DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA REPARO DE DUTOS SUBMARINOS UTILIZANDO MATERIAIS COMPÓSITOS

Alexandre Nascimento de Sousa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

_____

Prof. Luis Henrique Leme Louro, Ph.D.

_____

Profª. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc

_____

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.

_____

Profª. Marysilvia Ferreira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2004

SOUSA, ALEXANDRE NASCIMENTO DE

Desenvolvimento de Sistema para Reparo de Dutos Submarinos Utilizando Materiais Compósitos. [Rio de Janeiro] 2004

VIII, 337 p.29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Material Compósitos

2. Reparo de Dutos

3. Envelhecimento Higrotérmico

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Ao meu Pai, Ferdinando,
À minha Mãe, Oneida,
Ao meu irmão, Alessandro,
À minha futura esposa, Josilete.

AGRADECIMENTOS:

Ao meu orientador, Prof. Fernando Luiz Bastian, pela orientação realizada de modo quase paternal e pela precisão e serenidade dispensados durante todas as fases desta tese.

Ao Prof. Luis Henrique Leme Louro, pela excelente pessoa que é, dedicada e paciente, além da confiança depositada em mim, pela sua indicação para a possível realização do curso de doutorado.

À Prof[a]. Verônica Maria de Araújo Calado pelas opiniões e auxílios dados durante a fase experimental desta tese e pela realização dos ensaios das análises dinânico-mecânicas.

À Prof[a]. Marysilvia Ferreira pelos ensinamentos transmitidos durante as disciplinas do curso de doutorado e nas fases posteriores desta tese.

Aos demais professores do curso de doutorado que me lecionaram onde muitos conhecimentos foram obtidos.

Aos estagiários técnicos Marcus e Vinícius pela indispensável ajuda na preparação dos infinitos corpos de prova com paciência, rapidez e precisão, e pela amizade construída.

Ao técnico do Laboratório de Propriedades Mecânicas, Robson, pela grande amizade e ajuda durante a fase experimental da tese e aos técnicos do Laboratório de Microscopia Ótica e de Preparação de Amostras, Nelson e Júlio; do Laboratório de Microscopia Eletrônica, José Roberto, Reinaldo e Márcia.

A todos os demais técnicos do PEMM: Oswaldo, Luiz, Ivan, Laércio, Jakson, Roberto, Laércio, Flávio, Alecir, Antônio e Joãos. A todos os demais funcionários técnicos e administrativos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Aos professores responsáveis pelos Laboratórios de Propriedades Mecânicas, Microscopias Ótica e Eletrônica, Corrosão, Análise Química e demais Laboratórios utilizados durante a toda a tese.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Materiais Compósitos e companheiros das turmas do curso de doutorado.

Enfim, a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho de tese.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de pós-graduação à nível de Doutorado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA REPARO DE DUTOS SUBMARINOS UTILIZANDO MATERIAIS COMPÓSITOS

Alexandre Nascimento de Sousa

Outubro/2004

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo desta tese foi o desenvolvimento de um sistema para reparo de dutos submarinos constituído de um material compósito de matriz polimérica reforçado por tecido de fibra de vidro e um adesivo polimérico reforçado por "filler".

Para o desenvolvimento e otimização das propriedades mecânicas de resistência e tenacidade sob tração da matriz polimérica foram realizados o estudo das variações na formulação dos sistemas poliméricos, avaliação das propriedades mecânicas sob tração, caracterização microestrutural e análise fractográfica. A seleção final da matriz polimérica a ser utilizada no desenvolvimento do material compósito, recaiu no sistema polimérico denominado 8003+40%104.

Para o desenvolvimento e otimização das propriedades mecânicas de resistência e tenacidade sob tração do material compósito foi utilizada a matriz polimérica otimizada anteriormente e então realizados o estudo das variações do tipo de tecido e a fração volumétrica de fibras, avaliação das propriedades mecânicas sob tração, caracterização microestrutural e análise fractográfica. A seleção final do material compósito a ser utilizado no sistema de reparo recaiu no material compósito otimizado denominado 120/65.

Para o desenvolvimento e otimização das propriedades mecânicas de resistência e tenacidade sob tração do adesivo polimérico foram realizados o estudo das variações do tipo de "fillers" e fração volumétrica de cargas, avaliação das propriedades mecânicas sob tração, caracterização microestrutural e análise fractográfica. A seleção final do adesivo polimérico a ser utilizado no sistema de reparo recaiu no sistema polimérico denominado 331+12+5%Q.

Para avaliação das propriedades físicas e mecânicas de resistência e tenacidade sob tração do material compósito e do adesivo poliméricos desenvolvidos, após a exposição ao efeito higrotérmico da água salgada à 60^{o}C, foram realizados: ensaios de imersão; ensaios de tração; ensaios de análise dinâmico-mecânica; caracterização microestrutural; e análise fractográfica.

Os ensaios de envelhecimento higrotérmico produziram importantes alterações nas propriedades físicas e mecânicas, devido às degradações físicas e químicas, provocadas pela absorção de água, à alta temperatura.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF A SYSTEM OF REPAIR OF SUBMARINE PIPES USING COMPOSITE MATERIALS

Alexandre Nascimento de Sousa

October/2004

Advisor: Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The objective of this thesis was the development of a system of repair of submarine steel pipes using an epoxy matrix composite material reinforced by woven E fiber glass and an adhesive reinforced by a particulate filler.

In the order to development and to optimize the mechanical properties of the polymeric matrix studies were done using different formulations of the polymerics resins. The selection of the best combination was done based on the tensile mechanical properties, microstructure and fractographic analysis. The polymeric matrix selected was the combination designed 8003+40%104.

The composite material was developed using the matrix selected early and performed different types of woven and the fractions of fibers. The selection of the best combination of composite material was done based on same methodology utilized on development of polymeric matrix. The choice was the composite material designed 120/65.

A polymeric adhesive was developed using different types of fillers in different fractions. The selection of the best combination of composite material was done based on same methodology utilized on development of polymeric matrix. The choice was the polymeric adhesive designed 331+12+5%Q.

The selected composite material and polymeric adhesive were exposed to hygrothermal tests in salt water at 60^{o}C for different periods of time. After this the samples were subjected to tensile test, microstructural characterization and fractographic analysis.

The hygrothermal tests promoted important alteration on the physical and mechanical properties of the composite materials and polymeric adhesive due to the chemical and physical degradation of the materials caused by absorption water at high temperature.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. INTEGRIDADE DE DUTOS:

1.1. Agências Reguladoras 4
1.2. Material para Dutos Submarinos 6
1.3. Acidentes com Dutos 7
1.4. Causas de Falhas de Dutos Submarinos 8
1.5. Monitoramento da corrosão 11
1.6. Normas de Segurança 13

II.2.REPARO DE DUTOS

2.1. Avaliação Estrutural 16
2.2. Técnicas Convencionais para o Reparo de Dutos 17
2.3. Técnica de Reparo com Materiais Compósitos 19
2.4. Sistema Clock Spring© 24
2.5. Modificação das Normas de Segurança 25

II.3. MATERIAIS COMPÓSITOS:

3.1. Materiais Compósito Reforçados por Fibras 30
3.2. Fibras de Vidro 31

II.4.RESINA EPÓXI

4.1. Estrutura Química 34
4.2. Agentes de Cura para Resina Epóxi 36
4.3. Agentes Flexibilizadores/Cura para Resinas Epóxi 39

II.5. ADESIVOS

5.1. Processos de Cura 42
5.2. Adesivos à base de Epóxi 44
5.3. Tipos de “Fillers” 46

II.6. DIFUSÃO EM POLÍMEROS

6.1. Tipos de Absorção em Polímeros 53
6.2. Absorção de Água em Resinas Epóxi 59
6.3. Efeito nas Propriedades da Resina Epóxi 70
6.4. Efeitos nas Propriedades do Material Compósito 74

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. MATERIAIS

1.1. Resinas Epóxi 79
1.2. Agentes de Cura e Flexibilizadores/Cura 79
1.3. Cargas Particuladas ("Fillers") 80
1.4. Fibras de Vidro 80

III.2. MÉTODOS

2.1. Desenvolvimento e Otimização da Matriz Polimérica 81
2.2. Desenvolvimento e Otimização do Material Compósito 85
2.3. Desenvolvimento e Otimização do Adesivo Polimérico 89
2.4. Envelhecimentos Higrotérmicos do Material Compósito e do Adesivo Polimérico Otimizados 93

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. DESENVOLVIMENTO DA MATRIZ POLIMÉRICA

1.1. Modificação Química das Resinas Epóxi 97
1.2. Ensaios Mecânicos de Tração 102
1.3. Análise das Propriedades Mecânicas 108
1.4. Análises Fractográficas 128

IV.2. DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL COMPÓSITO

2.1. Caracterização dos Tecidos de Fibra de Vidro 146
2.2. Modificação Física dos Materiais Compósitos 153
2.3. Caracterização Microestrutural 156
2.4. Ensaios Mecânicos de Tração 158
2.5. Análise das Propriedades Mecânicas 163
2.6. Análises Fractográficas 185

IV.3. DESENVOLVIMENTO DO ADESIVO POLIMÉRICO

3.1. Caracterização dos "Fillers" 201
3.2. Modificação Física do Adesivo Polimérico 209
3.3. Ensaios Mecânicos de Tração 212
3.4. Análise das Propriedades Mecânicas 219
3.5. Análises Fractográficas 240

IV.4. ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DO MATERIAL COMPÓSITO

4.1. Ensaios de Envelhecimento Higrotérmico 257
4.2. Ensaios Mecânicos de Tração 265
4.3. Análise das Propriedades Mecânicas 268
4.4. Análises Fractográficas 273

IV.5. ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DO ADESIVO POLIMÉRICO

5.1. Ensaios de Envelhecimento Higrotérmico 286
5.2. Ensaios Mecânicos de Tração 293
5.3. Análise das Propriedades Mecânicas 296
5.4. Análises Fractográficas 301

V. CONCLUSÕES 309

VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 314

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 315

VII. APÊNDICE 327

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

As companhias de exploração “off-shore”, desde as suas primeiras atividades nos Estados Unidos, tem progressivamente melhorado suas práticas de operação, com novos materiais, projetos mais avançados, e técnicas mais eficientes para construção, operação e manutenção de dutos submarinos.

Tecnologias estão sendo desenvolvidas para a exploração “off-shore” em águas mais profundas. Hoje, estas companhias operam com segurança em águas com profundidade de quase 2.000 m. Em 1999, foi obtido o recorde de exploração em águas profundas, pela companhia de petróleo brasileiro Petrobrás S.A., no poço de Roncador, com a profundidade de exploração de 1853 m, localizado na Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro, responsável por mais de 70% da produção total de petróleo no país.

Nos Estados Unidos, os primeiros campos de exploração “off-shore” foram iniciados há mais de 130 anos sendo emitida, em 1869, a primeira patente para uma plataforma de exploração “off-shore”.

O início do desenvolvimento da perfuração e produção “off-shore” foi marcado pela utilização de pontes ou “piers” que eram lançados sobre o mar, a partir da costa, com os quais eram realizados os trabalhos de perfuração e exploração. Este procedimento representava uma extensão da tecnologia utilizada na exploração “on-shore” e, geralmente, estes campos produtores submarinos eram extensões subterrâneas dos campos “on-shore”.

Na medida das descobertas de novos campos de exploração de petróleo, em águas mais profundas, os métodos iniciais de lançamento de pontes ou “piers” tornou-se anti-econômicos, o que motivou o desenvolvimento de novos meios para exploração “off-shore”.

Um dos primeiros meios desenvolvidos foi a plataforma fixa com jaqueta de aço. Esta plataforma era fixada no solo marinho, tornando-se a base para a perfuração, produção e transporte da produção.

Os sistema submarinos de produção “off-shore” ganharam a aceitação inicial como agregados aos sistemas de plataforma fixa, possibilitando a exploração de áreas na periferia de um campo fora do alcance dos poços perfurados e desviados de uma plataforma fixa.

As primeiras “completações” de poços submarinos, operações que permitem o início da produção de um poço, foram concluídas no lago Erie, no Canadá, em 1943. Desde então, o número de sistemas submarinos cresceu em todo o mundo de, aproximadamente 80 na década de 70, para cerca de 600 em 1994 e com previsão de aumento para mais de 2000 para década de 2000.

Atualmente, as duas regiões que tiveram um maior aumento na implantação de sistemas submarinos foram o Brasil e o Mar do Norte, com cerca de 60% de todos os desenvolvimentos deste tipo de exploração no mundo.

Diversos tipos de falhas em dutos têm sido identificados pela indústria de exploração de petróleo, de acordo com a sua causa inicial. A corrosão, interna e externa, é a causa mais relatada de falhas em acidentes, em torno de 50%, seguida por atividades marítimas, cerca de 14%, e forças naturais com 12%.

Para a avaliação integridade estrutural externa, em dutos submarinos, são realizadas inspeções submarinas, através de mergulhadores ou por veículos operados remotamente (ROV’S - Remote Operated Vehicles). Os principais itens verificados são as condições externas do duto, o sistema de proteção catódica e a inexistência de suporte ou vãos livres no solo do oceano.

Para a avaliação integridade estrutural interna, existe a necessidade de equipamentos para inspeção autônoma que possa percorrer internamente o duto para o monitoramento da corrosão interna. “Pigs” geométricos, instrumentados, ou de alta resolução, são ferramentas que evoluíram na tentativa de dimensionar com precisão os defeitos, de forma a possibilitar cálculos de avaliação de integridade.

Somente a realização da inspeção com “pig” não fornece um diagnóstico sobre a integridade do duto. Conhecidas as dimensões e localização do defeito é necessário aplicar um método de avaliação estrutural para chegar ao diagnóstico correto. Comprovada a condição de insegurança do duto corroído, é necessário fazer o reparo ou reduzir a sua pressão de operação.

Para o processo de reparo de dutos terrestres ou submarinos, o processo de soldagem é o método de reparo mais comum e utilizado.

Em dutos terrestres, as dificuldades a serem encontradas na execução de um reparo dependem das características do duto e dos recursos da técnica de reparo escolhida. Em adição, existe um alto nível de perigo envolvendo no processo de soldagem dos dutos durante o reparo. A complexidade e dificuldade inerente ao processo de soldagem aumentam drasticamente quando o duto corroído é parte de uma

instalação de exploração submarina. Os custos dos materiais e mão-de-obra envolvidos no reparo do dano aumentam exponencialmente quando o processo de soldagem é realizado em um ambiente submarino.

Recentemente, os materiais compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras têm estabelecido uma forte posição na infra-estrutura da engenharia civil como meio efetivo de reparo e reabilitação, assim como na construção de novos sistemas estruturais Contudo, o uso de materiais compósitos no reparo e reabilitação de dutos é um novo conceito que apresenta um grande potencial para evolução das técnicas convencionais para o reparo de dutos, atualmente utilizadas.

Atualmente, o uso de material compósito para o reparo definitivo de dutos terrestres é apenas permitido para os defeitos provocados por corrosão externa. Para corrosão interna, o reparo com material compósito é considerado provisório devido, ainda, à falta de controle sobre a evolução do processo da corrosão.

As técnicas de reparo de dutos terrestres, com material compósito, têm demostrado vantagens sobre as técnicas convencionais devido, principalmente, a sua simplicidade de aplicação. Assim, para dutos terrestres, o reparo com material compósito em dutos corroídos já é realizado com relativa simplicidade. Com isto, são reduzidos o custo, o risco de acidentes e o tempo de aplicação do reparo, que pode ainda ser realizado sem a interrupção da operação do duto.

Para o reparo de dutos submarinos não existe até o presente um material destinado especificamente com este finalidade e que esteja sendo produzido à nível comercial.

Devido às características particularmente agressivas dos ambientes submarinos, e com isso a menor durabilidade da junta adesiva em comparação aos reparos convencionais soldados, o uso de material compósito polimérico para o reparo de dutos submarinos seria um excelente método para o reparo temporário, de médio prazo, em defeitos provocados por corrosão interna, enquanto um novo trecho definitivo está sendo construído.

Além disso, são adicionadas as vantagens de não necessitar da interrupção da instalação durante a realização do reparo; os riscos de acidentes e os custos de aplicação são consideravelmente menores do que os envolvidos nos reparos com as técnicas convencionais utilizando o processo de soldagem; além da não necessidade do treinamento especial de mão-de-obra para a realização deste reparo devido à relativa facilidade de sua aplicação.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. INTEGRIDADE DE DUTOS SUBMARINOS

1.1. Agências Reguladoras

As agências do Escritório de Segurança de Dutos (OPS - Office of Pipeline Safety) do Departamento de Transporte (Department of Tranportation - DOT) e do Serviço de Gerenciamento de Minerais (MMS - Minerals Management Service) do Departamento do Interior (DOI- Department of Interior) dos Estados Unidos regulamentam as normas de segurança para a manutenção e inspeção em dutos terrestres e submarinos para o transporte de líquidos perigosos, como petróleo, e para o transporte de gás [1].

Escritório de Segurança em Dutos (OPS - Office of Pipeline Safety)

A agência OPS licencia a inspeção e manutenção aos operadores, além da realização de auditorias periódicas nos relatórios de segurança das companhias.

As normas da agencia OPS exigem das operadoras a realização de inspeções dos dutos “off-shore” contra vazamentos, não menos do que uma vez por ano em dutos para o transporte de gás, de acordo com a norma 49 CFR, parte 192, e de 26 vezes por ano em dutos para o transporte de líquidos perigosos, de acordo com a norma 49 CFR, parte 195.

Intervalos periódicos para sistema de proteção catódica, válvulas, e outros dispositivos também são especificados nas normas desta agência [1].

As normas de segurança 49 CFR, parte192, que regulariza o transporte de gás em duto e 49 CFR, parte 195, que regulariza o transporte de líquidos perigosos em dutos, seguem os critérios da NACE (National Association of Corrosive Engineering).

Na prática, as normas para proteção contra a corrosão de dutos de petróleo são similares às empregadas em dutos para transporte de gás.

Serviço de Gerenciamento de Minerais (MMS-Minerals Management Service)

O programa de inspeção da agência do MMS é maior e mais rigoroso do que da agência OPS, com visitas frequentes as plataformas “off-shore” e exigência de relatórios formais.

As licenças fornecidas pela agência do MMS requerem que o operador reuna as normas de projeto da agência reguladora OPS para prevenção contra corrosão. A agência também mantém uma base de dados de sistemas de proteção catódica, para que os operadores possam ser notificados quando o sistema necessitar de inspeção [1].

A agência do MMS requer que o operador inspecione as linhas de dutos regularmente, no mínimo mensalmente, para a evidência de vazamentos.

Em adição, os operadores devem realizar a medição do potencial duto-eletrólito anualmente, para assegurar a proteção catódica dos dutos equipados com retificadores ou anodos com expectativa de vida de mais de 20 anos, onde os resultados devem ser relatados ao supervisor regional.

1.2. Materiais para Dutos Submarinos

Dutos submarinos são construídos com aços-carbono de alta-resistência, de diferentes classes. Todos os materiais dos dutos e suas flanges são especificados de acordo com as normas promulgadas por sociedades técnicas tais como a API (American Petroleum Institute) e a ASME (American Society of Mechanical Enginneering) [2].

A seleção para materiais dos dutos "off-shore" em sistemas de exploração submarina é governada, principalmente, pelos fatores de resistência mecânica e problemas de corrosão interna.

Dutos submarinos utilizados em sistemas de exploração "off-shore" são projetados para pressões e tensões de lançamento muito maiores do que nos dutos "on-shore". Consequentemente devem ser utilizados aços muito mais resistentes ou com espessura de paredes maiores.

As classes de materiais utilizadas para dutos "off-shore" recaem entre as classes X60 e X70, com a classe X60 e 65 mais comumente utilizadas. A classe X70 é usada somente em poucos dutos "off-shore" e somente para serviços de óleos doces ou "sweet", sem a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S).

Assim, o material mais comum e mais econômico utilizado em dutos submarinos para o transporte de gás e petróleo é o aço C-Mn, à base de Carbono-Manganês, em dutos soldados longitudinalmente [2].

Para serviços em óleos ácidos ou "sour", com a presença de H_2S, são fornecidos aços especiais C-Mn. Estes materiais são pelo menos 10% mais caros do que dutos para tradicionais para serviços em óleos doces, ou "sweet", sem a presença de H_2S.

Tradicionalmente, as normas do Instituto Americano de Petróleo (API-American Petroleum Institute) API 5L são utilizadas como referência quando uma linha de dutos "on-shore" é especificada [3]. Contudo, em dutos "off-shore" para serviços com óleos doces ou ácidos ou "sour", são aplicadas as normas ISO 3183 [4] e prEN 10208-3 [5].

1.3. Acidentes com Dutos

Acidentes envolvendo indústrias químicas e petroquímicas podem ser categorizados em dois principais grupos: acidentes em instalações fixas e acidentes em transportes.

Em instalação fixa são considerados todos os acidentes ocorrendo na indústria em diferentes estágios de operação. Em acidentes em transporte são considerados os acidentes ocorridos durante o transporte, carregamento ou descarregamento dos produtos.

Uma busca da literatura cobrindo o período de 1926 a 1997 forneceu 3.222 acidentes envolvendo estas indústrias [6]. Do total, 54% foram acidentes em instalações fixas, 41% em transporte e 5% uma mistura de tipos de acidentes. Dos 1.320, 37% ocorreram durante o transporte ferroviário; 29% no transporte rodoviário; 6% durante o transporte marítimo; 18% em transporte em dutos; 4% durante o transporte "off-shore" até "on-shore" e o restante durante o carregamento e descarregamento.

Existe uma incerteza nos dados, pois os dutos podem ser considerados instalações fixas ou meio de transporte.

Assim, as porções de dutos que entram nas áreas industriais devem ser consideradas instalações fixas e a porção fora da periferia industrial devem ser consideradas como meio de transporte.

De qualquer forma, o transporte por dutos é consideravelmente seguro, uma vez que as condições de transporte dos produtos, como fluxo, temperatura, pressão, assim como a rota do duto são cuidadosamente monitorados.

1.4. Causas de Falhas de Dutos Submarinos

Diversos tipos de falhas em dutos têm sido identificados pela indústria de exploração de petróleo, de acordo com a sua causa inicial. As causas de falhas em dutos submarinos foram divididas em diferentes categorias pelas agências reguladoras OPS e MMS [7]: corrosão (externa e interna); atividades marítimas (ancoras, redes, e contatos com embarcações); forças naturais (tempestades, furacões, e deslizamento do solo); e outras ou desconhecidas (incluindo eventos atribuídos à "falhas do material").

A corrosão interna e externa é a causa mais relatada de falhas em acidentes, em torno de 50%, seguida por atividades marítimas, cerca de 14%, e forças naturais com 12%.

Os dados das causas de falhas de dutos em função dos produtos transportados, óleo e gás, também foram determinados [7].

Não parece existir correlação entre as causas de falhas relatadas e o produto transportado pelos dutos submarinos analisados. Este resultado é intuitivamente satisfatório para todas as principais categorias de falha, exceto para corrosão, onde em dutos para transporte de gás seria esperado existirem maiores taxas de corrosão interna, pois a salmoura e outras substâncias corrosivas produzidas são, normalmente, menos facilmente removidas por este produto.

A corrosão pode ocorrer na parte interna ou externa ao duto e tende a ocorrer em locais pré-determinados.

A corrosão externa é mais predominante na zona de respingo ou "splash zone", na superfície do mar, onde a ação da onda pode degradar o recobrimento protetor.

A corrosão interna em dutos submarinos ocorre, principalmente, nos cotovelos na base de conexão com os "risers", onde salmoura, bactérias, e outros agentes corrosivos tendem a acumular, especialmente em linhas de gás; ocorre também em linhas de fluxo de pequeno diâmetro, onde os dutos são conectados diretamente nos poços de produção, onde líquidos corrosivos e areia são contidos no fluido não processado [8].

Corrosão Externa:

Dutos submarinos são protegidos contra a corrosão externa por recobrimentos protetores e por proteção catódica. Em dutos de grandes diâmetros, um pesado recobrimento de concreto é adicionado para fornecer estabilidade e, adicionalmente, alguma proteção mecânica. A norma 49 CFR partes 192 da agência OPS prescreve requisitos de ensaios e intervalos para verificar a eficácia da proteção catódica [8].

Corrosão Interna:

O fenômeno de corrosão interna é bem entendido pelas companhias exploradoras de petróleo e gás, mas requer aumento na atenção nos dutos conforme o envelhecimento dos campos de produção [9].

Nas linhas de líquidos e gás, misturas corrosivas de materiais estranhos, não removidos pelo equipamento de produção, como salmoura, e bactérias das reservas de produção, são transportadas junto com o produto principal.

Em geral, a corrosão interna é concentrada em pontos baixos no duto, especialmente em linhas de gás, pois as substâncias corrosivas são mais pesadas do que o produto principal.

No oceano, baixas temperaturas ao redor dos dutos causam a condensação do vapor retido, resultando na formação de líquidos corrosivos. Futuras mudanças para a produção em águas mais profundas tenderão a aumentar a condensação desses fluidos corrosivos, pois os dutos transportarão mais misturas de fluidos a distâncias maiores [9].

A corrosão interna é mais difícil de ser localizada e quantificada do que a corrosão externa devido, principalmente a dificuldade do acesso às amostras de pontos intermediários ao longo do comprimento dos dutos “off-shore”.

Nas instalações “on-shore” e “off-shore”, mesmo sob as melhores circunstâncias, podem ser difíceis determinar onde a velocidade do fluido e as características do duto combinam-se para permitir a decantação do líquido corrosivo e causar a erosão do duto. A química do fluido e a natureza das substâncias retidas afetam a atividade de corrosão interna

É impossível chegar-se a uma conclusão segura quanto ao perfil da corrosão interna, pois mais de 1/3 dos relatórios sobre falhas por corrosão não especificam o local da corrosão. Contudo, análises mostram que cerca de 70% das falhas ocorreram

em dutos com diâmetro de 6” ou menores, e que 78% ocorreram nos “risers” que ligam os dutos rígidos submarinos à plataforma [9].

Nestes “risers”, as falhas ocorreram em locais com corrosão no fundo do duto na curvatura do duto onde os “risers” encontram o fundo do mar. Contudo, os dados existentes são insuficientes para estabelecer estes perfis com segurança.

O conhecimento destes padrões de ocorrência da corrosão interna e externa permite direcionar o uso de técnicas específicas de inspeção e reparo.

1.5. Monitoramento da corrosão

1.5.1. Corrosão Externa: Inspeção submarina

Inspeções submarinas de dutos são realizadas periodicamente para avaliar a integridade externa do duto. A periodicidade pode variar em função da classificação que o duto recebe, do estado crítico do duto e da sua vida útil. Os principais itens verificados são a condição externa do duto, o sistema de proteção catódica e a inexistência de suporte ou vãos livres no solo do oceano [10].

Sobre a condição externa são reportados cruzamentos, amassamentos, enterramentos, entulhos. Os resultados devem fornecer ainda uma completa avaliação do atual estado de proteção catódica do duto e da vida remanescente do sistema. Quanto aos vãos livres, devem-se reportar todos os vãos acima de 50% do valor de vão livre critico.

Todos os eventos devem ser registrados separadamente por duto, sob a forma de relatório digital com mapas e fitas de vídeos referenciados às coordenadas de localização do duto, profundidade e distância percorrida ao longo do duto [10].

1.5.2. Corrosão interna: Utilização de “pigs”

Para realização da inspeção dos dutos utilizando “pig” geométrico, faz-se necessário uma etapa prévia de preparação do duto para inspeção, a qual consiste na remoção dos resíduos depositados sobre a superfície interna das paredes dos dutos.

O objetivo da limpeza é preparar a superfície de modo a possibilitar um perfeito acesso do “pig” de inspeção em todo o comprimento do duto além de evitar riscos de seu aprisionamento pelo acumulo de resíduos não removidos à sua frente [10].

“Pigs” de Limpeza:

Normalmente, o controle da corrosão interna em dutos é realizado através “pigs” de limpeza, com a forma de esferas plásticas ou de borracha, duras e resistentes à abrasão, que são transportados com o fluxo do produto, para a remoção de substâncias estranhas para pontos de purga, onde são removidos da linha.

O material removido é analisado para determinar a adequação das medições do controle de corrosão interna, incluindo qualquer programa de injeção do inibidor de corrosão.

A passagem rotineira de "pigs" de limpeza é uma prática operacional mandatária para a preservação da condição interna dos dutos. Uma rotina ideal é aquela que quando aplicada, consegue evitar o acumulo de depósitos e de fases líquidas, evitando a ocorrência de processos corrosivos localizados.

Uma precisa avaliação da extensão e distribuição do processo de corrosão interna é realizada através da utilização de um "pig" geométrico capaz de medir o diâmetro interno e espessura da parede do duto, e identificar a posição axial e circunferencial dos pontos de corrosão.

Inspeção com "pigs" Geométricos:

Para a avaliação integridade estrutural interna, existe a necessidade de equipamentos para inspeção autônoma que possa percorrer internamente o duto para o monitoramento da corrosão interna [11].

"Pigs" geométricos, instrumentados, ou de alta resolução, são ferramentas que evoluíram na tentativa de dimensionar com precisão os defeitos, de forma a possibilitar cálculos de avaliação de integridade.

Os "pigs" geométricos utilizam métodos magnéticos para os processos de inspeção em linha (ILI - In Line Inspection).] e são baseadas no mecanismo de fuga de fluxo magnético (MFL – Magnetic Flux Leakage) [11].

As medições obtidas por estes métodos são somente de natureza qualitativa e são necessárias verificações adicionais em campo, através de inspeções submarinas, para a certificação da gravidade das indicações. Além disso, é necessário aplicar um método de avaliação estrutural para chegar ao diagnóstico correto [10].

1.6. Normas de Segurança

Estão resumidos abaixo alguns parágrafos das duas normas de segurança em dutos da agência reguladora Escritório de Segurança de Dutos (OPS – Office Pipeline Safety) que especifica os defeitos e métodos de reparo convencionais de dutos.

A norma 49 CFR, parte 192 regulamenta a transmissão de gás e linhas de distribuição, e a norma 49 CFR, parte 195, regulamenta o transporte de líquidos perigosos.

Na Tabela 1 são mostradas as seções e parágrafos que especificam os defeitos e os métodos para reparo de corrosão e outros defeitos em dutos dúcteis metálicos.

Tabela 1: Parágrafos selecionados para os métodos convencionais de reparo de dutos de acordo com as normas de segurança 49 CFR, partes 192 e 195.

Seção da Norma	Tipo de Duto	Defeito	Método Convencional para o Reparo
§ 192.309(b)	Aço para linha de transmissão principal ou ramais.	Mossa com características particulares.	**Remover por corte todo o comprimento danificado do duto.**
§ 192.485(a)	Linhas de transmissão metálicas	Grande área de corrosão geral que não suporta a Pressão Máxima de Operação Disponível (MAOP - maximum allowable operating pressure).	**Remover por corte todo o comprimento danificado do duto, a menos que a pressão de operação seja reduzida.**
§ 192.487(a)	Linhas de transmissão metálicas (exceto ferro fundido)	Grande área de corrosão geral que não suporta a MAOP or possui mais do que 70% de perda de parede.	**Remover por corte todo comprimento danificado do duto.**
§ 192.713	Aço de alta-resistência para linha de transmissão principal.	Imperfeições ou danos impedindo o serviço de projeto do duto.	**Remover por corte todo o comprimento danificado do duto ou realizar o envolvimento do duto por soldagem de luva bi-partida**
§ 192.717	Aços para linha de transmissão	Defeito com vazamento.	**Remover por corte todo comprimento danificado do duto ou realizar o envolvimento do duto por soldagem de luva bi-partida, ou outro método de reparo especificado pela norma**
§ 195.416(f)	Aços para linha de transmissão.	Grande área de corrosão geral reduz a espessura da parede abaixo da mínima especificado pela norma.	**Remover por corte todo e o comprimento danificado do duto, a menos que a pressão de operação seja reduzida.**

Considerações sobre as Normas

De acordo com a norma 49 CFR 192.309 (b), se um operador descobre um duto com defeito durante a construção de um linha de dutos, para ser operada a 20% ou mais do limite de escoamento mínimo especificado (SMYS), esta norma requer que o operador remova o defeito pelo corte de um segmento do duto contendo o mesmo.

Deste modo, a exigência para reparo especificada pela norma não permite ao operador usar tecnologias novas ou mais inovadas para o reparo do defeito, faltando flexibilidade à norma.

Do mesmo modo, a norma 49 CFR 192.713, para manutenção de dutos de aços de linhas de transmissão de gás, operando a 40% do limite de escoamento mínimo especificado (SMYS), também não permite o uso de novas tecnologias para o reparo.

Em algumas outras seções da norma da OPS também falta flexibilidade. De acordo com a norma 49 CFR 192.485(a), regulamentando o reparo de dutos corroídos em linhas de transmissão de gás: se um duto possui uma grande área de corrosão generalizada, que reduz a parede do duto para menos do que a espessura mínima requerida, o duto deve ser substituído, a menos que sua pressão de operação seja reduzida.

O mesmo procedimento é aplicado em linhas de dutos para o transporte de líquidos perigosos ou de dióxido de carbono (CO_2), de acordo com a norma 49 CFR 195.416(f).

Pode ser exposto que todas estas normas de segurança de dutos, nas seções relativas aos métodos para reparo foram baseadas nas recomendações práticas da indústria, em vigor há mais de 30 anos.

Os parágrafos §§ 192.309(b) e 192.713 foram baseados no código B31.8; e o parágrafo §§195.416(f) foi baseado no código B31.4, ambos da edição da Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos (ASME- American Society of Mechanical Engineers) de 1966.

Os parágrafos §§ 192.485(a) e 192.487(a) foram baseados na edição de 1969 da norma RP-01-69 da Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão (NACE - National Association of Corrosion Engineers).

Com base nestas considerações, foi exposto pelo órgão federal americano da Administração dos Programas Especiais e Pesquisa (RSPA - Research and Special Programs Administration) ao Departamento de Transporte (DOT) que as normas da

agência OPS não forneciam a oportunidade de possibilitar a introdução de métodos de reparo inovadores e também desencorajava os operadores ao desenvolvimento de novos métodos para reparo.

A partir disto, e após análises do DOT, houve, em 13 de Janeiro de 2000, a flexibilização dos métodos de reparo através das renúncias de direito de vários requisitos em diversos parágrafos as normas 49 CFR, partes 192 e 195, permitindo a utilização de outros métodos de reparo com técnicas inovadoras. Esta flexibilização ocorreu pela aprovação do sistema de reparo para Clock Spring®.

Atualmente, dentre os poucos sistemas de reparo de dutos comercialmente disponíveis, este é o único sistema com aprovação pelo Departamento de Transporte Americano (DOT). Maiores detalhes deste sistema de reparo, e sua aprovação final serão descritos posteriormente neste trabalho.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.2. REPARO DE DUTOS

2.1. Avaliação Estrutural:

Em linhas de dutos, o levantamento das áreas com perda de espessura por corrosão interna é realizado através da inspeção com equipamentos específicos, denominados “pigs” geométricos.

Somente a realização da inspeção com “pig” não fornece um diagnóstico sobre a integridade do duto. Conhecidas as dimensões e localização do defeito, de acordo com as normas de segurança 49 CFR, partes 192 e 195, é necessário aplicar um método de avaliação estrutural para chegar ao diagnóstico correto, que constatará se a pressão admissível da área do duto com corrosão é menor que a pressão de operação mínima requerida (MAOP). Comprovada a condição de insegurança do duto corroído, é necessário fazer o reparo ou reduzir a sua pressão de operação [14].

Na avaliação estrutural, a profundidade do defeito é a dimensão que deve ser mais precisamente avaliada. Isto se deve basicamente a dois fatores [14]:

a) É esta dimensão a mais relevante nos cálculos de resistência remanescente.

b) As falhas observadas nos dutos são decorrentes de processo localizado de corrosão onde a espessura se reduz progressivamente até o início de um eventual vazamento.

O critério normativo mais utilizado na avaliação da resistência remanescente de dutos corroídos é o da norma da American Standart Mechanical Engineers – ASME, código B31 G. Segundo este critério, independe da realização de cálculos, quando a espessura remanescente do duto é menor que 20% da espessura original, a realização do reparo é obrigatória.

Este critério foi obtido através de ensaios experimentais em trechos de dutos corroídos e apresenta as seguintes restrições [15]:

a) não é aplicável para trechos de dutos sujeitos a outras tensões além das geradas pela pressão interna como a flexão dos dutos.

b) não se aplica aos defeitos planares como trincas ou dobras e em defeitos nas juntas soldadas ou na zona afetada pelo calor.

c) não se aplica aos defeitos circuferenciais ou para defeitos localizados em curvas

Alguns defeitos, infelizmente, ocorrem em formas e situações onde o critério B31G não é aplicável. Desta forma, muitas operadoras de dutos têm financiado projetos multi-clientes que busquem critérios para diversas situações, bem como critérios que sejam menos conservadores que a B31G.

2.2. Técnicas Convencionais para o Reparo de Dutos

De acordo com o requerido nas normas de segurança 49 CFR, partes 192 e 195, e de acordo com o descrito na norma API RP 1107 do Instituto Americano de Petróleo (API - American Petroleum Institute), para o processo de reparo de dutos, o processo de soldagem é o método mais comum utilizado como reparo.

Existem três técnicas clássicas de reparo de dutos: corte e substituição; luva bi-partida; luva bi-partida com enchimento [16].

a) Corte e Substituição:

Esta técnica é a mais indicada na recuperação de segmentos de dutos com corrosão severa ou que possuam defeitos com vazamentos e consiste no corte e substituição do segmento do duto corroído ou danificado.

No entanto, sua execução gera diversos transtornos operacionais e logísticos além da interrupção da operação do duto. Também são necessários vários testes de desempenho previsto nas normas de segurança antes de ser reiniciada a operação do duto.

b) Luva Bi-partida Soldada:

Esta técnica consiste em envolver o duto com um segmento cilíndrico bi-partido, denominadas semi-luvas.

As semi-luvas devem ser confeccionadas de material similar ao duto a ser reparado, dimensionadas de maneira a envolver o segmento do duto sem deixar vazios circunferenciais, e com comprimento suficiente para cobrir toda a área danificada.

A fixação das semi-luvas é feita por soldagem e com as mesmas unidas através de soldas longitudinais de modo a não deixar nenhum vazio circunferencial.

Esta técnica de reparo se divide em dois tipos: tipo A, onde a soldagem das semi-luvas é feita sem a selagem nas extremidades das luvas; e tipo B, onde as semi-luvas são soldadas e completamente seladas, e é o tipo mais usado em reparo de dutos.

c) Luva Bi-partida com Enchimento:

Esta técnica, também conhecida como reparo por "grouting", consiste em envolver o trecho corroído do duto com uma luva de diâmetro maior que o do duto.

A uniformidade da distância entre as semi-luvas e o duto é garantida por meio de espaçadores.

O espaço circunferencial é preenchido com a injeção sob pressão de resina epóxi, ou outro material com características semelhantes, onde as extremidades das luvas são previamente seladas.

Esta técnica é similar a da luva bi-partida soldada, porém esta não exige soldagem de nenhum componente ao duto.

A união das semi-luvas é feita através de flanges aparafusados ou por soldagem. Esta técnica tem o inconveniente de exigir a construção de uma luva ou molde com dimensões bem precisas para garantir a estanqueidade entre o reparo e duto.

As dificuldades a serem encontradas na realização de um reparo em um duto terrestre dependem das características do duto e dos recursos da técnica de reparo escolhida. Em adição, existe um alto nível de perigo envolvendo no processo de soldagem dos dutos durante o reparo.

A complexidade e dificuldade inerentes ao processo de soldagem aumentam drasticamente quando o duto corroído é parte de uma instalação de exploração submarina. Os custos dos materiais e mão-de-obra envolvidos no reparo do dano aumentam exponencialmente quando o processo de soldagem é realizado em um ambiente submarino.

2.3. Técnica de Reparo com Materiais Compósitos

Devido ao seu menor peso, alta resistência específica, e potencialmente alta resistência à degradação ambiental, os materiais compósitos de matriz polimérica reforçado por fibras têm estabelecido uma forte posição na infra-estrutura da engenharia civil como meio efetivo de reparo e reabilitação, assim como na construção de novos sistemas estruturais.

Contudo, o uso de materiais compósitos no reparo e reabilitação de dutos é um novo conceito que apresenta um potencial para melhorar as técnicas de reparo convencionais atualmente utilizadas [17].

Comercialmente, para o reparo de dutos terrestres corroídos com sistemas de materiais compósitos, existem dois métodos de aplicação do sistema de reparo com material compósito [17]: adesão e aplicação “in situ”.

a) Adesão:

Consiste de materiais compósitos pultudrados, pré-fabricados, anteriormente curados, aplicado na superfície do duto através de adesivos, como mostrado na Figura 1.

É o mais apropriado para regiões com perfis simples, ou de superfície homogênea, porém, necessitam de uma profunda preparação do substrato metálico, com a limpeza e secagem da superfície, aplicação de “primers” e a manutenção da temperatura ambiente acima de 18°C para a aplicação do adesivo.

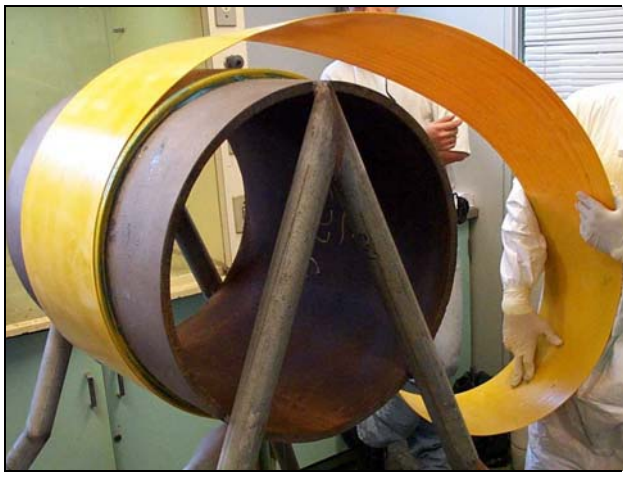


Figura 1: Técnica de reparo de dutos por adesão, utilizando materiais compósitos.

b) Fabricação "in-situ":

Consiste na adição de camadas de resina polimérica e reforços, geralmente na forma de fibras, alternadamente através do processo "Hand lay-up", como mostrado na Figura 2.

É o mais apropriado para perfis complexos, ou superfícies heterogêneas, ou quando é requerida uma grande resistência de adesão entre o reforço e o duto. Necessita de uma menor preparação do substrato metálico.



Figura 2: Técnica de reparo de dutos pela fabricação in "in-situ", utilizando materiais compósitos.

Vantagens e Desvantagens

As principais vantagens da aplicação de materiais compósitos poliméricos "in situ" ou unidos através de adesivos são [17]: possui um custo relativamente muito inferior; pode ser aplicado para unir regiões de dutos com grande variação de geometria; fornecer um acabamento mais homogêneo à superfície do que o reparo com solda; melhorar substancialmente a resistência à corrosão.

Contudo, existem certas desvantagens associadas com o uso de materiais compósitos e adesivos [17]: podem ser requeridos alguns pré-tratamentos da superfície

para obter um tempo de vida em serviço longo da junta adesiva em ambientes agressivos; uma maior temperatura de serviço é limitada; a resistência e tenacidade em tração ou cisalhamento são relativamente baixas.

Utilização Atual

Atualmente, o uso de material compósito para o reparo definitivo de dutos é apenas permitido para os defeitos provocados por corrosão externa.

Para corrosão interna, o reparo com material compósito é considerado provisório devido, ainda, à falta de controle sobre a evolução da corrosão. Este controle é muito importante para a durabilidade do reparo pois qualquer tipo de reparo só terá a sua validade garantida se houver a possibilidade do controle efetivo da corrosão, da sua proteção catódica ou do controle dos componentes corrosivos do produto transportado pelo duto [18].

As técnicas de reparo de dutos terrestres com material compósito têm demonstrado vantagens sobre as técnicas convencionais devido, principalmente, a sua simplicidade de aplicação.

Assim, para dutos terrestres, o reparo com material compósito em dutos corroídos já é realizado com relativa simplicidade, pois não é requerido nenhum processo de soldagem mecânica ou a confecção de flanges ou moldes para a injeção do material polimérico, como no caso da técnica clássica de reparo dupla calha com enchimento. Com isto, são reduzidos o custo, o risco de acidentes e o tempo de aplicação do reparo, que pode ainda ser realizado sem a interrupção da operação do duto.

Perspectivas para Utilização em Dutos Submarinos

Geralmente, os trechos dos dutos corroídos a serem reparados são encontrados em locais de difícil acesso. Em uma técnica clássica de reparo que exija o processo de soldagem, os custos de aplicação crescem por causa da dificuldade do deslocamento dos equipamentos necessários até o local de trabalho.

Para os dutos submarinos, estes custos são ainda maiores devido à especialização necessária tanto dos equipamentos quanto dos profissionais em soldagem submarina, além da dificuldade intrínseca do meio submerso [18].

Devido às características particularmente agressivas do ambiente submarino, e com isso a menor durabilidade da junta adesiva em comparação aos reparos convencionais soldados, o uso de material compósito para reparo de dutos submarinos seria um excelente método para o reparo temporário em defeitos provocados por corrosão interna, de médio prazo, enquanto um novo trecho definitivo está sendo construído.

Além disso, são adicionadas as vantagens de não necessitar da interrupção da instalação durante a realização do reparo, riscos de acidentes e custos de aplicação consideravelmente menores do que os envolvidos nos reparos com as técnicas convencionais utilizando o processo de soldagem, além da não necessidade do treinamento especial de mão-de-obra para a realização deste reparo devido à relativa facilidade de sua aplicação.

2.3.1. Reparo de Dutos Terrestres

Para dutos terrestres existem diversos tipos de reparos comerciais utilizando materiais compósitos. Porém, apenas um, denominado comercialmente por sistema Clock Spring®, e produzido pela companhia NCF, é aprovado pelo departamento de transporte dos Estados Unidos (Departament of Transportation - DOT) sendo este o mais utilizado mundialmente, já tendo ultrapassado a marca de 50.000 aplicações em 60 países [19].

Este sistema foi desenvolvido como alternativa às técnicas convencionais de reparo dos dutos corroídos.

Neste reparo, a região corroída do duto é envolvida pelo rolo, onde as várias camadas do material compósito são unidas por adesivos. Este sistema pode ser aplicado sem a necessidade de interrupção da operação do duto.

No início da década de 90, o Southwest Research Institute – SwRI, juntamente com o Battelle Columbus Laboratories – BCL, foram solicitados pelo Gas Research Institute – GRI a desenvolverem um estudo sobre a então nova técnica de reparo de dutos pela utilização do sistema Clock Spring® [19].

Com base nos resultados apresentados no relatório final, o orgão governamental regulador das operações com dutos dos Estados Unidos da América, o DOT homologou a permissão do uso deste material compósito para reparo de dutos com corrosão externa.

Juntamente com a aprovação deste sistema de reparo, houve também a flexibilização dos métodos convencionais de reparos requeridos pelas normas 49 CFR, partes 192 e 195.

2.3.2. Reparo de Dutos Submarinos

Para o reparo de dutos submarinos ainda não foram realizados estudos semelhantes aos realizados para o sistema de reparo Clock Spring®. A principal razão disto é que não existe até o presente um material destinado especificamente para o reparo de dutos submarinos e que esteja sendo produzido a nível comercial.

Atualmente, um outro tipo de sistema para reparo de dutos com material compósito, foi desenvolvido e produzido pela Patcmasters International L.C, sendo denominado sistema Strong Back® [20].

Este sistema consiste de uma resina pré-impregnada, ativada na presença de água, e é aplicado diretamente à superfície preparada do duto. Seu fabricante sugere a sua aplicação sob qualquer condição, seja em dutos terrestres secos ou instalados em ambientes com alta umidade.

Este sistema não possui a aprovação do DOT. Porém, o comitê de materiais compósitos da American Society of Materials Engineers – ASME aprovou um relatório para o uso de reparo com materiais compósitos em linhas transportadora de líquidos sob o código B 31.4. Estas foram enviadas para a Association Petroleum International - API para sua aprovação final e publicação [20].

2.4. Sistema Clock Spring©

O sistema de reparo de dutos com material compósito denominado, Clock Spring©, é utilizado para reforçar defeitos em dutos provocados por corrosão externa, sem vazamentos.

Este sistema é fabricado pelo encapsulamento de fibras de vidro unidirecionais, do tipo E, em uma matriz composta por resina poliéster isoftálica pelo processo de pultrusão. As fibras impregnadas pela resina são enroladas e o material compósito é curado em um mandril cilíndrico para reproduzir a forma de "mola de relógio", como mostrado na Figura 3 [19].



Figura 3: Sistema Comercial para Reparo de Dutos Clock Spring® [19].

O reparo do duto é realizado pelo envolvimento da área corroída no duto pelo material compósito, previamente curado, com aplicação de adesivo entre as camadas. Entre o compósito e o duto é aplicado um adesivo polimérico reforçado por "fillers".

O adesivo é um material bi-componente à base de resina epóxi. O tempo de trabalho do adesivo, ou tempo de cura, pode ser controlado pela razão agente de cura/adesivo, mas a resistência mecânica após a cura é pouco alterada [19].

2.5. Modificação das Normas de Segurança

Programa de Desenvolvimento

Nos Estados Unidos, no início dos anos 90, foi realizado, por centros de pesquisas, um programa de desenvolvimento do sistema de reparo Clock Spring® sob o gerenciamento do Instituto de Pesquisa de Gás (GRI), para verificar se este sistema de reparo seria um método apropriado de reparo permanente para corrosão e outros defeitos, sem vazamento, em linha de reparo de dutos metálicos.

Conforme descrito no documento final da pesquisa, GRI-98/0227, quando apropriadamente aplicado, o sistema restaura a capacidade de pressurização do duto [21].

A pesquisa para o suporte científico [19]: modelo matemático baseado no programa computacional GRI Wrap©; ensaios de rompimento hidrostático; ensaio de tração; ensaios de cisalhamento; ensaios de compressão; análise de deformação por extensômetria; descolamento da proteção catódica (análise da manutenção da proteção catódica) e validação em campo.

Os ensaios de longa duração, para a validação em campo, dos estudos os Instituto de Pesquisa de Gás (GRI) não encontraram evidências de fluência, degradação ou perda de resistência [21].

Petição

Em 7 de Abril de 1999, de acordo com o documento RSPA-98-4733 (“Notice of proposed rulemaking”), o órgão federal americano da Administração dos Programas Especiais e Pesquisa (RSPA- Research and Special Programs Administration) enviou ao DOT uma petição com a solicitação de modificação das normas de segurança em dutos 49 CFR, partes 192 e 195 [22].

Segundo a petição, as seções 309(b), 485, 487(a), 713, 717 da norma de segurança na parte 192, que regulamenta o transporte de gás em dutos, e a seção 146 (f), na parte 195, que regulamenta o transporte de gás e líquidos perigosos em dutos, não prescrevia métodos alternativos para o reparo de dutos e, deste modo, faltava flexibilidade às normas.

Assim, elas não permitiam ao operador o uso de novas ou tecnologia inovadoras de reparos e também desencorajavam o desenvolvimento de novos métodos de reparo que poderiam ser mais econômicos.

Por outro lado, sob as seções menos restritivas § 192.713 e § 192.703(b) das mesmas normas, os operadores já utilizavam métodos adicionais ao método de substituição dos dutos e o uso de luvas bi-partidas [22].

Na petição é informado que, em anos próximos a 1999, o RSPA e algumas agências de segurança já teriam renunciado aos requisitos das normas §§ 192.485(a) e 192.713, onde o operador poderia utilizar um então novo sistema de reparo, denominado Clock Spring©. A renúncia de requisitos foi baseada nos testes desenvolvidos pelo Intituto de Pesquisa de Gás (GRI).

Aprovação

Como resposta, em 13 de Janeiro de 2000, foi obtida nota final à aprovação do sistema de Clock Spring® como reparo permanente somente em dutos com defeitos provocados por corrosão externa, de acordo com o documento RSPA-98-4733 ("Final Rule") [23].

Em adição, reconhecendo a necessidade de flexibilidade das normas nos parágrafos §§ 192.309(b), 192.485(a), 192.487(a), 192.713, e 195.416(f), o DOT publicou uma nota para proposta de elaboração de norma (NPRM - Notice of Proposed Rulemaking) para realizar emenda nas normas CFR 49, partes 192 e 195, para permitir aos operadores utilizarem- métodos de reparos que restaurem o desempenho do duto de acordo com o requerido em projeto

No documento, o DOT requer que outros métodos alternativos utilizados para reparo sejam capazes de restaurar permanentemente a capacidade de serviço do duto, com um resultado comparável ao esperado a partir da substituição do duto danificado ou instalando uma luva bi-partida para um envolvimento completo do duto.

O DOT explica ainda que tal restauração poderá ser "permanente" se o reparo assegurar ao duto as condições normais de operação e manutenção previstas em projeto e requeridas pelas normas 49 CFR, partes 192 e 195 [23].

Em adição ao desempenho requerido pela norma, o DOT também propõe a "queda" da prioridade nas seções §§ 192.713 e 192.717. Também propõe terminar o requisito nestas seções em que o reparo do duto possua "resistência de projeto similar

ou maior" do que a duto sendo reparado, concluindo que este requisito é muito conservativo [23].

A aprovação do uso do sistema de reparo Clock Spring® como reparo permanente em dutos com defeitos provocados por corrosão externa foi oficialmente sancionada pelo DOT em 13 de Janeiro de 2000.

De acordo com a nota de aprovação, a norma final publicada é definitiva e não é planejado nenhum estudo futuro.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.3. MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos vêm adquirindo importância cada vez maior devido às novas necessidades tecnológicas. Em muitos casos, necessita-se de um material que tenha propriedades que não são encontradas num material tradicional, como nos materiais metálicos, por exemplo.

Estes materiais conseguem atender às novas necessidades porque combinam as propriedades dos seus constituintes individuais, de acordo com o princípio de sinergismo, resultando em melhores propriedades mecânicas no produto final, como alta resistência mecânica e baixo peso específico [24].

A importância dos materiais compósitos, em comparação aos materiais tradicionais, vem crescendo significativamente desde o início da era dos compósitos avançados, a partir do desenvolvimento das fibras de boro, na década de 60 [25].

A Figura 4 mostra a importância relativa dos diversos materiais de engenharia com o tempo.

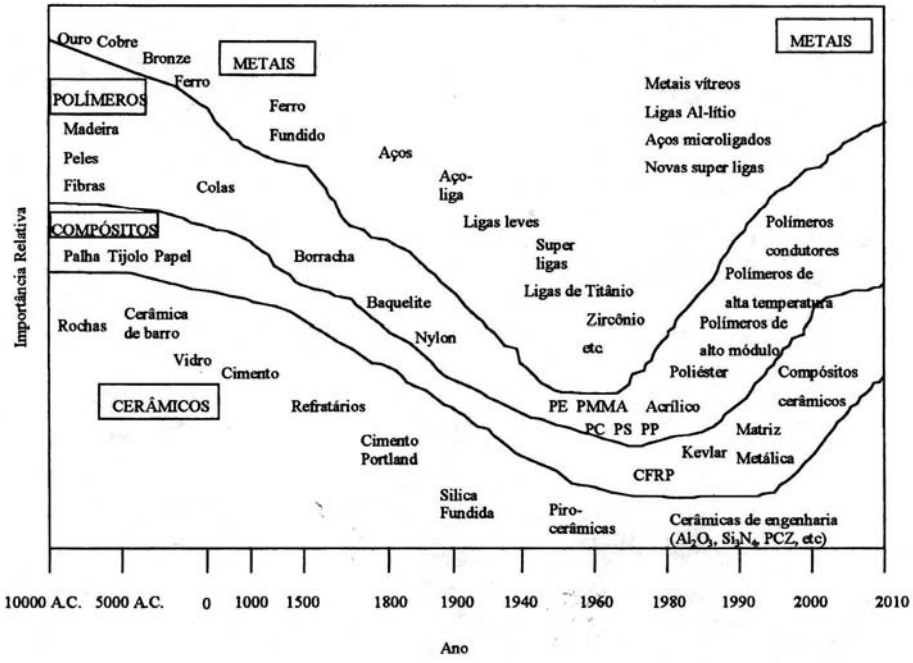


Figura 4: Evolução da importância científica dos materiais com o tempo [25].

Um material compósito sintético é um material multifásico, feito em laboratório, diferente do que ocorre naturalmente na natureza. Em adição, as fases constituintes

devem ser quimicamente diferentes e serem separadas por interfaces claramente distintas. Assim, a maioria das ligas metálicas e muitos materiais cerâmicos não se enquadram nesta definição, pois são formados como uma consequência de um fenômeno natural [26].

A maioria dos materiais compósitos é formada apenas por duas fases. Uma, denominada matriz, que é contínua e a outra é descontínua, com interfaces com a matriz, chamada de fase dispersa ou de reforço. As duas fases podem ser metálicas, cerâmicas ou poliméricas. O reforço pode estar na forma de partículas ou fibras. A dispersão do reforço depende da forma, orientação e disposição de partículas ou fibras.

As propriedades dos materiais compósitos são em função das propriedades de cada fase constituinte, suas quantidades relativas, da forma, tamanho, distribuição e orientação do reforço [24].

Os materiais compósitos são classificados em três divisões principais [26]: reforçado por partícula, reforçado por fibras, e compósitos estruturais. Sendo cada divisão subdividida em: compósitos reforçados por partículas: partículas grandes; partículas finas ou reforçados por dispersão; compósitos reforçados por fibras: fibras contínuas ou alinhadas; fibras descontínuas ou curtas; compósitos estruturais: compósitos laminados; painéis sanduíches.

Uma das principais vantagens dos materiais compósitos, em relação aos materiais metálicos, é que eles possuem maiores valores de resistência e rigidez especifica. Os modos de dano e fratura dos materiais compósitos também diferem dos metálicos.

Sob carregamento, um material metálico sofre uma transição do comportamento elástico para plástico e sofre falha de forma homogênea em todo o seu volume. Em materiais compósitos sob a forma de laminados reforçados por fibras, cada lâmina falhará uma de cada vez, resultando na diminuição progressiva da resistência e rigidez do material, levando a falha catastrófica.

A propagação de trincas associadas aos materiais metálicos não ocorre nos materiais compósitos laminados onde a falha interlaminar (entre duas lâminas) é mais comum [27].

Devido ao fato que os compósitos laminados não exibem o comportamento tensão-deformação clássico dos materiais metálicos, maiores fatores de segurança, baseados no limite de resistência à fratura, são empregados em projetos, especialmente para modos de fratura sob compressão [27].

3.1. Materiais Compósitos Reforçados por Fibras

Os materiais compósitos reforçados por fibras são os mais importantes em projeto de engenharia. Geralmente estes materiais possuem altos valores de resistência específica e rigidez, ou módulo de elasticidade específico.

Estes materiais tiveram um grande crescimento após a Segunda Guerra Mundial quando foram utilizados na produção de barcos, automóveis e outras aplicações industriais [28].

Os materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras de vidro são constituídos com os reforços na forma de fibras contínuas ou descontínuas, envolvidos em uma matriz polimérica termorrígida.

A fibra de vidro é o reforço mais utilizado devido às diversas razões [28]: é facilmente produzida na forma de fibras de alta resistência; pode ser utilizada em materiais compósitos poliméricos pelo emprego de uma grande variedade de técnicas de fabricação econômicas; quando adicionada à matriz polimérica, produz materiais com resistência específica relativamente alta.

Nos materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras, em adição ao desenvolvimento das fibras de vidro, ocorreu o desenvolvimento da tecnologia das resina termorrígidas. Com isso, a utilização inicial das resinas poliéster foi seguida pelo uso das resinas epóxi e, tornando-se estas, o "estado da arte" para compósitos avançados à base de matriz polimérica [27].

Os materiais compósitos poliméricos avançados permitem a otimização de suas propriedades através da combinação de diferentes tipos de reforços e da variação na formulação das resinas termorrígidas, pela adição de agentes modificadores.

As fibras são os principais elementos de resistência ao carregamento em um material compósito polimérico e, geralmente, ocupam uma grande fração em volume do material. Deste modo, a natureza das fibras determina a resistência e rigidez do material, assim como as outras propriedades mecânicas.

Nestes materiais, sob esforços de tração, as fibras têm a função de resistir ao carregamento que atuam no laminado e a matriz serve para transmitir as tensões entre as lâminas, principalmente sob tensões de cisalhamento. Sob esforços de compressão, a matriz pode servir para estabilizar as fibras no plano de carregamento e transmitir as cargas, via compressão direta, para planos fora do carregamento [27].

3.2. Fibras de Vidro

Fibra de vidro é o tipo de reforço responsável por mais de 90% das fibras utilizadas em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras. Desde a década de 60 estas fibras têm sido investigadas como reforço para as principais matrizes orgânicas na forma de fibras curtas, ou não-orientadas, e fibras contínuas, ou orientadas.

As principais vantagens das fibras de vidro são [29]: baixo custo; alta resistência à tração; alta resistência química e excelentes propriedades de isolamento elétrico.

As desvantagens são: menor resistência à tração e alta densidade comparada às principais fibras comerciais, sensibilidade à abrasão durante o manuseio, na qual frequentemente diminui a sua resistência à tração, e baixa resistência à fadiga.

Fibras contínuas são formadas pela extrusão de vidro fundido para filamentos de diâmetros entre 5 e 25 μm. O principal fator determinante da sua resistência mecânica é a extensão do dano que as fibras sofrem, quando atritam umas contra às outras, durante as operações de processamento. Para minimizar estes danos, as fibras individuais, ou microfibrilas, são tratadas com agente de recobrimento, denominado banho com silanos, e agrupadas em filamentos de 102 ou 204 microfibrilas. O recobrimento também serve para aumentar a compatibilidade entre a fibra e a matriz polimérica e fornecer uma melhor adesão entre elas [29].

Quanto à composição química, as fibras de vidro são predominantemente à base de sílica (SiO2), entre 50 a 65%, com adições de óxidos de alumínio (Al_2O_3), de cálcio (CaO), magnésio (MgO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e boro (B_2O_3). Estas fibras são amorfas, embora alguma cristalização possa ocorrer após longo aquecimento a altas temperaturas, levando à redução de sua resistência mecânica [29].

Existem três tipos de fibras de vidro mais utilizadas em materiais compósitos poliméricos e são denominadas [29]: do tipo E (alta resistência elétrica); do tipo S (alta resistência à tração) e do tipo C (alta resistência à corrosão). A do tipo E é a mais comum, de menor preço e mais utilizada. A fibra de vidro do tipo S custa de 3 a 4 vezes mais que o tipo E. Sua principal vantagem é que possui o valor de resistência à tração de 35 a 40% maior; densidade de 2 a 4% menor; módulo de elasticidade de 18 à 20% maior. Possui também maior resistência a ácidos fortes, é menos degradada por bases fortes do que a do tipo E.

3.2.1. Configuração dos Reforços

Em materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras de vidro são utilizadas as fibras com uma variedade de configurações espaciais.

A configuração do reforço pode ser na forma de fibras picadas ou moídas; mantas; filamentos ou "roving"; tecidos uni, bi ou tri-direcionais; tranças ou "braid"; malhas ou "knits"; barbante ou "yarns", etc.

Estes materiais de reforço são combinados em diferentes arranjos. Normalmente, os arranjos que fornecem menor resistência mecânica, como as fibras não-contínuas, são utilizados em produtos mais econômicos [30,31].

A Figura 5 apresenta a variação dos arranjos dos reforços de fibra de vidro utilizados em materiais compósitos.

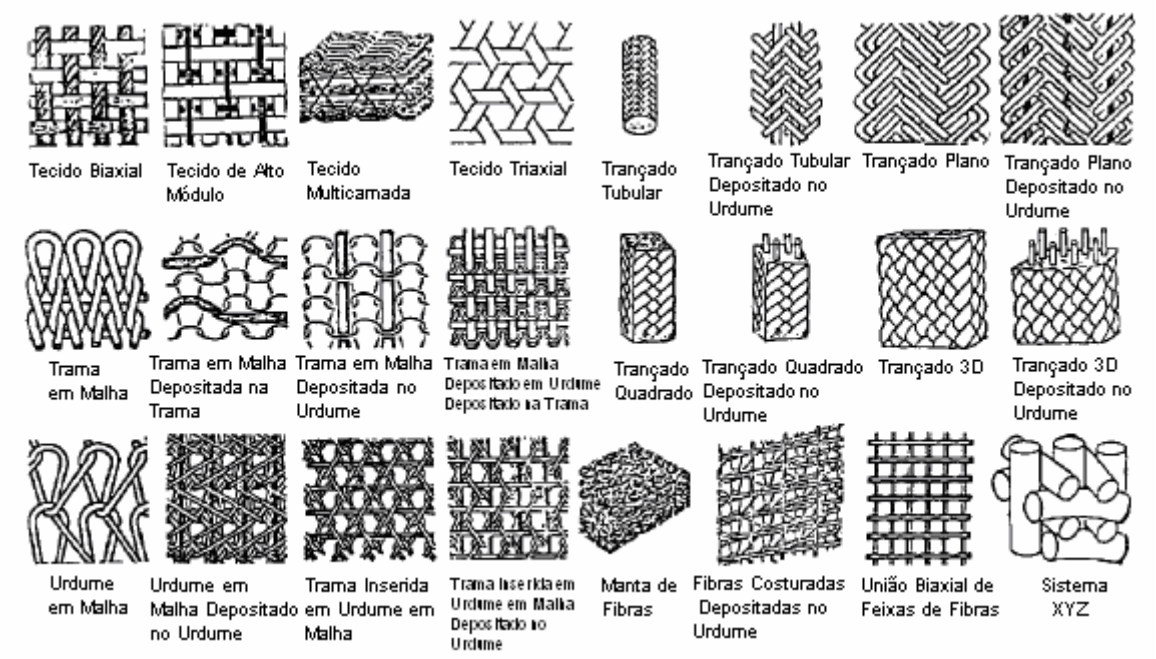


Figura 5: Arranjos dos reforços de fibra de vidro utilizados materiais compósitos [30].

Tecidos

Os tecidos de fibra de vidro, dependendo da configuração de seus fios, são classificado pelos seguintes tipos: tecelado plano (“plain weave”); tecelado de cesta (“basket weave”); tecelado em sarja (“twill”) ; tecelado em seda (“satin”) com dureza 5, dureza 8 ou em linha reta (“crowfoot”) [30].

A Figura 6 apresenta algumas das configurações dos tecidos de fibra de vidro comercialmente disponíveis para o reforço de materiais compósitos.

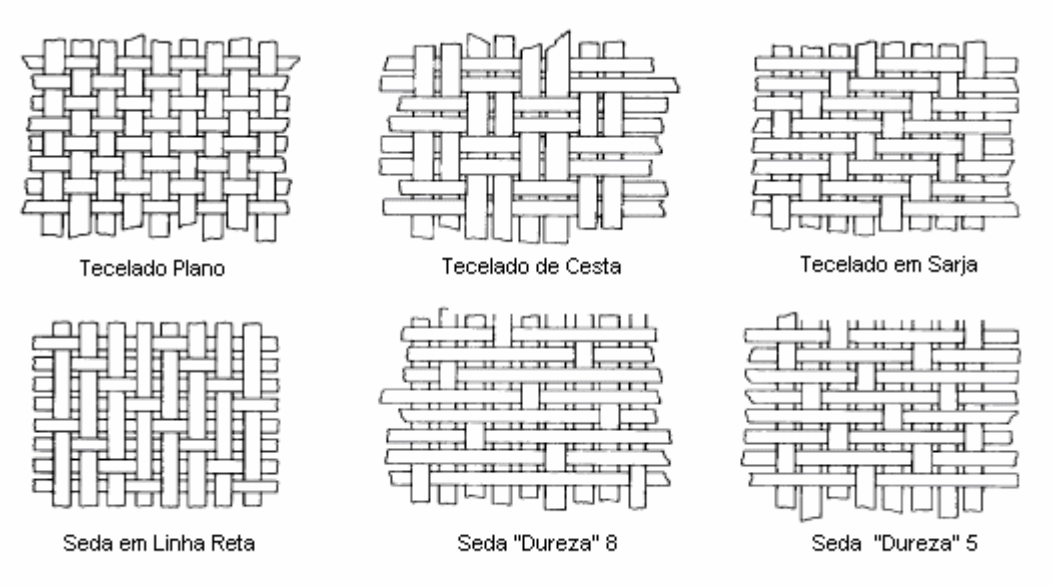


Figura 6: Algumas das configurações dos tecidos de fibra de vidro comerciais [30].

Os tecidos tecelados planos (“plain weave”) são os mais finamente entrelaçados. Os tecelados em cesta (“basket weave”) possuem fios duplos paralelos entrelaçados. Os tecidos em seda (“satin”) são os menos entrelaçados. Este último é produzido em configuração com padrão de “dureza” 4, 5 ou 8, na qual exibem um aumento correspondente na distorção ao cisalhamento e são facilmente desconfigurados.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.4. RESINA EPÓXI

4.1. Estrutura Química

Quimicamente a resina epóxi pode ser definida como qualquer molécula que contém um ou mais grupos α-epóxi que pode ser reagida para formar um polímero termorígido [32].

O grupo α-epóxi, ou grupo epóxi 1,2, pode estar situado no fim, ou internamente à molécula. O óxido de etileno é o tipo mais simples do grupo epóxi 1,2. Este anel também é referido como anel de oxirano e é o responsável pela "funcionalidade" de um epóxi, mostrado esquematicamente na Figura 8 [32].

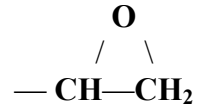


Figura 8: Grupo reativo oxirano responsável pela "funcionalidade" do epóxi [32].

As resinas epóxi líquidas são convertidas em polímeros termorígidos através deste grupo epóxi reativo. A resina epóxi mais simples possível é derivada da reação a partir do bisfenol A e epiclorohidrina (2,2-bis [4-(2'3' epoxy propoxy) phenyl] propane) comumente chamado de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA- **D**i**G**lycidyl **E**ther of **B**isphenol **A**.) mostrada na Figura 9.

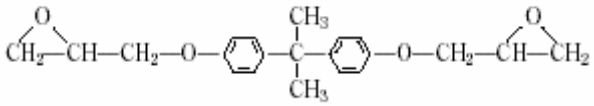


Figura 9: Estrutura química teórica da resina epóxi genérica à base do DGEBA [32].

As resinas epóxi com maior peso molecular são representadas pela seguinte estrutura teórica, mostrada na Figura 10:

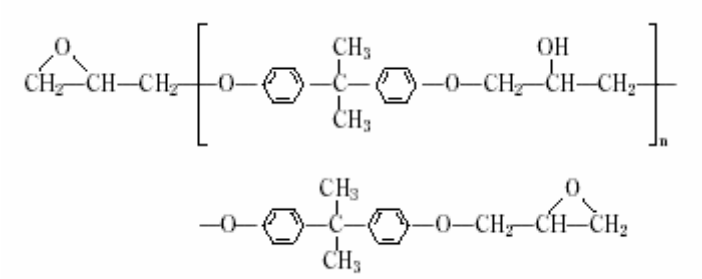


Figura 10: Estrutura química teórica da resina epóxi genérica, de maior peso molecular, à base do DGEBA [32].

Com o aumento do peso molecular é introduzido outro sítio reativo, o grupo OH na estrutura química da molécula epóxi. Este grupo pode reagir a temperaturas maiores com anidridos, ácidos orgânicos, resinas amina e fenólicas, ou com grupos epóxi, para fornecer ligações cruzadas adicionais.

A Figura 11 mostra a estrutura química teórica final da resina epóxi comercial à base de DGEBA.

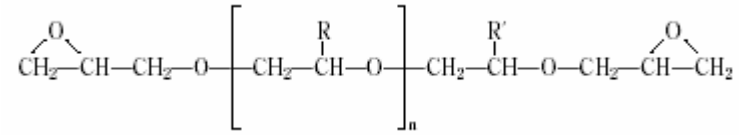


Figura 11: Estrutura química teórica final da resina epóxi comercial à base de DGEBA [32].

A versão comercial básica desta resina é uma possuindo um peso molecular de 380. Versões purificadas, com valor de **n** igual à 0, possuem peso molecular de 344. Versões com altos pesos moleculares, valores de **n** entre 1 e 10 têm sido produzidas pela redução da quantidade de epiclorohidrina e reagindo sob condições mais alcalinas. Resinas pós-curadas que possuem baixo ponto de fusão iniciam com valores de **n** cerca de 2,5. Em resinas com alto ponto de fusão, **n** pode ter altos valores como 18 [32].

4.2. Agentes de Cura para Resinas Epóxi

A conversão da resina epóxi a partir do estado líquido viscoso, em sólidos termorígidos pode ocorrer mediante uma grande variedade de mecanismos de criação de ligações cruzadas.

Os grupos epóxi podem ser homopolimerizados de forma catalítica ou formar um heteropolímero através da funcionalidade dos seus grupos epóxi, com diferentes agentes de cura. Os agentes de cura catalíticos participam das ligações cruzadas, via o tradicional conceito químico de catálise pela ruptura da molécula. Os agentes polifuncionais permanecem quimicamente ligados na estrutura tridimensional final e influenciam fortemente as propriedades do polímero termorígido obtido [33].

Os agentes de cura para resina epóxi podem ser divididos em duas principais classes: alcalinos e ácidos. Os agentes alcalinos incluem as bases de Lewis, amidos e poliaminas alifáticas primárias e secundárias, e outros compostos contendo nitrogênio. Agentes de cura ácidos incluem: ácidos de Lewis, fenóis, ácidos orgânicos, anidrido ácido carboxílico e tióis [33].

As mais comuns das poliaminas alifáticas são aquelas pertencentes às seguintes séries [33]: dietileno triamina (DETA-**D**i**E**thylene **T**ri**A**mine); trietileno tetramina (TETA- **T**ri**E**thylene **T**etr**A**mine); trietileno tetramina (TEPA-**T**etra**E**thylene **P**ent**A**mine). O processo de cura é realizado à temperatura ambiente ou inferior.

Aminas aromáticas são agentes de cura que contribuem para melhorar as propriedades das resinas epóxi. Os principais tipos são: metafenileno diamina (MPDA - **M**eta**P**henylene **D**i**A**mine); diamino difenil sulfona (DADS- **D**i**A**mino **D**iphenyl **S**ulfone). Estes agentes de cura aumentam a resistência à alta temperatura e a ataques químicos, aumentam a vida "pot-life", e requerem aquecimento para a reação de cura [33].

4.2.1. Poliaminas Alifáticas Não-Modificadas - 24

Os tipos mais comuns de poliaminas alifáticas não-modificadas usadas como agentes de cura das resinas epóxi são dietileno triamina (DETA) e trietileno tetramina (TETA). Dois outros tipos de poliaminas alifáticas têm sido usados são a etileno diamina (EDA) e tetraetileno pentamina (TEPA) [32,33].

Eles possuem cura rápida à temperatura ambiente, possuem menor custo, baixa viscosidade, são rapidamente miscíveis, não são higroscópicas. Sua rápida ação à temperatura ambiente não é totalmente desejada, onde é uma desvantagem o curto tempo de "pot-life".

Outras desvantagens são a alta reação exotérmica, resultando em sítios de amina alifática não-reagida, e sua toxidade, quando comparadas com as aminas aromáticas. Sua baixa viscosidade faz deles efetivos redutores de viscosidade para resinas epóxi.

Sistemas curados com os agentes de cura DETA e TETA geralmente possuem as mesmas propriedades elétricas e químicas. Os sistemas curados com estes agentes possuem excelente resistência a meios aquosos de: 50% de hidróxido de sódio; 50% de ácido sulfúrico, 25% de ácido hidroclorídrico; e 25% de ácido crômico. Fortes ácidos orgânicos, como ácidos acético e nítrico atacam as resinas epóxi curadas com estes agentes de cura.

Resistência a solventes, com molhamento intermitente é excelente; contudo, imersão de longa duração em qualquer solvente alifático, como querosene, não é recomendado.

a) Reação de Cura com Poliaminas Alifáticas

Nesta reação, poliaminas alifáticas primária e secundária reagem com o grupo epóxi através do hidrogênio ativo. Teoricamente, cada grupo primário da amina é capaz de reagir com dois grupos epóxi e cada grupo de amina secundária é capaz de reagir com um grupo epóxi. A reação da amina primária com um grupo epóxi é como mostrada na Figura 12 [33].

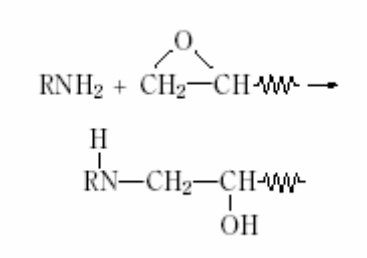


Figura 12: Reação da amina primária com o grupo epóxi DGEBA. Na reação de cura com poliaminas alifáticas [33].

A amina secundária então formada reage posteriormente, conforme Figura 13:

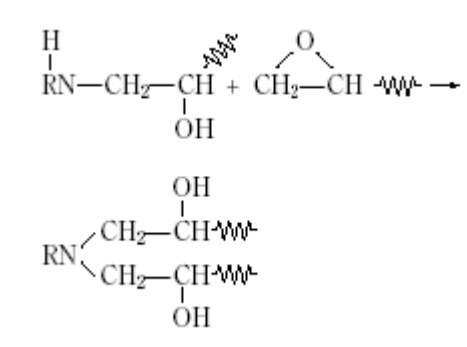


Figura 13: Reação da amina primária com o grupo epóxi DGEBA. Na reação de cura com poliaminas alifáticas [33].

