_2$ ). A Figura 2 apresenta um esquema do mecanismo de reação entre uma resina epóxi e um agente de cura à base de amina primária (dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de nitrogênio). Esta reação ocorre em temperatura ambiente [19].



**Figura 1:** Estrutura química da resina epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA).  
Fonte: Adaptado de [19].



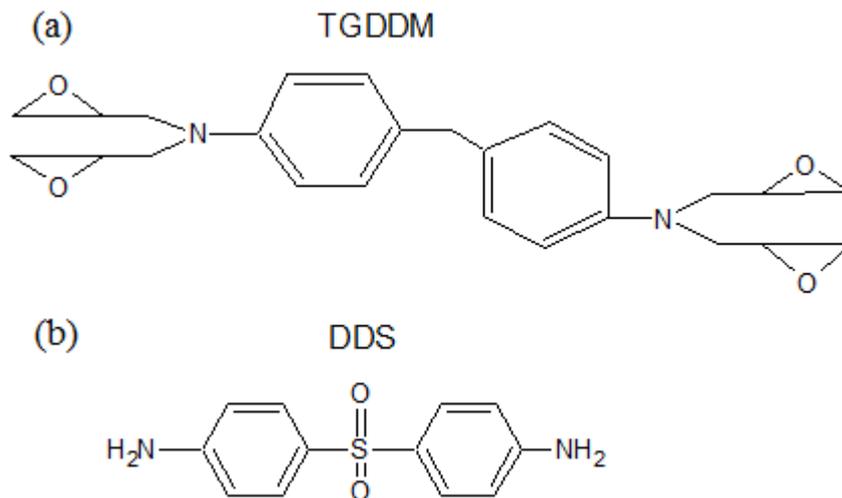
**Figura 2:** Reação de polimerização de resinas epóxis com agentes de cura a base de amina.  
Fonte: Adaptado de [19].

O desempenho final da resina depende do agente de cura utilizado, do método de processamento escolhido, além de grupos funcionais presentes na estrutura, que auxiliam o processo de reticulação [4].

Em compósitos, as resinas epóxi são escolhidas como matriz devido sua boa adesão em diferentes tipos de material/reforço. Na fabricação de pré-impregnados (*prepregs*), por exemplo, uma série de resinas e agentes de cura podem ser combinados para a fabricação de

compósitos de alto desempenho. Entre eles está a resina epóxi TGDDM (N,N'-Tetraglicidil metilenodianiline) com o agente de cura DDS (4,4'-Diaminodifenilsulfona) (Figura 3). O mecanismo da reação é basicamente o mesmo que ocorre nos sistemas epóxi mais simples (Figura 2), porém a cura ocorre sob a ação de altas temperaturas, geralmente em torno de 200°C [18] (em relação à temperatura ambiente). A presença de uma maior quantidade de grupos aromáticos no agente de cura aumenta a rigidez da resina, o que dificulta a mobilidade molecular necessária que a reação ocorra, e por isso requer temperatura de cura mais elevadas. Após a cura, estas resinas tendem a ser mais resistentes e mais rígidas, e com temperatura de transição vítrea mais elevada.

A densidade de ligações cruzadas também influencia o encolhimento durante a cura e as propriedades da resina pós curada. Uma elevada densidade de ligações cruzadas resulta em menor encolhimento e maior estabilidade dimensional, melhora a resistência a ataques químicos e aumenta a temperatura de transição vítrea. Porém, o excesso pode ocasionar o aumento da fragilidade do material [19].



**Figura 3:** Estrutura química (a) da resina epóxi N,N'-Tetraglicidil metilenodianiline (TGDDM) e (b) do agente de cura 4,4'-Diaminodifenilsulfona (DDS) utilizados na fabricação de pré-impregnados para a indústria aeroespacial.

Fonte: Adaptado de [19].

Resinas epóxi para aplicações que requerem altas temperaturas devem ter sua região de transição vítrea bem acima da temperatura de uso, uma vez que as propriedades mudam drasticamente nesta região e acima dela [19]. Elas podem ser utilizadas em tintas e adesivos, ferramentais, componentes de moldagem, entre outros, porém sua maior importância é na utilização como matriz em compósitos estruturais laminados. Compósitos com matriz epóxi são

utilizados na indústria aeronáutica, espacial, militar e de construção civil, e na construção de tubulações e tanques para a indústria petroleira e química. Além disso, as resinas epóxis podem ter sua formulação facilmente adaptável de acordo com a aplicação e o método de processamento a ser utilizado, porém esse fato aliado com seu alto desempenho e propriedades específicas a torna uma resina com maior custo. Vantagens da utilização de resinas epóxi em compósitos [4, 8, 19]:

- Disponibilidade de diversas formulações de resina e agentes de cura no mercado, o que possibilita a obtenção de produtos finais com propriedades específicas, via diferentes métodos de processamento;
- A reação de polimerização não produz quantidade significativa de voláteis, logo o encolhimento após a cura é mínimo (bem menor em relação às resinas fenólicas e poliéster);
- Resistência à ataques químicos e corrosivos após a cura;
- Isolante elétrico;
- Além de boa aderência a uma grande variedade de reforços, como as fibras de carbono, cargas de preenchimento e substratos.

### 2.3. FIBRAS COMO REFORÇO EM COMPÓSITOS

No desenvolvimento de materiais avançados, os compósitos reforçados com fibra são tecnologicamente os mais importantes. Na maioria dos casos, as fibras são utilizadas para proporcionar resistência à tração e rigidez, enquanto que a matriz polimérica serve como o “ligante”, ou seja, mantém as fibras unidas [21]. Em compósitos, as fibras agem como o suporte das cargas recebidas, isto é, quando uma tensão é aplicada, a matriz transfere a carga para as fibras, as quais absorvem essa tensão através da interface. Compósitos poliméricos reforçados com fibras podem ser classificados de acordo com o tamanho das fibras: se as fibras são curtas (descontínuas) ou longas (contínuas). As propriedades mecânicas desses compósitos são diretamente influenciadas pelo tipo, tamanho e orientação das fibras, e arquitetura dos tecidos de fibra [6, 17, 18].

As fibras podem ser divididas em fibras naturais (animal, mineral e vegetal, por exemplo fibra de sisal e asbestos) e fibras sintéticas (por exemplo, carbono, vidro e aramida). As fibras vegetais são materiais lignocelulósicos formados principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, muito utilizados como reforço em compósitos poliméricos devido às

suas vantagens como baixa densidade e custo, facilidade de processamento, grande quantidade e fácil disponibilidade, além de serem um recurso provindo de fonte renovável [1, 22]. Além disso, as fibras vegetais possuem elevadas propriedades específicas – resistência à tração e módulo elástico. Dentre as desvantagens, pode-se citar a baixa resistência térmica e degradação mecânica em processamentos com alto grau de cisalhamento, como por exemplo, extrusão e injeção, além de facilidade em absorver umidade [1, 6, 11, 22]. A principal aplicação das fibras vegetais é na indústria têxtil, na produção de papel e como combustível. Em compósitos, as fibras vegetais são utilizadas principalmente na indústria automobilística e de construção civil, como isolante térmico e acústico [21, 22].

Fibras sintéticas, por sua vez, possuem maior resistência mecânica, maior módulo elástico e maior resistência à ataques químicos e à umidade, porém seu custo também é mais elevado. Geralmente são a base de sílica, como as fibras de vidro, ou de resinas derivadas de petróleo, como é o caso da fibra de carbono, e foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar as propriedades proporcionadas pelas fibras vegetais e ampliar sua variedade de aplicação [6].

As fibras de carbono são reforços de alta resistência mecânica e rigidez, que, combinadas com uma matriz de alto desempenho, como a resina epóxi, por exemplo, formam um material compósito avançado [21]. Além disso, são excelentes condutores térmicos e elétricos, e possuem coeficiente de expansão térmica próximo de zero, diferente das matrizes poliméricas e por esse motivo, em compósitos de base polimérica, podem servir não somente como reforço, mas também como aditivo para melhorar a condutividade térmica e elétrica do material [18]. A combinação dessas propriedades faz com que a fibra de carbono seja a preferida em aplicações estruturais que requerem estabilidade dimensional. Em geral, os compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono tem-se mostrado atrativo em aplicações funcionais e estruturais devido as seguintes características: baixa densidade, elevada resistência à tração, alta rigidez, boa resistência à fluência, resistência química e à corrosão, estabilidade dimensional, alta condutividade [4, 18, 21].

É importante destacar que as fibras sozinhas não proporcionam propriedades tão atrativas quando não incorporadas em uma matriz. Por isso, é muito importante que haja uma forte interação fibra/matriz e que o volume de fibras incorporado na matriz seja ideal. As características da matriz, como viscosidade, tempo e temperatura de cura, e do processamento, como pressão (vácuo) e tipo de moldagem, interferem diretamente na interface fibra/matriz, e isso determina as propriedades finais do compósito. A interface é influenciada pela ligação química formada entre a superfície da fibra e a matriz, quando esta ocorre, e também pela ligação física entre as mesmas, a qual é dependente da rugosidade da fibra. Em alguns casos,

são utilizados agentes de acoplamento na mistura e/ou tratamentos superficiais nas fibras que auxiliam nessas ligações, resultando em uma interface fibra/matriz mais forte [1].

Outro fator de muita importância em compósitos reforçados com fibras é a orientação das mesmas quando dispostas na matriz e o tipo de trama do tecido. As fibras podem estar aleatoriamente distribuídas, proporcionando características isotrópicas ao material, ou então alinhadas na mesma direção, sendo estas últimas apresentando-se em forma de fios, mantas, pré-formas e tecidos. Compósitos isotrópicos, isto é, com propriedades iguais em todas as direções de carregamento, pode ser mais facilmente obtidos a partir de fibras curtas. Já compósitos que são obtidos com fibras longas ou contínuas apresentam características anisotrópicas, ou seja, as propriedades são diferentes em direções diferentes. As propriedades mecânicas, por exemplo, são mais elevadas na direção longitudinal da fibra, e não na direção transversal. A combinação de fibras contínuas em diferentes orientações, pode proporcionar ao compósito características quase-isotrópicas [8, 17, 18].

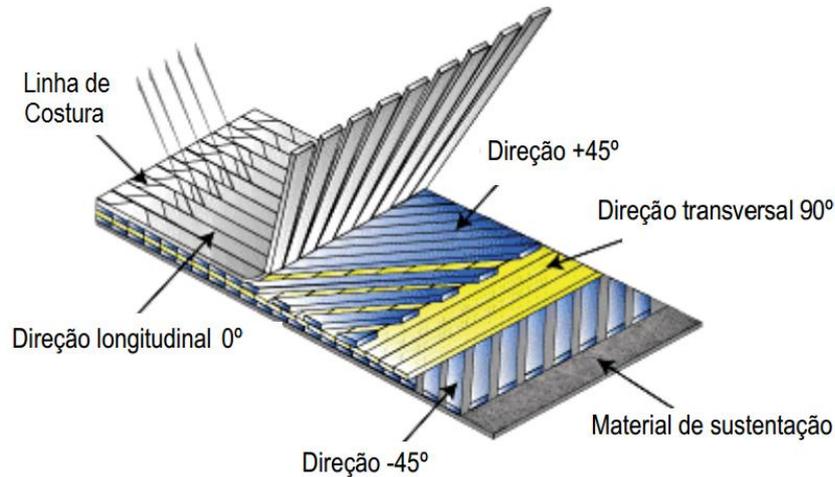
### **2.3.1. Tecido não-dobrável de fibra de carbono**

O uso de tecidos na fabricação de compósitos estruturais proporciona não somente um alto desempenho durante sua aplicação, como também vantagens no processo produtivo, no que diz respeito a facilidade de manuseio e otimização de processamento. Na confecção de tecidos, as fibras podem ser dispostas de diferentes maneiras a ponto de formar tecidos com diferentes formas de entrelaçamento.

Tecidos não-dobráveis (NCF, do inglês *non-crimp fabric*), também chamados de não-costurados, são caracterizados por apresentarem as fibras orientadas em uma única direção e unidas somente por um fio que as mantém firmes para o formato do tecido (Figura 4) [9]. Este tipo de tecido é relativamente novo e uma de suas vantagens é a possibilidade de produzir compósitos densos em camadas finas, com grande quantidade de filamentos, com arquiteturas variadas [23], e que possibilitam um tecido maleável, porém sem o efeito da costura, a qual ocasiona dobras nas fibras com a passagem da resina [24]. Também é possível a fabricação de compósitos mais homogêneos, uma vez que a impregnação da resina é maximizada, devido a orientação unidirecional das fibras.

A principal característica que faz os NCF atrativos para a fabricação de compósitos é seu desempenho mecânico no plano de carregamento, em relação aos tecidos tramados. O uso de NCF permite a fabricação de compósitos com arquiteturas mais complexas e partes mais espessas que em pré-impregnados [5, 25]. Por se tratar de tecidos sem costura, ou seja, sem

entrelaçamento das fibras, o compósito fabricado com NCF resulta em fibras retas, o que proporciona um maior desempenho mecânico no plano de carregamento, em relação a compósitos com tecidos costurados ou até mesmo pré-impregnados com fibras unidirecionadas. Em termos de proporção, a resistência à tração é melhor que à compressão [5].



**Figura 4:** Estrutura de um tecido não-dobrável multiaxial.  
Fonte: Adaptado de [9].

Os NCF de fibra de carbono para aplicação estrutural são formados por camadas multiaxiais de filamentos de carbono unidos e dispostos em direções específicas, conforme a aplicação desejada. Um compósito pode ser feito a partir da combinação desses tecidos dispostos em orientações diferentes (por exemplo, 0, 90, 45 e -45°), o que resulta em propriedades finais diferentes. A Figura 4 apresenta uma representação esquemática de um tecido não-dobrável com arquitetura quadriaxial, ou seja, com camadas de fibras unidirecionais dispostas em quatro orientações. A arquitetura dos NCFs também impacta na homogeneidade do compósito, uma vez que a impregnação da resina nas fibras é afetada. NCF maximizam a impregnação da resina, pois as fibras são unidirecionais em um único tecido [5, 25], o que resulta em maior absorção dos esforços mecânicos transferidos pela resina, devido a melhor molhabilidade da fibra [5].

## 2.4. MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos de matriz polimérica, sejam elas termoplásticas ou termorrígidas, são muito mais fáceis de serem fabricados em relação a compósitos de matriz cerâmica e metálica, por exemplo, pois a temperatura de processamento necessária é relativamente baixa. Matrizes

termorrígidas, como a resina epóxi ou fenólica, tem temperaturas de processamento que variam desde a temperatura ambiente até aproximadamente 200°C [18], enquanto que compósitos de matriz metálica e cerâmica podem atingir ou passar de 1000°C [2, 26, 27].

A otimização do processamento de compósitos se dá constantemente com o objetivo de diminuir as perdas durante o processo, sejam estas perdas de material, de energia ou até mesmo de tempo, e aumentar a qualidade da peça final que está sendo produzida. Um exemplo se dá com a utilização de bolsas de vácuo flexíveis em sistemas de moldagem, a qual auxilia no fluxo da resina, diminuindo a quantidade de vazios e evitando regiões de resina pura [4]. O resultado desse processo são compósitos com propriedades mecânicas superiores aos fabricados em processos semelhantes que utilizam moldes metálicos rígidos [3, 7].

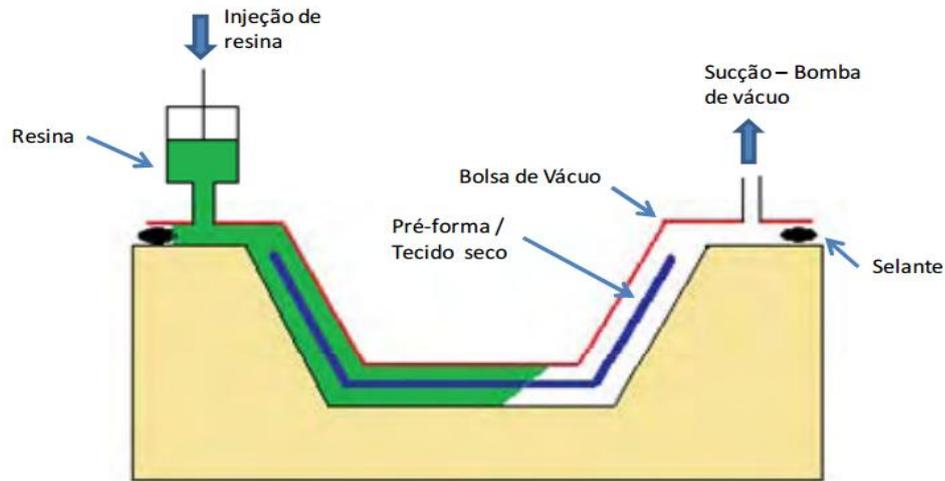
No caso de compósitos de resina termorrígida, a dificuldade de reaproveitamento da resina e do reforço também leva ao desenvolvimento de novos métodos de produção que diminuam a quantidade de material perdido durante o processamento. A utilização de pré-impregnados e resinas na forma de filme são um exemplo de como isso pode proceder. Além disso, um benefício trazido às pessoas que trabalham na fabricação de compósitos é que a utilização de resinas sólidas previne o contato do operador com voláteis emitidos durante a cura e/ou com a resina líquida não curada [28].

#### **2.4.1. Moldagem por Transferência de Resina com Vácuo Assistido (VARTM)**

O processo de moldagem por transferência de resina com vácuo assistido (VARTM, do inglês *Vaccum Assisted Resin Transfer Molding*) é um processo de infusão de resina líquida em moldes fechados, em que somente um dos lados do molde é rígido. A Figura 5 mostra uma representação esquemática do processo de moldagem VARTM. Neste processo, as fibras secas (na forma de tecido, manta, etc.) são colocadas no molde e envoltas com uma bolsa de vácuo, a qual fecha o sistema, conforme indicado na Figura 5. A utilização de vácuo auxilia no direcionamento do fluxo da resina e na impregnação da mesma nas fibras, auxiliando na eliminação de vazios causados por bolhas de ar e/ou voláteis liberados na reação de cura [3, 4].

A resina é injetada para dentro do molde através de uma extremidade da peça (Figura 5), ao mesmo tempo em que se aplica o vácuo, fazendo com que haja a impregnação nas fibras e o início da polimerização. A cura da resina, por sua vez, é realizada a temperatura ambiente ou sob aquecimento, e quando o compósito adquirir estabilidade dimensional, o mesmo é removido do molde e pós-curado até completar a reação de reticulação [7, 8, 17]. É importante destacar que a resina injetada no molde precisa ter características que garantam o bom

desempenho do processo, como baixa viscosidade, para poder preencher o molde em meio as fibras, resultando em um produto final de melhor qualidade [9].



**Figura 5:** Representação do processo de VARTM.  
Fonte: Adaptado de [8].

As principais vantagens da utilização de VARTM para a fabricação de compósitos são [8]:

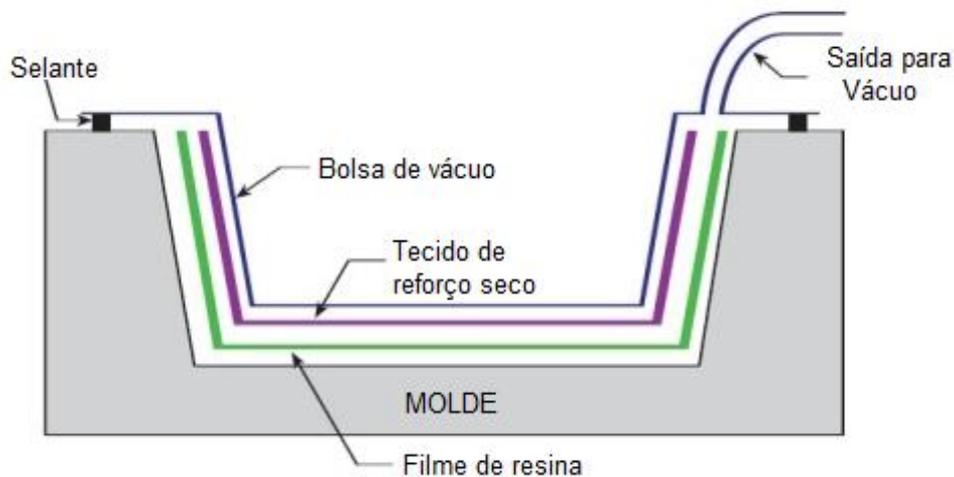
- Redução do custo com ferramental, uma vez que somente metade do molde precisa ser rígido para a fabricação da peça;
- Redução de custo de estocagem de matéria prima, pois utilizam-se tecidos secos que não possuem prazo de validade definido (no caso de fibras sintéticas);
- Obtenção de compósitos com alto volume de fibras, e com isso, a obtenção de componentes com desempenho superior;
- Baixo teor de vazios nas peças produzidas;
- Fabricação de grandes estruturas e com elevada complexidade.

#### 2.4.2. Infusão de Resina em Filme (RFI)

A técnica de infusão de resina em filme (RFI, do inglês *Resin Film Infusion*) tem sido considerada como uma alternativa com alto custo-benefício em substituição ao processamento por RTM e técnicas convencionais com autoclaves e pré-impregnados [10]. Neste processo, utiliza-se a resina sólida, ao invés de líquida, na forma de filme, e por esse motivo muitas vezes é necessário armazená-la em temperaturas negativas (por exemplo, o armazenamento da resina

epóxi deve ser feito em ambiente refrigerado a  $-18^{\circ}\text{C}$ ). O reforço é utilizado a seco e pode ser armazenado em temperatura ambiente.