A princípio, a hidroxila formada poderia ser capaz de reagir com grupos epóxi para formar uma cadeia longa infinita. Contudo, esta reação é geralmente catalisada por aminas terciárias. A amina terciária formada pela reação entre a amina secundária e os grupos epóxi é, aparentemente, imobilizada e impedida de modo estéreo (espacial) para atuar como catalisador. Porém, a presença das hidroxilas possui uma importante função, pois estas auxiliam na abertura do anel epóxi. Hidroxilas alcoólica e fenólica aceleram a cura das aminas primárias e secundárias e então fornecem resinas com maior peso molecular [33].

b) Relação Estequiométrica

A relação estequiométrica entre os agentes de cura e a resina base influencia nas propriedades do produto final. Agentes de cura catalíticos são adicionados em níveis relativamente baixos, até 5%, em peso de resina. Devido ao seu comportamento durante a cura, verdadeiramente de forma catalítica, os princípios da polimerização catalítica da resina epóxi são os mesmos das resinas poliésteres [32].

Por outro lado, na utilização de agentes de cura polifuncionais, em particular para as aminas primárias e secundárias, é desejável que as proporções dos seus componentes sejam em quantidades aproximadamente estequiométricas.

Para a obtenção da razão final otimizada, devem ser realizados experimentos na formulação do sistema de resina, pela variação da razão estequiométrica, para estabelecer uma variação e uma melhor combinação das propriedades físicas ou mecânicas desejadas [33].

4.3. Agentes Flexibilizadores/Cura para Resinas Epóxi

Resinas epóxi não-modificadas tendem a ser frágeis. Quando submetidas a impacto, tendem a fraturar com facilidade. A propriedade tenacidade, o oposto de fragilidade, depende do limite de resistência à tração e da deformação na fratura. E, em ensaios de tração, a área sob a curva tensão vs. deformação esta ligada à tenacidade à fratura [34,35].

Sistema de resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), não-modificadas, curadas com agente de cura a base de amina alifática, possuem rede com alta densidade de ligações cruzadas, alta resistência à tração, mas com baixa deformação na fratura. Em outro extremo, resinas epóxi com alta adição de agentes flexibilizadores possuem rede com baixa densidade de ligações cruzadas, com média deformação na fratura, mas baixa resistência à tração. Ambos possuem pequena área sob a curva tensão vs. deformação; ambos possuem baixa tenacidade [34,35].

As composições químicas entre estes extremos são as que melhor combinam resistência mecânica e tenacidade, que são requeridas nas principais aplicações industriais.

Em resinas epóxi, dois fatores causam a alta resistência mecânica: a rede de ligações cruzadas que ligam as moléculas em uma unidade monolítica com fortes ligações primárias, e os anéis aromáticos, que fornecem menos, mas ainda, fortes ligações secundárias entre os elementos das cadeias. Estas influências tendem a "congelar" os átomos na composição final. Contudo, os átomos possuem um pequeno grau de liberdade de rotação [34,35].

A finalidade dos agentes flexibilizadores é fornecer uma maior capacidade de mais deformação sem perder muito a resistência à tração. Com o objetivo de flexibilização de resinas epóxi tem-se tentado o emprego dos agentes plastificantes "externos", mas com resultados não satisfatórios [34,35].

Estes plastificantes são chamados "externos", pois eles não tornam parte integral das moléculas da resina. Eles tendem a ser segregados e, qualquer melhora na flexibilidade é acompanhado pela perda na resistência.

Para resinas epóxi, a melhor solução é introduzir mais flexibilidade dentro da própria molécula da resina pela utilização dos agentes flexibilizadores "internos". Geralmente também são empregados diferentes tipos de agentes flexibilizadores/cura,

com a capacidade de realizar ao mesmo tempo a reação de cura e o processo de flexibilização da resina epóxi [34,35].

4.3.1. Adutos Glicidil de Amina Alifática - 104

Agentes de cura à base de poliamina alifática, como o dietileno triamina (DETA) ou trietileno tetramina (TETA) podem ser parcialmente reagidos com a resina epóxi para produzir um aduto com baixa volatilidade e alta viscosidade [34,35].

O produto comum utilizado como agente flexibilizador e de cura em resina epóxi é obtido a partir da reação entre a poliamina alifática não-modificada dietileno triamina (DETA) e a resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Do mesmo modo que as poliamidas, os adutos de poliamina alifática devem ser adicionados no sistema epóxi em razões de, no mínimo, 30% em peso, diferente da razão estequiométrica, em torno de 13% em peso, usada para as poliaminas alifáticas como o dietileno triamina (DETA). Além disso, as altas razões do agente de cura/resina epóxi, diminuem o erro no processo de pesagem, mais crítico para os sistemas curados com poliaminas alifáticas [34,35].

Os sistemas epóxi curados com adutos de glicidil amina alifática fornecem propriedades a sistemas bem curados que são as mesmas dos sistemas curados apenas com aminas alifáticas não-modificadas, como dietileno triamina (DETA) ou trietileno tetramina (TETA).

As vantagens dos adutos glicidil de amina alifática sob as poliaminas alifáticas não-modificadas é sua baixa volatilidade, com a menor liberação de gases durante a cura; a alta razão de mistura do agente de cura/resina epóxi; e o menor tempo de cura.

Diferente das poliaminas alifáticas não-modificadas, os adutos amina alifática não volatilizam sob condições de reação altamente exotérmica.

Outra vantagem é a rápida reação de cura. A razão dos menores tempos de cura com adutos de amina alifática é que o aduto já é uma substância parcialmente reagida, onde menos reações são requeridas para alcançar o ponto de geleificação do sistema agente de cura/resina epóxi.

4.3.2. Poliamidas - 12

As poliamidas utilizadas como agentes de cura em resinas epóxi são chamadas corretamente de poliamidoaminas. Estes são grupos amina que fornecem a reatividade necessária para a cura das resinas epóxi. Agentes de cura comerciais de poliamida são fabricados a partir de ácidos graxos polimerizados e seus produtos da reação com as poliaminas [34,35].

As principais vantagens dos agentes de cura de poliamidas são: uma grande faixa de compatibilidade com as resinas epóxi; grande "pot-life" antes da geleificação; boa manuseabilidade, sem o emprego de solventes; não são voláteis ou tóxicos; boa reatividade a baixa temperatura, iguais a das aminas alifáticas; baixa retração pós-cura e excepcional estabilidade dimensional; excelente resistência a impactos mecânicos; alta resistência à flexão, compressão e tração; excepcional resistência a choques térmicos; excelente adesão e ligação a grande variedade de materiais; boa usinabilidade; alta flexibilidade em determinadas composições pela modificação da razão agente de cura/resina epóxi [34,35].

As principais utilizações das poliamidas e resina epóxi são em recobrimentos, adesivos e compósitos laminados [34,35].

Em relação às poliaminas alifáticas não-modificadas, as poliamidas apresentam manuseio mais fácil e melhor resistência à absorção de água. Fornecem excelentes propriedades à baixa temperatura. Estas propriedades são mantidas na presença de umidade melhor do que em sistemas curados com poliaminas alifáticas.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.5. ADESIVOS POLIMÉRICOS

5.1. Processos de Cura

Adesivos são materiais com a habilidade de unir dois componentes quando aplicados as suas superfícies e permitindo a sua cura. Diversas classificações são usadas para descrever o estado físico dos adesivos: Adesivos líquidos; adesivos bi-componentes; e filmes adesivos. Adesivos à base de epóxi são algumas formas de adesivos bi-componentes [36,37,38].

Até o início do procedimento de união os adesivos devem estar na forma líquida com o objetivo de ativar um contato íntimo com a superfície de adesão. Este contato entre o adesivo e o substrato é chamado de "molhamento" ou espalhamento e é um fator muito importante na formação de uma junção adesiva. Após o adesivo ter molhado completamente a superfície este então se solidifica.

O processo de cura de um adesivo da forma líquida ao estado sólido pode ser acompanhado pela remoção do solvente, por resfriamento ou reação química. Os principais processos são por [37,38]: remoção de solvente, resfriamento e reação química

a) Processo por Remoção de Solvente: Neste processo, a viscosidade do adesivo é suficientemente baixa para molhar o substrato, pois o adesivo é dissolvido ou disperso em água ou solvente. Após o adesivo ter feito um contato íntimo com o substrato, este é endurecido pela remoção da água ou solvente.

A maior desvantagem deste processo de cura é que o processo de remoção do solvente diminui o poder de união do adesivo. É impraticável o uso de adesivos para aplicações submarinas que requeiram a remoção de solvente. Se permanecer uma quantidade suficiente de água ou solvente no adesivo, a cura não é processada de modo adequado e a resistência do adesivo será substancialmente reduzida.

b) Processo por resfriamento: No processo por resfriamento, a viscosidade de um adesivo termoplástico é diminuída pelo aquecimento ou fusão do adesivo com o calor.

O adesivo é então espalhado sobre o substrato e solidificado por resfriamento. Este mecanismo de endurecimento é feito em segundos. Se o substrato possui uma alta condutividade térmica, o adesivo pode curar prematuramente antes de molhar todo substrato, resultando em uma união fraca.

Adesivos endurecidos por resfriamento também são impraticáveis para aplicações submarinas. Estes adesivos poderiam curar de maneira muito rápida, antes de impregnar totalmente o substrato metálico, devido à brusca diminuição da temperatura do adesivo pelo contato com a água. Além disso, há a necessidade de equipamento para o aquecimento ou fusão deste tipo de adesivo. Assim, o uso de adesivos que são endurecidos por reação química é muito superior a outros mecanismos de endurecimento para reparo de destes tipos de dutos.

c) Processo por Reação Química: No processo de endurecimento por reação química o adesivo é aplicado ao substrato como uma aglomeração de monômeros ou oligômeros, referido como resina polimérica e, então polimerizada "in situ" na região entre os substratos. A forma física deste tipo de adesivo consiste em resina reforçada por "fillers" apresentando características tixotrópicas, com baixa viscosidade.

Os adesivos endurecidos por reações químicas também são chamados adesivos estruturais devido aos valores relativamente altos de módulo de elasticidade e resistência ao cisalhamento.

O adesivo estrutural mais comum é formado à base de resina epóxi. As resinas epóxi são geralmente do tipo diglicil éter de bisfenol A (DGEBA - **D**i**G**lycidyl **E**ther of **B**isphenol **A**) e são curadas pelo mecanismo de polimerização por adição através de grupos reativos como aminas polifuncionais ou poliaminas.

Comparado aos outros processos de endurecimento, as vantagens do uso de adesivos endurecidos por reações químicas supera suas desvantagens. Como vantagens: não existe água ou solvente para ser eliminado, resistência à alta temperatura, e podem ser endurecidos à temperatura ambiente ou inferior. Estes adesivos são excelentes escolha para adesão a substratos de alta condutividade térmica, como os metais.

Contudo, existem algumas desvantagens associadas com esta classe de adesivos: a taxa de endurecimento pode ser lenta se comparada a outros mecanismos de endurecimento. Os componentes dos adesivos bi-componentes devem ser misturados juntos e com a exata razão de proporção, adequada para a obtenção das propriedades mecânicas pré-determinadas.

5.2. Adesivos à Base de Epóxi

Devido a sua resistência, versatilidade, e excelente adesão a uma variedade de superfícies, os adesivos à base de resina epóxi têm obtido uma grande aceitação em diversos usos. A popularidade dos adesivos à base de epóxi é uma consequência de suas importantes características [39]:

a) Alta Adesão: devido aos grupos epóxi, hidroxila, amina, e outros grupos polares, os adesivos epóxi possuem alta adesão à superfície. Eles podem ser formulados para fornecer misturas de baixa viscosidade com aumento no poder de molhamento, espalhamento, e ação de penetração na superfície.

b) Alta Coesão: Quando a resina é curada apropriadamente, a adesão do epóxi a outros materiais é muito alta, onde a falha da adesão ocorre, geralmente, em uma das interface substrato/adesivo, sob falha coesiva, ao invés da falha ocorrer no adesivo epóxi, sob falha adesiva.

c) 100% Sólidos: Diferente das resinas fenólicas e alguns outros adesivos à base de resina, a cura da resina epóxi não produz a liberação de subprodutos, como o processo de polimerização por condensação. Isto possibilita a adesão do epóxi somente pela pressão de contato, ou sem nenhuma pressão.

d) Baixa retração pós-cura: os adesivos epóxi curam com somente uma fração da retração apresentada pelos adesivos à base de resina poliéster ou acrílica. Deste modo, as ligações entre as resinas epóxi e as fibras de vidro são mais fortes do que nas resinas poliéster. A retração pode ser reduzida a 1% pela incorporação de “fillers” inorgânicos como a sílica.

e) Baixa Fluência: Os adesivos epóxi, como outras resinas termorígidas, mantêm sua forma sob tensão prolongada mais do que outros adesivos termoplásticos, como acetato de polivinila (PVA - polyvinyl acetate) e nitrocelulose.

f) Resistência à Umidade e Solventes: diferente dos adesivos à base de proteínas, amido, dextrina, gomas, e álcool polivinílico, os adesivos epóxi são menos susceptíveis à umidade. Sua resistência a solventes soma para seu rápido avanço no campo de recobrimentos protetores contra corrosão. Os adesivos epóxi também são efetivos como isolantes elétricos e térmicos.

g) Podem ser Modificados: as propriedades dos adesivos epóxi podem ser mudadas pela seleção das resinas, aditivos, agentes modificadores e de cura; formulando misturas de resinas epóxi; e pela adição de “fillers”.

h) Podem ser Curados à Temperatura Ambiente: adesivos epóxi podem ser formulados pela seleção de agentes de cura especiais para o tempo de trabalho, ou tempo de cura de 5 min, à temperatura ambiente ou mais baixas.

i) Utilização em Grande Faixa de Temperatura: os adesivos epóxi podem ser formulados para o uso em temperaturas de criogenia ou para o uso em serviço contínuo a altas temperaturas (acima de 100°C).

As principais desvantagens dos adesivos epóxi são [39]:

1) Toxicidade: alguns grupos epóxi e seus diluentes são conhecidos por causar dermatites. Alguns agentes de cura à base de amina são tóxicos. Os adesivos epóxi após curados não são danosos à saúde.

2) Baixas vidas "Pot-life" e "Shelf-life": o sistema bi-componente deve ser misturado somente por pouco tempo antes de sua utilização devido a sua pequena vida "pot-life". Alguns filmes de fita adesiva devem ser estocados à baixas temperaturas para aumentar a sua vida "Shelf-life".

3) Possuem de Moderado a Alto Custo: Adesivos epóxi não são baratos. Deste modo, dependendo de sua aplicação, seu custo, em uma fina camada adesiva, é o principal fator em todos os custos médios de produtos que utilizam os adesivos epóxi.

Formulação

Para a formulação do adesivo epóxi existe uma grande classe de resinas, endurecedores, e "fillers". Adesivos comerciais são disponíveis em sistemas bi-componentes. Um componente pode ser um líquido 100% não volátil, em solução química, barras, filmes ou pós [39].

Normalmente, um adesivo bi-componente é constituído por uma resina e um agente de cura, na forma líquida ou pastosa. Adições no sistema bi-componente incluem diluentes, agentes modificadores, "fillers" e aditivos.

Estas adições são geralmente incorporadas no adesivo epóxi para obter uma ou mais das seguintes vantagens [39]: redução de custo; redução na retração pós-cura; menores coeficientes de expansão térmica; maiores resistências elétricas e térmicas e de retardação ao fogo; etc.

5.3. “Fillers”

Partículas introduzidas em resinas poliméricas são denominados “fillers”. São utilizados diferentes tipos de “fillers” para melhorar uma ou mais propriedades da resina após curada como segue [36]: usinabilidade: pós de alumínio ou de cobre; carbonato de cálcio; silicato de cálcio; resistência a abrasão: alumina; pó de pedra; “carborundum”; sílica; molibidênio; resistência ao impacto: fibra de vidro moída; ou outro material na forma de fibra; resistência elétrica: mica; sílica; fibra de vidro em pó ou em flocos; condutividade térmica: pós metálicos; anti-escorrimento ou tixotropia: sílica coloidal, sílica “fumed”.

Geralmente, a melhora nas propriedades é acompanhada de perdas na resistência à flexão e ao impacto, quando são utilizados “fillers” particulados. Os principais “fillers” reduzem o coeficiente de expansão térmica e retração pós-cura.

“Fillers” granulares de média densidade, como pó de alumínio, alumina e sílica podem ser usados com adições acima de 200%, em peso. “Fillers” de alta densidade, como pó de ferro, óxido de ferro, podem ser adicionados acida de 800%, em peso [36].

“Fillers” na forma de partículas finas são mais fáceis de serem incorporados, e possui uma menor tendência a decantação. “Fillers” pesados ou na forma de partículas grossas tendem a decantar a menos que agentes anti-decantação sejam utilizados. Compostos de sílica “fumed” são efetivos como agentes anti-decantação e agentes tixotrópicos [36].

5.3.1. Quartzo

Quartzo feldspático e nefelina, comumente denominados de “fillers” de quartzo, são minerais similares, servem aos mesmos propósitos e são obtidos a partir da rocha granito branco. São alumino silicatos, alcalinos, anidros, possuindo excelente resistência química. São fornecidos como “fillers” com baixa área superficial, comparados ao carbonato de cálcio e sílica, mas são mais versáteis [40].

Suas vantagens como reforços em materiais poliméricos são [40]: transparência na maioria dos polímeros; fácil dispersão e alta molhabilidade mesmo em altas concentrações; nenhum efeito nos endurecedores, aceleradores ou aditivos; melhora nas propriedades químicas e de resistência à abrasão. Suas desvantagens são: menor área

superficial, devido ao maior tamanho de partícula e decantação em adição em sistemas com baixa viscosidade.

O pó de quartzo é obtido a partir do granito branco pelo fracionamento da rocha, moagem e peneiramento em tamanho de 20 mesh. A nefelina é um mineral derivado da rocha sienita. E comumente referida como nefelina sienita para indicar sua fonte. As técnicas de peneiramento e fracionamento são as mesmas utilizadas para o quartzo feldspático [40].

a) Propriedades Químicas e Físicas

Como uma classe de materiais, estes minerais pertencem aos silicatos, que constituem 75% da crosta terrestre. Granito e formações associadas são os agentes mais comuns formadores de rochas.

Quartzo feldspático e nefelina são aproximadamente associados, sendo classificados como um feldspatóide devido ser formada a partir do magma deficiente em sílica. A principal diferença entre os dois materiais é a razão sílica/alumina em suas análises químicas. O quartzo feldspático possui a razão SiO/Al2O3 igual à 3,49. A nefelina possui razão SiO/Al2O3 igual a 2,62 [40].

Os quartzos feldspáticos do tipo potássio e sódio são muito resistentes aos ataques ácidos, diferentemente dos do tipo cálcio. A nefelina é menos resistente ao meio ácido sendo atacada quando imersa em 10% de ácido clorídrico. Ambos os minerais têm resistência muito alta a álcalis [40].

Nenhum dos minerais é um material monofásico. Deste modo, eles fraturam por clivagem de forma irregular. Na fratura dos quartzos feldspáticos existe, geralmente, um ângulo de 90° entre os planos na rede cristalina, dando surgimento de partículas grossas ou estilhaçadas. A nefelina tende a fraturar, também por clivagem, ao longo de planos paralelos e as partículas são irregulares, mas com faces planas.

Os dois produtos possuem porcentagem muito baixa de partículas menores do que 0,5 μm. Durante o processamento, conforme o tamanho de partículas é reduzido para menos de 0,5 μm, as partículas tornam-se mais regulares, com as partículas possuindo menos arestas agudas sendo, portanto menos abrasivas.

Estes minerais estão classificados como de baixa área superficial devido a suas formas de partículas e pequena quantidade de partículas finas [40].

b) Aplicações em Polímeros Termorrígidos

Resinas termorrígidas poliéster, viniléster e epóxi podem ser altamente reforçadas por "fillers" de quartzo feldspático ou nefelina, para reduzir a retração pós-cura e aumentar a resistência à tração e ao ataque químico [40].

Para ser obtida uma alta concentração de reforço, devido ao tamanho de partícula relativamente maiores, estes materiais requerem a adição de "filler" mais finos para produzir peças moldadas mais uniformes.

Comparado aos carbonatos de cálcio, estes "fillers" fornecem uma melhor molhabilidade, resistência à abrasão e resistência química e um menor custo. Outros benefícios são: a facilidade de dispersão e desaeração; nenhum efeito prejudicial na ação dos agentes endurecedores ou modificadores; excelente fluidez, moldabilidade de detalhes [40].

5.3.2. Sílicas Sintéticas

As sílicas sintéticas são pós de cor branca, de material amorfo, com tamanho sub-micrométrico e denominados "fillers" de partículas finas. As sílicas sintéticas são agrupadas em duas principais categorias: sílicas mineradas naturais e sílicas sintéticas onde suas propriedades diferem grandemente. As sílicas sintéticas são comercialmente disponíveis, em cinco tipos: sílica "fumed", sílica por arco elétrico, sílica fundida, sílica gel e sílica precipitada [41].

As Sílicas "fumed" e por arco elétrico são produzidas por processo via vapor ou processo pirogênico. Devido a este processo ser realizado a altas temperaturas, com baixo teor de água residual, estas sílicas são também chamadas de sílicas anídricas [42].

As sílicas gel e precipitadas são produzidas por processo por via líquida. Devido ao processo por via líquida ser produzido em meio à água, estes produtos são também conhecidos como sílicas hidratadas.

As sílicas sintéticas são produzidas sob reação controlada para produzir produtos consistindo de partículas muito finas e de forma esférica. A superfície destas sílicas contém grupos de hidroxilas chamados de grupos silanol.

Devido à superfície úmida e à presença dos grupos silanol, as sílicas sintéticas são hidrofílicas, absorvedoras de água. A compatibilidade das sílicas sintéticas pode ser

melhorada pela hidrofobização da sua superfície com agentes de compatibilização apropriados.

Sílicas "fumed" são utilizadas principalmente como reforço em borrachas de silicone e como agente tixotrópico em resinas poliméricas termorrígidas. Sílicas gel são utilizadas como agentes auxiliadores de processo em termoplástico e absorvedor de umidade. Sílicas precipitadas são usadas principalmente como "fillers" em borrachas, elatômeros e, em menor uso, como agente tixotrópico em resinas termorrígidas [42].

Dentro das sílicas sintéticas, as sílicas "fumed" são as mais caras, as precipitadas as mais baratas e a sílica gel com custo intermediário. As variações das sílicas hidrofóbicas são mais caras do que as hidrofílicas. As propriedades das sílicas "fumed", preparadas pelo processo via vapor, são similares, em alguns aspectos as sílicas preparadas pelo processo por via líquida. A Tabela 2 apresenta as aplicações gerais das sílicas sintéticas [41].

Tabela 2: Principais aplicações dos "fillers" a partir das sílicas sintéticas [41].

Aplicação	**Área de Aplicação**
Agente tixotrópicos	Resinas termorrígidas e polímeros termoplásticos
Agentes de espessura	Tintas e recobrimentos protetores
Controle da Reologia	Líquidos cosméticos e farmaceuticos e pasta de dentes
Agentes de compatibilização	Tintas, recobrimentos protetores e polímeros termoplásticos
Agentes absorvedores de umidade	Aromatizantes, fragancias, alimentos e cosméticos.
Agente abrasivo e de polimento	Pasta de dente e ceras.

Sílica "Fumed"

Sílicas "fumed" foram desenvolvidas pela companhia alemã Degussa®, no início da década de 40, e são fornecidas comercialmente sob o nome Aerosil®. A companhia americana Cabot® produz este produto sob licensa da companhia alemã, sob o nome Cab-0-Sils® [42].

a) Propriedades Químicas e Físicas

As sílicas "fumed" são utilizadas em uma grande variedade de aplicações industriais devido às seguintes característica [41]: tamanho de partícula extremamente pequeno e de morfologia esférica; alta área superficial; química de superfície particular e alta pureza.

O diâmetro médio das partículas esféricas primárias pode variar de 0,01 a 0,1 μm devido a diferentes condições de reação durante a hidrólise de fusão. São produzidas classes com área superficial entre 50 a 380 m2/g. Valores abaixo de 300 m2/g são produtos não-porosos; acima deste valor, pode haver micro-porosidade superficial.

As propriedades das superfícies das sílicas "fumed" podem ser modificadas pela reação com os grupos silano ou pela alteração do processo de fusão. São comercialmente disponíveis em três grupos [41]:

1) Sílicas Hidrofílicas: estes produtos podem ser molhados com água e são produzidas durante a hidrólise tradicional do silício tetraclorídrico. Sílica "fumed" hidrofílicas absorvem cerca de 4% de água, em peso, à 80% de umidade relativa.

2) Sílicas Hidrofóbicas: Estes produtos não são, ou são muito pouco, molhados pela água. Estas sílicas são produzidas pela reação da sílica hidrofílica com organosilanos. Estas sílicas são usadas em aplicações críticas onde resistência à absorção de água é importante. Por exemplo, o Aerosil® é produzido pela reação da sílica hidrofílica com dimetilclorosilano (dimethylchlorosilane). Esta sílica absorve somente cerca de 0,1 % de água, em peso.

3) Sílicas com mistura de óxidos: Estes produtos são formados através da hidrólise do silício tetraclorídrico misturado com outro composto volátil como cloreto de alumínio ou cloreto de boro.

b) Aplicações em Polímeros Termorrígidos

As Sílicas "fumed" são utilizadas em três principais áreas: "filler" de reforço; agentes tixotrópico e agentes de superfície [41].

Um dos maiores mercados das sílicas "fumed" é como filler de reforço em borrachas de silicone. O segundo maior mercado é como agente tixotrópico e também como agentes promotores de espessura em termoplástico, adesivos, selantes, e tintas. O terceiro maior mercado é como agentes de superfície em tintas e termoplásticos.

Sílicas "fumed" são adicionadas às resinas termorrígidas para fornecer propriedades tixotrópicas, com o aumento da viscosidade da resina, para evitar o seu escorrimento quando aplicada em superfícies verticais. O comportamento tixotrópico da sílica "fumed" pode ser melhorado pela utilização de etilenoglicol ou aditivo apropriado contendo hidroxila.

5.3.3. Talco

Existem várias formas de como o talco pode ser produzido. Contudo, o tipo de talco de maior interesse para reforço em termoplásticos e termorrígidos é um produto em pó, constituído por partículas na forma de plaquetas finas (lamelares), preferivelmente na cor branca.

Devido a esta forma especial natural deste tipo de talco, possuindo uma alta razão de aspecto (relação entre o diâmetro e espessura da partícula) ele é utilizado como "fillers" de reforço em muitas aplicações industriais [43].

Seu baixo custo qualifica o talco como um "alongador" em resinas termorrígidas, onde consegue diminuir o custo do produto final com uma perda mínima das propriedades físicas da resina. Contudo, altas concentrações de talco reduzem a resistência ao impacto destas resinas. Porém, este efeito pode ser minimizado através da seleção apropriada do tamanho das partículas de talco e distribuição de tamanho, tratamento de superfície e formulação da resina

a) Propriedades Químicas e Físicas

A maioria dos talcos disponíveis comercialmente e utilizados como "fillers" de reforço são partículas extremamente finas. A forma do cristal do talco pode ser de placas finas (lamelar) ou folhada (em pétala). As formas das partículas dos talcos comerciais são de acordo com as características de sua origem [43].

O mineral talco é um silicato de magnésio hidratado com 31,7% de MgO, 63,5% de SiO2 e 4,8% de H2O. A composição química varia de acordo com a localidade de onde o talco é minerado. Mineralogicamente, o talco é classificado dentro da subclasse dos filosilicatos [43].

A densidade do talco é de 2,7 a 2,8 g/cm3, sendo inerte a maioria dos agentes químicos e permanece inalterado em contato com ácidos. O talco puro é conhecido como macio com dureza de 1 mohs. Contudo, o taco comercial é mais duro devido a presença de impurezas como a carbonato de cálcio, ou calcita (CaCO3), com dureza de 3 mohs, e a tremolita [43].

As características da superfície do talco dependem da fonte de onde ele é minerado. Existem talcos com características hidrofóbicas, (absorve pouca ou nenhuma quantidade de líquido) e hidrofílicas (absorve uma maior quantidade de líquido). A

absorção de líquido é governada pela área superficial e acabamento da superfície. A rugosidade da superfície, forma da partícula, e volume de poros são outros fatores que influem nesta propriedade. Em geral, talcos exibem uma média quantidade de área superficial em relação ao seu peso devido a sua estrutura em forma de plaquetas [43].

b) Aplicações em Polímeros

Para aplicações em polímeros, a classe comercial de talcos usados são produtos em pós finos, na forma de plaquetas, com pequena espessura. Polímeros reforçados com este tipo de talco exibem alta rigidez e resistência à fluência, à temperatura ambiente e à alta temperatura em comparação com os polímeros reforçados com carbonato de cálcio (CaCO3) [43].

O maior emprego do talco como "filler" é no reforço do polipropileno (PP-PolyPropylene) utilizado na área automobilística devido ao aumento da sua rigidez e fluência à alta temperatura. Vantagens adicionais do uso talco: bom acabamento superficial, menor retração no molde, e facilidade de processamento, com o talco atuando como um promotor de fluidez.

Para certas classes de polietilenos de alta densidade (HDPE-High-Density PolyEthylene), uma adição de 20 a 30% em peso fornece uma ótimo balanço nas propriedades de resistência ao impacto, aumento na rigidez e resistência à tração. Estes resultados são superiores à aqueles obtidos com o polipropileno reforçado com as mesmas quantidade de carbonato de cálcio (CaCO3).

Quando adicionados a outros polímeros, como "filler" de reforço, como em várias classes de nylon e outros termoplásticos, como formulações de PVC ("Poly Vinyl Chloride") ou Cloreto de polivinil, borrachas e compostos de poliuretano, o talco permite alcançar maiores resistência à tração, rigidez e estabilidade dimensional a altas temperaturas.

CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.6. DIFUSÃO EM POLÍMEROS

6.1. Tipos de Absorção em Polímeros

Em experimentos de cinética da absorção, a quantidade representando o total de ganho ou perda de massa da fase penetrante é quantificada em função do tempo em que a amostra do polímero está submetida à atividade penetrante. Geralmente é avaliada a massa da fase penetrante M [kg].

Os resultados dos experimentos são representados por gráficos de M em função do tempo ou raiz quadrada do tempo [$\sqrt{t}$]. Os gráficos são categorizados de acordo com o tipo de difusão em [44]: absorção ou desorção Fickiana e Não-fickiana. Esta última subdividida em 2 estágios, sigmodal e modo II.

6.1.1. Absorção Fickiana

As características de um gráfico de experimentos de absorção, apresentando uma cinética Fickiana, são as seguintes [44]: inicialmente o gráfico apresenta uma região inicial linear de M em função de $\sqrt{t}$; com o aumento do tempo t, a curva de absorção alcança o nível de saturação M_{∞} que é mantido com o decorrer do tempo do experimento.

A Figura 14 mostra um gráfico típico da curva de absorção com cinética Fickiana. . O ganho de peso relativo $M(t)/M_{\infty}$ é plotado em função da raiz quadrada de tempo $\sqrt{t}$.

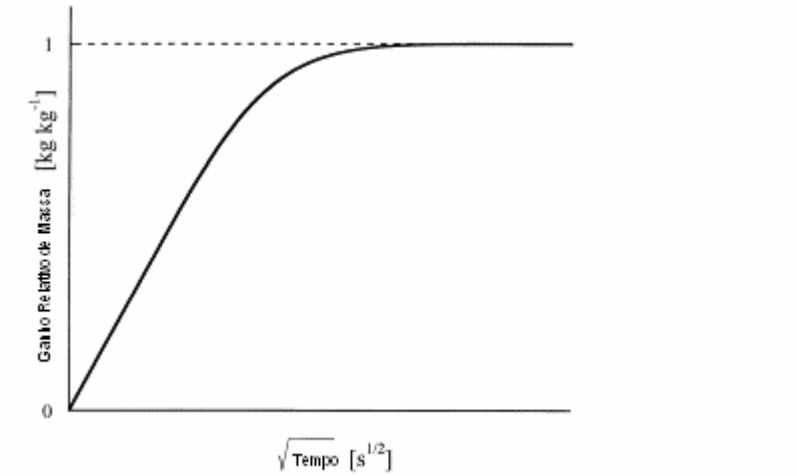


Figura 14: Gráfico típico da curva de absorção com cinética Fickiana [44].

As características descritas para este comportamento só é aplicada quando são mantidos, durante todo o experimento: o equilíbrio local da absorção na superfície do material; a atividade externa da fase penetrante [44].

Cinética Fickiana

O transporte unidirecional Fickiano da fase penetrante, também em polímeros, é descrito pela equação [44]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D(C)\frac{\partial C}{\partial x} \right) \qquad \text{Equação 19}$$

Esta equação é conhecida pela lei geral da difusão, Segunda Lei de Fick da difusão ou apenas Lei de Fick. Onde C é concentração da fase penetrante no polímero [kg/m^3]; t é o tempo [s]; x é a posição na direção de difusão [m] e D é o coeficiente de difusão ou difusividade da fase penetrante no polímero [m^2/s]. D é o parâmetro-chave determinando a taxa de transporte de massa.

Crank obteve soluções analíticas para a equação da Lei de Fick onde o parâmetro D é assumido ser constante. Aproximações práticas do parâmetro são dadas por Hopfenberg Balik [44].

6.1.2. Absorção Não-Fickiana

Normalmente os experimentos de cinética da absorção e desorção são classificados como Não-Fickiano quando são obtidos gráficos anômalos sob condições experimentais similares aos mencionados para a absorção Fickiana. Efeitos Não-Fickianos são classificados de acordo com a aparência dos gráficos de absorção e desorção.

a) Absorção em Dois Estágios

O nome dois estágios é escolhido uma vez que a curva de difusão parece ser composta por duas partes diferentes [44]: uma região com absorção rápida com cinética Fickiana; outra região com uma absorção lenta com cinética Não-Fickiana.

A Figura 15 apresenta uma curva típica de absorção em dois estágios com cinética de difusão Não-Fickiana . O ganho de peso relativo $M(t)/M_{\infty}$ é plotado em função da raiz quadrada de tempo $\sqrt{t}$. Onde $M(t)/M_{\infty}= 1$ para nível de saturação Fickiano, fictício.

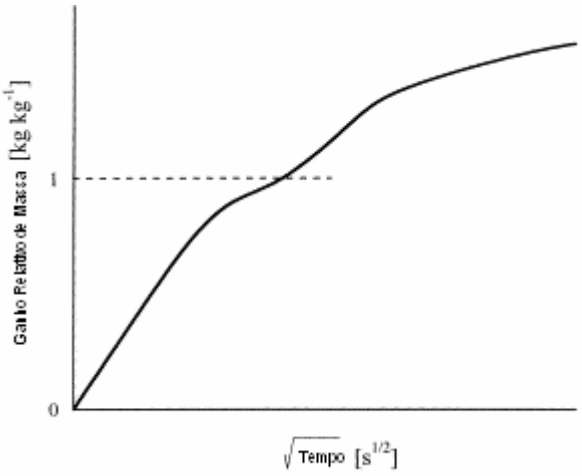


Figura 15: Curva típica de absorção dois estágios com cinética de difusão Não-Fickiana [44].

Na curva de absorção em dois estágios, o gráfico apresenta a difusão Fickiana do início do experimento até o momento em que a curva alcança o nível de iniciação de uma saturação fictícia.

Contudo, ao invés de ser alcançado uma saturação real, típico para a absorção Fickiana, a curva é prolongada para uma região Não-Fickiana. Posteriormente é

alcançado o nível de saturação real que é mantido com o decorrer do tempo do experimento.

Berens e Hopfenberg Balik [45] propuseram uma teoria descrevendo satisfatoriamente as características da absorção em dois estágios. Em seu modelo de relaxação da difusão, eles consideraram que o processo de absorção era composto por duas contribuições de fenômenos diferentes: uma parte da difusão $M_F(t)$ que é governada pela Lei de Fick e outra parte estrutural $M_R(t)$, resultada da relaxação da cadeia polimérica. O ganho de peso total M no tempo t pode ser expresso como uma superposição linear destas contribuições.

$$M(t) = M_F(t) + M_R(t). \qquad \text{Equação 20}$$

b) Absorção Sigmodal

A absorção Sigmodal é um outro tipo de cinética de absorção com comportamento Não-Fickiano. As curvas Sigmodal possuem o formato de S, mostrando um ponto de inflexão [44].

A Figura 16 apresenta uma curva típica de absorção Sigmodal com cinética de difusão Não-Fickiana.

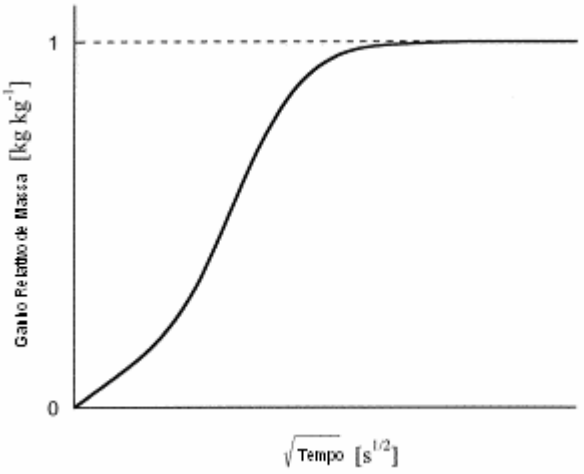


Figura 16: Curva típica de absorção Sigmoidal com cinética de difusão Não-Fickiana [44].

Long e Richman [46] propuseram o modelo “concentração variável na superfície” (VCS -"variable surface concentration") fornecendo uma descrição satisfatória dos dados experimentais.

Em seu modelo, eles assumiram que o processo de transporte da fase penetrante no interior do polímero é com cinética Fickiana, mas, devido ao baixo estabelecimento do equilíbrio na superfície do polímero, a cinética tornava-se Não-Fickiana ou anômala.

c) Modo II de Absorção

Um caso, aparentemente, totalmente diferente da absorção com cinética Fickiana é denominado Modo II da absorção [44]. A Figura 17 apresenta uma curva típica do Modo II de absorção com cinética de difusão Não-Fickiana. O ganho de peso relativo $M(t)/M_{\infty}$ é proporcional ao tempo t.

Thomas e Windley [47] noticiaram que, em alguns sistemas de placas poliméricas e líquidos penetrantes, os experimentos mostraram uma cinética de absorção linear, onde o ganho de peso relativo foi proporcional ao tempo de realização do experimento. Isto foi acompanhado pelo considerável aumento na expansão do polímero ou "swelling".

Como o Modo II de absorção requer, principalmente, uma frente de difusão aguda, e um progresso constante da difusão com o tempo, esta cinética de absorção linear não irá ocorrer em outra geometria que não seja a de placas finas [44].

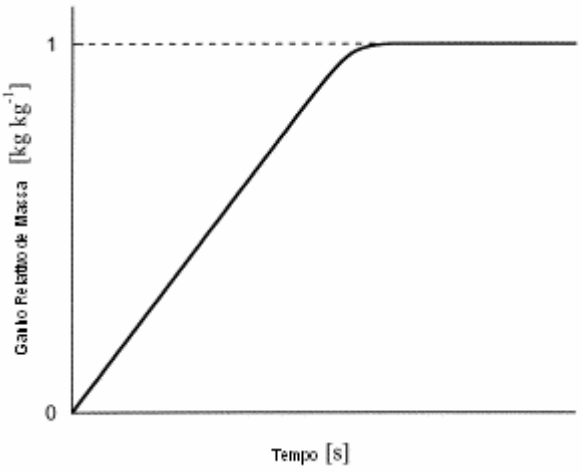


Figura 17: Curva típica do Modo II de absorção com cinética de difusão Não-Fickiana [44].

Alguns modelos têm sido propostos para avaliação das características do Modo II de absorção. Crank, Petropoulos, e Roussis [46, 47] desenvolveram uma teoria que incluiram o coeficiente de difusão dependente da história do experimento.

Peterlin [48] reescreveu a Lei de Fick incorporando um termo para descrever o movimento em velocidade constante da frente da fase penetrante.

Van Westing e outros [49], que estudaram resina epóxi, com medições de impedância elétrica, noticiaram um dos poucos exemplos do Modo II de absorção com água, na forma líquida, como fase penetrante.

Eles sugeriram que, inicialmente, as moléculas de água não interagem com os grupos polarizados da resina epóxi, mas somente preenchem os poros dos sítios intersticiais sem interação com o polímero. Posteriormente ocorre a expansão do polímero ou "swelling" como uma interação das moléculas d'água com o polímero.

Ao oposto destes métodos empíricos, Thomas e Windle [47] desenvolveram uma teoria com fundamento físico. Eles estudaram a absorção de metanol líquido em Polimetil metacrilato (PMMA).

Eles propuseram que, inicialmente, quando as moléculas da fase penetrante entram no polímero, elas "limpam o caminho" para as moléculas posteriores; o efeito de plastificação oferece as moléculas uma difusão posterior mais fácil e, portanto mais rápida.

Esta condição resulta em uma frente de difusão aguda. Para placa polimérica imersa em um banho da fase penetrante, isto continuará até que a frente de difusão encontre o centro da amostra. Neste ponto, o polímero estará totalmente plastificado.

6.2. Absorção de Água em Resinas Epóxi

As resinas epóxi são utilizadas como "estado da arte" em materiais compósitos de matriz polimérica devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência ao ataque químico. Contudo, estas propriedades são fortemente afetadas pela absorção de umidade [50,51].

Embora o conceito de redes de cadeias homogêneas, representadas por uma única molécula gigante, seja geralmente aplicado para descrever a morfologia de todos os polímeros termorígidos, a hipótese de nódulos unidos por ligações altamente cruzadas, imersos em uma matriz internodular, com menor densidade de ligações cruzadas, seja mais razoável [52].

A exposição à umidade destes materiais não-homogêneos, induz a diferentes mudanças na morfologia da estrutura polimérica, dependendo da sua afinidade com a água e o modo de como a água é absorvida. A estabilidade hidrofílica do sistema também é influenciada pela morfologia e a química da rede de cadeias [52,53,54,56].

Devido à multiplicidade dos estados da interação das moléculas da fase penetrante com a estrutura do material polimérico, o ganho de peso total, devido à exposição à umidade, não pode ser considerado como uma medição confiável do grau de plastificação [56].

O efeito da absorção de umidade em polímeros termorígidos resulta na plastificação, atuando como agente de inchamento ou "swelling" e danos micromecânicos na matriz, especialmente em certa combinações de altas temperaturas e porcentagem de umidade, resultando em falhas catastróficas de materiais poliméricos em serviço [57, 58].

O conhecimento do caráter da ligação das moléculas de água em resinas epóxi é fundamental no entendimento dos efeitos combinados de temperatura e umidade (efeitos higrotérmicos). Embora muitas pesquisas tenham estudado os seus efeitos, o modo de difusão da água em resinas epóxi ainda não está completamente entendido devido, principalmente, a sua complexidade [58,59].

Um importante tópico estudado é o estado de distribuição física das moléculas de água no volume da estrutura do material polimérico. Uma fase penetrante pode ser dividida: em moléculas formando uma solução ordinária, diluente do polímero, e

aquelas absorvidas em sítios hidrofílicos ou “aprisionadas” ou “trapped” dentro do excesso de volume livre congelado ou “frozen” na estrutura vítrea [60].

Outro importante e controverso tópico de estudo está concentrado no tipo de interação química entre as moléculas de água e a estrutura da rede da cadeia da resina epóxi.

Por este motivo, várias técnicas de caracterização, incluindo Espectroscopia por Infra-Vermelhos (IR), Ressonância Nuclear por Infra-Vermelho (NIR - Nuclear Infrared Resonance), Ultra-Violeta (UV), Ressonância Magnética Nuclear (NMR-Nuclear Magnetic Resonance), Espectroscopia Dielétrica; Espectrosopia Mecânica Dinâmica (Dynamic Mechanical Spectroscopie) têm sido utilizadas nestes estudos [61,62,63].

Os resultados obtidos por estas aproximações experimentais não são conclusivos e, algumas vezes, são conflitantes. Com base nestes experimentos, vários modelos têm sido propostos para interpretar a absorção e o transporte de água em resinas epóxi, porém detalhes mais exatos deste fenômeno ainda permanecem vagos.

Duas aproximações têm emergido e, genericamente, caracterizam a natureza da absorção de água em resinas epóxi. Uma é a aproximação devido ao volume livre na qual propõe que a água penetre na resina epóxi e permaneça localizada na volume livre do material. Para esta aproximação, a ligação entre as moléculas de água é considerada insignificante [64,65].

Uma outra aproximação é o conceito de interação que sugere que as moléculas de água interagem fortemente com certos grupos funcionais hidrofílicos, hidroxilas ou aminas, ao longo da cadeia da resina epóxi [66].

Woo and Piggott [64] baseados em experimentos de medições de propriedades dielétricas, em resinas epóxi, sugerem que as moléculas de água não interagem com os grupos polares ou sítios com ligações com hidrogênio. Foram verificadas, preferencialmente, a adsorção, pela ligação física das moléculas de água, pelo espalhamento ou “clustering” das moléculas, do que interação molecular, ligação química, destas com a cadeia polimérica.

Adamson [66] investigou a inchamento ou “swelling” devido a efeitos higrotérmicos em compósitos poliméricos de matriz epóxi reforçada com fibra de carbono. Concluiu que algumas moléculas de água interagem pela formação de ligações ao hidrogênio com grupos hidrofílicos presentes na resina epóxi enquanto outras moléculas de água são “aprisionadas” no volume livre do material.

Apicella e outros [67] estudaram a absorção de água em resinas epóxi (DGEBA - DiGlycidyl Ether of Bisphenol A.) curada com quantidades estequiométrica (14 phr) de agente de cura (TETA- TriEthylene TetrAmine) e resina epóxi (TGDDM- tetraglycidil diphenyl methane) com 50, 30 e 20 phr de agente de cura (DDS- diamino diphenyl sulfone).

Os autores propuseram que existem três modos de absorção de água na resina epóxi: dissolução no volume total da rede da cadeia polimérica; absorção de umidade na superfície das micro-cavidades ou "holes" que define o excesso de volume livre na estrutura vítrea; ligações por hidrogênio entre os grupos hidrofílicos da cadeia polimérica e as moléculas de água. Em adição, foi concluído que, na resina epóxi, a água absorvida está presente em duas diferentes formas: "água livre" que preenche as microcavidades ou "holes" no volume do material e "água ligada" com forte interação química com os segmentos polares da rede da cadeia polimérica.

Jelinski e outros [68] investigaram a natureza da interação das moléculas de água em resina epóxi utilizando Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (NMR). Eles concluíram que: foi impedido o movimento das moléculas de água; não existe "água livre"; não existe evidência de "água ligada"; não houve a ruptura das moléculas de água nas ligações de hidrogênio presentes na cadeia polimérica. Estas apenas migraram de um sítio de hidrogênio para o outro, mas aparentemente, como um movimento de salto que não envolve um mecanismo de mudança nas ligações de hidrogênio.

Zhou e Lucas [69] estudaram a natureza da água absorvida em resinas epóxi epóxi (DGEBA- DiGlycidyl Ether of Bisphenol A.) e (TGDDM- tetraglycidil diphenyl methane) pela imersão em água destilada a 45, 60, 75 e 90°C por 1530 h, utilizando espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR). Concluíram que as moléculas de água interagem com a resina epóxi através das ligações de hidrogênio. Foram encontrados dois tipos de "águas ligadas": tipo I e tipo II, dependendo da diferença na ligação complexa e na energia de ativação. Em adição, propuseram um modelo de ligação das moléculas de água com a resina epóxi.

Embora exista um considerável consenso dentro de alguns modelos, ainda não existe nenhum modelo ou teoria com suficiente suporte experimental para explicar completamente o fenômeno higrotérmico e seu efeito da absorção de água em resinas epóxi.

6.2.1. Mecanismos de Absorção de Água em Resinas Epóxi

a) Absorção pela Ligação ao Hidrogênio

O mecanismo e cinética da reação de cura das resinas epóxi, pela utilização das aminas polifuncionais primárias e secundárias como agente de cura, é conhecido precisamente.

Existem três sub-reações principais na reação total de cura [70,71]: A primeira reação corresponde à reação do hidrogênio da amina primária com o grupo epóxi. A segunda é seguida pela reação dos hidrogênios da amina secundária com outros grupos epóxi. Na terceira reação, denominada reação de "eterificação" ou homopolimerização, os hidrogênios reagidos ou hidroxilas, formados durante as primeiras reações podem ser posteriormente adicionados aos grupos epóxi. A ocorrência desta reação depende da temperatura e da base do agente de cura.

A Figura 18 apresenta as principais reações químicas realizadas durante a cura da resina epóxi pela utilização das aminas polifuncionais primárias e secundárias.

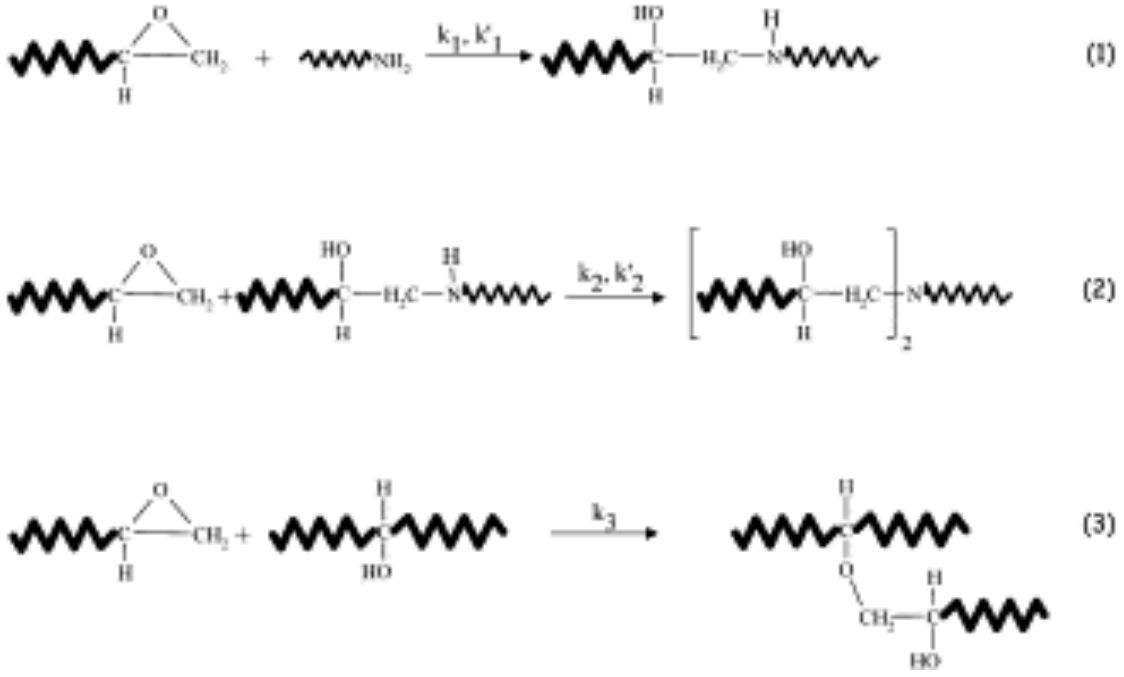


Figura 18: Principais reações químicas realizadas durante a cura do sistema epóxi-aminas polifuncionais primárias e secundárias [65].

É aceito que as reações de cura ocorram por dois mecanismos competitivos: um mecanismo realizado a taxas constantes k_1 e k_2, é um mecanismo de catálise pelos grupos de hidrogênio ou hidroxila, inicialmente presente no pré-polímero epóxi e

posteriormente geradas durante a reação; e um outro mecanismo realizado a taxas constantes k'_1 e k'_2 é um mecanismo não-catalítico, identificado por uma reação de segunda ordem. Devido à dificuldade para se formar a complexa transição terciária, a primeira reação, ou mecanismo catalítico, domina a maiores temperaturas, onde a segunda reação, ou mecanismo não-catalítico, ocorre sob toda faixa de temperatura.

Após a reação de cura, em adição ao produto destas três principais reações, é considerado que na rede da cadeia polimérica também estão incluídos grupos epóxi e aminas secundárias não-reagidas. Portanto, estas reações aumentam o número de sítios hidrofílicos, chamados de hidroxilas, que são capazes de realizar ligações com as moléculas de água que sejam absorvidas pela resina epóxi. A absorção de água através dos sítios de ligações de hidrogênio ocorre, preferencialmente, em uma faixa de baixa atividade de difusão [70,71].

Apicella [65] e outros, em estudos de absorção de água em resinas epóxi (TGDDM - tetraglycidil diphenyl methane), curadas com diferentes concentrações de agente de cura (DDS - diamino diphenyl sulfone), verificaram uma maior tendência na absorção por ligações de hidrogênio em sistemas ricos em agente de cura.

Segundo os autores, esta tendência está relacionada, principalmente, à presença de sítios de amina secundária não-reagida do que à presença de outros sítios preferenciais de ligação, uma vez que concentração total dos grupos polares não é afetada pela composição química do sistema (razão resina/agente de cura). A terceira reação, ou de homopolimerização, que compete com a reação da amina secundária, é favorecida, uma vez que ocorrência da reação secundária é fortemente impedida pelos anéis aromáticos.

A formação das ligações intermoleculares das moléculas de água, em conjunto com ruptura das ligações químicas de hidrogênio das cadeias poliméricas, promove o endurecimento ou "plastificação", com o inchamento ou "swelling", da resina epóxi. Assim, a difusão da água em resinas epóxi diminui a temperatura de transição vítrea, T_g, especialmente em composições com maiores concentrações do agente de cura. A absorção de água em resinas epóxi pode se apresentar, ao mesmo tempo, pela formação de ligações ao hidrogênio, inchamento ou "swelling" devido à plastificação e adsorção em micro-cavidades [65].

b) Absorção em micro-cavidades ou "holes" da estrutura vítrea
Porosidade e Volume Livre

De acordo com Van der Wel e Adan [42], o tipo de comportamento Fickiano, encontrado para sólidos elásticos, também pode ocorrer em polímeros com estrutura rígida contendo espaços livres capazes de acomodar moléculas penetrantes mostrando, portanto, características de materiais porosos. Assim, existe uma clara evidência que o transporte de fases penetrantes em polímeros pode ser relacionado ao volume livre.

Vrentas e outros [72,73] sugeriram um modelo para descrever o comportamento volumétrico de sistemas de difusão em polímero vítreos. Este modelo foi revisto por Duda and Zielinski [74]. De acordo com este modelo, o volume do polímero pode ser dividido em três elementos:

1. Volume ocupado: É o volume do polímero sem qualquer fração de volume livre, é constante para todas as temperaturas.
2. Volume Interticial livre: É o volume livre originado a partir da energia de vibração das ligações na cadeia e aumenta com a temperatura. É inacessível à fase penetrante durante a difusão.

3. "Micro-cavidades" no volume livre ("Hole free volume"): é o "volume livre em excesso" originado a partir da relaxação e plastificação sob aquecimento e resfriamento do polímero. Este volume livre em excesso é acessível para o transporte da fase penetrante, e pode ser alterado pela absorção (ligação química) e adsorsão (ligação física) da fase penetrante, durante a difusão. Mudanças no volume total do polímero são governadas pelas mudanças no "volume livre em excesso" pela formação de micro-cavidades. Polímeros borrachosos alcançam um equilíbrio no volume livre, uma vez que a relaxação da cadeia polimérica é rápida. Contudo, polímeros vítreos são sólidos em não-equilíbrio onde a relaxação é lenta. Consequentemente, estes polímeros podem ter um volume maior do que teriam em caso de equilíbrio, uma vez que o volume livre extra é "aprisionado" dentro do polímero. Embora polímeros possam ser vistos como materiais porosos, autores enfatizam que o volume "aprisionado" nos polímeros vítreos é continuamente redistribuído dentro do polímero.

Polímeros vítreos são capazes de absorver água por adsorção (ligação física) através do espalhamento ou "clustering" das moléculas de água pelas micro-cavidades ou excesso de volume livre "congelados" dentro da estrutura pelo processo de "vitrificação" de acordo com o Modo II de absorção. No resfriamento de um polímero,

o processo de “vitrificação” ocorre na passagem pela temperatura de transição vítrea a partir de uma temperatura superior [75].

A teoria do Modo II de absorção tem sido desenvolvida com sucesso para correlacionar a presença de micro-cavidades pré-existentes, “congeladas” no estado vítreo do polímero, à característica de absorção anômala ou Não-Fickiana de líquidos e vapores em polímeros vítreos [75].

Vieth e outros [76] elaboraram um modelo teórico para o caso da completa “imobilização” das moléculas de água nas micro-cavidades. Se a mudança na aparente solubilidade das moléculas é atribuída ao dano por “crazing”, no contorno entre duas regiões com diferença na densidade de ligações cruzadas, o aumento no número de sítios, onde as moléculas podem ser “aprisionadas”, é evidenciado pela redução no coeficiente efetivo da difusão D da equação da Lei de Fick.

Neste modelo, foi proposto que a absorção em micro-cavidades é devido ao processo em que as moléculas da fase penetrante são normalmente dissolvidas ou “aprisionadas” no interior do polímero. É assumido que as micro-cavidades na matriz tenham a capacidade de aprisionamento finita. Em amostras envelhecidas em água, a concentração das micro-cavidades tem sido em função da história anterior do polímero.

A exposição a novos efeitos higrotérmicos, preferencialmente em ambientes com altas temperatura e umidade, induz a criação de novas micro-cavidades que resultam em um posterior aumento no ganho de peso. Este mecanismo está associado com as menores energias necessárias para a formação de “crazing” a altas temperaturas [50,77].

6.2.2. Postulação de Dois Tipos de Ligações de Água

Zhou e Lucas [69] analisaram os perfis de absorção e desorção de moléculas de água em resinas epóxi. Foi utilizada a técnica de Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (NMR) para acessar as características de ligação entre as moléculas de água e a cadeia polimérica.

Concluíram que a água na resina epóxi pode ser classificada em ligação de água do tipo I e II. São classificadas de acordo com as suas energias de ativação para a desorção da água absorvida a partir da cadeia. Estas ligações não são fortes como as ligações da cadeia principal do polímero, em torno de 60 a 100 kcal/mol, mas o tipo II de ligação é significativamente maior do que as ligações físicas na cadeia, em torno de 0,5 a 2 kcal/mol, denotada pelas ligações dipolo-dipolo e pelas forças de Van de Waals.

A mobilidade da água absorvida varia entre a água aproximadamente "livre" e a fortemente "ligada" às moléculas de hidrogênio na cadeia polimérica principal. Além disso, a energia de ativação dos dois tipos de água está na faixa da energia da ligação do hidrogênio com a cadeia principal.

Os autores concluíram que as moléculas de água ligadas com a rede da resina epóxi são, possivelmente, através das ligações de hidrogênio. Em adição, propuseram um modelo de ligação entre as moléculas de água e a cadeia da resina epóxi.

As Figuras 19 e 20 apresentam os possíveis modelos para as ligações complexas entre as moléculas de água e a resina epóxi. A Figura 19 apresenta o modelo para a forma de ligação, do tipo I, com baixa energia de ativação entre as moléculas de água e as ligações de hidrogênio.

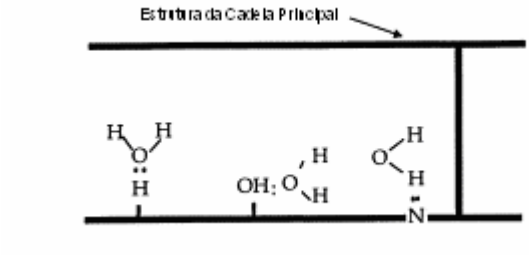


Figura 19: Modelo para a forma de ligação do tipo I, com baixa energia de ativação entre as moléculas de água e as ligações de hidrogênio [69].

A Figura 20 apresenta o modelo para a forma de ligação do tipo II, com alta energia de ativação entre as moléculas de água as ligações de hidrogênio. Este modelo apresenta "multi-sítios" interconectivos de ligações ao hidrogênio.

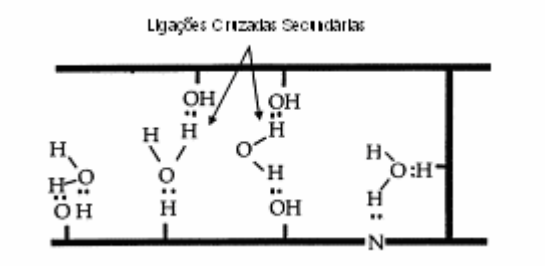


Figura 20: Modelo para a forma de ligação do tipo II, com alta energia de ativação entre as moléculas de água, com "multi-sítios" interconecticos entre de ligações de hidrogênio [69].

As ligações complexas do modelo "multi-sítios" interconectivos corresponde à ligação do tipo II das moléculas de água. Estas moléculas possuem uma alta energia de ativação e são mais difíceis de serem removida da cadeia principal, por desorção. As moléculas de água ligação do tipo I difundem dentro da rede da resina epóxi e quebram as forças de Van der Walls entre as cadeias resultando no aumento da mobilidade do segmento da cadeia e seu inchamento ou "swelling". Com o aumento da quantidade de ligações do tipo I, no processo de difusão de água, ela rapidamente plastifica a resina epóxi.

As moléculas de água que forma "multi-sítios" interconectivos complexos, pela ligação do tipo II, não contribuem significativamente para plastificação da resina. Além, disso, estas complexas ligações criam pontes entre os segmentos da cadeia resultando um uma "pseudo" ligação cruzada secundária.

A formação da ligação da água do tipo I ocorre rapidamente pela absorção da umidade, em particular à exposição higrotérmica a baixa temperatura. Contudo, o estímulo para formar a ligação do tipo II é substancialmente maior. Longos tempos e altas temperaturas fornecem o estímulo para a formação dos "multi-sítios" interconectivos de ligações de hidrogênio. Consequentemente, a quantidade de ligação de água do tipo II aumenta com o tempo de exposição e a temperatura.

6.2.3. Efeito Higrotérmico na Temperatura de Transição Vítrea - Tg

A temperatura de transição vítrea – Tg é um parâmetro muito importante da resina epóxi e em materiais compósitos de matriz polimérica à base desta resina, pois esta temperatura estabelece a temperatura de serviço apropriada para o uso destes materiais. Nas principais aplicações, a resina epóxi é utilizada bem abaixo da Tg, ou seja, o polímero é utilizado em seu estado vítreo [78].

Geralmente, quando um material é exposto em um ambiente higrotérmico, a Tg diminui e, portanto, é modificada a temperatura de serviço do material. Esta modificação na Tg reflete em um grau de plastificação da resina epóxi devido à interação intermolecular da água difundida nos polímeros [69].

Um modelo denominado "diluente-polímero" introduzido por Kelly and Bueche [79] é usado para a predição da temperatura de transição vítrea – Tg de polímeros expostos a ambientes higrotérmicos. Neste modelo, é assumido que o meio diluente em difusão não entra em volumes livres "congelados", pré-existentes no polímero vitreo, mas, ao contrário, reside no volume livre criado pelo próprio diluente durante sua difusão.

De acordo com este modelo, a diminuição da Tg é simplesmente em função da concentração do meio em difusão e é independente da temperatura e tempo de exposição. Estudos recentes têm revelado que a variação da Tg na resina epóxi difere significativamente dos valores calculados pela utilização deste modelo [79].

Em experimentos com condições higrotérmicas, o modelo popular "diluente-polímero", utilizado para a predição da Tg, é insuficiente quando ocorre a cinética da difusão Não-Fickiana, através do modo de absorção de dois estágios ou do Modo II da absorção [78].

De Lasi [80] encontrou água absorvida em resinas epóxi em diferentes estados de ligação. Foi concluído que as moléculas de "água livre" quebraram as ligações de hidrogênio intercadeias, diminuindo a Tg. De um modo diferente, as moléculas de "água ligada" formaram ligações com hidrogênio, através grupos água-hidroxila, e não provocaram efeito mensurável na Tg.

Mijovic e Weinstein [81] concluíram que a água absorvida em materiais compósitos carbono/epóxi induziu a diminuição da Tg e que a absorção foi fortemente dependente da temperatura. Estes compósitos, expostos a temperaturas variando de 45 a

90^{o}C, mostraram uma grande variação da Tg, acima de 35 ^{o}C, quando era atingido o nível máximo de saturação.

Zhou e Lucas [78], através de análises termo-mecânicas (TMA), verificaram a variação da Tg em três sistemas epóxi devido à exposição em ambientes higrotérmicos. Concluíram que a variação na Tg da resina epóxi, em associação aos tipos de ligação das moléculas de água na cadeia polimérica, pode ser resumida da seguinte forma: a mudança na Tg não depende apenas da quantidade de água absorvida durante a difusão; a Tg é influenciada pela história higrotérmica da amostra. Para um dado sistema de resina epóxi, exposições a maiores tempos e temperaturas resultam em maiores valores de diminuição de Tg; o tipo de ligação da água com a cadeia polimérica influenciam a variação da Tg por diferentes mecanismos: tipo I ou II.

A ligação da água do tipo I, com menor energia de ativação para desorção, "quebram" as forças de intercadeias Van der Waals e ligações de hidrogênio, resultando no aumento da mobilidade do segmento da cadeia. Este fenômeno provoca a plastificação do polímero, resultando em uma grande diminuição da Tg. De outro modo, a ligação da água do tipo II, com maior energia de ativação para adsorção, influem menos na diminuição da Tg pela formação dos "multi-sítios" interconectivos das ligações de hidrogênio, resultando uma um "pseudo" ligação cruzada secundária.

6.3. Efeito da Absorção de Água nas Propriedades das Resinas Epóxi

Em resinas epóxi, os danos nas propriedades físicas e mecânicas são denominados reversíveis, como a expansão ou "swelling" devido ao processo de plastificação; e irreversíveis, como o amolecimento ou "softening", devido ao processo de hidrólise pelas moléculas de água, e o surgimento de microtrincas devido à expansão ou "swelling" da resina [82].

Como dano reversível, a difusão de água em resina epóxi provoca a plastificação da resina pela ruptura das ligações secundárias das cadeias poliméricas, pelas moléculas de água, das pontes de hidrogênio ou pelas forças de Van der Waals [82].

Neste processo, as estruturas da água absorvida e da resina polimérica não são modificadas quimicamente. Contudo, as propriedades físicas e mecânicas da resina são alteradas de modo significativo [83].

Além disso, como dano irreversível, a difusão de água também provoca o processo de hidrólise nas resinas epóxi, pela ruptura das ligações primárias das cadeias poliméricas, devido à forte interação entre as moléculas de água dispersa e alguns segmentos ou grupos hidrofílicos, como as hidroxilas e amidas, presentes na resina.

Geralmente, a plastificação é um mecanismo anterior ao micromecanismo de hidrólise das ligações primárias das cadeias poliméricas [83].

O processo de plastificação pela absorção de água resulta na redução das propriedades mecânicas como limite de Resistência e Módulo de Elasticidade e nas propriedades físicas como a temperatura de transição vítrea Tg [84,85,86,87,88].

O dano reversível de expansão ou "swelling" da resina epóxi, pelo aumento do volume da amostra, pode ser causado pelo efeito da exposição à alta temperatura, por um acréscimo da separação entre as moléculas da cadeia do polímero, devido a um maior movimento dos segmentos da cadeia, ou pelo efeito de longos tempos de imersão, pela ruptura das ligações cruzadas secundárias das pontes de hidrogênio da cadeia polimérica, pelas moléculas de água, pelo processo de plastificação [89,90].

O dano reversível de expansão produz tensões internas trativas significativas na resina epóxi pela resistência do polímero ao aumento de volume. Quanto maior a quantidade de água absorvida, maior o nível de tensões internas, o que pode causar danos irreversíveis pelo surgimento de microtrincas [91,92].

O processo de hidrólise resulta no amolecimento ou “softening” da resina epóxi, também com o aumento na deformação plástica, acompanhado pela diminuição das propriedades de Limite de Resistência à tração e Módulo de Elasticidade.

A susceptibilidade das resinas epóxi à reação da água por hidrólise aumenta com o aumento no número de grupos funcionais ésters presentes na cadeia do polímero. Resinas epóxi com ligações éster e amidas são muito sensíveis à degradação pela reação de hidrólise das moléculas de água [93,94].

Para as resinas epóxi com a adição de agentes flexibilizadores, com baixo peso molecular, um aumento na quantidade destes agentes produz um aumento nas reações de hidrólise e com isso um aumento do dano irreversível de amolecimento ou “softening” da resina [83,95].

Apicella e outros [65], através da técnica de Calorimetia Diferencial por Varredura (DSC - Differential Scanning Calorimetry), determinaram a variação da Tg em amostras de resina epóxi.

Foram utilizadas resinas epóxi (TGDDM - tetraglycidil diphenyl methane), curadas com três diferentes concentrações de agente de cura (DDS - diamino diphenyl sulfone), secas e expostas da difusão de água à 60°C até o equilíbrio. A diminuição da Tg, medida para resina com 50 phr de agente de cura foi 20°C maior do que as resinas curadas com 20 phr. Contudo, as amostras com quantidade intermediária de agente de cura, 30 phr, mostraram uma menor plastificação com a mesma quantidade e ganho de peso, 4,5%.

Foi concluído que o processo de plastificação depende do processo de diluição do polímero, assim como a destruição das ligações intramoleculares de hidrogênio. Enquanto a diluição do polímero depende da concentração do agente de cura, a ruptura das ligações de hidrogênio depende da quantidade efetiva dos sítios hidrofílicos de hidroxila.

Em composições com concentrações intermediárias do agente de cura, a ocorrência dos dois mecanismos do processo de plastificação, que são inversamente influenciados pela concentração do agente de cura, pode determinar uma menor diminuição da Tg, quando comparado aos sistemas com maiores ou menores concentrações.

Netravali e outros [98] estudaram o efeito da absorção de água em resina epóxi à 20°C e 70°C. Foram utilizadas as técnica de Calorimetia Diferencial por Varredura

(DSC - Differential Scanning Calorimetry) para obter a temperatura de transição vítrea - Tg, e de Infra-Vermelho (IR) para determinar a espécie química da água presente nas amostras.

Os resultados mostraram que existe uma diminuição do calor exotérmico da reação com a concentração de água. Foi confirmado que na temperatura ambiente a água absorvida atua como um agente de plastificação, mas o processo é reversível. Diferente dos experimentos a 70°C, resultando na reação da água com alguns grupos epóxi, não-reagidos completamente, após a cura da resina. Esta reação é irreversível causando danos permaneces de natureza química e física na resina epóxi.

Hiltz e Keough [99] estudaram a influência da absorção de água na resina poliamindaimida (poly (amideimide)) usando Análise Dinâmica- Mecânica (DMA – Dynamic Mechanical Analysis) e Calorimetia Diferencial por Varredura (DSC - Differential Scanning Calorimetry).

Os resultados da técnica de DSC indicaram uma diminuição da Tg de 295° para 204 °C conforme o aumento do ganho de peso de água absorvida pelo polímero, de 0 até 4,25%. Os estudos da técnica de DSC estabeleceram uma clara correlação entre a diminuição da Tg e o aumento da absorção de água. Os resultados também mostraram que a absorção de água causou a expansão ou "swelling" do polímero. Isto foi devido ao processo de hidrólise da resina, com a degradação irreversível da redução da Tg.

Thomson e outros [100] estudaram o efeito da absorção de água na Tg de um sistema à base de resina epóxi. Foi determinada a Tg pela medição do módulo à tração em função da temperatura.

Foi observado que posterior secagem a 150°C da resina saturada em água restaurou a Tg a um valor próximo ao original.

De Neve e Shanahan [102] estudaram os efeitos higrotérmicos, a alta temperatura e umidade, em adesivos à base de epóxi utilizando medições viscoelásticas e ensaios de cisalhamento sob torção.

Os resultados de gravimetria e viscoelasticidade mostraram que o ganho de peso de água foi significativo a 70°C e 100% de umidade relativa e o comportamento de absorção com a cinética Fickiana. Foi verificado que a Tg e o módulo de elasticidade diminuíram devido à plastificação do polímero.

Foi concluído que a plastificação enfraqueceu a região da interface adesivo/substrato, que provocou a falha na junta das amostras de forma adesiva. O

efeito de plastificação é reversível em polímeros totalmente curados. Em polímeros não curados totalmente, a diminuição da Tg pode provocar uma continuação da formação das ligações cruzadas, sendo este efeito irreversível.

Portanto, devido à absorção de água em resinas epóxi, os autores afirmaram que: o aumento de absorção de umidade é devido à maior presença de sítios de ligações ao hidrogênio na resina. A taxa de absorção de umidade pode, geralmente, ser de acordo com a absorção Fickiana, segundo a Lei de Fick.

Além disso, a umidade absorvida pela resina tende a realizar o processo de plastificação, com a expansão ou "swelling" e diminuição da temperatura de transição vítrea – Tg da resina, provocando degradações reversíveis ou irreversíveis, e o processo de hidrólise, com degradações sempre irreversíveis.

6.4. Efeito da Absorção de Água nas Propriedades dos Materiais Compósitos

Quando um material compósito de matriz polimérica, reforçado por fibras, é submetido ao envelhecimento higrotérmico, são observadas mudanças nas propriedades físicas e mecânicas ligadas às degradações químicas e físicas no material, devido à absorção de água. Deste modo, as propriedades dos materiais compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras degradam após um período prolongado de exposição a ambientes higrotérmicos [96,103,104].

O mecanismo primário para absorção de umidade em materiais compósitos à base de resina epóxi parece ser a absorção instantânea na superfície, seguido pela difusão através da matriz polimérica [96].

Posteriormente, com o aumento no tempo de exposição, a taxa de difusão, e o ganho de peso da fase penetrante, podem ser acelerados pela presença de microtrincas e vazios nas interfaces fibra/matriz devido ao processo de plastificação da matriz polimérica. Além disso, o processo de plastificação pode provocar uma mudança, a princípio reversível, da temperatura de transição vítrea – Tg [96,103,104].

A degradação química inclui os processos de hidrólise da matriz polimérica; hidrólise do agente de união da interface fibra/matriz; e a degradação das fibras sob condições específicas [96,97,98, 105,106].

O micromecanismo de hidrólise da matriz polimérica, resulta da ruptura das ligações primárias da cadeia polimérica criando novos grupos finais, hidroxílicos e carboxílicos [107,98]; e a hidrólise do agente de união resulta da ruptura das ligações primárias das ligações dos silanos presentes na interface fibra/matriz [105,106].

A degradação física inclui o processo de plastificação com a expansão ou "swelling" da matriz polimérica, com a possível criação de microtrincas na matriz; descolamento da interface fibra/matriz; e a delaminação interlaminar devido à diminuição da resistência da interface fibra/matriz [105,108,101,106].

O processo de plastificação da resina é importante, uma vez que pode levar à séria degradação nas propriedades do material durante a exposição aos efeitos higrotérmicos, especialmente a altas temperaturas, devido à diminuição da Tg, que reduz a temperatura de serviço do material [96,97].

A expansão ou "swelling", devido à diferença no coeficiente de expansão entre a fibra e a matriz provocada pela absorção de umidade, também pode provocar um

aumento no nível de tensões internas e como resultado o surgimento de microtrincas na matriz, além de provocar o descolamento da interface fibra/matriz [109,110,101].

O surgimento de microtrincas devido à expansão da resina é mais evidente a altas temperaturas. Contudo, enquanto a plastificação é, a princípio, um dano reversível, as microcavidades são danos irreversíveis [101].

O desenvolvimento de microtrincas na matriz aumenta o nível de saturação e a taxa de difusão de umidade. Além disso, resulta na presença de fissuras na ponta de trinca, provocando um aumento do mecanismo de embotamento da ponta da trinca, reduzindo a concentração de tensões na ponta da trinca, aumentando a capacidade de deformação plástica do material [107].

Além disso, em materiais compósitos, a expansão ou "swelling" da matriz polimérica, devido ao possesso de plastificação da matriz polimérica, provoca um aumento das tensões internas, que também pode produzir descolamento da interface fibra/matriz [96,101,109,110].

O descolamento da interface fibra/matriz pode ser explicado pelo fenômeno de osmose As resinas termorrígidas, como as resinas epóxi, podem atuar como membranas semipermeáveis, favorecendo a passagem da umidade. Deste modo, existe a probabilidade da formação de bolsas de pressão osmótica [105,111].

O aumento da pressão osmótica na interface fibra matriz é causado pela difusão da umidade por osmose, que pode ser alta o suficiente para produzir o descolamento da interface fibra/matriz [112].

O micromecanismo de descolamento da interface fibra/matriz fornece sítios para o aprisionamento macroscópico das moléculas de água. Este micromecanismo é uma das causas da maior absorção de água em materiais compósitos, comparados às resinas poliméricas [58,113].

De acordo com Scola [114], as mudanças nas propriedades físicas, em materiais compósitos, à base de resina epóxi reforçado por fibra de vidro, pela absorção de umidade ou exposição a um solvente, ocorrem devido a mudanças ocorridas somente na matriz.

Contudo, a principal causa de perdas na resistência mecânica à tração ou ao cisalhamento é devido ao descolamento ou enfraquecimento da interface fibra/matriz.

Dewimille e outros [115] investigaram o efeito de envelhecimento higrotérmico nas propriedades mecânicas e elétricas de materiais compósitos unidirecionais reforçados por fibras de vidro em resina epóxi, durante a imersão em água.

Baseado nos resultados dos ensaios dielétricos foi observada a degradação acumulativa e irreversível pela imersão de água a 100°C após cerca de 100h. Isto indica que o nível de degradação irreversível foi dependente do tempo de imersão e temperatura dos ensaios.

Foi sugerido que vários mecanismos de absorção estão presentes na absorção de água pelos materiais compósitos: difusão de água na matriz polimérica, migração de água ao longo da interface fibra/matriz, degradação física e química da matriz; e lixiviação dos subprodutos devido à degradação química da resina.

Vários trabalhos têm estudado o efeito higrotérmico de diferentes tipos de líquidos, a várias temperaturas, na durabilidade de materiais compósitos poliméricos reforçados por fibras.

Tsotsis and Lee [116] realizam exposições, por longo tempo, à umidade e pH de dois diferentes materiais compósitos de resina epóxi reforçados por fibras de vidro e de carbono. Os autores objetivaram a medição da absorção em função da variação do nível de pH. Foram aplicados modelos matemáticos de cinética de absorção Fickiana para caracterizar o fenômeno de difusão.

Foi concluído que o nível de pH apresenta pouca influência no comportamento de difusão nos compósitos laminados. Todo o efeito higrotérmico foi devido somente à absorção de água. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a interface fibra/matriz não foi degradada após a exposição a vários níveis de pH.

Liao [117], em materiais compósitos epóxi/fibra de vidro sob diferentes condições de pH e temperatura, utilizando a técnica de espectroscopia por transformada de fourier no Infra-Vermelho (FTIR), caracterizou a ligação da interface fibra/matriz.

Foi verificado que com o aumento do pH, ocorre a diminuição da adesão na interface. Além disso, a exposição higrotérmica à água, a 80°C, afetou a adesão na interface fibra/matriz.

Kasturiarachchi e Pritchard [118] utilizaram microscopia eletrônica de varredura para investigar a degradação em compósitos epóxi/fibra de vidro expostos a altas umidades relativas e temperaturas acima de 80°C, por longos períodos de tempo. Foram verificados danos permanentes, como microtrincas e cavidades entre as lâminas do compósito e formação de micro-cavidades na matriz polimérica.

Foi concluído que as micro-cavidades surgiram a partir da remoção do agente de cura, diciandiamida, que é solúvel em água. Esta formação foi muito mais pronunciada

na exposição prolongada em temperaturas de 80°C e umidade relativa de 95% do que em exposição a temperatura ambiente.

Singh e outros [119] estudaram a resistência ao impacto e ao cisalhamento de vigas curtas fabricadas em compósitos epóxi/fibra de vidro. Foi verificado que a umidade induz uma degradação mais rápida em compósitos contento um maior volume de fibras.

Concluíram que, nestes compósitos, devido à fina camada de resina separando as camadas de fibras, existe uma menor área superficial ao redor das fibras e isto auxilia a absorção de umidade. A degradação das resistências ao cisalhamento e ao impacto aumenta linearmente com o tempo de exposição e à temperatura.

Pelos resultados de microscopia eletrônica de varredura, foi concluído que a degradação em relação à adesão fibra/matriz foi causada pela absorção da umidade a elevadas temperaturas, a partir de 50°C.

Para os materiais compósitos, o efeito da absorção da solução de sal na durabilidade à longo período de tempo também é muito importante, especialmente para aplicações destes materiais em ambientes marinhos ou submarinos.

Soulier [120] investigou a influência da solução de sal no comportamento de dois diferentes materiais compósitos à base de resina epóxi reforçados por fibras de vidro e carbono. Nos experimentos de difusão, foi aplicada a lei de Fick para a cinética de absorção destas amostras. Também foi realizada a correlação entre o ganho em peso de água e o comportamento viscoelástico das amostras.

Foi concluído que o efeito do cloreto de sódio reduziu o ganho de peso na saturação e que o aumento do ganho de peso foi atribuído somente à absorção da água.

Strait e outros [121] estudaram o efeito da imersão na água do mar na resistência ao impacto de compósitos epóxi/fibra de vidro. As amostras foram expostas à água do mar artificial, a 60°C por um período de três meses. Foi verificado um aumento considerável na deflexão das placas e na energia necessária para iniciação dos danos devido ao impacto.

Concluíram que isto foi devido ao efeito de plastificação pela absorção da água. Foi explicado que a umidade induziu o aumento no volume livre, resultando em um aumento da ductilidade. Como resultado da degradação da interface fibra/matiz, induzida pela absorção de água do mar, foram verificadas reduções substanciais na energia absorvida.

Liao e outros [122] estudaram a durabilidade à fadiga após exposição ao efeito higrotérmico em soluções de sal, sob congelamento e descongelamento, por um longo período de tempo, e propriedades de resistência à flexão, de compósitos epóxi/fibra de vidro na forma de "cupons" e vigas "I".

Não foi verificado nenhum sinal de degradação sob fadiga ambiental. Sob ensaios de flexão a quatro pontos, foi verificada uma diminuição nos módulos dinâmico e de flexão e na resistência à flexão nas amostras submetidas à fadiga em solução de 2% de NaCl.

Morii e outros [123,124] estudaram a mudança de peso de um material compósito, à base de resina epóxi, reforçados por fibras de vidro, aleatoriamente alinhadas, pela exposição à água, a 60 e 80°C para tempos de imersão acima de 3000h. O perfil dos gráficos de ganho de peso, com o tempo de imersão possuiu três fases.

Os autores atribuíram a fase inicial devido à absorção de água pela matriz polimérica, a segunda fase devido à absorção pelas interfaces fibra/matriz, e a terceira fase, perda de peso, devido à dissolução da matriz polimérica pelo processo de hidrólise da resina e do agente de união da interface fibra/matriz, com a posterior lixiviação destes subprodutos do material.

Em outro trabalho, Morii e outros [125] realizaram a exposição de materiais compósitos à base de resina viniléster, reforçados por tecidos de fibra de vidro, à água em temperaturas de 40, 60 e 80°C, para tempos de imersão maiores que 1000h.

Este estudo investigou o efeito da exposição da água nas propriedades de limite de resistência à tração e o nível de tensão para início da fratura, pelo monitoramento do dano à tração, conforme o aumento do nível de tensão. Em geral, o limite de resistência à tração diminuía com os aumentos da temperatura da água e do tempo de imersão.

Segundo os autores, estes resultados foram dependentes da taxa de difusão da água na resina e a influência da interação da água com a plastificação da resina e hidrólise da interface fibra/matriz. As mudanças no brilho das amostras indicaram o descolamento da interface fibra/matriz e o surgimento de microtrincas, associadas com o nível de tensão onde ocorria a fratura da amostra.

Foi concluído que os danos à interface fibra/matriz foi associado com um anterior descolamento das fibras, transversais à direção da aplicação da tensão.

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. MATERIAIS

1.1. Resinas Epóxi

Para os desenvolvimentos das matrizes poliméricas, para a posterior fabricação dos materiais compósitos, e dos adesivos poliméricos, foram utilizados dois tipos de resinas epóxi comerciais, denominadas 331 e 8003 pertencentes à família de resinas epóxi D.E.R da companhia Dow Química®.

A resina denominada D.E.R 331 consiste na resina epóxi, à base de Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA), comercialmente não-modificada, sem a pré-diluição pela adição de um agente diluente.

A resina denominada D.E.R 8003 consiste na resina epóxi, também à base de Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA), porém comercialmente modificada, pré-diluída pela adição de 10%, em peso, do agente diluente.

1.2. Agentes de Cura e Flexibilizadores/Cura

Para reação de cura e modificação química das resinas epóxi, foram utilizados:

a) um agente de cura, reativo, de baixa viscosidade, à base de amina alifática polifuncional, produzido pela companhia Dow Química e denominado D.E.H 24;

b) um agente cura/modificador flexibilizador, semi-reativo, de baixa viscosidade, à base de resina epóxi alifática modificada pela adição de polietilenoglicol, denominado DY3601;

c)um agente cura/modificador flexibilizador, reativo, de média viscosidade, à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, denominado DY104;

d) um agente de cura/modificador flexibilizador, reativo, de média viscosidade, à base de poliamida, denominado DY12.

Os agentes de cura modificadores flexibilizadores são produzidos pela companhia Ciba Geisy®

1.3. Cargas Particuladas ("Fillers")

Para o desenvolvimento do adesivo polimérico foram utilizados "fillers" na forma de cargas particuladas de quartzo feldspático, sílica "fumed" e talco magnesita, conhecidos comercialmente como pós de quartzo, Aerosil® e talco, respectivamente.

1.4. Fibras de Vidro

Para o desenvolvimento do material compósito foram utilizados fibras de vidro, na forma de tecido, com gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2. Estes tecidos são fabricados pela companhia Texiglass®

III.2. MÉTODOS

2.1. Desenvolvimento e Otimização da Matriz Polimérica

Para o desenvolvimento da matriz polimérica e otimização das propriedades mecânicas de resistência e tenacidade à fratura, sob tração, foram realizadas as seguintes etapas: modificação química da formulação do sistema polimérico; ensaios mecânicos de tração dos sistemas modificados; e análises microscópicas e fractográficas.

2.1.1. Modificação Química

O estudo da modificação química consistiu na variação da formulação do sistema polimérico dos dois tipos de resinas epóxi, 331 e 8003 através da variação na adição de agentes flexibilizadores ou flexibilizadores/cura.

Na resina denominada D.E.R 331 foi realizada a variação da adição do agente flexibilizador denominado DY3601. A variação do agente flexibilizador foi feita a partir de 30%, em peso, com incrementos de 5%, até o máximo realizável, que ainda permitiu a cura do sistema.

A cura do sistema foi realizada, à temperatura ambiente, pela adição do agente de cura reativo, denominado D.E.H 24, na razão estequiométrica.

Para a variação dos agentes flexibilizador e de cura, foi realizada a pesagem dos agentes e resina epóxi na balança com precisão de 0,5g da marca Filizola, modelo MF-I 3/1 VB.

A Tabela 3 apresenta a denominação utilizada para as composições das matrizes poliméricas, após a realização da adição do agente flexibilizador.

Tabela 3: Denominação utilizada no estudo da modificação química da matriz polimérica a partir da resina epóxi 331 e endurecedor 24, através das variações da fração do agente flexibilizador 3601.

Denominação Utilizada para as Matrizes Poliméricas	**Fração do Agente Flexibilizador 3601 [% em peso]**
331+24+0% 3601	0
331+24+10% 3601	10
331+24+15% 3601	15
331+24+20% 3601	20
331+24+25% 3601	25
331+24+30% 3601	30
331+24+35% 3601	35
331+24+40% 3601	40
331+24+45% 3601	45
331+24+50% 3601	50

Na resina denominada D.E.R 8003 foi realizada a variação da adição do agente flexibilizador/cura, denominado DY104. Inicialmente, a variação do agente flexibilizador foi feita a partir de 30%, em peso, com incrementos de 5%, até o máximo realizável, que permitiu a cura do sistema.

Este agente flexibilizador/cura, por ser reativo, dispensa o uso de agente de cura; onde a cura foi realizada à temperatura ambiente.

Para a variação do agente flexibilizador/cura, foi realizada a pesagem do agente e resina epóxi na balança com precisão de 0,5g da marca Filizola, modelo MF-I 3/1 VB.

A Tabela 4 apresenta a denominação utilizada para as composições das matrizes poliméricas, após a realização da adição do agente flexibilizador/cura.

Tabela 4: Denominação utilizada no estudo da modificação química da matriz polimérica a partir da resina epóxi 8003, através das variações da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Denominação Utilizada para as Matrizes Poliméricas	**Fração do Agente Flexibilizador/cura 104 [% em peso]**
8003+ 30% 104	30
8003+ 35% 104	35
8003+ 36% 104	36
8003+ 37% 104	37
8003+ 38% 104	38
8003+39% 104	39
8003+40% 104	40
8003+45% 104	45
8003+50% 104	50
8003+55% 104	55
8003+60% 104	60
8003+65% 104	65

2.1.2. Ensaios Mecânicos de Tração

Para o estudo do efeito da variação da formulação do sistema polimérico nas propriedades mecânicas de resistência e de tenacidade à fratura sob tração, foram realizados ensaio mecânicos de tração nas matrizes poliméricas desenvolvidas.

As dimensões dos corpos de provas e os parâmetros dos ensaios foram estabelecidos de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D638M-93 [126].

Nos ensaios mecânicos foi utilizada uma máquina de tração universal, da marca INSTRON, modelo TL125. A velocidade de aplicação de carga foi de 1 mm/min.

Para a aquisição dos dados dos ensaios e posterior construção dos gráficos tensão vs. deformação, foi utilizado um sistema eletrônico para aquisição de dados constituído por extensômetro da marca INSTRON, modelo G-51-12-A, hardware e software computacionais específicos.

2.1.3. Análises Microscópicas e Fractográficas

O estudo do efeito da variação da formulação do sistema polimérico nos mecanismos de fratura das matrizes poliméricas desenvolvidas, sob tração, foi realizado através de análises fractográficas da superfície de fratura das amostras utilizadas nos ensaios de tração.

As análises microestruturais foram realizadas através de microscopia estereoscópica. Foi utilizado o microscópio estereoscópico da marca STEMI, modelo SV6 KL1500.

2.2. Desenvolvimento e Otimização do Material Compósito

Para o desenvolvimento e otimização das propriedades mecânicas de resistência e tenacidade à fratura sob tração do material compósito, foram realizadas as seguintes etapas: caracterização física dos tecidos precursores, variações do tipo e das adições da fração de fibras; ensaios das propriedades mecânicas dos materiais compósitos, sob tração; análises macroscópicas, microscópicas e fractográficas.

Para a fabricação do material compósito, foi utilizada a técnica de fabricação por laminação manual ou "hand lay-up". Esta técnica foi escolhida por permitir, de modo preciso, o controle das variáveis do processo, principalmente a fração de fibras do reforço no material compósito.

2.2.2. Caracterização Física dos Tecidos

Para a caracterização física dos tecidos de fibra de vidro precursores dos materiais compósitos, com gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2, foram realizadas análises de microscopias estereoscópicas. Foi utilizado o microscópio estereoscópico da marca Stemi, modelo SV6 KL1500.

Para a caracterização morfológica das fibras individuais constituintes dos tecidos de fibra de vidro, foram realizadas análises através de microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, da marca ZEISS, modelo DSM 940A.

2.2.3. Modificação Física

Para o estudo das variações do tipo de reforço e das adições da fração de fibras, dos tecidos de fibra de vidros, nas propriedades mecânicas sob tração dos materiais compósitos, foi utilizada uma única formulação do sistema de resina epóxi, otimizada anteriormente durante o estudo de desenvolvimento da matriz polimérica, para cada sistema de resina D.E.R 331 e D.E.R 8003 e realizada a modificação física dos arranjos destes materiais.

Foram realizadas variações do tipo de reforço, pela adição de tecidos de fibra de vidro com diferentes gramaturas: 120, 180 e 326 g/m^2.

Além disso, para cada gramatura de tecido, foram realizadas variações na adição da fração de fibras, a partir de 50%, em peso, até o máximo realizável, com incrementos de 5%, que permitisse uma boa impregnação das fibras.

Para a variação da adição de fibras, foi realizada a pesagem dos tecidos de fibra de vidro e matriz polimérica na balança com precisão de 0,5g da marca Filizola, modelo MF-I 3/1 VB.

As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam a denominação utilizada para os materiais compósitos, após a realização das variações do tipo de reforço e da adição da fração de fibras dos tecidos 120, 180 e 326 g/m^2.

Tabela 5: Denominação dos arranjos utilizados para os materiais compósitos, desenvolvidos a partir do tecido com gramatura 120 g/m^2, no estudo da modificação física através das variações na adição da fração de fibras.

Denominação Utilizada para os Materiais Compósitos	**Gramatura dos Tecidos [g/m^2]**	**Fração de Fibras [% em peso]**
120/50	120	50
120/55	120	55
120/60	120	60
120/65	120	65
120/70	120	70

Tabela 6: Denominação dos arranjos utilizados para os materiais compósitos, desenvolvidos a partir do tecido com gramatura 180 g/m^2, no estudo da modificação física através das variações na adição da fração de fibras.

Denominação Utilizada para os Materiais Compósitos	**Gramatura dos Tecidos [g/m^2]**	**Fração de Fibras [% em peso]**
180/50	180	50
180/55	180	55
180/60	180	60
180/65	180	65
180/70	180	70

Tabela 7: Denominação dos arranjos utilizados para os materiais compósitos, desenvolvidos a partir do tecido com gramatura 326 g/m^2, no estudo da modificação física através das variações na adição da fração de fibras.

Denominação Utilizada para os Materiais Compósitos	Gramatura dos Tecidos [g/m^2]	Fração de Fibras [% em peso]
326/50	326	50
326/55	326	55
326/60	326	60
326/65	326	65
326/70	326	70
326/75	326	75

2.2.4. Análises Microestruturais

Para a avaliação da qualidade do processo de fabricação utilizado no desenvolvimento dos materiais compósitos, foram realizadas análises microestruturais dos materiais compósitos fabricados, através de microscopia ótica. Para análises por microscopia ótica foi utilizado o microscópio ótico, modelo BX60M, da marca Olympus.

2.2.5. Ensaios Mecânicos de Tração

Para o estudo do efeito das variações do tipo e das adições da fração de fibras do reforço nas propriedades mecânicas de resistência e de tenacidade à fratura sob tração, foram realizados ensaios de tração nos materiais compósitos desenvolvidos.

As dimensões dos corpos de provas e os parâmetros dos ensaios foram estabelecidos realizados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D3039M-95 [127].

Nos ensaios, foi utilizada uma máquina de tração universal da marca INSTRON, modelo TL125. A velocidade de aplicação de carga foi de 1 mm/min.

Para a aquisição dos dados dos ensaios e posterior construção dos gráficos tensão vs. deformação, foi utilizado um sistema eletrônico para aquisição de dados constituído por extensômetro, da marca INSTRON, modelo 2620-525, e hardware e software computacionais específicos.

2.2.6. Análises Fractográficas

O estudo do efeito das variações do tipo de reforço e das adições da fração de fibras, nos mecanismos de fratura dos materiais compósitos desenvolvidos, sob tração, foi realizado através de análises fractográficas da superfície de fratura das amostras utilizadas nos ensaios de tração.

As análises factográficas foram realizadas através de microscopias estereoscópica e eletrônica de varredura.

Para análises por microscopia estereoscópica foi utilizado o microscópio estereoscópico da marca STEMI, modelo SV6 KL1500.

Para microscopia eletrônica foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo DSM 940A.

2.3. Desenvolvimento e Otimização do Adesivo Polimérico

Para o desenvolvimento do adesivo polimérico e otimização das propriedades mecânicas de resistência e tenacidade à fratura sob tração, do adesivo polimérico, foram realizadas as seguintes etapas: caracterização física dos "fillers" precursores; modificação física do sistema polimérico; ensaios mecânicos de tração dos sistemas modificados; e análises microscópicas e fractográficas.

2.3.1. Caracterização Física dos "Fillers"

Para a caracterização física dos tipos de "fillers" precursores foram realizadas análises morfológicas das cargas particuladas na forma de pó de sílica "fumed" (pó de Aerosil©;) quartzo felspático (pó de quartzo), e talco magnesita (pó de talco) através de microscopia eletrônica de varredura. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, modelo DSM 940A, da marca ZEISS.

Para a medição de tamanho e área de partícula, através de análise das imagens de microscopia eletrônica, foi utilizando o programa computacional Image Pro Plus©. Neste programa, para as medições de diâmetro e área de partícula, foram utilizadas a rotina denominada "Count Size" e as sub-rotinas: "Maximum Diameter", "Minimum Diameter", "Medium Diameter", "Maxima Area", "Minima Area", "Median Área".

2.3.2. Modificação Física

O estudo de modificação física consistiu nas variações do tipo reforço e das adições da fração de "fillers", no adesivo polimérico, foi utilizada uma única formulação da resina epóxi,), não-modificada, denominada D.E.R. 331.

A reação de cura foi realizada pela adição de 50%, em peso, do agente de flexibilizador/cura, denominado DY12.

Este agente flexibilizador/cura, por ser reativo, dispensa o uso do agente de cura; onde a cura foi realizada à temperatura ambiente.

Nesta resina, a modificação física foi feita através da variação do tipo de "filler", pela adição de cargas na forma de partículas de feldspato (pó de quartzo), sílica "fumed" (Aerosil®) e talco (pó de talco magnesita).

Além disso, para cada tipo de "filler", foi variada a fração de "filler". Para os "fillers" de média densidade e baixa área superfical (feldspato e quartzo) foram realizadas adições a partir de 5%, em peso, até o máximo realizável, com incrementos de 5%, que permitisse uma boa homogeneização das cargas particuladas.

Para o "filler" de baixa densidade e alta área superficial (Aerosil®) foram realizadas adições de 1% até o máximo realizável, com incrementos de 1%, que permitisse uma boa homogeneização das cargas particuladas.

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam as denominações utilizadas para os adesivos poliméricos, após a realização das variações dos tipos de "fillers" e da adição da fração, em peso, dos "fillers" na forma de cargas particuladas de Aerosil®, Quartzo e Talco.

Tabela 8: Denominação utilizada no estudo da modificação física da resina epóxi 331 e endurecedor 12, através das variações da fração de carga particulada de Aerosil®.

Denominação do Adesivo Polimérico Utilizado	**Fração da Carga Particulada de Aerosil® [% em peso]**
331+12+0%Carga	0
331+12+1%A	1
331+12+2%A	2
331+12+3%A	3
331+12+4%A	4
331+12+5%A	5
331+12+6%A	6
331+12+7%A	7
331+12+8%A	8
331+12+9%A	9
331+12+10%A	10

Tabela 9: Denominação utilizada no estudo da modificação física da resina epóxi 331 e endurecedor 12, através das variações da fração de carga particulada de Quartzo.

Denominação do Adesivo Polimérico Utilizado	Fração da Carga Particulada de Quartzo [% em peso]
331+12+0%Carga	0
331+12+5%Q	5
331+12+10%Q	10
331+12+20%Q	20
331+12+30%Q	30
331+12+40%Q	40
331+12+50%Q	50
331+12+60%Q	60
331+12+70%Q	70
331+12+80%Q	80
331+12+90%Q	90
331+12+100%Q	100

Tabela 10: Denominação utilizada no estudo da modificação física da resina epóxi 331 e endurecedor 12, através das variações da fração de carga particulada de Talco.

Denominação do Adesivo Polimérico Utilizado	Fração da Carga Particulada de Talco [% em peso]
331+12+0%Carga	0
331+12+5%T	5
331+12+10%T	10
331+12+15%T	15
331+12+20%T	20
331+12+25%T	25
331+12+30%T	30
331+12+35%T	35
331+12+40%T	40
331+12+45%T	45
331+12+50%T	50

2.3.3. Ensaios Mecânicos de Tração

Para o estudo do efeito das variações dos tipos de "filler" e das adições da fração de "fillers" nas propriedades mecânica de resistência e de tenacidade à fratura sob tração, foram realizados ensaios mecânicos de tração nos adesivos poliméricos desenvolvidos.

As dimensões dos corpos de provas e os parâmetros dos ensaios foram estabelecidos de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D638M-93 [126].

Nos ensaios mecânicos, foi utilizada uma máquina de tração universal da marca INSTRON, modelo TL125. A velocidade de aplicação de carga foi de 0,5 mm/min.

Para a aquisição dos dados dos ensaios e posterior construção dos gráficos tensão vs. deformação, foi utilizado um sistema eletrônico para aquisição de dados constituído por extensômetro da marca INSTRON, modelo G-51-12-A, hardware e software computacionais específicos.

2.3.4. Análises Fractográficas

O estudo do efeito das variações dos tipos de "fillers" e das adições da fração de "fillers", nos mecanismos de fratura dos adesivos poliméricos desenvolvidos, sob tração, foi realizado através de análises fractográficas da superfície de fratura das amostras utilizadas nos ensaios de tração.

As análises microestruturais foram realizadas através de microscopia estereoscópica. Foi utilizado o microscópio estereoscópico da marca Stemi, modelo SV6 KL1500.

2.4. Envelhecimentos Higrotérmicos do Material Compósito e do Adesivo Polimérico Otimizados

Para a avaliação das propriedades mecânicas de resistência e tenacidade à fratura sob tração do material compósito e do adesivo polimérico desenvolvido e otimizado, após a exposição ao efeito higrotérmico da água salgada à 60°C, foram realizadas as seguintes etapas: ensaios de envelhecimento; avaliação das propriedades físicas e mecânicas após envelhecimento; caracterização microscópica após envelhecimento.

2.4.1. Ensaios de Imersão

Para a exposição ao efeito higrotérmico, foram realizados ensaios de envelhecimento pela imersão das amostras dos materiais compósitos e adesivos poliméricos otimizados em água salgada artificial, a uma temperatura constante de 60°C, sob pressão atmosférica, durante os tempos de: 25, 49, 100, 144, 196, 400, 480, 625, 784, 900 e 1024h.

A água salgada consistiu de uma solução de Cloreto de Sódio (NaCl) para análise (P.A), a 3,5% em peso, em água destilada.

Os ensaios de imersão foram realizados em um equipamento denominado "banho-maria", da marca Quimis, modelo Q334-28.

Os parâmetros dos ensaios de imersão foram realizados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D 5229 – 01 [128].

Para a avaliação da absorção de água, foi realizada a pesagem dos corpos de prova antes e após os ensaios de envelhecimento higrotérmico na balança com precisão de 0,0001g da marca Chyo, modelo JS-110.

As Tabelas 11 e 12 apresentam as denominações utilizadas para os materiais compósitos e adesivos poliméricos, após a realização dos ensaios de envelhecimento higrotérmico.

Tabela 11: Ensaios de imersão realizados para o estudo do envelhecimento higrotérmico do material compósito otimizado, denominado 120/65.

Denominação do Adesivo após Envelhecimento	Tempo de Imersão [h]	Tempo de Imersão [√h]	Composição do Meio Agressivo	Temperatura do Meio Agressivo
120/65+0h	0	0	Água Salgada Artificial: Solução de Água Destilada + 3,5%NaCl	60°C
120/65+25h	25	5		
120/65+49h	49	7		
120/65+100h	100	10		
120/65+144h	144	12		
120/65+196h	196	14		
120/65+289h	289	17		
120/65+400h	400	20		
120/65+480h	480	22		
120/65+625h	625	25		
120/65+784h	784	30		
120/65+900h	900	30		
120/65+1024h	1024	32		

Tabela 12: Ensaios de imersão realizados para o estudo do envelhecimento higrotérmico do adesivo polimérico otimizado, denominado 331+12+5%Q.

Denominação do Adesivo após Envelhecimento	Tempo de Imersão [h]	Tempo de Imersão [√h]	Composição do Meio Agressivo	Temperatura do Meio Agressivo
331+12+5%Q+0h	0	0	Água Salgada Artificial: Solução de Água Destilada + 3,5%NaCl	60°C
331+12+5%Q+25h	25	5		
331+12+5%Q+49h	49	7		
331+12+5%Q+100h	100	10		
331+12+5%Q+144h	144	12		
331+12+5%Q+196h	196	14		
331+12+5%Q+289h	289	17		
331+12+5%Q+400h	400	20		
331+12+5%Q+480h	480	22		
331+12+5%Q+625h	625	25		
331+12+5%Q+784h	784	30		
331+12+5%Q+900h	900	30		
331+12+5%Q+1024h	1024	32		

2.4.2. Ensaios Mecânicos de Tração

Para o estudo do efeito higrotérmico nas propriedades mecânica de resistência e de tenacidade à fratura sob tração, foram realizados ensaio de tração nos materiais compósitos e adesivos poliméricos, após envelhecimento.

Para os materiais compósitos, os corpos de provas e os ensaios foram realizados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D3039M-95 [127].

Para os adesivos poliméricos, as dimensões dos corpos de provas e os parâmetros dos ensaios foram estabelecidos de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D638M-93 [127].

Nos ensaios, foi utilizada uma máquina de tração universal da marca INSTRON, modelo TL125. As velocidades de aplicação de carga foram de 0,5 e 1 mm/min, respectivamente para os ensaios dos materiais compósitos e adesivos poliméricos.

Para a aquisição dos dados dos ensaios e posterior construção dos gráficos tensão vs. deformação, foi utilizado um sistema eletrônico para aquisição de dados constituído por extensômetro da marca INSTRON, modelos 2620-525 e G-51-12-A, respectivamente para o material compósito e adesivo polimérico, hardware e software computacionais específicos.

2.4.2. Análises Dinâmico-Mecânicas

Para o estudo do efeito higrotérmico, na propriedade física de temperatura de transição vítrea – Tg foram realizados ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA-Dynamical Mechanical Analysis) nos materiais compósitos e adesivos poliméricos, antes, sem envelhecimento e após envelhecimento.

Para avaliação da variação da Temperatura de Transição vítrea – Tg dos materiais compósitos e adesivos poliméricos, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico, foram realizados ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA - Dynamical Mechanical Analysis)

Para os ensaios de análise dinâmico-mecânica foi utilizado o equipamento da marca PERKIM-ELMER, modelo DMA 7e.

As condições de operação utilizadas foram: manutenção da temperatura em 25^{o}C por 30 min; elevação da temperatura de 25^{o}C até 300^{o}C com uma taxa de aquecimento dT/dt igual à 2^{o}C/min; aplicação de força estática de 550N e dinâmica de 500 mN com uma amplitude de 10μm e frequência de 1 Hz.

Os amostras dos materiais compósitos e adesivos poliméricos envelhecidos possuíram, em geral, as dimensões de 17 x 5 x 3 mm.

2.4.3. Análises Fractográficas

O estudo do efeito higrotérmico, nos mecanismos de fratura dos materiais compósitos e dos adesivos poliméricos otimizados, sob tração, foi realizado através de análises fractográficas da superfície de fratura das amostras utilizadas nos ensaios de tração.

Para os materiais compósitos, foram realizadas análises fractográficas através de microscopias estereoscópica e eletrônica de varredura. Para os adesivos poliméricos, as análises fractográficas foram feitas através de microscopia estereoscópica.

Para microscopia estereoscópica foi utilizado o microscópio estereoscópico da marca Stemi, modelo SV6 KL1500.

Para microscopia eletrônica foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS, modelo DSM 940A.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. DESENVOLVIMENTO DA MATRIZ POLIMÉRICA

1.1. Modificação Química das Resinas Epóxi

1.1.1. Resinas 331 Modificadas

Como descrito anteriormente no capítulo denominado Materiais e Métodos, para o desenvolvimento e otimização da matriz polimérica e posterior fabricação do material compósito, foi realizado o processo de tenacificação da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), sem pré-adição de agente diluente, denominado 331, através da modificação química de suas formulações.

Assim, no desenvolvimento da matriz polimérica, a modificação química foi realizada através das variações da adição do agente modificador flexibilizante, à base de resina epóxi alifática modificada pela adição de polipropilenoglicol, denominado 3601. Este sistema foi curado com o agente de cura à base de amina alifática não-modificada, à base de trietileno triamina (TETA), denominado 24.

A Tabela 13 apresenta as características pós-cura para as formulações da matrizes poliméricas modificadas quimicamente através das variações da fração do agente flexibilizador 3601, a partir da resina da resina epóxi 331.

Tabela 13: Características pós-cura obtidas para a matriz polimérica, desenvolvida a partir da resina epóxi 331 e agente de cura 24, após o estudo da modificação química realizado através das variações na adição da fração do agente flexibilizador 3601.

Denominações Utilizadas para as Formulações das Matrizes Poliméricas*	**Fração do Agente Flexibilizador 3601 [% em peso]**	**Características pós-cura [Qualitativa]**
331+24+0% 3601	0	Muito Baixa Flexibilidade
331+24+10% 3601	10	Baixa Flexibilidade
331+24+15% 3601	15	Média Flexibilidade
331+24+20% 3601	20	Média Flexibilidade
331+24+25% 3601	25	Média Flexibilidade
331+24+30% 3601	30	Média Flexibilidade
331+24+35% 3601	35	Média Flexibilidade / Tempo de Cura Alto

331+24+40% 3601	40	Alta Flexibilidade/ Tempo de Cura Muito Alto
331+24+45% 3601	45	Não Houve Cura Após 24h
331+24+50% 3601	50	Não Houve Cura Após 24h

*Apenas as formulações em negrito foram consideradas e utilizadas no trabalho de tese.

Para os sistemas de resinas epóxi, modificados, denominados 331, em função da variação da adição do agente flexibilizador 3601, foram observadas mudanças quanto ao comportamento de flexibilidade do sistema e ocorrência da reação de cura.

A partir das formulações não-modificadas, sem a adição do agente flexibilizador, à base de resina epóxi alifática-polipropilenoglicol, ou seja, para as formulações ricas em resina epóxi DGEBA/TETA, e com o aumento da adição do agente flexibilizador, até 30%, foi observado um aumento na flexibilidade do sistema, com a ocorrência da polimerização da formulação, ou cura do sistema.

Com o aumento da adição do agente flexibilizador, de valores entre 30% até 40%, portanto para as formulações intermediárias entre as ricas em resinas epóxi DGEBA e as ricas em resinas epóxi modificada alifática-polipropilenoglicol, foi observada uma continuação no aumento da flexibilidade do sistema, somado ao aumento no tempo de cura da formulação, porém ainda com a ocorrência da polimerização da formulação, ou cura do sistema.

Para valores de adições do agente flexibilizador/cura, acima de 45%, não foram observadas as polimerizações das formulações, ou as curas dos sistemas, onde as formulações permaneceram no estado líquido inicial.

Assim, para o sistema de resinas epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), sem pré-adição de agente diluente, modificadas pela adição do agente flexibilizador, à base resina epóxi alifática modificada pela adição de polipropilenoglicol, curado com o agente de cura, à base de amina alifática não-modificada, à base de trietileno triamina (TETA), pode ser afirmado que: com o aumento da adição da agente flexibilizador, houve um aumento na flexibilidade do sistema e do tempo de cura onde, acima do valor de adição de 45%, em peso, do agente flexibilizador/cura, não ocorreram as reações de polimerização ou as curas dos sistemas.

1.1.2. Resinas 8003 Modificadas

Do mesmo modo que o descrito para as resinas 331 modificadas, para o desenvolvimento e otimização da matriz polimérica, e posterior fabricação do material compósito, foi realizado o processo de tenacificação da resina epóxi, com pré-adição de um agente modificador diluente, denominada 8003, através da modificação química de suas formulações.

Assim, no desenvolvimento da matriz polimérica, a modificação química foi realizada através das variações da adição do agente de flexibilizador/cura, à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, denominado 104.

A Tabela 14 apresenta as características pós-cura para as formulações das matrizes poliméricas modificadas quimicamente através das variações da fração do agente flexibilizador/cura 104, a partir da resina epóxi 8003.

Tabela 14: Características pós-cura obtidas para a matriz polimérica, desenvolvida a partir da resina epóxi 8003, após o estudos da modificação química realizada através das variações na adição da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Denominações Utilizadas para as Formulações das Matrizes Poliméricas*	**Fração do Agente Flexibilizador/cura 104 [% em peso]**	**Características pós-cura [Qualitativa]**
8003+ 30% 104	30	Muito Baixa Flexibilidade/
8003+ 35% 104	35	Baixa Flexibilidade
8003+ 36% 104	36	Média Flexibilidade
8003+ 37% 104	37	Média Flexibilidade
8003+ 38% 104	38	Média Flexibilidade
8003+39% 104	39	Média Flexibilidade
8003+40% 104	40	Média Flexibilidade
8003+45% 104	45	Alta Flexibilidade/ Tempo de Cura Alto
8003+50% 104	50	Alta Flexibilidade/ Tempo de Cura Muito Alto
8003+55% 104	55	Não Houve Cura Após 24h
8003+60% 104	60	Não Houve Cura Após 24h
8003+65% 104	65	Não Houve Cura Após 24h

*Apenas as formulações em negrito foram consideradas e utilizadas no trabalho de tese.

Para os sistemas de resina epóxi modificados, denominados 8003, em função da variação da adição do agente flexibilizador/cura 104, foi observado um comportamento semelhante ao descrito para o sistema de resina epóxi modificado, denominado 331.

Para as formulações com pequenas adições do agente flexibilizador/cura, a partir de 30%, ou seja, para as formulações ricas em resina epóxi DGEBA, e com o aumento da adição do agente flexibilizador/cura, até 40%, foi observado um aumento na flexibilidade do sistema, ainda com a ocorrência da polimerização ou cura do sistema.

Com o aumento da adição do agente flexibilizador/cura, na faixa entre 45% e 50%, ou seja, para as formulações ricas em resina à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, foram observados maiores aumentos na flexibilidade e no tempo de cura do sistema, ainda com a ocorrência da polimerização ou cura do sistema.

Para adições do agente flexibilizador/cura, acima de 50%, não foram observadas as polimerizações ou curas dos sistemas, onde estes permaneceram no estado líquido inicial.

Assim, qualitativamente, para o sistema de resinas epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), com pré-diluição pela adição de agente diluente, modificadas pela adição do agente flexibilizador/cura, à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, denominado 8003, foi observado um comportamento similar ao descrito para o sistema modificado 331.

Pode ser afirmado que com o aumento da adição do agente flexibilizador/cura, também houve aumentos na flexibilidade e no tempo de cura do sistema. Entretanto, para adições acima de um determinado valor, não foi observada a reação de polimerização ou a cura deste sistema.

Para os dois tipos de sistemas modificados, denominados 331 e 8003, com o aumento das adições dos agentes flexibilizador ou flexibilizador/cura, pode ser suposto que:

a) Para as formulações ricas em resina epóxi DGEBA, onde foram observados aumentos na flexibilidade e no tempo de cura, ainda com a ocorrência das curas dos sistemas, a introdução de segmentos moleculares, com maior capacidade de rotação espacial, ou maior elongação sob deformação, devido à adição dos agentes flexibilizadores ou flexibilizadores/cura, resultou em um aumento na capacidade de deformação das redes de ligações cruzadas das cadeias poliméricas dos sistemas.

Deste modo, a nível molecular, a introdução de segmentos moleculares, com maior capacidade de rotação espacial, ou maior elongação sob deformação, pelas adições dos agentes flexibilizadores ou flexibilizadores/cura, não interferiu, de maneira destrutiva, nas ramificações laterais da cadeia polimérica responsáveis pela transformação do pré-polímero em polímero termorrígido, pelas reações de polimerização. Como resultado, ainda foi possível a ocorrência das reações de polimerização ou as curas destes sistemas [129,130,131].

b) Contudo, com o aumento da adição dos agentes flexibilizador ou flexibilizador/cura, as formulações tornaram-se ricas em resina epóxi alifática modificada pela adição de polipropilenoglicol, e ricas em resina à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, respectivamente para os sistemas modificados 331 e 8003.

Assim, foram observados grandes aumentos na flexibilidade do sistema e nos tempos de geleificação e de cura, até um determinado valor de adição destes agentes, onde, a partir deste valor de adição, não foram mais observadas as reações de polimerização, ou as curas destes sistemas.

Portanto, a nível molecular, a introdução de segmentos moleculares, com maior capacidade de rotação espacial, pelas adições dos agentes flexibilizadores ou flexibilizadores/cura interferiu de modo destrutivo nas ramificações laterais das cadeias poliméricas, onde foi dificultado o crescimento destas ligações cruzadas, responsáveis pela transformação do pré-polímero em polímero termorrígido, pelas reações de polimerização do pré-polímero. Como resultado, não foram observadas as reações de polimerização ou as curas destes sistemas.

1.2. Ensaios Mecânicos de Tração

1.2.1. Gráficos Tensão vs. Deformação

Resina Epóxi 331 Modificada

A Figura 21 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média, sob tração, para as matrizes desenvolvidas a partir de resina epóxi 331 e agente de cura 24, modificadas pela variação da fração do agente flexibilizador 3601.

As variações da fração do agente flexibilizador estudadas foram de 0 até 30%, em peso, e denominadas, respectivamente, 331+24+0%3601 até 331+24+30%3601.

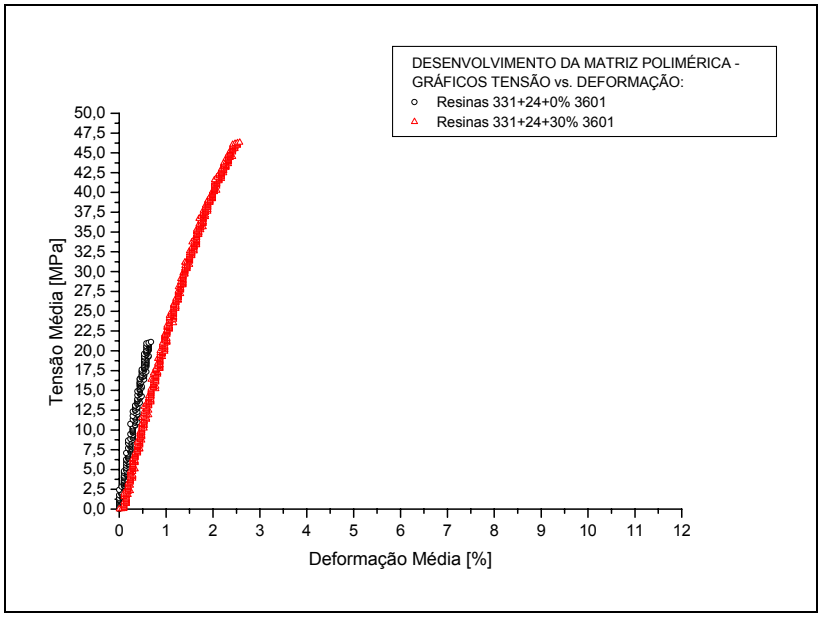


Figura 21: Gráficos de tensão média vs. deformação média para as matrizes desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24, modificadas pela variação da fração do agente flexibilizador 3601.

Na Figura, foram plotados apenas os gráficos tensão média vs. deformação média das formulações com valores extremos de adição, 0 e 30%, do agente flexibilizador 3601, pois foi observado que para as formulações intermediárias as mudanças nos comportamentos dos gráficos tensão média vs. deformação média situavam-se entre os gráficos destas formulações extremas.

Deste modo, a partir da formulação não-modificada, sem adição de agente flexibilizador 3601, e com o aumento da adição até 30%, foi observado que as variações nos comportamentos mecânicos das formulações intermediárias consistiram no aumento progressivo dos valores da deformação média na fratura e da tensão média de fratura,

acompanhadas do aumento dos valores da tenacidade média à fratura, ou área sob a curva no gráfico tensão média vs. deformação média.

A princípio, este comportamento não é verificado para resinas epóxi modificadas pela adição da maioria dos agentes flexibilizadores comerciais [129,130,131].

Normalmente, para as resinas epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), e com o aumento da adição do agente flexibilizador, são observados aumentos na deformação média na fratura e na tenacidade média à fratura, porém sempre acompanhada da diminuição da tensão média de fratura [129,130,131].

Contudo, devido à composição do agente flexibilizador 3601, à base de resina epóxi alifática modificada pela adição de polipropilenoglicol, com a presença de grupos reativos epóxi e, quando adicionado à resina epóxi 331, à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), este agente introduziu, além dos elementos flexibilizadores convencionais existentes em sua composição, também um maior número de sítios reativos ao sistema, pela presença de um maior número dos grupos reativos epóxi.

Como resultado destes grupos reativos epóxi somados aos grupos epóxi pré-existentes na composição da resina epóxi DGEBA 331, houve uma adição dos sítios reativos no sistema devido ao aumento da presença dos grupos reativos epóxi, na formulação do sistema. juntamente com os grupos reativos de polipropilenoglicol pré-existentes na resina DGEBA 331.

Assim, após a reação de cura, iniciada com a introdução do agente de cura 24, à base de amina alifática polifuncional, foram produzidos sistemas poliméricos com maior densidade de ligações cruzadas e, com isso, maiores resistências mecânicas.

Portanto, com aumento da adição do agente flexibilizador, os sistemas apresentaram maiores valores de tensão média de fratura, somados a maiores valores de deformação média na fratura, acompanhados de maiores valores de tenacidade média à fratura.

A Tabela 15 apresenta os valores das propriedades mecânicas de tração das formulações das matrizes poliméricas desenvolvidas a partir da resina epóxi 331 e agente de cura 24, modificadas pela variação da fração do agente flexibilizador 3601.

Tabela 15: Propriedades mecânicas sob tração das resinas epóxi desenvolvidas a partir da resina epóxi 331 e agente de cura 24, modificadas pela variação da fração do agente flexibilizador 3601.

Matriz Polimérica / Desvio Padrão	**Módulo de Elasticidade - E [GPa]**	**Limite de Resistência - σ_R [MPa]**	**Ductilidade [%]**	**Tenacidade à Fratura [J]**	**Produto: σ_R vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]**	**Energia de Fratura [kJ/m^2]**
331+24+0% 3601	3,23	21,12	0,68	0,07	1,48	1,93
DESVPADP	0,16	1,06	0,07	0,02	0,07	0,10
331+24+10% 3601	3,08	28,27	0,97	0,14	3,82	3,72
DESVPADP	0,15	1,41	0,10	0,03	0,19	0,19
331+24+15% 3601	2,91	31,79	1,1	0,19	5,95	5,24
DESVPADP	0,15	1,59	0,11	0,05	0,30	0,26
331+24+20% 3601	2,67	34,72	1,21	0,35	11,99	9,70
DESVPADP	0,13	1,74	1,12	0,05	0,60	0,48
331+24+25% 3601	2,38	41,37	1,84	0,38	15,81	11,20
DESVPADP	0,12	2,07	0,18	0,06	0,80	0,56
331+24+30% 3601	2,10	46,32	2,57	0,61	28,18	17,64
DESVPADP	0,10	2,32	0,26	0,06	1,41	0,88

Pela Tabela, no estudo da modificação química da resina 331, a partir das formulações com 0% de adição de agente flexibilizador e, com o aumento destes valores até 30%, foram obtidas formulações com diferenças significativas nas propriedades mecânicas sob tração.

Foram observados aumentos nos valores das propriedades de Limite de Resistência, de 21,12 a 46,32 MPa; Ductilidade, de 0,68 à 2,57%; Tenacidade à Fratura, de 0,07 à 0,61 J; Energia de Fratura 1,93 a 17,64 kJ/m^2. E, de modo inverso, foi observada a diminuição do Módulo de Elasticidade, de 3,23 a 2,10 GPa.

Resinas 8003 Modificadas

A Figura 22 apresenta os gráficos tensão média vs. deformação média, sob tração, para as matrizes desenvolvidas a partir de resina epóxi 8003, modificadas pela variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

As variações da fração do agente flexibilizador/cura estudadas foram de 35 até 40%, em peso, e denominadas, respectivamente, 8003+35%104 até 8003+40%104.

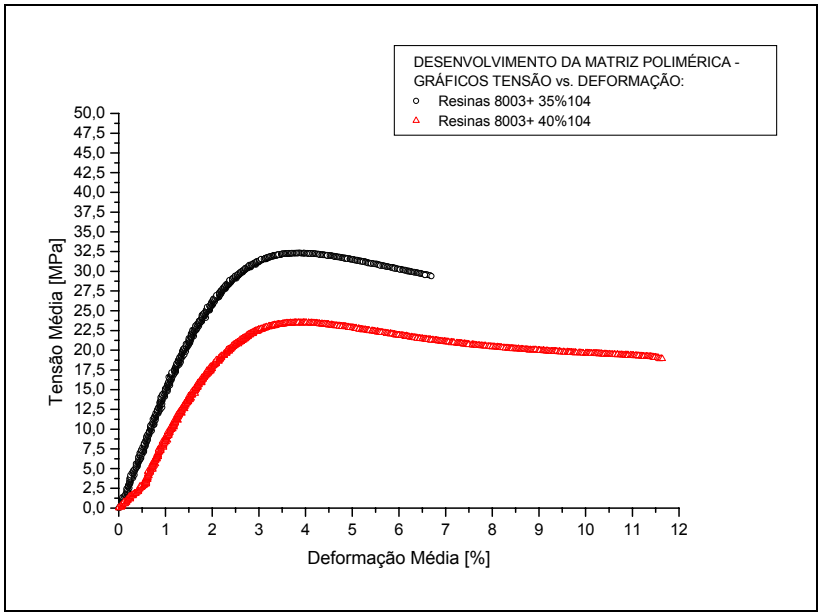


Figura 22: Gráficos de tensão média vs. deformação média para as matrizes desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003, modificadas pela variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Novamente, na Figura foram plotados apenas os gráficos tensão média vs. deformação média das formulações com valores extremos de adição, 35 e 40%, do agente flexibilizador/cura 104, pois foi observado que, para as formulações intermediárias, as mudanças nos comportamentos dos gráficos tensão média vs. deformação média situavam-se entre os gráficos destas formulações extremas.

Para as resinas 8003 modificadas, diferentemente do observado para as resinas 331 modificadas, a partir da formulação modificada com adição de 35% do agente flexibilizador/cura 104, e com o aumento da adição até 40%, foi observado que as variações nos comportamentos mecânicos das formulações intermediárias consistiram no aumento progressivo dos valores de deformação média na fratura, na diminuição nos valores da tensão média de fratura, também acompanhada com um aumento no valor

tenacidade média à fratura, ou área sob a curva no gráfico tensão média vs. deformação média.

Diferentemente do observado para as resinas 331 modificadas, o comportamento observado para as resinas 8003 modificadas, com a adição do agente flexibilizador/cura 104, está de acordo com o verificado para resinas epóxi modificadas com adição da maioria dos agentes flexibilizadores comerciais [129,130,131].

Deste modo, como descrito anteriormente, para as resinas epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), com o aumento da adição do agente flexibilizador, são observados aumentos na deformação média na fratura e na tenacidade média à fratura, porém sempre acompanhada da diminuição da tensão média de fratura

Assim, pode ser afirmado que a diferença no comportamento observado entre os sistemas de resina 331 e 8003 é devida à diferença de composição química entre o agente flexibilizador 3601 e o agente flexibilizador/cura 104.

Devido à composição do agente flexibilizador/cura 104, à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, apresentar apenas a presença de grupos reativos de poliamina alifática e com isso a ausência de grupos reativos epóxi, quando adicionado à resina epóxi 8003, à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), diferente do agente flexibilizador 3601, este agente flexibilizador/cura introduziu apenas grupos reativos de poliamina alifática DETA ao sistema, pela ausência dos grupos reativos epóxi.

Os grupos reativos de poliamina alifática são catalisadores ou “consumidores” dos grupos reativos epóxi presentes na composição da resina epóxi DGEBA. Como resultado, diferentemente do descrito para a resina 331 modificada, houve uma diminuição dos sítios reativos no sistema devido ao aumento dos grupos reativos de poliamina alifática.

Deste modo, com o aumento da adição do agente flexibilizador/cura 104, resultaram formulações com menor número de grupos reativos epóxi, devido à adição apenas dos grupos reativos de poliamina alifática.

Portanto, diferente do descrito para o agente flexibilizador 3601, com aumento da adição do agente flexibilizador/cura 104, os sistemas apresentaram menores valores de tensão média de fratura, somados a maiores valores de deformação média na fratura, acompanhados de maiores valores de tenacidade média à fratura.

A Tabela 16 apresenta os valores das propriedades mecânicas de tração das formulações das matrizes poliméricas desenvolvidas a partir da resina epóxi 8003, modificadas pela variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Tabela 16: Propriedades mecânicas sob tração das resinas epóxi desenvolvidas a partir da resina epóxi 8003, modificadas pela variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Matriz Polimérica / Desvio Padrão	**Módulo de Elasticidade - E [GPa]**	**Limite de Resistência - σR [MPa]**	**Ductilidade [%]**	**Tenacidade à Fratura [J]**	**Produto: σR vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]**	**Energia de Fratura [kJ/m2]**
8003+ 35% 104	1,39	29,38	6,13	1,58	42,46	43,86
DESVPADP	0,07	1,47	0,61	0,08	2,23	2,19
8003+ 36% 104	1,36	26,18	6,70	1,76	46,08	49,05
DESVPADP	0,07	1,31	0,67	0,09	2,30	2,45
8003+ 37% 104	1,32	23,81	7,43	2,09	49,76	58,17
DESVPADP	0,07	1,19	0,74	0,10	2,49	2,91
8003+ 38% 104	1,22	21,61	8,76	2,64	57,05	73,39
DESVPADP	0,06	1,08	0,88	0,13	2,85	3,67
8003+39% 104	1,14	20,22	9,81	3,24	65,51	93,48
DESVPADP	0,06	1,01	0,98	0,16	3,28	4,67
8003+40% 104	0,99	18,61	11,64	3,89	72,39	110,47
DESVPADP	0,05	0,93	1,16	0,19	3,62	5,52

Pela Tabela, no estudo da modificação química da resina 8003, a partir das formulações com 35% de adição de agente flexibilizador, com o aumento destes valores até 40%, foram obtidas formulações com diferenças significativas nas propriedades mecânicas sob tração.

Foram observadas diminuições nos valores das propriedades de Módulo de Elasticidade, de 1,39 a 0,99 GPa; Limite de Resistência, de 29,38 à 18,61 MPa. E, de modo inverso, foram observados aumentos nas propriedades de Ductilidade, de 6,13 a 11,64%; Tenacidade à Fratura, de 1,58 a 3,89 J; Energia de Fratura 43,86 a 110,47 kJ/m^2.

A seguir, na seção denominada análises das propriedades mecânicas, serão apresentadas as análises detalhadas da variação de cada uma destas propriedades para as formulações da resina 8003 modificadas, em função da variação da adição do agente flexibilizador/cura 104.

1.3. Análise das Propriedades Mecânicas

1.3.1. Limite de Resistência

Resinas 331 Modificadas

A Figura 23 mostra o gráfico da variação do Limite de Resistência com a fração do agente flexibilizador 3601, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir da resina epóxi 331 e agente de cura 24.

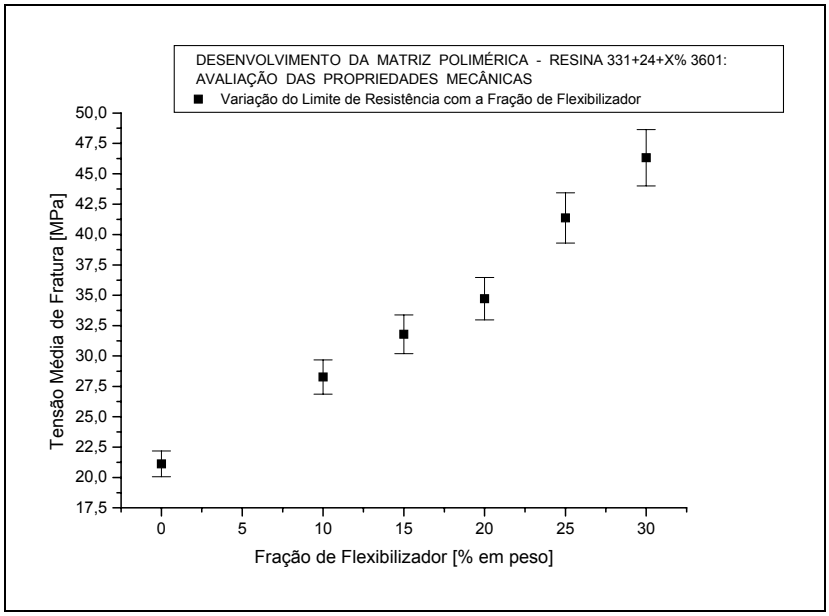


Figura 23: Variação do Limite de Resistência com a fração do agente flexibilizador 3601, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

Para as formulações da resina 331 modificadas foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores do Limite de Resistência, com a variação da fração do agente flexibilizador 3601.

Para a formulação sem adição do agente flexibilizador 3601 foi obtido um valor mínimo da tensão média de fratura de 21,12 MPa. Para a adição máxima 30% foi obtido um valor máximo de 46,32 MPa.

Resinas 8003 Modificadas

A Figura 24 mostra o gráfico da variação do Limite de Resistência com a fração do agente flexibilizador/cura 104, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003 e agente flexibilizador/cura 104.

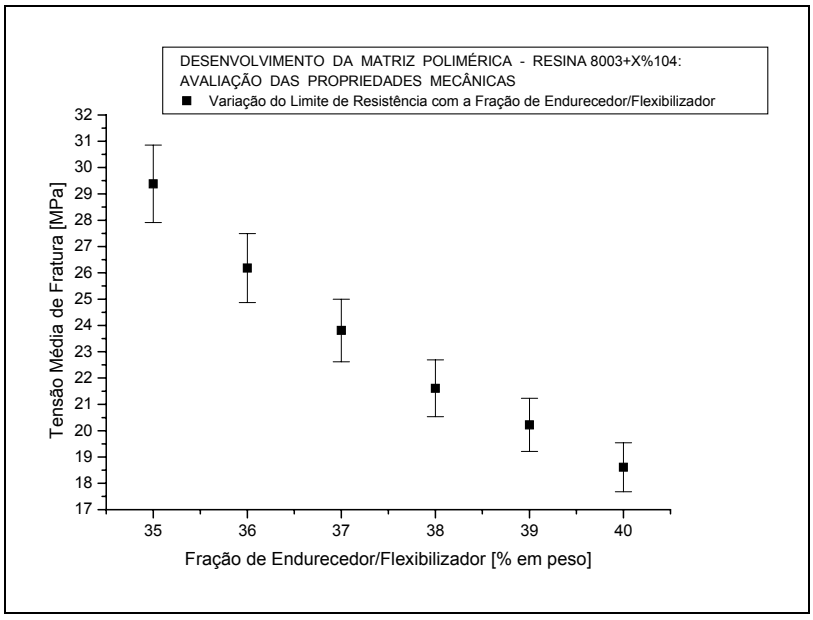


Figura 24: Variação do Limite de Resistência com a fração do agente flexibilizador/cura 104, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003.

Para as formulações da resina 8003 modificadas, de um modo inverso do descrito para as resinas 331 modificadas, foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Para as formulações com adição de 35% do agente flexibilizador/cura 104 foi obtido um valor máximo de tensão média de fratura de 29,38 MPa. Para a adição máxima de 40% foi obtido um valor mínimo de 18,61 MPa.

Resinas 331 e 8003 Modificadas

A Figura 25 apresenta, reunidos, os gráficos da variação do Limite de Resistência, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes desenvolvidas a partir de resina epóxi 331 e 8003, respectivamente com a variação da fração do agente flexibilizador 3601 e flexibilizador/cura 104.

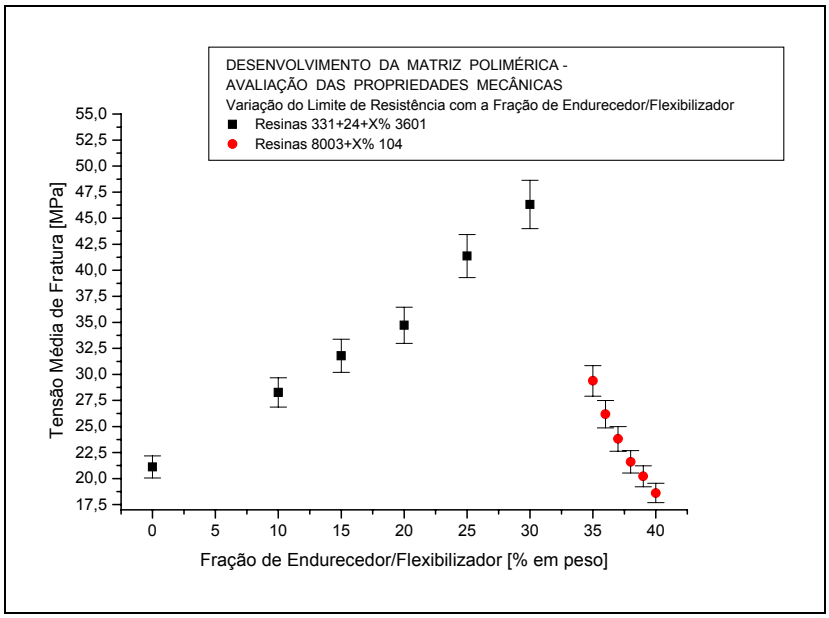


Figura 25: Gráficos reunidos da variação do Limite de Resistência com a fração do agente flexibilizador/cura para as matrizes poliméricas desenvolvidas: (■) a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24; (●) a partir das resinas epóxi 8003.

Quanto à variação do Limite de Resistência, as formulações da resina 331 modificadas apresentaram um crescimento exponencial de 1ª ordem com o aumento da fração do agente flexibilizador 3601, até 30% em peso. De modo inverso, as formulações da resina 8003 modificadas apresentaram um decaimento exponencial de 2ª ordem com o aumento da fração do agente flexibilizador/cura 104, entre 30 e 40% em peso.

Para as formulações da resina 331, foi observado um aumento de 119,31% nos valores de Limite de Resistência médio, para uma variação total de 30% na fração do agente flexibilizador 3601, resultando em um coeficiente de variação da propriedade/ adição da fração de agente igual a 3,98.

Para as formulações da resina 8003, foi observada uma diminuição de -36,66 % nos valores de Módulo de Elasticidade médio, para uma a variação total de 5% na

fração do agente flexibilizador/cura 104, resultando em um coeficiente variação da propriedade/ adição da fração de agente igual a -14,66.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Módulo de Elasticidade/ adição da fração de agente, demonstra a maior diminuição do Módulo de Elasticidade, com o aumento da adição do agente flexibilizador/cura 104 para as composições do sistema 8003.

Os resultados obtidos para a variação do Limite de Resistência, com a fração do agente flexibilizador e flexibilizador/cura, confirmam descrito anteriormente na seção denominada Ensaios Mecânicos de Tração - Gráficos Tensão vs. Deformação onde foi exposto que a diferença no comportamento mecânico pode ser explicada pelas diferenças de composições químicas entre os dois tipos de agentes modificadores e pelas diferenças no modo das interações químicas destes agentes nos sistemas de resinas epóxi.

Para a resina 331 modificada, com o aumento da adição do agente flexibilizador 3601, resultaram formulações com maior número de grupos reativos epóxi, devido à também adição dos grupos epóxi, juntamente com os grupos reativos de polipropilenoglicol. Após a reação de cura, iniciada com a introdução do agente de cura 24, à base de amina alifática polifuncional, foram produzidos sistemas poliméricos com maior densidade de ligações cruzadas.

Assim, com aumento da adição do agente flexibilizador 3601, os sistemas de resina 331 modificada apresentaram um crescimento nos valores do Limite de Resistência.

Para a resina 8003 modificada, com o aumento da adição do agente flexibilizador/cura 104, resultaram formulações com menor número de grupos reativos epóxi, devido à adição apenas dos grupos reativos de poliamina alifática. Após a reação de cura, iniciada também pelo agente flexibilizador/cura 104, foram produzidos sistemas poliméricos com menor densidade de ligações cruzadas.

Assim, com aumento da adição do agente flexibilizador/cura 104, os sistemas de resina 8003 modificada apresentaram um decaimento nos valores do Limite de Resistência.

1.3.2. Ductilidade

Resinas 331 Modificadas

A Figura 26 mostra o gráfico da variação da Ductilidade com a fração do agente flexibilizador 3601, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

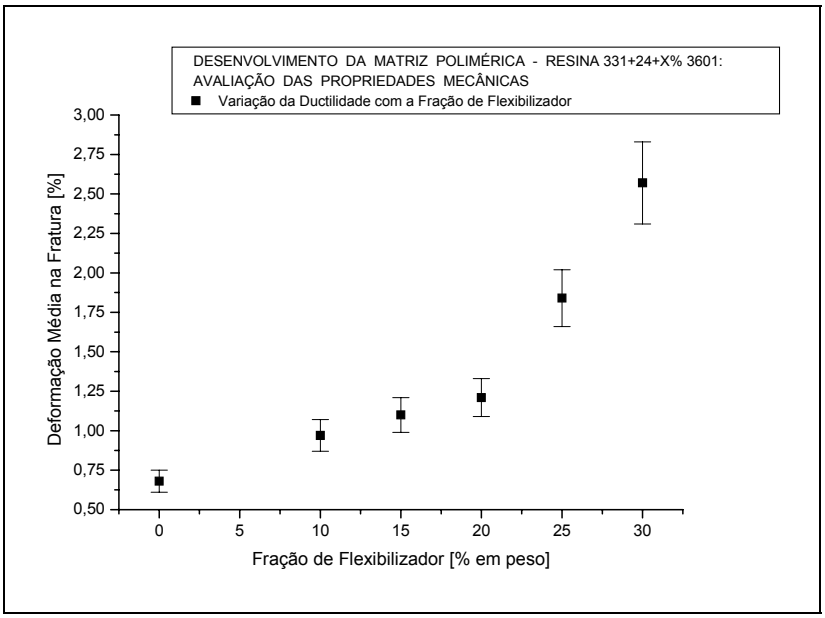


Figura 26: Gráfico da variação da Ductilidade com a fração do agente flexibilizador 3601, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

Para as formulações da resina 331 modificadas foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação da fração do agente flexibilizador 3601.

Para a formulação sem adição do agente flexibilizador 3601 foi obtido um valor mínimo da deformação média na fratura de 0,68 %. Para a adição máxima de 30% foi obtido um valor máximo de 2,57%.

Resinas 8003 Modificadas

A Figura 27 mostra o gráfico da variação da Ductilidade com a fração do agente flexibilizador/cura 104, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003 e agente flexibilizador/cura 104.

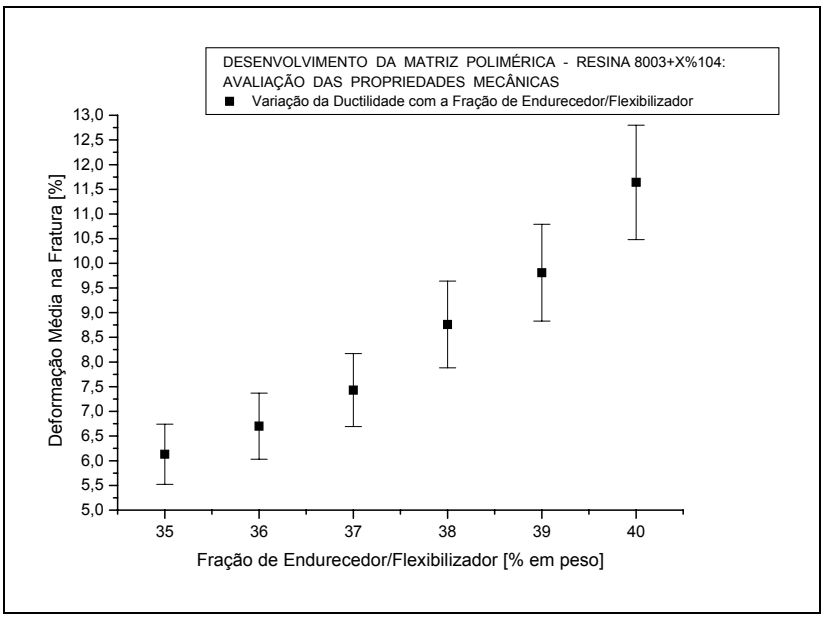


Figura 27: Variação da Ductilidade com a fração do agente flexibilizador/cura 104, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003.

Para as formulações da resina 8003 modificadas, do mesmo modo do descrito para as resinas 331 modificadas, também foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Para as formulações com adição de 35% do agente flexibilizador/cura 104 foi obtido um valor mínimo da deformação média na fratura de 6,13%. Para a adição máxima de 40% foi obtido um valor máximo de 11,64%.

Resinas 331 e 8003 Modificadas

A Figura 28 apresenta, reunidos, os gráficos da variação da Ductilidade, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes desenvolvidas a partir de resina epóxi 331 e 8003, respectivamente com a variação da fração do agente flexibilizador 3601 e flexibilizador/cura 104.

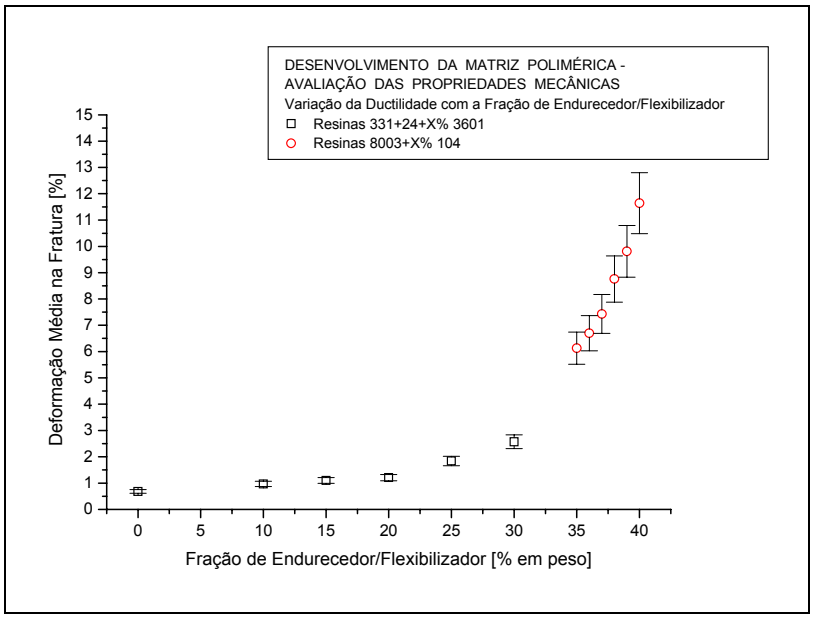


Figura 28: Gráficos reunidos da variação da Ductilidade com a fração do agente flexibilizador/cura para as matrizes poliméricas desenvolvidas: (■) a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24; (●) a partir das resinas epóxi 8003.

Quanto à variação da Ductilidade, as formulações da resina 331 modificadas apresentaram um crescimento exponencial de 1ª ordem com o aumento da fração do agente flexibilizador 3601, até 30% em peso. Do mesmo modo, as formulações da resina 8003 modificadas também apresentaram um crescimento exponencial, também de 1ª ordem, com o aumento da fração do agente flexibilizador/cura 104, entre 30 e 40% em peso.

Para as formulações da resina 331, foi observado um aumento de 1,89% nos valores de Ductilidade média, para uma variação total de 30% na fração do agente flexibilizador 3601, resultando em um coeficiente de variação da propriedade/ adição da fração de agente igual a 0,063.

Para as formulações da resina 8003, foi observado um aumento de 5,51% nos valores de Ductilidade média, para uma a variação total de 5% na fração do agente

flexibilizador/cura 104, resultando em um coeficiente variação da propriedade/ adição da fração de agente igual a 1,10.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Ductilidade/ adição da fração de agente, demonstra a maior efetividade no processo de tenacificação do sistema polimérico, resultante da adição do agente flexibilizador/cura 104 na resina 8003.

Para a resina 331 modificada, com o aumento da adição do agente flexibilizador 3601, resultaram formulações com maior número de grupos reativos epóxi, devido à também adição dos grupos epóxi, juntamente com os grupos reativos de polipropilenoglicol. Após a reação de cura, iniciada com a introdução do agente de cura 24, à base de amina alifática polifuncional, foram produzidos sistemas poliméricos com maior densidade de ligações cruzadas e menor quantidade de elementos flexibilizantes, à base de grupos reativos de polipropilenoglicol.

Assim, com aumento da adição do agente flexibilizador 3601, os sistemas de resina 331 modificada apresentaram um menor crescimento nos valores de Ductilidade, confirmando uma menor efetividade resultante da modificação química realizada pelo agente flexibilizador 3601.no processo de tenacificação do sistema polimérico.

Para a resina 8003 modificada, com o aumento da adição do agente flexibilizador/cura 104, resultaram formulações com menor número de grupos reativos epóxi, devido à adição apenas dos grupos reativos de poliamina alifática. Após a reação de cura, iniciada também pelo agente flexibilizador/cura 104, foram produzidos sistemas poliméricos com menor densidade de ligações cruzadas e maiores quantidades de elementos flexibilizantes, à base de grupos reativos de poliamina alifática.

Assim, com aumento da adição do agente flexibilizador/cura 104, os sistemas de resina 8003 modificada apresentaram um maior crescimento nos valores de Ductilidade confirmando uma maior efetividade do processo de tenacificação do sistema polimérico, resultante da modificação química realizada pelo agente flexibilizador/cura 104.

1.3.3. Módulo de Elasticidade

Resinas 331 Modificadas

A Figura 29 mostra o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com a fração do agente flexibilizador 3601, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

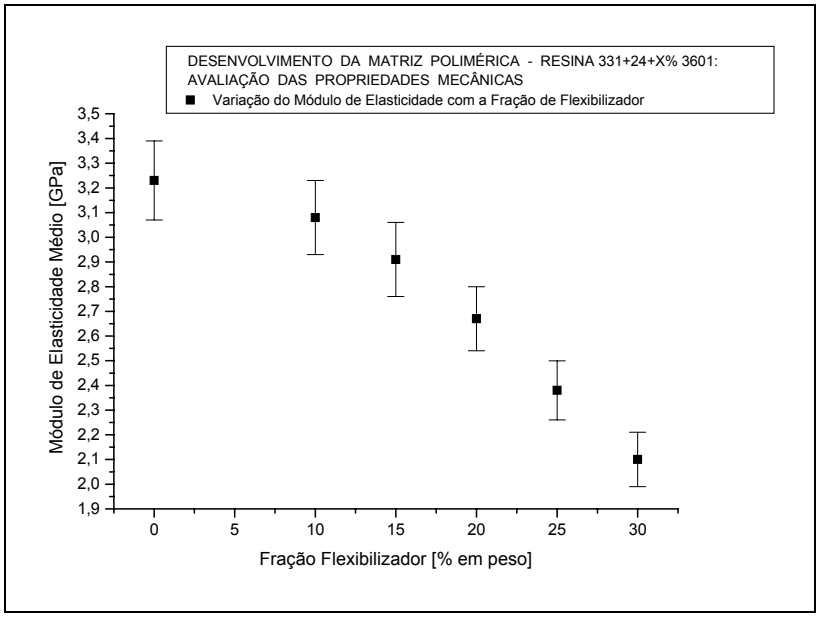


Figura 29: Variação do Módulo de Elasticidade com a fração do agente flexibilizador 3601, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

Para as formulações da resina 331 modificadas foi observado um decaimento polinomial de 2ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação fração do agente flexibilizador 3601.

Para a formulação sem adição do agente flexibilizador 3601 foi obtido um valor máximo do Módulo de Elasticidade médio de 3,23 GPa. Para a adição máxima de 30% foi obtido um valor mínimo de 2,10 GPa.

Resinas 8003 Modificadas

A Figura 30 mostra o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com a fração do agente flexibilizador/cura 104, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003 e agente flexibilizador/cura 104..

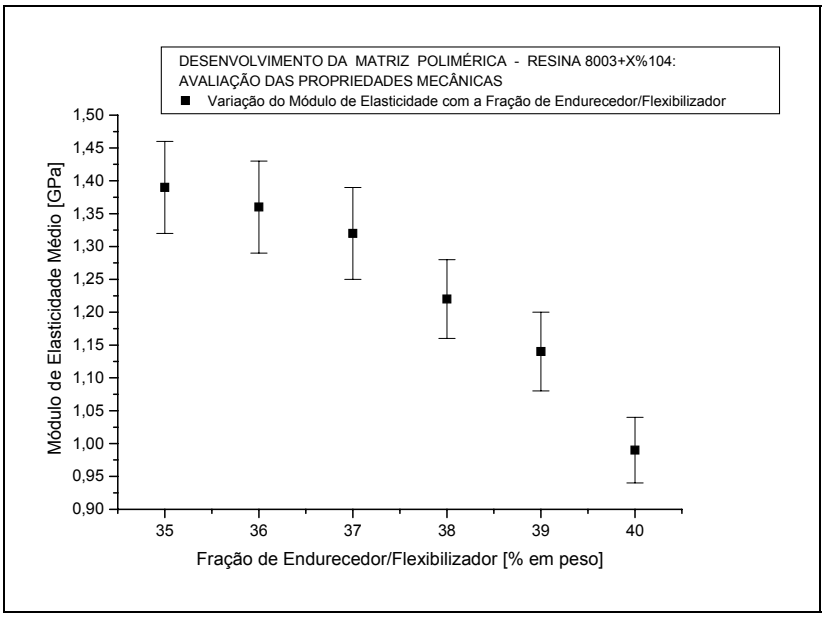


Figura 30: Variação do Módulo de Elasticidade com a fração do agente flexibilizador/cura 104, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003.

Para as formulações da resina 8003 modificada, do mesmo modo do descrito para as resinas 331 modificadas também foi observado um decaimento polinomial de 2ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Para as formulações com adição de 35% do agente flexibilizador/cura 104 foi obtido um valor máximo do Módulo de Elasticidade médio de 1,39 GPa. Para a adição máxima de 40% foi obtido um valor mínimo de 0,99 GPa.

Resinas 331 e 8003 Modificadas

A Figura 31 apresenta, reunidos, os gráficos da variação do Módulo de Elasticidade, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes desenvolvidas a partir de resina epóxi 331 e 8003, respectivamente com a variação da fração do agente flexibilizador 3601 e flexibilizador/cura 104.

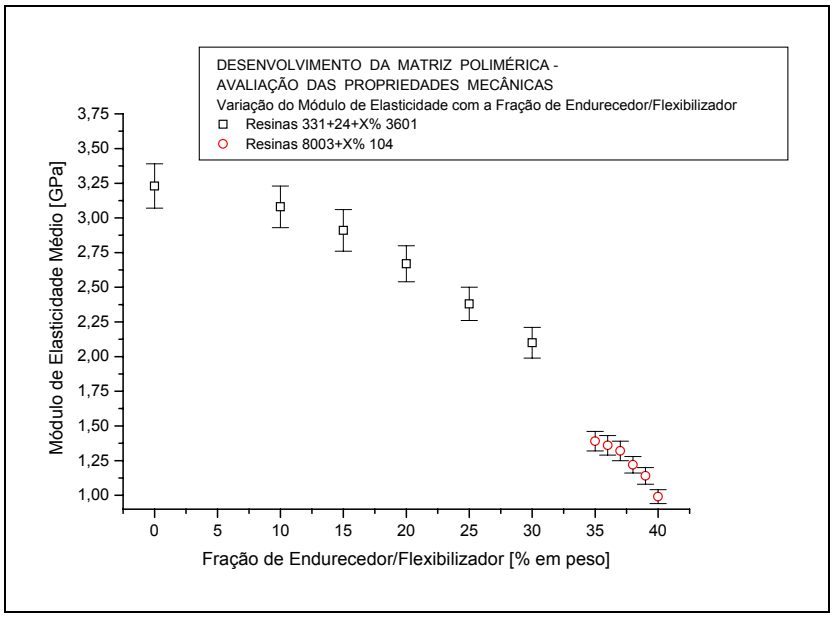


Figura 31: Gráficos da variação do Módulo de Elasticidade com a fração do agente flexibilizador/cura para as matrizes poliméricas desenvolvidas: (■) a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24; (●) a partir das resinas epóxi 8003.

Quanto à variação do Módulo de Elasticidade, as formulações da resina 331 modificadas apresentaram um decaimento polinomial de 2ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação fração do agente flexibilizador 3601, até 30% em peso. Do mesmo modo, as formulações da resina 8003 modificadas, também apresentaram um decaimento polinomial, também de 2ª ordem, dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação da fração do agente flexibilizador/cura 104, entre 35 e 40% em peso.