O processo é relativamente simples (Figura 6): a resina, sólida na forma de filme, e o reforço seco são colocados dentro de um molde de forma intercalada, e fechados a vácuo com uma bolsa flexível. Depois, o sistema é colocado em uma autoclave em que temperatura e pressão são aplicadas para diminuir a viscosidade da resina, permitindo sua impregnação no reforço [10, 29].



**Figura 6:** Representação do processo de RFI.  
Fonte: Adaptado de [29].

Um compósito fabricado por RFI tende a ter uma menor quantidade de vazios, uma vez que a resina e o reforço são dispostos de forma intercalada no molde. Por utilizar vácuo, também é possível a fabricação de compósitos mais compactos, com alto teor de fibras em espessuras mais finas. Diferentemente dos processos que usam resina líquida, impregnação da resina no reforço se dá de forma uniforme e no sentido perpendicular do tecido, ao invés de ser por preenchimento e no sentido longitudinal, como acontece em alguns processamentos por RTM, por exemplo [10, 28]. Pelo processo de RFI, é possível a fabricação de grandes peças, com geometrias diversas, utilizando-se desde tecidos simples unidirecionais a estruturas multiaxiais complexas. Os setores que mais utilizam essa técnica são a indústria naval e militar, na fabricação de carcaças de navios e aeronaves [28].

Outra vantagem do RFI é que, mesmo utilizando autoclave, não é necessário o uso de pré-impregnados, o que resulta em menor custo e tempo de fabricação, além de que evita-se o contato do operador com a resina líquida. Similar ao processo de VARTM, o molde do RFI

também precisa ser rígido somente em um dos lados, sendo o outro uma bolsa flexível polimérica. Isso também traz benefícios como redução de custo com ferramental [10, 28, 29].

No geral, as vantagens e desvantagens do processo RFI em relação ao VARTM são:

Vantagens:

- Maior teor de fibras;
- Melhor impregnação, pois o filme de resina e o tecido são intercalados;
- Conseqüentemente, menor volume de vazios;
- Não há liberação de voláteis ao longo do processamento, garantindo maior segurança ao local de trabalho e aos operadores.

Desvantagens:

- Alto custo de mão de obra, pois é um processo relativamente novo;
- A resina necessita de refrigeração para ser armazenada, para manter-se sólida.

## 2.5. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico viscoelástico, ou seja, que possui contribuição típica de um sólido elástico e de um líquido viscoso. Um sólido elástico linear obedece à lei de Hooke (Equação 1), em que a tensão aplicada,  $\sigma$ , é proporcional à deformação sofrida,  $\varepsilon$ , e a relação de proporcionalidade é o módulo de elasticidade,  $E$ . Já um líquido viscoso segue a lei de Newton (Equação 2), que estabelece que a tensão de cisalhamento,  $\tau$ , e a taxa de deformação ou gradiente de velocidade,  $dU_x/dy$ , do material estão relacionadas pela viscosidade constante,  $\mu$  [30, 31].

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\tau = \mu * \left( \frac{dU_x}{dy} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

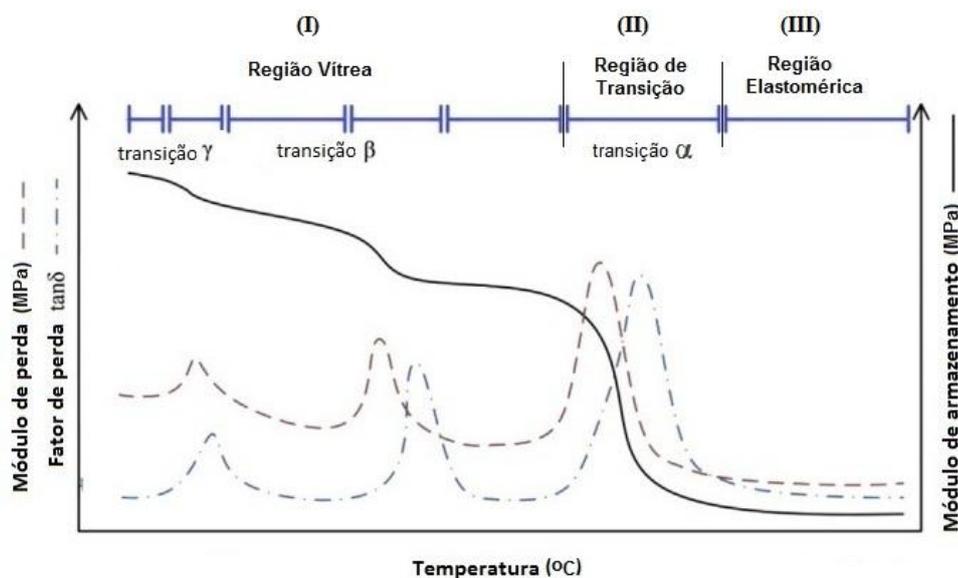
Por tanto, para entender melhor as propriedades viscoelásticas dos polímeros, as quais são dependentes do tempo e da temperatura, é importante ter um conhecimento básico sobre algumas de suas propriedades físicas, como volume livre, densidade de energia coesiva, mobilidade das cadeias, temperatura de transição vítrea e densidade de ligações cruzadas, no caso de polímeros termorrígidos. Essas propriedades estão diretamente relacionadas à estrutura química a nível molecular (escala nanométrica) e macromolecular (escala micrométrica). Se o material é heterogêneo, como o caso de compósitos, ainda é necessário informações a respeito da heterogeneidade (morfologia) e interface [31]. Neste trabalho, será dado ênfase na

mobilidade das cadeias da matriz, na temperatura de transição vítrea do compósito e na interface fibra/matriz.

As propriedades em função do tempo e da temperatura podem ser divididas em três domínios, de acordo com o comportamento característico que o polímero apresenta [31]:

- (I) Região vítrea: o polímero apresenta comportamento vítreo/frágil, onde as propriedades são praticamente insensíveis a mudanças de estrutura em escala macroscópica, sendo dependentes quase exclusivamente da energia de coesão, a qual se dá em nível molecular.
- (II) Região de transição vítrea: é a região de transição entre o domínio I e III, onde as propriedades são afetadas tanto a nível molecular quanto macromolecular de forma simultânea e igualmente importante. O efeito das ligações cruzadas (escala macromolecular) na  $T_g$ , por exemplo, é função da rigidez das cadeias, a qual está sob dependência de fatores a nível molecular.
- (III) Região elastomérica: o polímero tem comportamento de um sólido viscoso, e as propriedades de equilíbrio são quase exclusivamente governadas pela estrutura em escala macromolecular (densidade de ligações cruzadas, por exemplo), sendo independentes da estrutura em escala molecular.

A Figura 7 apresenta um exemplo de variação do módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda em função da temperatura, onde é possível observar as três regiões de um material.



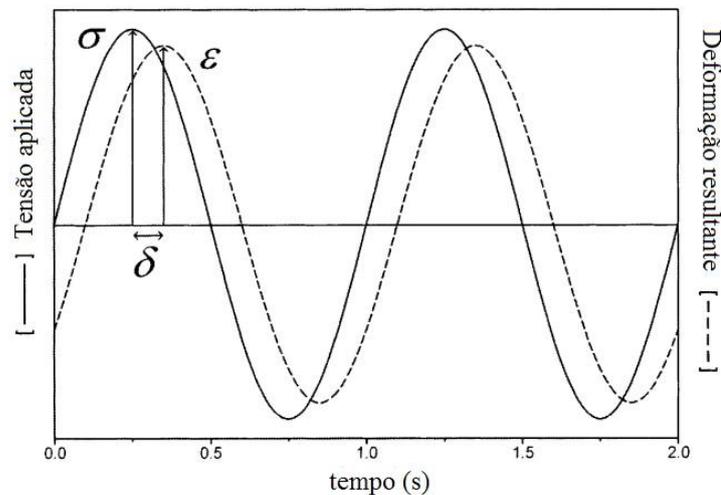
**Figura 7:** Módulo de armazenamento, de perda e fator de perda representando as regiões típicas de um polímero em função da temperatura.

Fonte: adaptado de [32].

Na Figura 7, também verifica-se pequenas transições que ocorrem na região vítrea, como as transições  $\beta$  e  $\gamma$ , responsáveis, respectivamente, por relaxações de ramificações e grupos laterais, e movimentações de outros pequenos segmentos das cadeias [32]. A transição  $\alpha$  é a que caracteriza a transição vítrea.

Nos domínios I e II, que são considerados regiões de baixa deformação, a viscoelasticidade é responsável por: fluência ou relaxação, no caso de carregamento estático; e perda de energia por dissipação (*damping*), no caso de carregamento dinâmico [31]. O estudo das propriedades viscoelásticas é possível com a análise dinâmico-mecânica (DMA).

A análise de DMA, também conhecida por análise termodinâmico-mecânica (DMTA), é uma técnica que estuda propriedades de materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência, de uma deformação, e/ou a combinação destes parâmetros. Nesta análise, uma tensão não estática oscilante é aplicada em determinada frequência à amostra, enquanto que a deformação em função do tempo e/ou da temperatura é monitorada (Figura 8). A deformação que o material sofrerá durante a análise está diretamente relacionada a sua rigidez, logo, estes dados são usados para se obter informações sobre o módulo do material [33, 34]



**Figura 8:** Tensão ( $\sigma$ ) aplicada em um material, deformação ( $\varepsilon$ ) resultante e ângulo de defasagem ( $\delta$ ) entre a tensão e a deformação.

Fonte: Adaptado de [33].

A análise de DMA é bastante sensível para detectar mudanças na estrutura química e física de materiais poliméricos, as quais ocorrem devido a variação de temperatura ou de frequência, e por esse motivo, esta técnica é a melhor opção para o estudo de suas propriedades viscoelásticas [35]. Essas propriedades, que são a nível macroscópico, podem ser relacionadas com relaxações moleculares ocasionadas por mudanças conformacionais e/ou deformações

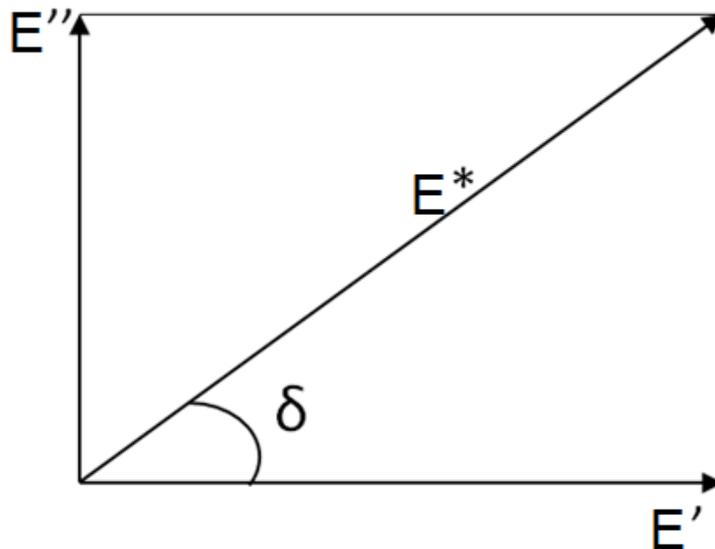
microscópicas geradas pela movimentação molecular, resultante da variação de algum fator externo como temperatura, tensão ou tempo [22, 34]. A mobilidade das cadeias poliméricas, por exemplo, pode ocorrer devido a relaxações moleculares locais ou ao movimento cooperativo das mesmas, dependendo da região em que o material se encontra na temperatura, tensão, tempo e frequência de trabalho [31]. No caso de compósitos, o uso da técnica de DMA é fundamental, pois permite o estudo da relaxação da matriz e da interface, sendo possível avaliar o comportamento do material sob diversas condições de tensão, temperatura, disposição do reforço, e suas atribuições na determinação das propriedades mecânicas [36].

As principais propriedades dinâmico-mecânicas que podem ser determinados por esta técnica são o módulo de armazenamento, módulo de perda, fator de perda, as quais estão relacionados ao desempenho do material, assim como transições de relaxação primárias, secundárias e terciárias, como a transição vítrea, e outros movimentos segmentais.

Os resultados dinâmico-mecânicos geralmente são expressos em termos do módulo complexo ( $E^*$ ), o qual é definido por uma razão trigonométrica conforme a Equação 3, também esquematizada na Figura 9:

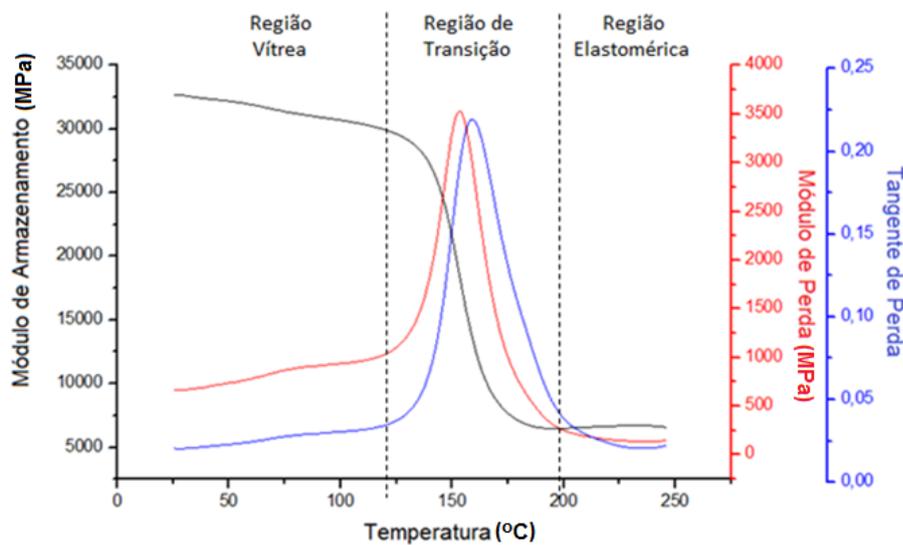
$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{Eq. 3})$$

Na qual  $E^*$  é o módulo complexo,  $E'$  é a parte real do módulo, chamada de módulo de armazenamento,  $E''$  é a parte imaginária do módulo, chamada de módulo de perda, e  $i = \sqrt{-1}$  [35].



**Figura 9:** Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo  $E^*$ , de armazenamento  $E'$  e de perda  $E''$ , com o ângulo  $\delta$ .  
Fonte: Adaptado de [33].

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) descreve o comportamento elástico do material, calculado em cada ciclo a partir da tensão necessária para resultar no deslocamento ou deformação; enquanto que a resposta viscosa é dada pelo módulo de perda ( $E''$ ), calculado a partir da diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante [33, 37]. Já o fator de perda ( $\tan \delta$ , Figura 9) permite avaliar a diferença entre as componentes elástica e viscosa do material (onde  $\delta$  é o ângulo da diferença de fase entre a tensão e a deformação, Figura 8) [33, 38]. A Figura 10 apresenta as curvas características de um ensaio dinâmico-mecânico, onde manteve-se constante uma frequência e varreu-se a temperatura de ensaio. O comportamento de cada curva e o seu significado são explicados a seguir.



**Figura 10:** Curva característica de um ensaio dinâmico mecânico: Módulo de armazenamento (curva em preto), Módulo de Perda (vermelho) e Tangente de perda (azul).  
Fonte: a autora.

O módulo de armazenamento é definido como a tensão em fase com a deformação dividido pela deformação, podendo ser determinado em função do tempo ( $E'(t)$ ) ou da frequência aplicada ( $E'(\omega)$ ). É uma medida da energia absorvida (armazenada) e recuperada em cada ciclo de carga ou frequência, em uma mesma amplitude de tensão [33, 35]. A partir da tensão aplicada e da deformação resultante (Figura 8) e pela relação trigonométrica da Figura 9, o  $E'$  pode ser definido pela Equação 4:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta = E^* \cos \delta \quad (\text{Eq. 4})$$

Na qual  $E'$  é o módulo de armazenamento,  $\sigma_0$  é a amplitude da tensão aplicada,  $\varepsilon_0$  é a amplitude da deformação resultante,  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre essas amplitudes, e  $E^*$  é o módulo complexo.

O módulo de perda em função do tempo ou da frequência ( $E''(t)$  ou  $E''(\omega)$ , respectivamente) é definido como sendo a tensão  $90^\circ$  fora de fase com a deformação dividido por essa deformação.  $E''$  mede a energia dissipada ou perdida na forma de calor, também em cada ciclo de uma frequência aplicada [33, 39]. O módulo de perda é o termo que representa a energia de dissipação e pode ser definido por [31, 35]:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = E' \sin \delta \quad (\text{Eq. 5})$$

Na Equação 5,  $E''$  é o módulo de armazenamento, e os demais parâmetros são os mesmos da definição de  $E'$ , com a diferença de  $E'$  ser definido pelo cosseno de  $\delta$ , enquanto que  $E''$  é dado pelo seno de  $\delta$  em relação ao  $E'$ .

O ângulo  $\delta$  é a diferença de fase entre a tensão dinâmica aplicada e a deformação dinâmica resultante no material viscoelástico submetido a uma oscilação senoidal. Também conhecido por tangente de perda, ou simplesmente  $\tan \delta$ , o fator de perda é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento (Equação 6):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Eq. 6})$$

A tangente de perda (daqui por diante simplificada e chamada de  $\tan \delta$ ) é uma medida da razão entre a energia dissipada como calor pela energia máxima armazenada no material, durante um período do ciclo de oscilação [35]. Este parâmetro permite avaliar a diferença entre as componentes elástica e viscosa do material em estudo.

A região de transição vítrea ocorre entre o estado vítreo e o elastomérico (ou de borracha), e é caracterizada nas curvas de DMA pela queda abrupta no valor do módulo de armazenamento e pelos picos das curvas do módulo de perda e  $\tan \delta$ , conforme pode ser visualizado na Figura 10. Por se tratar de uma região, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) pode ter valores diferentes, dependendo da curva a qual se considera para a definição. Na curva de  $E'$ , a  $T_g$  representa o início da transição ( $T_{onset}$ ), enquanto que o valor máximo da  $\tan \delta$  ocorre no fim da região e o máximo de  $E''$  aparece em um ponto médio, de maior alteração da rigidez do material [32, 38].

## 2.6. FLUÊNCIA

Algumas aplicações estruturais possuem tensão mecânica e temperatura de trabalho elevadas, exigindo do material uma maior resistência à deformação ao longo do tempo, sem que ocorram falhas catastróficas. Este fenômeno de falha é chamado de fluência [15]. A fluência

é uma deformação plástica que ocorre nos materiais com o tempo, quando estes são submetidos a uma tensão constante, em uma determinada temperatura também constante e geralmente elevada, porém e obviamente, abaixo da temperatura de transição vítrea, no caso de polímeros termorrígidos, e da temperatura de fusão, no caso de metais e termoplásticos [40].

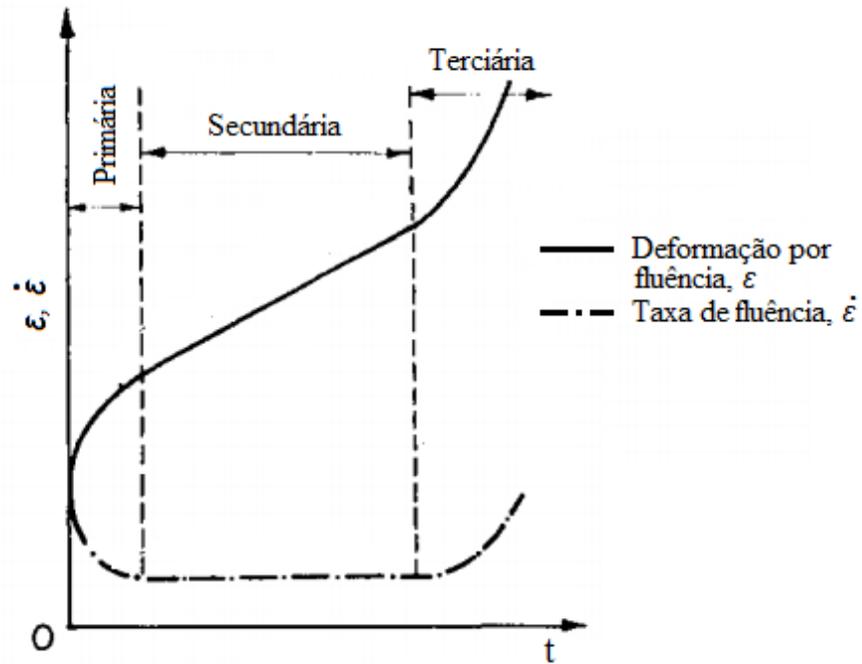
A resistência à fluência é o que limita o tempo de vida útil dos materiais no que diz respeito à estabilidade dimensional do mesmo, isto é, no ensaio de fluência, mede-se a estabilidade dimensional de um material sob tensão e, por poder ser aplicado por longos períodos, estes ensaios são de grande importância prática, de forma especial para compósitos estruturais [35]. Para conhecer este período, utilizam-se técnicas de extrapolação de resultados que estudam o comportamento do material em longos período de tempo (algumas décadas), a partir de ensaios acelerados que verificam tal comportamento a curto prazo. A fluência também dá informações sobre viscoelasticidade e propriedades viscoelásticas de polímeros e compósitos [12, 40].