Para as formulações da resina 331, foi observada uma diminuição de 34,98 % nos valores de Módulo de Elasticidade médio, para uma variação total de 30% na fração do agente flexibilizador 3601, resultando em um coeficiente de variação da propriedade/ adição da fração de agente igual a -1,17.

Para as formulações da resina 8003, foi observada uma diminuição de 28,78% nos valores do Módulo de Elasticidade médio, para uma variação total de 5% na fração do agente flexibilizador/cura 104, resultando em um coeficiente de variação da propriedade/ variação da fração de agente igual a -5,76.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Módulo de Elasticidade/ adição da fração de agente, demonstra que a adição do agente flexibilizador/cura 104 à resina 8003 provoca uma diminuição mais acentuada no Módulo de Elasticidade do que aquele provocado pela adição do agente flexibilizador 3601 à resina 331.

1.3.4. Tenacidade à Fratura

Resinas 331 Modificadas

A Figura 32 mostra o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com a fração do agente flexibilizador 3601, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

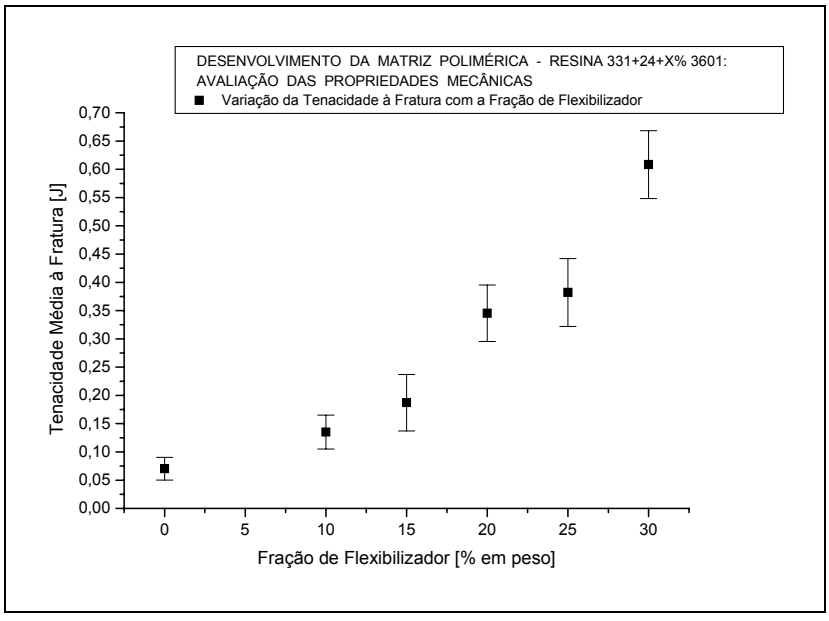


Figura 32: Variação da Tenacidade à Fratura com a fração do agente flexibilizador 3601, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

Para as formulações da resina 331 modificadas foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação da fração do agente flexibilizador 3601.

Para a formulação sem adição do agente flexibilizador 3601 foi obtido um valor mínimo da Tenacidade à Fratura média de 0,07 J. Para a adição máxima de 30% foi obtido um valor máximo de 0,61 J.

Resinas 8003 Modificadas

A Figura 33 mostra o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com a fração do agente flexibilizador/cura 104, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003 e agente flexibilizador/cura 104..

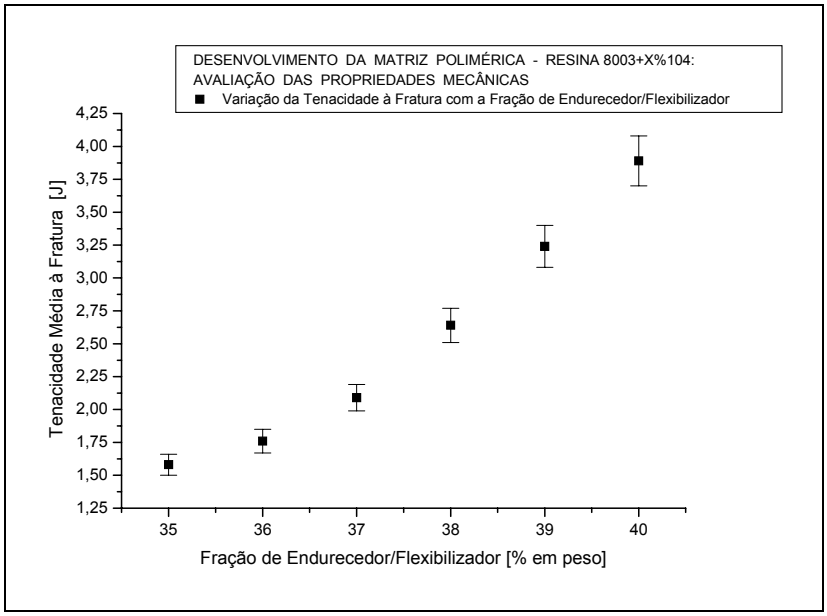


Figura 33: Variação da Tenacidade à Fratura com a fração do agente flexibilizador/cura 104, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003.

Para as formulações da resina 8003 modificadas, do mesmo modo do descrito para as resinas 331 modificadas também foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Para as formulações com adição de 35% do agente flexibilizador/cura 104 foi obtido um valor mínimo da Tenacidade à Fratura média de 1,58 J. Para a adição máxima de 40% foi obtido um valor máximo de 3,89 J.

Resinas 331 e 8003 Modificadas

A Figura 34 apresenta, reunidos, os gráficos da variação da Tenacidade à Fratura, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes desenvolvidas a partir de resina epóxi 331 e 8003, respectivamente com a variação da fração do agente flexibilizador 3601 e flexibilizador/cura 104.

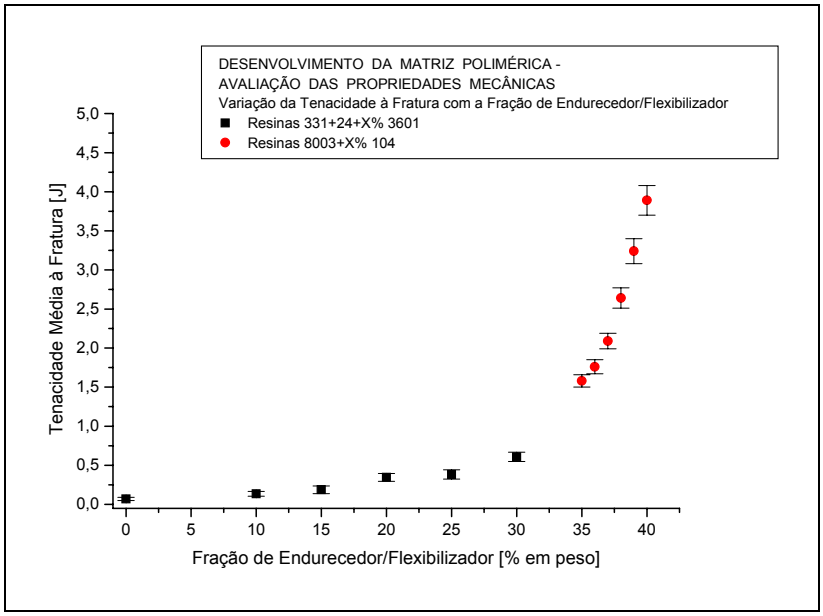


Figura 34: Gráficos da variação da Tenacidade à Fratura com a fração do agente flexibilizador/cura para as matrizes poliméricas desenvolvidas: (■) a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24; (●) a partir das resinas epóxi 8003.

Quanto à variação da Tenacidade à Fratura, as formulações da resina 331 modificadas apresentaram um crescimento exponencial de 1ª ordem com o aumento da fração do agente flexibilizador 3601, até 30% em peso. Do mesmo modo, as formulações da resina 8003 modificadas também apresentaram um crescimento exponencial, também de 1ª ordem, com o aumento da fração do agente flexibilizador/cura 104, entre 35 e 40% em peso.

Para as formulações da resina 331, foi observado um aumento de 771,43 % nos valores de Tenacidade à Fratura média, para uma variação total de 30% na fração do

agente flexibilizador 3601, resultando em um coeficiente de variação da propriedade/ adição da fração de agente igual a 25,71.

Para as formulações da resina 8003, foi observado um aumento de 146,20% nos valores de Tenacidade à Fratura média, para uma a variação total de 5% na fração do agente flexibilizador/cura 104, resultando em um coeficiente variação da propriedade/ adição da fração de agente igual a 29,24.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Tenacidade à Fratura/ adição da fração de agente, demonstra a maior efetividade do processo de tenacificação no sistema polimérico, resultante da modificação química realizada nas resinas 8003 pela adição do agente flexibilizador/cura 104.

Novamente, a diferença entre estes coeficientes confirma o comportamento anteriormente descrito na seção denominada Ensaios Mecânicos de Tração - Gráficos Tensão vs. Deformação, onde foi exposto que a diferença no comportamento mecânico pode ser explicada pelas diferenças de composições químicas entre os dois tipos de agentes modificadores, e das diferenças no modo das posteriores interações químicas destes agentes nos sistemas de resinas epóxi.

Para a resina 331 modificada, a adição do agente flexibilizador 3601, resultaram formulações com maior número de grupos reativos epóxi, devido à também adição dos grupos epóxi, juntamente com os grupos reativos de polipropilenoglicol. Após a reação de cura, iniciada com a introdução do agente de cura 24, à base de amina alifática polifuncional, foram produzidos sistemas poliméricos com maior densidade de ligações cruzadas e menor quantidade de elementos flexibilizantes, à base de grupos reativos de polipropilenoglicol.

Assim, com aumento da adição do agente flexibilizador 3601, os sistemas de resina 331 modificada apresentaram um menor crescimento nos valores de Tenacidade à Fratura e de Energia de Fratura, confirmando uma menor efetividade do processo de tenacificação do sistema polimérico resultante da modificação química realizada pelo agente flexibilizador 3601.

Para a resina 8003 modificada, a adição do agente flexibilizador/cura 104, resultaram formulações com menor número de grupos reativos epóxi, devido à adição apenas dos grupos reativos de poliamina alifática. Após a reação de cura, iniciada também pelo agente flexibilizador/cura 104, foram produzidos sistemas poliméricos

com menor densidade de ligações cruzadas e maiores quantidades de elementos flexibilizantes, à base de grupos reativos de poliamina alifática.

Assim, com aumento da adição do agente flexibilizador/cura 104, os sistemas de resina 8003 modificada apresentaram um maior crescimento nos valores de Tenacidade à Fratura e Energia de Fratura, confirmando uma maior efetividade no processo de tenacificação do sistema polimérico, resultante da modificação química realizada pelo agente flexibilizador/cura 104.

1.3.5. Seleção da Matriz Polimérica para o Material Compósito

1.3.5.1. Propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura"

A propriedade "Produto Limite de Resistência x Tenacidade à Fratura" relaciona, matematicamente, a melhor combinação das características de alta resistência à tração, medida pela propriedade Limite de Resistência; com a alta absorção de energia antes da fratura sob tração, medida pela propriedade Tenacidade à Fratura.

Assim, a seleção da matriz polimérica otimizada foi baseada no critério da obtenção dos maiores valores da propriedade "Produto Limite de Resistência x Tenacidade à Fratura".

Inicialmente, este critério foi utilizado na seleção da formulação otimizada para cada sistema de resina epóxi 331 e 8003, modificadas. Com a otimização da formulação para cada sistema, foi novamente utilizado este critério para a comparação das formulações otimizadas de cada sistema e, com isso, efetuar a seleção final da matriz polimérica a ser utilizada no posterior desenvolvimento do material compósito.

Resinas 331 Modificadas

A Figura 35 mostra o gráfico da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a fração do agente flexibilizador 3601, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

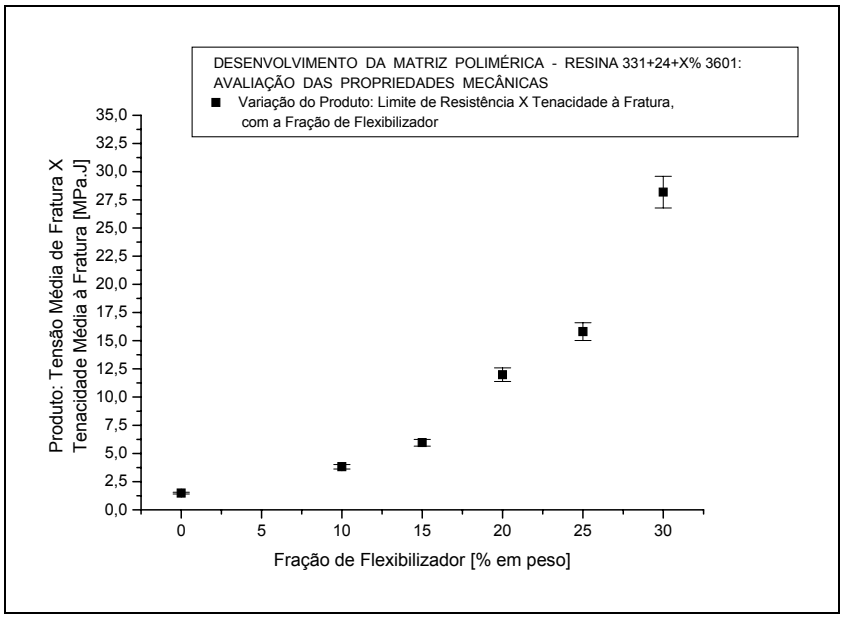


Figura 35: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", com a fração do agente flexibilizador 3601, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24.

Para as formulações da resina 331 modificadas foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a variação da fração do agente flexibilizador 3601.

Para a formulação sem adição do agente flexibilizador 3601 foi obtido um valor mínimo do "Produto" médio de 1,48 MPa.J. Para a adição máxima de 30% foi obtido um valor máximo de 28,18 MPa.J.

Resinas 8003 Modificadas

A Figura 36 mostra o gráfico da variação da propriedade "Produto do limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a fração do agente flexibilizador/cura 104, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003 e agente flexibilizador/cura 104..

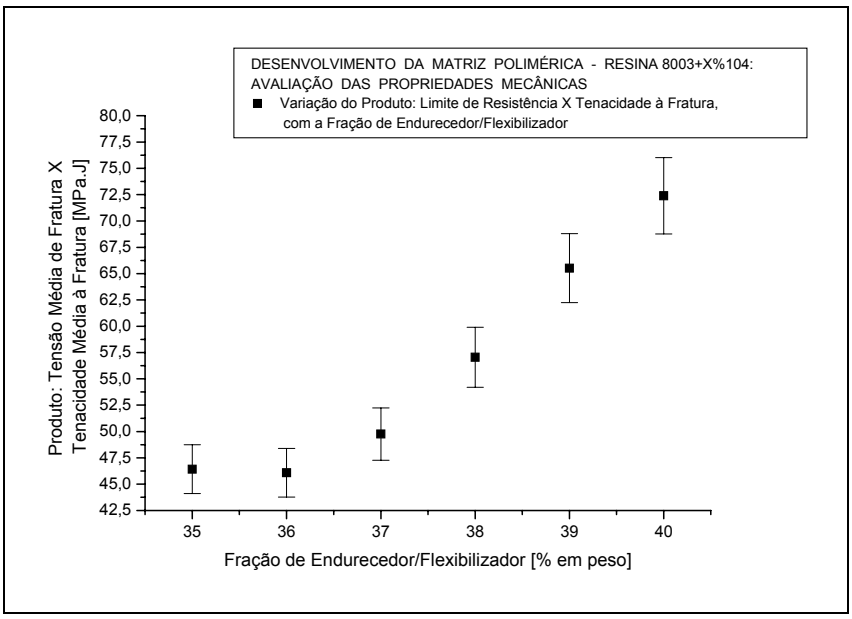


Figura 36: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a fração do agente flexibilizador/cura 104, para as matrizes poliméricas desenvolvidas a partir das resinas epóxi 8003.

Para as formulações da resina 8003 modificadas, do mesmo modo que o descrito para as resinas 331 modificadas, também foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a variação da fração do agente flexibilizador/cura 104.

Para as formulações com adição de 35% do agente flexibilizador/cura 104 foi obtido um valor mínimo do "Produto" médio de 42,46 MPa.J. Para a adição máxima de 40% foi obtido um valor máximo de 72,39 MPa.J.

Resinas 331 e 8003 Modificadas: Seleção da Matriz Polimérica Otimizada

A Figura 37 apresenta, reunidos, os gráficos da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as matrizes desenvolvidas a partir de resina epóxi 331 e 8003, respectivamente com a variação da fração do agente flexibilizador 3601 e flexibilizador/cura 104.

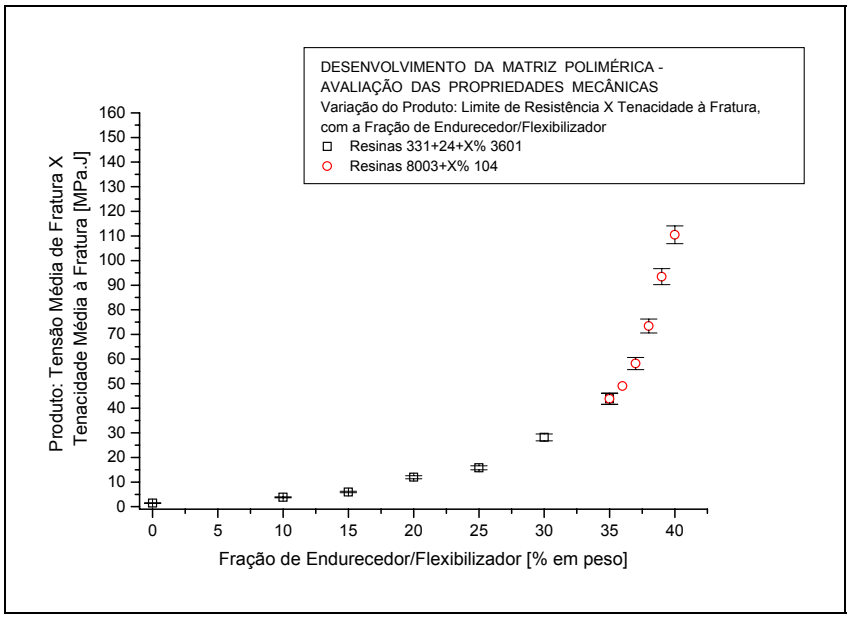


Figura 37: Gráficos da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a fração do agente flexibilizador/cura para as matrizes poliméricas desenvolvidas: (■) a partir das resinas epóxi 331 e agente de cura 24; (●) a partir das resinas epóxi 8003.

Quanto à variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", as formulações da resina 331 modificadas apresentaram um crescimento exponencial de 1ª ordem com o aumento da fração do agente flexibilizador 3601, até 30% em peso. Do mesmo modo, as formulações da resina 8003 modificadas também apresentaram um crescimento exponencial de 1ª ordem, com o aumento da fração do agente flexibilizador/cura 104, entre 30 e 40% em peso.

Para a formulação da resina 331, sem adição do agente flexibilizador 3601, denominada 331+24+0%3601, foi obtido um valor mínimo do "Produto" médio de 1,48 MPa.J. Com o aumento da adição do agente flexibilizador, até 30%, para as formulação denominada 331+24+30%, foi obtido um valor máximo de 28,18 MPa.J.

Portanto, para o sistema de resina epóxi 331 modificada, a seleção inicial da formulação otimizada, segundo o critério de maior valor da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", é dada pela formulação denominada 331+24+30%3601.

Para a formulação da resina 8003, com adição de 35% do agente flexibilizador/cura 104, denominada 8003+35%104, foi obtido um valor mínimo do "Produto" médio de 42,46 MPa.J. Com o aumento da adição do agente flexibilizador/cura, até 40%, para a formulação denominada 8003+40%104, foi obtido um valor máximo de 72,39 MPa.J.

Comparativamente, a formulação otimizada do sistema de resina epóxi 8003, denominada 8003+40%104, apresentou um valor da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" 156,88 % maior do que a formulação otimizada do sistema de resina epóxi 331, denominada 331+24+30%3601, respectivamente 72,39 e 28,18 MPa.J.

Portanto, para o sistema de resina epóxi 8003 modificada, a seleção inicial da formulação otimizada, segundo o critério de maior valor da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", é dada pela formulação denominada 8003+40%104.

Portanto, como conclusão da análise das propriedades mecânicas sob tração dos sistemas de resinas epóxi modificadas, a seleção final do sistema de resina epóxi, a ser utilizada neste trabalho como matriz polimérica no desenvolvimento do material compósito é dada pelo sistema de resina epóxi 8003 modificada, com a denominação 8003+40%104, devido ao maior valor obtido para a propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura".

1.4. Análises Fractográficas

1.4.1. Resinas 331 Modificadas

1.4.1.1. Resina 331+24+0%3601 - Vista Geral

A Figura 38 mostra a micrografia estereoscópica da superfície de fratura do corpo de prova da matriz polimérica com a formulação 331+24+0%3601, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

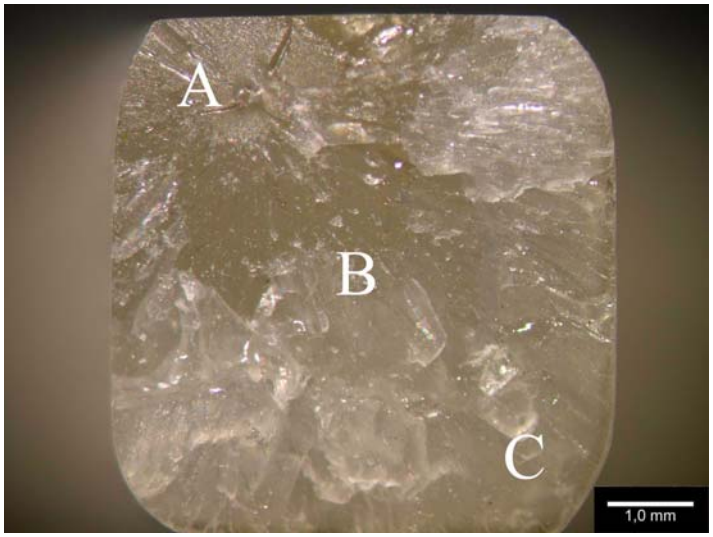


Figura 38: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração da matriz polimérica 331+24+0%3601, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

a) Morfologia da Superfície de Fratura

Na fratura desta formulação não-flexibilizada, foi observado um padrão característico de fratura. Porém, não foi possível a distinção das três regiões básicas de fratura, sendo distinguida apenas a região de iniciação de trincas (Região A), onde também são mostradas na figura as regiões B e C teóricas.

Além disso, foi observada a morfologia com aspecto liso ou espelhado, devido à baixa rugosidade da superfície de fratura.

b) Tipo de Fratura e Modo de Propagação de Trincas

Para esta formulação não-flexibilizada, a morfologia da superfície de fratura observada, sem um padrão de fratura característico e com aspecto espelhado devido à baixa rugosidade, é um exemplo clássico de fratura do tipo frágil com propagação da trinca de modo estável (tipo C) [132,133,134].

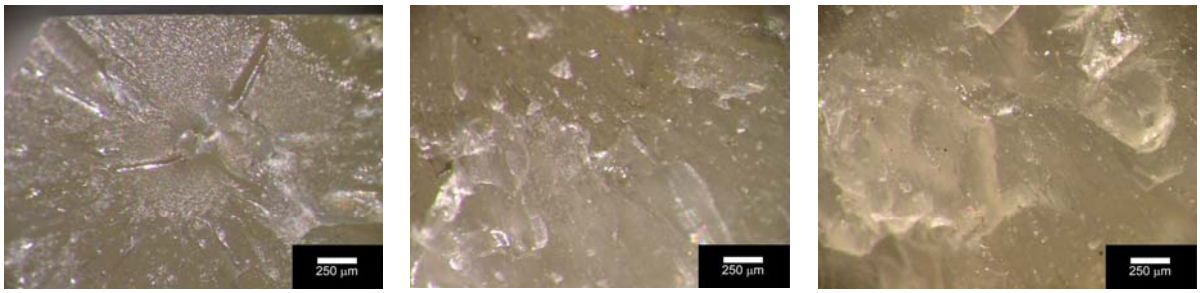
Na propagação do tipo frágil, com crescimento estável da trinca (tipo C), a trinca cresce em um modo constante e de maneira controlada, com sua taxa de propagação dependente da velocidade de carregamento no ensaio [132,133,134].

Este tipo de propagação envolve um escoamento mínimo na ponta da trinca, onde então a trinca é relativamente aguda, e o valor da energia de fratura é baixo [132,133,134].

Portanto, este comportamento sob fratura observado para essa formulação não-flexibilizada é devido, possivelmente, aos baixos valores de tenacidade à fratura e energia de fratura, respectivamente, 0,07 J e 1,93 J/m^2, obtidos nos ensaios de tração, e com isso à pequena capacidade de deformação plástica desta formulação.

1.4.1.2. Resinas 331+24+0%3601 - Regiões A, B e C

A Figura 39 mostra as micrografias estereoscópicas das regiões da superfície de fraturas do corpo de prova da matriz polimérica 331+24+0%3601, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 39: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz polimérica 331+24+ 0%3601, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.

a) Região de Iniciação de Trinca - Região A

Para esta formulação não-flexibilizada, a região de iniciação da trinca (região A) apresenta a aparência lisa ou com o aspecto espelhado e, como esperado, se desenvolveu em torno do ponto de iniciação da fratura.

A região de iniciação de trinca (região A) tem sido associada tanto ao crescimento da trinca de modo estável (tipo C), quanto ao crescimento de modo instável (tipo B) [135,136,137].

Na região de iniciação da trinca (região A), a aparência espelhada, devido ao baixo relevo de rugosidade da superfície de fratura, está relacionada ao baixo nível de concentração de tensões no início do processo de fratura, ou iniciação da trinca, de modo que os defeitos secundários são nucleados no plano da trinca principal, ou próximo a ele. Portanto, a morfologia da região de iniciação de trincas com aspecto espelhado está diretamente ligada a uma baixa velocidade de propagação da trinca [138].

Para formulações de resinas epóxi, modificadas ou não-modificadas, o tamanho da região de iniciação da trinca (região A) está relacionado ao comprimento crítico da trinca [139,140].

Nesta formulação não-flexibilizada, o pequeno tamanho observado para a região de iniciação de trinca (região A) indica um pequeno valor de energia necessária para a iniciação de trinca, associada a um pequeno tamanho crítico da trinca. Isto confirma as condições da fratura do tipo frágil, com a propagação de modo estável (tipo C), resultando em baixo valor de energia para iniciação de trincas [132,133,134].

b) Regiões de Transição e Propagação Final de Trincas - Regiões B e C

Pela teoria de propagação de trinca em polímeros termorrígidos, logo após a região de iniciação de trinca (região A), são formadas as regiões de transição (região B) e de propagação final (região C), com fácil distinção do aspecto do relevo de fratura entre estas regiões [141,142].

Porém, para esta formulação não-flexibilizada, como descrito acima, foi observada a fratura do tipo essencialmente frágil e com a propagação da trinca de modo estável (tipo C), com isso o relevo da superfície de fratura com baixa rugosidade.

Esta ausência de um aspecto de relevo da superfície de fratura com pouca rugosidade confirma um crescimento estável e muito rápido da trinca principal, sem a formação das microtrincas secundárias e suas interseções com a trinca principal. Por este motivo, não foi possível distinguir os tamanhos relativos entre as regiões de transição (região B) e de propagação final (região C).

c) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Estilhaçamento

Para esta formulação não-flexibilizada foi observado um grande estilhaçamento da amostra no fim da região de propagação final (região C).

Segundo a teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, isto indica que a velocidade de propagação da trinca principal, e suas ramificações, já tinham atingido seus valores máximos e que a energia extra disponível para a ruptura da amostra foi utilizada na criação de novas superfícies de fratura [139,143].

A presença de um grande estilhaçamento é uma característica marcante da fratura do tipo frágil e com a propagação de trincas de modo estável (tipo C), observada em polímeros termorrígidos não-modificados, como as resinas epóxi não-flexibilizadas, sem a adição de agentes modificadores flexibilizantes [143].

1.4.1.3. Resina 331+24+30%3601 - Vista Geral

A Figura 40 mostra a micrografia estereoscópica da superfície de fratura do corpo de prova da matriz polimérica com a formulação flexibilizada 331+24+30%3601, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

Esta formulação consiste da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), sem pré-diluição, modificada com a adição de 30%, em peso, do agente flexibilizador à base de resina epóxi modificada alifática-polipropilenoglicol e curada com o agente de cura trietileno triamina (TETA).

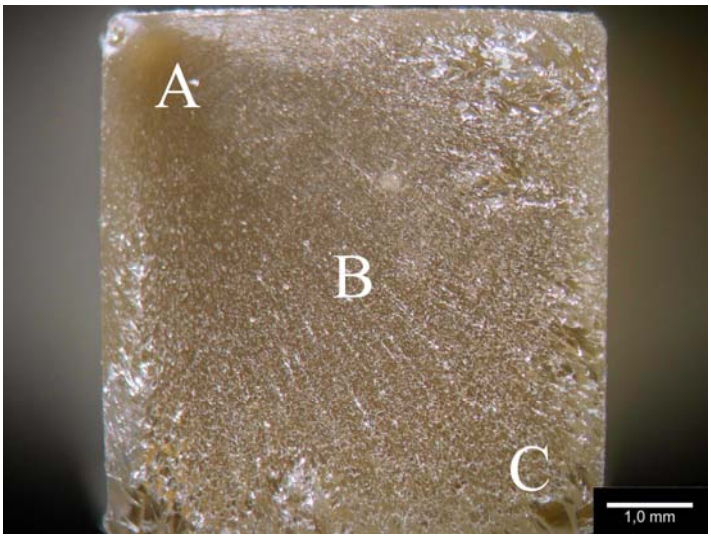


Figura 40: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração da matriz polimérica 331+24+ 30%3601, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

a) Morfologia da Superfície de Fratura

Na fratura desta formulação flexibilizada, diferentemente do descrito para a formulação não-flexibilizada, foi observado um padrão bem característico de fratura, com uma melhor distinção das três regiões básicas de fratura.

Além disso, diferentemente do descrito para a formulação não-flexibilizada, foi observada a morfologia com aspecto menos liso ou espelhado, devido à maior rugosidade do relevo da superfície de fratura.

b) Tipo de Modo de Propagação de Trincas

Na fratura desta formulação flexibilizada foi verificada uma importante mudança no comportamento sob fratura em relação à fratura observada para a formulação não-flexibilizada.

A característica da fratura permaneceu ainda do tipo de fratura frágil. Porém, o modo de propagação da trinca foi modificado, sendo transformado da propagação do modo estável (tipo C) para a propagação do modo instável da trinca (tipo B).

Na fratura do tipo frágil, a transição entre os dois modos de propagação da trinca, do crescimento estável (tipo C) para o instável (tipo B), é governada pela maior capacidade do material sofrer deformação plástica localizada na região à frente da ponta da trinca [135]. Mesmo em polímeros termorrígidos, como nas resinas epóxi, com o tipo

de fratura essencialmente frágil, existe a deformação plástica na ponta da trinca [144,145,146].

Sistemas de resinas epóxi flexibilizadas com a adição de agentes flexibilizadores e/ou flexibilizadores/cura favorecem a propagação de modo instável (tipo B), devido ao aumento da capacidade de deformação plástica dos mesmos [144,147,148].

Na fratura do tipo frágil, com crescimento de trinca do modo instável (tipo B), a propagação da trinca é caracterizada por ocorrer de um modo intermitente, com o avanço e parada da trinca consecutivos, exibindo valores distintos de carregamentos para a iniciação, ou reiniciação, e parada da trinca. Deste modo, existem dois tipos de fatores de intensidade de tensão: um para iniciação da trinca; e outro para a parada da trinca [132,133,134].

Neste tipo de propagação, a trinca permanece essencialmente frágil na natureza, com baixos valores do fator intensidade de tensões e de energia de fratura, porém as trincas propagam de uma maneira intermitente de avanço/parada [132,133,134].

Portanto, esta mudança no comportamento sob fratura observada para a formulação flexibilizada do sistema 331, é devido, possivelmente, aos maiores valores de tenacidade à fratura e energia de fratura obtidos nos ensaios de tração, em relação à formulação não-flexibilizada, respectivamente, 0,61 e 0,07 J e 17,64 e 1,93 J/m^2, e com isso a maior capacidade de deformação plástica da formulação flexibilizada.

c) Propagação de Trinca do Modo Instável: Mecanismo de Embotamento da Ponta da Trinca

Na fratura desta formulação flexibilizada diferentemente do observado para a formulação não-flexibilizada, foi constatada a presença do mecanismo de embotamento de trinca na superfície de fratura.

A presença do mecanismo de embotamento da ponta da trinca é devido à mudança no modo de propagação de trincas, da propagação do modo estável (tipo C) para a propagação do modo instável da trinca (tipo B) e com isso a modificação da morfologia da superfície de fratura, com maior rugosidade, devido o aumento dos valores de tenacidade à fratura e de energia de fratura associados ao aumento da capacidade de deformação plástica desta formulação.

Segundo a teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, com o aumento da tenacidade do material, aumenta a capacidade de deformação plástica da

região à frente da ponta da trinca e com isso o aumento do mecanismo de embotamento da ponta da trinca [145,147,149,150,151,152].

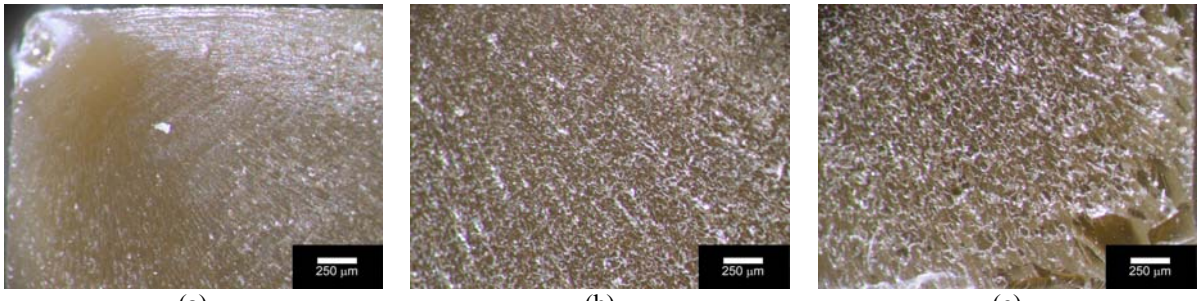
Com o aumento do embotamento da ponta da trinca, existe uma mudança no modo de crescimento da trinca, ocorrendo a transição do tipo frágil e estável (tipo C); para o tipo frágil e instável (tipo B); conforme a ponta da trinca torna-se progressivamente embotada, antes de sua propagação [132,133,134].

Este processo de embotamento, aceleração e parada da ponta da trinca ocorre sucessivamente dando origem a uma propagação da trinca de modo instável (tipo B), produzindo relevos característicos nas três regiões básicas presentes na superfície de fratura [145,147,149,150,151,152].

Deste modo, para a formulação flexibilizada, diferentemente do observado para a formulação não-flexibilizada, devido à presença do mecanismo de embotamento da ponta da trinca, houve uma importante mudança no aspecto do relevo das superfícies de fratura, onde foi observada a presença de grande rugosidade na superfície de fratura, originando superfícies ásperas, confirmando a modificação do modo de propagação de trincas do modo estável (tipo C) para o modo instável (tipo B) [145,147,149,150,151,152].

1.4.1.4. Resina 331+24+30%3601 - Regiões A, B e C

A Figura 41 mostra as micrografias estereoscópicas das regiões da superfície de fraturas dos corpo de prova da matriz polimérica com a formulação 331+24+30%3601, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 41: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz polimérica 331+24+ 30%3601, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X: (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.

a) Regiões Básicas de Fratura

Nesta formulação flexibilizada, diferentemente do descrito para a formulação não-flexibilizada, devido à mudança de propagação da trinca, do modo estável (tipo C) para o modo instável (tipo B), com a presença do mecanismo de embotamento da ponta da trinca, foi observada a morfologia com aspecto menos liso ou espelhado, devido à maior rugosidade do relevo da superfície de fratura.

Devido à mudança no aspecto do relevo da superfície de fratura desta formulação flexibilizada, puderam ser claramente distinguidas as regiões de iniciação da trinca (região A), de transição (região B) e de propagação final (região C).

b) Região de Iniciação de Trinca - Região A

Para esta formulação flexibilizada, novamente, a região de iniciação de trinca (região A), lisa ou com o aspecto espelhado, se desenvolveu em torno do ponto de iniciação da fratura onde a presença desta região está associada tanto ao crescimento de trinca do modo instável (tipo B) quanto ao modo frágil estável (tipo C) [136,137].

Novamente, para esta formulação flexibilizada, o tamanho ainda pequeno observado para a região de iniciação de trinca (região A) indica, um valor ainda pequeno de energia necessária para a iniciação de trinca e um pequeno tamanho crítico da trinca, porém maiores que os obtidos para a formulação não-flexibilizada, 331+24+0%3601 [132,133,134].

Além disso, o aspecto espelhado da superfície de fratura desta região, com pouco relevo ou baixa rugosidade, está relacionado ao baixo nível de concentração de tensões no início do processo de fratura, ou iniciação da trinca e à baixa velocidade de propagação da trinca principal [139,140].

c) Região de Iniciação de Trinca - Região A – Marcas Radiais

Uma outra importante diferença observada no aspecto do relevo da superfície de fratura da região de iniciação de trinca (região A) entre a formulação flexibilizada e a formulação não-flexibilizada, foi o aumento da presença de pequenas marcas radiais nesta região.

Pela teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, estas marcas são atribuídas ao encontro de trincas propagando-se em planos ligeiramente diferentes ao plano de propagação da trinca principal [138].

d) Região de Transição de Trinca - Região B: Microtrincas Secundárias

Para esta formulação flexibilizada, em relação à formulação não-flexibilizada, uma outra importante diferença observada no relevo da superfície de fratura da região de transição de trincas (região B), foi a presença de microtrincas secundárias na mesma.

A região de transição (região B), logo após a região de iniciação de trinca (região A), é caracterizada por um aumento progressivo da rugosidade da superfície de fratura devido ao fato que à medida que a trinca principal avança, o nível de concentração de tensão na região à frente da ponta da trinca aumenta, aumentando a probabilidade da nucleação de microtrincas secundárias que se deslocam cada vez mais à frente e para fora do plano de propagação da trinca principal [152,153].

Deste modo, a formação de microtrincas secundárias, na região à frente da propagação da trinca principal, é o principal micromecanismo envolvido na propagação de trincas nos polímeros termorrígidos com maior capacidade de deformação plástica na região à frente da propagação da trinca [154,155].

Assim, o mecanismo de propagação de trincas consiste na junção da trinca principal somada a múltiplas microtrincas secundárias. As trincas secundárias são nucleadas a partir de heterogeneidades pré-existentes no material, em diferentes planos à frente da trinca principal e dentro da região de maior concentração de tensão, geradas pelo avanço da trinca principal, à frente da ponta da trinca [154,155].

e) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Marcas Cônicas

Na parte final da superfície de fratura da região de propagação final de trincas (região C) foi observado um relevo apresentando uma maior rugosidade, onde também foram observadas marcas cônicas na parte final da região de propagação de trincas, na direção de propagação da trinca principal.

Pela teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, as marcas cônicas estão presentes, para as fraturas do tipo frágil, somente nas superfícies de fratura com o modo de propagação estável (tipo B).

Além disso, estas marcas cônicas são o lugar geométrico da interseção da frente de propagação da trinca principal com as microtrincas secundárias, que se propagam de forma radial na amostra e em planos diferentes em relação ao plano de propagação da trinca principal [136,140].

As marcas cônicas podem ser na forma de parábolas ou elipses e são formadas em função da diferença entre a velocidade de propagação da trinca principal e as velocidades de propagação das microtrincas secundárias [136,140].

Se a velocidade de propagação da trinca principal for igual à velocidade de propagação das microtrincas secundárias, o aspecto da fratura será na forma de parábolas. Por outro lado, se a velocidade de propagação da trinca principal for maior, a trinca principal envolverá as microtrincas secundárias, e aspecto de fratura será na foram de elipses [136,139].

A excentricidade das elipses e parábolas dependerá da razão entre as velocidades de propagação da trinca principal e as microtrincas secundárias [136].

Para esta formulação flexibilizada, diferente do observado na formulação não-flexibilizada, foram observadas marcas na forma de parábolas na direção de propagação da trinca principal.

Deste modo, pode ser afirmado que a velocidade de propagação da trinca principal foi aproximadamente igual à velocidade de propagação das microtrincas secundárias originando intercessões destas trincas em locais geométricos situados na direção de propagação da trinca principal, em comprimentos aproximadamente iguais as distâncias de propagação radial das microtrincas.

f) Região de Propagação Final de Trincas – Região C: Estilhaçamento

Para esta formulação flexibilizada, do mesmo modo do verificado na formulação não-flexibilizada, foi observado um estilhaçamento da amostra, no fim da região de propagação final (região C), porém com menor intensidade do observado para as formulações não-flexibilizadas, devido à maior capacidade de deformação plástica desta formulação.

Assim, para a formulação flexibilizada do sistema 331, à base de resina epóxi DGEBA, sem pré-diluição, modificada com adição de 30%, em peso, do agente flexibilizador, à base de resina epóxi modificada alifática-polietilenoglicol, e curada com adição do agente de cura, à base de amina alifática não-modificada, à base de

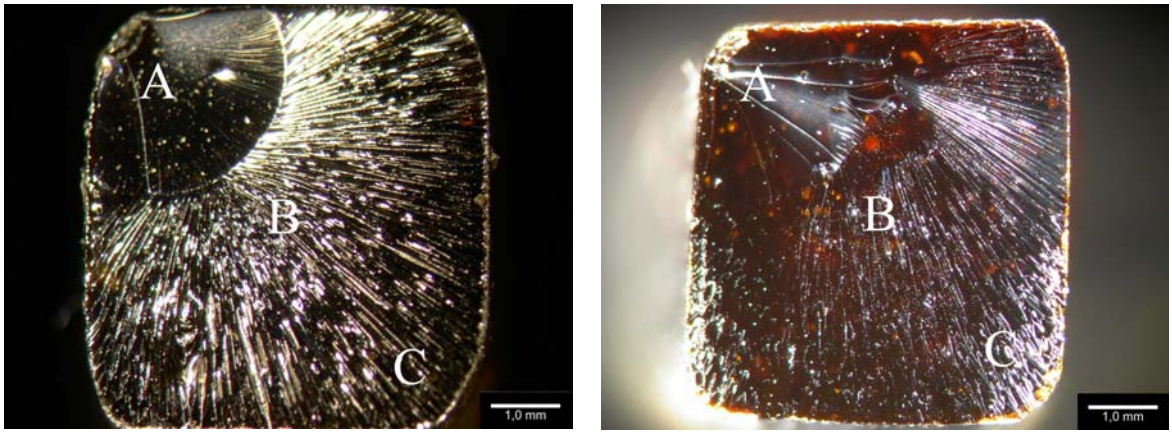
trietileno triamina, devido à maior capacidade de deformação plástica desta formulação, foram observadas diferenças significativas no tipo, no modo de propagação da trinca e no aspecto da superfície de fratura em relação à formulação não-flexibilizadas do sistema 331.

Este comportamento foi confirmado pelos maiores valores de tenacidade à fratura e energia de fratura, obtidos para as formulações flexibilizadas do sistema 331, avaliados durante os ensaios mecânicos de tração, analisados e descritos anteriormente na seção denominada Ensaios Mecânicos de Tração – Gráficos Tensão vs. Deformação.

1.4.2. Resinas 8003 Modificadas

1.4.2.1. Resinas 8003+35%104 e 8003+40%104 - Vistas Gerais

As Figuras 42 e 43 mostram as micrografias estereoscópicas das superfícies de fratura dos corpos de prova das matrizes poliméricas com as formulações 8003+35%104 e 8003+40%104, submetidos aos ensaios de tração, com aumentos de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.



(a) (b)

Figura 42: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração das matrizes poliméricas, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C. (a) 8003+35%104; (b) 8003+40%104.

a) Morfologias das Superfícies de Fratura

Devido à diferença nos comportamentos sob tração dos sistemas à base de resina epóxi DGEBA, pré-diluída, denominados 8003, modificados com adição do agente flexibilizador/cura à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, em relação aos sistemas de resina epóxi DGEBA não-diluída, denominados 331, modificados com adição do agente flexibilizador à base de resina epóxi modificada alifática-polipropilenoglicol, foram observadas diferenças na morfologia das superfícies de fratura entre as formulações destes dois diferentes sistemas.

Assim, na fratura das formulações flexibilizadas do sistema 8003 foi observado um padrão característico de fratura mais pronunciado, com uma melhor distinção das três regiões básicas de fratura, do que o descrito para a formulação flexibilizada do sistema 331.

Deste modo, foi observada a morfologia com aspecto ainda menos liso ou espelhado, devido à maior rugosidade observada para o relevo da superfície de fratura.

b) Tipo de Fratura e Modo de Propagação de Trincas

Para as formulações flexibilizadas do sistema 8003, modificadas com a adição do agente flexibilizador/cura à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, foram observadas características de fratura ainda do tipo frágil, porém, com a característica de fratura menos frágil do que o observado para a formulação flexibilizada do sistema 331, modificada apenas com a adição do agente de flexibilizador à base de resina epóxi modificada alifática-polipropilenoglicol,.

Porém, tanto para as formulações flexibilizadas do sistema 8003 quanto para a formulação flexibilizada do sistema 331 a propagação da trinca ocorreu ainda de modo instável (tipo B).

Portanto, a pequena mudança no comportamento sob fratura, observada para as formulações flexibilizadas do sistema 8003, denominadas 8003+35%104 e 8003+40%104, é devido, novamente, aos maiores valores de tenacidade à fratura e energia de fratura, obtidos nos ensaios de tração, respectivamente, 1,58 e 3,89 J; 43,86 e 110,47 J/m^2, em relação à formulação flexibilizada do sistema 331, denominada 331+24+30%3601, respectivamente, 0,61 J e 17,64 J/m^2, e com isso a maior capacidade de deformação plástica das formulações flexibilizadas do sistema 8003.

c) Propagação de Trinca do Modo Instável: Mecanismo de Embotamento da Ponta da Trinca

Devido à diferença observada na morfologia das superfícies de fratura, em função da maior rugosidade no relevo destas superfícies, entre as formulações flexibilizadas do sistema 8003, em relação às formulações flexibilizadas do sistema 331, também foi verificada uma diferença no mecanismo de embotamento da ponta da trinca.

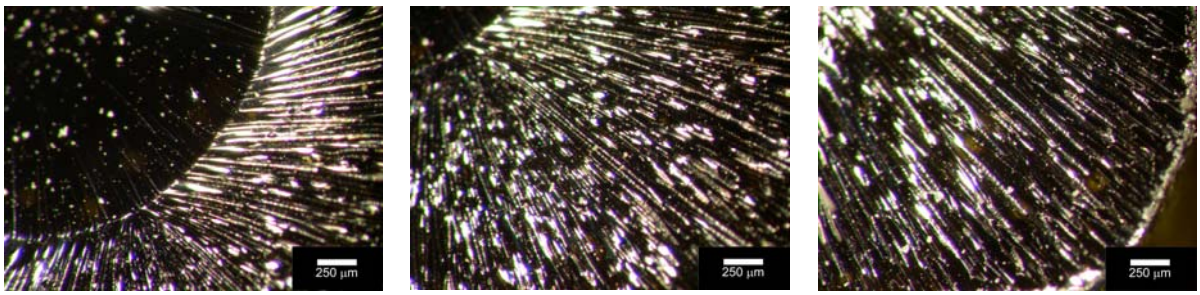
Assim, de modo mais pronunciado do que o verificado entre as formulações flexibilizadas do sistema 331, devido ao aumento da tenacidade à fratura e da energia de fratura obtidos para as formulações flexibilizadas do sistema 8003, e com isso o aumento da capacidade de deformação plástica da região à frente da ponta da trinca, foi observado um aumento no mecanismo de embotamento da ponta da trinca.

Este comportamento foi confirmado pelo aumento na rugosidade das regiões de fratura observado para as formulações flexibilizadas do sistema 8003 e, confirmando um modo de propagação de trincas mais instável e com isso um tipo de fratura menos frágil [145,147,149,150,151,152].

Porém, do mesmo modo que as o descrito para as formulações do sistema 331, a presença das condições de propagação da fratura ainda de modo frágil resulta, ainda, em baixo valor de energia para iniciação de trincas [132,133,134].

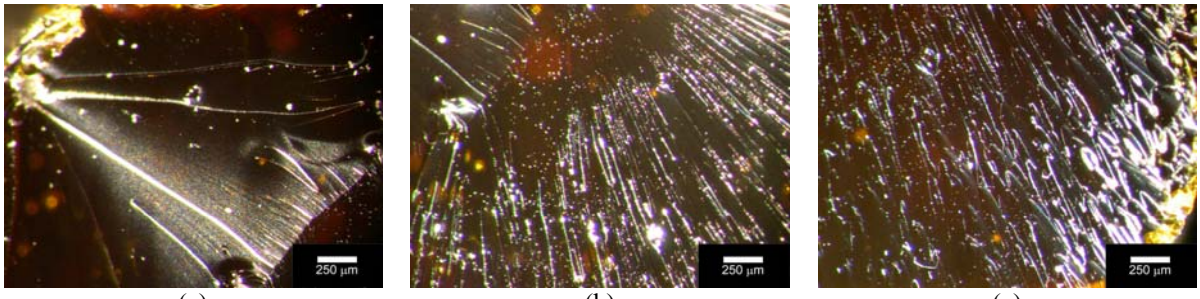
1.4.2.2. Resinas 8003+35%104 e 8003+40%104 - Regiões A, B e C

As Figuras 44 e 45 mostram as micrografias estereoscópicas das regiões das superfícies de fraturas dos corpos de prova das matrizes poliméricas com as formulações 8003+35%104 e 8003+40%104, submetidos aos ensaios de tração, com aumentos de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 44: Micrografias da superfície das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz polimérica 8003+35%104, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X: (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 45: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz polimérica 8003+40%104, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X: (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.

a) Região de Iniciação de Trincas – Região A

Nas formulações flexibilizadas do sistema 8003, novamente devido a maior capacidade de deformação plástica destas formulações, com o aumento do mecanismo de embotamento da ponta da trinca, foram observados os relevos das regiões básicas de fratura com aspectos mais ásperos ou rugosos, confirmando um tipo de fratura menos frágil do que o observado para a formulação flexibilizada do sistema 331.

Por este motivo, foram claramente distinguidas as regiões de iniciação de trincas (região A), de transição (região B) e de propagação final (região C), além dos tamanhos relativos entre estas regiões.

Para as formulações flexibilizadas do sistema 8003, do mesmo modo do verificada para a formulação flexibilizada do sistema 331, a região de iniciação de trincas (região A), também apresentou o aspecto liso ou espelhado e, como esperado, esta região se desenvolveu em torno do ponto de iniciação da fratura.

Para as formulações flexibilizadas do sistema 8003, foram observados tamanhos para a região de iniciação de trinca (região A) maiores do que o observado para a formulação do sistema 331.

Estes tamanhos para a região de iniciação de trinca (região A) maiores indicam maiores valores da energia necessária para a iniciação de trinca e do tamanho crítico da trinca. Deste modo, o aspecto espelhado da superfície de fratura da região de iniciação de trinca (região A), com baixa rugosidade do relevo, está relacionado ao baixo nível de concentração de tensões no início do processo de fratura, ou iniciação da trinca e à uma baixa velocidade de propagação da trinca principal [138].

b) Região de Iniciação de Trincas – Região A: Microtrincas Radiais

Uma outra importante diferença observada no aspecto de fratura da região de iniciação de trinca (região A) entre as formulações flexibilizadas do sistema 8003 e do sistema 331 foi o aumento da presença de pequenas marcas radiais nesta região.

Pela propagação de trincas em polímeros termorrígidos, estas marcas são atribuídas ao encontro de trincas propagando-se em planos ligeiramente diferentes ao plano de propagação da trinca principal [138].

c) Região de Transição – Região B: Microtrincas Secundárias

Para as formulações flexibilizadas do sistema 8003, em relação à formulação flexibilizada do sistema 331, foi observado um maior aumento na rugosidade das superfícies de fratura da região de transição (região B).

A maior rugosidade superficial apresentada pelas formulações do sistema 8003 está ligada à sua maior capacidade de deformação plástica, com o aumento do mecanismo de embotamento da ponta da trinca, confirmados pelos maiores valores de tenacidade à fratura e energia de fratura, obtidos nos ensaios de tração.

Esta maior capacidade de deformação plástica, na região à frente da ponta da trinca, é capaz de promover o mecanismo de embotamento da trinca de forma mais pronunciado e, com isso absorver, durante a propagação da trinca, uma maior energia de fratura, com a formação de um maior número de microtrincas secundárias à frente da zona de propagação da trinca principal. Isto confirma o tipo de fratura com modo de propagação de trincas com aspecto menos frágil obtido para as formulações flexibilizadas do sistema 8003.

Assim, para as formulações flexibilizadas do sistema 8003, devido a maior capacidade de deformação plástica na região à frente da ponta da trinca, foi observada a presença de mais microtrincas secundárias, na região de propagação de trincas (região B), à frente da propagação da trinca principal.

A formação de microtrincas secundárias, na região à frente da propagação da trinca principal, é o principal micromecanismo envolvido na propagação de trincas nos polímeros termorrígidos com maior capacidade de deformação plástica na região à frente da propagação da trinca [153].

d) Região de Propagação Final – Região C: Marcas Cônicas

Na parte final da superfície de fratura da região de propagação final de trincas, foi observada a fratura total da amostra com aumentos significativos na rugosidade das superfícies de fratura, em relação à formulação flexibilizada do sistema 331 modificadas apenas com a adição do agente flexibilizador.

Para as formulações flexibilizadas do sistema 8003, do mesmo modo do observado na formulação flexibilizada do sistema 331, também foram observadas marcas cônicas, na parte final da região de propagação de trincas, na direção de propagação da trinca principal.

Porém, diferentemente das marcas parabólicas observadas para a formulação modificada do sistema 331, apenas com a adição do agente flexibilizador, foram observadas marcas de elipses alongadas para as formulações do sistema 8003, modificadas com a adição do agente flexibilizador/cura.

Deste modo, pode ser afirmado que devido à maior capacidade de deformação plástica destas formulações, foi formado um maior numero de microtrincas secundárias. Isto indica que a velocidade de propagação da trinca principal foi muito superior à velocidade de propagação das microtrincas secundárias originando intercessões destas trincas em locais geométricos situados na direção de propagação da trinca principal, em comprimentos maiores que as distâncias de propagação radial das microtrincas, gerando as marcas de elipses alongadas na superfície de fratura desta região.

e) Região de Propagação Final – Região C: Estilhaçamento

Para as formulações do sistema 8003, modificadas com a adição do agente flexibilizador/cura, também foi observado um estilhaçamento da amostra, no fim da região de propagação final (região C), porém com muito menor intensidade do observado para a formulação do sistema 331, modificada apenas com a adição do agente flexibilizador.

A presença do menor estilhaçamento da amostra é, novamente, devido a maior capacidade de deformação plástica destas formulações, onde uma maior energia de fratura foi consumida, durante a propagação da trinca, para a criação de um maior número de microtrincas secundárias e, deste modo, ficou disponível um menor aporte de energia para a criação de novas superfícies na fratura [139,143].

Deste modo, para as formulações do sistema 8003, à base de resina epóxi DGEBA pré-diluídas, modificadas com adições de 35% e 40%, em peso, do agente flexibilizador/cura, à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, pode ser afirmado que a fratura ainda apresenta o aspecto frágil, porém com um caráter menos frágil do observado para a formulação do sistema 331, à base de resina epóxi DGEBA/TETA, não-diluída, modificada, com a adição de 30%, em peso, do agente flexibilizador, à base de resina epóxi modificada alifática-polipropilenoglicol, curada com adição do agente de cura, à base de amina alifática não-modificada, à base de trietileno triamina.

Este comportamento foi confirmado pelos maiores valores de tenacidade à fratura e energia de fratura, apresentadas pelas formulações flexibilizadas 8003+35%104 e 8003+40%104, em relação à formulação flexibilizada 331+24+30%3601, avaliados durante os ensaios mecânicos de tração, analisados e descritos anteriormente na seção denominada Ensaios Mecânicos de Tração – Gráficos Tensão vs. Deformação.

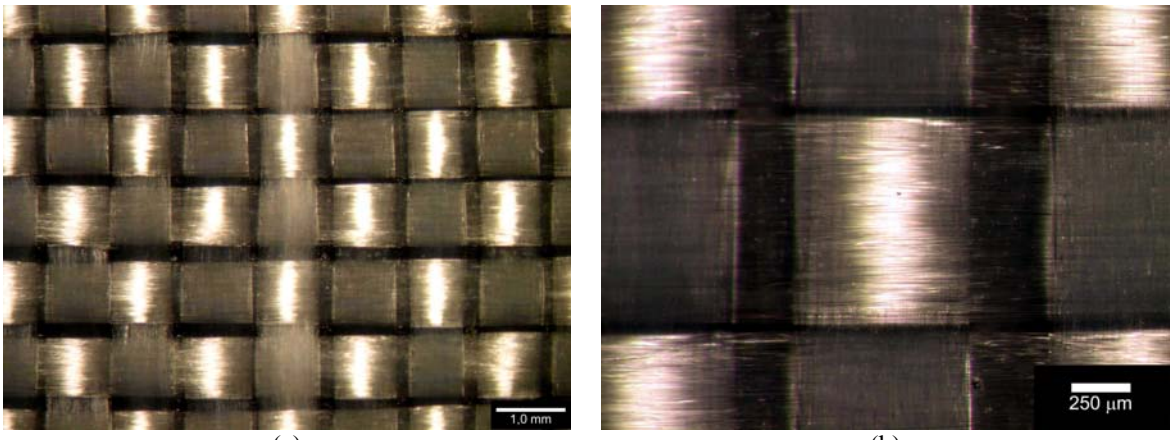
CAPÍTULO IV – RESULTADOS DE DISCUSSÃO

IV.2. DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL COMPÓSITO

2.1. Caracterização dos Tecidos de Fibra de Vidro

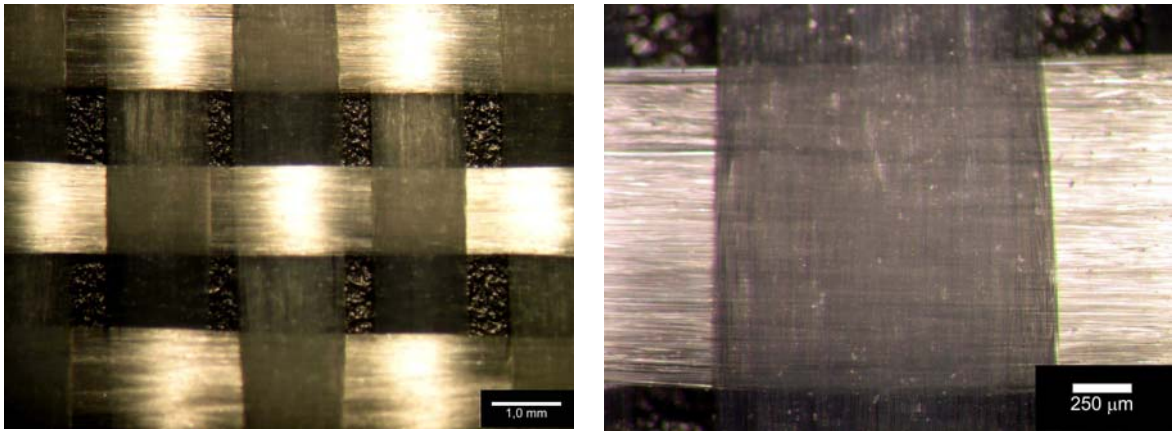
2.1.1. Configuração do Tecido

As Figuras 46, 47 e 48 apresentam as micrografias das configurações dos tecidos, obtidas através de microscopia estereoscópica, respectivamente para os tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2.



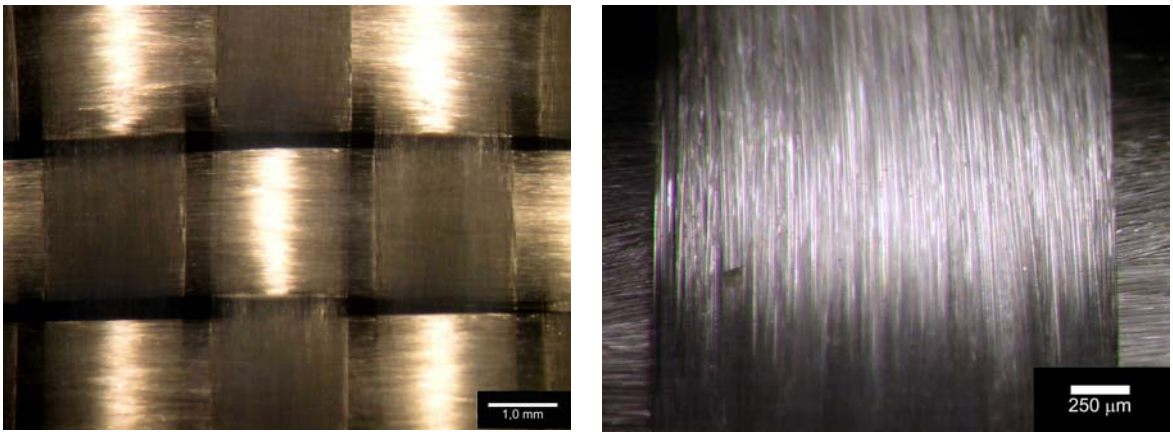
(a) (b)

Figura 46: Micrografias estereoscópicas da configuração do tecido de fibra de vidro com gramatura de 120 g/m^2: (a) com aumento de 10X; (b) com aumento de 32X.



(a) (b)

Figura 47: Micrografias estereoscópicas da configuração do tecido de fibra de vidro com gramatura de 180 g/m^2: (a) com aumento de 10X; (b) com aumento de 32X.



(a) (b)

Figura 48: Micrografias estereoscópicas da configuração do reforço do tecido de fibra de vidro com gramatura de 326 g/m^2: (a) com aumento 10X; (b) com aumento de 32X.

Pelas figuras, podem ser observadas as configurações dos tecidos de fibra de vidro com gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2 onde, para todos os valores de gramatura, foram observadas as configurações na forma de tecelados planos ("plain weave").

Nesta configuração, as fibras do feixe do urdume e da trama são tecelados alternadamente, um a um, de forma que um feixe de fibras do urdume seja espaçado por apenas um feixe de fibras da trama. Além disso, os feixes de fibras constituintes da trama e do urdume do tecido, respectivamente os feixes constituintes das direções transversal e longitudinal do tecido, possuem as mesmas dimensões e morfologia [30].

Medições feitas nas imagens obtidas por microscopia estereoscópica, com um programa computacional específico de análise de imagens, forneceram os valores médios das larguras dos feixes de fibras constituintes da trama e do urdume do tecido, de 1,0; 1,75 e 2,35 mm, respectivamente para os tecidos de 120, 180 e 326 g/m^2.

Deste modo, os tecidos de fibra de vidro que possuem os maiores valores de gramatura possuem as menores quantidades de tecelado, ou intercessões entre as fibras da trama e do urdume, por unidade de área.

Assim, pode ser afirmado que, para um determinado valor de área superficial, os tecidos de menor gramatura possuem a razão do número de tecelados por unidade de área maior do que os tecidos de maior gramatura.

As diferenças nas características morfológicas, para cada valor de gramatura dos tecidos de fibra de vidro afetam diretamente o número de tecelados e, consequentemente, o número de fibras individuais, por unidade de área, submetidas aos esforços mecânicos devido à aplicação das cargas.

Portanto, nos materiais compósitos reforçados por tecidos de fibra de vidro, com a mesma formulação da matriz polimérica, estas diferenças nas características morfológicas, para diferentes valores de gramatura resultam em diferentes propriedades mecânicas destes materiais quando submetidos aos ensaios mecânicos, sob as mesmas condições.

2.1.2. Configuração das Ourelas

Na fabricação dos tecidos tecelados planos ("plain weave"), com o intuito de manter a configuração original do tecido durante o seu manuseio, o tipo mais comum de acabamento nas laterais dos tecidos são as ourelas normais ou verdadeiras.

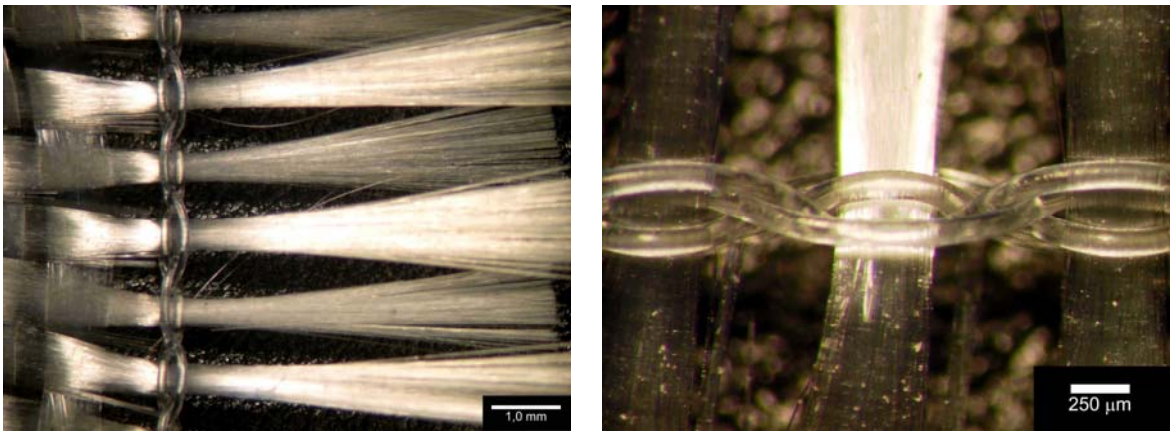
Neste tipo de ourela, a trama é constituída pelo uso de feixe de fibras longas e contínuas, em toda largura do tecido, de borda à borda, com a realização da curvatura destes feixes de fibras na lateral do tecido para sua reinserção no urdume do tecido.

Assim, o acabamento lateral do tecido é constituído pelos próprios feixes de fibras da trama que possuem curvaturas na borda do tecido.

Uma outra configuração de ourela é a do tipo não-verdadeira onde, de modo diferente das ourelas verdadeiras, o acabamento da lateral do tecido é constituído por feixes de fibras denominadas fibras de amarração. Nestes tecidos, os feixes de fibras da trama são curtos e possuem comprimentos limitados à largura do tecido.

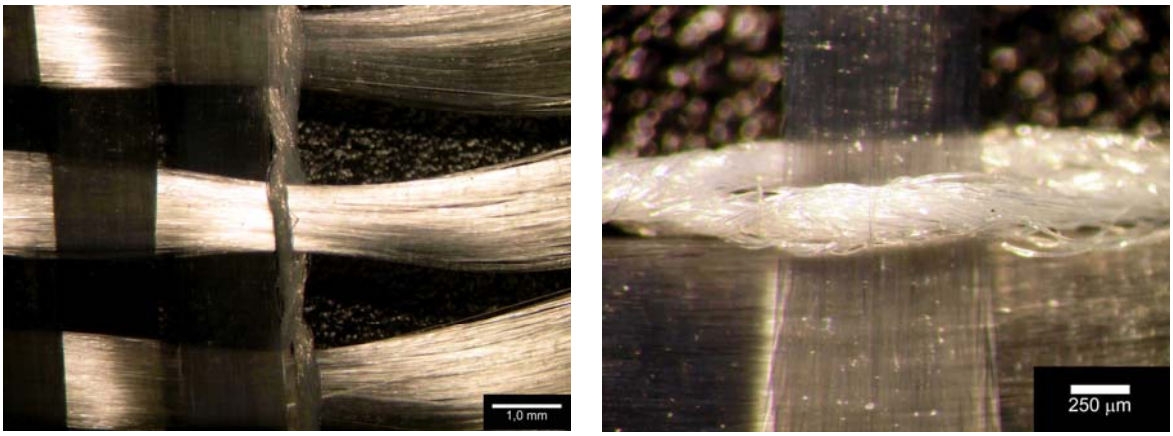
Geralmente as fibras de amarração são constituídas de material diferente das fibras constituintes dos feixes da trama e estão presentes apenas nas laterais do tecido e possuem, geralmente, a morfologia helicoidal onde as fibras do feixe da trama ficam amarradas, com o objetivo da manutenção da configuração original do tecido.

As Figuras 49, 50 e 51 apresentam as micrografias das configurações das ourelas, obtidas através de microscopia estereoscópica, respectivamente para os tecidos de 120, 180 e 326 g/m^2.



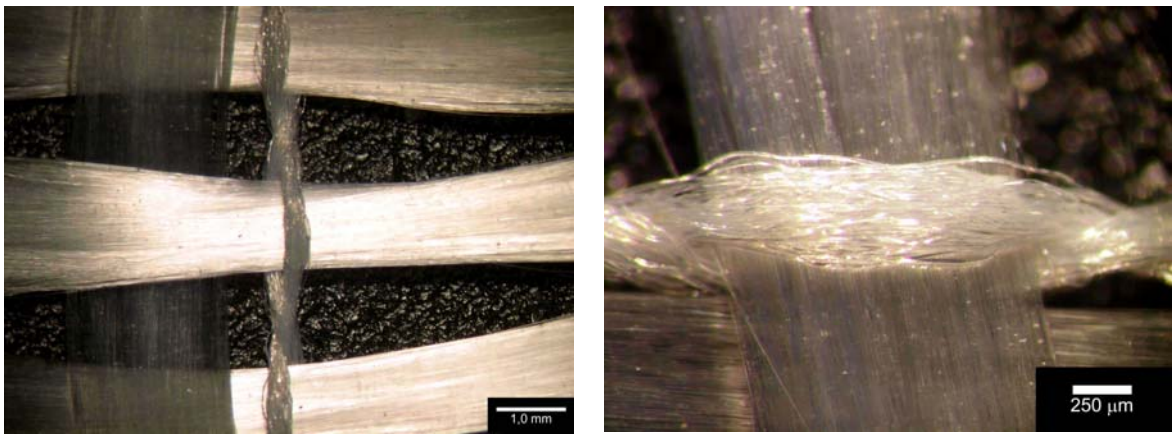
(a) (b)

Figura 49: Micrografias estereoscópicas da configuração das ourelas do tecido de fibra de vidro com gramatura de 120 g/m^2: (a) com aumento de 10X; (b) com aumento de 32X.



(a) (b)

Figura 50: Micrografias estereoscópicas da configuração das ourelas do tecido de fibra de vidro com gramatura de 180 g/m^2: (a) com aumento de 10X; (b) com aumento de 32X.



(a) (b)

Figura 51: Micrografias estereoscópicas da configuração das ourelas do tecido de fibra de vidro com gramatura de 326 g/m^2: (a) com aumento de 10X; (b) com aumento de 32X.

Pelas figuras, pode ser observada a configuração das ourelas dos tecidos na forma de ourelas não-verdadeiras. Nesta configuração, os feixes de fibras constituintes das fibras de amarração possuem a morfologia helicoidal e os feixes das fibras da trama são inseridos e atravessam os espaços entre as hélices, onde são amarrados e, deste modo, é mantida a configuração original do tecido.

Medições feitas nas imagens obtidas por microscopia estereoscópica, com um programa computacional de análise de imagens específico, forneceram os valores médios dos diâmetros das fibras individuais, constituintes do feixe de fibras de amarração, de 250 μm e 350 μm, respectivamente para os tecidos de 180 e 326 g/m^2.

De um modo diferente, no tecido de 120 g/m^2, as fibras de amarração não eram constituídas por um feixe de fibras e sim por um único fio de fibra, com diâmetro médio de 125 μm.

2.1.3. Morfologia das Fibras de vidro

As Figuras 52, 53 e 54 apresentam as micrografias das morfologias das fibras de vidro individuais, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, respectivamente para os tecidos de 120, 180 e 326 g/m^2.

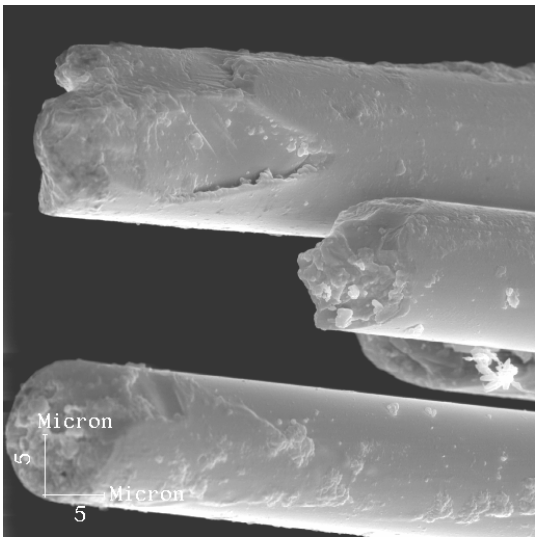


Figura 52: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da fibra individual constituinte dos feixes de fibra da trama e urdume do tecido de gramatura de 120 g/m^2, com aumento de 2000X.

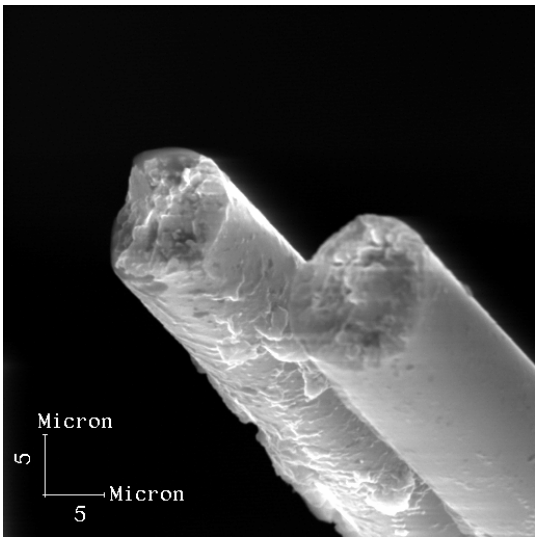


Figura 53: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da fibra individual constituinte dos feixes de fibra da trama e urdume do tecido de gramatura de 180 g/m^2, com aumento de 2000X.

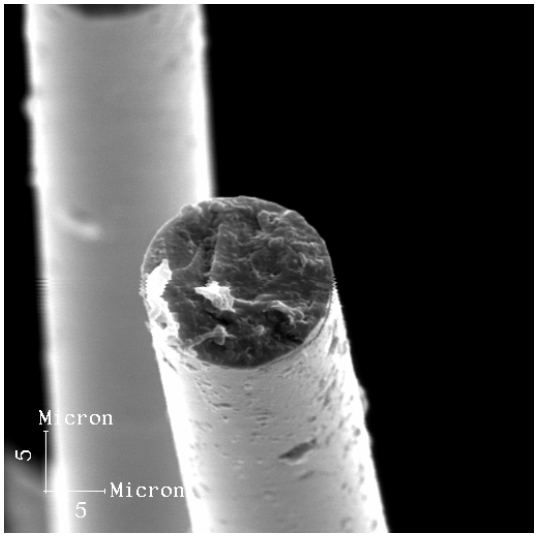


Figura 54: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da fibra individual constituinte dos feixes de fibra da trama e urdume do tecido de gramatura de 326 g/m^2, com aumento de 2000X.

Pelas figuras, pode ser observada a morfologia das fibras individuais constituintes dos feixes de fibra dos tecidos, respectivamente com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2.

A partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, e utilizando um programa computacional específico, foram realizadas as medições dos valores dos diâmetros das fibras individuais.

Assim, para os tecidos de fibra de vidro com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2 foram obtidos, respectivamente, os valores médios para os diâmetros das fibras individuais de 10, 12 e 17 μm.

Deste modo, os tecidos de fibra de vidro que possuem os maiores valores de gramatura possuem os maiores valores do diâmetro das fibras individuais.

Assim, pode ser afirmado que, para uma lâmina de tecido, os tecidos de maior gramatura possuem a razão do número de fibras individuais por unidade de área superficial menor do que os tecidos de menor gramatura.

As diferenças nas características morfológicas, para cada valor de gramatura dos tecidos de fibra de vidro afetam diretamente o número de camadas de tecido e, consequentemente, o número de fibras individuais, por unidade de área, submetidas aos esforços mecânicos devido à aplicação das cargas.

Portanto, da mesma forma do descrito quanto ao número de tecelados por unidade de área para tecidos com diferentes gramaturas, nos materiais compósitos reforçados por tecidos de fibra de vidro, com a mesma formulação da matriz polimérica, estas diferenças nas características morfológicas, para diferentes valores de gramatura resultam em diferentes propriedades mecânicas destes materiais quando submetidos aos ensaios mecânicos, sob as mesmas condições.

2.2. Modificação Física dos Materiais Compósitos

Como descrito anteriormente no capítulo denominado Materiais e Métodos, para o estudo das variações do tipo de reforço e das adições de fibras dos tecidos de fibra de vidro nas propriedades mecânicas sob tração dos materiais compósitos, foi utilizada uma única formulação de matriz polimérica desenvolvida e otimizada neste trabalho, denominada 8003+40%104, e efetuada a modificação física dos arranjos destes materiais.

Assim, no desenvolvimento dos materiais compósitos, foram efetuadas variações do tipo de reforço, pela variação dos tipos de tecidos de fibra de vidro com diferentes gramaturas (peso por unidade de área): 120, 180 e 326 g/m^2. Além disso, para cada gramatura de tecido, foram realizadas as variações na fração de fibras, a partir de 50% em peso, até o máximo realizável, com incrementos de 5%, que permitiu uma boa impregnação das fibras.

As Tabelas 17, 18 e 19 apresentam as características obtidas após a fabricação dos materiais compósitos devido às variações do tipo de reforço e na fração de fibras dos tecidos 180, 210 e 326 g/m^2.

Tabela 17: Características após fabricação obtidas para os materiais compósitos, desenvolvidos a partir do tecido com gramatura 120 g/m^2, após o estudo da modificação física realizado através das variações da fração de fibras.