Materiais rígidos requerem o uso de equipamentos extremamente sensíveis (na ordem de  $10^{-3}$  mm) para o estudo de fluência, pois costumam apresentar deformação e taxa de deformação muito baixa. Além disso, a fluência de um material é reduzida consideravelmente pela adição de reforços como as fibras na matriz [35], devido ao aumento da rigidez proporcionada pelo reforço, causando uma maior estabilidade do mesmo quando sob efeito de tensão e/ou temperatura [15, 41-44]. É importante ressaltar, porém, que deve-se levar em consideração a quantidade e o tipo de reforço utilizado, a interação fibra/matriz, a qualidade do compósito (quantidade de vazios, por exemplo), entre outros fatores que interferem na estabilidade de um material. Ainda no caso de termorrígidos, quando uma tensão é aplicada, sua resposta não será constante ao longo da espessura do corpo de prova, mesmo que a carga aplicada se mantenha constante ao longo do ensaio [35], devido às ligações cruzadas que causam diferentes restrições de mobilidade das cadeias.

No ensaio de fluência, utiliza-se um forno com temperatura constante e controlável, e submete-se o corpo de prova a uma tensão constante. A variação na largura ou comprimento do corpo de prova é medida em função do tempo e pode ser dividida em três etapas (Figura 11) [40]:

- i. Fluência primária: região em que ocorre a deformação instantânea elástica do material, seguido de deformação plástica com maior velocidade de fluência. A velocidade de deformação é decrescente.
- ii. Fluência secundária: região com taxa de fluência constante (linear). É a etapa mais longa do processo de fluência.

- iii. Fluência terciária: região em que ocorre a deformação do material muito rapidamente até sua ruptura, ou seja, há a aceleração da taxa de fluência.



**Figura 11:** Curva típica para a deformação por fluência e taxa de fluência em função do tempo, evidenciando as três etapas do processo de fluência de um material.

Fonte: Adaptado de [40].

Existem diferentes modelos que são utilizados para verificar o comportamento da fluência de materiais compósitos poliméricos a médio e longo prazo. Os mais conhecidos e utilizados são os modelos de Findley e de Burger [12, 40-42] os quais seguem um padrão da curva de fluência da deformação em função do tempo. Utilizando a técnica de DMA, é possível realizar um ensaio de deformação em função do tempo em uma determinada temperatura e tensão, para assim obter de dados para o estudo da fluência do material [34].

### 2.6.1. Modelo de Findley

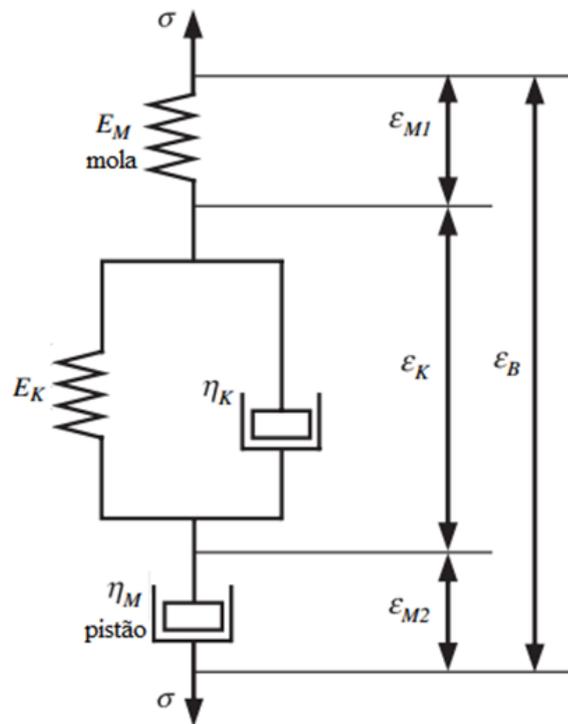
O modelo de Findley é descrito por uma equação empírica, baseada em modelos matemáticos de fluência para metais, que descreve satisfatoriamente o comportamento de polímeros, devido à similaridade de suas curvas. [40]. Esta equação (Equação 7) fornece o comportamento viscoelástico de materiais poliméricos e seus compósitos em uma larga escala de tempo com bastante precisão. A equação para o modelo de Findley é dada por:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + At^n \quad (\text{Eq. 7})$$

Na qual  $\varepsilon(t)$  é a deformação por fluência ( $\text{mm.mm}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (s);  $\varepsilon_0$  é a deformação instantânea elástica ( $\text{mm.mm}^{-1}$ ),  $A$  é a amplitude da deformação elástica transiente (constante) ( $\text{mm.mm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) e  $n$  é uma constante [12, 40].

### 2.6.2. Modelo de Burger

O modelo de Burger, também conhecido por modelo de quatro parâmetros, consiste em uma combinação dos modelos de Maxwell e de Kelvin conectados em série, os quais descrevem o comportamento de materiais viscoelásticos, a partir de uma relação entre tensão e deformação [40]. A Figura 12 apresenta uma forma esquemática do modelo de Burger.



**Figura 12:** Diagrama esquemático do modelo de Burger.  
Fonte: Adaptado de [12].

Neste modelo, considera-se a resposta da deformação sob tensão constante para cada par de elementos que constituem a série do modelo. A deformação total ( $\varepsilon_B$ ) é a soma da deformação em cada elemento, constituído por dois elementos de Maxwell (mola e pistão (equivalente ao amortecedor da física) em série, na Figura 12 representado por  $\varepsilon_{M1}$  e  $\varepsilon_{M2}$ , respectivamente) e um elemento de Kelvin (mola e pistão em paralelo, na Figura 12 representado por  $\varepsilon_K$ ) [12].

A deformação como função do tempo, calculada para uma dada tensão, segue a expressão:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma_0}{\eta_M} t \quad (\text{Eq. 8})$$

$\swarrow$   $\downarrow$   $\searrow$   
 (parte elástica) + (parte viscoelástica) + (parte viscosa)

$$\tau = \frac{\eta_K}{E_K} \quad (\text{Eq. 9})$$

Na qual  $\varepsilon(t)$  é a deformação por fluência ( $\text{mm.mm}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (s);  $\sigma_0$  é a tensão inicial aplicada (MPa);  $E_M$  (MPa) e  $\eta_M$  (MPa.s) são o módulo e a viscosidade de Maxwell, respectivamente;  $E_K$  (MPa) e  $\eta_K$  (MPa.s) são o módulo e a viscosidade de Kelvin, respectivamente; e  $\tau$  (Equação 9) é o tempo de retardação (s) levado para produzir 63,2% (ou  $(1-e^{-1})$ ) da deformação total no elemento de Kelvin (tempo de relaxação do modelo) [12, 40].

O primeiro termo da Equação 8 é constante e descreve a deformação elástica instantânea, relacionado com a rigidez elástica dos materiais. O segundo termo da equação é referente à elasticidade retardante e está relacionado com a rigidez das cadeias poliméricas amorfas, ou seja, com a relaxação das mesmas; não é constante, mas atinge um valor máximo próximo a  $\sigma_0/E_K$  em curto tempo. Já o terceiro termo diz respeito ao fluxo viscoso, que aumenta linearmente com o tempo e representa a tendência à fluência em longos períodos de tempo [12, 41, 42].

A taxa de deformação por fluência no modelo de Burger é dada pela Equação 10:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\eta_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_K} e^{-t/\tau} \quad (\text{Eq. 10})$$

Na qual  $\dot{\varepsilon}$  é a taxa de deformação com o tempo ( $\text{mm.mm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). Em um tempo suficientemente longo, pode-se considerar a taxa de deformação constante:

$$\dot{\varepsilon}(\infty) = \frac{\sigma_0}{\eta_M} \quad (\text{Eq. 11})$$

Os parâmetros dos modelos apresentados podem ser determinados a partir dos dados obtidos nos ensaios de fluência, realizados por exemplo em DMA, com o auxílio de softwares de análise e ajuste de dados. Com isso, é possível avaliar o comportamento viscoelástico de compósitos e prever esse comportamento em longos períodos de tempo.

## 2.7. REVISÃO DA LITERATURA E MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Devido ao crescente desenvolvimento de compósitos nas últimas décadas, diversos estudos sobre suas propriedades já foram realizados com o objetivo de avaliar o comportamento macro e micromolecular dos mesmos, especialmente em aplicações estruturais. As propriedades dos compósitos são específicas de acordo com seus componentes e sua interação,

método de processamento e disposição do reforço na matriz, e por esse motivo a comparação das propriedades de compósitos deve levar em consideração cada um desses parâmetros.

Por isso, a revisão da literatura deste trabalho foi realizada com base em trabalhos que estudaram as mesmas propriedades objetivadas no presente estudo, porém não necessariamente com o mesmo material. O comportamento do compósito, ou seja, a sua tendência com a mudança de variáveis (temperatura, tensão e tempo, por exemplo) foram usados como base da discussão.

Vallons et al. (2009) estudaram o comportamento à fadiga de compósitos epóxi/NCF de carbono produzidos pelo processo de RFI. O reforço biaxial com orientação  $\pm 45^\circ$  foi pré-impregnado com a resina em filme e 4 camadas de pré-impregnado foram usadas para a fabricação do laminado. Os laminados foram cortados em diferentes orientações para o estudo:  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $-45^\circ$  e  $90^\circ$ . Os autores verificaram que a orientação influencia na propagação de falhas na matriz, demonstrando que, quando a direção da orientação é a matriz ( $0^\circ$  e  $90^\circ$ ), a falha ocorre na região não-linear da curva tensão *versus* deformação, com valores próximos ao máximo nível de tensão (1,6-1,8% da deformação), porém as amostras não resistiram à fadiga após poucos ciclos de ensaio. Por outro lado, o compósito com orientação dominante da fibra ( $+45^\circ$  e  $-45^\circ$ ) apresentou início de falha somente após  $5 \times 10^5$  ciclos de fadiga. Os mesmos autores citaram que outras propriedades, como propriedades mecânicas de tração, compressão e cisalhamento estático, foram estudadas por eles em outros trabalhos, porém as propriedades dinâmico-mecânicas e a fluência não foram investigadas [24].

Akay (1993) estudou as propriedades dinâmico-mecânicas, em especial a determinação da  $T_g$ , de compósitos epóxi/fibra de carbono e utilizou os resultados para avaliar um modelo que prediz a magnitude (altura) de  $\tan \delta$  para compósitos com diferentes matrizes e reforços. O autor demonstrou que a determinação da  $T_g$  pelo pico máximo de  $E''$  é mais consistente do que utilizando a temperatura onde ocorre o pico máximo de  $\tan \delta$ , pois a última ocorre geralmente em temperaturas mais elevadas. Já a primeira demonstra com maior precisão a temperatura na qual o compósito sofre a maior alteração na sua rigidez, expressada no DMA pelo  $E'$  [38]. Essa contribuição é de extrema importância para compósitos, uma vez que é comum a utilização da  $T_g$  definida pelo máximo de  $\tan \delta$ .

Stark et al. (2015) utilizou a técnica de DMA para caracterizar o processo de cura de pré-impregnados epóxi/carbono, em que as propriedades dinâmico-mecânicas foram determinadas em três estágios (não-curado, parcialmente curado e com cura completa) e avaliadas em função da frequência utilizada. A  $T_g$  foi determinada pelo máximo de  $E''$ , e os autores observaram que o aumento da frequência do ensaio deslocou a  $T_g$  para valores mais

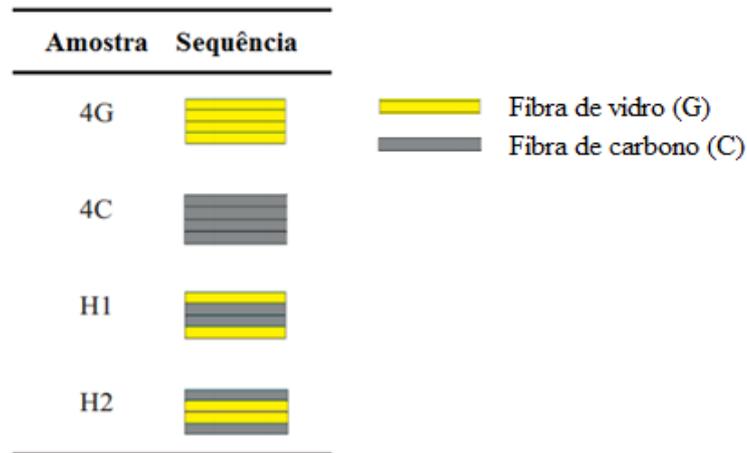
altos em menores tempos de relaxação, em todos os estágios de cura. O aumento do grau de cura resultou em aumento da  $T_g$ , devido a maior quantidade de ligações cruzadas. Os autores também calcularam a energia de ativação dos compósitos e verificaram aumento da mesma em estágios de cura mais avançados, e justificaram este fato com o aumento da restrição da cooperatividade das cadeias pelo aumento das ligações cruzadas, com a diminuição dos segmentos de cadeia entre essas ligações, e com a redução do volume livre [45].

No trabalho de Feng e Guo (2016), os autores apresentaram um modelo que descreve as propriedades mecânicas dependentes da temperatura e da frequência, a partir da combinação de  $E'$  ou  $E''$  com a equação de Arrhenius, utilizando resina epóxi e compósitos epóxi/fibra de vidro (laminados unidirecionais  $[0^\circ]_{10}$  e *cross-ply*  $[0^\circ/90^\circ]_5$ ). Assim como Stark et al. (2015) [45], apresentado anteriormente, estes autores também realizaram os ensaios de DMA em diversas frequências, e observaram deslocamento da  $T_g$  para valores mais altos, além de curvas de  $\tan \delta$  mais largas para frequências mais altas. Eles atribuíram esse comportamento aos diferentes segmentos de cadeia que relaxam em tempos diferentes – segmentos de cadeia pequenos relaxam em tempos mais curtos e por isso tem menor  $T_g$ . O modelo proposto pelos autores, que fora baseado em modelos teóricos já utilizados e nos dados experimentais do seu trabalho, ajustou-se de forma satisfatória com os dados experimentais, podendo ser utilizado para o estudos das transições de resina epóxi e compósitos epóxi/vidro [32].

Almeida Jr. et al. (2012) investigaram o desempenho de compósitos híbridos poliéster/vidro/curauá, poliéster/vidro e poliéster/curauá quanto às propriedades mecânicas e viscoelásticas, em diferentes frações volumétricas de reforço e variando a razão vidro/curauá. Os compósitos com maior quantidade de fibra de vidro apresentaram maior densidade e resistência ao impacto, devido às características dessa fibra, como elevada adesão à matriz e maior dissipação de energia na interface, em comparação à fibra de curauá. Esse estudo teve foco na discussão das propriedades viscoelásticas dos compósitos no que diz respeito às relaxações moleculares e movimento cooperativo, demonstrando que a maior restrição causada pela presença de fibras leva a temperaturas mais elevadas para iniciar o movimento cooperativo. Os autores estudaram a distribuição dos tempos de relaxação a partir das curvas de  $\tan \delta$ , relacionando-as com a fragilidade dinâmica do material e à homogeneidade do sistema. Foi verificado aumento do  $E'$  e  $E''$  nos compósitos com mais fibra de vidro, e estes resultados foram relacionados à restrição imposta pela fibra na matriz, a qual permite maior transferência de tensão na interface [22].

Murugan et al. (2014) investigaram as propriedades estáticas e dinâmico-mecânicas de compósitos híbridos vidro/carbono com epóxi, avaliando a influência da sequência de cada

camada de tecido no compósito final. Cada compósito foi fabricado com 4 camadas, conforme Figura 13. O compósito 4C apresentou maior resistência mecânica no ensaio de flexão (SBS) e entre os compósitos híbridos, o H2 foi o de melhor desempenho, demonstrando que as camadas externas, neste caso as de maior módulo, i. e., fibras de carbono, são as que controlam essa propriedade [14].



**Figura 13:** Identificação das amostras estudadas por Murugan et al. (2014).  
Fonte: adaptado de [14].

As propriedades dinâmico mecânicas ( $E'$ ,  $E''$  e  $T_{g, \tan \delta}$ ) também foram melhores para os compósitos 4C e H2, os quais tiveram resultados próximos, em relação aos demais compósitos. A adesão fibra/matriz foi avaliada pela curva de Cole-Cole, a qual apresentou para todos os compósitos o formato de semicircular imperfeito, indicando heterogeneidade e boa adesão fibra/matriz [14]. O objetivo dos autores era produzir um compósito híbrido alternativo com melhores propriedades em relação a compósitos feitos somente com fibra de vidro (4G) para aplicação estrutural, e o mesmo foi atingido.

O comportamento à fluência a partir dos modelos de Findley e Burger foi estudado por Yang et al. (2006) com profundidade, com o objetivo de entender a relação estrutura-propriedade baseada nos parâmetros desses modelos. Os autores estudaram nanocompósitos de poliamida 66 (PA66) com nanopartículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), nanocompósitos PA66/ $TiO_2$  com tratamento superficial e nanocompósitos PA66/argila. Os parâmetros de Burger ( $E_M$ ,  $\eta_M$ ,  $E_K$  e  $\eta_K$ ) foram estudados e relacionados à rigidez nos compósitos, às regiões amorfas e cristalinas da matriz termoplástica, à deformação elástica e permanente do compósito e à interação entre as nanopartículas e a matriz. Os módulos  $E_M$ ,  $E_K$  e a viscosidade  $\eta_K$  demonstraram ser bastante dependentes da tensão e da temperatura, indicando que materiais se comportam com maior rigidez e menor deformação devido a adição das nanocargas. Já a

viscosidade  $\eta_M$  foi mais influenciado pela adição das nanocargas, tendo seu valor reduzido, resultado da menor deformação por fluência. Os parâmetros do modelo de Findley ( $A$ ,  $n$  e  $\varepsilon_0$ ) foram associados aos parâmetros de Burger. Os autores também utilizaram o modelo de Findley e o princípio da superposição tempo-temperatura para prever o comportamento à fluência em longo prazo, pois este modelo apresentou melhor ajuste às curvas experimentais [12].

Militký e Jabbar (2015) avaliaram a fluência de compósitos epóxi/fibra de juta para verificar a influência do métodos de tratamento das fibras no compósito. As temperaturas para o ensaio de fluência foram selecionadas abaixo da  $T_{g, E''}$ , verificada por DMA. Os autores também utilizaram o modelo de Burger para avaliar a relação entre a morfologia do compósito e seu comportamento à fluência. Tratando-se de um compósitos de matriz termorrígida, todos os parâmetros diminuíram com o aumento da temperatura, independentemente do tipo de tratamento superficial aplicado na fibra. Os autores também relacionaram estes resultados à alteração na rigidez do material, à mobilidade molecular das cadeias da matriz e à adesão fibra/matriz. As diferenças apresentadas nas propriedades dinâmico-mecânicas foram todas associadas à interface fibra/matriz, uma vez que a resina, o volume de fibras e a orientação das mesmas foi idêntica. O melhor desempenho encontrado pelos autores foi no compósito epóxi/fibra de juta com tratamento a *laser*, o qual é justificado pela predominância de comportamento elástico ao invés de viscoso deste compósito, especialmente em altas temperaturas, assim como à interface, confirmada pelo cálculo do fator de adesão [42].

O estudo feito por estes últimos autores citados foi o mais semelhante ao desenvolvido neste trabalho encontrado, pois os autores avaliam a fluência e um modelo de fluência, e as propriedades dinâmico-mecânicas de um compósito estrutural. Porém, o compósito de [42] é considerado de baixo desempenho, uma vez que utiliza como reforço uma fibra vegetal, a qual tem menor resistência mecânica e menor módulo elástico que uma fibra de carbono, por exemplo. Além disso, com apelo ambiental, o estudo referido utilizou uma resina epóxi “verde”, ou seja, produzida a partir de fontes renováveis [42].

O comportamento dos compósitos é, de forma geral, semelhante, ou seja, para a maioria dos trabalhos estudados, foi observado, por exemplo, aumento do  $E'$  com a adição de fibras à matriz, alargamento da curva de  $\tan \delta$  e maior  $T_g$  para tempos de relaxação maiores, maior resistência à fluência em tensões e temperaturas mais baixas. Porém as propriedades específicas e os valores de cada um mudam, pois dependem fortemente dos constituintes, conforme comentado anteriormente.

Além disso, não foram encontrados na literatura trabalhos que fizessem a análise das propriedades dinâmico-mecânicas e modelamento da fluência de compósitos epóxi/carbono,

em especial utilizando-se um tecido não-dobrável, e ainda, levando em consideração a influência do método de processamento do compósito, comparando os resultados em relação a esta variável. O RFI é um processo relativamente novo, enquanto que o VARTM já está mais consolidado e é bastante utilizado na indústria aeroespacial.

Por esse motivo, percebeu-se a necessidade do estudo aprofundado das propriedades viscoelásticas desses compósitos, que possibilitam verificar o comportamento do material em diversas temperaturas e tensões de carregamento, e comparar os resultados de acordo com o método de processamento utilizado.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é avaliar as propriedades viscoelásticas e o comportamento à fluência de dois compósitos epóxi/tecido não-dobrável de carbono produzidos por moldagem por transferência de resina com vácuo assistido (VARTM) e infusão de resina em filme (RFI).