Denominação Utilizada para os Arranjos dos Materiais Compósitos*	**Fração de Fibras [% em peso]**	**Características após Fabricação [Qualitativa]**
120/50	50	Muito Alta Impregnação das Fibras
120/55	55	Alta Impregnação das Fibras
120/60	60	Boa Impregnação das Fibras
120/65	65	Média Impregnação das Fibras
120/70	70	Baixa Impregnação das Fibras

***Apenas os arranjos em negrito foram considerados e utilizados no trabalho de tese.**

Tabela 18: Características após fabricação obtidas para os materiais compósitos, desenvolvidos a partir do tecido com gramatura 180 g/m^2, após o estudo da modificação física realizado através das variações da fração de fibras.

Denominação Utilizada para os Arranjos dos Materiais Compósitos*	**Fração de Fibras [% em peso]**	**Características pós Fabricação [Qualitativa]**
180/50	50	Muito Alta Molhabilidade
180/55	55	Alta Molhabilidade
180/60	60	Boa Molhabilidade
180/65	65	Média Molhabilidade
180/70	70	Baixa Molhabilidade

***Apenas os arranjos em negrito foram considerados e utilizados no trabalho de tese.**

Tabela 19: Características após fabricação obtidas para os materiais compósitos, desenvolvidos a partir do tecido com gramatura 326 g/m^2, após o estudo da modificação física realizado através das variações da fração de fibras.

Denominação Utilizada para os Arranjos dos Materiais Compósitos*	**Fração de Fibras [% em peso]**	**Características após a Fabricação [Qualitativa]**
326/50	50	Alta Molhabilidade
326/55	55	Boa Molhabilidade
326/60	60	Boa Molhabilidade
326/65	65	Média Molhabilidade
326/70	70	Média Molhabilidade
326/75	75	Baixa Molhabilidade

***Apenas os arranjos em negrito foram considerados e utilizados no trabalho de tese.**

Pelas tabelas, para os arranjos dos materiais compósitos modificados, em função da variação do tipo de reforço, de tecidos de fibra de vidro com diferentes gramaturas, e pela variação da fração de fibras, foram observadas mudanças quanto ao comportamento de impregnação das fibras, ou molhabilidade dos arranjos.

Para o tecido com gramatura de 120 g/m^2, a partir do arranjo com a fração de fibras de 50%, e com o aumento da fração até 70%, foi observada uma diminuição progressiva na característica de impregnação das fibras pela matriz polimérica, ou molhabilidade dos arranjos. Assim, para os arranjos com fração de fibras de 70%, foi verificada uma grande dificuldade no molhamento dos arranjos, sendo observada uma baixa impregnação das fibras no material compósito produzido.

Para o tecido com gramatura de 180 g/m^2, do mesmo modo do descrito para o tecido com gramatura 120 g/m^2, a partir do arranjo com a fração de fibras de 50%, e com o aumento da fração até 70%, também foi observada uma diminuição progressiva na característica de impregnação das fibras, ou molhabilidade. Assim, para os arranjos com a fração de fibras acima de 70%, também foi verificada uma grande dificuldade no molhamento dos arranjos, sendo observada uma baixa impregnação das fibras no material compósito produzido.

Para o tecido com gramatura de 326 g/m^2, de modo um pouco diferente, a partir do arranjo com a fração de fibras de 50%, e com o aumento da fração até 70%, também foi observada uma diminuição progressiva na característica de impregnação das fibras. Porém, foi verificada uma menor diminuição na capacidade de molhamento dos arranjos com o aumento da fração de fibras. Assim, para adições de 70% ainda foi observada uma média impregnação das fibras no material compósito produzido, sendo observada uma baixa impregnação de fibras apenas para adições acima de 75%.

Este comportamento pode ser explicado com base nas análises microscópicas realizadas durante a caracterização morfológica dos tecidos de fibra de vidro.

Na seção anterior, denominada Caracterização dos Tecidos de Fibra de Vidro, foi observado que os tecidos de fibra de vidro que possuem os maiores valores de gramatura possuem as menores quantidades de tecelado, ou intercessões entre as fibras da trama e do urdume, por unidade de área. Além disso, possuem os maiores valores do diâmetro médio das fibras individuais constituintes dos feixes de fibras, e com isso uma menor razão entre a área superficial e o volume para cada fibra individual.

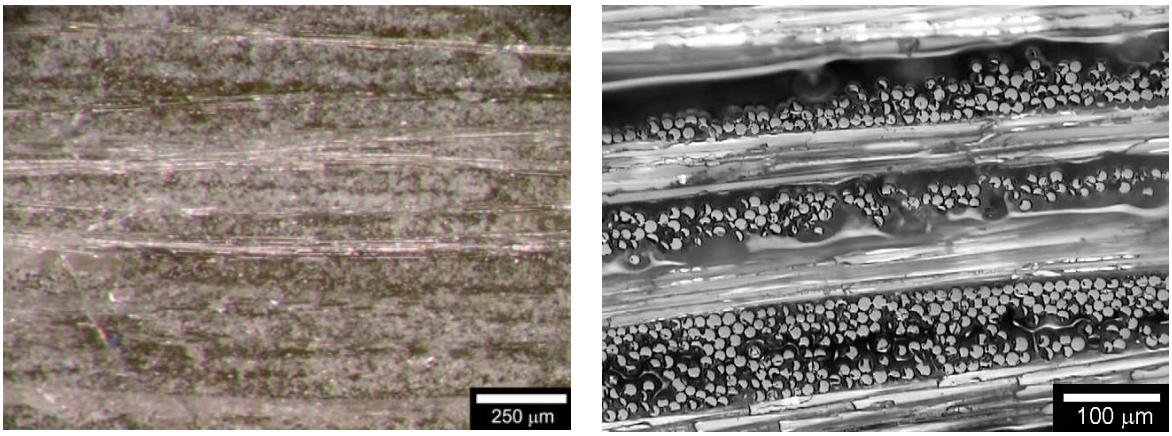
Assim, durante a fabricação do material compósito as diferenças nas características morfológicas, para cada valor de gramatura dos tecidos de fibra de vidro, afetaram diretamente o número de tecelados e, consequentemente, o número de fibras individuais, por unidade de volume, a serem impregnados pela matriz polimérica.

Portanto, os materiais compósitos reforçados por tecidos de fibra de vidro com maior gramatura possuem um menor número de tecelados, ou intercessões entre as fibras da trama e do urdume, e de fibras individuais por unidade de volume, o que permite uma maior impregnação, pela matriz polimérica, dos feixes de fibras constituintes das lâminas do material compósito.

2.3. Caracterização Microestrutural

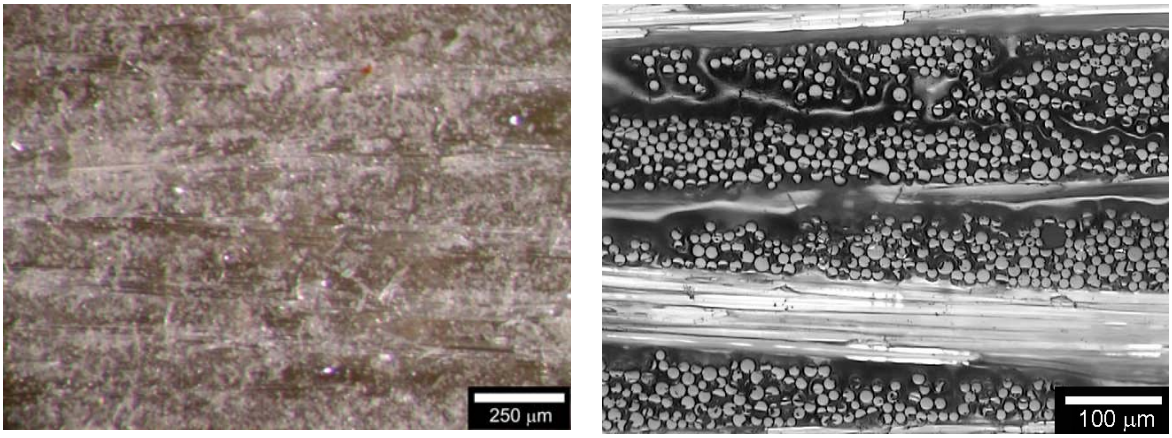
2.3.1. Microscopia Estereoscópica e Ótica

As Figuras 55, 56 e 57 apresentam as micrografias das seções transversais dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração, obtidas respectivamente através de microscopia estereoscópica e ótica, para os materiais compósitos otimizados, desenvolvidos a partir dos tecidos de fibra de vidro com as gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2.



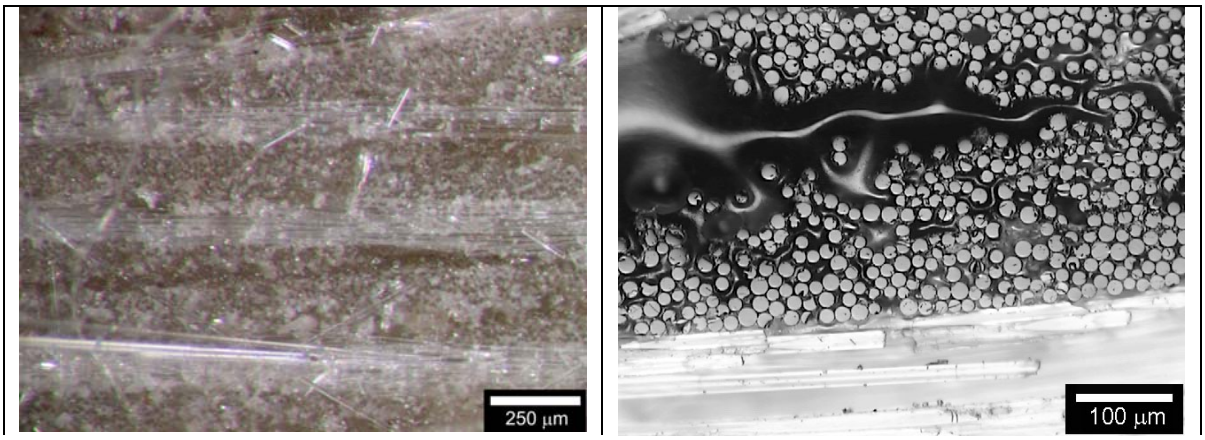
(a) (b)

Figura 55: Micrografias da seção transversal dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados desenvolvidos com tecido de 120 g/m^2, obtidas por microscopias: (a) estereoscópica com aumento de 32X; (b) ótica com aumento de 100X.



(a) (b)

Figura 56: Micrografias da seção transversal dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados desenvolvidos com tecido de 180 g/m^2, obtidas por microscopias: (a) estereoscópica com aumento de 32X; (b) ótica com aumento de 100X.



(a) (b)

Figura 57: Micrografias da seção transversal dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados desenvolvidos com tecido de 326 g/m^2, obtidas por microscopias: (a) estereoscópica com aumento de 32X; (b) ótica com aumento de 100X.

Pelas figuras, podem ser observadas as configurações dos tecidos de fibra de vidro com gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2 onde, para todos os valores de gramatura, foram observadas as configurações na forma de tecelados planos ("plain weave").

Pelas Figuras, nas micrografias da seção transversal dos materiais compósitos, as fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume dos tecidos, são mostradas em suas vistas de topo, ou superior, onde são observados os diâmetros destas fibras. Além disso, os feixes de fibras transversais, constituintes da trama do tecido, são mostradas em suas vistas laterais, onde pode ser observada a forma sinuosa devido ao entrelaçamento destes feixes de fibras nos feixes do urdume do tecido. Nesta configuração de tecido "plain weave", ou tecelado plano, cada feixe de fibras da trama do tecido é espaçado por apenas um feixe de fibras do urdume.

Para os materiais compósitos desenvolvidos, em princípio, pode ser constatada a boa qualidade do processo de fabricação, através do método de laminação manual ou "hand lay-up", desenvolvido e empregado na fabricação destes materiais, em razão das seguintes características observadas: boa homogeneidade da espessura da camada de resina entre as lâminas dos tecidos; boa impregnação ou molhamento das fibras individuais longitudinais e transversais pela matriz, devido a pequena presença de regiões com ausência de matriz entre as microfibras; baixa quantidade de porosidades ou vazios, geralmente originados pela presença de bolhas durante o processo de fabricação ou após a cura da matriz, ou ainda pela baixa impregnação das fibras pela matriz, devido à alta fração de fibras ou baixa viscosidade da resina.

2.4. Ensaios Mecânicos de Tração

2.4.1. Gráficos Tensão vs. Deformação

Materiais Compósitos com Gramatura 120 g/m^2

A Figura 58 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média sob tração para os materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos de fibra de vidro com gramatura de 120 g/m^2, em função da variação da fração de fibras.

A variação da fração de fibras estudada foi 55, 60 e 65 % em peso, denominadas, respectivamente, 120/55; 120/60; 120/65.

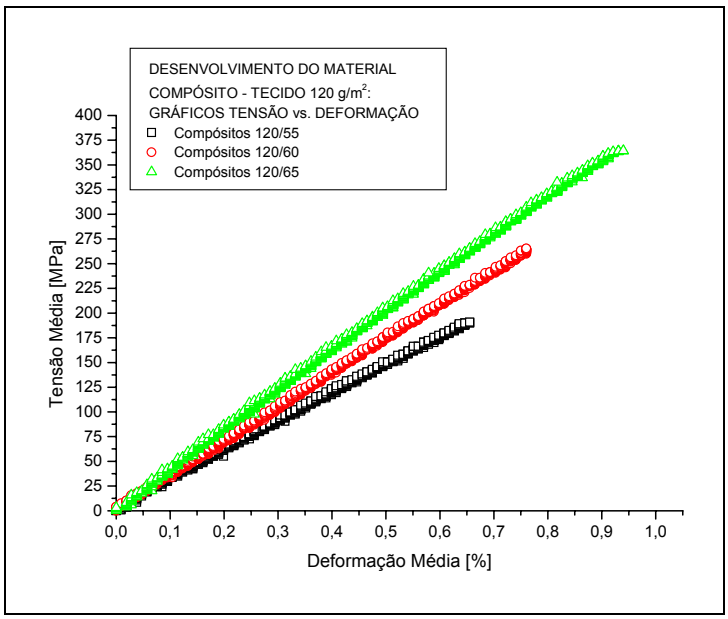


Figura 58: Gráficos da tensão média vs. deformação média para os materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos de fibra de vidro com gramatura de 120 g/m^2, com a variação da fração de fibras.

Pelos gráficos, a partir do arranjo com a fração de fibras de 55%, e com o aumento da fração até 65%, foi observado que as variações nos comportamentos mecânicos dos arranjos consistiram no aumento progressivo dos valores da deformação média na fratura e da tensão média de fratura, acompanhadas do aumento dos valores da tenacidade média à fratura, ou área sob a curva no gráfico tensão média vs. deformação média.

A Tabela 20 apresenta o resumo das propriedades mecânicas sob tração, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as famílias dos materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de 120 g/m^2, com a variação da fração de fibras .

Tabela 20: Resumo das propriedades mecânicas sob tração dos materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos com gramatura de 120 g/m^2, com a variação da fração de fibras.

Material Compósito / Desvio Padrão	**Módulo de Elasticidade - E [Gpa]**	**Limite de Resistência - σ_R [MPa]**	**Ductilidade [%]**	**Tenacidade à Fratura [J]**	**Produto: σ_R vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]**	**Energia de Fratura [kJ/m^2]**
120/55	29,81	190,92	0,66	2,69	513,89	32,81
DESVPADP	1,49	9,55	0,03	0,13	25,69	1,64
120/60	34,84	265,40	0,76	4,16	1104,42	50,56
DESVPADP	1,74	13,27	0,04	0,21	55,22	2,53
120/65	40,14	364,33	0,94	6,16	2244,49	89,17
DESVPADP	2,01	18,22	0,05	0,31	112,21	4,46

Pela tabela, no estudo da variação da fração de fibras nos matérias compósitos reforçados com os tecidos com gramatura de 120 g/m^2, a partir dos arranjos com 55% de fração de fibras e, com o aumento destes valores até 65%, foram obtidos arranjos com diferenças significativas nas propriedades mecânicas sob tração.

Podem ser observados aumentos nos valores das propriedades: Limite de Resistência, de 190,92 a 364,33 MPa; Ductilidade, de 0,66 a 0,94%; Tenacidade à Fratura, de 2,69 a 6,16 J; Energia de Fratura 32,81 a 89,17 kJ/m^2 e do Módulo de Elasticidade, de 29,81 a 40,14 GPa.

Materiais Compósitos com Gramatura 180 g/m^2

A Figura 59 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média sob tração para os materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos de fibra de vidro com gramatura de 180 g/m^2, em função da variação da fração de fibras.

A variação da fração de fibras estudada foi de 55, 60 e 65% em peso, denominadas, respectivamente, 180/55; 180/60; 180/65.

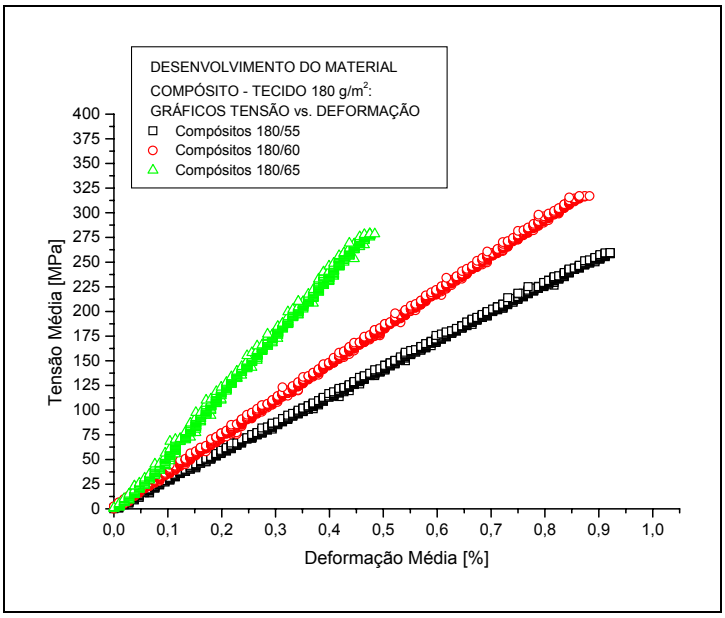


Figura 59: Gráficos tensão média vs. deformação média para os materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos de fibra de vidro com gramatura de 180 g/m^2, com a variação da fração de fibras.

Pelos gráficos, a partir do arranjo com a fração de fibras de 55%, e com o aumento da fração até 65%, foi observado que as variações nos comportamentos mecânicos dos arranjos consistiram no aumento progressivo dos valores da tensão média de fratura, até um valor máximo, a partir do qual foi observada a diminuição dos valores destas propriedades. O mesmo comportamento foi observado para a propriedade da tenacidade média à fratura, ou área sob a curva no gráfico tensão média vs. deformação média.

Para a deformação média na fratura, foi observada uma diminuição progressiva nos valores desta propriedade.

A Tabela 21 apresenta o resumo das propriedades mecânicas sob tração, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as famílias dos materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de 180 g/m^2, com a variação da fração de fibras .

Tabela 21: Propriedades mecânicas sob tração dos materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos com gramatura de 180 g/m^2, com a variação da fração de fibras.

Material Compósito / Desvio Padrão	**Módulo de Elasticidade - E [Gpa]**	**Limite de Resistência - σ_R [MPa]**	**Ductilidade [%]**	**Tenacidade à Fratura [J]**	**Produto: σ_R vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]**	**Energia de Fratura [kJ/m^2]**
180/55	28,49	259,60	0,92	4,91	1274,52	60,40
DESVPADP	1,42	12,98	0,05	0,24	63,73	3,02
180/60	36,71	316,96	0,88	5,55	1758,78	71,16
DESVPADP	1,83	15,85	0,04	0,28	87,94	3,56
180/65	59,11	278,51	0,48	2,58	717,93	33,72
DESVPADP	2,96	13,93	0,02	0,13	35,90	1,67

Pela tabela, no estudo da variação da fração de fibras nos materiais compósitos reforçados com os tecidos com gramatura de 180 g/m^2, a partir dos arranjos com 55% de fração de fibras e, com o aumento destes valores até 65%, foram obtidos arranjos com diferenças significativas nas propriedades mecânicas sob tração.

Podem ser observados aumentos nos valores das propriedades: Limite de Resistência, de 259,60 à 316,96 MPa; Módulo de Elasticidade, de 28,49 a 59,11 GPa. E, de modo inverso, foram observadas diminuições nas propriedades de Ductilidade, de 0,92 a 0,48%; Tenacidade à Fratura, de 4,91 a 2,58 J; e da Energia de Fratura 60,40 a 33,72 kJ/m^2.

Materiais Compósitos com Gramatura 326 g/m^2

A Figura 60 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média sob tração para os materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos de fibra de vidro com gramatura de 326 g/m^2, em função da variação da fração de fibras.

A variação da fração de fibras estudada foi de 50, 55, 60, 65 e 70% em peso, denominadas, respectivamente, 326/50; 326/55; 326/60; 326/65 e 326/70.

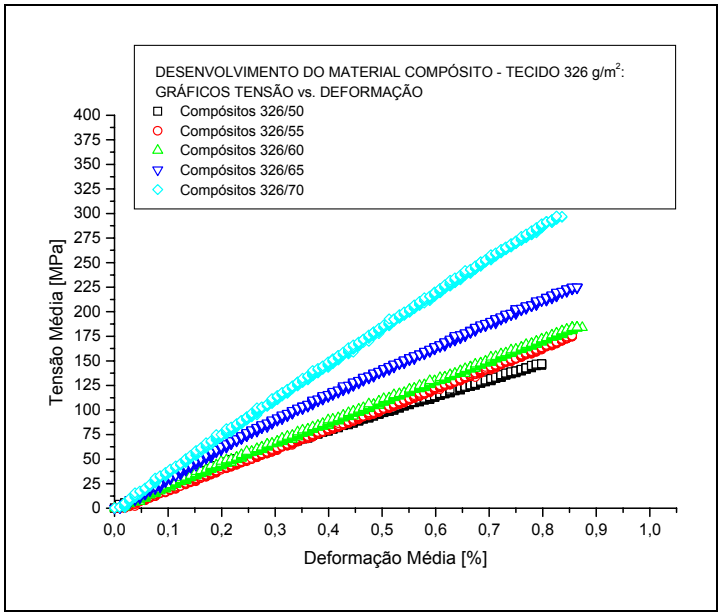


Figura 60: Gráficos tensão média vs. deformação média para os materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos de fibra de vidro com gramatura de 326 g/m^2, com a variação da fração de fibras.

Pelos gráficos, a partir do arranjo com a fração de fibras de 50%, e com o aumento da fração até 70%, foi observado que as variações nos comportamentos

mecânicos dos arranjos consistiram no aumento progressivo dos valores da tensão média de fratura de fratura.

Para a deformação média na fratura e tenacidade média à fratura foram observados aumento progressivo nos valores, até um valor máximo, a partir do qual foi observado uma pequena variação nestes valores.

A Tabela 22 apresenta o resumo das propriedades mecânicas sob tração, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as famílias dos materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de 326 g/m^2, com a variação da fração de fibras .

Tabela 22: Propriedades mecânicas sob tração dos materiais compósitos desenvolvidos a partir de tecidos com gramatura de 326 g/m^2, com a variação da fração de fibras.

Material Compósito / Desvio Padrão	**Módulo de Elasticidade - E [Gpa]**	**Limite de Resistência - σ_R [MPa]**	**Ductilidade [%]**	**Tenacidade à Fratura [J]**	**Produto: σ_R vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]**	**Energia de Fratura [kJ/m^2]**
326/50	19,13	146,96	0,80	2,64	388,58	31,26
DESVPADP	0,96	7,35	0,04	0,13	19,43	1,56
326/55	20,31	175,70	0,86	3,32	583,53	37,25
DESVPADP	1,01	8,78	0,04	0,17	28,17	1,86
326/60	21,54	184,23	0,86	3,55	649,65	40,00
DESVPADP	1,08	9,21	0,04	0,18	32,48	2,00
326/65	27,25	225,11	0,86	3,53	782,78	51,85
DESVPADP	1,36	11,26	0,04	0,17	39,14	2,59
326/70	36,36	297,36	0,83	3,48	1055,14	61,27
DESVPADP	1,82	14,87	0,04	0,17	49,51	3,06

Pela tabela, no estudo da variação da fração de fibras nos matérias compósito s reforçados com os tecidos com gramatura de 326 g/m^2, a partir dos arranjos com 50% de fração de fibras e, com o aumento destes valores até 70%, foram obtidos arranjos com diferenças significativas nas propriedades mecânicas sob tração.

Podem ser observados aumentos nos valores das propriedades: Limite de Resistência, de 146,96 à 297,36 MPa; Módulo de Elasticidade, de 19,13 a 36,36 GPa Tenacidade à Fratura, de 2,64 a 3,48 J e da Energia de Fratura 31,26 a 61,27 kJ/m^2. Além disso, foi observada uma pequena variação, ou linearidade, dos valores da propriedade Ductilidade, entre 0,80 e 0,86%.

A seguir, na seção denominada Análise das Propriedades Mecânicas, serão apresentadas as análises detalhadas da variação de cada uma destas propriedades, para os materiais compósitos reforçados com os tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2, em função da variação da fração de fibras.

2.5. Análise das Propriedades Mecânicas

2.5.1. Limite de Resistência

Materiais Compósitos com Gramatura 120 g/m^2

A Figura 61 apresenta o gráfico da variação do Limite de Resistência com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura de 120 g/m^2.

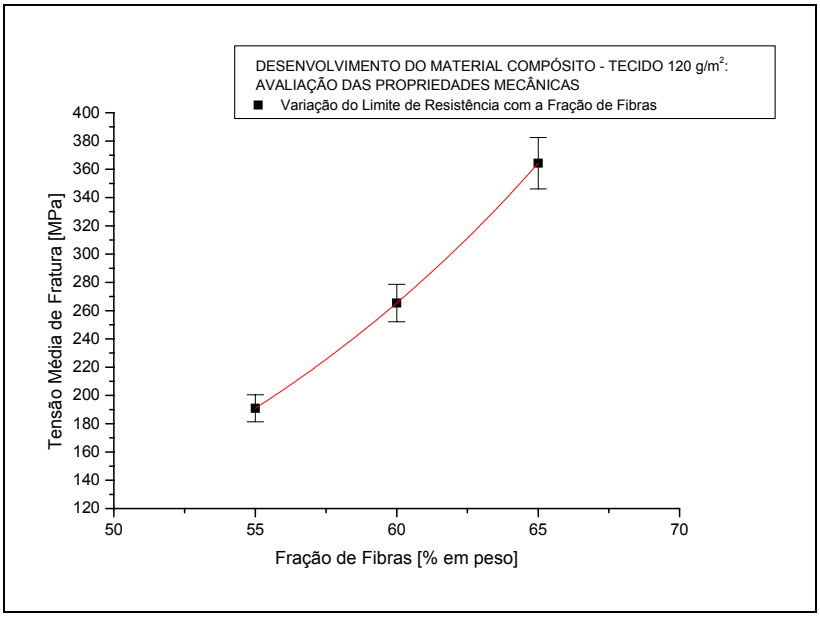


Figura 61: Variação do Limite de Resistência com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 120 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 120 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor mínimo da tensão média de fratura de 190,92 MPa. Para a fração máxima de 65% foi obtido um valor máximo de 364,33 MPa.

Materiais Compósitos com Gramatura 180 g/m^2

A Figura 62 apresenta o gráfico da variação do Limite de Resistência com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura de 180 g/m^2.

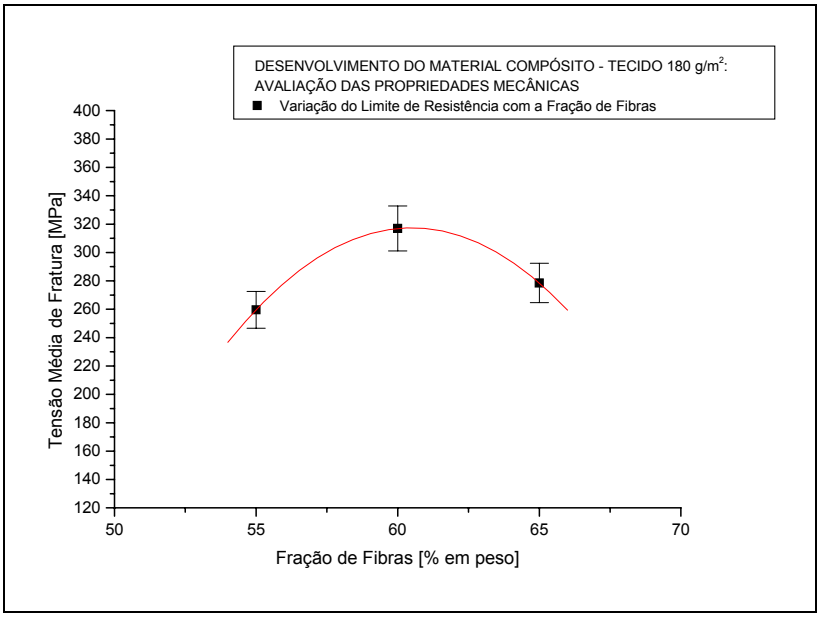


Figura 62: Variação do Limite de Resistência com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 180 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 180 g/m^2 foi observado um comportamento polinomial de 2ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor mínimo da tensão média de fratura de 259,60 MPa.

Com o aumento da fração de fibras, até 60%, foi obtido o valor máximo da tensão média de fratura de 316,96 MPa. Para a fração máxima de 65% houve um decréscimo da tensão média de fratura, sendo obtido o valor de 278,51 MPa.

Materiais Compósitos com Gramatura 326 g/m^2

A Figura 63 apresenta o gráfico da variação do Limite de Resistência com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura de 326 g/m^2.

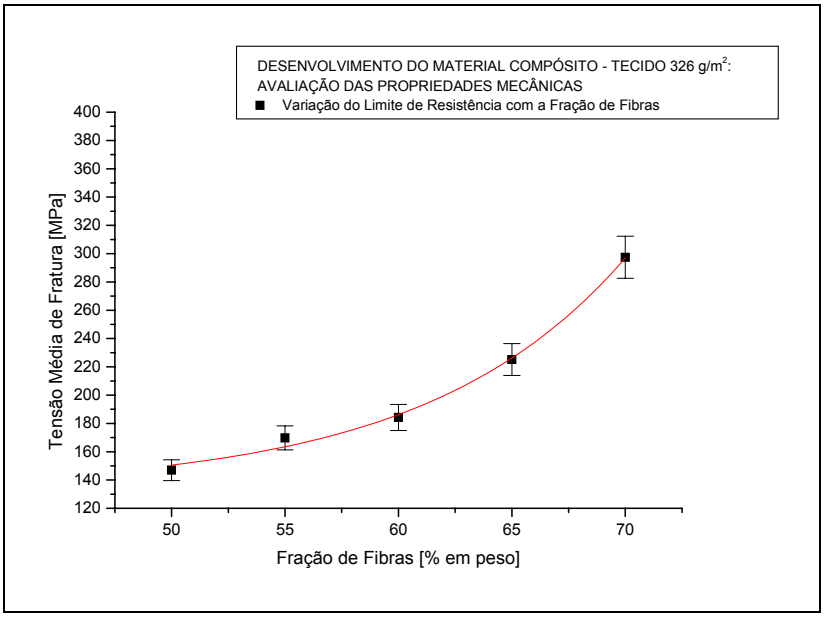


Figura 63: Variação do Limite de Resistência com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 326 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 326 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 50%, foi obtido um valor mínimo da tensão média de fratura de 146,96 MPa. Para a fração máxima de 70% foi obtido um valor máximo de 297,36 MPa.

Limite de Resistência dos Materiais Compósitos com Gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2

A Figura 64 apresenta, reunidas, as curvas de variação do Limite de Resistência com a fração de fibras, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2.

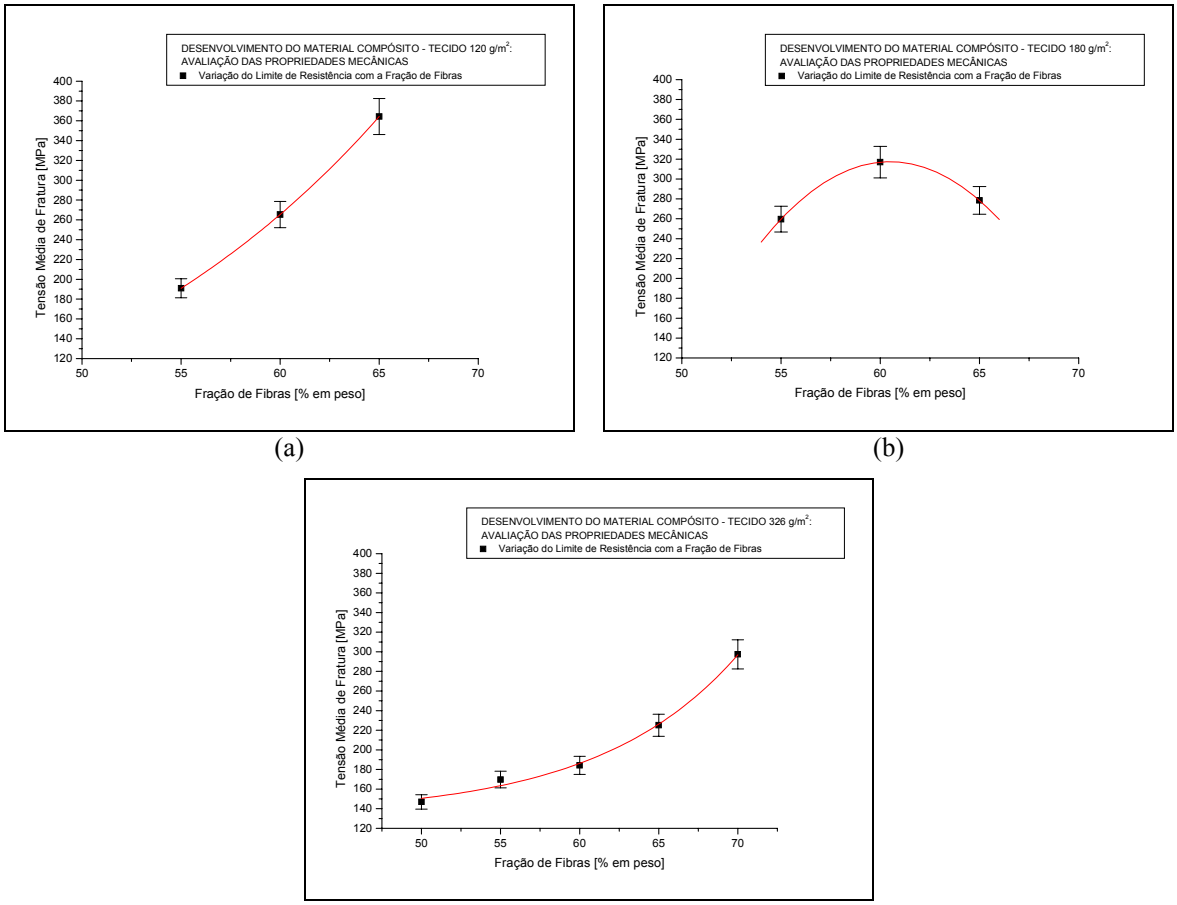


Figura 64: Variação do Limite de Resistência com a fração de fibras para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura: (a) 120; (b) 180; e (c) 326 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir dos tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2 foram observados, respectivamente, variações de 90,83; 22,09 e 102,34% nos valores de tensão média de fratura, para variações totais de 10, 10 e 20% na fração de fibras, respectivamente para os tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2. Deste modo, resultaram, respectivamente, os coeficientes de variação da propriedade/ variação da fração de fibras iguais a 9,08; 2,21 e 5,12.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Limite de Resistência/ variação da fração de fibras, demonstra um maior aumento do Limite de Resistência, com o aumento da fração de fibras, para o tecido com gramatura de 120 g/m^2.

2.5.2. Ductilidade

Materiais Compósitos com Gramatura 120 g/m^2

A Figura 65 apresenta o gráfico da variação da Ductilidade com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 120 g/m^2.

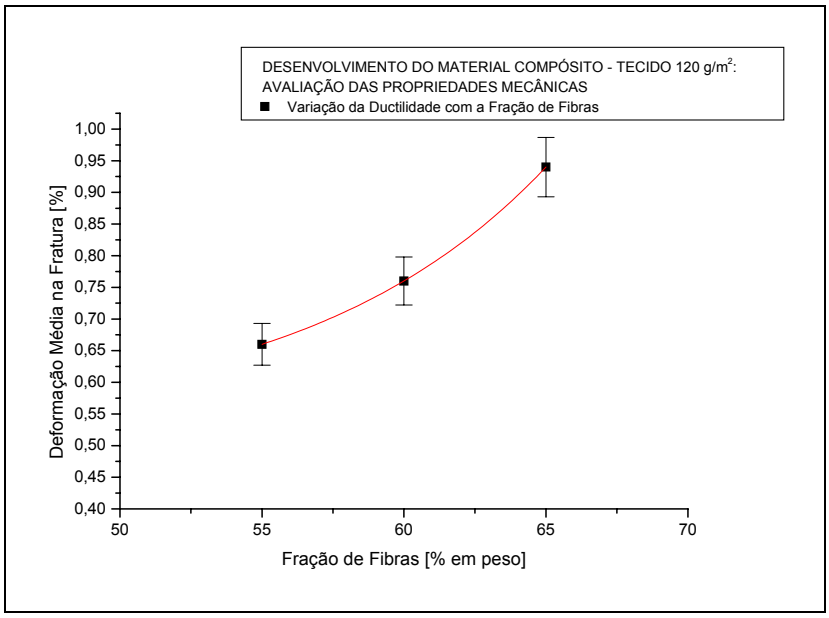


Figura 65: Variação da Ductilidade com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 120 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 120 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor mínimo da deformação média na fratura de 0,66%. Para a fração máxima de 65% foi obtido um valor máximo de 0,94%.

Materiais Compósitos com Gramatura 180 g/m^2

A Figura 66 apresenta o gráfico da variação da Ductilidade com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 180 g/m^2.

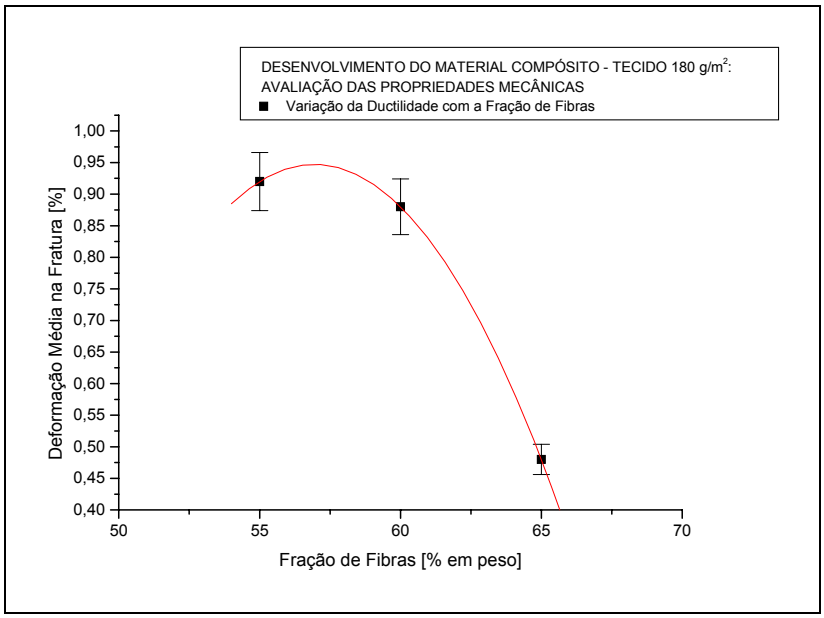


Figura 66: Variação da Ductilidade com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 180 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 180 g/m^2 foi observado um comportamento polinomial de 2ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido o valor máximo da deformação média na fratura de 0,92%. Para a fração máxima de 65%, houve um decréscimo da deformação média na fratura, sendo obtido o valor mínimo de 0,48%.

Materiais Compósitos com Gramatura 326 g/m^2

A Figura 67 apresenta o gráfico da variação da Ductilidade com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 326 g/m^2.

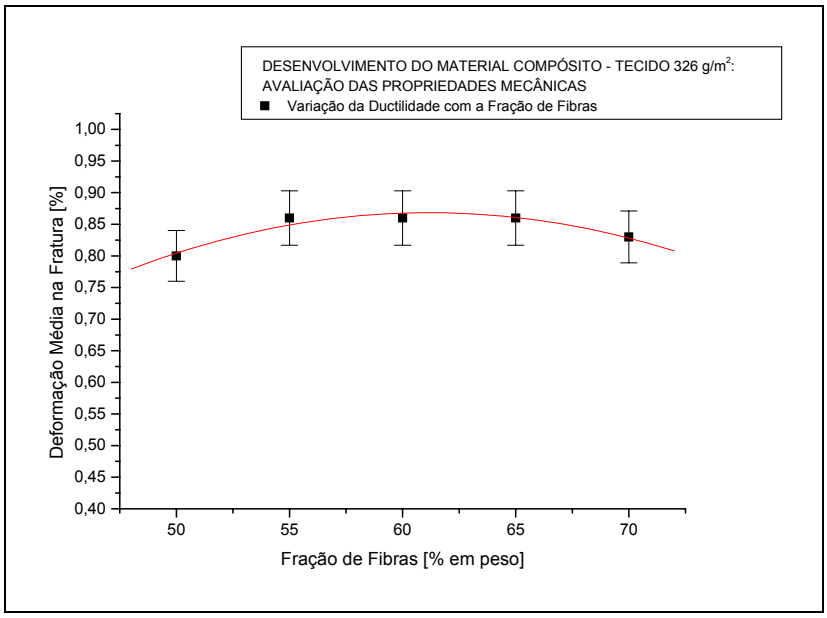


Figura 67: Variação da Ductilidade com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 326 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 326 g/m^2 foi observado um comportamento polinomial de 2ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 50%, foi obtido um valor mínimo da deformação média na fratura de 0,80%.

Com o aumento da fração de fibras, até 60%, foi obtido o valor máximo da deformação média na fratura de 0,86%. Para a fração máxima de 70%, houve um pequeno decréscimo da deformação média na fratura, sendo obtido o valor de 0,83%.

Ductilidade dos Materiais Compósitos com Gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2

A Figura 68 apresenta, reunidas, as curvas da variação da Ductilidade com a fração de fibras, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura 120, 180 e 326 g/m^2.

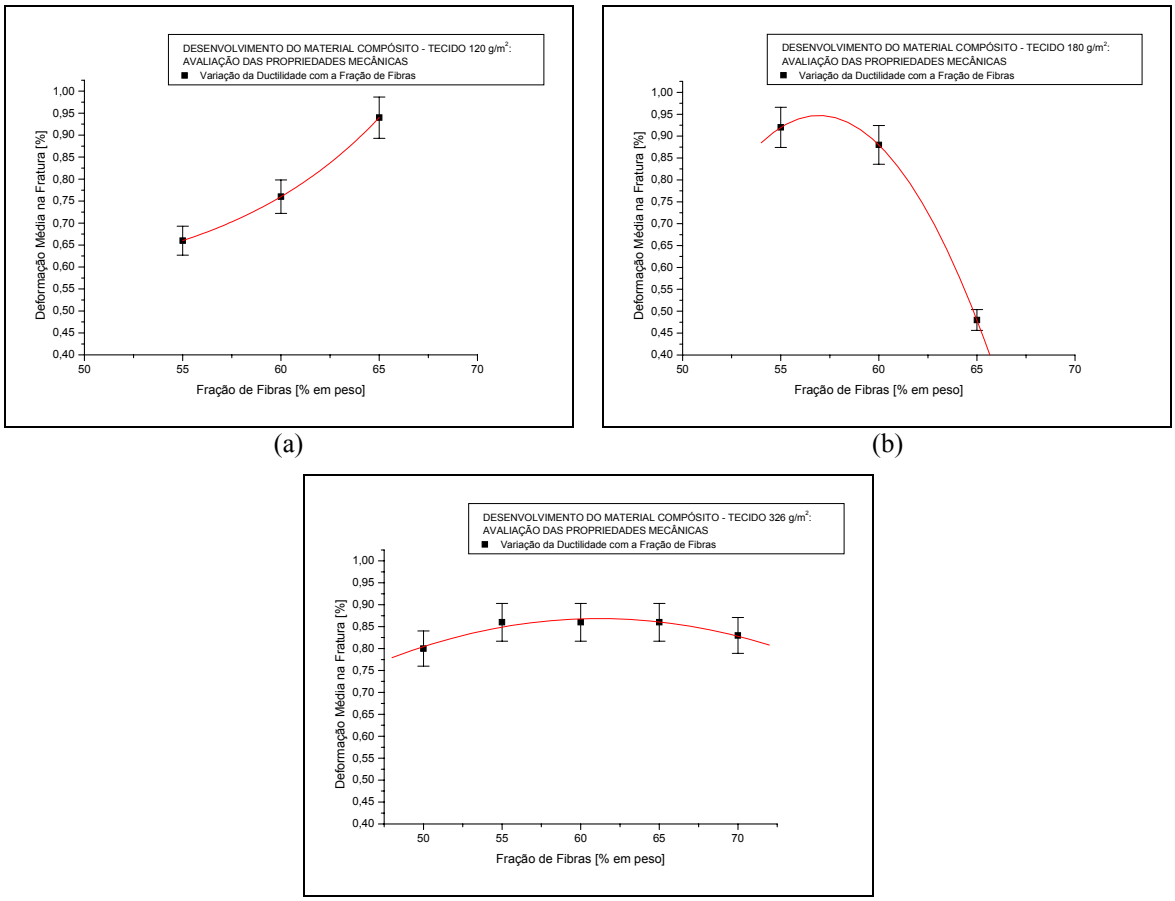


Figura 68: Variação da Ductilidade com a fração de fibras para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura: (a) 120; (b) 180; e (c) 326 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir dos tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2 foram observados, respectivamente, variações de 42,42; -47,83 e 7,5% nos valores da deformação média na fratura, para variações totais de 10, 10 e 20% na fração de fibras, respectivamente para os tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2. Deste modo, resultam, respectivamente, os coeficientes de variação da propriedade/ variação da fração de fibras iguais a 4,24; -4,78 e 0,75.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Ductilidade/ variação da fração de fibras, demonstra o maior aumento da Ductilidade, com o aumento da fração de fibras, para o tecido com gramatura de 120 g/m^2, associado à sua maior efetividade no reforço da matriz polimérica.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 180 g/m^2 foram observados efeitos negativos do aumento da fração de fibras, na Ductilidade.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 326 g/m^2 não foram observados efeitos marcantes do aumento da fração de fibras na Ductilidade.

2.5.3. Módulo de Elasticidade

Materiais Compósitos com Gramatura 120 g/m^2

A Figura 69 apresenta o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 120 g/m^2.

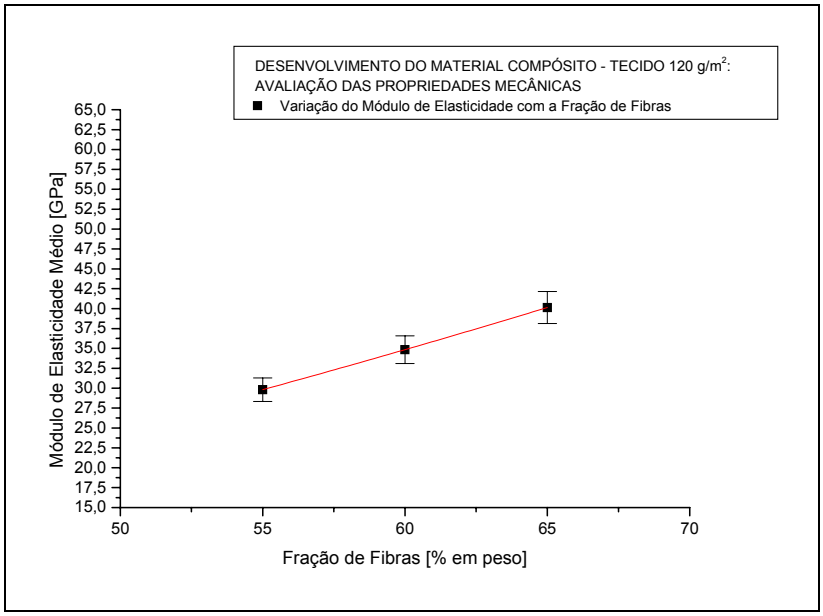


Figura 69: Variação do Módulo de Elasticidade com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com tecidos de gramatura de 120 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 120 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor mínimo do Módulo de Elasticidade médio de 29,81GPa. Para a fração máxima de 65% foi obtido um valor máximo de 40,14 GPa.

Materiais Compósitos com Gramatura 180 g/m^2

A Figura 70 apresenta o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 180 g/m^2.

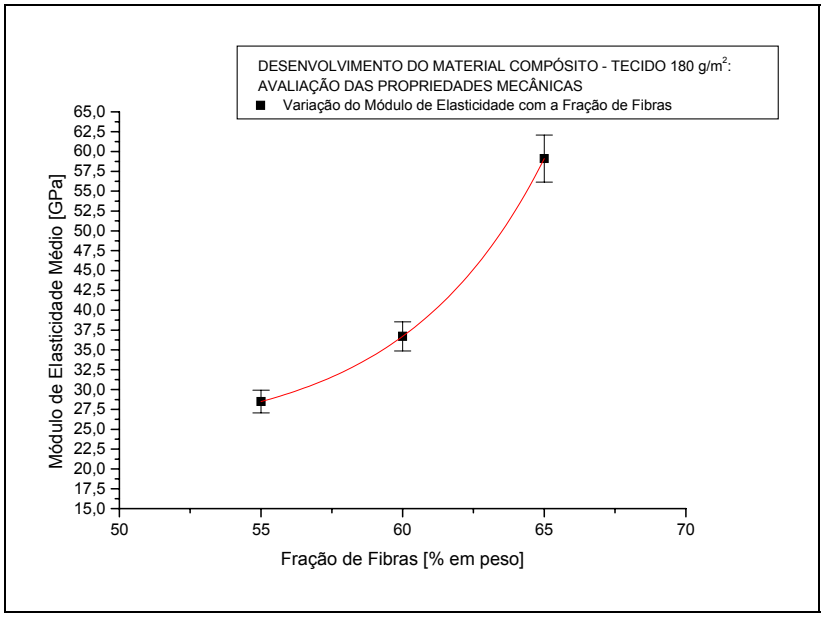


Figura 70: Variação do Módulo de Elasticidade com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 180 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 180 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor mínimo do Módulo de Elasticidade médio de 28,49 GPa. Para a fração máxima de 65% foi obtido um valor máximo de 59,11 GPa.

Materiais Compósitos com Gramatura 326 g/m^2

A Figura 71 apresenta o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 326 g/m^2.

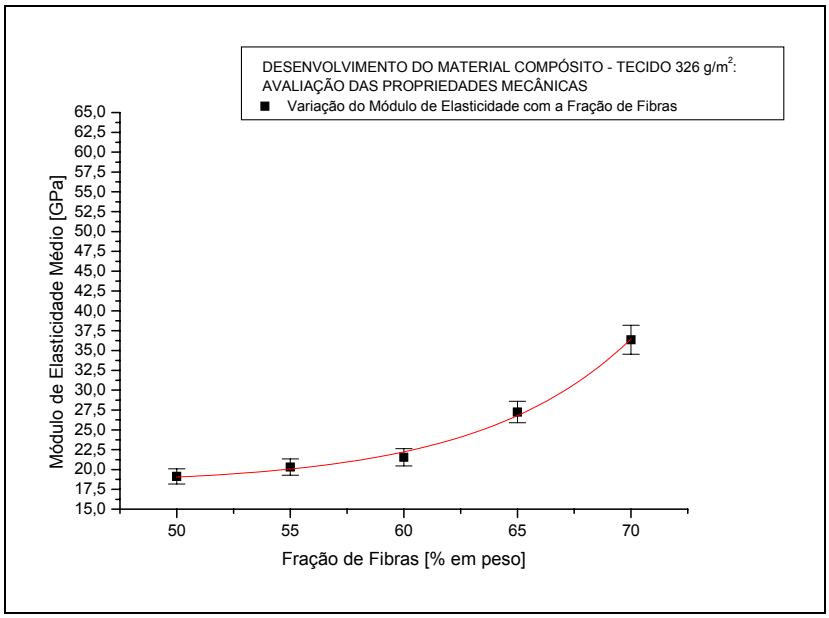


Figura 71: Variação do Módulo de Elasticidade com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 326 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 326 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 50%, foi obtido um valor mínimo do Módulo de Elasticidade médio de 19,13 GPa. Para a fração máxima de 70% foi obtido um valor máximo de 36,36 GPa.

Módulo de Elasticidade dos Materiais Compósitos com Gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2

A Figura 72 apresenta, reunidas, as curvas de variação do Módulo de Elasticidade com a fração de fibras, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura 120, 180 e 326 g/m^2.

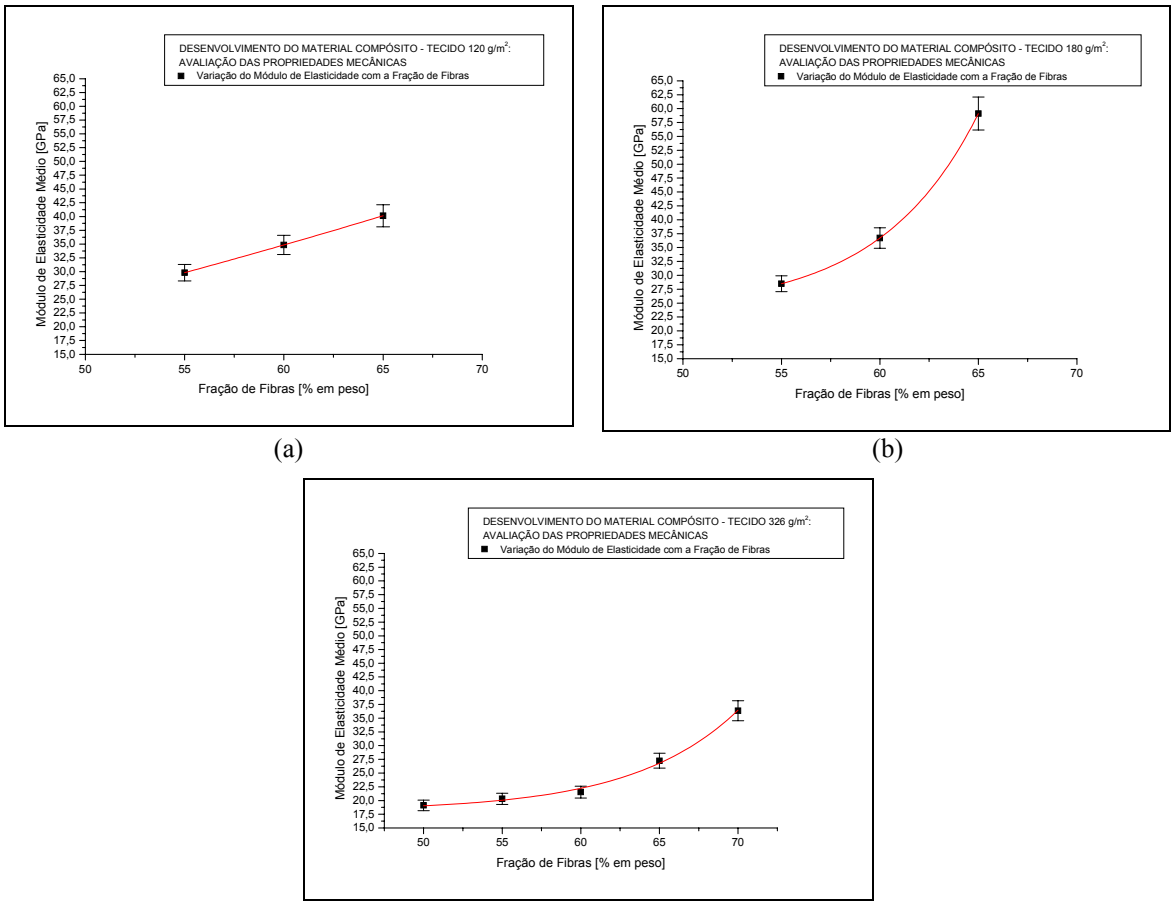


Figura 72: Variação do Módulo de Elasticidade com a fração de fibras para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura: (a) 120; (b) 180; e (c) 326 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir dos tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2 foram observados, respectivamente, variações de 34,65; 107,48 e 90,07% nos valores do Módulo de Elasticidade, para variações totais de 10, 10 e 20% na fração de fibras, respectivamente para os tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2. Deste modo, resultaram, respectivamente, os coeficientes de variação da propriedade/ variação da fração de fibras iguais a 3,65; 10,75 e 4,5.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Módulo de Elasticidade/ variação da fração de fibras, demonstra o maior aumento do Módulo de Elasticidade, com o aumento da fração de fibras, pelo tecido com gramatura de 180 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 120 e 326 g/m^2 também foram observados efeitos positivos do aumento da fração de fibras, no Módulo de Elasticidade.

2.5.4. Tenacidade à Fratura

Materiais Compósitos com Gramatura 120 g/m^2

A Figura 73 apresenta o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com a fração de fibras, obtidos a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 120 g/m^2.

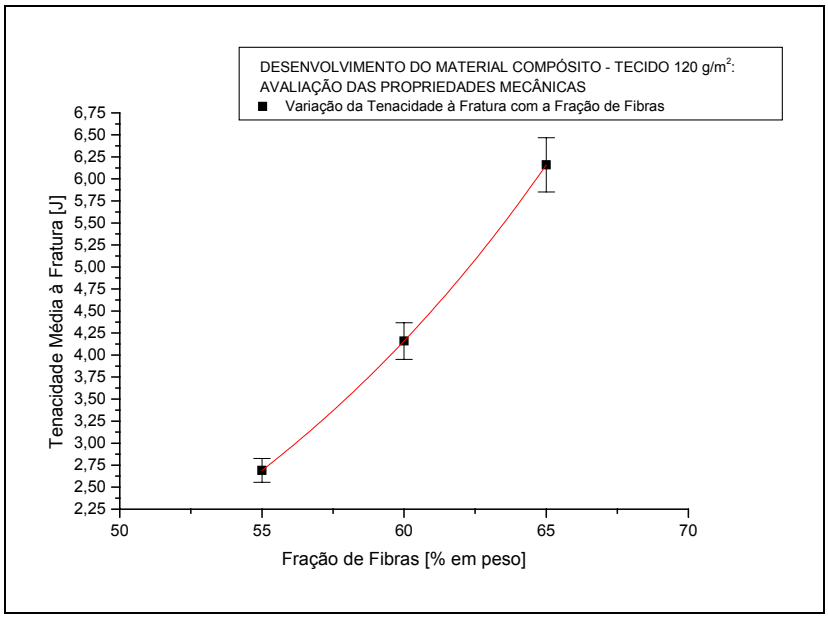


Figura 73: Variação da Tenacidade à Fratura com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 120 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 120 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor mínimo da Tenacidade à Fratura média de 2,69 J. Para a fração máxima de 65% foi obtido um valor máximo de 6,16 J.

Materiais Compósitos com Gramatura 180 g/m^2

A Figura 74 apresenta o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 180 g/m^2.

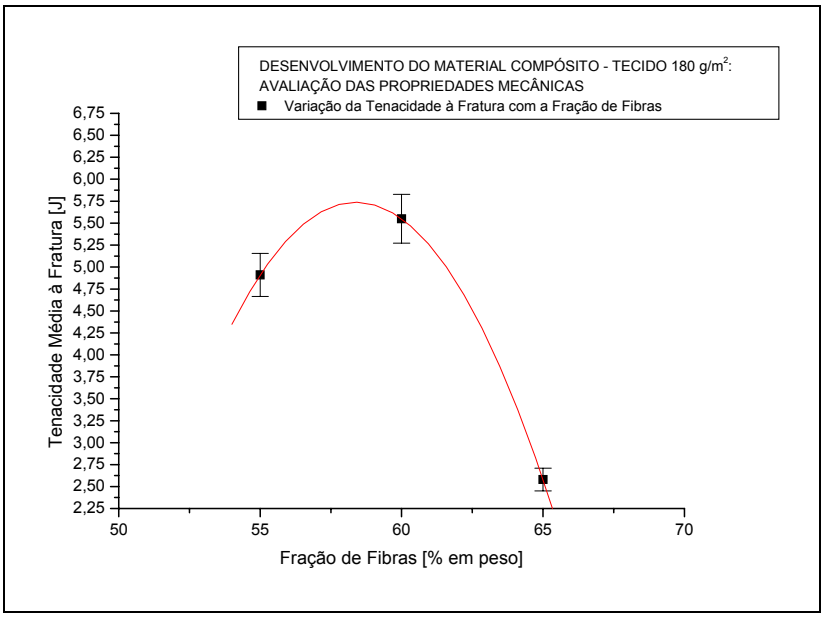


Figura 74: Variação da Tenacidade à Fratura com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 180 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 180 g/m^2 foi observado um comportamento polinomial de 2ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor mínimo da Tenacidade à Fratura média de 4,91 J.

Com o aumento da fração de fibras, até 60%, foi obtido o valor da Tenacidade à Fratura média de 5,55 J. Para a fração máxima de 65%, houve um decréscimo da Tenacidade à Fratura média, sendo obtido o valor mínimo de 2,58 J.

Materiais Compósitos com Gramatura 326 g/m^2

A Figura 75 apresenta o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com a fração de fibras, obtidos a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 326 g/m^2.

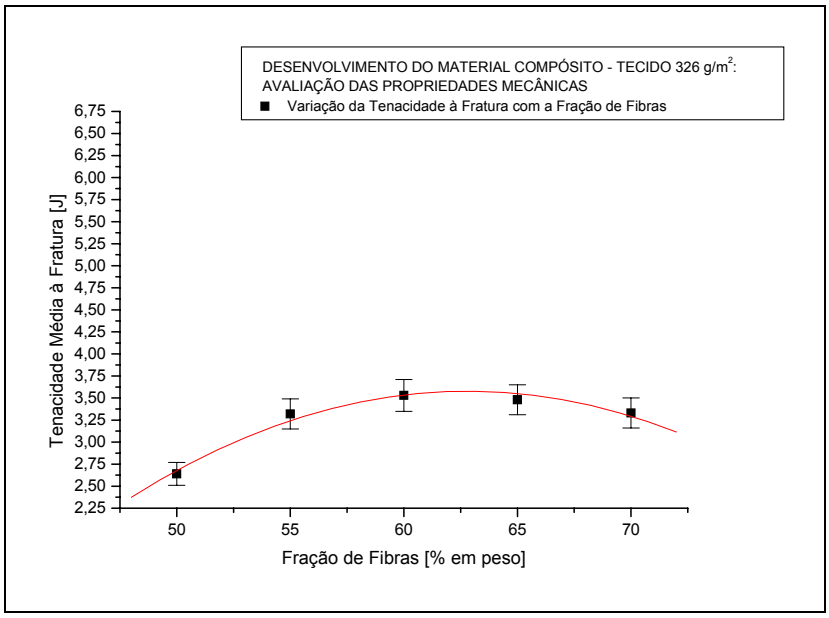


Figura 75: Variação da Tenacidade à Fratura com a fração de fibras para a família de materiais compósitos com gramatura de 326 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 326 g/m^2 foi observado um comportamento polinomial de 2ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 50%, foi obtido o valor da Tenacidade à Fratura média de 2,64 J.

Com o aumento da fração de fibras, até 60%, foi obtido o valor máximo da Tenacidade à Fratura média de 3,55 J. Para a fração máxima de 70%, houve um decréscimo da Tenacidade à Fratura média, sendo obtido o valor mínimo de 3,48 J.

Tenacidade à Fratura dos Materiais Compósitos com Gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2

A Figura 76 apresenta, reunidas, as curvas de variação da Tenacidade à Fratura com a fração de fibras, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura 120, 180 e 326 g/m^2.

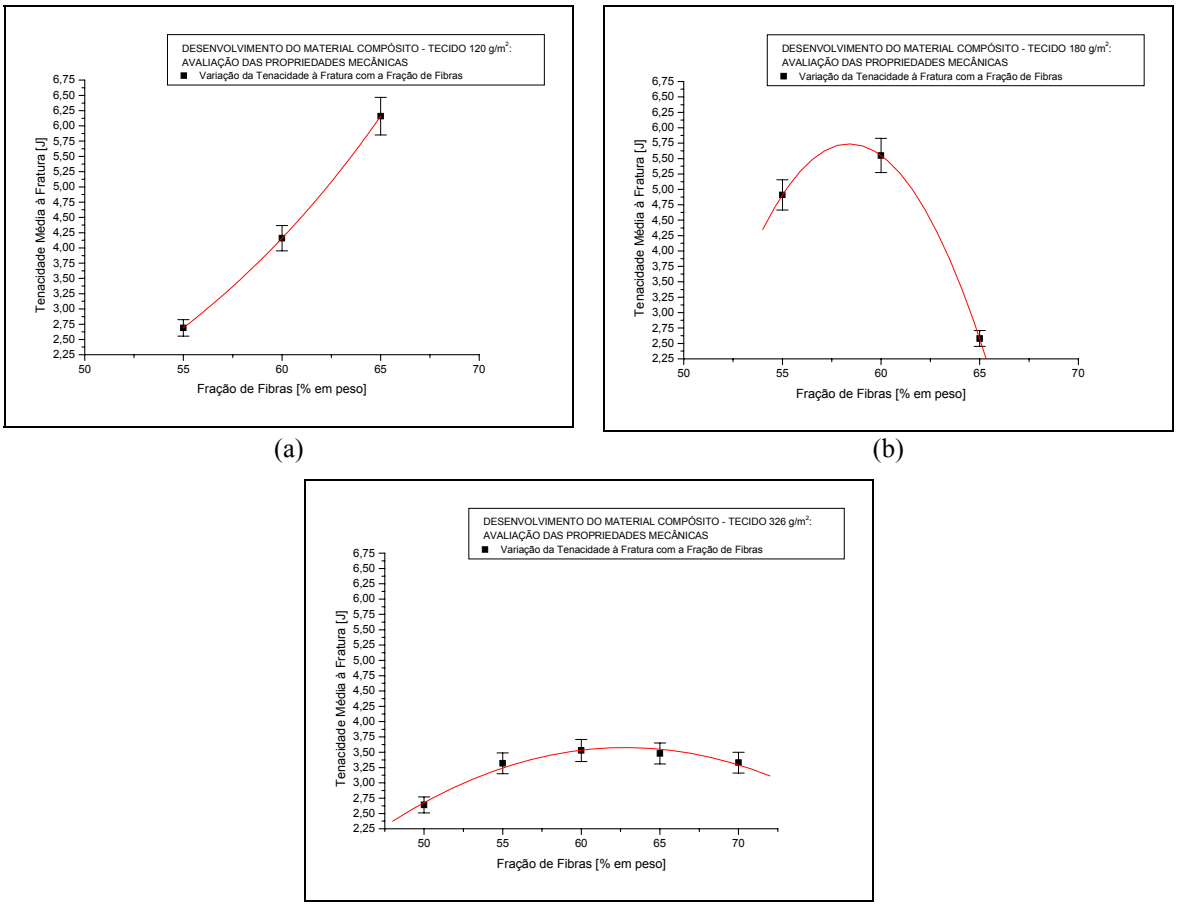


Figura 76: Variação da Tenacidade à Fratura com a fração de fibras para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura: (a) 120; (b) 180; e (c) 326 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir dos tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2 foram observados, respectivamente, variações de 128,99; 13,03 e 34,47 % nos valores da Tenacidade à Fratura, para variações totais de 10, 10 e 20% na fração de fibras, respectivamente para os tecidos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2. Deste modo, resultaram, respectivamente, os coeficientes de variação da propriedade/ variação da fração de fibras iguais a 12,90; 2,60 e 3,45.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Tenacidade à Fratura/ variação da fração de fibras, demonstra o maior aumento da Tenacidade à Fratura, com o aumento da fração de fibras, pelo tecido com gramatura de 120 g/m^2, associado à sua maior efetividade no reforço da matriz polimérica.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 180 g/m^2 foram observados efeitos negativos do aumento da fração de fibras, na propriedade Tenacidade à Fratura.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 326 g/m^2 não foram observados efeitos do aumento da fração de fibras, na propriedade Tenacidade à Fratura.

2.5.5. Seleção do Material Compósito para o Sistema de Reparo

2.5.5.1. Propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura"

A seleção do material compósito otimizado foi baseada no critério da obtenção dos maiores valores da propriedade "Produto Limite de Resistência x Tenacidade à Fratura".

Inicialmente, este critério foi utilizado na seleção do arranjo otimizado para cada tipo de tecido com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2. Com a otimização do arranjo para cada tipo de tecido, foi novamente utilizado este critério para a comparação entre os arranjos otimizados de cada tipo de tecido e, com isso, efetuar a seleção final do material compósito do sistema a ser desenvolvido.

Materiais Compósitos com Gramatura 120 g/m^2

A Figura 77 mostra o gráfico da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 120 g/m^2.

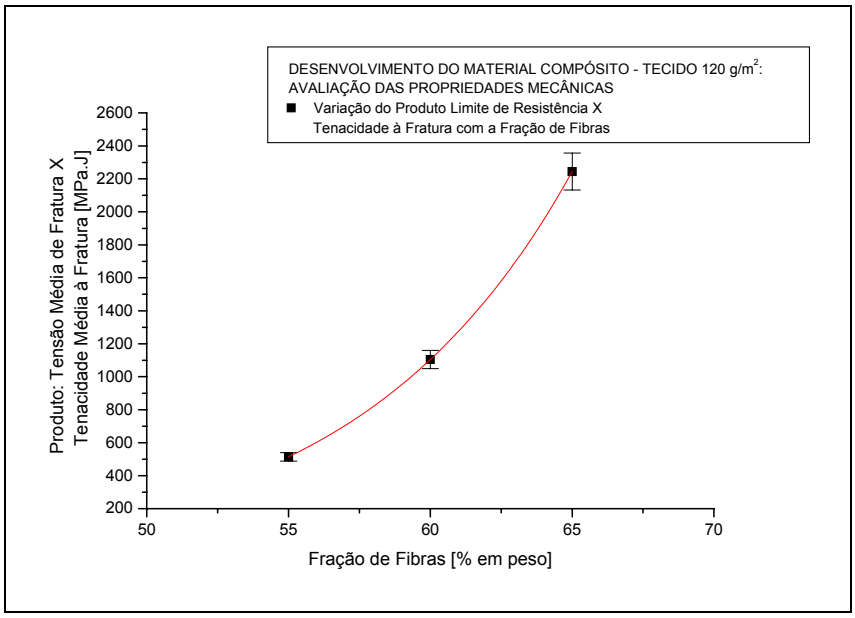


Figura 77: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", com a fração de fibras, para a família de materiais compósitos com gramatura de 120 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 120 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª ordem dos valores da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor mínimo do "Produto" médio de 513,89 MPa.J. Para a fração máxima de 65%, foi obtido um valor máximo de 2.244,49 MPa.J.

Materiais Compósitos com Gramatura 180 g/m^2

A Figura 78 mostra o gráfico da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 180 g/m^2.

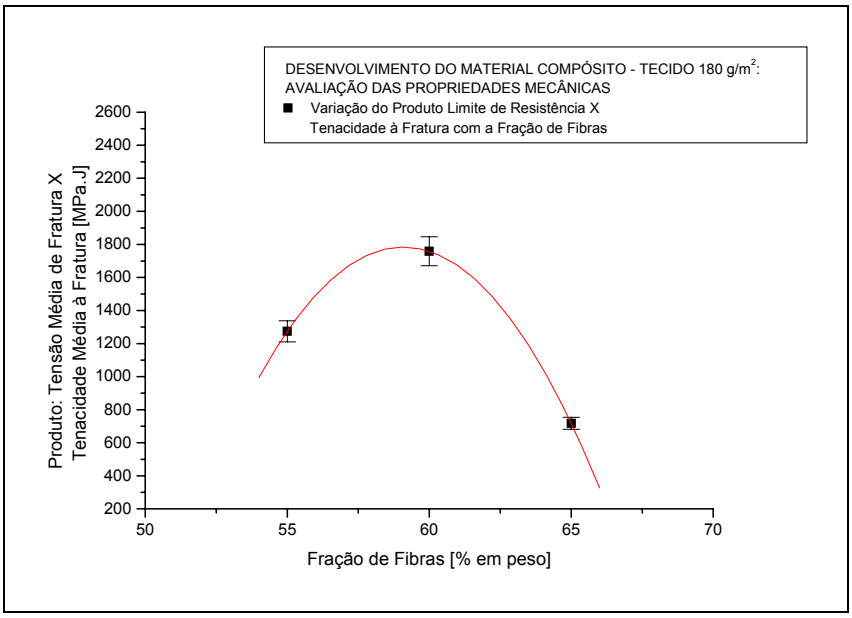


Figura 78: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", com a fração de fibras, para a família de materiais compósitos com gramatura de 180 g/m2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 180 g/m^2 foi observado um comportamento polinomial de 2ª ordem dos valores da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 55%, foi obtido um valor do "Produto" médio de 1.274,52 MPa.J.

Com o aumento da fração de fibras, até 60%, foi obtido o valor máximo do "Produto" médio de 1.758,78 MPa.J. Para a fração máxima de 65%, houve um decréscimo do "Produto", sendo obtido o mínimo de 717,93 MPa.J.

Materiais Compósitos com Gramatura 326 g/m^2

A Figura 79 mostra o gráfico da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a fração de fibras, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com o tecido de gramatura 326 g/m^2.

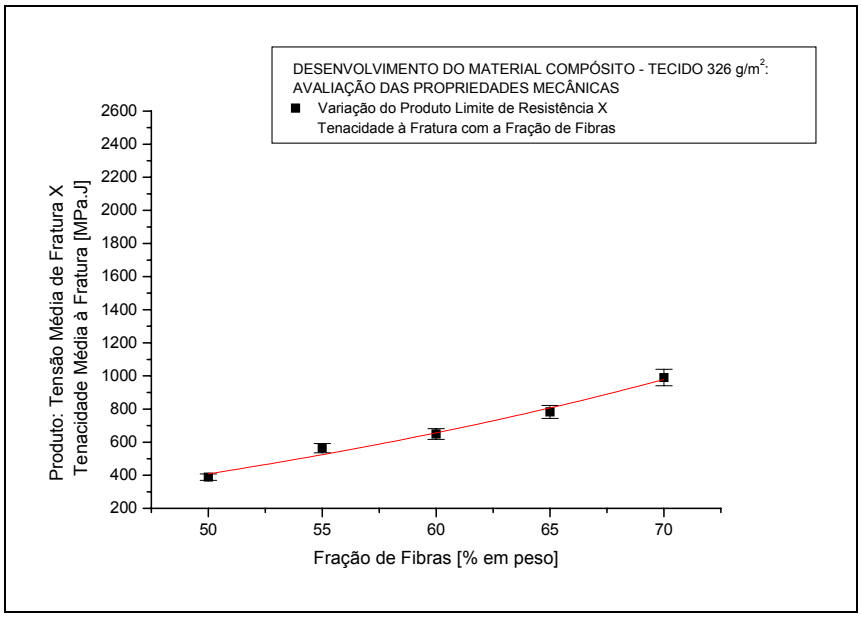


Figura 79: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", com a fração de fibras, para a família de materiais compósitos com gramatura de 326 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 326 g/m^2 foi observado um crescimento exponencial de 1ª. ordem dos valores da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", com a variação da fração de fibras.

Para os arranjos com a mínima fração de fibras, 50%, foi obtido um valor mínimo do "Produto" médio de 388,58 MPa.J. Para a fração máxima de 70%, foi obtido um valor máximo de 1.055,14 MPa.J.

Materiais Compósitos com Gramaturas de 120, 180 e 326 g/m^2: Seleção do Material Compósito Otimizado

A Figura 80 apresenta, reunidas, as curvas de variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a fração de fibras, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura 120, 180 e 326 g/m^2.

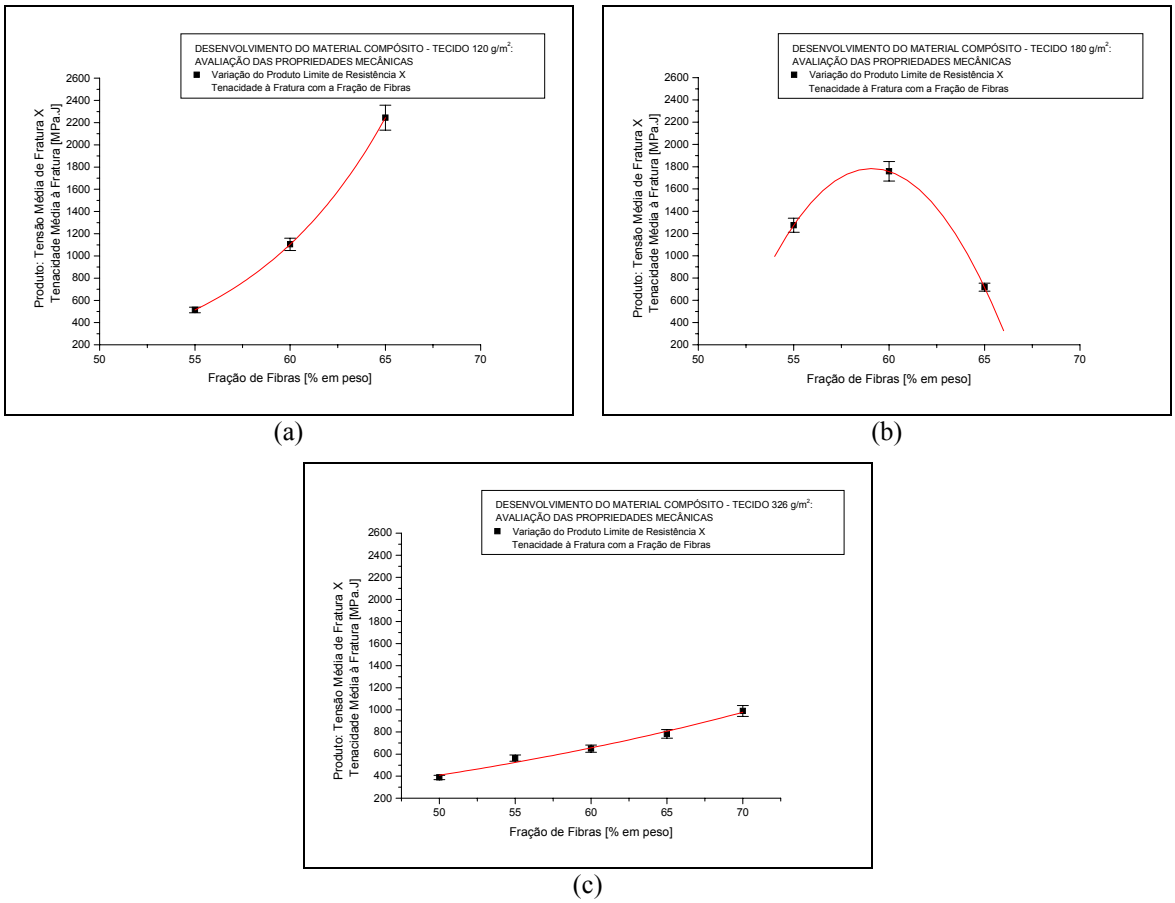


Figura 80: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", com a fração de fibras, para os materiais compósitos desenvolvidos com os tecidos de gramatura: (a) 120; (b) 180; e (c) 326 g/m^2.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 120 g/m2 os arranjos com a fração de fibras máxima de 65% apresentaram o valor máximo do "Produto" médio de 2.244,49 MPa.J.

Portanto, para o sistema de material compósito de resina epóxi reforçada pelo tecido de fibra de vidro com gramatura de 120 g/m^2, a seleção inicial do material compósito otimizado, segundo o critério de maior valor da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", é dado pelo arranjo denominado 120/65.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 180 g/m^2 os arranjos com a fração de fibras de 60% apresentaram o valor máximo do "Produto" médio de 1.758,78 MPa.J.

Portanto, para o sistema de material compósito de resina epóxi reforçada pelo tecido de fibra de vidro com gramatura de 180 g/m^2, a seleção inicial do material compósito otimizado, segundo o critério de maior valor da propriedade "Produto do

Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", é dado pelo arranjo denominado 180/60.

Para os materiais compósitos fabricados a partir do tecido com gramatura de 326 g/m^2 os arranjos com a fração de fibras máxima de 70% apresentaram o valor máximo do "Produto" médio de 1.055,14 MPa.J.

Portanto, para o sistema de material compósito de resina epóxi reforçada pelo tecido de fibra de vidro com gramatura de 326 g/m^2, a seleção inicial do material compósito otimizado, segundo o critério de maior valor da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", é dado pelo arranjo denominado 326/70.

Comparativamente, o arranjo otimizado do material compósito fabricado a partir do tecido de fibra de vidro com gramatura 120 g/m^2, denominado 120/65, apresentou um valor da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" 27,62% maior do que o arranjo otimizado do material compósito fabricado a partir do tecido de fibra de vidro com gramatura 180 g/m^2, denominado 180/60. Além disso, este valor é 112,72% maior do que o arranjo otimizado do material compósito fabricado a partir do tecido de fibra de vidro com gramatura 326 g/m^2, denominado 326/70.

Portanto, como conclusão da análise das propriedades mecânicas sob tração dos sistemas de materiais compósitos otimizados, a seleção final do material compósito a ser utilizado no sistema de reparo é dado pelo material compósito otimizado com o arranjo denominado 120/65, devido ao maior valor obtido para a propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura".

2.6. Análises Fractográficas

2.6.1. Microscopia Estereoscópica

As Figuras 81 e 82 apresentam as micrografias da vista geral do aspecto da fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia estereoscópica, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 120 g/m^2.

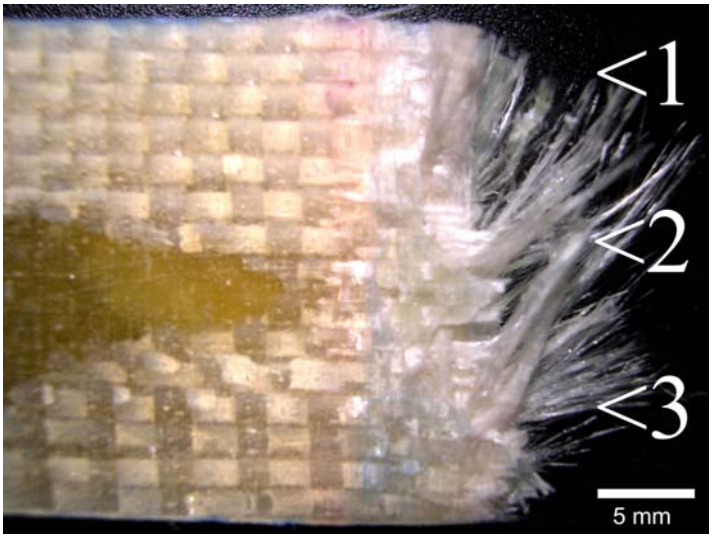
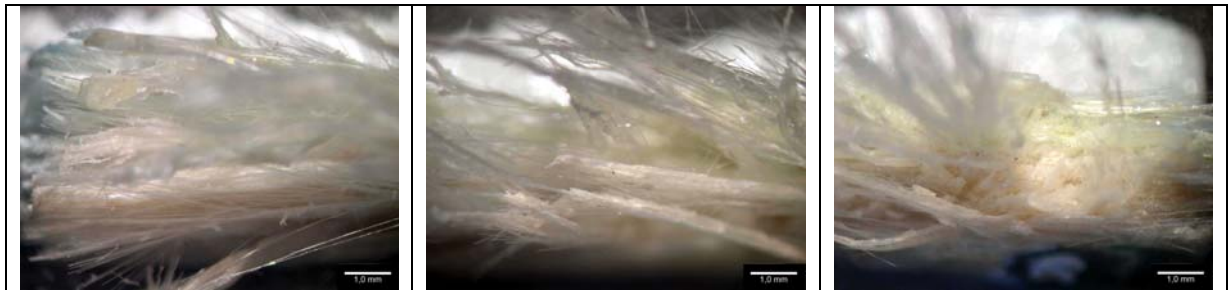


Figura 81: Micrografia estereoscópica do aspecto de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do material compósito com tecido de gramatura de 120 g/m^2, otimizado.



(a) (b) (c)

Figura 82: Micrografias do aspecto de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 120 g/m^2, obtidas por microscopia estereoscópica com aumento de 10X : (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3.

Os principais danos macroscópicos observados em materiais compósitos reforçados por fibras submetidos ao carregamento de tração são: trincamento da matriz, fratura e exposição das fibras e delaminação [157].

Pela figura, para os materiais compósitos fabricados com tecido com gramatura de 120 g/m^2 foi observada uma grande ocorrência do dano macroscópico de delaminação, verificado na figura pela grande área superficial da região com a presença de delaminação das lâminas de tecidos externas do material.

De acordo com a norma D3039 – 95, este modo de fratura é denominado **DGM** que significa o Tipo de Falha: delaminação lateral (**D** - Delamination); Área de Falha: uniforme (**G** - Gage) e Localização da Falha: mediana (**M** - Middle).

Pelas micrografias das vistas superiores das regiões 1, 2 e 3 da superfície de fratura do material compósito, também pode ser observada uma grande ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras, verificada na figura pela grande quantidade de fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume do tecido, fraturadas e expostas.

As Figuras 83 e 84 apresentam as micrografias da vista geral do aspecto da fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia estereoscópica, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 180 g/m^2.

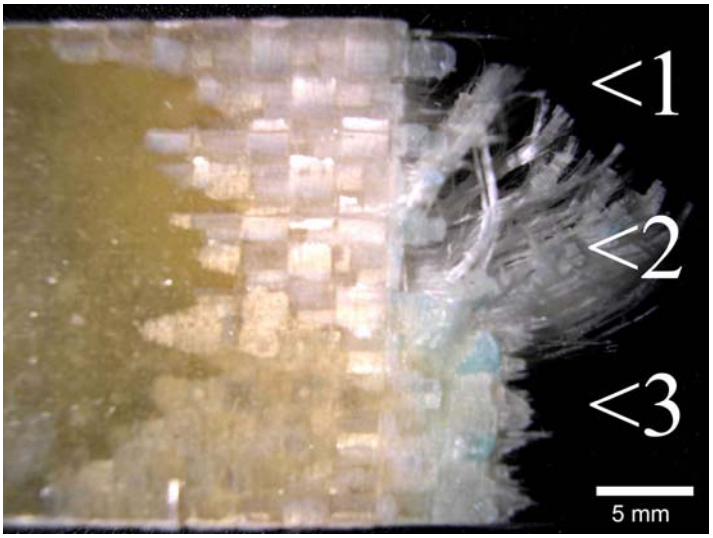
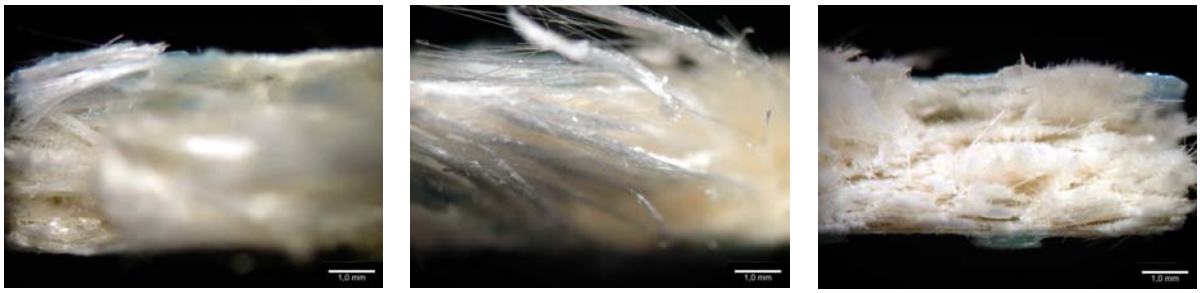


Figura 83: Micrografia estereoscópica do aspecto de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do material compósito com tecido de gramatura de 180 g/m^2, otimizado.



(a) (b) (c)

Figura 84: Micrografias do aspecto de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 180 g/m^2, obtidas por microscopia estereoscópica com aumento de 10X: (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3.

Pelas figuras, para os materiais compósitos fabricados com tecido com gramatura de 180 g/m^2, de modo um pouco diferente do descrito para os materiais compósitos com gramatura de 120 g/m^2, foi observada uma menor ocorrência do dano macroscópico de delaminação, verificada na figura pela menor área superficial da região com a presença de delaminação das lâminas de tecidos externas do material.

De acordo com a norma D3039 – 95, este modo de fratura ainda é denominado **DGM** que significa o Tipo de Falha: delaminação lateral (**D** - Delamination); Área de Falha: uniforme (**G** - Gage) e Localização da Falha: mediana (**M** - Middle).

Pelas micrografias das vistas superiores das regiões 1, 2 e 3 da superfície de fratura do material compósito, também pode ser observada uma menor ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras, verificada na figura pela menor quantidade de fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume do tecido, fraturadas e expostas.

As Figuras 85 e 86 apresentam as micrografias da vista geral do aspecto da fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia estereoscópica, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 326 g/m^2.

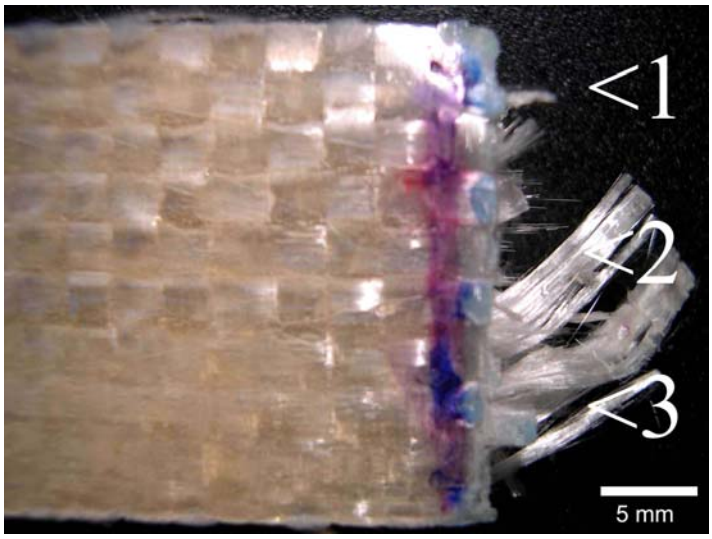


Figura 85: Micrografia estereoscópica do aspecto de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do material compósito com tecido de gramatura de 326 g/m^2, otimizado.



(a) (b) (c)

Figura 86: Micrografias do aspecto de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 326 g/m^2, obtidas por microscopia estereoscópica com aumento de 10X: (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3.

Pelas figuras, para os materiais compósitos fabricados com tecido com gramatura de 326 g/m^2, inversamente ao descrito para os materiais compósitos com gramatura de 120 e 180 g/m^2, não foi observada a ocorrência do dano macroscópico de delaminação, verificada na figura pela ausência da região com delaminação das lâminas de tecidos externas do material.

De acordo com a norma D3039 – 95, o modo de fratura sofreu uma importante modificação, sendo transformado para modo de fratura com a denominação **LGM** que significa o Tipo de Falha: falha lateral (**L** - Lateral); Área de Falha: uniforme (**G** - Gage) e Localização da Falha: mediana (**M** - Middle).

Pelas micrografias das vistas superiores das regiões 1, 2 e 3 da superfície de fratura do material compósito também pode ser observada uma pequena ocorrência, do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras, verificada na figura pela menor

quantidade de fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume do tecido, fraturadas e expostas.

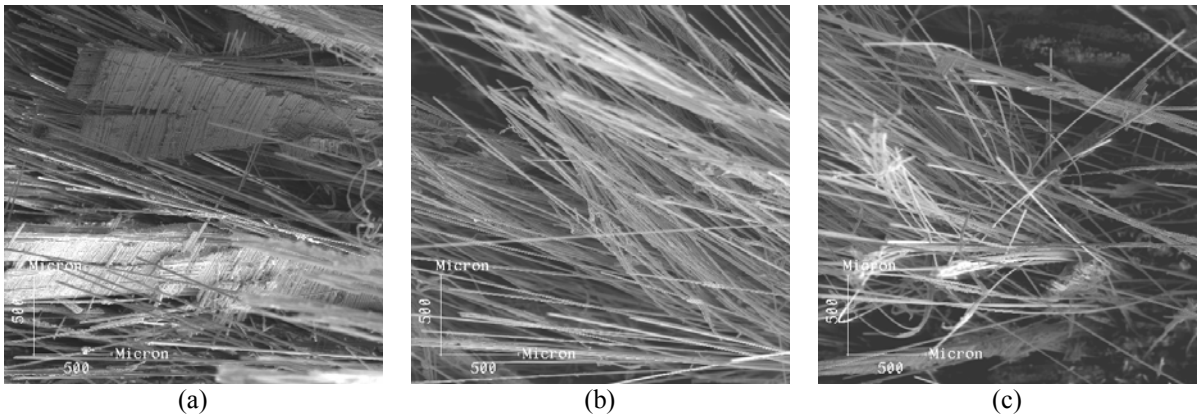
Assim, para os materiais compósitos com gramatura de 326 g/m^2, novamente de modo muito diferente do descrito para os materiais compósitos com gramatura de 120 g/m^2, ao invés da fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, foi observada a fratura e exposição dos conjuntos destas fibras, ou dos feixes completos das fibras do urdume do tecido.

Portanto, pelas análises estereoscópicas das superfícies de fratura dos materiais compósitos com gramatura de 120, 180 e 326 g/m^2, com o aumento do valor da gramatura dos tecidos, pode ser afirmado uma diminuição na ocorrência dos danos macroscópicos de delaminação das lâminas de tecido externas ao material; e dos dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais, constituintes do feixe de fibras do urdume do tecido.

2.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

2.6.2.1. Vista Geral

A Figura 87 apresenta as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 120 g/m^2.



(a) (b) (c)

Figura 87: Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 120 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 40X: (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3.

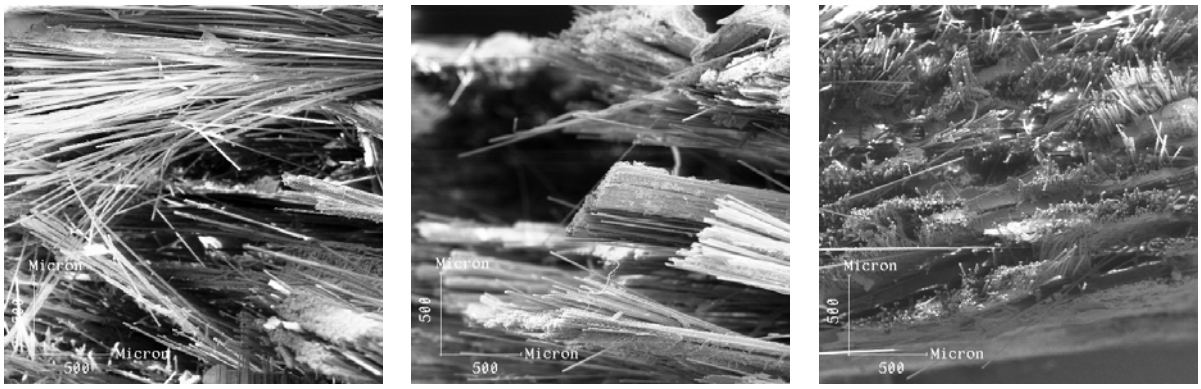
Em materiais compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras, submetidos ao carregamento de tração, podem ocorrer os seguintes micromecanismos de falha:

fratura da matriz; descolamento das interfaces das fibras longitudinais/matriz com a fratura e fricção das fibras longitudinais após o descolamento; descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz com ou sem a fratura das fibras após o descolamento; "pull-out" das fibras longitudinais da matriz polimérica, com a fratura e exposição das fibras [158,159,160,161,162,163].

Pelas figuras, para os materiais compósitos com gramatura de 120 g/m^2, pode ser observada uma grande ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume do tecido.

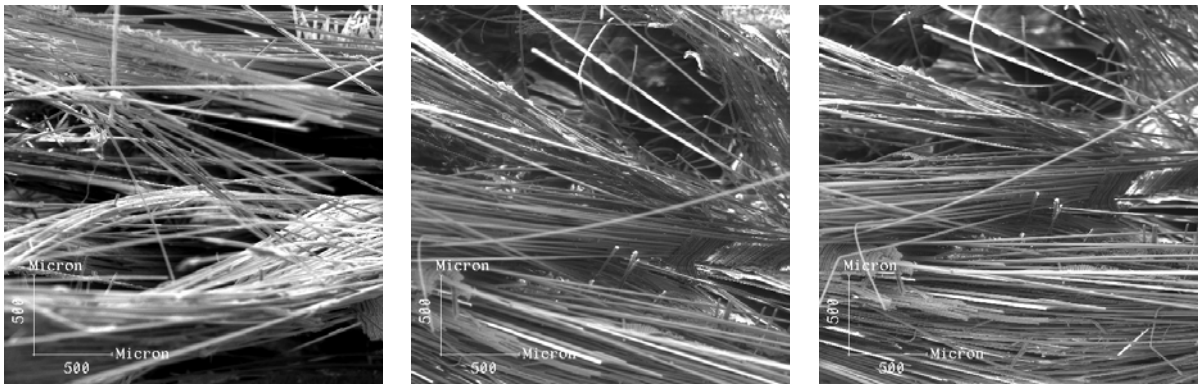
Deste modo, em princípio, pode ser afirmado que durante a fratura do material compósito, foram desenvolvidos os micromecanismos de: fratura inicial da matriz polimérica; maior ocorrência do descolamento das interfaces das fibras longitudinais/matriz com a fratura e fricção das fibras longitudinais após o descolamento; menor ocorrência do descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz com a fratura das fibras transversais após o descolamento; e a grande ocorrência do micromecanismo de "pull-out" das fibras longitudinais individuais, com um grande número das fibras fraturas e expostas.

As Figuras 88 e 89 apresentam as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com os tecidos de 180 e 326 g/m^2.



(a) (b) (c)

Figura 88: Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 180 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 40X: (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3.



(a) (b) (c)

Figura 89: Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 326 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 40X; (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3.

Pelas figuras, para os materiais compósitos com gramatura de 180 e 326 g/m^2, pode ser observado que com o aumento do valor de gramatura dos tecidos, foi observada uma diminuição na ocorrência dos danos macroscópicos de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume do tecido, e um aumento do micromecanismo de descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz, constituintes dos feixes de fibras, constituintes da trama do tecido, com a fratura das fibras após o descolamento.

Deste modo, pode ser afirmado que com o aumento do valor da gramatura dos tecidos foi obtido um aumento na resistência das interfaces das fibras longitudinais/matriz e, durante a fratura do material compósito, foram desenvolvidos os micromecanismos de: fratura inicial da matriz polimérica; menor ocorrência do descolamento das interfaces das fibras longitudinais/matriz com a fratura e fricção das fibras após o descolamento; maior ocorrência do descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz com a fratura das fibras após o descolamento; e a pequena ocorrência do micromecanismo de "pull-out" das fibras longitudinais individuais, com um pequeno número das fibras fraturas e expostas.

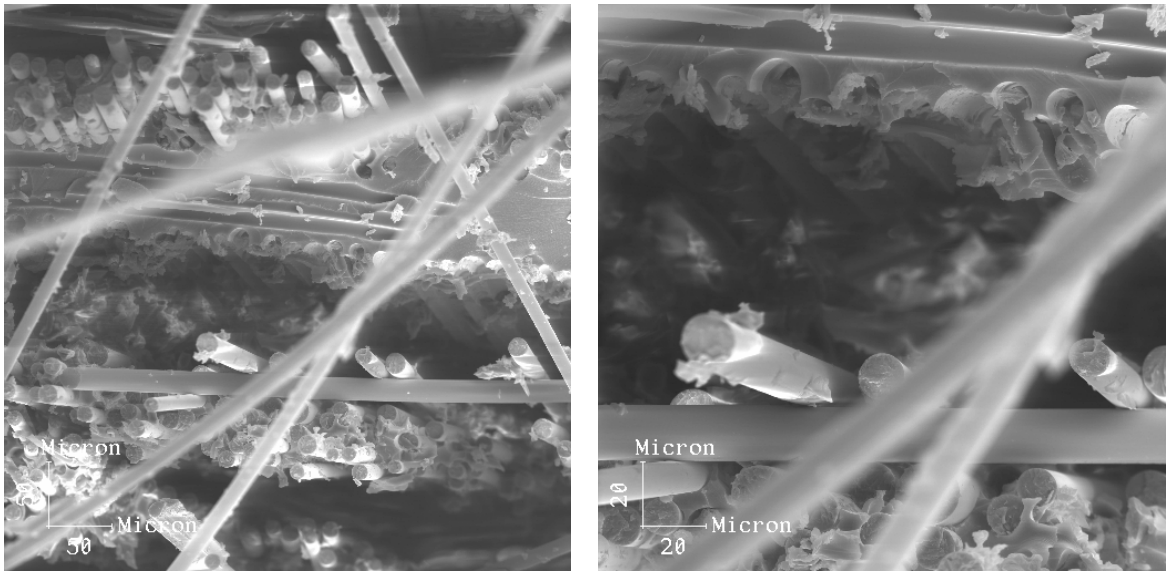
Além disso, na seção anterior denominada Análise das Propriedades Mecânicas, foi verificado que o material compósito com tecido de gramatura de 120 g/m^2 apresentou o maior valor de tenacidade média à fratura, seguido dos valores apresentados pelos materiais com gramatura de 180 e 326 g/m^2.

Deste modo, em princípio, também pode ser afirmado que com a diminuição do valor da gramatura dos tecidos, e com isso a maior ocorrência dos micromecanismo de "pull-out", com um grande número das fibras fraturas e expostas, juntamente com o

dano macroscópico de delaminação, foram os principais responsáveis pelo aumento da tenacidade dos materiais compósitos desenvolvidos.

2.6.2.2. Micromecanismos de "Pull-Out" e Fratura de Fibras Longitudinais

A Figura 90 apresenta as micrografias mostrando os aspectos dos mircomecanismos de "pull-out" e de fratura das fibras longitudinais das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 120 g/m^2.



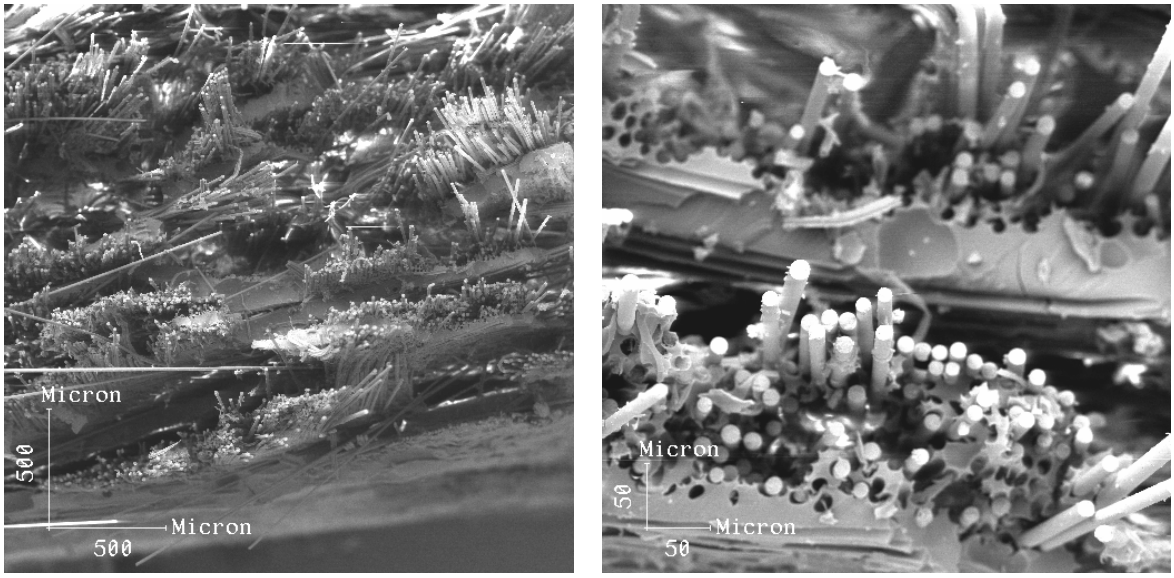
(a) (b)

Figura 90: Micrografias do micromecanismo de "pull-out" das fibras na matriz dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 120 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) com aumento de 200X; (b) com aumento de 500X.

Pelas figuras, para os materiais compósitos com gramatura de 120 g/m^2, pode ser observada uma grande ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, devido ao micromecanismo de "pull-out", com um grande número das fibras fraturadas e expostas, acompanhado de uma pequena ocorrência da fratura das fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, na região próxima à superfície de fratura.

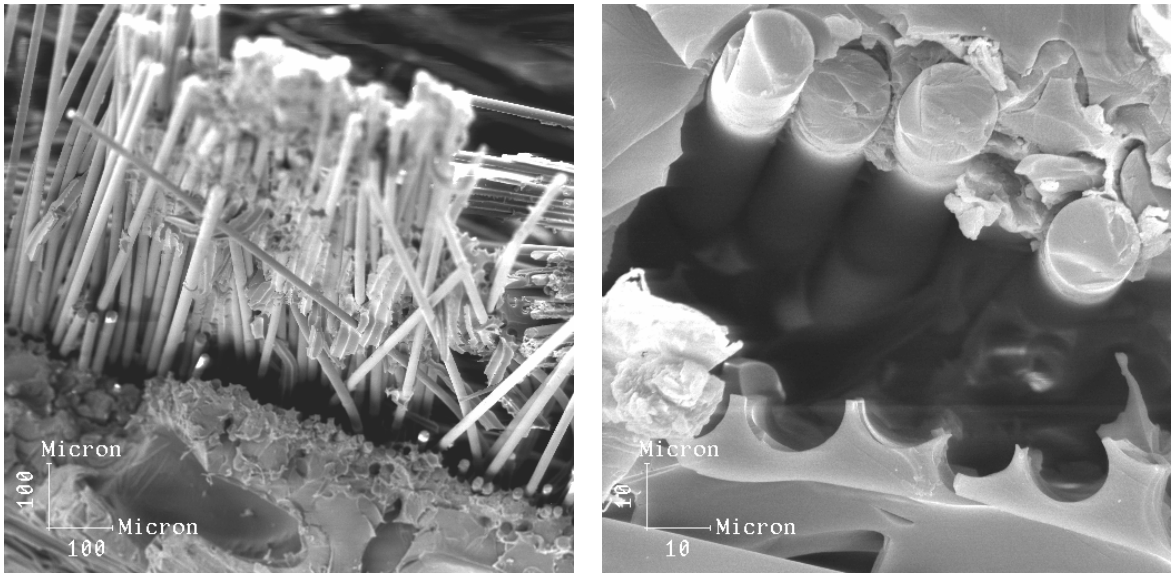
As Figuras 91 e 92 apresentam as micrografias mostrando os aspectos dos micromecanismos de "pull-out" e de fratura das fibras longitudinais das superfícies de

fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com os tecidos de 180 e 326 g/m^2.



(a) (b)

Figura 91: Micrografias do micromecanismo de "pull-out" das fibras na matriz dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 180 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) com aumento de 20X; (b) com aumento de 200X.



(a) (b)

Figura 92: Micrografias do micromecanismo de "pull-out" das fibras na matriz dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 326 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) com aumento de 100X; (b) com aumento de 1000X.

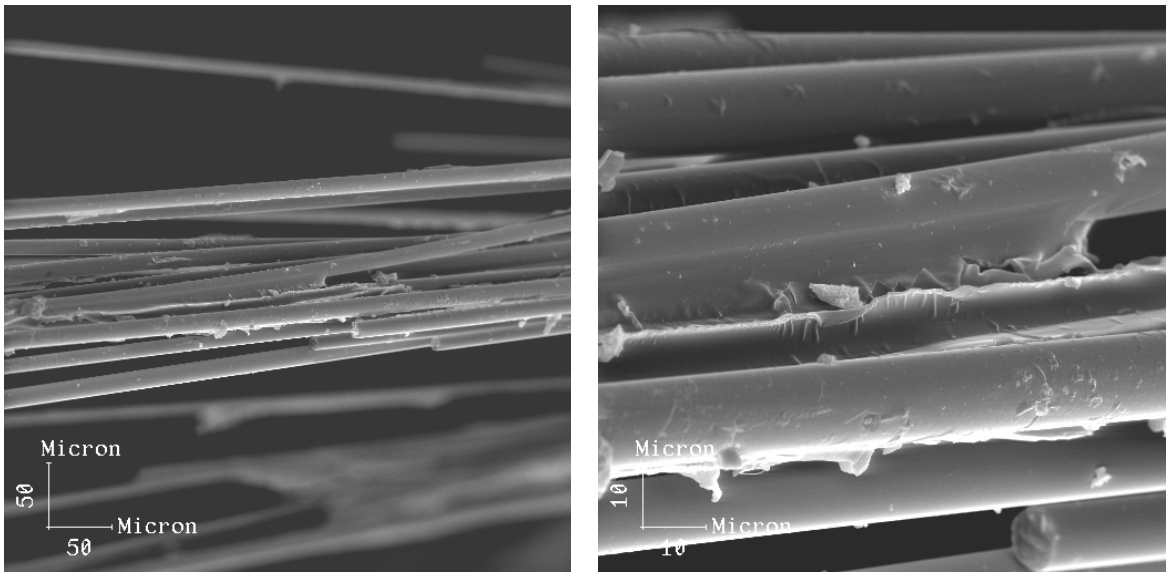
Pelas figuras, para os materiais compósitos com gramatura de 180 e 326 g/m^2, pode ser observado que com o aumento do valor de gramatura dos tecidos, foi observada uma diminuição na ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, devido ao micromecanismo de "pull-out", com um pequeno número das fibras fraturadas e expostas, acompanhado pelo aumento na ocorrência da fratura das fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, na região próxima à superfície de fratura.

Assim, pode ser afirmado que com o aumento do valor da gramatura dos tecidos, houve um aumento do dano macroscópico de fratura de fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, na região próxima à superfície de fratura, devido, possivelmente, ao aumento da resistência das interfaces das fibras longitudinais/matriz.

2.6.2.3. Interfaces das Fibras Longitudinais e Transversais/Matriz

a) Materiais Compósitos com Gramatura 120 g/m^2

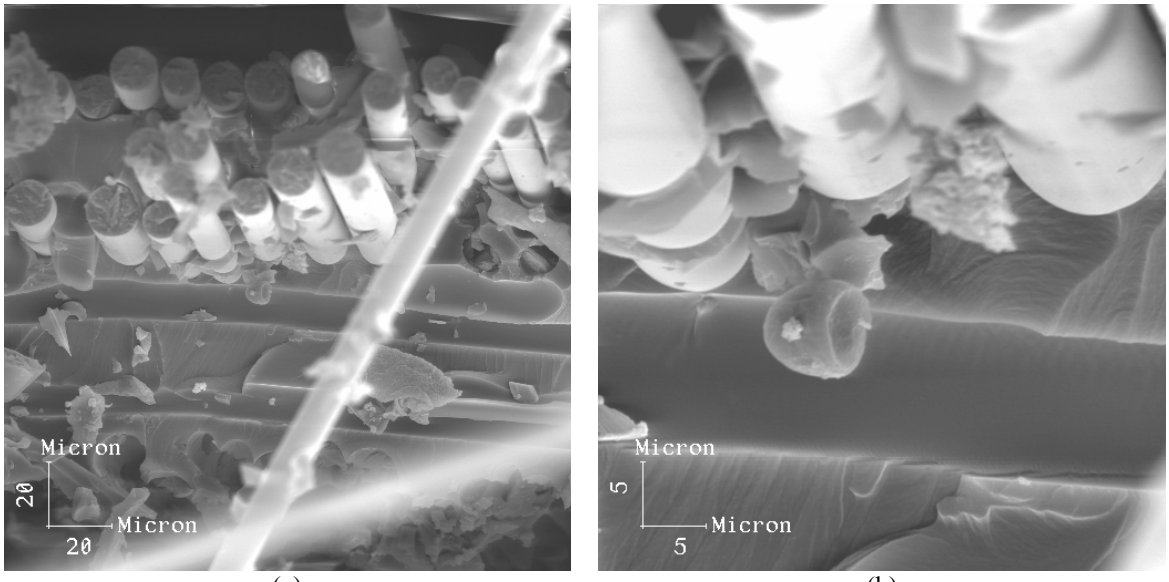
A Figura 93 apresenta as micrografias mostrando os aspectos das interfaces das fibras longitudinais/matriz das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 120 g/m^2.



(a) (b)

Figura 93: Micrografias das fibras longitudinais dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 120 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) lateral das fibras com aumento de 200X; (b) lateral das fibras com aumento de 1000X.

A Figura 94 apresenta as micrografias mostrando os aspectos das interfaces das fibras transversais/matriz das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 120 g/m^2.



(a) (b)

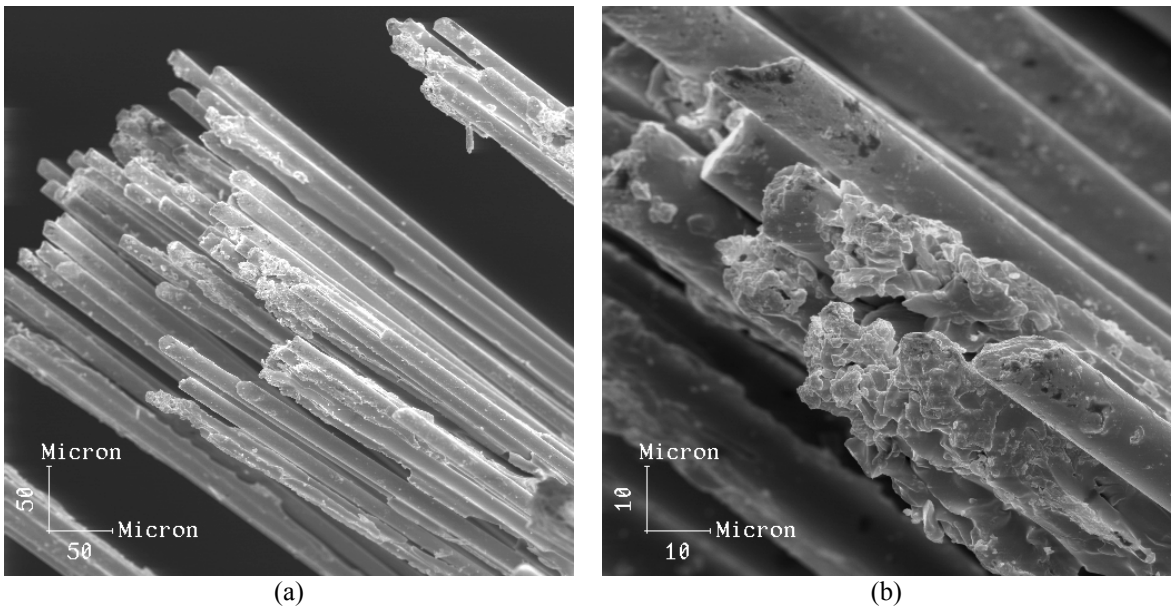
Figura 94: Micrografias da interface fibra/matriz dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 120 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) com aumento de 500X; (b) com aumento de 2000X.

Para os materiais compósitos com gramatura de 120 g/m^2, pela Figura 94 (a), pode ser observada a pequena quantidade de matriz polimérica aderida nas laterais das fibras individuais longitudinais, após a fratura destas fibras devido ao micromecanismo de "pull-out".

Pela Figura 94 (b), também pode ser observada uma região com a ocorrência do dano macroscópico de fratura das fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, em uma região próxima da superfície de fratura. Além disso, pode ser verificada na figura, na região da superfície de fratura da matriz polimérica, a ocorrência do micromecanismo de descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz anterior à fratura e desprendimento destas fibras.

b) Materiais Compósitos com Gramatura 180 g/m^2

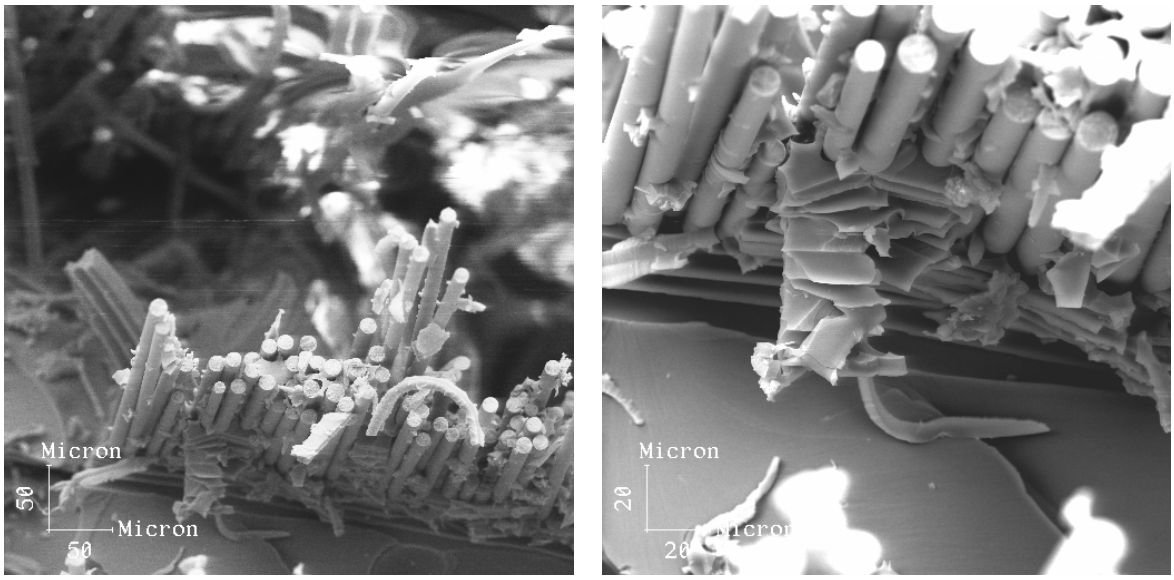
A Figura 95 apresenta as micrografias mostrando os aspectos das interfaces das fibras longitudinais/matriz das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 180 g/m^2.



(a) (b)

Figura 95: Micrografias das fibras longitudinais dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 180 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) ponta das fibras com aumento de 200X; (b) ponta das fibras com aumento de 1000X.

A Figura 96 apresenta as micrografias mostrando os aspectos das interfaces das fibras transversais/matriz das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com os tecidos de 180 g/m^2.



(a) (b)

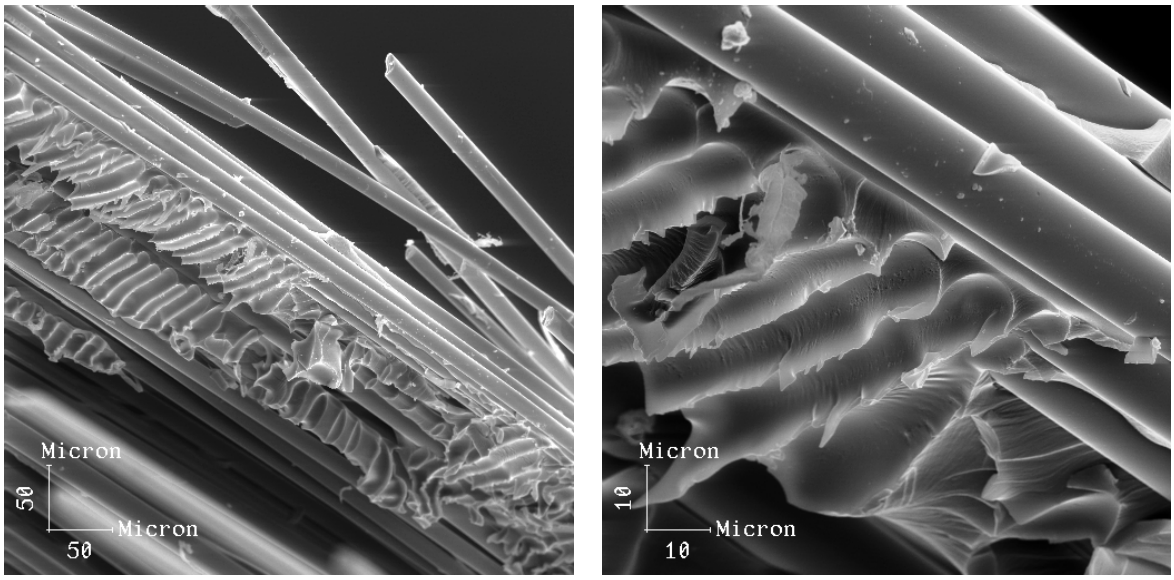
Figura 96: Micrografias da interface fibra/matriz dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 180 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) com aumento de 200X; (b) com aumento de 500X.

Para os materiais compósitos com gramatura de 180 g/m^2, em relação aos materiais compósitos com gramatura de 120 g/m^2, pela Figura 96 (a), pode ser observado o aumento da resistência das interfaces das fibras longitudinais/matriz, verificada na figura pela maior quantidade de matriz polimérica aderida nas laterais e pontas das fibras individuais longitudinais, após a fratura destas fibras devido ao micromecanismo de "pull-out", presente em menor quantidade do que o observado nos materiais compósitos com gramatura de 120 g/m^2.

Pela Figura 96 (b), também pode ser observada uma região com o aumento da ocorrência do dano macroscópico de fratura das fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, em uma região mais próxima da superfície de fratura. Além disso, pode ser verificado na figura, na região da superfície de fratura da matriz polimérica, o aumento da ocorrência do micromecanismo de descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz anterior à fratura e desprendimento destas fibras.

c) Materiais Compósitos com Gramatura 326 g/m^2

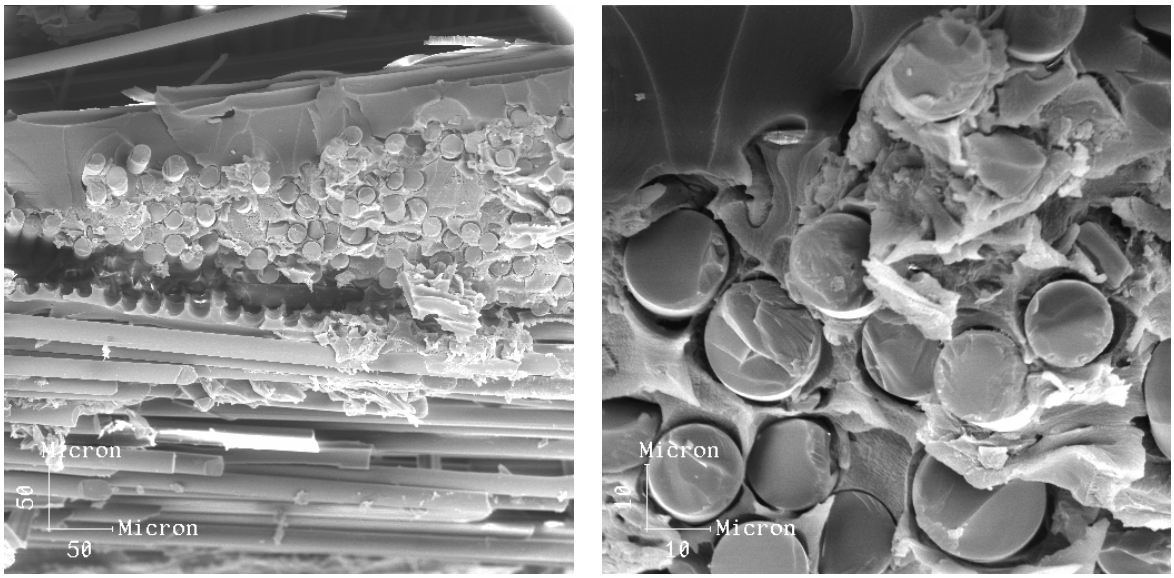
A Figura 97 apresenta as micrografias mostrando os aspectos das interfaces das fibras longitudinais/matriz das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com o tecido de 326 g/m^2.



(a) (b)

Figura 97: Micrografias das fibras longitudinais dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 326 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) lateral das fibras com aumento de 200X; (b) lateral das fibras com aumento de 1000X.

A Figura 98 apresenta as micrografias mostrando os aspectos das interfaces das fibras transversais/matriz das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, para os materiais compósitos fabricados com os tecidos de 326 g/m^2.



(a) (b)

Figura 98: Micrografias da interface fibra/matriz dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para os materiais compósitos otimizados fabricados com tecido de 326 g/m^2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) com aumento de 200X; (b) com aumento de 1000X.

Para os materiais compósitos com gramatura de 326 g/m^2, pela Figura 98 (a), pode ser observado um maior aumento da resistência das interfaces das fibras longitudinais/matriz, verificada na figura pela quantidade muito maior de matriz polimérica aderida nas laterais das fibras individuais longitudinais, após a fratura destas fibras devido ao micromecanismo de "pull-out", presente em quantidade muito menor do que o observado nos materiais compósitos com gramatura de 120 e 180 g/m^2.

Pela Figura 98 (b), também pode ser observada uma região com um aumento da ocorrência do dano macroscópico de fratura das fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, em uma região não próxima à superfície de fratura, mas na própria superfície de fratura. Além disso, pode ser verificado na figura, na região da superfície de fratura da matriz polimérica, o aumento da ocorrência do micromecanismo de descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz anterior à fratura e desprendimento destas fibras, ainda com a presença de uma grande quantidade das fibras individuais transversais remanescentes e fraturadas.

Assim, pode ser afirmado que para os materiais compósitos com gramatura de 180 e 326 g/m^2, com o aumento do valor da gramatura dos tecidos, há um aumento da ocorrência do dano macroscópico de fratura de fibras individuais longitudinais em regiões cada vez mais próximas da superfície de fratura, devido, possivelmente, ao aumento da resistência das interfaces das fibras longitudinais/matriz.

Além disso, com o aumento do valor da gramatura dos tecidos, também pode ser constatado um aumento na ocorrência do micromecanismo de descolamento da interface das fibras transversais/matriz devido, possivelmente, ao menor valor da resistência destas interfaces em relação às interfaces das fibras longitudinais/matriz.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

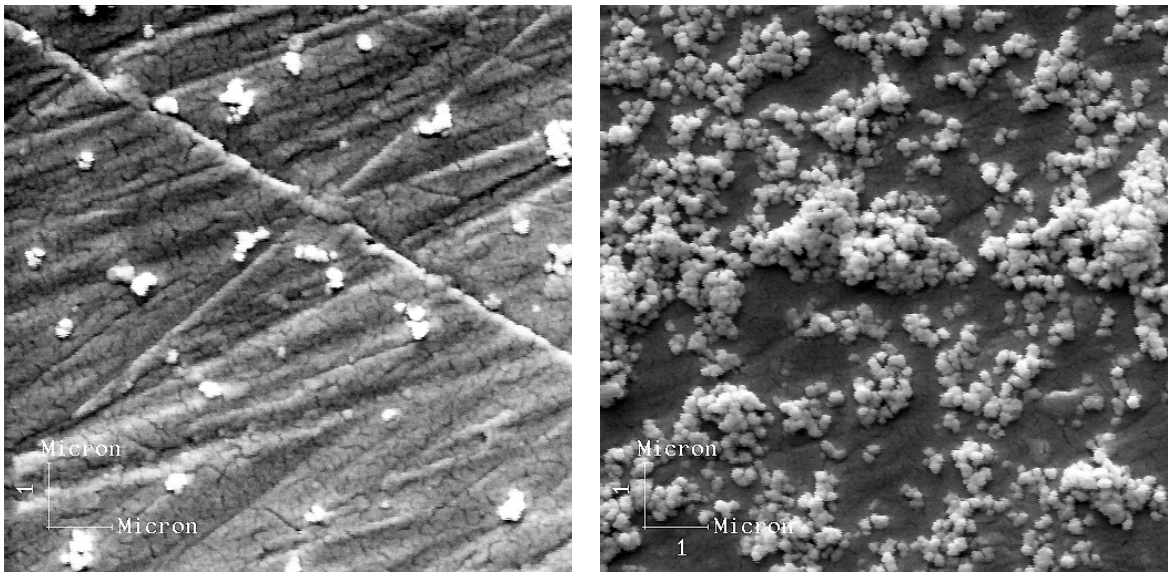
IV. 3. DESENVOLVIMENTO DO ADESIVO POLIMÉRICO

3.1. Caracterização dos "Fillers"

3.1.1. Carga Particulada de Sílica "Fumed" (Aerosil©)

Morfologia das Cargas Particuladas

A Figura 99 apresenta as micrografias da carga particulada, de sílica "fumed", na forma de pó Aerosil©, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.



(a) (b)

Figura 99: Morfologia da carga particulada de sílica "fumed", na forma de pó Aerosil©, obtida através de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 10.000X: (a) carga particulada individualizada; (b) aglomerado de partículas.

Para a carga particulada de Aerosil© foi observada uma morfologia de partículas regular, de forma esférica, e com o tamanho de partícula de ordem sub-micrométrica. As partículas apresentam os valores de diâmetro médios aproximadamente constantes, resultando em pós com granulometria homogênea.

A morfologia das partículas, na forma esférica, é devido ao processo de fabricação por via vapor a altas temperaturas, ou processo pirogênico, sob reação

controlada que, devido à fusão do material precursor e o seu resfriamento rápido, favorecem esta morfologia [41,42].

Tamanho e Área das Cargas Particuladas

A Figura 100 apresenta a imagem da microscopia eletrônica utilizada na análise de imagens para o cálculo dos valores de tamanho médio e da área média das partículas para a carga particulada de sílica "fumed", na forma de pó Aerosil©.

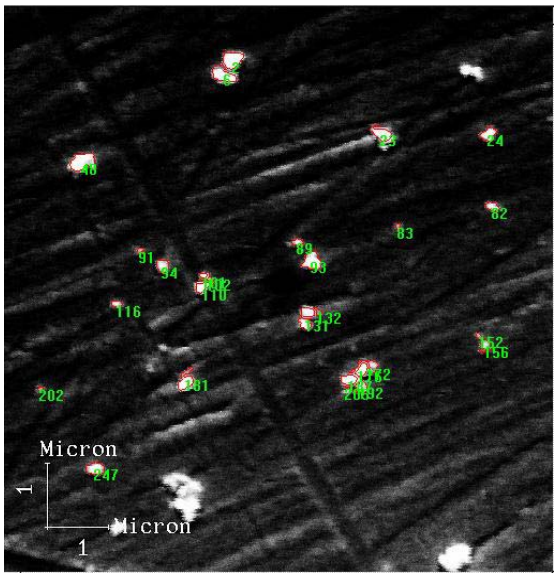


Figura 100: Análise de imagem para determinação do tamanho médio de partículas das cargas particuladas de sílica "fumed", na forma de pó de Aerosil©, realizada através do programa Image Pro Plus©, com aumento de 10.000X.

Para a carga particulada de Aerosil©, as medições feitas a partir das imagens forneceram os valores médios dos diâmetros de partículas entre 0,170 e 0,190 μm.

De acordo com a literatura, estes valores são um pouco superiores aos valores de tamanho de partícula individual, variando entre 0,01 à 0,1 μm. Assim, estes valores obtidos são na verdade os valores de diâmetro de partículas individuais, aglomeradas, onde, devido ao pequeno tamanho de partícula, resultando em altos valores de área superficial, o que dificulta o processo de desaglomeração destas partículas [41,42].

Os pequenos valores do diâmetro médio das partículas aglomeradas e a pequena variação destes valores confirmam o tamanho de partículas de ordem sub-micrométrica, e de morfologia regular, resultando em pós com granulometria fina e homogênea,

conforme observado nas análises microscópicas durante a caracterização das cargas particuladas.

A morfologia esférica, aliada aos pequenos valores de diâmetro de partícula, resulta em pós com alto valor de área superficial, ou razão entre a área e o volume da partícula.

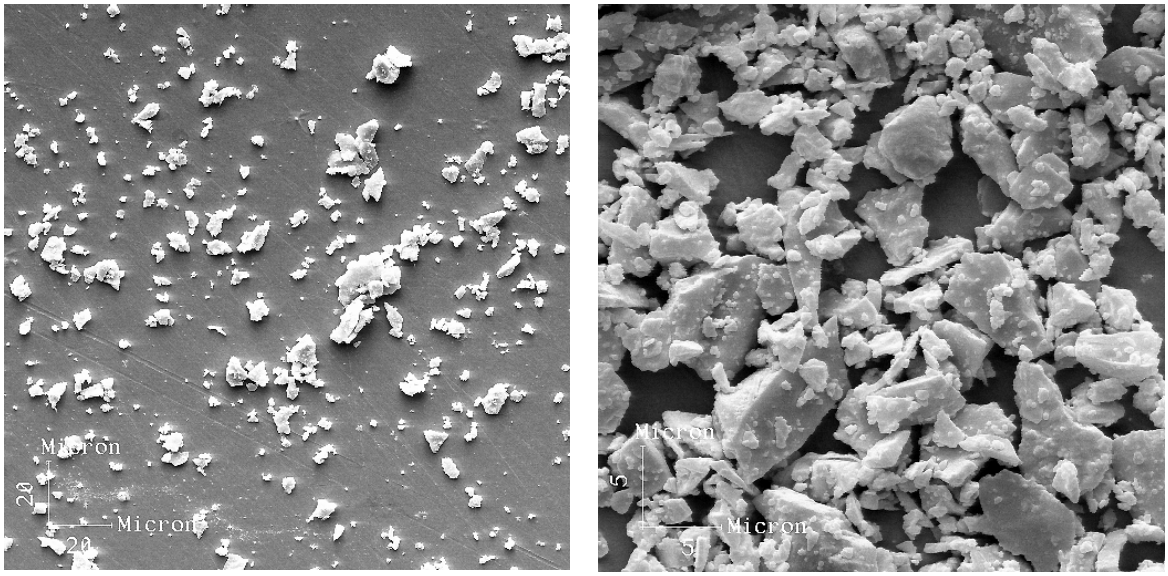
A Tabela 23 apresenta o resumo das características morfológicas da carga particuladas de sílica "fumed", na forma de pó de Aerosil©, obtidas a partir de análise de imagens utilizando o programa computacional Image Pro Plus©.

Tabela 23: Características morfológicas da carga particulada de sílica "fumed", na forma de pó de Aerosil©, obtidas a partir de análise de imagens utilizando o programa computacional Image Pro Plus©.

Imagem/ Desvio Padrão	**Quantidade de Partículas Analisadas**	**Diâmetro Máximo [µm]**	**Diâmetro Mínimo [µm]**	**Diâmetro Médio [µm]**	**Área Máxima [µm^2]**	**Área Mímina [µm^2]**	**Área Média [µm^2]**
Aerosil© 1	25	0,247	0,093	**0,170**	0,087	0,0038	**0,029**
DESPADP	-	0,108	0,049	-	0,023	0,0010	-
Aerosil© 2	36	0,250	0,104	**0,177**	0,091	0,0039	**0,032**
DESPADP	-	0,119	0,057	-	0,024	0,0010	-
Aerosil© 3	27	0,287	0,099	**0,193**	0,094	0,0035	**0,037**
DESPADP	-	0,117	0,053	-	0,025	0,0009	-

3.1.2. Carga Particulada de Quartzo Feldspático (Quartzo)

A Figura 101 apresenta as micrografias da carga particulada de quartzo feldspático, na forma de pó de Quartzo, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.



(a) (b)

Figura 101: Morfologia da carga particulada de quartzo feldspático, na forma de pó de Quartzo, obtida através de microscopia eletrônica de varredura: (a) cargas particulada individualizada, com aumento de 500X.; (b) aglomerado de partículas, com aumento de 2.500X..

Para a carga particulada de Quartzo foi observada uma morfologia de partículas muito irregular, na forma poligonal, com faces planas e arestas semi-agudas, e com os valores de tamanho de partícula muito irregular, de ordem micrométrica.

As partículas apresentam os valores de diâmetros médios muito irregulares, resultando em pós com granulometria heterogênea.

A morfologia das partículas individuais, na forma poligonal irregular, é devido à alta dureza da rocha precursora de Quartzo e ao processo de obtenção dos pós onde, a partir do fracionamento da rocha, posterior moagem e peneiramento que, a fratura da rocha precursora ocorre por clivagem, favorecendo esta morfologia [40].

Tamanho e Área das Cargas Particuladas

A Figura 102 apresenta a imagem da microscopia eletrônica utilizada na análise de imagens para o cálculo dos valores de tamanho médio de e área média das partículas para a carga particulada de quartzo feldspático, na forma de pó de Quartzo.

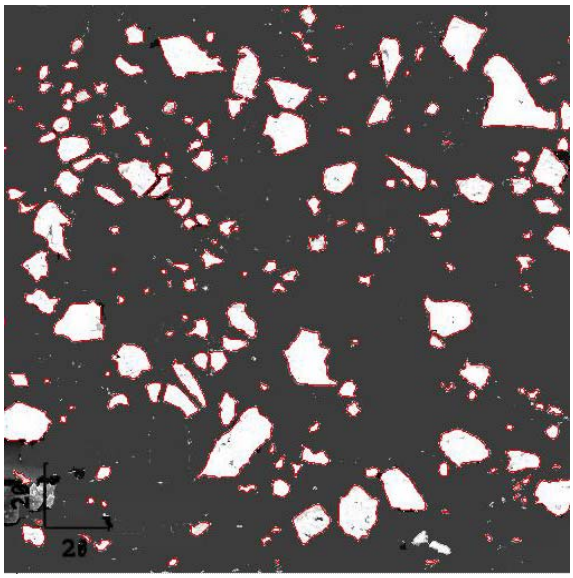


Figura 102: Análise de imagem para determinação do tamanho médio de partículas das cargas particuladas de quartzo feldspático, na forma de pó de Quartzo, realizada através do programa Image Pro Plus©, com aumento de 500X.

Para a carga particulada de Quartzo, as medições feitas a partir das imagens forneceram os valores médios dos diâmetros de partículas entre 3,40 e 4,70 µm.

Os maiores valores do diâmetro de partícula e a maior variação destes valores confirmam o tamanho de partículas de ordem micrométrica, e de morfologia irregular, resultando em pós com granulometria menos fina e heterogênea, conforme observado nas análises microscópicas durante a caracterização das cargas particuladas.

A morfologia poligonal irregular, aliada aos grandes tamanhos de partícula, resulta em pós com baixo valor de área superficial.

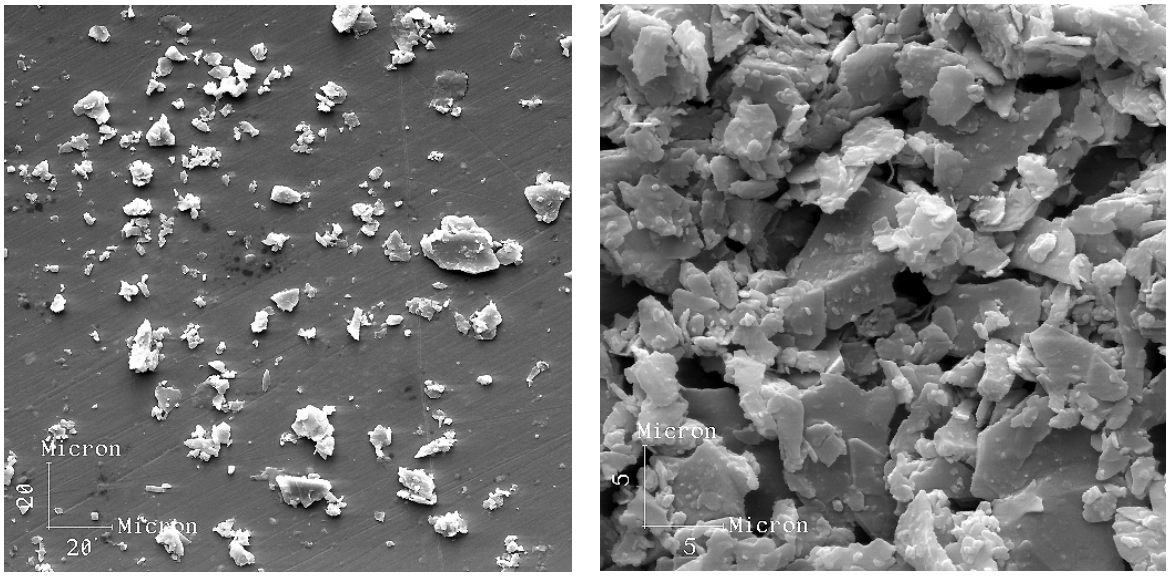
A Tabela 24 apresenta o resumo das características morfológicas da carga particuladas de quartzo feldspático, na forma de pó de Quartzo, obtidas a partir de análise de imagens utilizando o programa computacional Image Pro Plus©.

Tabela 24: Características morfológicas da carga particulada de quartzo feldspático, na forma de pó de Quartzo, obtidas a partir de análise de imagens utilizando o programa computacional Image Pro Plus©.

Imagem/ Desvio Padrão	Quantidade de Partículas Analisadas	Diâmetro Máximo [µm]	Diâmetro Mínimo [µm]	Diâmetro Médio [µm]	Área Máxima [µm^2]	Área Mímina [µm^2]	Área Média [µm^2]
Quartzo 1	274	4,79	2,01	**3,40**	94,26	1,15	**13,32**
DESPADP	-	3,17	1,20	-	15,99	0,19	-
Quartzo 2	193	4,96	2,22	**3,59**	176,41	1,23	**16,71**
DESPADP	-	3,87	1,77	-	29,44	0,20	-
Quartzo 3	192	6,54	2,86	**4,70**	315,67	0,98	**27,89**
DESPADP	-	5,71	2,53	-	46,34	0,14	-

3.1.3. Carga Particulada de Talco Magnesita (Talco)

A Figura 103 apresenta as micrografias da carga particulada de talco magnesita, na forma de pó de Talco, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.



(a) (b)

Figura 103: Morfologia da carga particulada de talco magnesita, na forma de pó de Talco, obtida através de microscopia eletrônica de varredura: (a) carga particulada individualizada, com aumento de 500X.; (b) aglomerado de partículas, com aumento de 2.500X..

Para a carga particulada de Talco, como o descrito para a carga particulada de Quartzo, foi observada uma morfologia de partículas também irregular, porém com morfologia lamelar ou na forma de placas finas, com espessura fina e arestas arredondadas, e com os valores de tamanho de partícula heterogêneo, de ordem micrométrica.

As partículas também apresentam os valores de diâmetros médios relativamente diferentes, resultando em pós com granulometria também heterogênea.

A morfologia das partículas individuais, na forma de lamelas ou placas finas, é devido ao processo de obtenção dos pós a partir do fracionamento da rocha, posterior moagem e peneiramento que, devido à fratura da rocha precursora, por clivagem, favorece esta morfologia.

Devido à baixa dureza da rocha precursora de Talco, as partículas individuais, inicialmente também com morfologia poligonal irregular, após o processo de moagem, apresentam a morfologia transformada de poligonal irregular para a morfologia lamelar ou de placas finas [43].

A Figura 104 apresenta a imagem da microscopia eletrônica utilizada na análise de imagens para o cálculo dos valores de tamanho médio de e área média das partículas para a carga particulada de talco magnesita, na forma de pó de Talco.

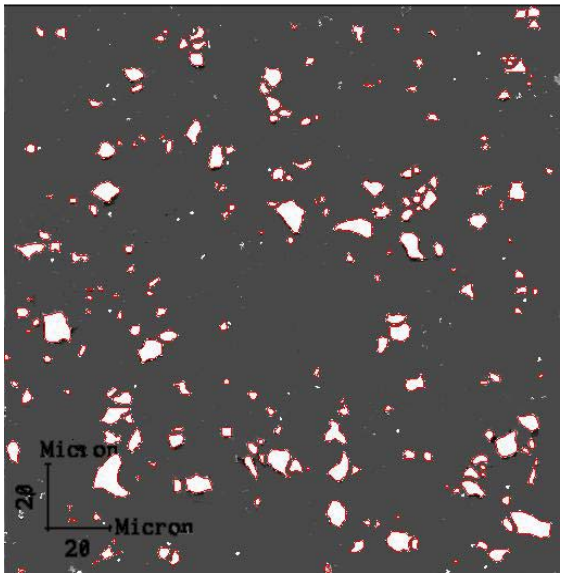


Figura 104: Análise de imagem para determinação do tamanho médio de partículas da carga particulada de Talco magnesita, na forma de pó de Talco, realizada através do programa Image Pro Plus©, com aumento de 500X.

Para a carga particulada de Talco, as medições feitas a partir das imagens forneceram os valores médios dos diâmetros de partículas entre 3,08 e 3,81 μm.

Os maiores valores do diâmetro de partícula e a maior variação destes valores confirmam o tamanho de partículas de ordem micrométrica, e de morfologia irregular, resultando em pós com granulometria menos fina e heterogênea, conforme observado nas análises microscópicas durante a caracterização das cargas particuladas.

Diferente das cargas particuladas de Quartzo, os grandes tamanhos de partícula, aliada à morfologia na forma de placas finas, com pequena espessura, resulta em pós com valor de área superficial médio.

A Tabela 25 apresenta o resumo das características morfológicas da carga particuladas de quartzo feldspático, na forma de pó de Quartzo, obtida a partir de análise de imagens utilizando o programa computacional Image Pro Plus©.

Tabela 25: Características morfológicas da carga particulada de Talco magnesita, na forma de pó de Talco, obtidas a partir de análise de imagens utilizando o programa computacional Image Pro Plus©.

Imagem/ Desvio Padrão	**Quantidade de Partículas Analisadas**	**Diâmetro Máximo [µm]**	**Diâmetro Mínimo [µm]**	**Diâmetro Médio [µm]**	**Área Máxima [µm^2]**	**Área Mímina [µm^2]**	**Área Média [µm^2]**
Talco 1	150	5,21	2,41	**3,81**	366,39	0,85	**18,16**
DESPADP	-	3,68	1,90	-	35,19	0,08	-
Talco 2	207	4,22	1,94	**3,08**	89,14	0,86	**10,86**
DESPADP	-	2,74	1,20	-	13,33	0,12	-
Talco 3	168	4,39	1,93	**3,16**	113,32	0,83	**11,59**
DESPADP	-	2,93	1,15	-	15,10	0,11	-

3.2. Modificação Física do Adesivo Polimérico

Como descrito anteriormente no capítulo denominado Materiais e Métodos, para o estudo das variações do tipo de reforço e das adições de carga particulada dos "fillers" de Aerosil©, Quartzo de Talco, nas propriedades mecânicas sob tração dos adesivos poliméricos, foi utilizada uma única formulação de resina polimérica denominada 331+12, e efetuada a modificação física da composição desta resina.

Assim, no desenvolvimento dos adesivos poliméricos, a modificação física foi feita através da variação do tipo de "filler", pela adição de cargas na forma de partículas de quartzo feldspático (pó de quartzo), sílica "fumed" (pó de Aerosil®) e talco magnesita (pó de talco magnesita). Além disso, para cada tipo de "filler" foi variada a adição de "filler", a partir de 5%, em peso, até o máximo realizável, com incrementos de 5%, que permitiu uma boa homogeneização das cargas particuladas.

As Tabelas 26, 27 e 28 apresentam as denominações utilizadas para os adesivos poliméricos, após a realização das variações dos tipos de "fillers" e da adição, em peso, dos "fillers" na forma de cargas particuladas de Aerosil®, Quartzo e Talco.

Tabela 26: Características após fabricação dos adesivos poliméricos desenvolvidos a partir da resina epóxi 331 e endurecedor 12, após o estudo da modificação física realizado através das variações da adição de carga particulada de Aerosil©.

Denominação do Adesivo Polimérico Utilizado*	**Adição da Carga Particulada de Aerosil© [% em peso]**	**Características após a Fabricação [Qualitativa]**
331+12+0%Carga	0	Boa Flexibilidade
331+12+1%A	1	Boa Flexibilidade
331+12+2%A	2	Média Flexibilidade
331+12+3%A	3	Média Flexibilidade
331+12+4%A	4	Pequena Rigidez
331+12+5%A	5	Pequena Rigidez
331+12+6%A	6	Média Rigidez
331+12+7%A	7	Media Rigidez
331+12+8%A	8	Alta Rigidez
331+12+9%A	9	Alta Rigidez
331+12+10%A	10	Muito Alta Rigidez

Tabela 27: Características após fabricação dos adesivos poliméricos desenvolvidos a partir da resina epóxi 331 e endurecedor 12, após o estudo da modificação física realizado através das variações da adição de carga particulada de Quartzo.

Denominação do Adesivo Polimérico Utilizado*	Adição da Carga Particulada de Quartzo [% em peso]	Características após a Fabricação [Qualitativa]
331+12+0%Carga	0	Boa Flexibilidade
331+12+5%Q	5	Boa Flexibilidade
331+12+10%Q	10	Média Flexibilidade
331+12+20%Q	20	Média Flexibilidade
331+12+30%Q	30	Baixa Flexibilidade
331+12+40%Q	40	Baixa Flexibilidade
331+12+50%Q	50	Média Rigidez
331+12+60%Q	60	Media Rigidez
331+12+70%Q	70	Alta Rigidez
331+12+80%Q	80	Alta Rigidez
331+12+90%Q	90	Muito Alta Rigidez
331+12+100%Q	100	Muito Alta Rigidez

Tabela 28: Características após fabricação dos adesivos poliméricos desenvolvidos a partir da resina epóxi 331 e endurecedor 12, após o estudo da modificação física realizado através das variações da adição de carga particulada de Talco.

Denominação do Adesivo Polimérico Utilizado*	Adição da Carga Particulada de Talco [% em peso]	Características após a Fabricação [Qualitativa]
331+12+0%Carga	0	Boa Flexibilidade
331+12+5%T	5	Boa Flexibilidade
331+12+10%T	10	Média Flexibilidade
331+12+15%T	15	Média Flexibilidade
331+12+20%T	20	Baixa Flexibilidade
331+12+25%T	25	Baixa Flexibilidade
331+12+30%T	30	Média Rigidez
331+12+35%T	35	Media Rigidez
331+12+40%T	40	Alta Rigidez
331+12+45%T	45	Alta Rigidez
331+12+50%T	50	Muito Alta Rigidez

Pelas Tabelas, para as composições dos adesivos poliméricos modificados, em função das variações do tipo de reforço e da adição de carga, foram observadas mudanças quanto ao comportamento de flexibilidade das composições e no valor máximo da adição de carga particulada, ou a saturação da matriz polimérica.

Para a carga particulada de Aerosil©, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento da adição da carga particulada até 10% em

peso, foi observada uma diminuição na flexibilidade do sistema. Assim, o valor máximo da adição da carga particulada, ou a saturação da matriz polimérica, foi de 10% em peso, sendo considerado um baixo valor de adição.

Para a carga particulada de Quartzo, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento na adição da carga particulada até 100% em peso, também foi observada uma diminuição na flexibilidade do sistema. Porém, de modo muito diferente do descrito para a carga particulada de Aerosil©, o valor máximo da adição da carga particulada, ou a saturação da matriz polimérica, foi de 100%. Este valor é muito maior que o obtido para a carga particulada de Aerosil©, sendo considerado um alto valor de adição.

Para a carga particulada de Talco, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento na adição da carga particulada, até 50%, em peso, também foi observada uma diminuição na flexibilidade do sistema. Porém, de modo um pouco diferente do descrito para a carga particulada de Aerosil©, o valor máximo da adição da carga particulada, ou a saturação da matriz polimérica, foi de 50%. Este valor é intermediário entre os valores de adição obtidos para as cargas particuladas de Aerosil© e Quartzo, sendo assim, considerado um valor de adição médio.

Quanto à diferença nos valores máximos de adição das cargas particuladas para os diferentes tipos de "fillers", este comportamento pode ser explicado com base nas análises microscópicas realizadas durante a caracterização morfológica das cargas particuladas.

Na seção anterior, denominada Caracterização das Cargas Particuladas, foi observado que as cargas particuladas de Aerosil©, Quarto e Talco, devido à diferença nas morfologias e nos valores de diâmetro médio de partícula possuem, respectivamente alto, médio e baixo valores da razão entre a área superficial e o volume para cada partícula individual.

Assim, durante a fabricação do adesivo polimérico, as diferenças nas características morfológicas e nos valores da razão da área superficial afetaram diretamente o valor da área superficial, por unidade de volume, das partículas individuais a serem incorporadas na matriz polimérica.

Portanto, os adesivos poliméricos reforçados por "fillers" com menor valor da razão entre a área superficial e o volume das partículas individuais permitem uma maior incorporação das cargas partículas na matriz polimérica.

3.3. Ensaios Mecânicos de Tração

3.2.1. Gráficos Tensão vs. Deformação

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil©

A Figura 105 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média, sob tração, para os adesivos poliméricos desenvolvidos a partir da carga particulada de Aerosil©, com o estudo da variação da adição de cargas.

A variação da adição de cargas estudada foi de 0 até 10%, em peso, e denominadas, respectivamente, de 331+12+0%A até 331+12+10%A.

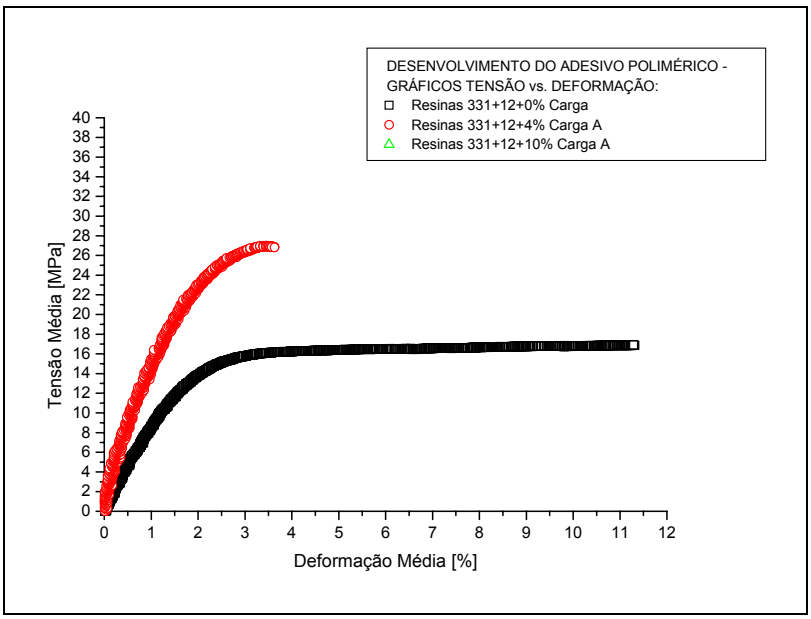


Figura 105: Gráficos da tensão média vs. deformação média para aos adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12, modificadas pela variação da adição da carga particulada de Aerosil©.

Para a carga particulada de Aerosil©, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento na adição da carga particulada, até 10%, foi observado que as variações nos comportamentos mecânicos das formulações intermediárias consistiram no aumento progressivo dos valores da tensão média de fratura até um valor máximo, a partir do qual foi observada a diminuição dos valores destas propriedades.

Para a propriedade Ductilidade, foi observada uma diminuição progressiva dos valores da deformação média na fratura com o aumento da adição da carga. O mesmo

comportamento foi observado para a propriedade Tenacidade Média à Fratura, ou área sob a curva no gráfico tensão média vs. deformação média.

A Tabela 29 apresenta o resumo das propriedades mecânicas sob tração, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as famílias dos adesivos poliméricos desenvolvidos com o carga particulada de Aerosil©, com a variação da adição de carga .

Tabela 29: Propriedades mecânicas sob tração dos adesivos desenvolvidos a partir da resina epóxi 331 e endurecedor 12, modificadas pela variação da adição da carga particulada de Aerosil©.