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram estabelecidos para dar suporte ao objetivo geral, e constituíram em:

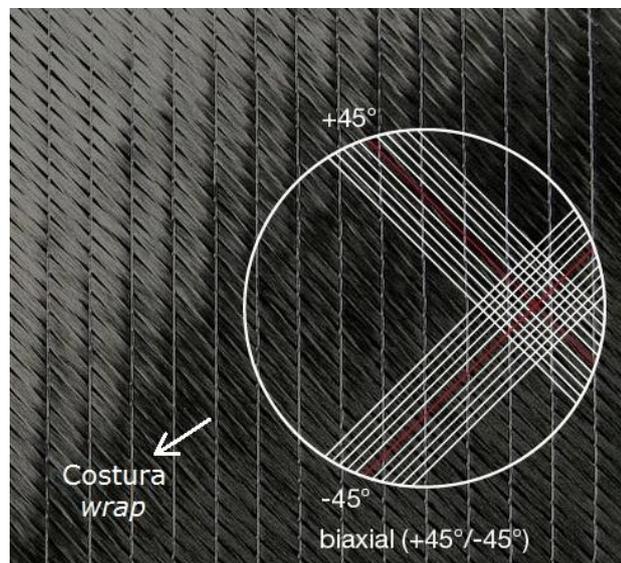
- Determinar as propriedades dinâmico-mecânicas (módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda ( $\tan \delta$ )) dos compósitos;
- Determinar a resistência à fluência dos compósitos;
- Avaliar os modelos de Findley e de Burger aplicados às curvas de fluência, e correlacionar seus parâmetros com as propriedades viscoelásticas dos compósitos;
- Verificar a interface fibra/matriz de cada compósito e relacionar com os resultados obtidos na análise dinâmico-mecânica e de fluência;
- Avaliar a cooperatividade molecular e as relaxações moleculares de cada compósito pelo comportamento resultante das análises.
- Relacionar as possíveis diferenças nos resultados obtidos em cada etapa com o método de fabricação de cada compósito (VARTM e RFI).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. FIBRA DE CARBONO E ARQUITETURA DOS LAMINADOS

Neste trabalho, foi utilizado um tecido biaxial  $-45^{\circ}/+45^{\circ}$  de fibra de carbono não-dobrável (*non crimp fabric*, NCF) – o qual tem uma costura do tipo *warp*, feita com um fio de poliéster somente para a junção das fibras de carbono – da Saertex, feito com fibras de carbono Hexcel IM7 12K GP. O tecido é fornecido em rolos e com arquitetura biaxial  $0^{\circ}/90^{\circ}$ . Dessa forma, os tecidos para a fabricação dos compósitos foram cortados de forma a obter-se as orientações  $0^{\circ}/90^{\circ}$  e  $-45^{\circ}/+45^{\circ}$  para a montagem de cada compósito. A gramatura do tecido é igual a  $410 \text{ g.m}^{-2}$  e a massa específica da fibra de carbono igual a  $1,78 \text{ g.cm}^{-3}$ .

O NCF foi escolhido, pois a costura evita o efeito do fluxo da resina que, para tecidos tramados, faz com que as fibras se dobrem com a passagem da resina. Os tecidos foram montados em uma arquitetura quadriaaxial  $[(0, 90, \pm 45)_S]_2$ , em 8 camadas. A Figura 14 mostra o tipo de tecido de fibras de carbono utilizado neste trabalho.



**Figura 14:** Tecido não-dobrável de fibra de carbono.  
Fonte: Adaptado de [46].

As 8 camadas se justificam em razão da simetria e balanceamento fundamentais do laminado, e proporciona uma fração volumétrica de fibras ( $\%V_f$ ) acima de 50%, conforme cálculo teórico que considera o volume e a gramatura do tecido e a densidade das fibras (Equação 12):

$$\%V_f = \frac{A_t * n * gm_t}{\rho_f * V_{mo}} \quad (\text{Eq. 12})$$

Na qual  $A_t$  é a área do tecido;  $n$  representa o número de camadas de tecido;  $gm_t$  é a gramatura do tecido;  $\rho_f$  é a densidade das fibras do tecido; e  $V_{mo}$  é o volume da cavidade do molde.

O volume de fibras e o teor de vazios de cada compósito foram determinados seguindo a norma ASTM D3171-15 Procedimento A – Digestão ácida com ácido nítrico. Três amostras de cada compósito com dimensões de 10 mm x 50 mm x 3 mm foram inicialmente pesadas e depois imersas em um banho de ácido nítrico aquecido (aproximadamente 60°C durante 1,5 h), para que ocorresse a digestão da matriz epóxi. As fibras restantes foram então lavadas e secas, e posteriormente pesadas, para o cálculo do volume de fibras,  $\%V_f$  (Equação 13), e de vazios,  $\%V_v$  (Equação 14), de cada compósito.

$$\%V_f = \frac{M_f}{M_i} * \frac{\rho_c}{\rho_f} * 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\%V_v = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} * \frac{\rho_c}{\rho_m} * 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

Na qual  $M_f$  é a massa de fibras pesada após a digestão ácida;  $M_i$  é a massa inicial de cada amostra;  $\rho_c$  é a densidade de cada amostra;  $\rho_f$  é a densidade das fibras do tecido; e  $\rho_m$  é a densidade da matriz de cada compósito.

A densidade dos compósitos foi medida seguindo a norma ASTM D792-08 Método A – Deslocamento em água, a qual utiliza o princípio de Arquimedes (empuxo) para a determinação. Neste procedimento, utilizou-se as mesmas amostras antes da digestão ácida. Inicialmente, pesou-se cada uma das amostras e um Becker com aproximadamente 100 mL de água. Após, as amostras foram imergidas no Becker com água, presas por um barbante para que não tocassem as paredes do mesmo, e o sistema foi pesado individualmente. O cálculo da densidade foi feito conforme Equação 15:

$$\rho_c = \rho_l * \frac{M_i}{M_l} \quad (\text{Eq. 15})$$

Na qual  $\rho_l$  e  $M_l$  são, respectivamente, a densidade e a massa do líquido, no caso, água destilada.

#### 4.2. PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

Foram obtidos dois compósitos para este trabalho, um produzido por VARTM e outro produzido por pelo processo de RFI. Devido às diferenças características de cada processamento (VARTM exige a utilização de resina líquida enquanto que RFI usa a resina

sólida na forma de filme), cada compósito foi fabricado tendo como matriz uma resina epóxi específica para tal, porém com o mesmo reforço, conforme apresentado no item 4.1. Para fins de comparação, as principais propriedades de cada resina podem ser verificadas no Apêndice A ao final deste trabalho. A seguir, são apresentados os dados sobre a matriz e o processamento.

#### **4.2.1. Moldagem por transferência de resina com vácuo assistido (VARTM)**

O processamento dos compósitos por VARTM foi realizado no Laboratório de Processos do Grupo de Pesquisa em Fadiga e Materiais Aeronáuticos da FEG/UNESP, na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Para o processo de VARTM, foi utilizada a resina epóxi PRISM™ EP2400, da Cytec Engineered Materials. Trata-se de uma resina líquida tenacificada, com densidade  $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$  e cura recomendada a  $180^\circ\text{C}$  por 2h. De acordo com o fabricante, este sistema apresenta relação temperatura/viscosidade otimizada, permitindo a injeção da resina em temperaturas a partir de  $70^\circ\text{C}$ . Assim, considerando que a resina tem sua viscosidade reduzida em temperaturas acima de  $70^\circ\text{C}$  e levando em consideração as temperaturas de transição vítrea, foi definida a temperatura de injeção em  $100^\circ\text{C}$ .

Antes do processamento dos laminados, a resina foi submetida ao processo de degasagem em estufa a vácuo, em temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , conforme recomendado pelo fabricante. A degasagem foi feita a fim de remover-se ar e outros voláteis que podem ser liberados durante o processo e que podem gerar vazios que afetam negativamente na qualidade do produto final.

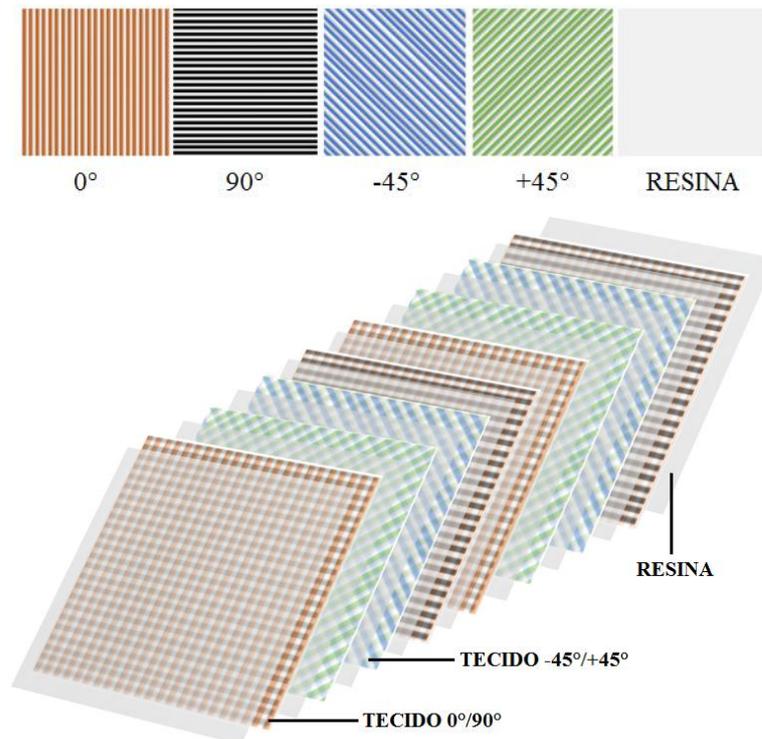
Os tecidos foram colocados no molde de forma manual e dispostos da seguinte forma:  $[0^\circ/90^\circ/+45^\circ/-45^\circ/-45^\circ/+45^\circ/90^\circ/0^\circ/0^\circ/90^\circ/+45^\circ/-45^\circ/-45^\circ/+45^\circ/90^\circ/0^\circ]$ . Para o VARTM, foi utilizado um molde de alumínio fechado em saco de vácuo. Ele é formado por duas partes: a parte inferior feita em alumínio e sobre a qual o tecido é montado; e o saco de vácuo, que fecha todo o sistema e proporciona o vácuo com o objetivo de direcionar o fluxo de resina.

Foi usado  $5,5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  de vácuo antes da injeção da resina e mantido o mesmo durante todo o processamento. A resina foi injetada pela parte inferior do molde e transferida ao longo do mesmo, para a impregnação dos tecidos (ver Figura 5). A temperatura de injeção utilizada foi de  $100^\circ\text{C}$  e após a injeção, a cura foi realizada em  $180^\circ\text{C}$  durante 2 h no próprio sistema de injeção que permite aquecimento. A espessura dos compósitos ficou em torno de 3 mm.

#### 4.2.2. Infusão de resina em filme (RFI)

Considerando que o processo de RFI requer uma resina em forma de filme, a resina epóxi utilizada nos compósitos produzidos por esse processo foi a HEXPLY® 8552 em forma de filmes, da Hexcel Composites, com densidade de  $1,301 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Para a montagem do compósito, os tecidos de fibra de carbono foram montados de forma alternada com os filmes de resina, sobre o mesmo molde de alumínio utilizado no VARTM. A montagem foi feita manualmente e seguiu a seguinte ordem (Figura 15): resina + tecido  $0^\circ/90^\circ$  + resina + tecido  $+45^\circ/-45^\circ$  + resina + tecido  $-45^\circ/+45^\circ$  + resina + tecido  $90^\circ/0^\circ$  + resina + tecido  $0^\circ/90^\circ$  + resina + tecido  $+45^\circ/-45^\circ$  + resina + tecido  $-45^\circ/+45^\circ$  + resina + tecido  $90^\circ/0^\circ$  + resina.



**Figura 15:** Representação da montagem do compósito fabricado por RFI.  
Fonte: a autora.

Após a montagem (conforme representação esquemática na Figura 6), o sistema foi fechado com saco de vácuo e transferido para o autoclave, onde o molde foi aquecido até  $110^\circ\text{C}$  para promover a diminuição da viscosidade da resina, promovendo assim a impregnação do tecido. A espessura dos compósitos também ficou próxima de 3 mm.

A identificação das amostras foi feita de acordo com a sigla do respectivo método de processamento, ou seja, compósito “VARTM” refere-se ao compósito epóxi/tecido não-

dobrável de carbono fabricado por moldagem por transferência de resina com vácuo assistido, e compósito “RFI” refere-se ao fabricado por infusão de resina em filme. O compósito foi referido como epóxi/NCF de carbono.

#### 4.3. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada no equipamento DMA Q-800 da TA Instruments, no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL/UCS). As propriedades dinâmico mecânicas foram medidas com um dispositivo de flexão em três pontos (*three-point bending*), utilizando-se pré-carga de 0,1 N. A frequência foi mantida fixa em 1 Hz e a amplitude de deslocamento utilizada foi de 20  $\mu\text{m}$ . A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 250°C para o compósito VARTM e de 25 a 300°C para o RFI, ambas controladas com taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>. Os corpos de prova utilizados para o ensaio de DMA foram cortados nas dimensões de aproximadamente 10 mm x 50 mm x 3 mm.

Foram realizadas duas corridas nos ensaios de DMA, ambas nas faixas de temperatura mencionadas anteriormente de acordo com cada compósito. A primeira corrida, realizada com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, foi feita com o intuito de eliminar possíveis efeitos térmicos nas amostras [47]. Já a segunda corrida, utilizada para o estudo, foi feita sob taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>, garantindo assim maior sensibilidade na leitura dos pontos da curva. As faixas de temperatura utilizadas foram diferentes para cada compósito devido ao comportamento do material observado em temperaturas elevadas.

#### 4.4. FLUÊNCIA

Os ensaios de fluência foram realizados no mesmo equipamento da análise de DMA (DMA Q-800 da TA Instruments, LPOL/UCS) e com amostras nas mesmas dimensões.

Foram selecionadas as temperaturas de 30, 60 e 90°C [42] para a realização dos ensaios. Com o objetivo de avaliar a fluência na região vítrea, as temperaturas foram definidas a partir da curva do módulo de armazenamento, ou seja, verificou-se a temperatura onde se observou o início da descida referente à transição vítrea na curva de  $E'$  ( $T_{onset}$ ), e selecionou-se três valores abaixo desta faixa: um valor mais próximo da temperatura ambiente, e os outros dois em faixas distribuídas abaixo da  $T_{onset}$ . O compósito VARTM apresentou  $T_{onset}$  mais baixa que o RFI, no caso 144°C, por isso essa temperatura foi selecionada como referência máxima.

Cada série de temperatura foi ensaiada em três tensões: 2, 5 e 10 MPa [41, 42]. A tensão de 10 MPa não é considerada uma carga elevada para ensaios de fluência, porém foi a máxima tensão do equipamento, e as demais foram selecionadas abaixo dessa. A tensão foi aplicada no centro da amostra na área de maior dimensão (largura x comprimento) e mantida por 30 min (1800 s) após a temperatura programada ser estabilizada e mantida em equilíbrio por 30 min. Então, a deformação por fluência foi medida em função do tempo.

Os modelos de Findley (Eq. 5) e de Burger (Eq. 6) foram aplicados com o objetivo de melhor entendimento do comportamento viscoelástico dos compósitos. Os ajustes necessários foram feitos primeiramente com o auxílio do *software* DataFit 7.1 e posteriormente utilizou-se o programa OriginPro 8.1 para a compilação dos dados e construção das curvas de fluência. Estes ajustes consistem em arbitrar valores iniciais para cada parâmetro das equações, verificar se a curva do modelo ficou próxima a ponto de seguir o comportamento dos dados experimentais e verificar o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

#### 4.5. RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO INTERLAMINAR (SBS)

A interface fibra/matriz de cada compósito foi verificada de forma direta a partir do ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (do inglês *short-beam shear* (SBS)). O ensaio foi realizado em um equipamento universal de ensaios EMIC DL2000, no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL/UCS), com velocidade de ensaio de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$ , em temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ . As amostras ensaiadas foram cortadas com dimensões de  $18 \times 6 \times 3 \text{ mm}$ , conforme norma ASTM D2344. Aproximadamente 10 corpos de prova de cada compósito foram utilizados neste ensaio.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. DENSIDADE, VOLUME DE FIBRAS E TEOR DE VAZIOS

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos na determinação da densidade, do volume de fibras e do teor de vazios dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI. Observa-se que a densidade do compósito VARTM, a qual resultou em  $1,52 \text{ g.cm}^{-3}$ , teve uma variação muito pequena, sendo o erro detectado somente na terceira casa decimal. A variação da densidade também foi baixa para o compósito RFI, e seu valor de  $1,55 \text{ g.cm}^{-3}$  foi relativamente maior que o encontrado para o VARTM. Essa pequena diferença pode ser atribuída à densidade da resina pura de cada compósito ( $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$  para a utilizada no VARTM e  $1,30 \text{ g.cm}^{-3}$  para o RFI), e também ao volume de fibras e teor de vazios encontrado, os quais tiveram uma pequena diferença.

**Tabela 1:** Densidade, volume de fibras e teor de vazios dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

Método de fabricação	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Volume de Fibras (%)	Teor de Vazios (%)
VARTM	$1,52 \pm 0,01$	$59,6 \pm 0,24$	$3,44 \pm 0,16$
RFI	$1,55 \pm 0,01$	$61,8 \pm 1,40$	$3,36 \pm 0,51$

Fonte: a autora.

O método de processamento por RFI tende a produzir compósitos com baixíssimo teor de vazios, pois a disposição da resina na forma de filme intercalada com os tecidos de reforço permite uma maior impregnação da mesma quando aquecida [10]. Isso resulta também em um compósito com maior volume de fibras e maior densidade – pois a fibra de carbono tem massa específica ( $1,78 \text{ g.cm}^{-3}$ ) maior que a da resina pura. Neste trabalho, o teor de vazios para o RFI foi um pouco menor (3,36%) que o para o VARTM (3,44%). Essa quantidade de vazios é considerada alta para compósitos com aplicação estrutural, em que o percentual máximo aceitável é  $< 2\%$  [48]. Um dos motivos da possível causa desse resultado é a impregnação não homogênea da resina nos tecidos de fibra, ocorrida para os dois compósitos durante o processamento. Além disso, pode ocorrer de as fibras permanecerem com resíduos de resina ou do próprio ácido após a digestão ácida, o que interfere na pesagem final e conseqüentemente no resultado do cálculo do volume de vazios. Contudo, levando-se em consideração os desvios

e as diferenças em cada método de processamento, não foi observado diferença entre a quantidade de vazios de cada compósito.

O volume de fibras encontrado para o compósito VARTM foi de 59,6% e para o RFI foi de 61,8%, ou seja, também foi maior para este último. Porém a diferença também não foi significativa, contribuindo com os resultados de densidade e teor de vazios.

Como o objetivo era a obtenção de compósitos “equivalentes” em volume de fibras e teor de vazios para o estudo em relação (principalmente) ao método de fabricação, isso foi observado nestes resultados. Uma vez que a diferença entre os valores obtidos para cada compósito foi pequena, pode-se, então, considerar que estes parâmetros não terão influência nas propriedades discutidas a seguir para fins de comparação entre ambos.

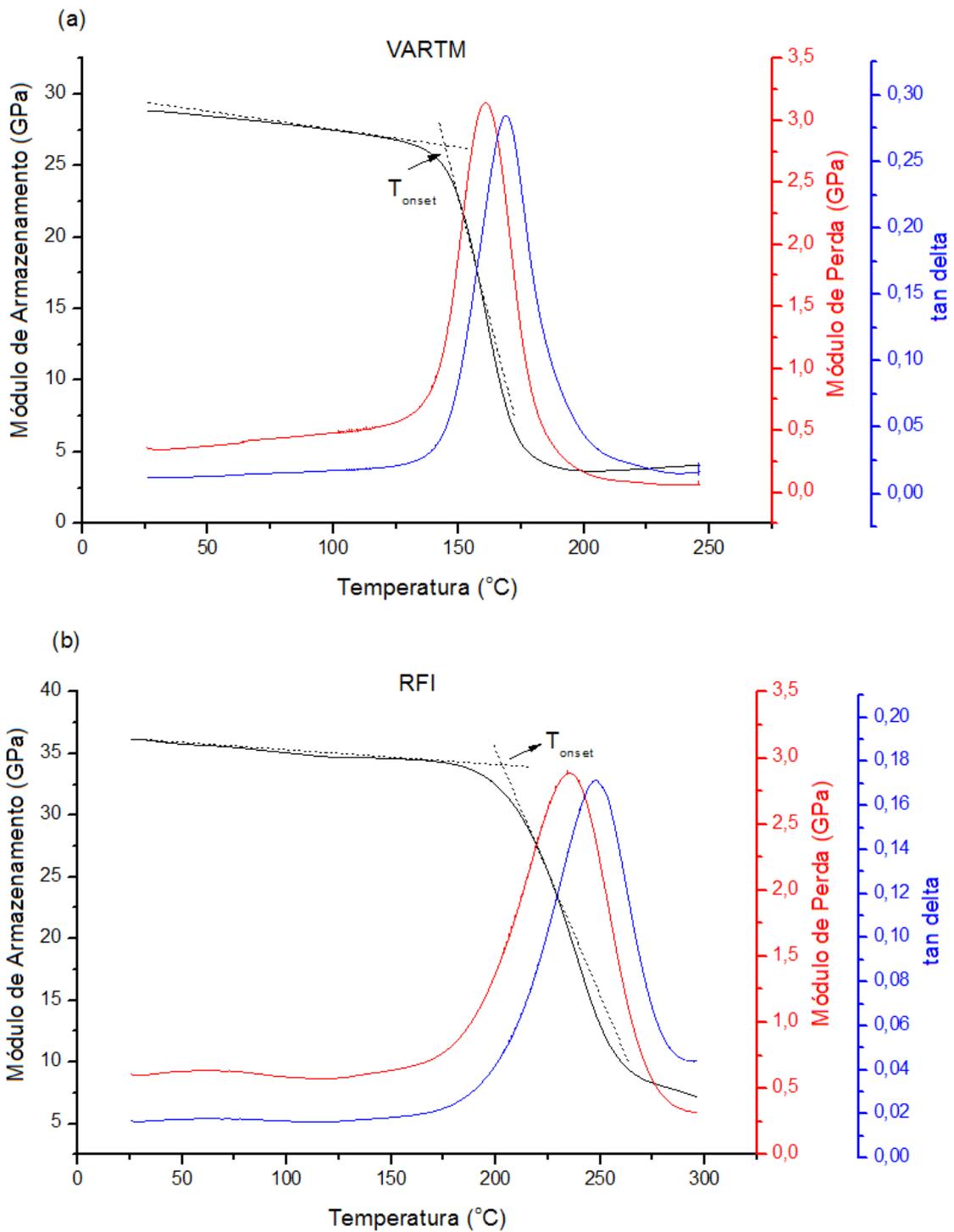
## 5.2. COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO

As curvas resultantes da segunda corrida dinâmica para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e por RFI são apresentadas na Figura 16.