Matriz Polimérica / Desvio Padrão	**Módulo de Elasticidade - E [Gpa]**	**Limite de Resistência - σ_R [MPa]**	**Ductilidade [%]**	**Tenacidade à Fratura [J]**	**Produto: σ_R vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]**	**Energia de Fratura [kJ/m^2]**
331+12+0%Carga	0,86	16,90	11,29	1,48	24,95	42,73
DESVPADP	0,05	0,84	1,13	0,07	1,25	2,14
331+12+1%A	1,06	19,86	9,88	1,21	24,03	32,97
DESVPADP	0,05	0,99	0,99	0,06	1,20	1,65
331+12+2%A	1,13	19,97	5,23	0,95	19,00	26,25
DESVPADP	0,06	0,99	0,52	0,07	0,95	1,31
331+12+3%A	1,36	21,94	3,85	0,85	18,63	23,45
DESVPADP	0,07	1,01	0,38	0,06	0,93	1,17
331+12+4%A	1,58	26,97	3,89	0,67	18,10	18,36
DESVPADP	0,08	1,35	0,39	0,05	0,90	0,92
331+12+5%A	1,46	25,25	3,26	0,52	13,16	14,32
DESVPADP	0,07	1,26	0,33	0,05	0,66	0,72
331+12+6%A	1,41	21,85	2,88	0,45	9,89	12,00
DESVPADP	0,07	1,09	0,29	0,04	0,49	0,60
331+12+7%A	1,33	21,16	2,74	0,35	7,39	10,31
DESVPADP	0,07	1,06	0,27	0,05	0,37	0,51
331+12+8%A	1,22	20,25	2,15	0,32	6,52	9,07
DESVPADP	0,06	1,01	0,21	0,05	0,33	0,45
331+12+9%A	1,21	16,91	1,79	0,19	3,16	5,20
DESVPADP	0,06	0,85	0,18	0,05	0,16	0,26
331+12+10%A	1,15	15,85	1,70	0,18	2,89	4,97
DESVPADP	0,06	0,79	0,17	0,05	0,14	0,25

Pela Tabela, no estudo da variação da adição de carga nos adesivos poliméricos reforçados com “filler’ de Aerosil©, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento na adição da carga particulada até 10%, foram obtidas composições com diferenças significativas nas propriedades mecânicas, sob tração.

Para a faixa de adições de carga, de 0% até o valor máximo de 10%, foram observadas diminuições dos valores das propriedades de Ductilidade, de 11,29 a 1,70%. Tenacidade à Fratura, de 1,48 a 0,18 J e da Energia de Fratura de 42,73 a 4,97 kJ/m^2.

Para as propriedades Limite de Resistência e Módulo de Elasticidade, para a faixa de adições de carga entre 0 e 4%, foram observados aumentos progressivos nos valores, respectivamente de 16,90 a 26,97 MPa e de 0,86 a 1,58 GPa. A partir da adição de 4% até o valor máximo de 10%, foram observadas diminuições dos valores destas propriedades, respectivamente de 26,97 a 15,85 MPa, e de 1,58 a 1,15 GPa.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Quartzo

A Figura 106 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média, sob tração, para os adesivos poliméricos desenvolvidos a partir da carga particulada de Quartzo, com o estudo da variação da adição de cargas.

A variação da adição de cargas estudada foi de 0 até 100%, em peso, e denominadas, respectivamente, de 331+12+0%Q até 331+12+100%Q.

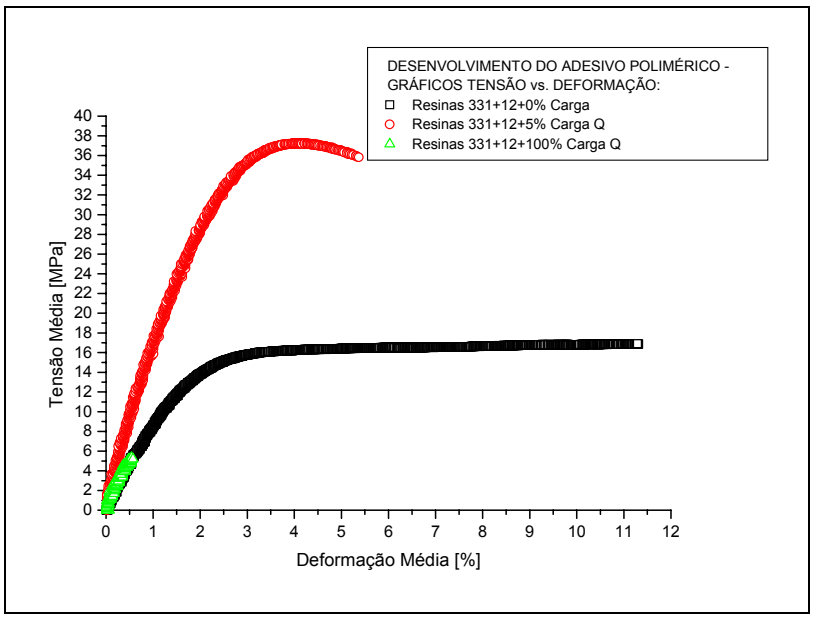


Figura 106: Gráficos da tensão média vs. deformação média para aos adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12, modificadas pela variação da adição da carga particulada de Quartzo.

Para a carga particulada de Quartzo, do mesmo modo do observado para a carga particulada de Aerosil©, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento na adição da carga particulada, até 100%, também foi observado que as variações nos comportamentos mecânicos das formulações intermediárias consistiram no aumento progressivo dos valores da tensão média de

fratura até um valor máximo, a partir do qual foi observada a diminuição dos valores destas propriedades.

Para a propriedade Ductilidade, foi observada uma diminuição progressiva dos valores da deformação média na fratura com o aumento da adição da carga. O mesmo comportamento foi observado para a propriedade Tenacidade Média à Fratura, ou área sob a curva no gráfico tensão média vs. deformação média.

A Tabela 30 apresenta o resumo das propriedades mecânicas sob tração, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as famílias dos adesivos poliméricos desenvolvidos com o carga particulada de Quartzo, com a variação da adição de carga.

Tabela 30: Propriedades mecânicas sob tração dos adesivos desenvolvidos a partir da resina epóxi 331 e endurecedor 12, modificadas pela variação da adição da carga particulada de Quartzo.

Matriz Polimérica / Desvio Padrão	Módulo de Elasticidade - E [Gpa]	Limite de Resistência - σR [MPa]	Ductilidade [%]	Tenacidade à Fratura [J]	Produto: σR vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]	Energia de Fratura [kJ/m2]
331+12+0%Carga	0,86	16,90	11,29	1,48	24,95	42,73
DESVPADP	0,05	0,84	1,13	0,07	1,25	2,14
331+12+5%Q	1,44	35,82	5,37	1,32	47,28	38,23
DESVPADP	0,07	1,79	0,54	0,07	2,36	1,91
331+12+10%Q	1,36	33,12	4,15	0,89	29,47	25,39
DESVPADP	0,07	1,66	0,41	0,09	1,47	1,27
331+12+20%Q	1,31	30,33	3,24	0,59	18,00	17,67
DESVPADP	0,06	1,52	0,32	0,06	0,90	0,88
331+12+30%Q	1,24	26,25	2,92	0,50	13,13	14,13
DESVPADP	0,06	1,31	0,29	0,05	0,66	0,71
331+12+40%Q	1,22	21,33	2,63	0,38	8,10	10,70
DESVPADP	0,06	1,07	0,26	0,04	0,40	0,53
331+12+50%Q	1,01	16,06	2,59	0,30	4,47	8,41
DESVPADP	0,05	0,80	0,26	0,06	0,24	0,42
331+12+60%Q	0,83	13,70	2,24	0,26	3,54	7,30
DESVPADP	0,06	0,68	0,22	0,05	0,18	0,36
331+12+70%Q	0,82	10,50	1,70	0,19	1,99	5,36
DESVPADP	0,06	0,52	0,17	0,04	0,10	0,27
331+12+80%Q	0,72	8,97	1,81	0,17	1,52	4,72
DESVPADP	0,05	0,45	0,18	0,05	0,08	0,24
331+12+90%Q	0,65	8,21	0,64	0,12	0,91	3,25
DESVPADP	0,05	0,41	0,0	0,05	0,0	0,16
331+12+100%Q	0,59	5,20	0,57	0,11	0,57	3,06
DESVPADP	0,06	0,26	0,06	0,04	0,06	0,15

Pela Tabela, no estudo da variação da adição carga nos adesivos poliméricos reforçados com “filler’ de Quartzo, a partir das composições não-modificadas sem a adição de carga, e com o aumento na adição da carga particulada, até 100%, foram

obtidas composições com diferenças significativas nas propriedades mecânicas, sob tração.

Para a faixa de adições de carga, de 0% até o valor máximo de 100%, foram observadas diminuições dos valores das propriedades de Ductilidade, de 11,29 a 0,57%. Tenacidade à Fratura, de 1,48 a 0,11 J e da Energia de Fratura de 42,73 a 3,06 kJ/m^2.

Para as propriedades Limite de Resistência e Módulo de Elasticidade, para a faixa de adições de carga entre 0 e 5%, foram observados aumentos progressivos nos valores, respectivamente de 16,90 a 35,82 MPa e de 0,86 a 1,44 GPa. A partir da adição de 5% até o valor máximo de 100%, foram observadas diminuições dos valores destas propriedades, respectivamente de 35,82 a 5,20 MPa, e de 1,44 a 0,59 GPa.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Talco

A Figura 107 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média, sob tração, para os adesivos poliméricos desenvolvidos a partir da carga particulada de Talco, com o estudo da variação da adição de cargas.

A variação na adição de cargas estudada foi de 0 até 50%, em peso, e denominadas, respectivamente, de 331+12+0%T até 331+12+50%T.

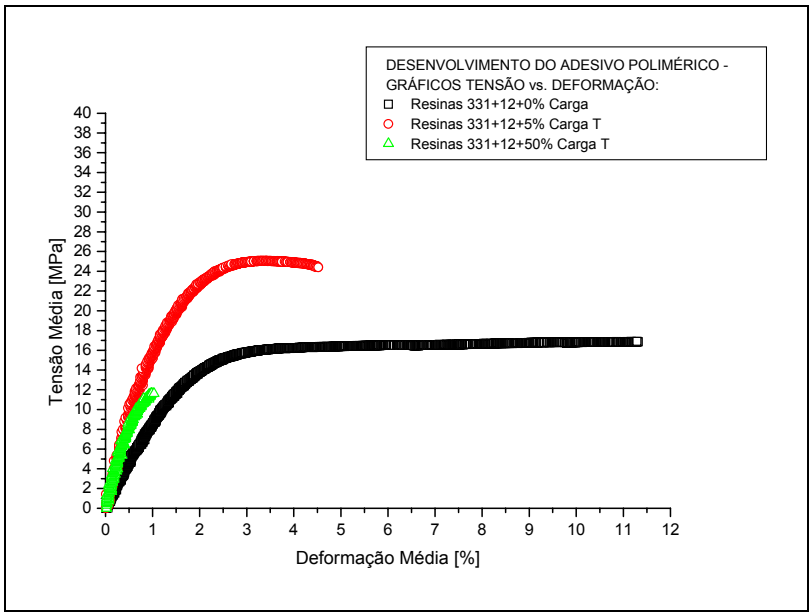


Figura 107: Gráficos da tensão média vs. deformação média para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12, modificadas pela variação da adição da carga particulada de Talco.

Para a carga particulada de Talco, do mesmo modo do observado para a carga particulada de Aerosil© e Quartzo, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento na adição da carga particulada, até 50%, também foi observado que as variações nos comportamentos mecânicos das formulações intermediárias consistiram no aumento progressivo dos valores da tensão média de fratura até um valor máximo, a partir do qual foi observada a diminuição dos valores destas propriedades.

Para a propriedade Ductilidade, foi observada uma diminuição progressiva dos valores da deformação média na fratura com o aumento da adição da carga. O mesmo comportamento foi observado para a propriedade Tenacidade Média à Fratura, ou área sob a curva no gráfico tensão média vs. deformação média.

A Tabela 31 apresenta o resumo das propriedades mecânicas sob tração, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para as famílias dos adesivos poliméricos desenvolvidos com o carga particulada de Talco, com a variação na adição de carga.

Tabela 31: Propriedades mecânicas sob tração dos adesivos desenvolvidos a partir da resina epóxi 331 e endurecedor 12, modificadas pela variação na adição da carga particulada de Talco.

Matriz Polimérica / Desvio Padrão	Módulo de Elasticidade - E [Gpa]	Limite de Resistência - σR [MPa]	Ductilidade [%]	Tenacidade à Fratura [J]	Produto: σR vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]	Energia de Fratura [kJ/m2]
331+12+0%Carga	0,86	16,90	11,29	1,48	24,95	42,73
DESVPADP	0,05	0,84	1,13	0,07	1,25	2,14
331+12+5%T	1,48	24,39	4,52	0,82	19,88	22,95
DESVPADP	0,07	1,22	0,45	0,06	0,99	1,15
331+12++10%T	1,45	22,73	3,50	0,71	16,18	19,15
DESVPADP	0,07	1,14	0,35	0,05	0,81	0,96
331+12++15%T	1,44	22,63	2,36	0,45	10,20	12,31
DESVPADP	0,07	1,13	0,24	0,04	0,51	0,62
331+12+20%T	1,42	20,86	2,29	0,41	8,64	11,33
DESVPADP	0,07	1,04	0,23	0,04	0,43	0,57
331+12+25%T	1,38	19,60	2,27	0,31	6,08	8,56
DESVPADP	0,07	0,98	0,23	0,05	0,30	0,43
331+12+30%T	1,35	18,37	2,18	0,29	5,24	6,82
DESVPADP	0,07	0,92	0,22	0,06	026	0,34
331+12+35%T	1,31	17,20	1,65	0,18	3,07	4,91
DESVPADP	0,07	0,86	0,16	0,04	0,15	0,24
331+12+40%T	1,28	15,75	1,43	0,17	2,73	4,88
DESVPADP	0,06	0,79	0,14	0,04	0,14	0,24
331+12+45%T	1,19	13,93	1,27	0,13	1,82	3,91
DESVPADP	0,06	0,70	0,13	0,03	0,09	0,20
331+12+50%T	1,15	11,61	1,03	0,11	1,26	3,03
DESVPADP	0,06	0,58	0,10	0,03	0,06	0,15

Pela Tabela, no estudo da variação na adição carga nos adesivos poliméricos reforçados com "filler' de Talco, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento na adição da carga particulada, até 50%, foram obtidas composições com diferenças significativas nas propriedades mecânicas, sob tração.

Para a faixa de adições de carga, de 0% até o valor máximo de 50%, foram observadas diminuições dos valores das propriedades de Ductilidade, de 11,29 a 1,03%. Tenacidade à Fratura, de 1,48 a 0,11 J e da Energia de Fratura de 42,73 a 3,03 kJ/m^2.

Para as propriedades Limite de Resistência e Módulo de Elasticidade, para a faixa de adições de carga entre 0 e 5%, foram observados aumentos progressivos nos valores, respectivamente de 16,90 a 24,39 MPa e de 0,86 a 1,48 GPa. A partir da adição de 5% até o valor máximo de 50%, foram observadas diminuições dos valores destas propriedades, respectivamente de 24,39 a 11,61 MPa, e de 1,48 a 1,15 GPa.

A seguir, na seção denominada Análise das Propriedades Mecânicas, serão apresentadas as análises detalhadas da variação de cada uma destas propriedades, para os adesivos poliméricos reforçados com os "fillers" de Aerosil©, Quartzo e Talco, em função da variação na adição de cargas.

3.4. Análise das Propriedades Mecânicas

3.4.1. Limite de Resistência

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil©

A Figura 108 mostra o gráfico da variação do Limite de Resistência com a adição da carga particulada de Aerosil©, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

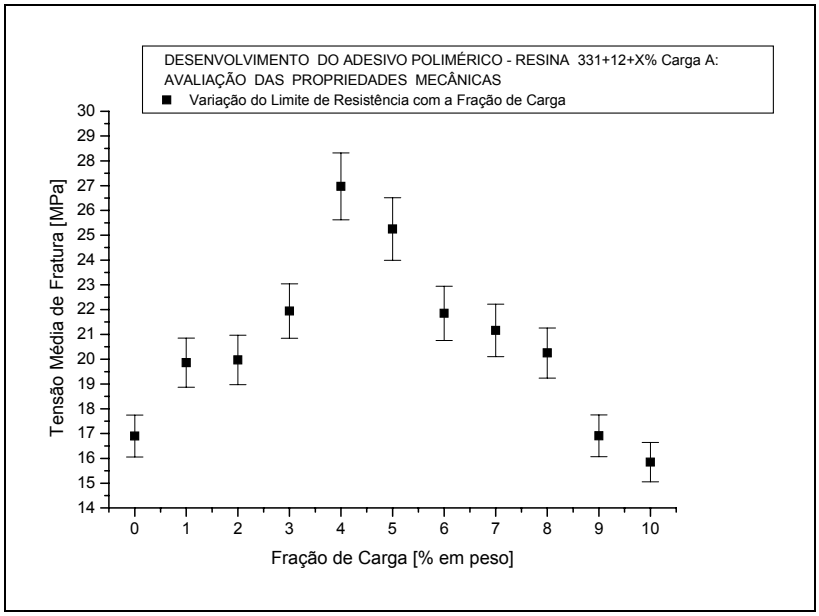


Figura 108: Variação do Limite de Resistência com a adição da carga particulada de Aerosil©, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil© foi observado um comportamento polinomial de 4ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação na adição de carga, entre 0 e 10%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Aerosil© foi obtido um valor da tensão média de fratura de 16,90 MPa. Com o aumento na adição de carga, até 4%, foi obtido o valor máximo de 26,97 MPa. Para a adição máxima de 10% foi obtido o valor mínimo de 15,85 MPa.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Quartzo

A Figura 109 mostra o gráfico da variação do Limite de Resistência com a adição da carga particulada de Quartzo, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

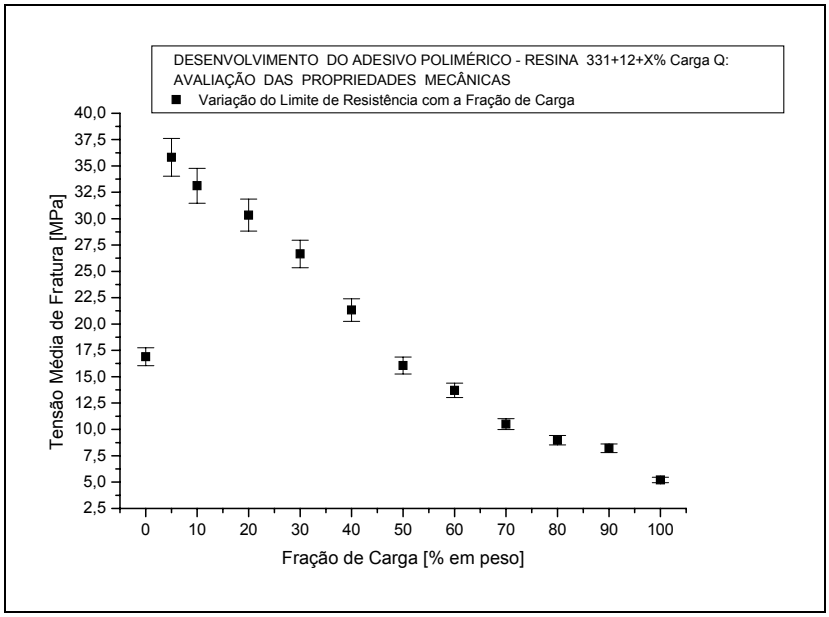


Figura 109: Variação do Limite de Resistência com a adição da carga particulada de Quartzo, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Quartzo foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação na adição de carga, a partir de 5 até 100%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Quartzo foi obtido um valor da tensão média de fratura de 16,90 MPa. Com o aumento na adição de carga, até 5%, foi obtido o valor máximo de 24,39 MPa. Para a adição máxima de 100% foi obtido o valor mínimo de 5,20 MPa.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Talco

A Figura 110 mostra o gráfico da variação do Limite de Resistência com a adição da carga particulada de Talco, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

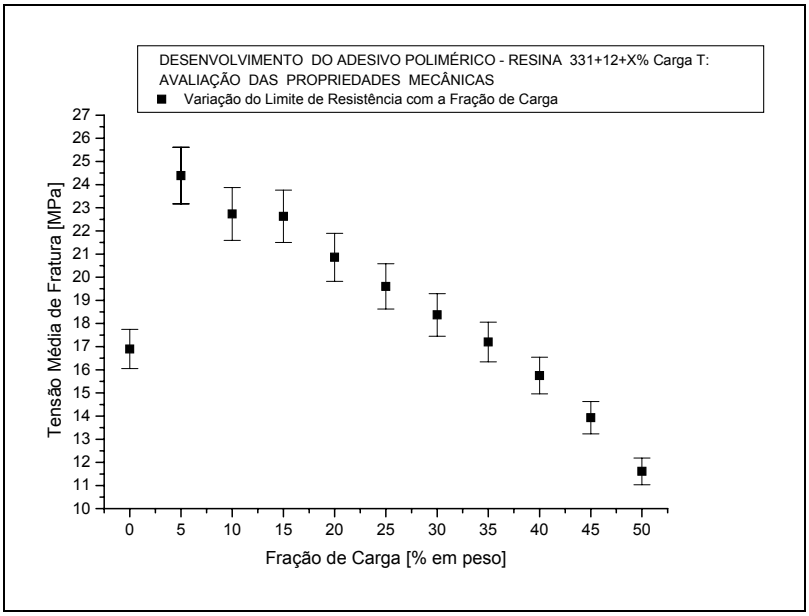


Figura 110: Variação do Limite de Resistência com a adição da carga particulada de Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Talco foi observado um decaimento polinomial de 2ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação na adição de carga, a partir de 5 até 50%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Talco foi obtido um valor da tensão média de fratura de 16,90 MPa. Com o aumento na adição de carga, até 5%, foi obtido o valor máximo de 24,39 MPa. Para a adição máxima de 50% foi obtido o valor mínimo de 11,61 MPa.

Adesivos 331+12+ Cargas de Aerosil©, Quartzo e Talco

A Figura 111 apresenta, reunidos, os gráficos da variação do Limite de Resistência, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos com a variação na adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco.

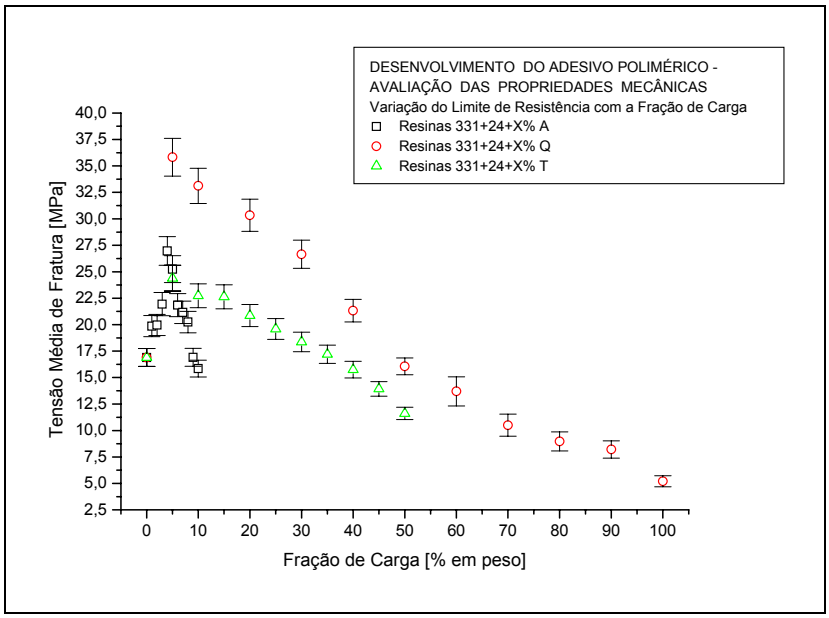


Figura 111: Gráficos reunidos da variação do Limite de Resistência com a adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil©, Quartzo e Talco, foram observadas variações de 59,58; 111,95 e 44,31% nos valores de tensão média de fratura, para variações totais de 4, 5 e 5% na adição de cargas. Deste modo, resultaram, respectivamente, os coeficientes de variação da propriedade/ variação da fração de cargas iguais a 14,89; 22,39 e 8,86.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da variação da propriedade Limite de Resistência/ variação da adição de carga, demonstram o maior aumento do Limite de Resistência, com o aumento na adição de carga, para os adesivos poliméricos reforçados com "filler" de Quartzo, devido ao reforço por dispersão de partículas finas.

Para os adesivos poliméricos reforçados com "filler" de Aerosil© e Talco, com o aumento na adição de carga, também foram observados efeitos positivos no Limite de Resistência.

3.4.2. Ductilidade

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil©

A Figura 112 mostra o gráfico da variação da Ductilidade com a adição da carga particulada de Aerosil©, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

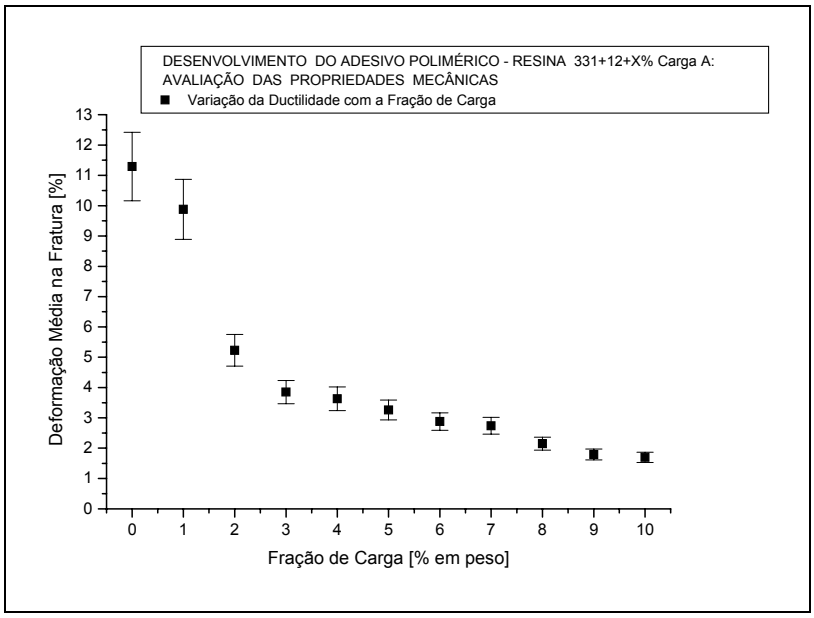


Figura 112: Variação da Ductilidade com a adição da carga particulada de Aerosil©, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil© foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação na adição de carga, entre 0 e 10%. Para as composições sem adição de carga particulada de Aerosil© foi obtido o valor máximo de 11,29%. Para a adição máxima de 10% foi obtido o valor mínimo de 1,70%.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Quartzo

A Figura 113 mostra o gráfico da variação da Ductilidade com a adição da carga particulada de Quartzo, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

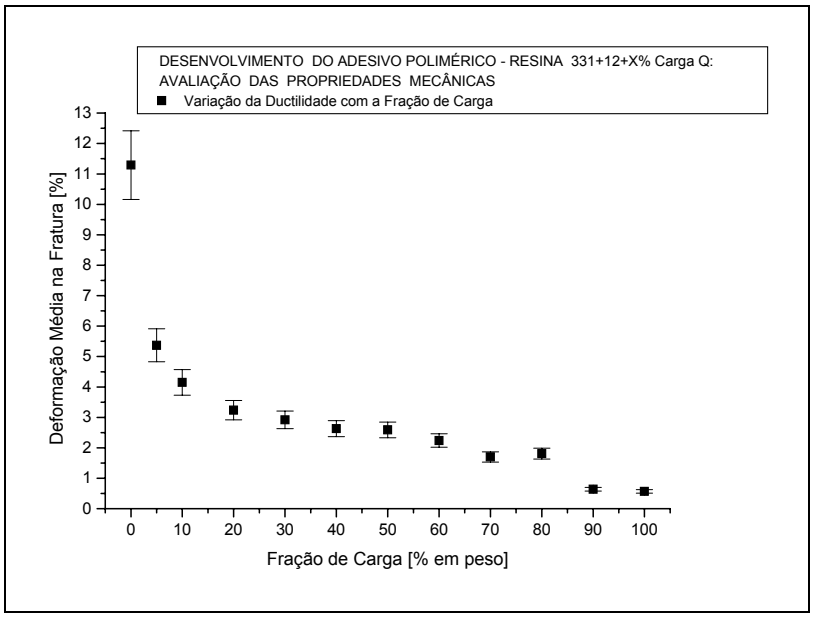


Figura 113: Variação da Ductilidade com a adição da carga particulada de Quartzo, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Quartzo foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação na adição de carga, entre 0 e 100%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Quartzo foi obtido o valor máximo da deformação média na fratura de 11,29%. Para a adição máxima de 100% foi obtido o valor mínimo de 0,57%.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Talco

A Figura 114 mostra o gráfico da variação da Ductilidade com a adição da carga particulada de Talco, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

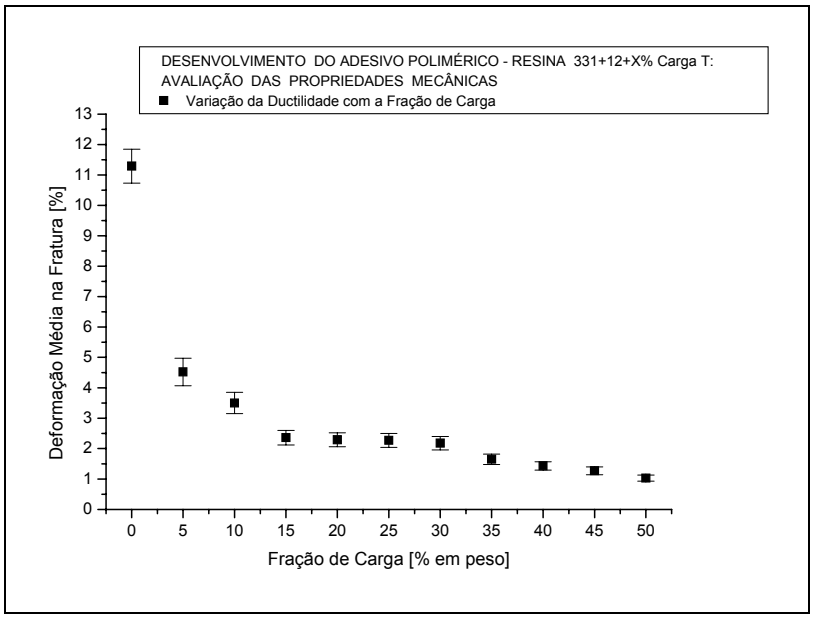


Figura 114: Variação da Ductilidade com a adição da carga particulada de Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Talco foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação na adição de carga, entre 0 e 50%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Talco foi obtido o valor máximo da deformação média na fratura de 11,29%. Para a adição máxima de 50% foi obtido o valor mínimo de 1,03%.

Adesivos 331+12+ Cargas de Aerosil©, Quartzo e Talco

A Figura 115 apresenta, reunidos, os gráficos da variação da Ductilidade, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos, com a variação da adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco.

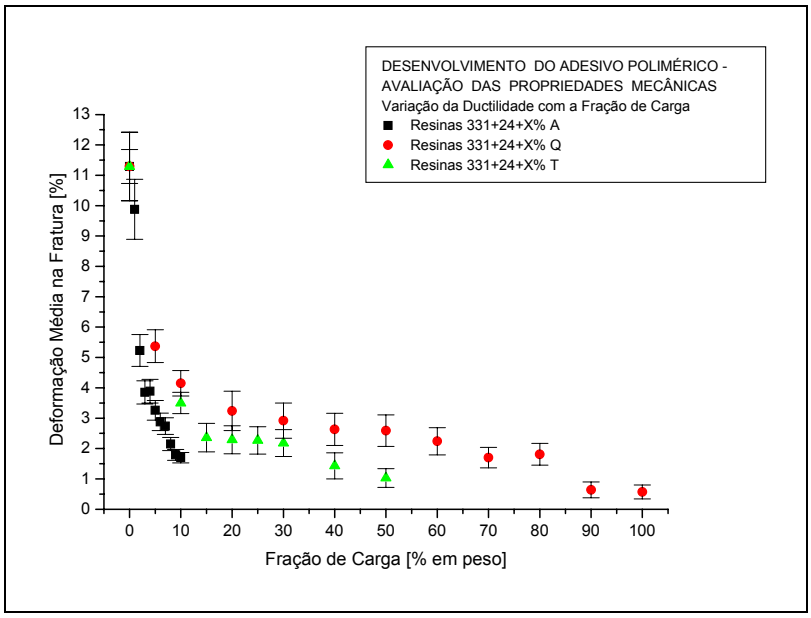


Figura 115: Gráficos reunidos da variação da Ductilidade com a adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil©, Quartzo e Talco, foram observadas variações de -84,94; -94,95 e -90,87% nos valores de deformação média na fratura, para variações totais de 10, 100 e 50% na adição de cargas. Deste modo, resultaram, respectivamente, os coeficientes de variação da propriedade/ variação da fração de cargas iguais a -8,94; -0,95 e -1,82.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da propriedade Ductilidade/ variação da adição de carga, demonstra a maior diminuição da Ductilidade, com o aumento na adição de carga, devido ao reforço por dispersão de partículas finas, para os adesivos poliméricos reforçados com "filler" de Aerosil©.

Para os adesivos poliméricos reforçados com reforçados com "filler" de Quartzo e Talco também foram observados efeitos negativos na Ductilidade, com o aumento da adição de cargas.

3.4.3. Módulo de Elasticidade

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil©

A Figura 116 mostra o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com a adição da carga particulada de Aerosil©, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

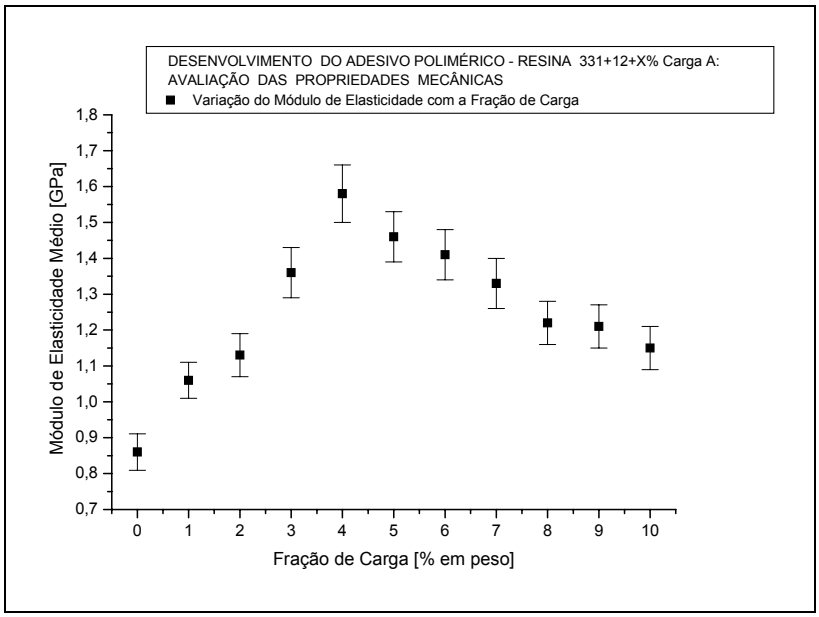


Figura 116: Variação do Módulo de Elasticidade com a adição da carga particulada de Aerosil©, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil© foi observado um comportamento polinomial de 4ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação na adição de carga, entre 0 e 10%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Aerosil© foi obtido um valor mínimo do Módulo de Elasticidade médio de 0,86 GPa. Com o aumento na adição de carga, até 4%, foi obtido o valor máximo de 1,58 GPa. Para a adição máxima de 10% foi obtido o valor de 1,15 GPa.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Quartzo

A Figura 117 mostra o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com a adição da carga particulada de Quartzo, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

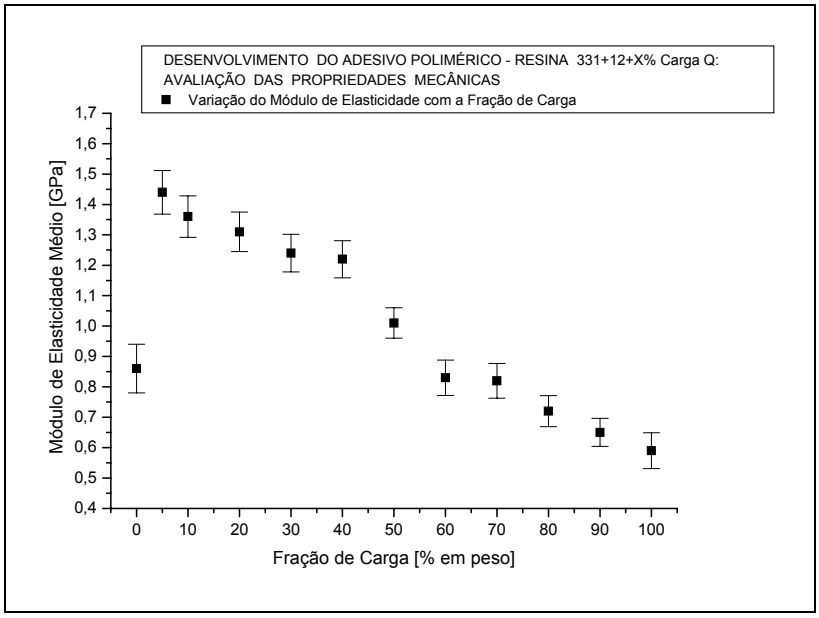


Figura 117: Variação do Módulo de Elasticidade com a adição da carga particulada de Quartzo, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Quartzo foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação na adição de carga, a partir de 5 até 100%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Quartzo foi obtido um valor do Módulo de Elasticidade médio de 0,86 GPa. Com o aumento na adição de carga, até 5%, foi obtido o valor máximo de 1,44 GPa. Para a adição máxima de 100% foi obtido o valor mínimo de 0,59 GPa.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Talco

A Figura 118 mostra o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com a adição da carga particulada de Talco, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

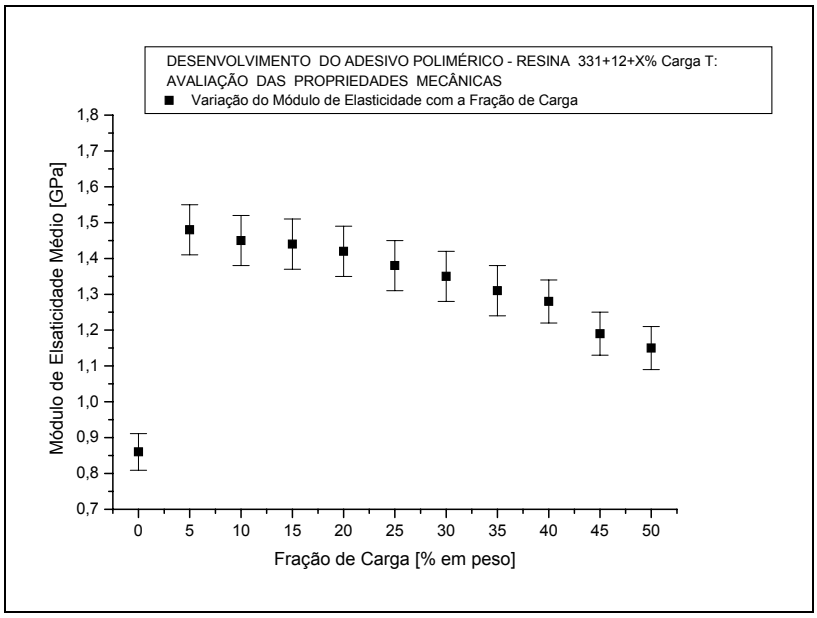


Figura 118: Variação do Módulo de Elasticidade com a adição da carga particulada de Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Talco foi observado um decaimento polinomial de 2ª ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação na adição de carga, a partir de 5 até 50%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Quartzo foi obtido um valor mínimo do Módulo de Elasticidade médio de 0,86 GPa. Com o aumento na adição de carga, até 5%, foi obtido o valor máximo de 1,48 GPa. Para a adição máxima de 50% foi obtido o valor de 1,15 GPa.

Adesivos 331+12+ Cargas de Aerosil©, Quartzo e Talco

A Figura 119 apresenta, reunidos, os gráficos da variação do Módulo de Elasticidade, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos, com a variação da adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco.

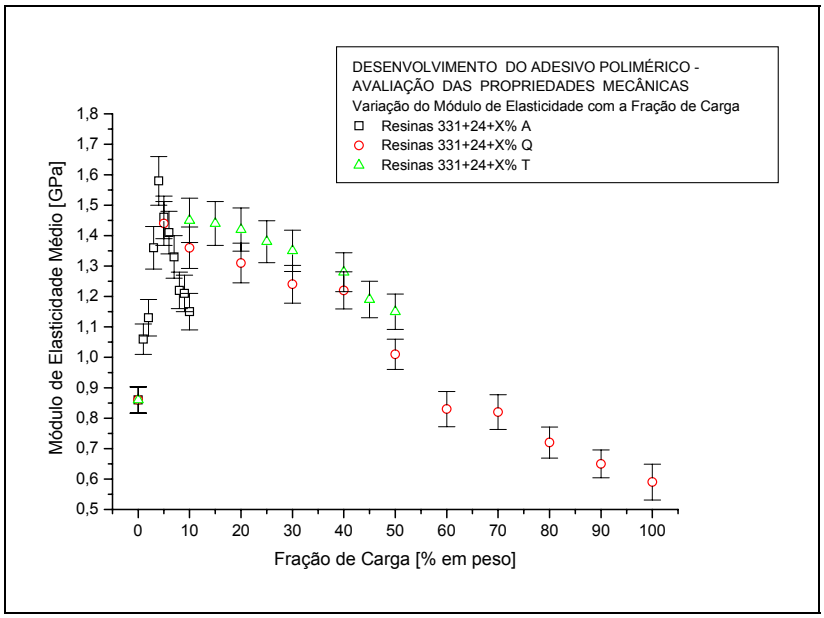


Figura 119: Gráficos reunidos da variação do Módulo de Elasticidade com a adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil©, Quartzo e Talco, foram observadas variações de 83,72; 67,44 e 72,09% nos valores do Módulo de Elasticidade, para variações totais de 4, 5 e 5% na adição de cargas. Deste modo, resultaram, respectivamente, os coeficientes de variação da propriedade/ variação da fração de cargas iguais a 20,93; 13,49 e 14,42.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da variação da propriedade Módulo de Elasticidade/ variação da adição de carga, demonstram o maior aumento do Módulo de Elasticidade, com o aumento na adição de carga, também devido ao reforço por dispersão de partículas finas para os adesivos poliméricos reforçados com "filler" de Aerosil©.

Para os adesivos poliméricos reforçados com reforçados com "filler" de Quartzo e Talco, com o aumento na adição de carga, também foram observados efeitos positivos no Módulo de Elasticidade, devido ao reforço por dispersão de partículas finas.

3.4.4. Tenacidade à Fratura

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil©

A Figura 120 mostra o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com a adição da carga particulada de Aerosil©, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

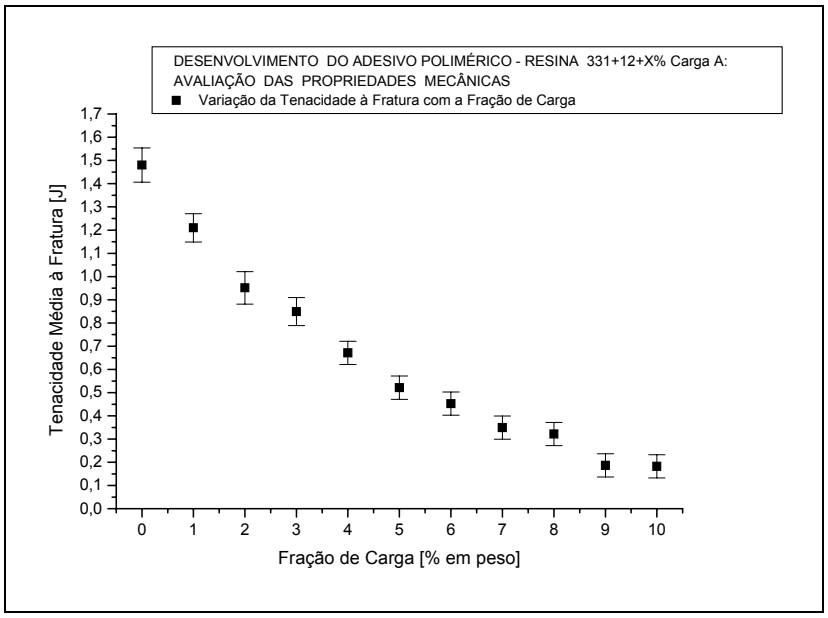


Figura 120: Variação da Tenacidade à Fratura com a adição da carga particulada de Aerosil©, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil© foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação na adição de carga, entre 0 e 10%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Aerosil© foi obtido o valor máximo da Tenacidade à Fratura média de 1,48 J. Para a adição máxima de 10% foi obtido o valor mínimo de 0,18 J.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Quartzo

A Figura 121 mostra o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com a adição da carga particulada de Quartzo, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

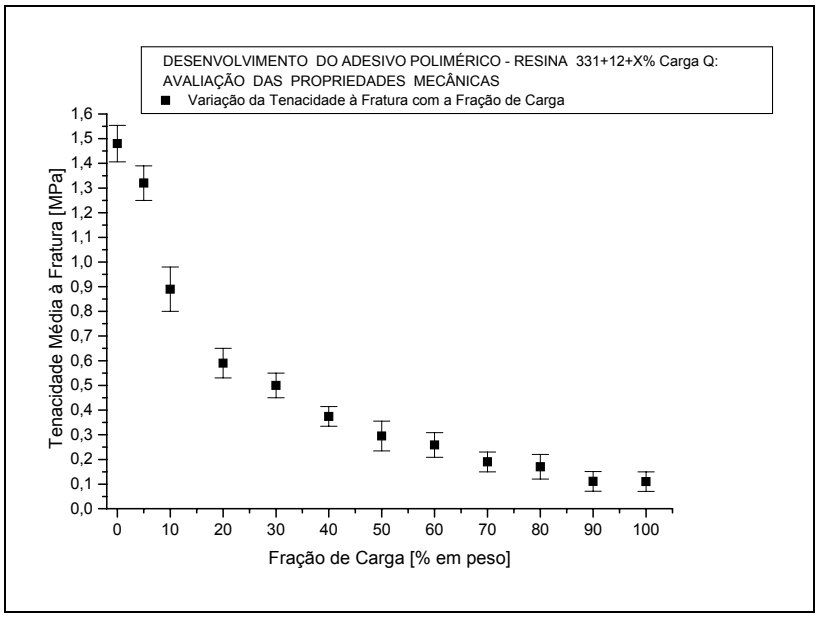


Figura 121: Variação da Tenacidade à Fratura com a adição da carga particulada de Quartzo, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Quartzo foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação na adição de carga, entre 0 e 100%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Quartzo foi obtido o valor máximo da Tenacidade à Fratura média de 1,48 J. Para a adição máxima de 100% foi obtido o valor mínimo de 0,11 J.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Talco

A Figura 122 mostra o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com a adição da carga particulada de Talco, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

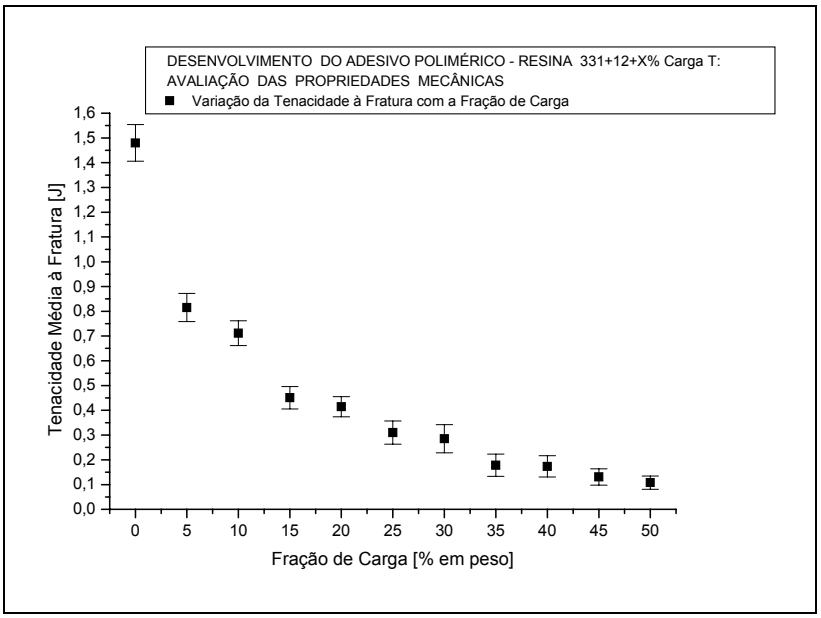


Figura 122: Variação da Tenacidade à Fratura com a adição da carga particulada de Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Talco foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação na adição de carga, entre 0 e 50%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Talco foi obtido o valor máximo da Tenacidade à Fratura média de 1,48 J. Para a adição máxima de 50% foi obtido o valor mínimo de 0,11 J.

Adesivos 331+12+ Cargas de Aerosil©, Quartzo e Talco

A Figura 123 apresenta, reunidos, os gráficos da variação da Tenacidade à Fratura, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos, com a variação da adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco.

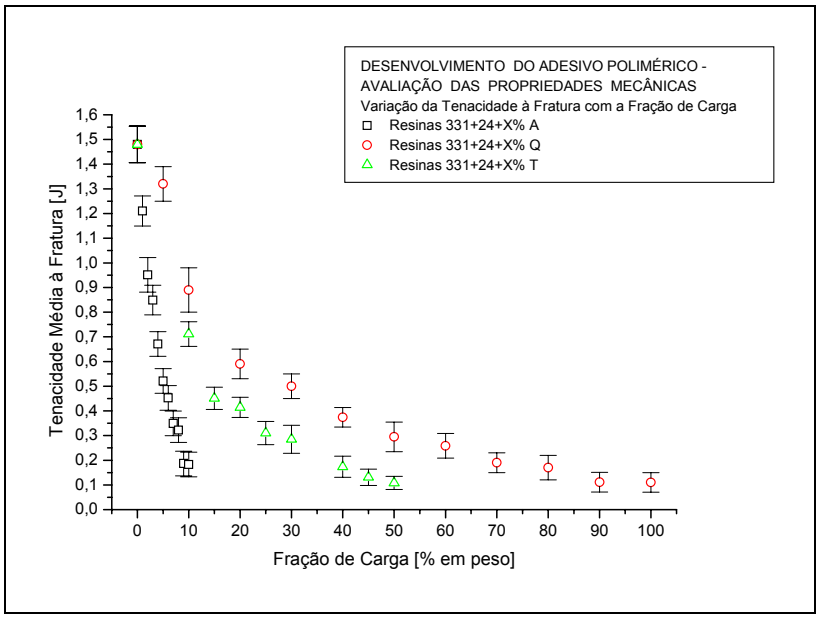


Figura 123: Gráficos reunidos da variação Tenacidade à Fratura com a adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil©, Quartzo e Talco, foram observadas variações de -87,83; -92,57 e -92,57% nos valores Tenacidade Média à Fratura, para variações totais de 10, 100 e 50% na adição de cargas. Deste modo, resultaram, respectivamente, os coeficientes de variação da propriedade/ variação da fração de cargas iguais a -8,78; -0,93 e -1,85.

Comparativamente, a diferença entre os valores dos coeficientes de variação da variação da propriedade Tenacidade à Fratura/ variação da adição de carga, demonstram uma maior diminuição da Tenacidade à Fratura, com o aumento na adição de carga, devido à ocorrência do reforço por dispersão de partículas finas, para os adesivos poliméricos reforçados com "filler" de Aerosil©.

Para os adesivos poliméricos reforçados com reforçados com "filler" de Quartzo e Talco, com o aumento na adição de carga, também foram observados efeitos negativos na Tenacidade à Fratura.

3.4.5. Seleção do Adesivo Polimérico para o Sistema de Reparo

3.4.5.1. Propriedade Produto: Limite de Resistência vs. Tenacidade à Fratura

A seleção do adesivo polimérico compósito otimizado foi baseada no critério da obtenção dos maiores valores da propriedade "Produto Limite de Resistência x Tenacidade à Fratura".

Inicialmente, este critério foi utilizado na seleção da composição otimizada para cada tipo de "filler" de Aerosil©, Quartzo e Talco. Com a otimização da composição para cada tipo de "filler", foi novamente utilizado este critério para a comparação entre as composições otimizadas de cada tipo de "filler", e com isso, efetuar a seleção final do adesivo polimérico do sistema de material compósito a ser desenvolvido.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil©

A Figura 124 mostra o gráfico da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a adição da carga particulada de Aerosil©, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e agente flexibilizador/cura 12.

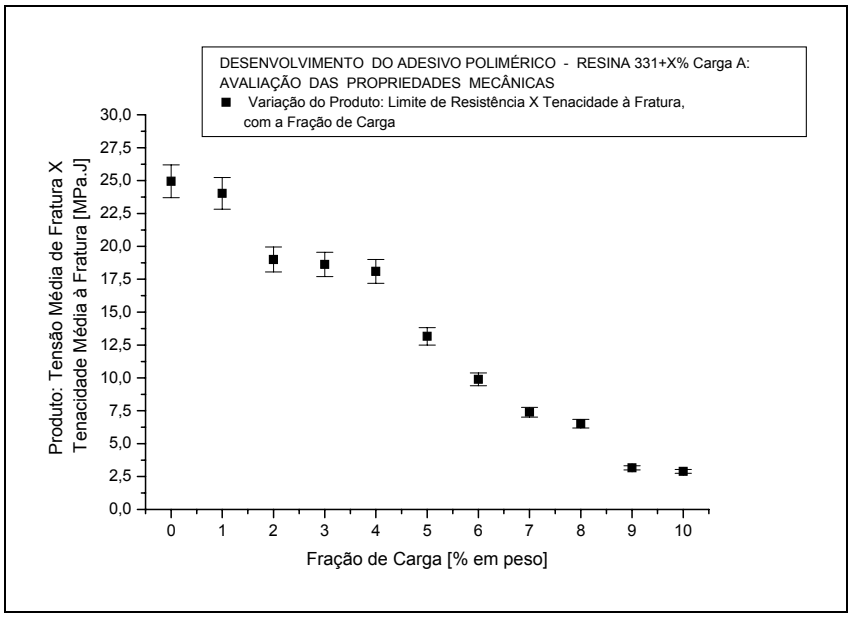


Figura 124: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a adição da carga particulada de Aerosil©, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Aerosil© foi observado um decaimento polinomial de 3ª ordem dos valores da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a variação na adição de carga, entre 0 e 10%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Aerosil© foi obtido o valor máximo do "Produto" médio de 24,95 MPa.J. Com o aumento na adição de carga, até o valor máximo de 10%, foi obtido o valor mínimo de 2,89 MPa.J.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Quartzo

A Figura 125 mostra o gráfico da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a adição da carga particulada de Quartzo, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

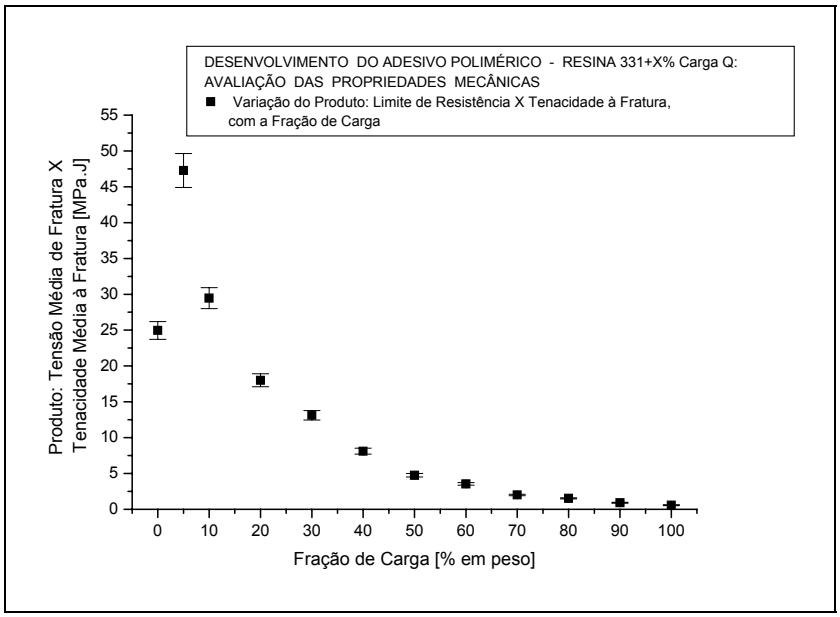


Figura 125: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a adição da carga particulada de Quartzo, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Quartzo foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a variação na adição de carga, a partir de 5 até 100%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Quartzo foi obtido um valor do "Produto" médio de 24,95 MPa.J. Com o aumento na adição de carga, até 5%, foi obtido o valor máximo de 47,28 MPa.J. Com o aumento na adição de carga, até o valor máximo de 100%, foi obtido o valor mínimo de 0,57 MPa.J.

Adesivos 331+12+Carga Particulada de Talco

A Figura 126 mostra o gráfico da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a adição da carga particulada de Talco, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos.

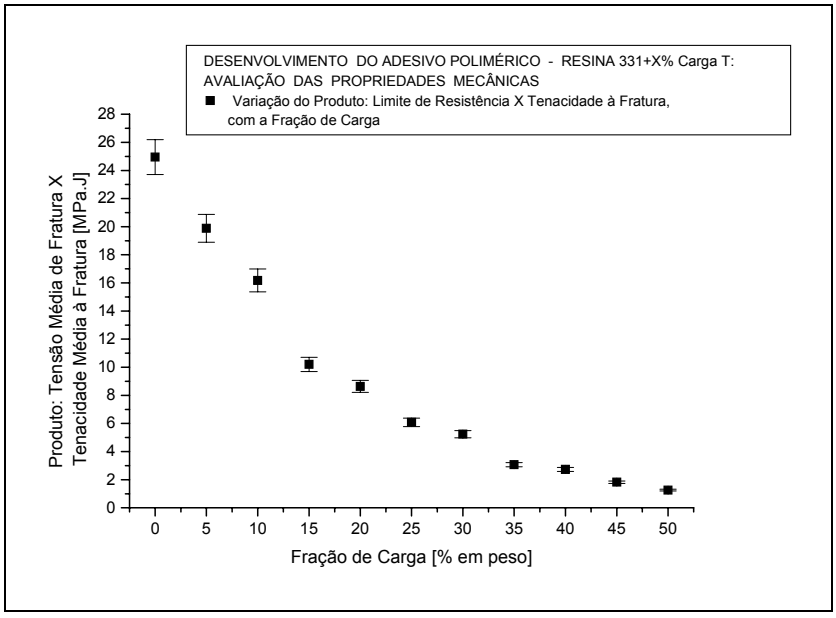


Figura 126: Variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a adição da carga particulada de Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para as composições dos adesivos reforçados com o "filler" de Talco foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a variação da adição de carga, entre 0 e 50%.

Para as composições sem adição de carga particulada de Talco foi obtido o valor máximo do "Produto" médio de 24,95 MPa.J. Com o aumento na adição de carga, até o valor máximo de 50%, foi obtido o valor mínimo de 1,26 MPa.J.

Adesivos 331+12+ Cargas de Aerosil©, Quartzo e Talco

A Figura 127 apresenta, reunidos, os gráficos da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para os adesivos poliméricos desenvolvidos, com a variação da adição das cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco.

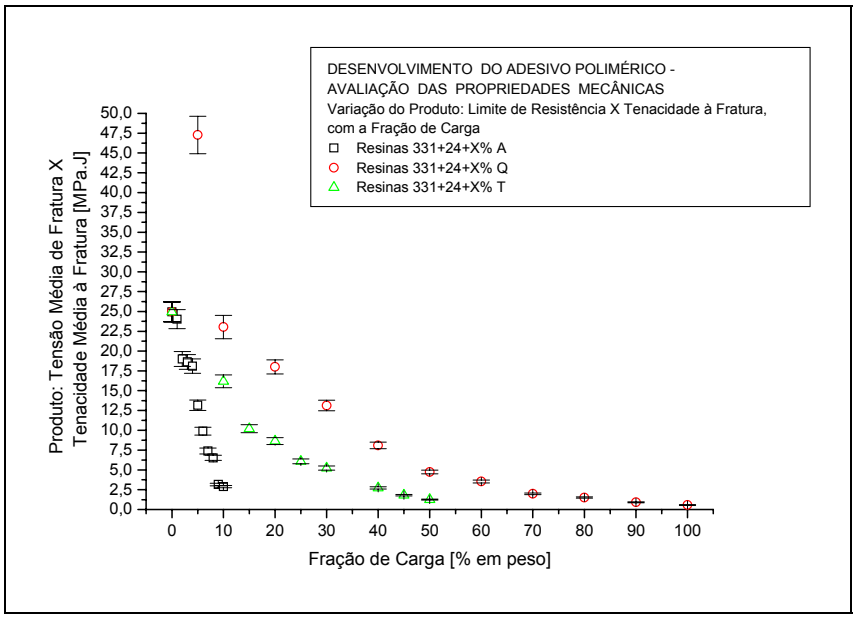


Figura 127: Gráfico reunidos da variação da propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a adição da cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco, para os adesivos desenvolvidos a partir das resinas epóxi 331 e endurecedor 12.

Para os adesivos poliméricos reforçados com o "filler" de Aerosil© e Talco, todas as composições apresentaram os valores do "Produto" médio inferiores ao obtido pela composição do adesivo polimérico sem a adição de "fillers", que apresentou o valor do "Produto" médio de 24,95 MPa.J.

Portanto, para os adesivos poliméricos reforçados com os "fillers" de Aerosil e Quartzo não houve composições otimizadas que apresentaram o valor da propriedade "produto" maior do que o adesivo polimérico sem adição de cargas particuladas.

Para os adesivos poliméricos reforçados com o "filler" de Quartzo, as composições com adição de carga de 5%, apresentaram o valor máximo do "Produto" médio de 47,28 MPa.J.

Portanto, para os adesivos poliméricos reforçados com o "filler" de Quartzo, a seleção inicial do adesivo polimérico otimizado, segundo o critério de maior valor da

propriedade “Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura”, é dada pela composição denominada 331+12+5%Q.

Comparativamente, a composição otimizada do adesivo polimérico reforçado com o “filler” de Quartzo, denominada 331+12+5%Q, apresentou um valor da propriedade “Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura” 89,49% maior do que a composição do adesivo polimérico sem a adição de “fillers”.

Portanto, como conclusão da análise das propriedades mecânicas sob tração dos sistemas de adesivos poliméricos modificados, a seleção final do adesivo polimérico a ser utilizado no sistema de reparo é dado pelo adesivo polimérico otimizado com a composição denominada 331+12+5%Q, devido ao maior valor obtido para a propriedade “Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura”.

3.5. Análises Fractográficas

3.5.1. Adesivo 331+12+0%Carga

3.5.1.1. Adesivo 331+12+0%Carga – Vista Geral

A Figura 128 mostra a micrografia estereoscópica da superfície de fratura do corpo de prova do adesivo polimérico com a composição 331+12+0%Carga, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A e C.

Esta composição consiste da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), sem pré-diluição, não-modificada, curada com o agente flexibilizador/cura à base de poliamida, sem a adição de "fillers".

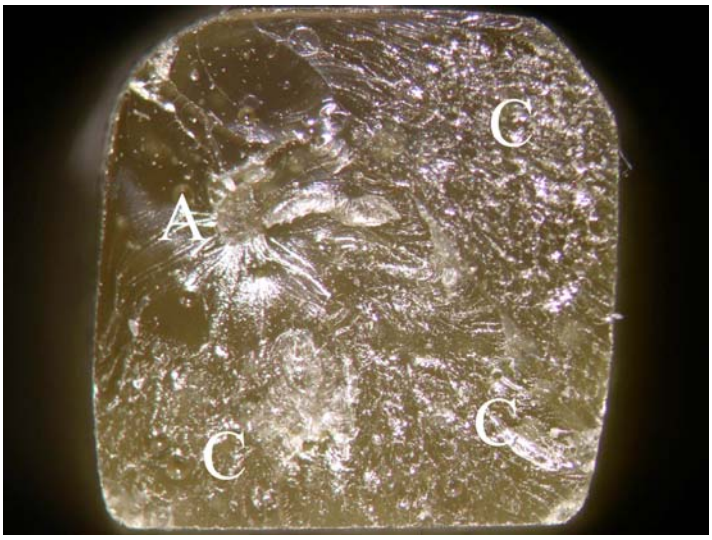


Figura 128: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do adesivo 331+12+0%Carga, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A e C.

a) Morfologia da Superfície de Fratura

Na fratura desta composição não-reforçada, foi observado um padrão característico de fratura. Porém, não foi possível a distinção das três regiões básicas de fratura, sendo distinguidas apenas as regiões de iniciação de trincas (Região A) e de propagação final de trincas (Região C).

Além disso, foi observada a morfologia com aspecto muito áspero devido à alta rugosidade do relevo da superfície de fratura.

b) Tipo de Fratura e Modo de Propagação de Trincas

Para esta composição não-reforçada, a morfologia da superfície de fratura observada, com um padrão de fratura característico e com aspecto muito áspero ou rugoso, é um exemplo clássico de fratura do tipo frágil com propagação da trinca de modo instável (tipo B) [132,133,134].

Sistemas de adesivos epóxi com a adição de agentes flexibilizadores/cura favorecem a propagação de modo instável (tipo B), devido a alta capacidade de deformação plástica dos mesmos [147,148,149].

Portanto, este comportamento sob fratura observado para esta composição não-reforçada é devido, possivelmente, aos altos valores de tenacidade à fratura e energia de fratura, respectivamente, 1,48 J e 42,73 J/m^2, obtidos nos ensaios de tração, e com isso a alta capacidade de deformação plástica desta composição.

c) Propagação de Trinca do Modo Instável: Efeito de Embotamento da Ponta da Trinca

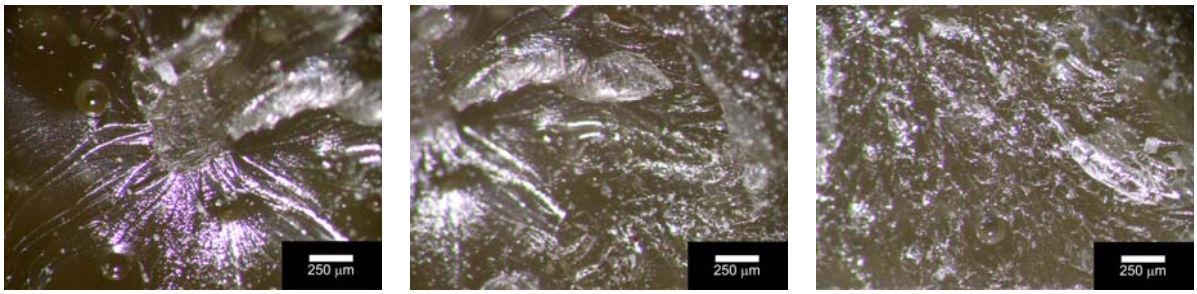
Na fratura desta composição não-reforçada, foi observada uma maior presença do efeito de embotamento da ponta da trinca na superfície de fratura desta composição.

Segundo a teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, a grande presença do efeito de embotamento da ponta da trinca é devido aos altos valores de tenacidade à fratura e de energia de fratura e com isso a alta capacidade de deformação plástica desta composição [145,146,147,149,150,151].

Porém, mesmo com a maior presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, as condições de propagação da fratura ainda permaneceram de modo frágil, com baixo valor de energia para iniciação de trincas [132,133,134].

3.5.1.2. Adesivo 331+12+0%Carga – Regiões A, B Teórica e C

A Figura 129 mostra as micrografias estereoscópicas das regiões das superfícies de fratura do corpo de prova do adesivo polimérico com a composição 331+12+0%Carga, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 32X: (a) Região A; (b) Região B Teórica; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 129: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz desenvolvida 331+12+0%Carga, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região A - extensão; (c) Região C.

a) Região de Iniciação de Trinca - Região A

Para a região de iniciação de trincas (Região A), foi observado um grande tamanho para esta região, suprimindo, desta forma, o local da região teórica de transição de trincas (região B).

O aspecto ainda espelhado da superfície de fratura desta região de fratura, com pouco relevo ou baixa rugosidade, está relacionado ainda ao baixo nível de concentração de tensões no início do processo de fratura, ou iniciação da trinca, e a baixa velocidade de propagação da trinca principal [139,140].

Para resinas epóxi e materiais compósitos, o tamanho da região de iniciação da trinca está relacionado ao comprimento crítico da trinca [139,140].

Para esta composição não-reforçada, o grande tamanho observado para a região de iniciação de trinca (região A) indica uma alta energia necessária para a iniciação de trinca e um grande tamanho crítico da trinca. [132,133,134].

b) Região de Propagação Final de Trincas - Região C

Para esta composição não-reforçada, logo após a região de iniciação de trincas (região A), novamente devido a grande presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, ao invés da presença da região de transição de trincas (Região B), foi observada a região de propagação final de trinca (região C).

Além disso, também foram observados aumentos significativos na rugosidade das superfícies de fratura desta região em relação à região de iniciação de trincas (Região A).

c) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Marcas Cônicas

Na parte final da região de propagação final de trincas (região C) também foram observadas, na superfície de fratura, marcas cônicas na direção de propagação da trinca principal

Pela teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, as marcas cônicas estão presentes, para as fraturas do tipo frágil, somente nas superfícies de fratura com o modo de propagação instável (tipo B).

Além disso, estas marcas cônicas são o lugar geométrico da interseção da frente de propagação da trinca principal com as microtrincas secundárias, que se propagam de forma radial na amostra e em planos diferentes em relação ao plano de propagação da trinca principal e podem ser na forma de parábolas ou elipses [136,140].

Para esta composição não-reforçada, foram observadas marcas na forma de elipses alongadas na direção de propagação da trinca principal.

Deste modo, pode ser afirmado que a velocidade de propagação da trinca principal foi maior que a velocidade de propagação das microtrincas secundárias originando intercessões destas trincas em locais geométricos situados na direção de propagação da trinca principal, em comprimentos maiores que as distâncias de propagação radial das microtrincas.

d) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Estilhaçamento

Para esta composição não-reforçada, devido ao tipo de propagação da trinca de modo instável (tipo B), com a grande presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, foi observada a pequena, quase nula, presença do estilhaçamento da amostra no fim da região de propagação final (região C).

A quase nula presença de estilhaçamento é uma característica marcante da fratura do tipo frágil e com a propagação de trincas de modo instável (tipo B), observada em polímeros termorrígidos não-reforçados como as resinas epóxi com a presença de agentes flexibilizadores/cura com alta capacidade de deformação plástica [143].

3.5.2. Adesivos 331+12+Carga Particulada de Quartzo

3.5.2.1. Adesivos 331+12+5% da Carga Particulada de Quartzo – Vista Geral

A Figura 134 mostra a micrografia estereoscópica da superfície de fratura do corpo de prova do adesivo polimérico com a composição 331+12+5%Q, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

Esta composição consiste da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), sem pré-diluição, não-modificada, curada com o agente flexibilizador/cura à base de poliamida e reforçadas pela adição de "fillers" de Quartzo com a fração de carga de 5%, em peso, sendo esta a composição com as propriedades mecânicas otimizadas e com o valor máximo de adição de carga.

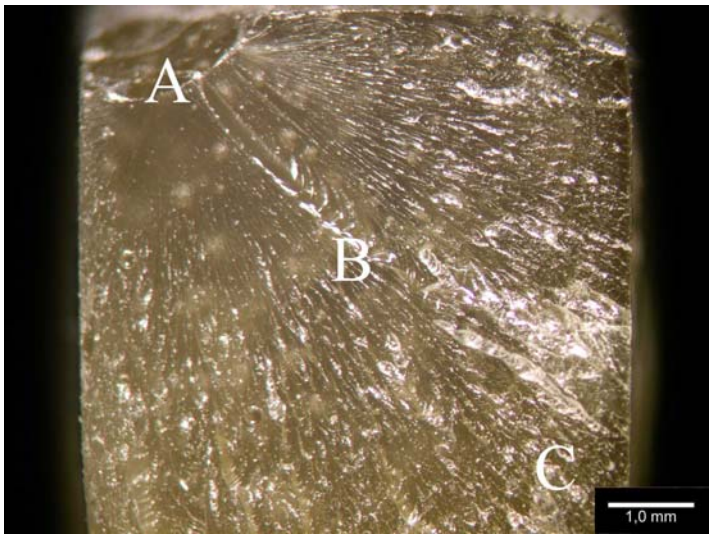


Figura 134: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do adesivo 331+12+5%Q, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

a) Morfologia da Superfície de Fratura

Na fratura desta composição reforçada, um pouco diferente do descrito para a composição não-reforçada, também foi observado um padrão característico de fratura, porém foi possível uma melhor distinção das três regiões básicas de fratura.

Além disso, foi observada a morfologia com aspecto do relevo da superfície de fratura menos áspero ou rugoso.

b) Tipo de Fratura e Modo de Propagação de Trincas

Na fratura desta composição reforçada foi verificada uma pequena mudança no comportamento sob fratura em relação à fratura observada para a composição não-reforçada.

A característica da fratura permaneceu ainda do tipo de fratura frágil e com a propagação de trincas do modo instável (tipo B), porém menos instável do que a característica de fratura observada para a composição não-reforçada.

Portanto, esta pequena mudança no comportamento sob fratura, observada para a composição reforçada, 331+12+5%Q, é devido, possivelmente, aos menores valores de tenacidade à fratura e energia de fratura, obtidos nos ensaios de tração, em relação à composição não-reforçada, 331+12+0%Carga, respectivamente, 1,32 e 1,48 J e 42,73 e 38,23 J/m^2, e com isso a menor capacidade de deformação plástica da composição reforçada.

c) Propagação de Trinca do Modo Instável: Efeito de Embotamento da Ponta da Trinca

Para esta composição reforçada foi verificada uma pequena mudança no comportamento sob fratura em relação ao observado para a composição não-reforçada.

Foi observada uma pequena diminuição da presença do efeito de embotamento da ponta da trinca na superfície de fratura desta composição.

Segundo a teoria de propagação de trincas em polímeros termorrígidos, a menor presença do efeito de embotamento da ponta da trinca é devido aos menores valores de tenacidade à fratura e de energia de fratura e com isso a menor capacidade de deformação plástica desta composição [145, 146, 147, 149, 150, 151].

d) Micromecanismos de Fratura

Quanto aos micromecanismos de fratura, a partir da composição não-reforçada, e com o aumento da adição da fração de carga, na forma de "filler" de Quartzo, até o valor otimizado de 5% em peso, foi verificada uma pequena diminuição da capacidade de deformação plástica, e com isso uma pequena diminuição da ocorrência do efeito de embotamento da ponta da trinca.

Assim, para as composições reforçadas com o "filler" de Quartzo, os possíveis micromecanismos, geralmente atuantes na fratura sob tração das resinas epóxi reforçadas por "fillers" inorgânicos, foram [164,165]:

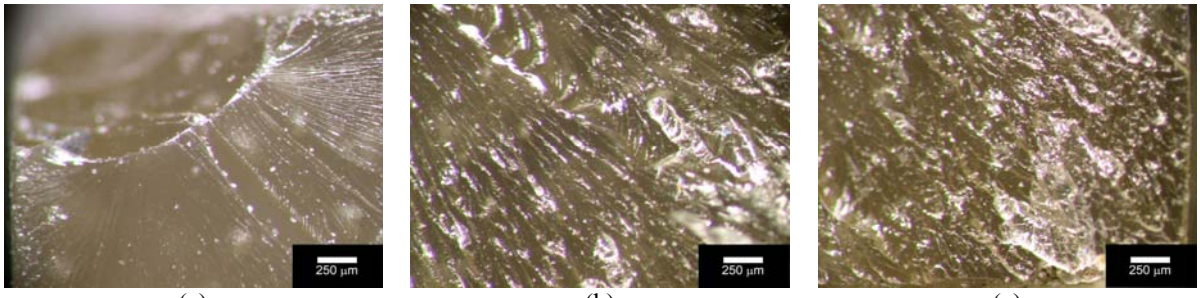
a) Mecanismo de Deflexão de Trinca: gerando um aumento da área superficial de fratura devido à criação de um caminho irregular, ao redor das partículas duras para a propagação de trincas;

b) Efeito de Embotamento da Ponta da Trinca: pela formação de uma região com a deformação plástica da matriz, entre à frente de propagação da trinca e a partícula dura, devido ao aumento da concentração de tensão nestas partículas,

c) Micromecanismo de "crack-pinning" ou ponteamento de trinca: pela diminuição na velocidade e no formato da frente de propagação das trincas durante a sua passagem entre as partículas duras.

3.5.2.2. Adesivos 331+12+5% da Carga Particulada de Quartzo – Regiões A, B e C

A Figura 135 mostra as micrografias estereoscópicas das regiões das superfícies de fratura do corpo de prova dos adesivos polimérico com a composição 331+12+5%Q, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 135: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz desenvolvida 331+12+5%Q, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X: (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.

a) Região de Iniciação de Trinca - Região A

Para esta composição reforçada, do mesmo modo do descrito para a composição não-reforçada, a região de iniciação de trinca (região A), lisa ou com o aspecto espelhado, se desenvolveu em torno do ponto de iniciação da fratura.

Quanto ao tamanho da região de iniciação da trinca (região A), para a composição reforçada 331+12+5%Q, em relação à composição não-reforçada, o menor tamanho observado para esta região de fratura indica uma menor energia necessária para a iniciação de trinca e um menor tamanho crítico da trinca [132, 133, 134].

b) Região de Iniciação de Trinca - Região A – Marcas Radiais

Para esta composição reforçada, em relação à composição não-reforçada, uma importante diferença observada no relevo da superfície de fratura da região de iniciação de trinca (região A), foi a presença de pequenas marcas radiais nesta região.

Estas marcas são atribuídas ao encontro de trincas propagando-se em planos ligeiramente diferentes ao plano de propagação da trinca principal [138].

c) Região de Transição de Trinca - Região B: Microtrincas Secundárias

Para esta composição reforçada, em relação à composição não-reforçada, uma outra importante diferença observada no relevo da superfície de fratura da região de transição de trincas (região B), foi a presença de microtrincas secundárias nesta região.