Inicialmente, observa-se na Figura 16 que cada uma das três curvas apresentou o comportamento característico, para ambos os compósitos, conforme a temperatura do sistema foi aumentando. O módulo de armazenamento (curva em preto) iniciou com valores mais elevados em temperaturas mais baixas, ou seja, na região vítrea, e teve uma redução abrupta na região de transição, e logo depois manteve seus valores baixos na região elastomérica, onde o armazenamento de energia é mínimo devido a movimentação das cadeias ocasionada pela agitação das moléculas em elevadas temperaturas.

Simultaneamente, o módulo de perda (curva em vermelho), que é a energia dissipada na forma de calor, teve seus valores mais baixos na região vítrea, que conseqüentemente é a região de maior armazenamento de energia, e na região elastomérica, em que predomina a parte viscosa, e apresentou um valor máximo na região de transição vítrea, resultando em um pico na curva. A região de transição vítrea é a de maior energia dissipada pois ocorrem mudanças significativas na estrutura do material.

Comportamento similar ao da curva de  $E''$  foi apresentado pela curva de  $\tan \delta$  (em azul), que é a razão entre o  $E''$  e  $E'$  e por isso também resulta em um pico máximo na região de transição vítrea, que é onde há a maior diferença entre a energia dissipada e a energia absorvida.



**Figura 16:** Curvas de DMA (módulo de armazenamento, módulo de perda e  $\tan \delta$  versus temperatura) para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por (a) VARTM e (b) RFI.

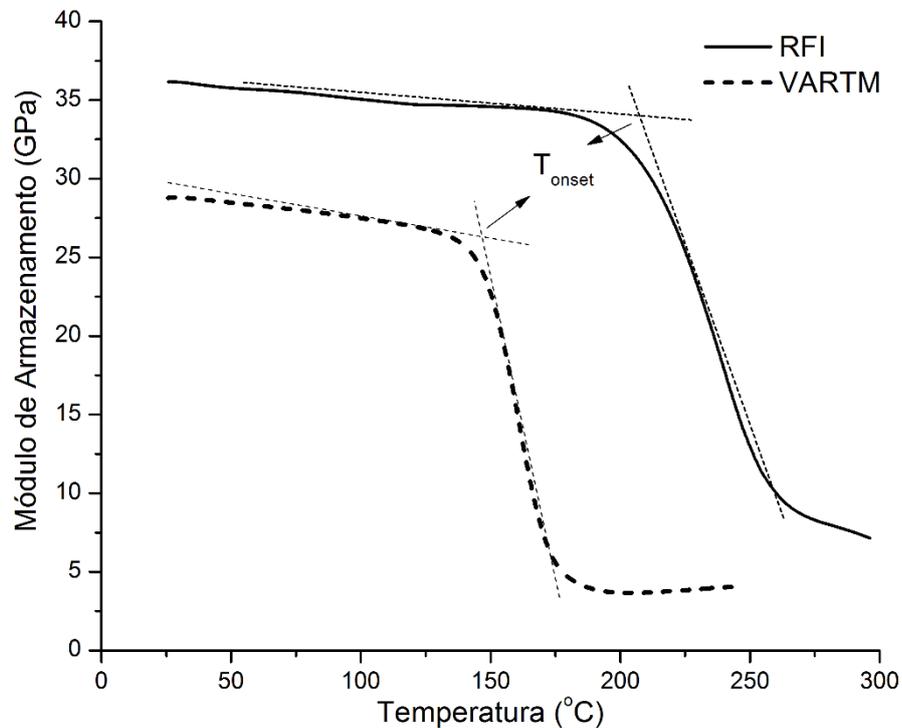
Fonte: a autora.

Cada uma dessas propriedades dinâmico-mecânicas será discutida para os compósitos a seguir. Para a melhor comparação entre o comportamento de cada compósito, as curvas de cada parâmetro resultante para os compósitos foram colocadas em um mesmo gráfico de acordo

com a propriedade em questão, isto é, a Figura 17 apresenta as curvas de  $E'$  para os dois compósitos, a Figura 18, de  $E''$ , e a **Figura 19**, as curvas de  $\tan \delta$ .

### 5.2.1. Módulo de Armazenamento, $E'$

Na Figura 17 e Tabela 2, observa-se que, em temperaturas próximas a temperatura ambiente, o módulo de armazenamento na região vítrea ( $E'_g$ ) para ambos os compósitos tiveram resultados distintos, sendo 28,8 GPa para os compósitos processados por VARTM e 36,1 GPa para os processados por RFI. No que diz respeito a aplicações estruturais aeronáuticas, o módulo de armazenamento na região vítrea é um parâmetro muito importante, pois, como  $E'$  é a resposta elástica, ele representa as propriedades mecânicas que a estrutura terá logo após uma carga ser aplicada (pode ser comparado, por exemplo, a ensaios de tração ou flexão [34, 37]). A diferença entre os valores de  $E'_g$  está diretamente relacionada ao método de processamento: no processo RFI, o tecido de reforço e a resina em filme estão mais próximos e com maior contato, favorecendo a interação fibra/matriz. Com uma interface mais forte e adequada, o compósito se torna mais rígido e apresenta maior módulo, como o observado para o RFI em relação ao VARTM.



**Figura 17:** Módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

Fonte: a autora.

Ainda, na Figura 17, pode-se observar que o compósito RFI manteve-se com suas propriedades iniciais até aproximadamente 170°C, pois a curva apresentou um platô, antes da descida característica da transição vítrea. Em temperaturas baixas, ou seja, anteriores a  $T_g$ , o polímero é rígido e normalmente não se observa alterações significativas no valor de  $E'$ , pois ao longo do domínio vítreo, o efeito da temperatura nas propriedades é controlado essencialmente por movimentações moleculares locais e alterações de estrutura em nível molecular [31, 36]. O compósito VARTM (Figura 17), não apresentou um platô constante, apresentando uma leve inclinação em temperaturas abaixo de 120°C, indicando maior movimentação das cadeias e menor capacidade de armazenamento de energia.

**Tabela 2:** Resultados do módulo de armazenamento para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

<b>Método de fabricação</b>	<b><math>E'_g</math> (GPa)</b>	<b><math>E'_r</math> (GPa)</b>	<b><math>T_{onset, E'}</math> (°C)</b>
<i>VARTM</i>	28,8	3,7	144
<i>RFI</i>	36,1	7,2	203

Fonte: a autora.

Nota: o valor do  $E'$  na região vítrea ( $E'_g$ ) para ambos os compósitos foi considerado na temperatura de 30°C, enquanto que o valor de  $E'$  na região elastomérica ( $E'_r$ ) foi considerado no início do platô elastomérico.

Também é possível verificar que a  $T_{onset}$ , indicada em destaque na Figura 17, para cada compósito resultou em valores bastante diferentes: 144°C para os compósitos fabricados por VARTM e 203°C para os de RFI. Como descrito anteriormente, a  $T_{onset}$  é a temperatura média em que se iniciam as movimentações moleculares referentes à transição vítrea, causadas pelo aumento da energia na forma de calor no interior das cadeias poliméricas. O aumento da temperatura diminui a rigidez do material. Por isso, a  $T_{onset}$  foi considerada para a definição da  $T_g$  dos compósitos, devido esta ser mais segura que a  $T_g$  definida pelos máximos de  $E''$  e de  $\tan \delta$ , pois está mais fora da faixa da transição. Sendo assim, a  $T_g$  para o VARTM é igual a 144°C e a  $T_g$  para o RFI é 203°C.

Além disso, para a seleção das temperaturas a serem utilizadas nos ensaios de fluência, foi considerada a  $T_{onset}$  do compósito fabricado por VARTM, uma vez que este apresentou o menor valor em relação ao RFI. Dessa forma, garantiu-se que a fluência foi verificada exclusivamente na região vítrea, sem influência do comportamento do material na região de transição vítrea.

O módulo de armazenamento na região elastomérica ( $E'_r$ ) também teve o maior valor apresentado para o compósito RFI, conforme apresentado na Tabela 2. A presença das fibras na matriz restringe a mobilidade das cadeias, aumentando a rigidez do compósito com o efeito do reforço não somente na região vítrea, como na região elastomérica, onde a mobilidade está relacionada a modificações na estrutura em escala macromolecular e à força de adesão na interface, resultando em maiores valores de  $E'$  [36, 39]. Uma vez que o volume de fibras para ambos os compósitos foi o mesmo, a diferença entre os resultados tanto de  $E'_g$  como de  $E'_r$  pode estar associada à rigidez da resina utilizada em cada método de processamento, e também à interface fibra/matriz dos compósitos, influenciada pelo método de fabricação.

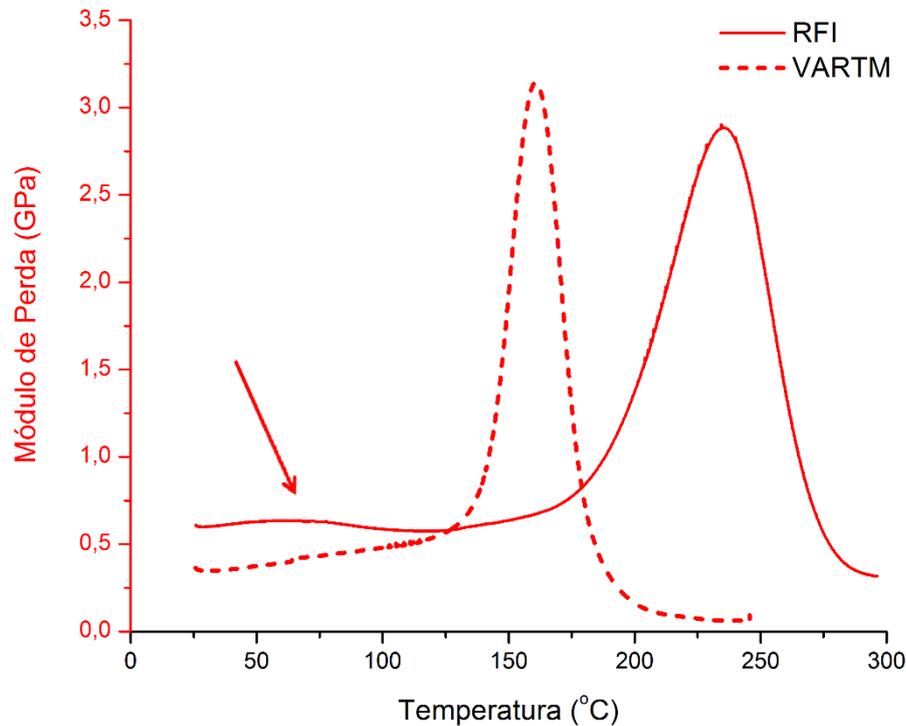
A inclinação da curva na região de transição também é um indicativo da rigidez do material, e no caso dos compósitos, da interação fibra/matriz. Quanto menos acentuada for a queda de  $E'$ , mais rígido é o material [36]. A restrição na mobilidade imposta pelo reforço é causada pela boa transferência de tensão na interface e pela interferência das cadeias vizinhas na matriz, uma vez que uma maior cooperação molecular é requerida para que o processo de relaxação ocorra [39]. Isso pode ocorrer em uma faixa de temperatura mais ampla, tornando a queda do módulo menos íngreme. Os dois compósitos novamente apresentaram uma diferença neste comportamento, onde a inclinação da curva na região de transição para o RFI foi mais suave em relação ao VARTM. Isso demonstra a possível interface mais forte e uma matriz com cadeias poliméricas de maior cooperatividade, caracterizando o compósito RFI como um material dinamicamente mais forte [49, 50]. Este comportamento é melhor visualizado quando o gráfico de  $E'$  versus  $T$  é normalizado. De acordo com o conceito de fragilidade dinâmica [49, 50], um material frágil apresenta uma queda no  $E'$  mais acentuada, enquanto que para materiais fortes a queda é mais suave. Isso foi parcialmente verificado em um estudo complementar a esta dissertação de mestrado, e o resultado será utilizado na publicação de um artigo que está em desenvolvimento pela autora.

### 5.2.2. Módulo de perda, $E''$

A Figura 18 apresenta a curva do módulo de perda para os dois compósitos. Da mesma maneira que o observado para  $E'$ , o módulo  $E''$  nas regiões vítrea ( $E''_g$ ) e elastomérica ( $E''_r$ ) foi maior para o compósito RFI, como pode ser observado na Figura 18 e Tabela 3.

Na curva de  $E''$  do compósito RFI foi identificado um pequeno ombro no início da região vítrea (Figura 18, em destaque), o qual está associado às relaxações do compósito e pode estar relacionado à forma de dissipação de energia devido às movimentações moleculares.

Também pode ser um indicativo de pontos não homogêneos na matriz e regiões de resina não curada completamente. O mesmo fenômeno não foi observado de forma significativa no  $E''$  do VARTM, o qual apresentou um pequeno aumento constante nos valores de  $E''$  com a temperatura, até a transição vítrea.



**Figura 18:** Módulo de perda em função da temperatura para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

Fonte: a autora.

**Tabela 3:** Resultados referentes ao módulo de perda dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

Método de fabricação	$E''_g$ (GPa)	$E''_r$ (GPa)	$E''_{máx,Tg}$ (GPa)	$T_{g,E''}$ (°C)
VARTM	0,34	0,07	3,14	161
RFI	0,60	0,32	2,88	235

Fonte: a autora.

Nota: o valor do  $E''$  na região vítrea ( $E''_g$ ) para ambos os compósitos foi considerado na temperatura de 30°C, enquanto que o valor de  $E''$  na região elastomérica ( $E''_r$ ) foi considerado no início do platô elastomérico.

A curva do módulo de perda para cada compósito apresentou um pico na região de transição vítrea, o qual corresponde à dissipação máxima de energia devido a mobilidade das cadeias. O valor máximo de  $E''$  e a temperatura correspondente onde ocorre este máximo (aqui identificada como  $T_{g,E''}$ , mesmo não se referindo a temperatura de transição vítrea definida para

os compósitos) também estão identificados na Tabela 3. De acordo com Akay (1993), a definição da  $T_g$  correspondente ao valor máximo de  $E''$  indica com maior precisão a temperatura em que a rigidez do material sofre sua maior alteração [38], ao invés da  $T_g$  definida pelo máximo da curva de  $\tan \delta$ , a qual geralmente apresenta valores mais elevados [11, 38]. Porém, conforme discutido anteriormente, para compósitos avançados a  $T_g$  é definida pela  $T_{onset}$  do  $E'$ , por ser mais conservativa para essas aplicações.

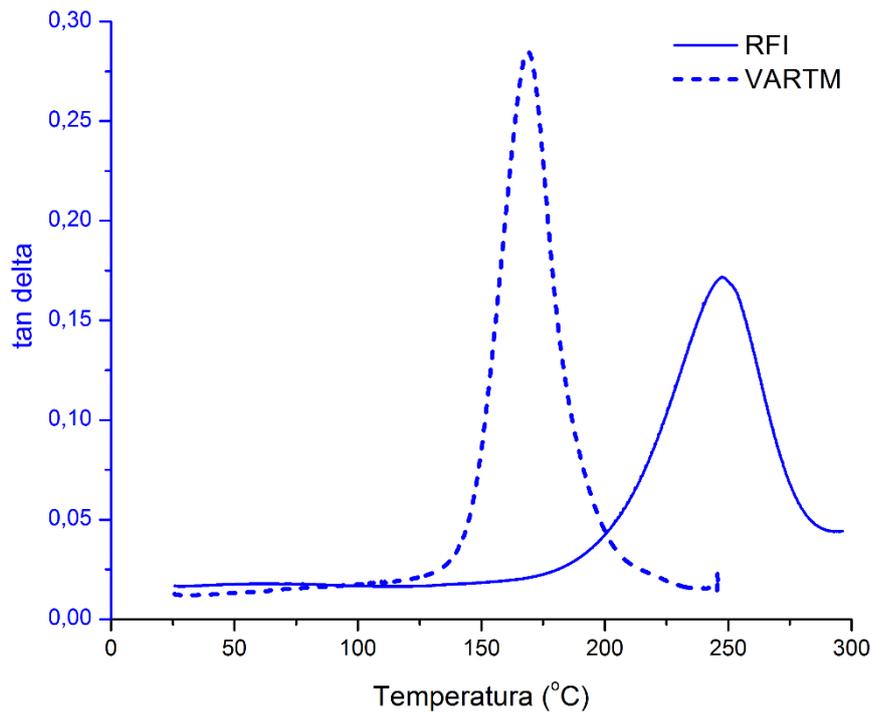
A diferença entre a  $T_{g,E''}$  de cada compósito é de aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ , o que é consideravelmente significativo para fins de comparação. O principal fator que leva a essa diferença é a matriz utilizada em cada compósito, pois os processamentos exigem resinas em diferentes estados (no VARTM a resina é líquida enquanto que no RFI a resina deve estar sólida), o que conseqüentemente faz com que estes materiais tenham características distintas.

Além disso, a forma como cada compósito é processado interfere diretamente nas propriedades finais. No processo VARTM, a resina é líquida e a impregnação das fibras se dá ao longo da espessura, de forma gradual no molde. Já no processo RFI, a resina sólida intercalada com os tecidos permite uma maior proximidade fibra/matriz e a impregnação se dá através da espessura, proporcionando maior interação entre as mesmas e maior homogeneidade, o que leva a uma interface mais forte. Isto afeta diretamente nas características do compósito produzido, seja pela impregnação da resina nas fibras, quantidade de vazios no produto final, interface fibra/matriz e rigidez do compósito. Uma vez que o reforço utilizado, a arquitetura, o volume de fibras e a quantidade de vazios foram os mesmos em ambos os compósitos, a maior  $T_{g,E''}$  apresentada pelo RFI pode estar relacionada à sua interface mais forte e homogênea, à maior rigidez desse compósito, resultado do método de processamento.

Em uma rápida análise da área sob a curva de  $E''$ , na Figura 18, percebe-se que o compósito VARTM teve maior dissipação de energia (maior valor de  $E''_{máx}$ ) enquanto que o RFI necessitou de uma faixa mais ampla de temperatura para a dissipação de energia na transição vítrea. O módulo de perda tende a ser mais largo para compósitos dinamicamente mais fortes (pelo conceito de fragilidade dinâmica [49], o qual não será discutido neste trabalho). A curva de  $E''$  mais larga e mais baixa, apresentada pelo compósito RFI, pode ser atribuída à inibição do processo de relaxação no compósito, em que a mobilidade das cadeias poliméricas próximas à superfície da fibra diminui, indicando um compósito mais rígido [22, 39].

### 5.2.3. Tangente de perda, $\tan \delta$

A curva de  $\tan \delta$ , apresentada na **Figura 19** para os dois compósitos, apresentou um pico característico na região de transição vítrea, e assim como a  $T_g$  determinada pelo  $E''$ , a temperatura em que ocorreu o máximo da  $\tan \delta$  (a qual será identificada como  $T_{g, \tan \delta}$ ) foi maior para o RFI em relação ao VARTM.



**Figura 19:** Fator de perda  $\tan \delta$  em função da temperatura para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

Fonte: a autora.

A fim de se obter uma melhor análise do comportamento dos compósitos em relação ao fator de perda  $\tan \delta$ , um gráfico da curva normalizada foi construído a partir dos dados de  $\tan \delta / \tan \delta_{máx}$  versus  $T_{g, \tan \delta} / \text{temperatura}$  e está apresentado na Figura 20. Dessa forma, a comparação entre o comportamento das curvas de  $\tan \delta$  de cada compósito pode ser feita a partir de um mesmo ponto de referência, no caso, o valor máximo da tangente ( $\tan \delta_{máx}$ ) e a respectiva temperatura em que ocorrem ( $T_{g, \tan \delta}$ ). Esses valores podem ser verificados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Resultados referentes a tangente de perda ( $\tan \delta$ ) dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

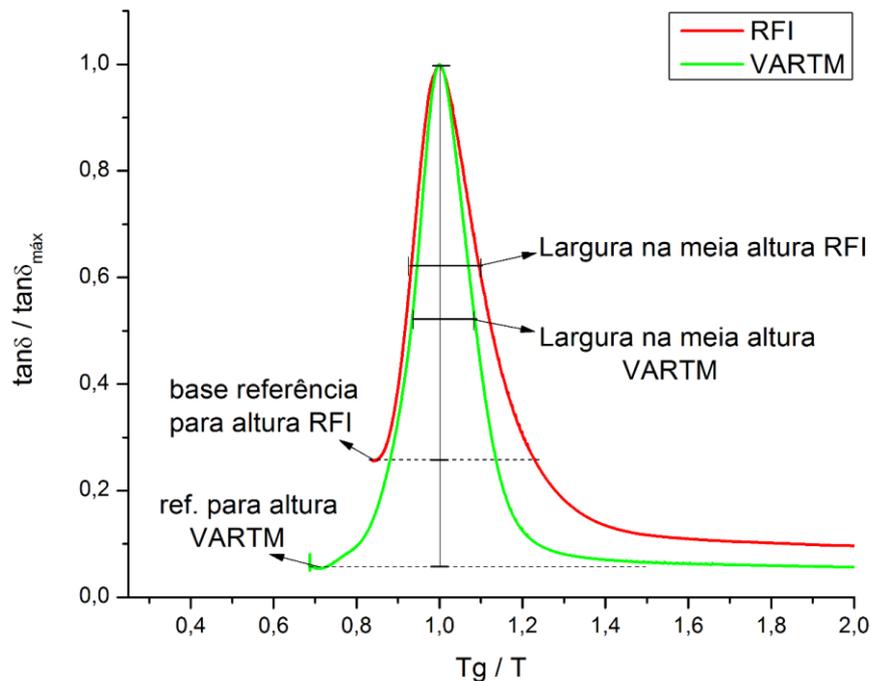
Método de fabricação	$\tan \delta_{\text{máx}}$	$T_{g, \tan \delta}$ (°C)
VARTM	0,285	169
RFI	0,172	248

Fonte: a autora.

De acordo com a Equação 6 apresentada no item 2.5. deste trabalho, a tangente de perda é dada pela razão entre a energia dissipada pelo material ( $E''$ ) e a energia armazenada pelo mesmo ( $E'$ ):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (6)$$

Assim, percebe-se que, quando uma tensão é aplicada, a energia dissipada pelo material irá refletir na intensidade do pico na curva de  $\tan \delta$ : elevada dissipação de energia em relação à armazenada resultará em maiores valores de  $\tan \delta$ . Em compósitos, a energia dissipada está diretamente relacionada com a interface fibra/polímero. Se existe uma forte adesão entre o reforço e a matriz, maior será a transferência de tensão na região de interface, logo, menor será a energia dissipada pelo compósito, indicada por um pico menos intenso na curva de  $\tan \delta$  [11, 36].



**Figura 20:** Gráfico normalizado das curvas de  $\tan \delta$  versus temperatura para os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

Fonte: a autora.

Observa-se uma diferença significativa no comportamento das curvas de  $\tan \delta$  entre cada compósito. A intensidade do pico da  $\tan \delta$  foi menor para o compósito RFI, conforme pode ser visualizado na Figura 20. O valor máximo de  $\tan \delta$  na região de transição vítrea foi 0,285 e 0,172 para os compósitos VARTM e RFI, respectivamente. Isso pode indicar que houve uma maior adesão da resina no reforço pelo método de RFI. A diferença no resultado pode ser decorrente do método de fabricação do compósito, o qual sofre influência direta do tipo de resina utilizada e da disposição das mesmas. Conforme comentado no item anterior, no processo RFI, a impregnação se dá através da espessura, proporcionando uma maior interação fibra/matriz e garantindo uma interface mais adequada. Compósitos com uma interface fibra/matriz forte tendem a dissipar menos energia que compósitos com interface mais fraca, devido a melhor eficiência do reforço. Por isso, menores valores de  $\tan \delta$  indicam compósitos com interface mais adequada [2, 11, 51].

Outro fator que fica evidente é a diferença na largura da curva de  $\tan \delta$  (Figura 20), verificada na meia altura do pico apresentado. Para o compósito fabricado por VARTM, a curva foi mais estreita do que para o do RFI, indicando que os compósitos apresentam processos de relaxação distintos. A largura do pico da  $\tan \delta$  está relacionada à cooperatividade das cadeias, a qual está associada às relaxações moleculares do compósito [36, 39]. As cadeias poliméricas da matriz, que estão “congeladas” em temperaturas abaixo da  $T_g$  e livres na região elastomérica, liberam energia na forma de calor na transição vítrea devido ao movimento cooperativo ocasionado pela relaxação das mesmas, e o máximo dessa movimentação é apresentado na forma de pico na curva da  $\tan \delta$  em função da temperatura [22, 39]. As cadeias que apresentam maior cooperação molecular levam mais tempo para relaxar, e geralmente essa relaxação ocorre em faixas de temperaturas mais amplas. De acordo com a Figura 20, a relaxação do compósito RFI iniciou em temperaturas mais baixas que sua respectiva  $T_{g,\tan \delta}$ , e precisou de uma faixa mais ampla de temperatura para que a relaxação ocorresse, indicando, dessa forma, maior cooperação molecular em relação ao VARTM.

O tempo de relaxação também está associado a distribuição de tamanhos dos segmentos de cadeia [32, 52]. Cadeias mais curtas tem menores tempos de relaxação e  $T_g$  mais baixa, resultando em picos de  $\tan \delta$  mais estreitos. Logo, maiores tempos de relaxação levam a picos de  $\tan \delta$  mais largos. Quando a distribuição de tempos de relaxação é larga, indica a presença de segmentos de cadeia longos e curtos, os quais relaxam em tempos diferentes [52]. Assim, o compósito VARTM demonstra ter segmentos de cadeia mais homogêneos e com menor cooperação molecular, conforme o comportamento da curva na Figura 20, pois o pico

da curva de  $\tan \delta$  ficou mais estreito em relação ao compósito RFI. Em uma etapa paralela a este estudo, os espectros de relaxação foram calculados e esse comportamento foi comprovado, justificando a distribuição mais larga para o RFI. Porém, esses resultados não serão apresentados e discutidos nessa dissertação, somente na publicação de um artigo científico em desenvolvimento, conforme comentado anteriormente.

Novamente do ponto de vista da fragilidade dinâmica, um polímero forte apresenta larga distribuição em tempos de relaxação, o que causa alargamento da curva de  $\tan \delta$ . O tempo de relaxação, associado à heterogeneidade do sistema, é representado pelo expoente  $\beta$  na função de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) (Equação 16):

$$f(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (\text{Eq. 16})$$

Na qual um baixo valor de  $\beta$  indica distribuição dos tempos de relaxação mais ampla [22, 53]. O expoente  $\beta$  pode ser medido através da relaxação dielétrica, e por isso avaliou-se qualitativamente o tempo de relaxação somente pela largura de  $\tan \delta$  [51]. Isso é plausível, uma vez que o comportamento da curva pelo método dielétrico é bastante similar ao obtido pelo DMA, conforme discussão com o prof. Dr. Carlos Y. Shigue da USP (2016)\*.

Novamente, por ter apresentado maior largura da curva de  $\tan \delta$ , o compósito RFI indica ter uma matriz mais forte em relação à utilizada no VARTM, as quais estão diretamente relacionadas ao método de fabricação pela sua forma de aplicação.

### 5.3. ANÁLISE DE FALHA

A análise de falha e a interface dos compósitos epóxi/NCF de carbono produzidos por VARTM e RFI foi realizada a partir da resistência ao cisalhamento interlaminar (SBS). Foram ensaiados em torno de 10 corpos de prova de cada compósito, e os valores máximo, médio e mínimo das tensões encontradas estão apresentados na Tabela 5. A curva com os resultados dos corpos de prova que apresentaram a maior e a menor resistência ao cisalhamento está apresentado na Figura 21, para fins de comparação entre o comportamento de cada compósito. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, de modo que o resultado de SBS é dado na região vítrea de cada compósito.

---

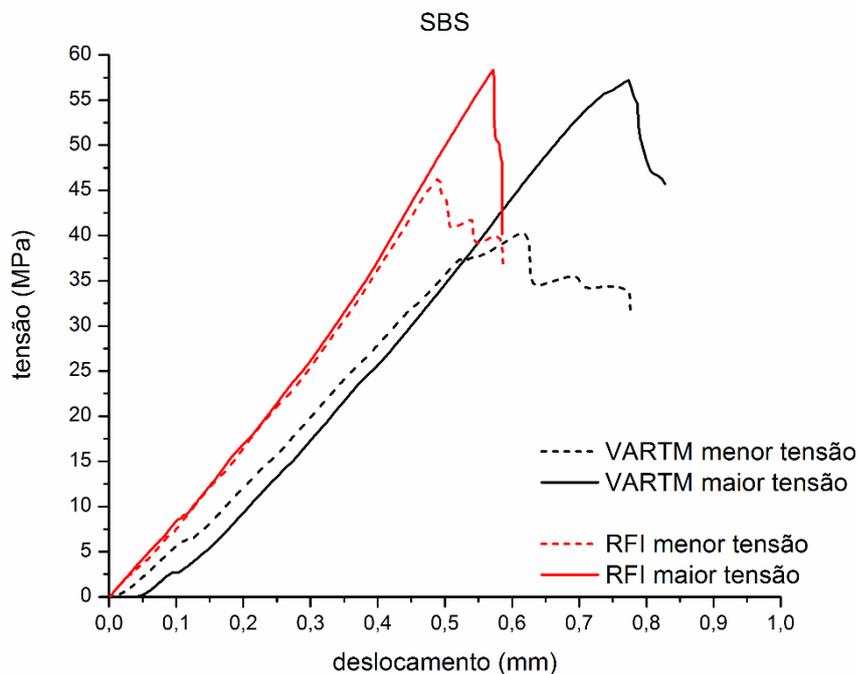
\* Shigue, C. Y. (Universidade de São Paulo). Comunicação pessoal, junho de 2016.

**Tabela 5:** Resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e RFI.

Método de fabricação	SBS máx. (MPa)	SBS médio (MPa)	SBS mín. (MPa)
VARTM	57,19	49,14 ± 5,65	40,34
RFI	58,33	52,55 ± 4,48	46,23

Fonte: a autora.

Nenhum dos corpos de prova ensaiados apresentou ruptura no ensaio de cisalhamento, comprovando a alta rigidez e resistência mecânica dos dois compósitos estruturais. A resistência ao cisalhamento está diretamente ligada à transferência de tensão da matriz para a fibra e à interface fibra/matriz [2, 14], e ambos os compósitos tiveram resultados semelhantes. O compósito RFI apresentou uma resistência ao cisalhamento média um pouco maior (em torno de 7%) que o compósito VARTM. Uma vez que o ensaio foi realizado em temperatura ambiente, a resistência ao cisalhamento pode ser relacionada ao módulo de armazenamento na região vítrea, o qual também teve resultados elevados para os dois compósitos, indicando a boa adesão fibra matriz dos materiais.



**Figura 21:** Cisalhamento em função da deformação dos compósitos epóxi/NCF de carbono produzidos por VARTM e RFI.

Fonte: a autora.

A partir do comportamento da curva de SBS em função da deformação (Figura 21), um fato interessante é observado: os dois compósitos apresentaram o mesmo comportamento de SBS máximo e de SBS mínimo entre si. Pelo resultado de SBS mínimo, observa-se falha por cisalhamento homogêneo, caracterizado por pequenas reduções de tensão decorrentes da delaminação ao longo da amostra [54]. Já as amostras que resistiram ao maior carregamento apresentaram maior linearidade, típica de falha por cisalhamento interlaminar, com o carregamento máximo antes da queda ao final da deformação [54].

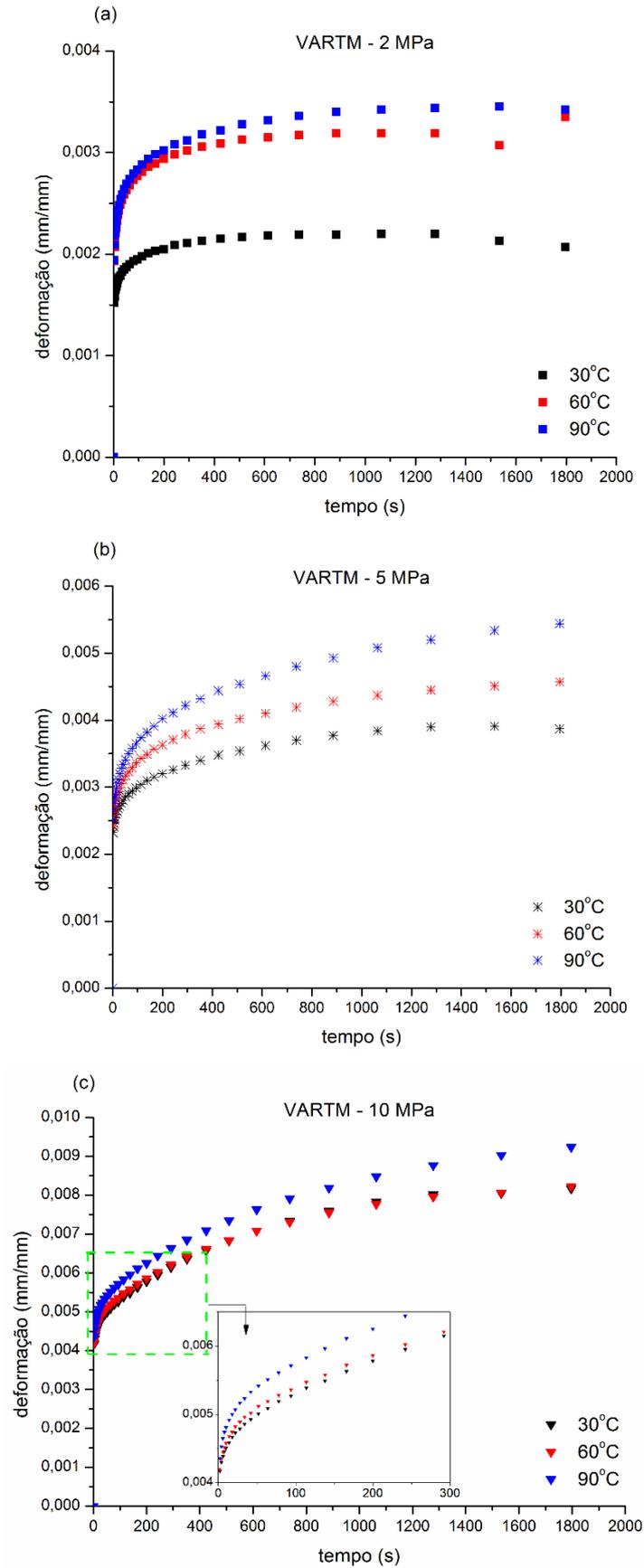
Ambos os compósitos tiveram comportamento típico de falha somente por cisalhamento, e não por flexão. Sob o esforço de flexão em três pontos, o cisalhamento pode ter ocorrido devido ao deslizamento das fibras, onde a componente de flexão foi reduzida, a ponto de a resposta ser somente por cisalhamento. Não houve fratura em nenhuma das amostras, conforme mencionado anteriormente, e o formato das curvas indica materiais rígidos e frágeis, por terem apresentado a queda de carga em forma pico e não um platô [4].

No geral, os dois compósitos apresentaram comportamento semelhante no SBS, e esses resultados contribuem com os resultados até então verificados no teor de vazios e no módulo de armazenamento em temperatura ambiente.

#### 5.4. RESISTÊNCIA À FLUÊNCIA E MODELAMENTO

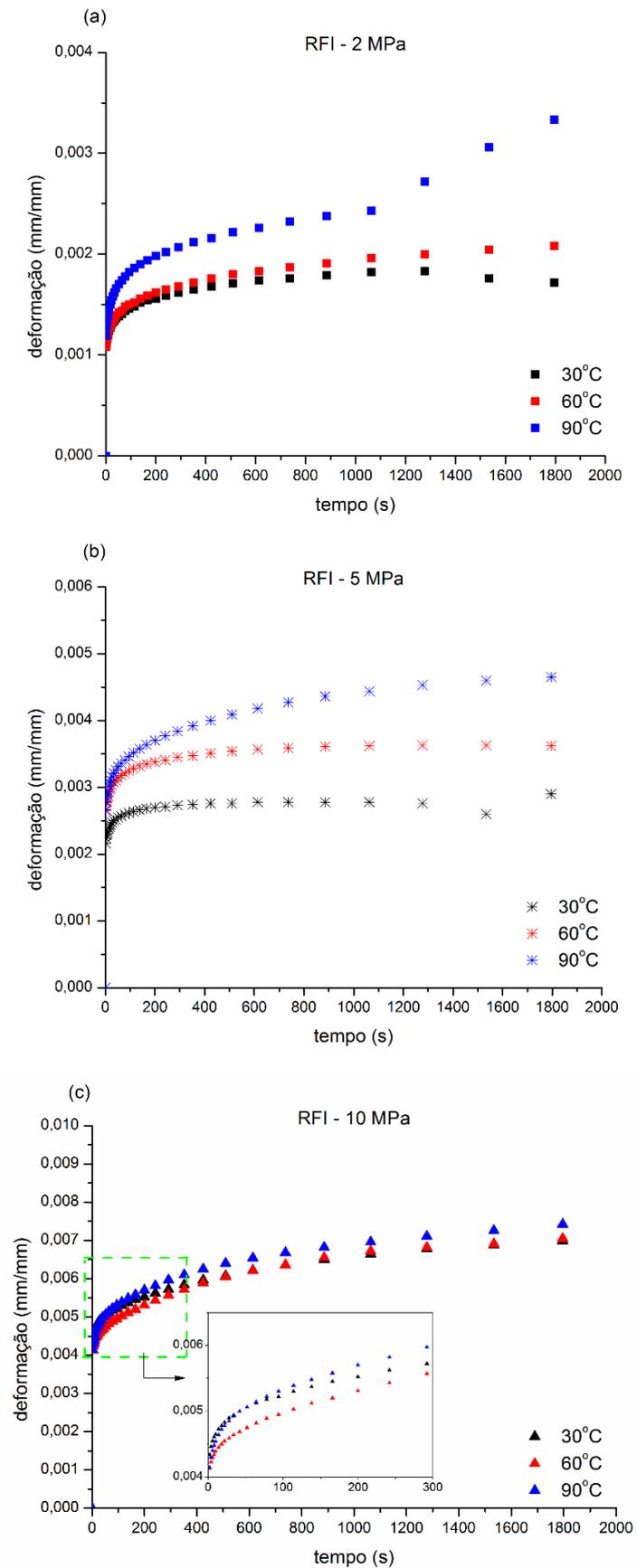
O comportamento dos compósitos sob esforço de fluência foi estudado nas tensões de 2, 5 e 10 MPa e nas temperaturas de 30, 60 e 90°C. As temperaturas foram selecionadas seguindo os critérios mencionados anteriormente (item 4.4.), sendo 30°C a temperatura mais próxima à temperatura ambiente e as demais (60 e 90°C) distribuídas dentro de uma faixa de temperatura inferior à  $T_{onset}$  do compósito VARTM. As Figura 22 e Figura 23 apresentam a deformação por fluência com o tempo para os compósitos epóxi/NCF de carbono processados por VARTM e RFI, respectivamente, nas diferentes temperaturas e tensões ensaiadas. As Figura 22c e Figura 23c apresentam também na aproximação detalhada o primeiro estágio de fluência para cada compósito na tensão de 10 MPa.

Inicialmente observa-se que, de acordo com o modelo teórico apresentado por Findley et al. (1976) [40], as curvas demonstram um comportamento típico de deformação ao longo do tempo, apresentando para o tempo de 30 min os dois primeiros estágios de fluência: fluência primária e fluência secundária.



**Figura 22:** Curvas de fluência para o compósito VARTM nas tensões de (a) 2 MPa, (b) 5 MPa e (c) 10 MPa. No detalhe da curva (c), a região do primeiro estágio de fluência.

Fonte: a autora.



**Figura 23:** Curvas de fluência para o compósito RFI nas tensões de (a) 2 MPa, (b) 5 MPa e (c) 10 MPa. No detalhe da curva (c), a região do primeiro estágio de fluência.

Fonte: a autora.

No estágio de fluência primária, melhor visualizado no detalhe das Figura 22c e Figura 23c, o aumento da tensão promoveu uma deformação instantânea maior em relação às tensões mais baixas para os dois compósitos, resultado esperado devido à maior carga aplicada ao material. Isso significa que, em um mesmo intervalo de tempo, o material sofreu maior fluência pela maior carga aplicada. Esta comparação pode ser melhor verificada na Figura 24, onde o gráfico de fluência na temperatura de 30°C foi colocado nas três tensões juntas, para cada compósito. No segundo estágio de fluência, a deformação aumentou com o tempo, com menor taxa de fluência, ou seja, com a velocidade de deformação menor que no estágio primário. O compósito RFI a 2 MPa e 90°C (Figura 23a), porém, depois dos 1200 s de ensaio, teve novamente a taxa de fluência aumentada. Isso pode ser decorrente da precisão e sensibilidade do equipamento, uma vez que se tratam de deformações muito baixas. Não houve indícios de este evento ser um terceiro estágio de fluência e nem de ruptura do material, uma vez que o mesmo corpo de prova utilizado para este ensaio foi posteriormente submetido a tensões e temperaturas mais elevadas sem que ocorresse tal falha.

Foi observado que o aumento da tensão aplicada aumentou a deformação ao longo do tempo, para os dois compósitos e nas três temperaturas ensaiadas. Quando uma carga é aplicada e mantida por um determinado tempo no material, sob temperatura constante, a mobilidade molecular começa a aumentar e as propriedades de interface se tornam um fator muito importante na resposta à fluência. Quanto mais adequada for a interface matriz/fibra, menos deformação o material irá sofrer, pois mais energia (na forma de tensão) é transferida da matriz para a fibra [41, 42]. As cadeias da matriz absorvem energia até responderem com elevada mobilidade molecular, resultando na deformação do material por fluência [42]. Assim, a menor deformação por fluência, apresentada pelo compósito RFI nas três tensões e temperaturas ensaiadas, indica melhor transferência de tensão da matriz para a resina neste compósito, corroborando com os resultados de DMA.

Para ambos os compósitos e nas três tensões aplicadas, verificou-se que o aumento da temperatura também resultou em aumento da deformação. O aumento da temperatura no sistema faz com que as macromoléculas adquiram maior mobilidade com consequente redução da rigidez do material, conforme discutido nos resultados de DMA (item 5.2.1.). Por isso, o resultado da deformação por fluência em diferentes temperaturas também pode ser relacionado com o  $E'$ . A maior deformação em temperaturas mais elevadas é reflexo da diminuição de  $E'$  com a temperatura. Esse fato foi observado para os dois compósitos.

Na comparação entre ambos, verificou-se que o compósito RFI teve uma menor deformação em relação ao VARTM, comportamento tal que também pode ser relacionado com

$E'$  na região vítrea, o qual foi maior para o RFI. Esta diferença, que pode ser melhor identificada na Tabela 6, pode estar associada à interface fibra/matriz, à rigidez do material e à mobilidade das cadeias da matriz de cada compósito, e todos esses fatores estão diretamente relacionados ao método de fabricação do compósito. Conforme apresentado anteriormente, o volume de fibras e a quantidade de vazios dos compósitos foram os mesmos. Por isso, a diferença no comportamento de cada compósito é resultado da matriz utilizada e da sua interação com as fibras em cada método de processamento.

Tabela 6: Módulo de armazenamento ( $E'_g$ ) a 30°C e deformações por fluência  $\epsilon$  a 30°C nas tensões de 2, 5 e 10 MPa para os compósitos epóxi/NCF de carbono

<b>Método de fabricação</b>	<b><math>E'_g</math> (GPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> 2 MPa (mm.mm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\epsilon</math> 5 MPa (mm.mm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\epsilon</math> 10 MPa (mm.mm<sup>-1</sup>)</b>
<i>VARTM</i>	28,8	0,00207	0,00387	0,00817
<i>RFI</i>	36,1	0,00172	0,00290	0,00698

Fonte: a autora.

Nota: o valor da deformação  $\epsilon$  foi considerado após os 1800 s de ensaio, para as três tensões.

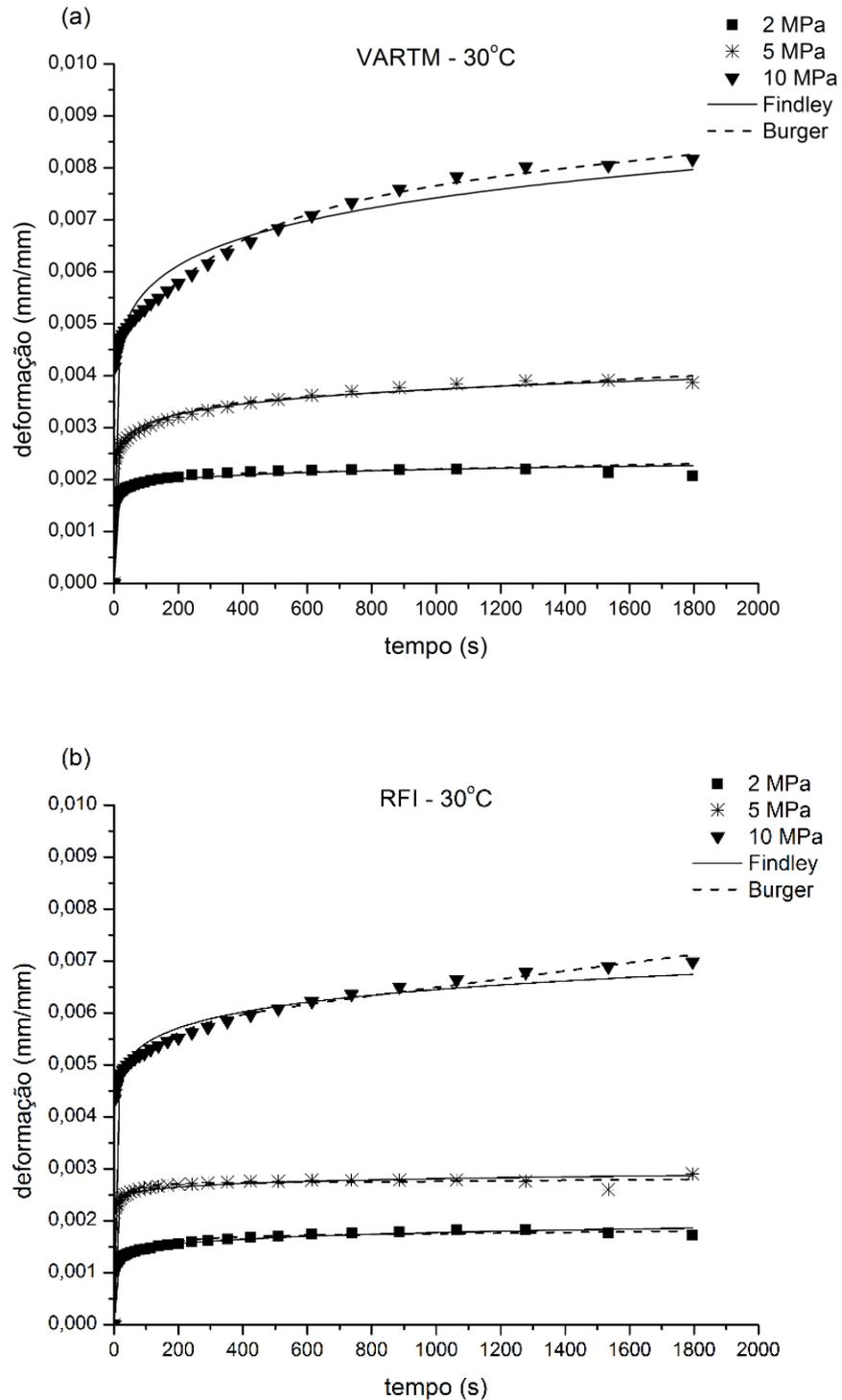
Também foi possível observar que, mesmo com a variação de temperatura, algumas curvas ficaram próximas umas das outras, como é o caso, por exemplo, do resultado de fluência na tensão de 10 MPa para os dois compósitos (Figura 22c e Figura 23c). Esse fato pode indicar a baixa influência da temperatura na região vítrea desses materiais, demonstrando a estabilidade nas propriedades dos mesmos. Resultado semelhante foi encontrado no ensaio de DMA, onde o módulo de armazenamento na região vítrea não variou significativamente para cada compósito, principalmente para o RFI.

Em algumas curvas, observou-se pontos descontínuos. Estes fatos podem estar associados a homogeneidade da amostra e à sensibilidade do equipamento pela baixa deformação. Para a melhor análise do comportamento viscoelástico de cada compósito, foram aplicados os modelos de Findley e de Burger.

#### 5.4.1. Modelamento pela equação de Findley

As curvas ajustadas para o modelo de Findley nas três tensões ensaiadas e na temperatura de 30°C podem ser verificadas na Figura 24 (linha cheia) para os compósitos processados por VARTM e RFI. O comportamento das curvas do modelo foi similar para todas

as temperaturas, por isso somente a temperatura de 30°C foi apresentada, para melhor visualização das mesmas.



**Figura 24:** Ajuste dos modelos de Findley e de Burger para os compósitos (a) VARTM e (b) RFI, na temperatura de 30°C.

Fonte: a autora.

Os valores obtidos para cada parâmetro do modelo (Equação 7), isto é,  $\varepsilon_0$ ,  $A$  e  $n$ , estão apresentados na Tabela 7.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + At^n \quad (\text{Eq. 7})$$

Todos os parâmetros de Findley tiveram erros/desvios na mesma ordem de grandeza do valor de cada parâmetro ou então de  $x \pm 10^1$ , isto é, mais ou menos 10 vezes a ordem de grandeza do valor do parâmetro. Erros dessa magnitude também foram encontrados em trabalhos anteriores [42, 55, 56]. Esses desvios não foram colocados na Tabela 7 por motivo de espaço e clareza na apresentação dos resultados.

**Tabela 7:** Parâmetros do modelo de Findley para os compósitos epóxi/NCF de carbono.

$\sigma_0$ (MPa)	Método de Fabricação	Temp. (°C)	Parâmetro de Findley			
			$A$ ( $mm.mm^{-1}.s^{-1}$ )	$n$	$\varepsilon_0$ ( $mm.mm^{-1}$ )	$R^2$
2	VARTM	30°C	1,51x10 <sup>-3</sup>	0,0547	-0,57x10 <sup>-5</sup>	0,983
		60°C	1,96x10 <sup>-3</sup>	0,0733	-1,63x10 <sup>-5</sup>	0,987
		90°C	1,93x10 <sup>-3</sup>	0,0833	-1,54x10 <sup>-5</sup>	0,995
	RFI	30°C	1,02x10 <sup>-3</sup>	0,0809	-0,35x10 <sup>-5</sup>	0,991
		60°C	9,49x10 <sup>-3</sup>	0,1018	1,02x10 <sup>-5</sup>	0,998
		90°C	8,92x10 <sup>-3</sup>	0,1485	9,09x10 <sup>-5</sup>	0,947
5	VARTM	30°C	2,05x10 <sup>-3</sup>	0,0863	1,68x10 <sup>-5</sup>	0,995
		60°C	2,15x10 <sup>-3</sup>	0,0996	1,77x10 <sup>-5</sup>	0,998
		90°C	2,10x10 <sup>-3</sup>	0,1230	5,49x10 <sup>-5</sup>	0,996
	RFI	30°C	2,18x10 <sup>-3</sup>	0,0368	-0,30x10 <sup>-5</sup>	0,985
		60°C	2,59x10 <sup>-3</sup>	0,0490	-0,29x10 <sup>-5</sup>	0,997
		90°C	2,35x10 <sup>-3</sup>	0,0884	2,46x10 <sup>-5</sup>	0,995
10	VARTM	30°C	3,08x10 <sup>-3</sup>	0,1235	20,3x10 <sup>-5</sup>	0,970
		60°C	3,20x10 <sup>-3</sup>	0,1183	17,3x10 <sup>-5</sup>	0,975
		90°C	3,17x10 <sup>-3</sup>	0,1317	25,9x10 <sup>-5</sup>	0,971
	RFI	30°C	3,79x10 <sup>-3</sup>	0,0761	4,38x10 <sup>-5</sup>	0,985
		60°C	3,36x10 <sup>-3</sup>	0,0923	8,83x10 <sup>-5</sup>	0,974
		90°C	3,53x10 <sup>-3</sup>	0,0937	6,24x10 <sup>-5</sup>	0,989

Fonte: a autora.

Foi verificado que o valor do parâmetro  $A$  aumentou com o aumento da temperatura de 30 para 90°C em todas as tensões, e que para ambos os compósitos, esses valores foram bastante similares, com exceção do resultado a 2 MPa para o compósito RFI, o qual teve o maior valor apresentado. Este parâmetro representa a amplitude da deformação transiente e está relacionado com a deformação instantânea (inicial) [12], a qual é associada à deformação inicial

dos segmentos de cadeia menores da matriz. Ao observar as curvas de fluência, percebe-se de fato que a deformação inicial para cada compósito foi similar e que para maiores temperaturas, essa deformação foi ligeiramente maior, o que justifica os valores do parâmetro  $A$  ficarem próximos e maiores, relacionados ao  $E'_g$ .

Conforme comentado anteriormente, o aumento da temperatura resulta em uma maior deformação do material por fluência devido ao aumento da movimentação das cadeias. Essa tendência pode ser relacionada às curvas de DMA, em que ambos os compósitos apresentaram um comportamento similar na região vítrea, e suas propriedades até a  $T_{onset}$  sofreram pouca alteração.

Maiores valores de  $A$  indicam menor resistência à fluência na região de fluência primária, segundo a literatura [41, 56]. Este fato foi verificado, uma vez que os menores valores de  $A$  foram encontrados na tensão mais baixa, ou seja, 2 MPa, e os valores foram aumentando até a tensão de 10 MPa, para ambos os compósitos. Na tensão de 10 MPa, os valores de  $A$  são sempre maiores para o RFI, com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode estar associado à diferença no tamanho das cadeias da resina, demonstrando a maior heterogeneidade para o RFI. O aumento do parâmetro  $A$  com a tensão também foi verificado por Yang et al. (2006) [12] e Georgiopoulos et al. (2015) [41], os quais também observaram aumento de  $A$  com a temperatura. Para os compósitos do presente estudo, o parâmetro  $A$  demonstrou ter maior dependência da tensão aplicada do que da temperatura.

No que diz respeito ao parâmetro  $n$ , Georgiopoulos et al. (2015) [41], investigando a influência da adição de partículas de madeira em um polímero biodegradável, verificaram a dependência deste parâmetro somente em relação a temperatura: o parâmetro  $n$  aumentou com o aumento da temperatura e se manteve constante com a variação da tensão, no ensaio com modo de flexão. No presente estudo, o parâmetro  $n$  também aumentou com o aumento da temperatura para os dois compósitos estudados. Já a dependência da tensão não apresentou uma tendência específica, uma vez que para o compósito VARTM o parâmetro  $n$  aumentou com a tensão e para o RFI, não houve tendência, podendo estar relacionado ao formato da curva de fluência. Na equação de Findley,  $n$  é uma constante exponencial do tempo, que depende do material e da temperatura e não apresenta um significado físico relevante [12, 41].

Para o parâmetro  $\varepsilon_0$ , inicialmente observa-se que alguns valores foram negativos. Ao analisarmos pela equação de Findley (Eq. 5),  $\varepsilon_0$  é a intersecção do eixo das coordenadas na curva deformação *versus* tempo, e pelo ajuste da curva ao modelo, pode ter seu valor negativo. Dessa forma, para fins de análise do parâmetro em relação as propriedades viscoelásticas de cada compósito, considerou-se a tendência do resultado, ao invés somente de seu valor bruto.

O parâmetro  $\varepsilon_0$  diz respeito à deformação instantânea do material [12]. Maior  $\varepsilon_0$  indica deformação mais significativa. Na Tabela 7, no geral, verifica-se que este parâmetro aumentou com o aumento da temperatura e da tensão para o compósito VARTM, com exceção dos valores a 2 MPa que teve os valores negativos e bem próximos, principalmente para as temperaturas de 60 e 90°C. Ao analisar as curvas de fluência na Figura 22a, observa-se que ambas ficaram muito próximas, justificando assim, a similaridade nos valores do parâmetro  $\varepsilon_0$ .

Para o compósito RFI, o parâmetro  $\varepsilon_0$  também aumentou com o aumento da temperatura, indicando a dependência da deformação do material com variação da temperatura [12]. Não foi observado tendência significativa com a variação da tensão, o que pode ser justificado com o fato de compósitos serem materiais heterogêneos, que podem apresentar descontinuidade no seu comportamento. Além disso, no geral a deformação  $\varepsilon_0$  foi menor para o RFI em relação ao VARTM, e uma vez que  $\varepsilon_0$  está relacionado à deformação inicial do material, este resultado também corrobora com o resultado de  $E'$  na região vítrea, indicando maior estabilidade deste material em relação ao outro.

No geral, o modelo de Findley apresentou um ajuste satisfatório para descrever o comportamento à fluência para os dois compósitos, nas tensões e temperaturas estudadas. O coeficiente de correlação,  $R^2$ , médio para todos os ajustes desse modelo foi de 0,985, podendo ser utilizado para extrapolação de dados a longo prazo, principalmente em baixas tensões ( $R^2 \approx 0,990$ ).

#### 5.4.2. Modelamento pela equação de Burger

O modelo de Burger ajustado para os compósitos epóxi/carbono processados por VARTM e por RFI está representado como linhas tracejadas da Figura 24 somente para a temperatura de 30°C, pois em temperaturas mais elevadas, o comportamento das curvas foi semelhante. Dessa forma, a visualização do ajuste do modelo às curvas de fluência de cada compósito fica mais fácil, conforme mencionado e feito no item 5.4.1. (Modelo de Findley).

A Tabela 8 contém os valores obtidos para os parâmetros  $E_M$ ,  $\eta_M$ ,  $E_K$  e  $\eta_K$  deste modelo, dado pela Equação 8.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{E_K} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma_0}{\eta_M} t \quad (\text{Eq. 8})$$

$\swarrow$   $\downarrow$   $\searrow$   
 (parte elástica) + (parte viscoelástica) + (parte viscosa)

Da mesma forma que os parâmetros de Findley, todos os parâmetros de Burger tiveram erros na mesma ordem de grandeza do valor de cada parâmetro, e pelo mesmo motivo não foram colocados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Parâmetros do modelo de Burger para os compósitos epóxi/NCF de carbono.

$\sigma_0$ (MPa)	Método de Fabricação	Temp. (°C)	Parâmetro de Burger					
			$E_M$ (MPa)	$E_K$ (MPa)	$\eta_K$ (MPa.s)	$\eta_M$ (MPa.s)	$R^2$	$\tau$ (s)
2	VARTM	30°C	1263	4129	$2,46 \times 10^5$	$15,0 \times 10^6$	0,982	59,6
		60°C	980	2282	$1,06 \times 10^5$	$7,12 \times 10^6$	0,980	46,3
		90°C	970	2192	$0,99 \times 10^5$	$4,49 \times 10^6$	0,981	45,3
	RFI	30°C	1723	3854	$4,42 \times 10^5$	$29,4 \times 10^6$	0,967	114,7
		60°C	1747	4115	$3,12 \times 10^5$	$7,21 \times 10^6$	0,989	75,8
		90°C	1642	3497	$1,09 \times 10^5$	$2,55 \times 10^6$	0,987	31,1
5	VARTM	30°C	2026	5382	$7,00 \times 10^5$	$14,9 \times 10^6$	0,983	130,1
		60°C	1932	4448	$3,83 \times 10^5$	$9,21 \times 10^6$	0,988	86,2
		90°C	1843	3651	$3,27 \times 10^5$	$5,96 \times 10^6$	0,990	89,6
	RFI	30°C	2256	10232	$4,50 \times 10^5$	$95,7 \times 10^6$	0,938	44,0
		60°C	1819	7375	$4,83 \times 10^5$	$34,0 \times 10^6$	0,979	65,5
		90°C	1771	5220	$4,91 \times 10^5$	$9,08 \times 10^6$	0,986	94,0
10	VARTM	30°C	2242	3646	$12,3 \times 10^5$	$16,9 \times 10^6$	0,993	336,5
		60°C	2217	4489	$11,2 \times 10^5$	$11,3 \times 10^6$	0,992	250,1
		90°C	2125	4726	$9,30 \times 10^5$	$6,94 \times 10^6$	0,992	196,8
	RFI	30°C	2196	8737	$11,3 \times 10^5$	$12,7 \times 10^6$	0,988	129,8
		60°C	2308	6008	$15,6 \times 10^5$	$16,2 \times 10^6$	0,993	258,9
		90°C	2269	6489	$8,27 \times 10^5$	$11,4 \times 10^6$	0,990	127,4

Fonte: a autora.

O parâmetro  $E_M$  representa a deformação elástica instantânea do material e está relacionado com a rigidez elástica, dependente da temperatura.  $E_M$  tende a diminuir com o aumento da temperatura, demonstrando que o material se torna menos rígido em elevadas temperaturas, porém a resposta não necessariamente é linear [12, 42]. No geral, este comportamento foi observado para os dois compósitos. O compósito VARTM teve o parâmetro  $E_M$  diminuído nas três tensões, sendo mais representativo nas tensões de 2 e 5 MPa. As curvas de fluência a 10 MPa (Figura 22c) ficaram bem próximas com a variação da temperatura, e isso pode justificar a pequena variação nos valores de  $E_M$ .

No caso do RFI, o valor de  $E_M$  manteve-se praticamente constante com a variação de temperatura na tensão de 2 e de 10 MPa, enquanto que para a tensão de 5 MPa, a tendência foi

a mesma que para o VARTM: menor  $E_M$  para maiores temperaturas, porém esses valores ficaram bem próximos. Uma vez que  $E_M$  está associado a resposta elástica do material, a falta de tendência nos resultados a 2 e 10 MPa e a proximidade de ambos pode ser justificada pelo resultado de  $E'$  na região vítrea (Figura 16b), em que o compósito RFI não teve alteração significativa no valor do módulo até praticamente a  $T_{onset}$ .

Na comparação entre os compósitos, o VARTM apresentou menores valores para o  $E_M$  em relação ao RFI, indicando mais uma vez que esse primeiro possui menor rigidez e maior mobilidade, também podendo indicar que a interface fibra/matriz é mais fraca. Essa diferença é maior em tensões baixas (2 MPa), sendo que para as tensões de 5 e 10 MPa, os valores ficaram relativamente próximos. Este resultado também ser associado ao platô da curva de  $E'$  do DMA e ao parâmetro  $\varepsilon_0$  do modelo de Findley [12].

Os parâmetros  $E_K$  e  $\eta_K$  são, respectivamente, a elasticidade retardante e a viscosidade retardante do material, e estão relacionados com a rigidez e o fluxo viscoso das cadeias amorfas da matriz polimérica [12]. No geral, os dois parâmetros tiveram seus valores reduzidos com o aumento da temperatura para os dois compósitos, em todas as tensões ensaiadas, porém alguns pontos fora da tendência foram identificadas. A redução de  $E_K$  com a temperatura indica diminuição da rigidez do material, devido à grande absorção de energia que torna as cadeias ativa, fazendo com que a deformação aumente em temperaturas elevadas [41], e aumento da deformação viscoelástica [42], associada ao tempo de relaxação ( $\tau$ ), o qual também diminuiu com o aumento da temperatura (última coluna da Tabela 8). Já parâmetro  $\eta_K$  diminuiu com a temperatura (com exceção do resultado para o compósito RFI a 5 MPa, que ficou praticamente constante), também devido a maior mobilidade das cadeias nessas condições. O aumento da temperatura faz com que a parte viscosa do material seja manifestada de forma mais predominante, logo a rigidez do mesmo diminui. Este fator foi também verificado em trabalhos anteriores da literatura [12, 41, 42, 56].

Em comparação ao VARTM, o compósito fabricado por RFI apresentou valores maiores, demonstrando a maior ação da parte viscosa nesse primeiro material e corroborando com os resultados anteriores (DMA e  $E_M$ ). Além disso, por se tratar de parâmetros relacionados à rigidez do material, os mesmos podem ser associados a interface e à mobilidade na matriz: maiores valores de  $E_K$  e de  $\eta_K$  podem indicar uma interface fibra/matriz mais forte e menor mobilidade das cadeias poliméricas.

O parâmetro  $\eta_M$  corresponde às deformações irreversíveis na região amorfa da matriz (para polímeros amorfos e semicristalinos) [12, 42] e demonstrou grande dependência da temperatura, especialmente em baixas tensões: o valor de  $\eta_M$  diminuiu com o aumento da

temperatura para ambos os compósitos, em todas as tensões, e ainda, apresentou valores menores para o VARTM em relação ao resultado para o RFI. A maior dependência da temperatura em tensões baixas também foi verificada por Yang et al. (2006) [12]. Este fato se deve à diminuição da viscosidade e à grande mobilidade das moléculas em altas temperaturas [12, 42].

Uma vez que  $\eta_M$  diz respeito à parte viscosa do material, também é possível associar esses resultados com a intensidade do pico da  $\tan \delta$ . Como descrito anteriormente, a  $\tan \delta$  relaciona a resposta viscosa em relação à elástica ( $E''/E'$ ), ou seja, quanto maior for a intensidade do pico da  $\tan \delta$ , maior será essa diferença, indicando um material em que a resposta viscosa predomina à elástica. Assim, com a avaliação do parâmetro  $\eta_M$  e de  $\tan \delta$ , os dois resultados demonstram que o compósito VARTM flui mais, em relação ao compósito RFI.

Diferente do verificado na literatura para compósitos termoplásticos [12, 41] e termorrígido com fibra natural [57], neste trabalho os parâmetros do modelo de Burger para ambos os compósitos apresentaram uma tendência a aumentar com o aumento da tensão. A principal justificativa para esse resultado é o próprio material estudado, que se tratando de compósitos, pode seguir uma tendência mas não terá o mesmo resultado, conforme comentado anteriormente. Além disso, deve-se considerar alguns pontos descontínuos nas curvas de fluência, especialmente em baixas tensões, que também são indicativos de material compósito, o qual consiste em um sistema heterogêneo, e o baixo coeficiente de correlação ( $R^2_{\text{médio}} = 0,983$ ) dos ajustes. No entanto, existem outros modelos que podem justificar esse comportamento, os quais relacionam a fluência do material com uma série de unidades de mola (Kelvin) ou de amortecedores (Newton) acionados juntamente – modelo baseado em travas –, e que podem justificar a maior rigidez quando tensões mais altas são aplicadas (Modelo de Weibull [58]). Este modelo também está sendo estudado pela autora em um trabalho paralelo, e não será discutido nesta dissertação.

#### **5.4.3. Comparação entre os modelos de Findley e de Burger**

A definição de um modelo ajustar melhor que outro é extremamente dependente dos materiais que estão sendo estudados, ou seja, do tipo de matriz e de reforço utilizado, da disposição das fibras na matriz, do tratamento ou modificação superficial da fibra, da interface fibra/matriz, do método de fabricação do compósito, e assim por diante. No geral, o ajuste das curvas de fluência de cada modelo para ambos os compósitos ficou semelhante ao encontrado na literatura. Diversos trabalhos já foram realizados comprovando a confiabilidade dos modelos

de Findley e de Burger no estudo da resistência a fluência de compósitos em longos períodos de tempo, a partir de ensaios acelerados. Por exemplo, 720 horas (um mês) em [57], 200 horas em [12] e 4 horas em [55]. Estes dois últimos autores também conseguiram, com o uso desses modelos, prever o comportamento dos materiais estudados em períodos de tempo superiores ao experimental (até 2000 horas e 30 horas, respectivamente). Por isso, tanto o modelo de Findley quanto de Burger podem ser bem utilizados para prever o comportamento de compósitos em longos prazos.

Por se tratar de um modelo empírico e mais simples (três parâmetros), o modelo de Findley demonstra ser uma alternativa mais fácil para ajuste matemático do comportamento à fluência de compósitos, porém seus parâmetros não demonstraram ter um significado físico tão relevante neste trabalho. Já o modelo de Burger, os quatro parâmetros tem significados relacionados diretamente com as propriedades viscoelásticas do material. Este modelo, por sua vez, é mais difícil de ser trabalhado, mesmo que apresente melhores ajustes.

No presente estudo, pode-se verificar que o modelo de Findley representou com melhor qualidade o comportamento à fluência dos compósitos nas tensões de 2 e 5 MPa, enquanto que o modelo de Burger teve ajustes satisfatórios na tensão e em temperaturas mais elevadas. A verificação dos ajustes foi feita a partir das curvas da Figura 24 e dos valores do coeficiente de correlação,  $R^2$ , de cada compósito e para cada modelo, apresentados nas Tabela 7 e Tabela 8. De fato, Georgiopoulos et al. (2015) [41] verificou que o modelo de Burger é bastante sensível a variações de tensão em temperaturas baixas, enquanto que em altas temperaturas, o ajuste por este modelo é melhor que o modelo de Findley.

## 6. CONCLUSÕES

A qualidade dos compósitos no que diz respeito à molhabilidade da resina no reforço, a adesão fibra/matriz e quantidade de vazios foi a mesma para ambos os compósitos epóxi/NCF de carbono fabricados por VARTM e por RFI. O teor de vazios de 3%, porém, ficou acima do aceito em aplicações aeronáuticas.

As propriedades viscoelásticas de compósitos epóxi/NCF de carbono produzidos por VARTM e RFI foram estudadas. A partir da análise de DMA, verificou-se que o módulo de armazenamento dos dois compósitos mostraram resultados relativamente semelhantes (aproximadamente 30 GPa), sendo maior para o RFI em relação ao VARTM. As propriedades mantiveram-se praticamente constantes até o início das movimentações moleculares que antecedem a transição vítrea. Esse resultado é importante para aplicações estruturais, uma vez que correspondem a resposta elástica na região vítrea.

A temperatura de transição vítrea verificada tanto pela  $T_{onset}$  do módulo de armazenamento quanto pelo máximo da curva do módulo de perda apresentou uma diferença significativa (~60-70°C) entre cada compósito, devido ao tipo de resina utilizada e suas características, como rigidez, e à interface fibra/matriz resultante do método de processamento. Também pelo comportamento das curvas de DMA, em especial a de  $\tan \delta$ , foi possível verificar que o compósito RFI tem menor mobilidade das cadeias (maior cooperação molecular), com tempos de relaxação mais longos, resultando em um material com maior estabilidade sob efeito da temperatura.

A resistência à fluência foi verificada em três tensões (2, 5 e 10 MPa) e três temperaturas (30, 60 e 90°C). Para os dois compósitos, a deformação em função do tempo aumentou com o aumento da temperatura, devido a maior mobilidade molecular causada pelo acúmulo de energia recebida. A deformação também aumentou com a aplicação de tensões de carregamento maiores. Nas três tensões ensaiadas, o compósito fabricado por RFI apresentou menor deformação, corroborando com os resultados de DMA no que diz respeito à interface mais forte e de um material mais rígido – devido à maior proximidade da matriz e das fibras durante o processamento – com maior cooperatividade molecular da resina.

Os modelos de fluência aplicados (Burger e Findley) foram estudados e cada um de seus parâmetro foi relacionado com as propriedades viscoelásticas dos materiais. Os dois modelos mostraram-se satisfatórios nos ajustes com os dados experimentais, sendo a dependência de cada um com a tensão aplicada e a temperatura de ensaio verificada. A análise dos parâmetros contribuiu com os resultados de fluência e DMA, indicando o compósito

epóxi/NCF de carbono fabricado por RFI com maior rigidez e resistência à fluência, devido ao comportamento molecular apresentado.

Com isso, o processamento de compósitos epóxi/NCF de carbono pela técnica de RFI demonstrou ser uma ótima alternativa para a fabricação de compósitos estruturais para aplicação aeronáutica em comparação ao processo de VARTM. Suas propriedades demonstraram ser fortemente dependentes das características da resina utilizada, a qual é específica para este tipo de processamento, assim como a disposição da mesma no processamento: intercalada com os tecidos, mais próxima do reforço e com impregnação na através da espessura.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas, com o objetivo de melhorar a discussão dos resultados encontrados neste trabalho, e também para obter mais informações sobre cada compósito estudado. Dessas, destaca-se que (1), (2), (4) e (5) já estão encaminhadas para a continuação deste estudo.

- (1) Análise dinâmico-mecânica em diversas frequências, para a aplicação do princípio da superposição tempo-temperatura (TTS). Com essa análise, é possível fazer o cálculo da energia de ativação de cada compósito e relacionar com a mobilidade das cadeias. Com a TTS também é possível fazer a extrapolação dos dados para prever o comportamento do material em períodos de tempo mais longos e em tensões mais altas.
- (2) Cálculo e análise do espectro de relaxação dos compósitos, relacionando os resultados de DMA com a fragilidade dinâmica dos compósitos.
- (3) Análise de relaxação dielétrica, para obtenção do parâmetro  $\beta$  da equação de KWW, a fim de verificar a cooperatividade e homogeneidade dos sistemas, e contribuir com os resultados obtidos nesse trabalho (item 5.2.3.).
- (4) Aplicação do modelo de Weibull, que relaciona diretamente a deformação por fluência ao parâmetro  $\beta$ .
- (5) Aplicação do modelo de Bailey-Norton e/ou outros modelos constitutivos, não somente para verificar o ajuste deles ao comportamento à fluência, mas também com o objetivo de estudar seus parâmetros e a relação deles com as propriedades dos compósitos.
- (6) Uma vez que se trata de aplicação estrutural (aeronáutica), é importante avaliar o efeito do envelhecimento do material nas propriedades. Por isso, sugere-se também o estudo das propriedades dinâmico-mecânicas e de fluência avaliadas após ensaios acelerados de exposição à umidade, luz ultravioleta e altas temperaturas (oxidação).

## 8. PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DESTE TRABALHO

A partir do presente estudo, os seguintes trabalhos surgiram e foram encaminhados para publicação em revistas científicas nacionais e internacionais, assim como apresentados em eventos:

- (1) Lorandi, N.P.; M.O.H. Cioffi; Ornaghi Jr., H.L. *Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos*. **Scientia Cum Industria**, 2016. **4** (13): p. 48-60.
- (2) Lorandi, N.P.; Bregolin, B.P.; Cioffi, M.O.H.; Ornaghi Jr., H.L. *Creep behavior of carbon/epoxy non-crimp fabric composites*. In: **3rd Brazilian Conference on Composite Materials**. Gramado, 2016.
- (3) Lorandi, N.P.; Cioffi, M.O.H.; Shigue, C.; Ornaghi Jr., H.L. *Creep behavior of non-crimp fabric epoxy composites molded by VARTM and RFI processes*. (Em andamento).

## REFERÊNCIAS

1. Ornaghi Jr., H.L., *Comportamento térmico de fibras vegetais e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos com fibra de sisal*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM / Departamento de Materiais*. 2014, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 116.
2. Botelho, E.C., et al., *A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures*. *Materials Research*, 2006. **9**: p. 247-256.
3. Brocks, T., et al., *Experimental RTM manufacturing analysis of carbon/epoxy composites for aerospace application*. *Materials Research*, 2013. **16**: p. 1175-1182.
4. Rezende, M.C., M.L. Costa, and E.C. Botelho, *Compósitos Estruturais: tecnologia e prática*. 2011, São Paulo: Artliber Editora. 396.
5. Marklund, E., L.E. Asp, and R. Olsson, *Transverse strength of unidirectional non-crimp fabric composites: Multiscale modelling*. *Composites Part B: Engineering*, 2014. **65**: p. 47-56.
6. Ornaghi Jr., H.L., *Caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos híbridos vidro/sisal moldados por RTM*, in *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. 2009, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 80.
7. Naik, N.K., M. Sirisha, and A. Inani, *Permeability characterization of polymer matrix composites by RTM/VARTM*. *Progress in Aerospace Sciences*, 2014. **65**: p. 22-40.
8. Galvão, L.F.B., *A influência do processo de cura nas propriedades do compósito estrutural carbono/epóxi fabricado via VARTM: processamento e caracterização*, in *Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá*. 2012, Universidade Estadual Paulista: Guaratinguetá. p. 95.
9. Cioffi, M.O.H., *Resina epóxi reforçada com tecido de carbono não dobrável por processo RTM*, in *Faculdade de Engenharia 2011*, Universidade Estadual Paulista: Guaratinguetá, SP. p. 89.
10. Antonucci, V., et al., *Resin flow monitoring in resin film infusion process*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003. **143–144**: p. 687-692.
11. Romanzini, D., et al., *Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites*. *Materials & Design*, 2013. **47**: p. 9-15.
12. Yang, J.-L., et al., *On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance*. *Polymer*, 2006. **47**(19): p. 6745-6758.
13. Soutis, C., *Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **412**(1–2): p. 171-176.
14. Murugan, R., R. Ramesh, and K. Padmanabhan, *Investigation on Static and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Based Woven Fabric Glass/Carbon Hybrid Composite Laminates*. *Procedia Engineering*, 2014. **97**: p. 459-468.
15. Raghavan, J. and M. Meshii, *Creep of polymer composites*. *Composites Science and Technology*, 1998. **57**(12): p. 1673-1688.
16. *ASTM D3878-15, Standard Terminology for Composite Materials*. 2015, ASTM International: West Conshohocken, PA.
17. Balasubramanian, M., *Composite Materials and Processing*. 2013, India: CRC Press. 648.

18. Chung, D.D.L., *Composite Materials: Science and Applications*. Engineering Materials and Processes. 2010, India: Springer-Verlag London.
19. Penn, L.S. and T.T. Chiao, *Epoxy Resins*, in *Handbook of Composites*, G. Lubin, Editor. 1982, Van Nostrand Reinhold: New York. p. 786.
20. Kersting, D.F., G. Marinucci, and H. Wiebeck, *Reciclagem de compósitos carbono/epóxi: uso de reciclagem química associada a outros métodos*, in *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais*, 20. 2012, IPEN: Joinville, SC. p. 11907-11914.
21. Assunção, F.C.R. and e. al., *Materiais Avançados 2010-2022*. 2010, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE): Brasília, DF.
22. Almeida Jr., J.H.S., et al., *Study of hybrid intralaminar carbon/glass composites*. *Materials & Design*, 2012. **42**: p. 111-117.
23. Cioffi, M.O.H., et al., *Carbon fiber non-crimp multi-axial reinforcement and epoxy mono-component system composite: Fatigue behavior*. *Procedia Engineering*, 2010. **2**(1): p. 341-348.
24. Vallons, K., S.V. Lomov, and I. Verpoest, *Fatigue and post-fatigue behaviour of carbon/epoxy non-crimp fabric composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009. **40**(3): p. 251-259.
25. Edgren, F. and L.E. Asp, *Approximate analytical constitutive model for non-crimp fabric composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005. **36**(2): p. 173-181.
26. Pardini, L.C. and A. Gonçalves, *Processing of thermo-structural carbon-fiber reinforced carbon composites*. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2009. **1**(2): p. 231-241.
27. Rezende, M.C. and E.C. Botelho, *O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial*. *Polímeros*, 2000. **10**: p. e4-e10.
28. Sevostianov, I., V.E. Verijenko, and C.J. von Klemperer, *Mathematical model of cavitation during resin film infusion process*. *Composite Structures*, 2000. **48**(1-3): p. 197-203.
29. Marguerès, P., et al., *Characterization of a composite structure obtained by RFI using HexFIT® semi-products*. *Composites Science and Technology*, 2009. **69**(1): p. 117-124.
30. Cassu, S.N. and M.I. Felisberti, *Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas*. *Química Nova*, 2005. **28**: p. 255-263.
31. Pascault, J.-P., et al., *Thermosetting Polymers*. 1 ed. *Plastics Engineering*, ed. D.E. Hudgin. Vol. 64. 2002, New York: Marcel Dekker.
32. Feng, J. and Z. Guo, *Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites*. *Composites Part B: Engineering*, 2016. **85**: p. 161-169.
33. Price, D.M., *Thermomechanical, Dynamic Mechanical and Dielectric Methods*, in *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, P.J. Haines, Editor. 2002, Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK.
34. Lorandi, N.P., M.O.H. Cioffi, and H.L. Ornaghi Jr., *Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos*. *Scientia Cum Industria*, 2016. **4**(13): p. 48-60.
35. Nielsen, L.E. and R.F. Landel, *Mechanical properties of polymers and composites*. 2 ed. *Mechanical Engineering*, ed. L.L. Faulkner. Vol. 90. 1994, New York: Marcel Dekker, Inc. 557.
36. Idicula, M., et al., *Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites*. *Composites Science and Technology*, 2005. **65**(7-8): p. 1077-1087.

37. Deng, S., M. Hou, and L. Ye, *Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data*. *Polymer Testing*, 2007. **26**(6): p. 803-813.
38. Akay, M., *Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites*. *Composites Science and Technology*, 1993. **47**(4): p. 419-423.
39. Ornaghi, H.L., et al., *Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **118**(2): p. 887-896.
40. Findley, W.N., J.S. Lai, and K. Onaran, *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials: with an introduction to linear viscoelasticity*. 1976, Amsterdam: North-Holland.
41. Georgiopoulou, P., E. Kontou, and A. Christopoulos, *Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers*. *Composites Part B: Engineering*, 2015. **80**: p. 134-144.
42. Militký, J. and A. Jabbar, *Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites*. *Composites Part B: Engineering*, 2015. **80**: p. 361-368.
43. Goertzen, W.K. and M.R. Kessler, *Creep behavior of carbon fiber/epoxy matrix composites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2006. **421**(1–2): p. 217-225.
44. Pulngern, T., et al., *Effect of temperature on mechanical properties and creep responses for wood/PVC composites*. *Construction and Building Materials*, 2016. **111**: p. 191-198.
45. Stark, W., M. Jaunich, and J. McHugh, *Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of epoxy carbon-fibre prepregs partially cured in a discontinued autoclave analogue process*. *Polymer Testing*, 2015. **41**: p. 140-148.
46. *Carbon non-crimp fabric 200 g/m<sup>2</sup> (biaxial, 12k) 1 mq*. 2016, Sorvolando Compositi: Italy.
47. Mallarino, S., J.F. Chailan, and J.L. Vernet, *Glass fibre sizing effect on dynamic mechanical properties of cyanate ester composites I. Single frequency investigations*. *European Polymer Journal*, 2005. **41**(8): p. 1804-1811.
48. Montoro, S.R. and M.O.H. Cioffi, *DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E QUANTIDADE DE VAZIOS EM COMPÓSITOS NCF/RTM6 PROCESSADOS VIA RTM*. *RETEC*, 2015. **8**(2): p. 17-23.
49. Wu, J., et al., *Correlations between dynamic fragility and dynamic mechanical properties of several amorphous polymers*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009. **355**(34–36): p. 1755-1759.
50. Ornaghi Jr., H.L., et al., *Dynamic mechanical properties and the dynamic fragility concept applied to vegetal fiber on vegetal composite materials*. *Journal of Composite Materials*, 2015. **50**(18): p. 2469-2475.
51. Pistor, V., et al., *Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl-POSS nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2012. **532**: p. 339-345.
52. Pistor, V., et al., *Performance of poly(ehtylene-co-vinyl acetate) nanocomposites using distinct clays*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **125**(S1): p. E462-E470.
53. Dotson, T. *Relaxation Behavior in Molecular Dynamics Simulations of Simple Polymers*. CiteSeerX, 2008. DOI: 10.1.1.217.4745.
54. Almeida Jr., J.H.S., et al., *Creep and interfacial behavior for carbon fiber reinforced epoxy filament wound composites laminates*. *Mechanics of Time-Dependent Materials (em revisão)*, 2016.

55. Majda, P. and J. Skrodzewicz, *A modified creep model of epoxy adhesive at ambient temperature*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2009. **29**(4): p. 396-404.
56. Pérez, C.J., V.A. Alvarez, and A. Vázquez, *Creep behaviour of layered silicate/starch-polycaprolactone blends nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **480**(1-2): p. 259-265.
57. Du, Y., N. Yan, and M.T. Kortschot, *An experimental study of creep behavior of lightweight natural fiber-reinforced polymer composite/honeycomb core sandwich panels*. Composite Structures, 2013. **106**: p. 160-166.
58. Fancey, K.S., *A Latch-Based Weibull Model for Polymeric Creep and Recovery*. Journal of Polymer Engineering, 2001. **21**(6): p. 489.

## APÊNDICE A

Quadro comparativo das propriedades das resinas epóxi utilizadas para a fabricação dos compósitos epóxi/tecido não-dobrável de carbono. Estas propriedades foram retiradas dos respectivos *data sheets* de cada resina, disponibilizados pelos fabricantes.

Propriedade da resina pura	PRISM™ EP2400 (Processo VARTM)	HEXPLY® 8552 (Processo RFI)
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,24	1,30
T <sub>g</sub> condição seca (°C)	179	200
T <sub>g</sub> condição úmida* (°C)	163	154
Resistência à Tração (MPa)	95	121
Módulo de Elasticidade (GPa)	3,40	4,67

\* 48 h em água em ebulição.