Com o aumento da capacidade de deformação plástica da composição, a presença das microtrincas secundárias é devido ao fato que à medida que a trinca principal avança, o nível de concentração de tensão na região à frente da ponta da trinca aumenta, aumentando a probabilidade da nucleação de microtrincas secundárias que se deslocam cada vez mais à frente e para fora do plano de propagação da trinca principal [153].

Deste modo, a formação de microtrincas secundárias, na região à frente da propagação da trinca principal, é o principal micromecanismo envolvido na propagação de trincas nos polímeros termorrígidos com maior capacidade de deformação plástica na região à frente da propagação da trinca [154,155].

Assim, o mecanismo de propagação de trincas consiste na junção da trinca principal somada a múltiplas microtrincas secundárias. As trincas secundárias são nucleadas a partir de heterogeneidades pré-existentes no material, em diferentes planos à frente da trinca principal e dentro da região de maior concentração de tensão [154,155].

d) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Marcas Cônicas

Na parte final da superfície de fratura da região de propagação final de trincas (região C) também foram observadas marcas cônicas na parte final da região de propagação de trincas, na direção de propagação da trinca principal.

Para a composição reforçada, do mesmo modo do observado na composição não-reforçada, foram observadas marcas na forma de elipses alongadas na direção de propagação da trinca principal.

e) Região de Propagação Finas de Trincas – Região C: Estilhaçamento

Para a composição reforçada, de modo um pouco diferente do verificado na composição não-reforçada, foi observado um maior estilhaçamento da amostra, no fim da região de propagação final (região C), com maior intensidade do observado para a composição não-reforçada, devido à menor capacidade de deformação plástica desta composição.

3.5.2.3. Adesivos 331+12+100% da Carga Particulada de Quartzo – Vista Geral

A Figura 136 mostra a micrografia estereoscópica da superfície de fratura do corpo de prova do adesivo polimérico com a composição 331+12+100%Q, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

Esta composição consiste da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), sem pré-diluição, não-modificada, curada com o agente flexibilizador/cura à base de poliamida e reforçadas pela adição de "fillers" de Quartzo com a fração de carga de 100%, em peso, sendo esta a composição com o valor máximo de adição de carga.

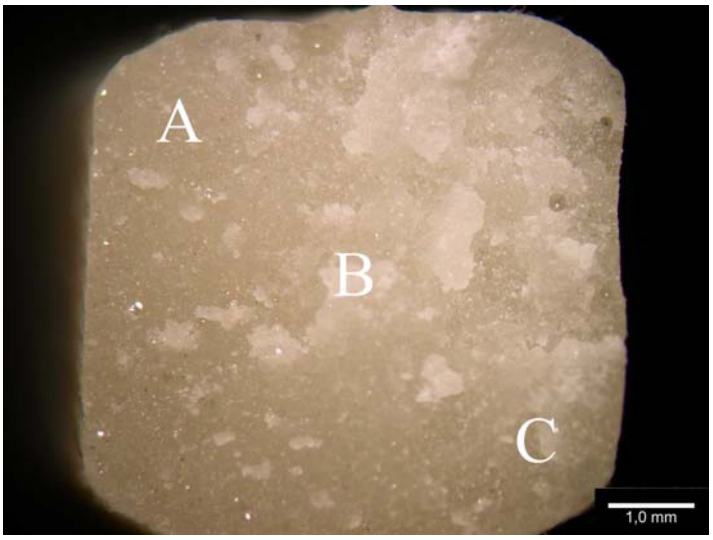


Figura 136: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do adesivo 331+12+100%Q, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

a) Morfologia da Superfície de Fratura

Na fratura desta composição reforçada, de modo diferente do descrito para a fratura da composição não-reforçada, foi observada a morfologia da superfície de fratura com aspecto liso ou espelhado, devido à quase ausência de rugosidade observada em seu relevo.

Deste modo, não foi observado um padrão característico de fratura, e com isso não foi possível efetuar a distinção das três regiões básicas de fratura.

b) Tipo de Fratura e Modo de Propagação de Trincas

Na fratura desta composição reforçada foi verificada uma importante mudança no comportamento sob fratura em relação à fratura observada para a composição não-reforçada.

A característica da fratura permaneceu ainda do tipo de fratura frágil, porém, o modo de propagação da trinca foi modificado, sendo transformado do modo instável da trinca (tipo B) para a propagação do modo estável (tipo C).

A morfologia da superfície de fratura observada, sem um padrão de fratura característico e com aspecto mais liso ou espelhado, devido à quase ausência de rugosidade, é um exemplo clássico de fratura do tipo frágil com propagação da trinca de modo estável (tipo C) [132,133,134].

Na fratura do tipo frágil, a transição entre os dois modos de propagação da trinca, do crescimento instável (tipo B) para o estável (tipo C), é governada pela menor capacidade do material sofrer deformação plástica localizada na região à frente da ponta da trinca [135].

Portanto, em relação à composição não-reforçada, 331+12+0%Carga, a pequena mudança no comportamento sob fratura observada para essa composição reforçada 331+12+100%Q, é devido, possivelmente, aos menores valores de tenacidade à fratura e energia de fratura, respectivamente, 1,48 e 0,11 J e 42,73 e 3,06 J/m^2, obtidos nos ensaios de tração, e com isso a menor capacidade de deformação plástica destas composições.

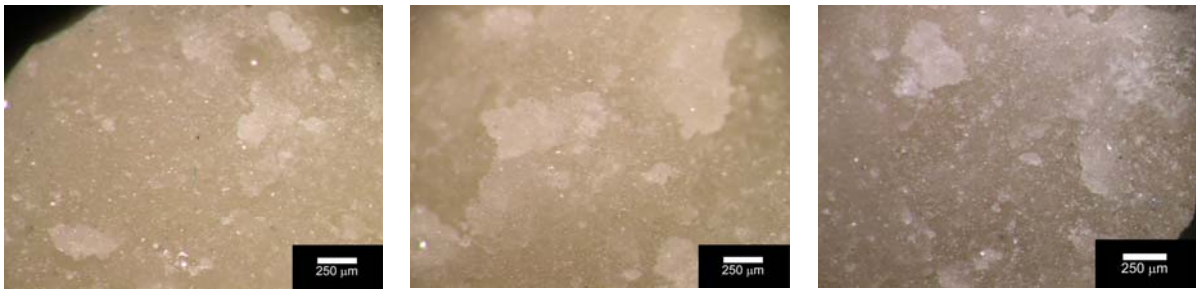
c) Micromecanismos de Fratura

Quanto aos micromecanismos de fratura, a partir da composição não-reforçada, e com o aumento da adição da fração de carga, na forma de "filler" de Quartzo, até o valor máximo de 100% em peso, foi verificada uma grande diminuição da capacidade de deformação plástica, e com isso a grande diminuição da ocorrência do efeito de embotamento da ponta da trinca.

Assim, para as composições reforçadas com o "filler" de Quartzo, os possíveis micromecanismos, geralmente encontrados em resinas epóxi reforçadas por "fillers" inorgânicos, foram [164,165]: deflexão de trinca; embotamento da ponta da trinca; e "crack-pinning" ou ponteamento de trinca.

3.5.2.4. Adesivos 331+12+100% da Carga Particulada de Quartzo – Regiões A, B e C

A Figura 137 mostra as micrografias estereoscópicas das regiões das superfícies de fratura do corpo de prova dos adesivos polimérico com a composição 331+12+100%Q, submetido ao ensaio de tração, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 137: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz desenvolvida 331+12+100%Q, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.

a) Regiões Básicas de Fratura

Quanto às regiões básicas de fratura, para esta composição reforçada, novamente devido ao tipo de propagação da trinca, de modo estável (tipo C), com a diminuição do efeito de embotamento da ponta da trinca pela adição dos "fillers" inorgânicos, foi claramente distinguida apenas a região teórica de propagação final de trincas (região C).

b) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Estilhaçamento

Para esta composição reforçada, de modo diferente do descrito para a composição não-reforçada, devido ao tipo de propagação da trinca de modo estável (tipo C), com a menor presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, foi observada a maior presença do estilhaçamento da amostra no fim da teórica região de propagação final (região C).

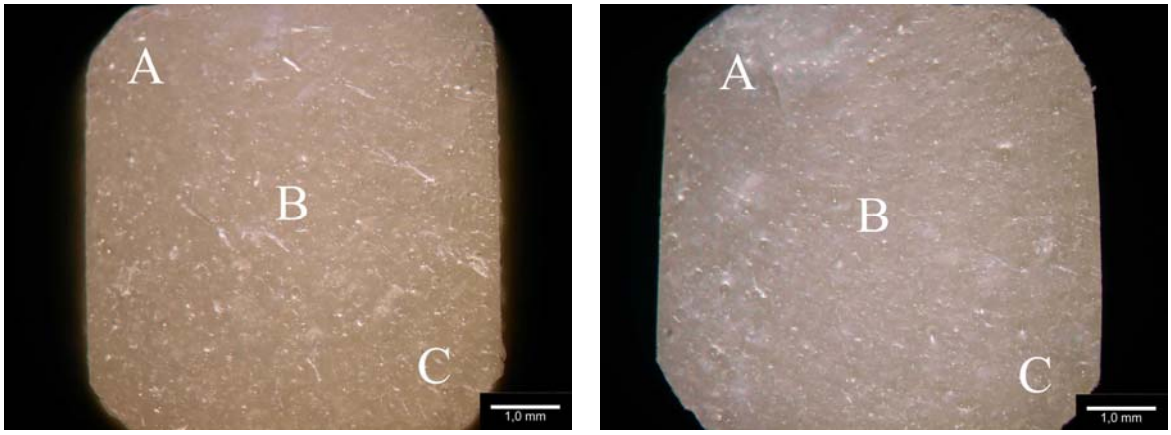
3.5.3. Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil© e Talco

3.5.3.1. Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil® e Talco – Vistas Gerais

As Figuras 138 e 139 mostram as micrografias estereoscópicas das superfícies de fratura dos corpos de prova dos adesivos poliméricos com as composições 331+12+4%A e 331+12+10%A; e 331+12+5%T e 331+12+50%T submetidos aos ensaios de tração, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C.

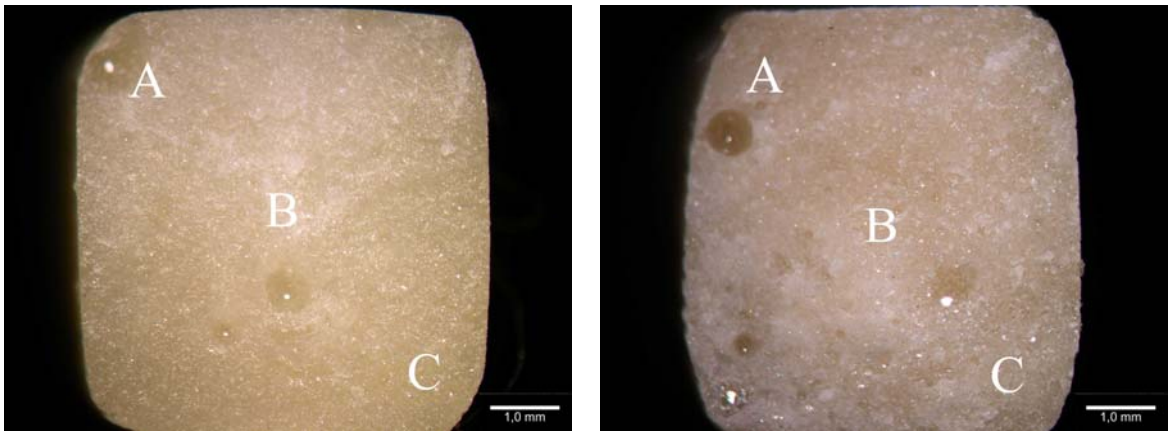
Estas composições consistem da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), sem pré-diluição, não-modificada, curadas com o agente flexibilizador/cura à base de poliamida e reforçadas, respectivamente, pela adição dos "fillers" de Aerosil© e Talco.

As adições de carga foram de 4 e 10% em peso para o filler de Aerosil© e de 5 e 50%,em peso, o filler de Talco. Para cada tipo de "filler", estas composições foram as que apresentam, respectivamente, as propriedades mecânicas otimizadas e o valor máximo na adição de carga.



(a) (b)

Figura 138: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X Vista Geral: Regiões A, B e C: do adesivo 331+12+4%A; do adesivo 331+12+10%A



(a) (b)

Figura 139: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C: (a) do adesivo 331+12+5%T; (b) do adesivo 331+12+50%T.

a) Morfologia da Superfície de Fratura

Na fratura das composições reforçadas com o "filler" de Aerosil© e Talco, de modo diferente do descrito para a fratura da composição não-reforçada, foram observadas as morfologias das superfícies de fratura com aspectos lisos ou espelhados, devido à quase ausência de rugosidade em seus relevos.

Deste modo, não foi observado um padrão característico de fratura, e com isso não foi possível efetuar a distinção das três regiões básicas de fratura.

b) Tipo de Fratura e Modo de Propagação de Trincas

Na fratura das composições reforçadas com o "filler" de Aerosil© e Talco, foi verificada uma importante mudança no comportamento sob fratura em relação à fratura observada para a composição não-reforçada.

A característica da fratura permaneceu ainda do tipo de fratura frágil, porém, o modo de propagação da trinca foi modificado, sendo transformado do modo instável da trinca (tipo B) para a propagação do modo estável (tipo C).

Portanto, em relação à composição não-reforçada, 331+12+0%Carga, a grande mudança no comportamento sob fratura observada para essas composições reforçadas com o filler de Aerosil©, 331+12+4%A e 331+12+10%A e com o "filler de "Talco, 331+12+5%T e 331+12+50%T, é devido, possivelmente, aos valores muito menores de tenacidade à fratura, respectivamente, 1,48; 0,67 e 0,18; e 0,82 e 0,11 J e de energia de

fratura, respectivamente, 42,73; 18,12 e 2,89; e 22,95 e 3,03 J/m^2, obtidos nos ensaios de tração, e com isso a menor capacidade de deformação plástica destas composições.

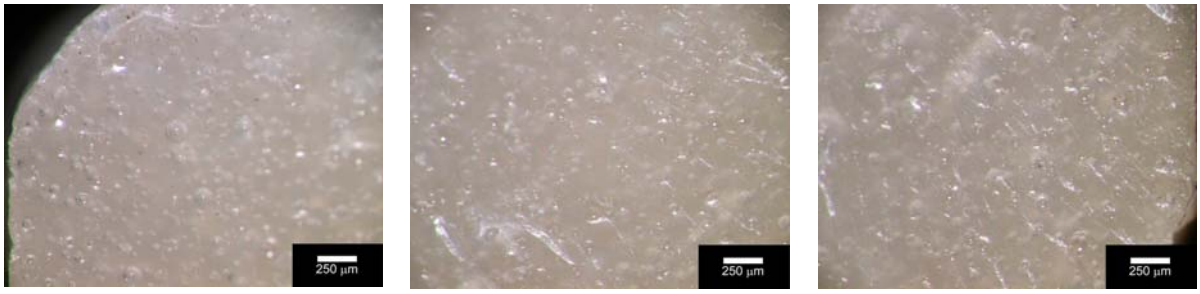
c) Micromecanismos de Fratura

Quanto aos micromecanismos de fratura, a partir da composição não-reforçada, e com o aumento da adição da fração de carga, na forma de "filler" de Aerosil©, até o valor máximo de 10% em peso, foi verificada uma grande diminuição da capacidade de deformação plástica, e com isso a grande diminuição da ocorrência do efeito de embotamento da ponta da trinca.

Assim, para as composições reforçadas com o "filler" de Aerosil©, os possíveis micromecanismos, geralmente atuantes na fratura sob tração das resinas epóxi reforçadas por "fillers" inorgânicos, foram [164,165]: deflexão de trinca; embotamento da ponta da trinca; e "crack-pinning" ou pinamento de trinca.

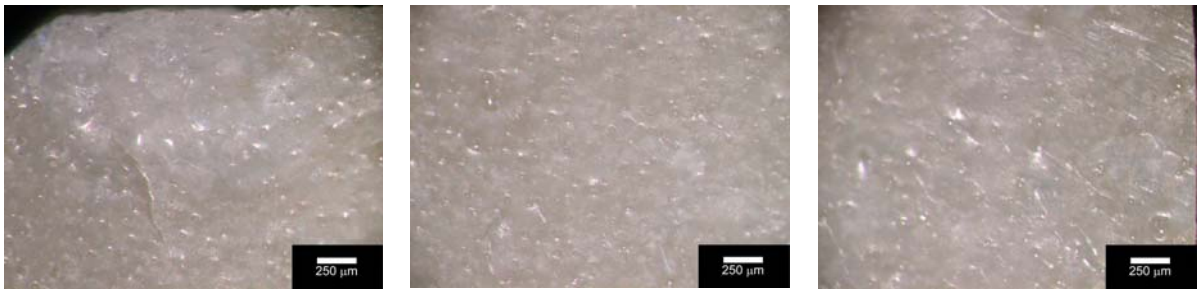
3.5.3.2. Adesivos 331+12+Carga Particulada de Aerosil® e Talco - Regiões A, B e C

As Figuras 140 e 141 mostram as micrografias estereoscópicas das regiões das superfícies de fratura dos corpos de prova dos adesivos poliméricos com as composições 331+12+4%A e 331+12+10%A, submetidos aos ensaios de tração, com aumento de 32X: (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

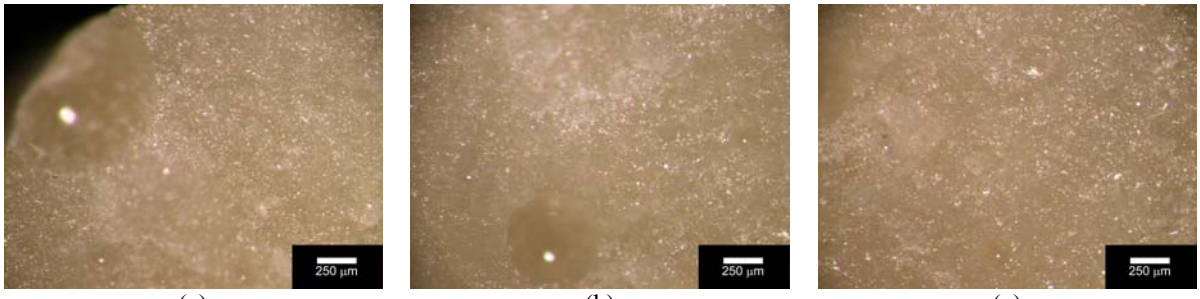
Figura 140: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz desenvolvida 331+12+4%A, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

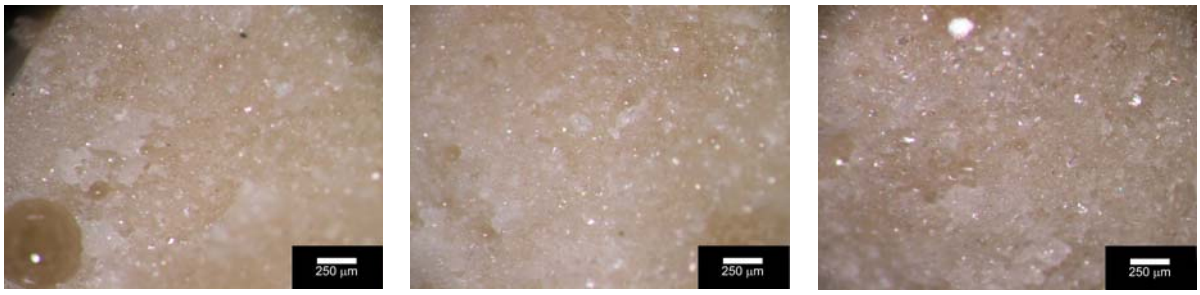
Figura 141: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz desenvolvida 331+12+10%A, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X: (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.

As Figuras 142 e 143 mostram as micrografias estereoscópicas das regiões das superfícies de fratura dos corpos de prova dos adesivos poliméricos com as composições 331+12+5%T e 331+12+50%T, submetidos aos ensaios de tração, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 142: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz desenvolvida 331+12+5%T, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 143: Micrografias das regiões da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para a matriz desenvolvida 331+12+50%T, obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.

a) Regiões Básicas de Fratura

Quanto às regiões básicas de fratura, para estas composições reforçadas com os "fillers" de Aerosil© e Talco, devido ao tipo de propagação da trinca, de modo estável (tipo C), com a diminuição do efeito de embotamento da ponta da trinca pela adição dos "fillers" inorgânicos, foi distinguida apenas a região teórica de propagação final de trincas (região C).

b) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Estilhaçamento

Para estas composições reforçadas com o "filler" de Aerosil© e Talco, de modo diferente do descrito para a composição não-reforçada, o tipo de propagação da trinca de modo estável (tipo C), com a menor presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, foi observado um maior estilhaçamento da amostra no fim da teórica região de propagação final (região C).

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 4. ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DO MATERIAL COMPÓSITO

4.1. Ensaios de Envelhecimento Higrotérmico

4.1.1. Ensaios de Imersão

Para a avaliação das propriedades mecânicas sob tração do material compósito desenvolvido e otimizado, após a exposição ao efeito higrotérmico da água salgada, foram realizados ensaios de envelhecimento pela imersão das amostras deste material em água salgada, a uma temperatura constante de 60°C, sob pressão atmosférica, durante tempos de: 25, 49, 100, 144, 196, 400, 484, 625, 784, 900 e 1024 h.

A água salgada consistiu de uma solução de Cloreto de Sódio (NaCl) para análise (P.A), a 3,5% em peso, em água destilada.

A Tabela 32 apresenta os valores obtidos para a absorção de água com a variação do tempo de imersão para o material compósito otimizado, após a realização dos ensaios de envelhecimento higrotérmico.

Tabela 32: Valores de absorção de água com a variação do tempo de imersão para o material compósito otimizado após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Denominação do Material Compósito após Envelhecimento	Tempo de Imersão [h]	Tempo de Imersão [√h]	Absorção de Água [% em peso]	Absorção de Água [DESPADP]
120/65+0h	0	0	-	-
120/65+25h	25	5	0,29	0,015
120/65+49h	49	7	0,37	0,019
120/65+100h	100	10	0,41	0,021
120/65+144h	144	12	0,40	0,020
120/65+196h	196	14	0,41	0,021
120/65+289h	289	17	0,40	0,020
120/65+400h	400	20	0,41	0,021
120/65+484h	484	22	0,36	0,018
120/65+625h	625	25	0,37	0,019
120/65+784h	784	28	0,35	0,017
120/65+900h	900	30	0,30	0,015
120/65+1024h	1024	32	0,29	0,014

A Figura 144 apresenta o gráfico da variação da absorção de água com o tempo de imersão, expresso em horas, para o material compósito otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico.

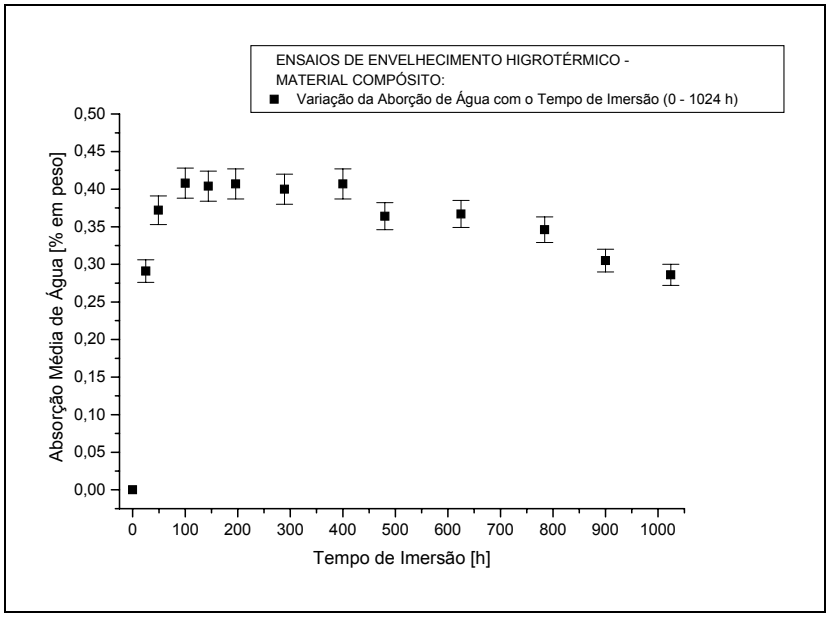


Figura 144: Variação da absorção de água com o tempo de imersão, expresso em horas, para o material compósito otimizado após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Pela Tabela e Figura, foram observadas mudanças quanto ao comportamento de absorção de água após os ensaios de envelhecimento higrotérmico.

A partir do tempo de imersão de 0h, e com o aumento do tempo de imersão até 100 h, foi observado um aumento no valor de absorção de água, a partir de 0% até o valor de absorção máxima de 0,41 %, em peso.

Com o aumento no tempo de imersão de 100 até 400 h foi observada a manutenção dos valores de absorção máxima, havendo uma pequena variação destes valores entre 0,40 e 0,41% em peso.

Posteriormente, para tempos de imersão acima de 400 h, a partir do valor de 0,41%, foi observada uma diminuição progressiva nos valores de absorção de água, até o valor de 0,29%, obtido para o tempo máximo de imersão de 1024 h.

4.1.2. Coeficientes Teóricos de Difusão, Saturação Máxima e Tempo para a Saturação Máxima

A partir dos valores experimentais da absorção de água e com o objetivo da determinação dos valores teóricos dos coeficientes de difusão de água, do tempo necessário para a saturação máxima e o valor de absorção de água, em % do peso, na saturação máxima, foi realizada uma análise computacional para a determinação do gráfico "teórico" da variação de absorção de água com o tempo de imersão.

Este gráfico teórico da variação da absorção de água é baseado na lei de difusão Fickiana, para difusão de umidade em materiais compósitos.

O gráfico teórico de absorção Fickiana foi obtido a partir da função "fit", ou "ajuste" matemático de um gráfico teórico, com função sigmoidal, no gráfico experimental da variação de absorção de água com o tempo de imersão.

A Figura 145 apresenta, reunidos os gráficos experimental e teórico da variação da absorção de água com o tempo de imersão, expressos em raiz de horas, para o material compósito otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico.

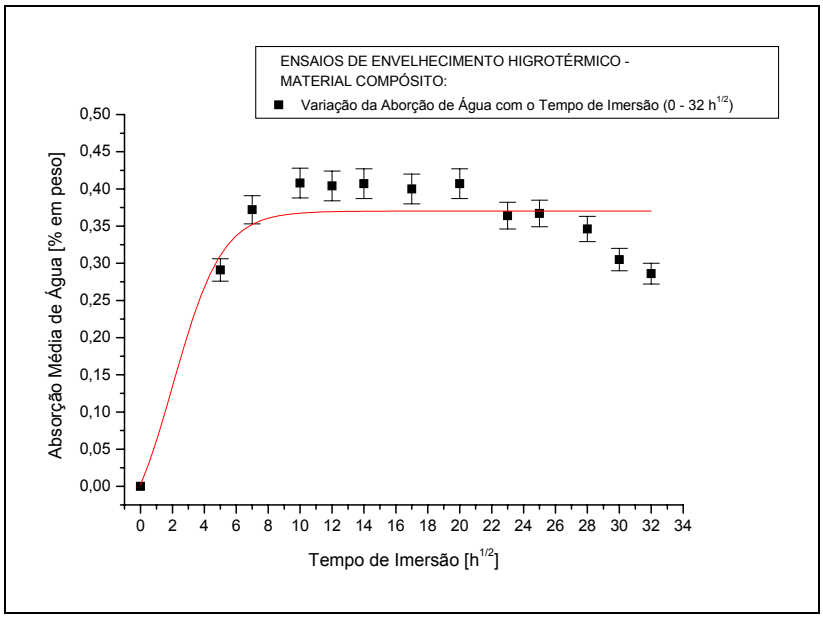


Figura 145: Gráficos: (■) curva experimental da variação da absorção média de água com o tempo de imersão, expresso em raiz quadrada de horas; (–) curva teórica para absorção de água, segundo a difusão Fickiana, para o material compósito otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60°C.

Para o material compósito após os ensaios de envelhecimento higrotérmico, devido à boa concordância entre a parte inicial do gráfico experimental, até o nível de

saturação máxima, e o gráfico teórico para absorção Fickiana, pode ser observado o processo de difusão de água de acordo com a difusão Fickiana.

Pelos gráficos experimental e teórico pode ser confirmado que o material compósito envelhecido alcançou o nível de saturação máxima e, com o aumento do tempo de imersão, foi observado um afastamento progressivo dos valores experimentais de absorção de água do valor teórico de saturação máxima.

O afastamento dos valores experimentais de absorção de água, após a saturação máxima indica uma perda de peso das amostras do material compósito, com o aumento do tempo de imersão.

Este comportamento de perda de peso pode ser suposto devido à degradação química da matriz polimérica, provocado pelo processo de lixiviação dos elementos de baixo peso molecular, inicialmente presentes na resina epóxi; e dos elementos de baixo peso molecular gerados pela hidrólise da resina epóxi pela absorção de água, devido à ruptura das ligações primárias das moléculas da cadeia polimérica, criando novos grupos finais, hidroxílicos e carboxílicos, que são carregados para fora das amostras [107].

Em materiais compósitos, o processo de lixiviação dos elementos presentes na interface fibra/matriz, pela quebra irreversível das ligações químicas entre os elementos presentes na interface, pode provocar o descolamento da fibra em relação à matriz polimérica [107].

Pelo gráfico teórico de absorção Fickiana para o adesivo polimérico, foi realizada a extrapolação dos valores teóricos de saturação máxima, tempo de imersão para a saturação máxima e o coeficiente de difusão onde foi possível comparação com os valores experimentais.

O tempo de imersão teórico necessário para o alcance da saturação máxima teórica de absorção de água, obtido do gráfico teórico, é aproximadamente de $11{,}21\sqrt{h}$, ou de 125,66h.

Para este tempo de imersão teórico, o valor da saturação máxima teórica de água obtida pelo gráfico teórico é de aproximadamente 0,37%, em peso.

Para o tempo de imersão experimental de $10\sqrt{h}$, ou de 100h, foi observado um valor de saturação experimental máxima de 0,41%. Em relação ao valor teórico de 0,37% isto confirmaria um comportamento Fickiano.

O valor teórico para o coeficiente de difusão D, responsável pelo tempo necessário para o alcance da saturação máxima teórica de absorção de água, obtido do gráfico teórico de absorção de água, é de 6,57 E^{-9} cm^2/s.

O coeficiente de difusão D foi obtido a partir da relação entre o coeficiente linear de parte inicial do gráfico teórico de absorção de água e a área superficial de cada corpo de prova exposto ao meio penetrante.

4.1.3. Variação da Temperatura de Transição Vítrea - Tg

A Figura 146 apresenta o gráfico da variação da Temperatura de Transição Vítrea - Tg com o tempo de imersão, expresso em raiz de horas, para o material compósito otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico.

Os valores médios de Tg foram considerados como sendo os valores correspondentes ao valor máximo ou "pico" do fator de perda (tan δ) do módulo de armazenamento dinâmico E', verificados nos gráficos tan δ vs. temperatura, através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), resumidos e "em anexo" no Apêndice A desta tese.

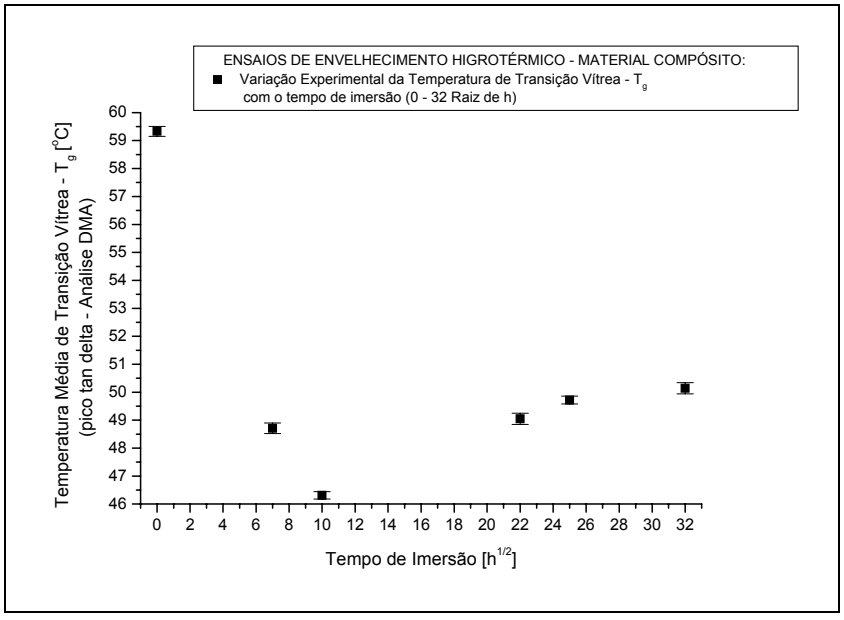


Figura 146: Variação da temperatura média de transição vítrea – Tg com o tempo de imersão, expresso em horas, para o adesivo polimérico otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60°C.

Pelo gráfico, para o material compósito, a partir do tempo de imersão de 0 h, e com o aumento do tempo para $32\sqrt{h}$ ou 1024 h, foi observado que a variação comportamento físico do adesivo polimérico, após o envelhecimento higrotérmico, consistiu na diminuição até um valor mínimo e um posterior aumento ou recuperação dos valores da temperatura de transição vítrea - Tg.

Para os materiais compósitos sem envelhecimento foi obtido um valor inicial da temperatura média de transição vítrea - Tg, de 59,33 °C.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor de $10\sqrt{h}$ ou 100 h, que corresponde ao tempo de alcance do nível de saturação máxima, foi observada uma grande diminuição no valor da temperatura média de transição vítrea - Tg, sendo obtido o valor mínimo de 46,31 °C, com uma redução total de 21,94%.

Com o posterior aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de $32\sqrt{h}$ ou 1024 h, foi observado um pequeno aumento ou recuperação no valor da temperatura média de transição vítrea – Tg, até o valor de 50,14 °C , que corresponde a uma recuperação até o valor de 84,51% do valor inicial da temperatura de transição vítrea – Tg.

A Tabela 33 apresenta os valores obtidos para a temperatura de temperatura de transição vítrea - Tg, com a variação do tempo de imersão, para o material compósito otimizado, após a realização dos ensaios de envelhecimento higrotérmico.

Tabela 33: Temperatura de transição vítrea, com a variação do tempo de imersão, para o material compósito otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60°C.

Denominação do Material Compósito após Envelhecimento	**Tempo de Imersão [h]**	**Tempo de Imersão [√h]**	**Temperatura de Transição Vítrea – Tg [°C]**	**Temperatura de Transição Vítrea – Tg [DESPADP]**
120/65+0h	0	0	59,33	0,18
120/65+49h	49	7	48,71	0,19
120/65+100h	100	10	46,31	0,13
120/65+484h	484	22	49,05	0,20
120/65+625h	625	25	49,72	0,14
120/65+1024h	1024	32	50,14	0,20

Modelos de Tipos de Água

Zhou e Lucas [78] propuseram um modelo de tipos de água ligadas na estrutura das resinas epóxi após a difusão de água, e a interação dos tipos de água com o polímero com a modificação da temperatura de transição vítrea – Tg.

De acordo com este modelo, durante os ensaios de envelhecimento higrotérmico, com a difusão de umidade para dentro da resina epóxi, as moléculas de água se difundem para o interior do polímero realizando o processo de plastificação da resina, pela ruptura das ligações cruzadas secundárias, estabelecidas pelas forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio; e o processo de hidrólise, pela ruptura das ligações primárias, dos grupos ésters e amidas, das cadeias poliméricas da resina epóxi.

Como consequência da interação das moléculas de água nas ligações cruzadas das cadeias poliméricas, é formada a água denominada água ligada do Tipo I, com menor energia de ativação para desorção da amostra.

Com o aumento do tempo de imersão, e com isso da absorção de água, aumenta a probabilidade de ruptura de novas ligações cruzadas secundárias, resultando em uma diminuição contínua da Tg, até o alcance do nível de absorção ou saturação máxima de água.

Segundo este modelo, se a temperatura de transição vítrea - Tg fosse afetada somente pela quantidade de água difundida para o interior da resina, ou seja, se somente a água ligada do tipo I existisse na estrutura molecular da resina epóxi, o valor da Tg da resina seria independente das condições de envelhecimento higrotérmico, onde isto implicaria que a Tg não seria afetada pela exposição da resina a altas temperaturas e grandes tempos de imersão.

Contudo, os resultados experimentais mostram que a exposição do material compósito à altas temperaturas e grandes tempos de exposição resulta em uma diminuição da temperatura de transição vítrea - Tg, até um valor mínimo correspondente ao tempo de saturação máxima e um posterior aumento, ou recuperação nos valores da Tg , com o aumento do tempo de imersão.

Deste modo, segundo o modelo, existe um outro tipo de água, denominada água ligada do tipo II que produz uma ligação complexa das moléculas de água com a resina epóxi. Além disso, a quantidade de água ligada do tipo II aumenta com o aumento dos tempos de imersão e da temperatura do ensaio, produzindo um importante efeito na Tg.

Segundo o modelo, a água do Tipo II promove ligações secundárias com grupos de hidroxilas e aminas presentes na cadeia polimérica da resina epóxi. Deste modo, o aumento da densidade de ligações cruzadas na cadeia polimérica da resina epóxi contribui para o aumento ou recuperação da temperatura de transição vítrea – Tg.

Portando, segundo o modelo, com o aumento da difusão de água até o nível de saturação máxima, a natureza da água absorvida pelo polímero, e sua interação na diminuição da temperatura de transição vítrea, é descrita apenas pela água ligada do tipo I.

Porém, após o alcance do nível de saturação máxima, e com o aumento do tempo de imersão, resulta no surgimento de água denominada água ligada do tipo II, com maior energia de ativação para adsorção.

Deste modo, para o material compósito, devido à diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea – Tg com o aumento do tempo de imersão, até o alcance do nível de saturação máxima de absorção de água, segundo o modelo proposto, pode ser afirmado apenas a presença da água ligada do tipo I e o efeito deste tipo de água na diminuição da temperatura de transição vítrea – Tg, até o alcance do nível de saturação máxima do material compósito.

Porém, com o aumento do tempo de imersão até o tempo de imersão máximo, devido ao aumento ou recuperação dos valores da temperatura de transição vítrea – Tg com o aumento do tempo de imersão, também pode ser proposto o surgimento da água ligada do Tipo II, responsável pelo aumento da densidade de ligações cruzadas das cadeias poliméricas da resina epóxi e, com isso, o aumento da Tg.

4.2. Ensaios Mecânicos de Tração

4.2.1. Gráficos Tensão vs. Deformação

A Figura 147 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média sob tração, para o material compósito otimizado envelhecido, após os ensaios de imersão, em função da variação do tempo de imersão.

A variação do tempo de imersão estudado foi de 0 até 1024 h, e os materiais compósitos envelhecidos denominados, respectivamente, de 120/65+0h até 120/65+1024h.

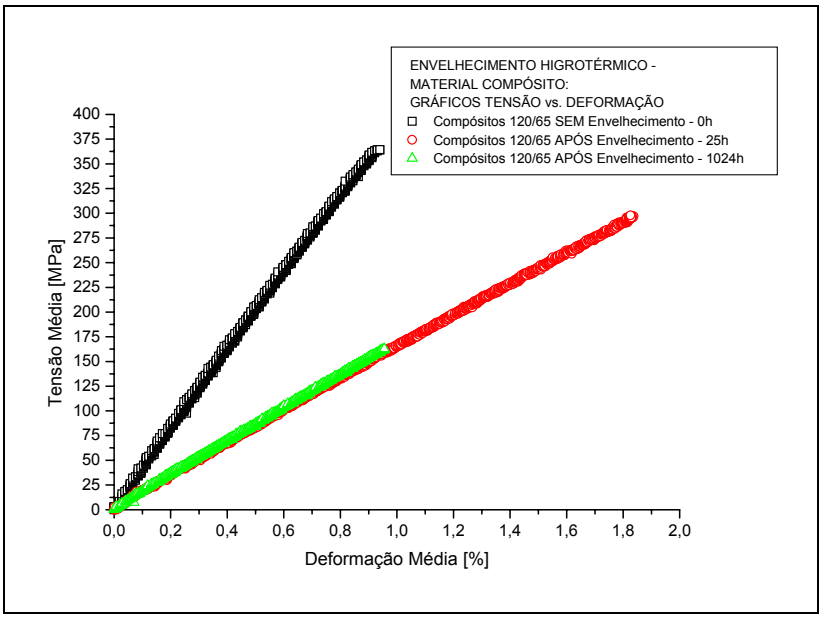


Figura 147: Gráficos tensão média vs. deformação média para o material compósito otimizado, submetido aos ensaios de tração, após o envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Pelos gráficos, para o material compósito, a partir do tempo de imersão de 0 h, e com o aumento do tempo para 1024 h, foi observado que a variação no comportamento mecânico, após o envelhecimento higrotérmico, consistiu na diminuição dos valores da deformação média na fratura e da tensão média de fratura, acompanhadas da diminuição dos valores da tenacidade média à fratura.

Para o período de tempo de imersão inicial, entre 0 e 25 h, foi observada uma queda abrupta nos valores da tensão média de fratura.

A partir do tempo de imersão de 25 h, e com o aumento no tempo de imersão, até o tempo máximo de 1024 h, foi observada uma diminuição proporcional entre os

valores da deformação média na fratura e da tensão média de fratura. Deste modo, este comportamento resulta em valores aproximadamente constantes dos Módulos de Elasticidade, com a variação do tempo de imersão, a partir de 25 até 1024 h.

A Tabela 34 apresenta o resumo das propriedades mecânicas sob tração, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para o material compósito otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico, com a variação do tempo de imersão.

Tabela 34: Resumo das propriedades mecânicas sob tração do material compósito otimizado 120/65 após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Material Compósito / Desvio Padrão	**Módulo de Elasticidade - E [Gpa]**	**Limite de Resistência - σ_R [MPa]**	**Ductilidade [%]**	**Tenacidade à Fratura [J]**	**Produto: σ_R vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]**	**Energia de Fratura [kJ/m^2]**
120/65+0h	40,14	364,33	0,94	6,16	2244,49	89,17
DESVPADP	2,01	17,22	0,05	0,31	112,22	4,46
120/65+25h	16,01	312,32	2,03	12,12	3785,32	164,56
DESVPADP	0,80	15,62	0,10	0,61	189,27	8,23
120/65+49h	16,18	305,13	1,86	10,15	3097,07	142,72
DESVPADP	0,81	15,26	0,09	0,51	154,85	7,14
120/65+100h	16,00	271,36	1,70	8,58	2328,27	117,29
DESVPADP	0,80	13,57	0,08	0,43	116,41	5,86
120/65+144h	15,87	237,83	1,48	7,32	1740,92	97,35
DESVPADP	0,79	11,89	0,07	0,37	87,05	4,87
120/65+196h	15,38	219,95	1,41	6,17	1357,09	86,45
DESVPADP	0,77	10,99	0,07	0,31	67,85	4,32
120/65+289h	16,02	204,44	1,25	5,00	1022,20	68,35
DESVPADP	0,80	10,22	0,06	0,25	51,11	3,42
120/65+400h	16,12	194,90	1,13	4,58	892,64	61,54
DESVPADP	0,81	9,74	0,06	0,23	44,63	3,08
120/65+484h	16,19	190,60	1,10	4,01	764,31	56,79
DESVPADP	0,81	9,53	0,05	0,20	38,22	2,84
120/65+625h	16,53	176,46	1,04	3,78	667,02	51,85
DESVPADP	0,83	8,82	0,05	0,19	33,35	2,59
120/65+784h	16,00	164,94	1,04	3,18	524,51	43,03
DESVPADP	0,80	8,25	0,05	0,16	26,23	2,15
120/65+900h	16,53	166,45	0,96	3,01	501,01	41,88
DESVPADP	0,83	8,32	0,05	0,15	25,05	2,09
120/65+1024h	16,82	162,93	0,96	2,87	467,61	39,93
DESVPADP	0,81	8,15	0,05	0,14	23,38	2,00

Pela Tabela, a partir do tempo de imersão de 0h e, com o aumento destes valores até 1024 h, foram verificadas mudanças significativas nas propriedades mecânicas sob tração.

Para o período inicial do tempo de imersão, entre 0 e 25 h, foram observados aumentos nos valores das propriedades: Ductilidade, de 0,94 a 2,03%; Tenacidade à Fratura, de 6,16 a 12,12 J e da Energia de Fratura 89,17 a 164,56 kJ/m^2. De modo inverso, foram observadas diminuições nos valores das propriedades: Limite de Resistência, de 364,33 a 312,32 MPa; Módulo de Elasticidade, de 40,14 a 16,01 GPa.

A partir do tempo de imersão de 25 h, e com o aumento no tempo de imersão, até o tempo máximo de 1024 h, foram observadas diminuições nos valores das propriedades de Limite de Resistência, de 364,33 a 162,93 MPa; Ductilidade, de 0,94 a 0,96%; Tenacidade à Fratura, de 12,12 a 2,87 J e da Energia de Fratura, de 164,56 a 39,93 kJ/m^2. Além disso, foi observada uma pequena variação dos valores do Módulo de Elasticidade, entre 16,00 e 16,82%.

A seguir, na seção denominada Análise das Propriedades Mecânicas, serão apresentadas as análises detalhadas da variação de cada uma destas propriedades, para o material compósito, após o envelhecimento higrotérmico, em função da variação do tempo de imersão.

4.3. Análise das Propriedades Mecânicas

4.3.1. Limite de Resistência

A Figura 148 apresenta o gráfico da variação do Limite de Resistência com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o material compósito otimizado.

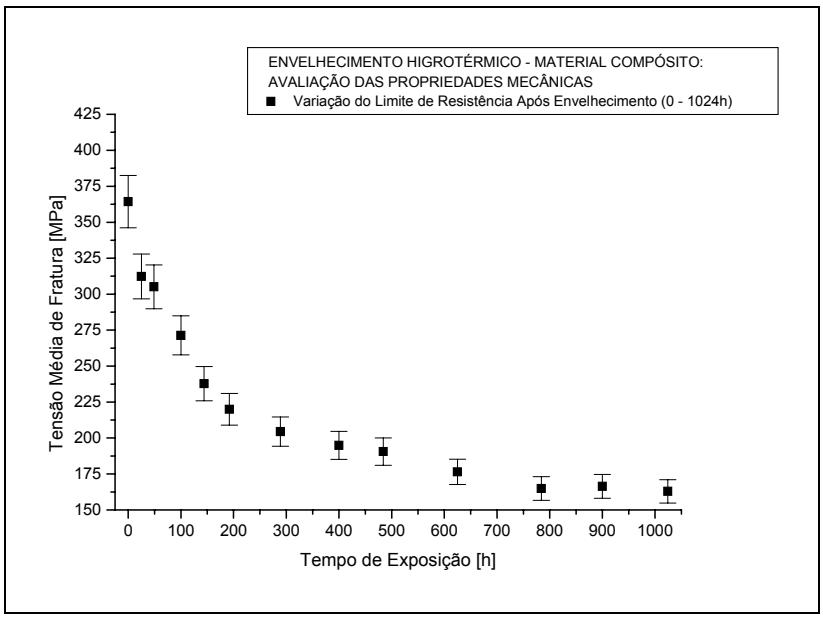


Figura 148: Variação do Limite de Resistência com o tempo de imersão, para o material compósito otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o material compósito após o envelhecimento foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação do tempo de imersão, para tempos entre 0 até 1024 h.

Para os materiais compósitos sem envelhecimento foi obtido um valor máximo da tensão média de fratura de 364,33 MPa.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de 1024 h, foi obtido o valor mínimo da tensão média de fratura de 162,93 MPa.

4.3.2. Ductilidade

A Figura 149 apresenta o gráfico da variação da Ductilidade com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o material compósito otimizado.

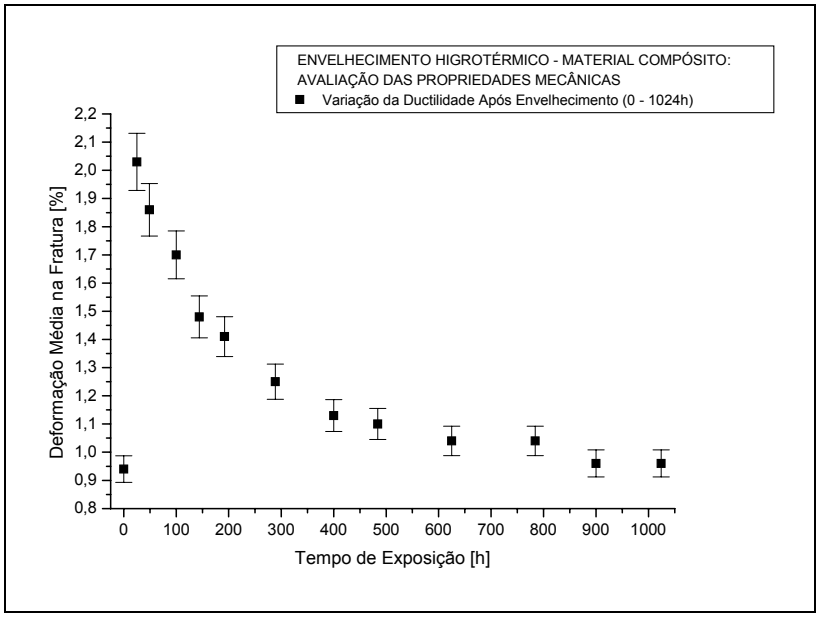


Figura 149: Variação da Ductilidade com o tempo de imersão, para o material compósito otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o material compósito após envelhecimento foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação do tempo de imersão, a partir dos tempos de 25 até 1024 h.

Para os materiais compósitos sem envelhecimento foi obtido um valor da deformação média de fratura de 0,94%.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor 25 h, foi obtido o valor máximo da deformação média de fratura de 2,03 %.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de 1024 h, foi obtido o valor mínimo da deformação média de fratura de 0,96 %.

4.3.3. Módulo de Elasticidade

A Figura 150 apresenta o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o material compósito otimizado.

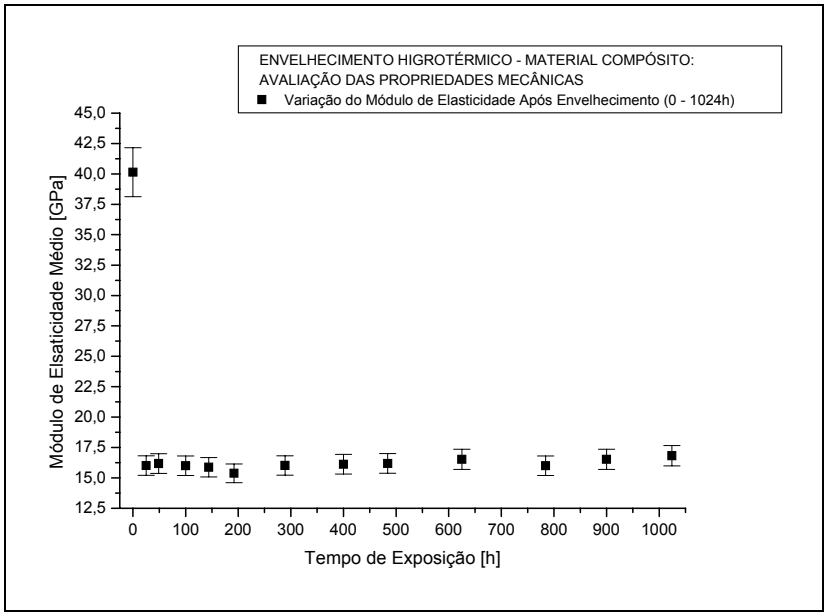


Figura 150: Variação do Módulo de Elasticidade com o tempo de imersão, para o material compósito otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o material compósito após envelhecimento foi observada uma variação aproximadamente linear dos valores da Ductilidade com a variação do tempo de imersão, a partir dos tempos de 25 até 1024 h. Para tempos entre 0 e 25 h foi observado um grande decaimento desta propriedade.

Para os materiais compósitos sem envelhecimento foi obtido um valor máximo do Módulo de Elasticidade médio de 40,14 GPa.

Para o material compósito após envelhecimento foi observada uma variação aproximadamente linear dos valores do Módulo de Elasticidade médio com a variação do tempo de imersão, a partir dos tempos de 25 até 1024 h.

Com o aumento do tempo de imersão, de 25 h até o valor máximo de 1024 h, foram obtidos os valores mínimos do Módulo de Elasticidade, respectivamente, de 16,01 e 16,82 GPa. Estes valores correspondem, aproximadamente, ao valor do patamar mínimo dos valores do Módulo de Elasticidade.

4.3.4. Tenacidade à Fratura

A Figura 151 apresenta o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o material compósito otimizado.

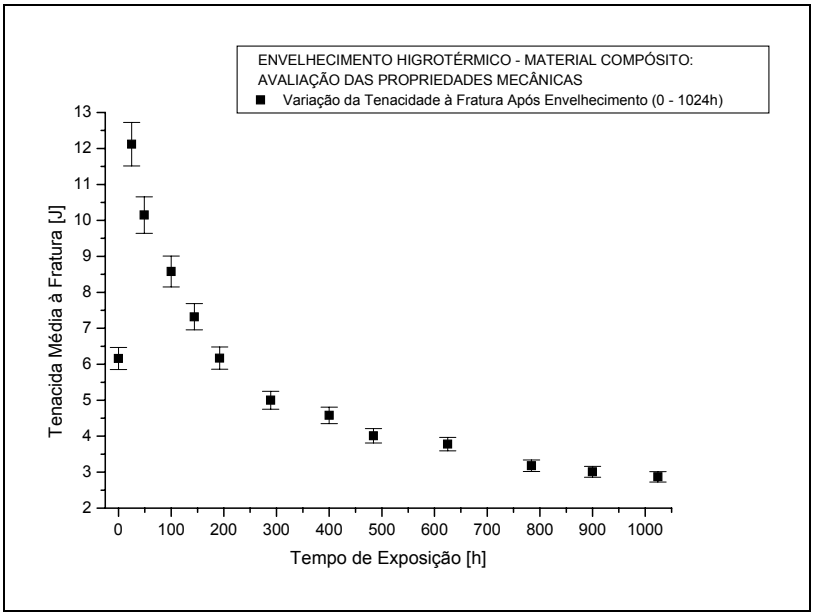


Figura 151: Variação da Tenacidade à Fratura com o tempo de imersão, para o material compósito otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o material compósito após envelhecimento, como descrito na análise da variação da Ductilidade, também foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação do tempo de imersão, a partir dos tempos de 25 até 1024 h.

Para os materiais compósitos sem envelhecimento foi obtido um valor da Tenacidade à Fratura média de 6,16 J.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor 25 h, foi obtido o valor máximo da Tenacidade à Fratura média de 12,12 J.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de 1024 h, foi obtido o valor mínimo da Tenacidade à Fratura média de 2,87 J.

4.3.5. Propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura"

A Figura 152 apresenta o gráfico da variação do "produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o material compósito otimizado.

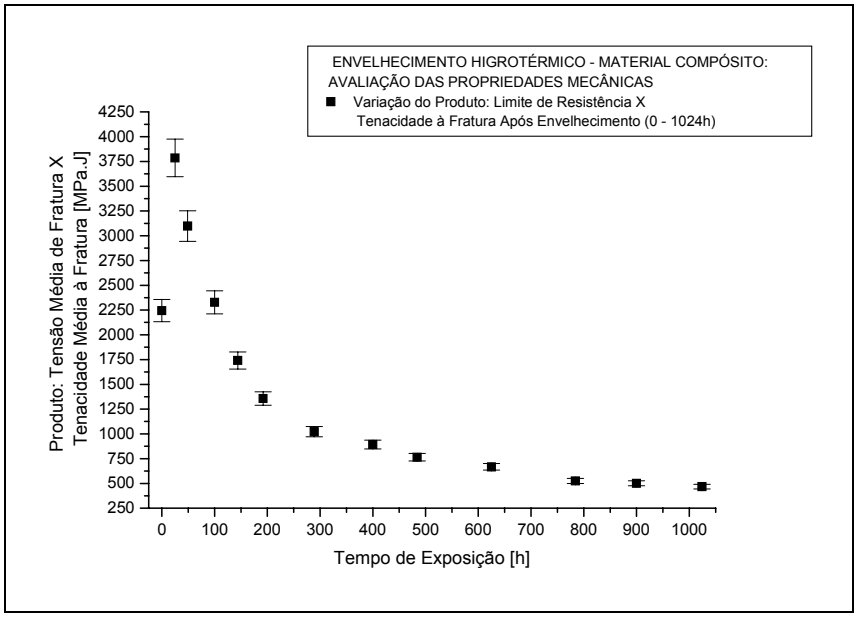


Figura 152: Variação do "produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com o tempo de imersão, para o material compósito otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o material compósito após envelhecimento, como descrito na análise da variação da Ductilidade, também foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores do "produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com a variação do tempo de imersão, a partir dos tempos de 25 até 1024 h.

Para os materiais compósitos sem envelhecimento foi obtido um valor do "produto" médio de 2.244,49 MPa.J.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor 25 h, foi obtido o valor máximo do "produto" médio de 3.785,32 MPa.J.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de 1024 h, foi obtido o valor mínimo do "produto" médio de 467,617 MPa.J.

4.4. Análises Fractográficas

4.4.1. Microscopia Estereoscópica

A Figura 153 apresenta a micrografia da vista geral do aspecto da fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia estereoscópica, para o material compósito otimizado sem envelhecimento higrotérmico.

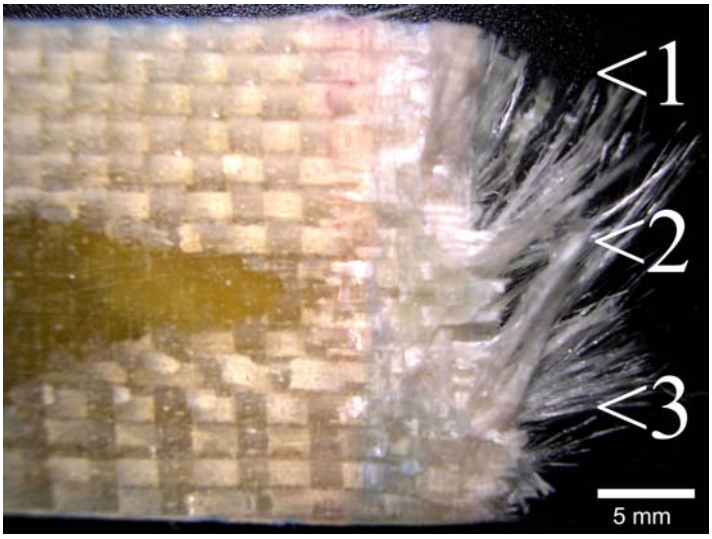


Figura 153: Micrografia estereoscópica do aspecto de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do material compósito otimizado, sem envelhecimento higrotérmico (0h), obtida por microscopia estereoscópica, sem aumento - Vista Frontal de Fratura.

Pela Figura, para o material compósito sem envelhecimento, foi observada uma grande ocorrência do dano macroscópico de delaminação das lâminas de tecido externas do material.

Além disso, também pode ser observada uma grande ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume do tecido, fraturadas e expostas.

A Figura 154 apresenta a micrografia da vista geral do aspecto da fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia estereoscópica, para o material compósito otimizado após envelhecimento higrotérmicos de 1024h.

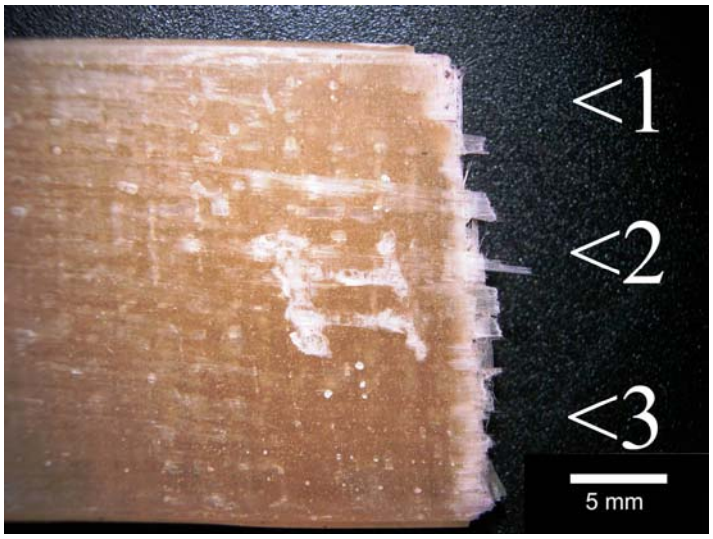


Figura 154: Micrografia estereoscópica do aspecto de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do material compósito otimizado, após envelhecimento higrotérmico de 1024h (32√h), obtida por microscopia estereoscópica, sem aumento - Vista Frontal de Fratura.

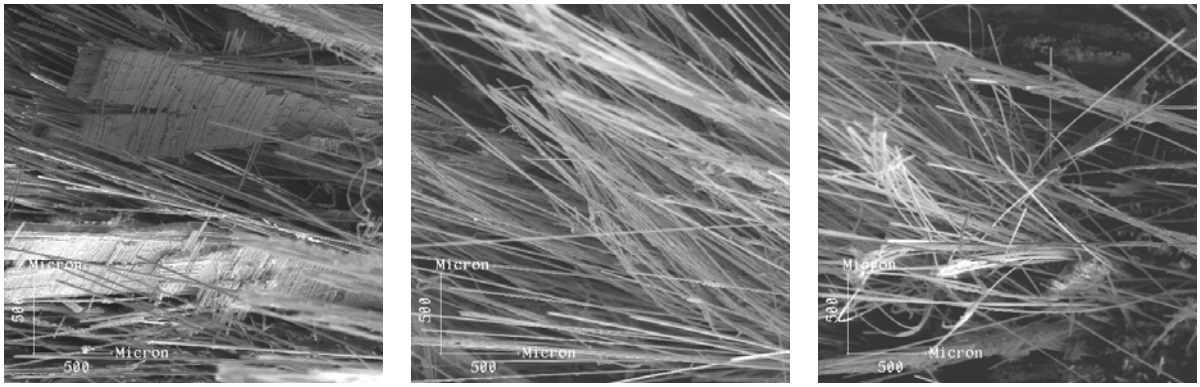
Pela Figura, para o material compósito após envelhecimento de 1024h, em relação ao material sem envelhecimento, foi observada a ausência do dano macroscópico de delaminação das lâminas de tecido externas do material.

Além disso, também pode ser observada a ausência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume do tecido. Ao invés disso, pode ser observada a fratura das fibras individuais longitudinais remanescentes, muito próximas à região de fratura.

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

4.4.2.1. Vista Geral

A Figura 155 apresenta as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para o material compósito otimizado sem envelhecimento higrotérmico.



(a) (b) (c)

Figura 155: Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, sem envelhecimento higrotérmico (0h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura com aumento de 40X - Vista Superior de Fratura: (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3.

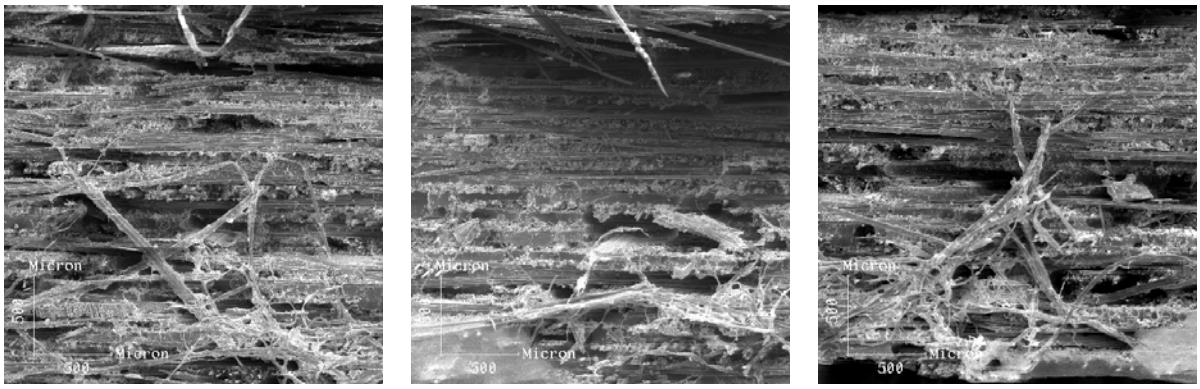
Em materiais compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras, sem envelhecimento higrotérmico, submetidos ao carregamento de tração, podem ocorrer os seguintes micromecanismos de falha: fratura da matriz; descolamento das interfaces das fibras longitudinais/matriz com a fratura e fricção das fibras longitudinais após o descolamento; descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz com ou sem a fratura das fibras após o descolamento; "pull-out" das fibras longitudinais da matriz polimérica [151,152,153,154,155,156].

Pela Figura, para o material compósito sem envelhecimento, pode ser observada na Figura uma grande ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, constituintes dos feixes de fibras do urdume do tecido.

Deste modo, em princípio, pode ser afirmado que durante a fratura do material compósito sem envelhecimento higrotérmico foram desenvolvidos os micromecanismos de fratura inicial da matriz polimérica, maior ocorrência do descolamento das interfaces das fibras longitudinais/matriz com a fratura e fricção das fibras longitudinais após o descolamento, menor ocorrência do descolamento das interfaces das fibras

transversais/matriz com a fratura das fibras transversais após o descolamento, e a grande ocorrência do micromecanismo de "pull-out" das fibras longitudinais individuais, com um grande número das fibras fraturadas e expostas.

A Figura 156 apresenta as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para o material compósito após envelhecimento higrotérmico de 1024h.



(a) (b) (c)

Figura 156: Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, após envelhecimento higrotérmico de 1024h (32√h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura com aumento de 40X - Vista Superior de Fratura: (a) Região 1; (b) Região 2; (c) Região 3.

Em materiais compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras, após envelhecimento higrotérmico, submetidos ao carregamento de tração, podem ocorrer os seguintes micromecanismos de falha [103,104,105,108,118]:

a) Fratura prematura da matriz polimérica devido à formação de microtrincas provocadas pelo inchamento ou "swelling" devido ao processo de plastificação da resina.

b) Descolamento prematuro das interfaces das fibras/matriz devido ao inchamento ou "swelling" pelo processo de plastificação da matriz polimérica, sem a fricção das fibras após descolamento.

c) Descolamento prematuro das interfaces das fibras/matriz, também devido à lixiviação do agente de união pelo processo de hidrólise dos grupos silanos presentes na interface fibra/matriz, com ou sem a fratura das fibras após o descolamento;

d) Formação de porosidades na matriz polimérica, com o posterior crescimento de microtrincas nestas porosidades, devido: à vaporização do agente de união com o anterior processo de hidrólise dos agentes flexibilizadores e/ou de cura não-reagidos; ou à vaporização de água livre aprisionada nas microcavidades anteriormente presente no

material compósito na forma de porosidades ou vazios, geralmente originados pela presença de bolhas durante o processo de fabricação ou após a cura da matriz.

e) Diminuição do processo de "pull-out" das fibras longitudinais da matriz polimérica, devido ao amolecimento ou "softening" da matriz polimérica pelo processo de hidrólise da resina, com a criação de novos grupos finais, hidroxílicos e carboxílicos.

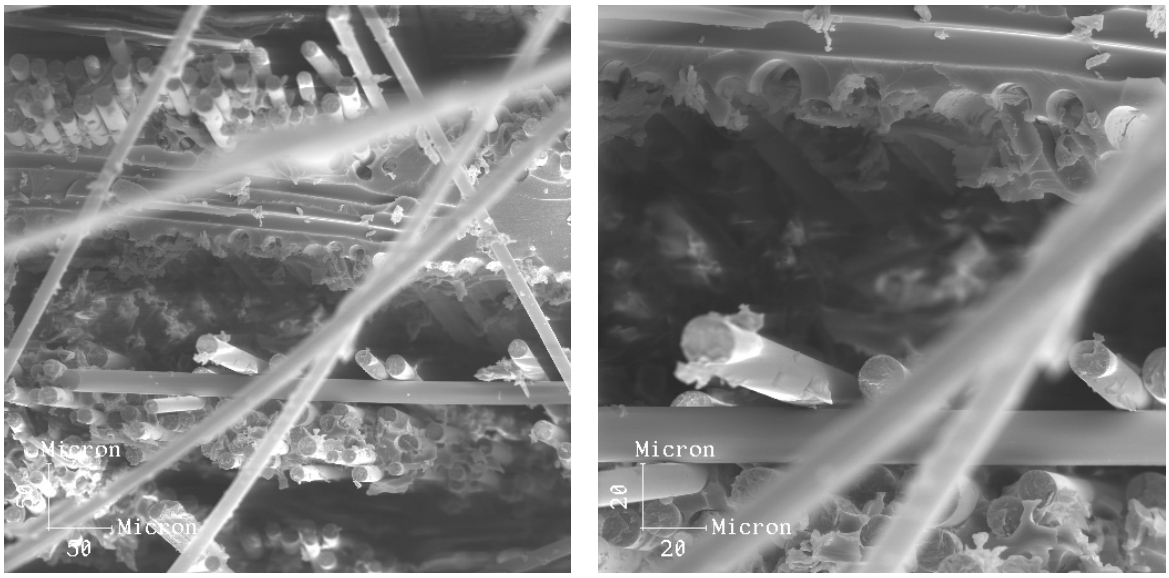
Deste modo, em princípio, pode ser afirmado que durante a fratura do material compósito após o envelhecimento higrotérmico, foram desenvolvidos os micromecanismos de: microtrincas e fratura prematura da fratura inicial da matriz polimérica, pelo aumento das trincas transversais; maior ocorrência do descolamento das interfaces das fibras longitudinais/matriz com a fratura sem a fricção das fibras longitudinais após o descolamento; maior ocorrência do descolamento das interfaces das fibras transversais/matriz sem a fratura das fibras transversais após o descolamento; e a ausência do micromecanismo de "pull-out" das fibras longitudinais individuais, sem a fratura e exposição das fibras.

Além disso, nos capítulos anteriores denominados Desenvolvimento do Material Compósito e Envelhecimento do Material Compósito, nas seções denominadas Análise das Propriedades Mecânicas, foi verificado que o material compósito após o envelhecimento higrotérmico, comparado com o material compósito sem envelhecimento, apresentou menores valores do Limite de Resistência, Módulo de Elasticidade, Tenacidade e Energia de fratura.

Deste modo, em princípio, também pode ser afirmado que a ausência dos micromecanismos de "pull-out", sem a fratura e exposição das fibras longitudinais, e do dano macroscópico de delaminação, que foram os principais mecanismos observados na fratura do material compósito sem envelhecimento, confirmam a diminuição da resistência à tração, deformação plástica e tenacidade do material compósito após envelhecimento de 1024h, pelas degradações física e química provocadas pela absorção de água.

4.4.2.2. Mecanismos de "Pull-Out" e de Fratura das Fibras Longitudinais Remanescentes

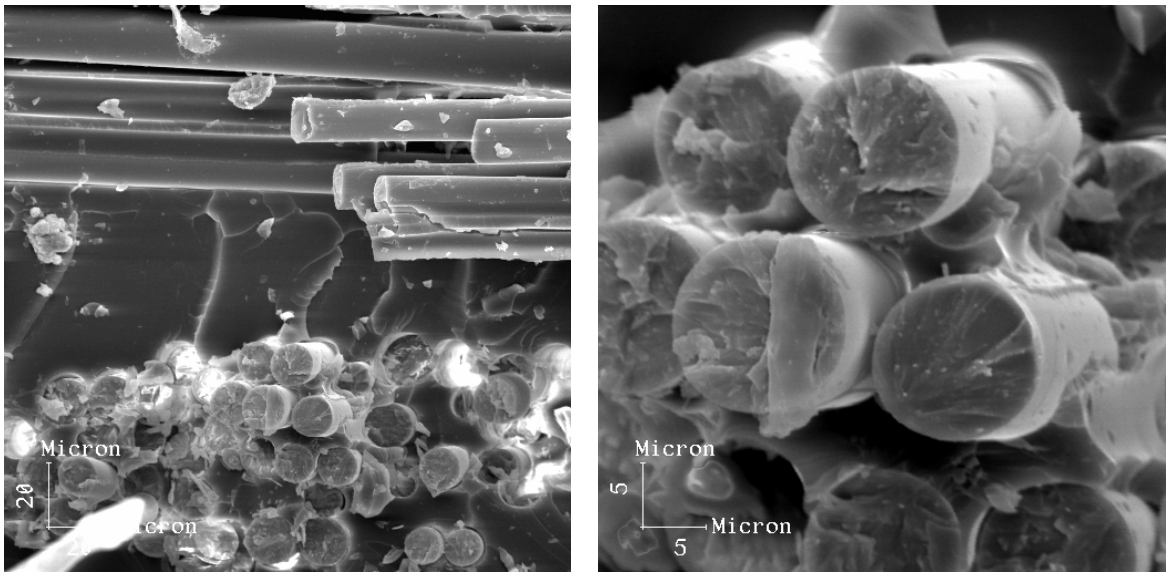
As Figuras 157 e 158 apresentam as micrografias mostrando os aspectos dos micromecanismos de "pull-out" e de fratura das fibras longitudinais das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para o material compósito sem envelhecimento e após o envelhecimento higrotérmico de 1024h.



(a) (b)

Figura 157: Micrografias do mecanismo de "pull-out" das fibras na matriz dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, sem envelhecimento higrotérmico (0h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura: (a) com aumento de 200X; (b) com aumento de 500X.

Pelas Figuras, para o material compósito sem envelhecimento, pode ser observada uma grande ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, devido ao micromecanismo de "pull-out", com um grande número das fibras fraturadas e expostas, acompanhado de uma pequena ocorrência da fratura das fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, na região próxima à superfície de fratura.



(a) (b)

Figura 158: Micrografias do mecanismo de cisalhamento das fibras longitudinais dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, com envelhecimento higrotérmico (1024h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura: (a) com aumento de 500X; (b) com aumento de 2000X.

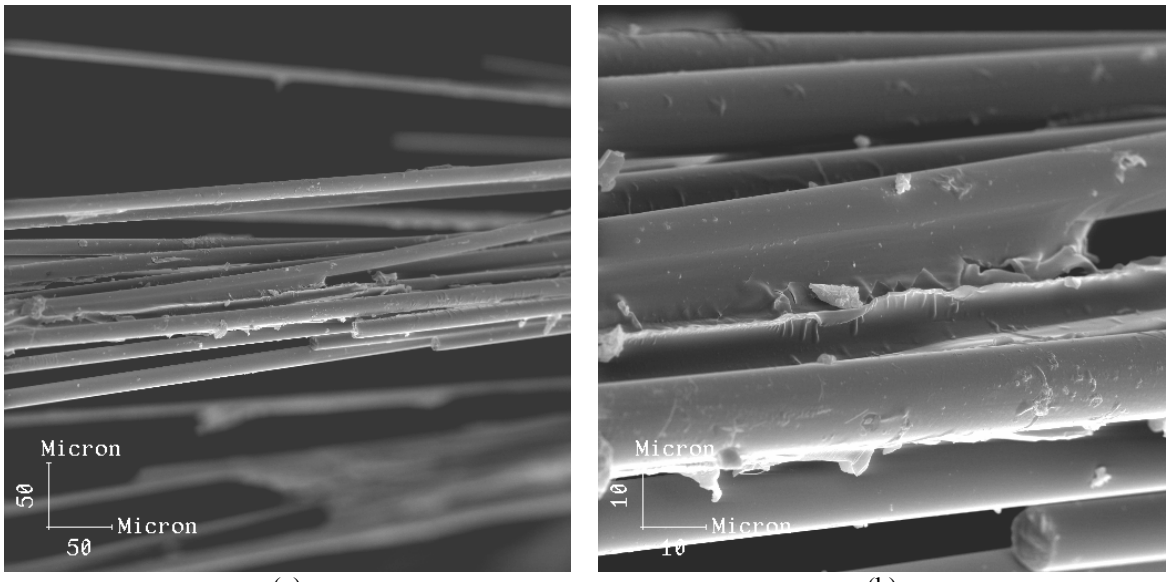
Pelas Figuras, para o material compósito após o envelhecimento de 1024h, pode ser visto que com o aumento do tempo de imersão, foi observada uma diminuição na ocorrência do dano macroscópico de fratura e exposição das fibras individuais longitudinais, devido ao micromecanismo de "pull-out", com um pequeno número das fibras fraturadas e expostas, acompanhado pelo aumento na ocorrência da fratura das fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, na região próxima à superfície de fratura.

Assim, em princípio, pode ser afirmado que para o material compósito após envelhecimento higrotérmico, com o aumento do tempo de imersão, houve uma diminuição do micromecanismo de "pull-out" devido, possivelmente, ao amolecimento ou "softening" da matriz polimérica pelo processo de hidrólise da resina.

Além disso, houve também um aumento do dano macroscópico de fratura de fibras individuais longitudinais, remanescentes e impregnadas na matriz, na região próxima à superfície de fratura, devido, possivelmente, à diminuição da resistência mecânica da interface das fibras transversais/matriz pelo inchamento ou "swelling" da matriz polimérica, pelo processo de plastificação da resina, e pela lixiviação do agente de união presente na interface das fibras transversais /matriz pela hidrólise dos grupos silanos.

4.4.2.3. Amolecimento ou "Softening" da Matriz polimérica: Micromecanismo de "Pull-Out"

As Figuras 159 e 160 apresentam as micrografias mostrando os aspectos dos micromecanismos de amolecimento ou "softening" da matriz polimérica nas superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para o material compósito sem envelhecimento e após o envelhecimento higrotérmico de 1024h.



(a) (b)

Figura 159: Micrografias das fibras longitudinais dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, sem envelhecimento higrotérmico (0h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura: (a) lateral das fibras com aumento de 200X; (b) lateral das fibras com aumento de 1000X.

Pela Figura, para o material compósito sem envelhecimento, pode ser observada a pequena quantidade de matriz polimérica aderida nas laterais das fibras individuais longitudinais, após a fratura destas fibras devido ao micromecanismo de "pull-out".

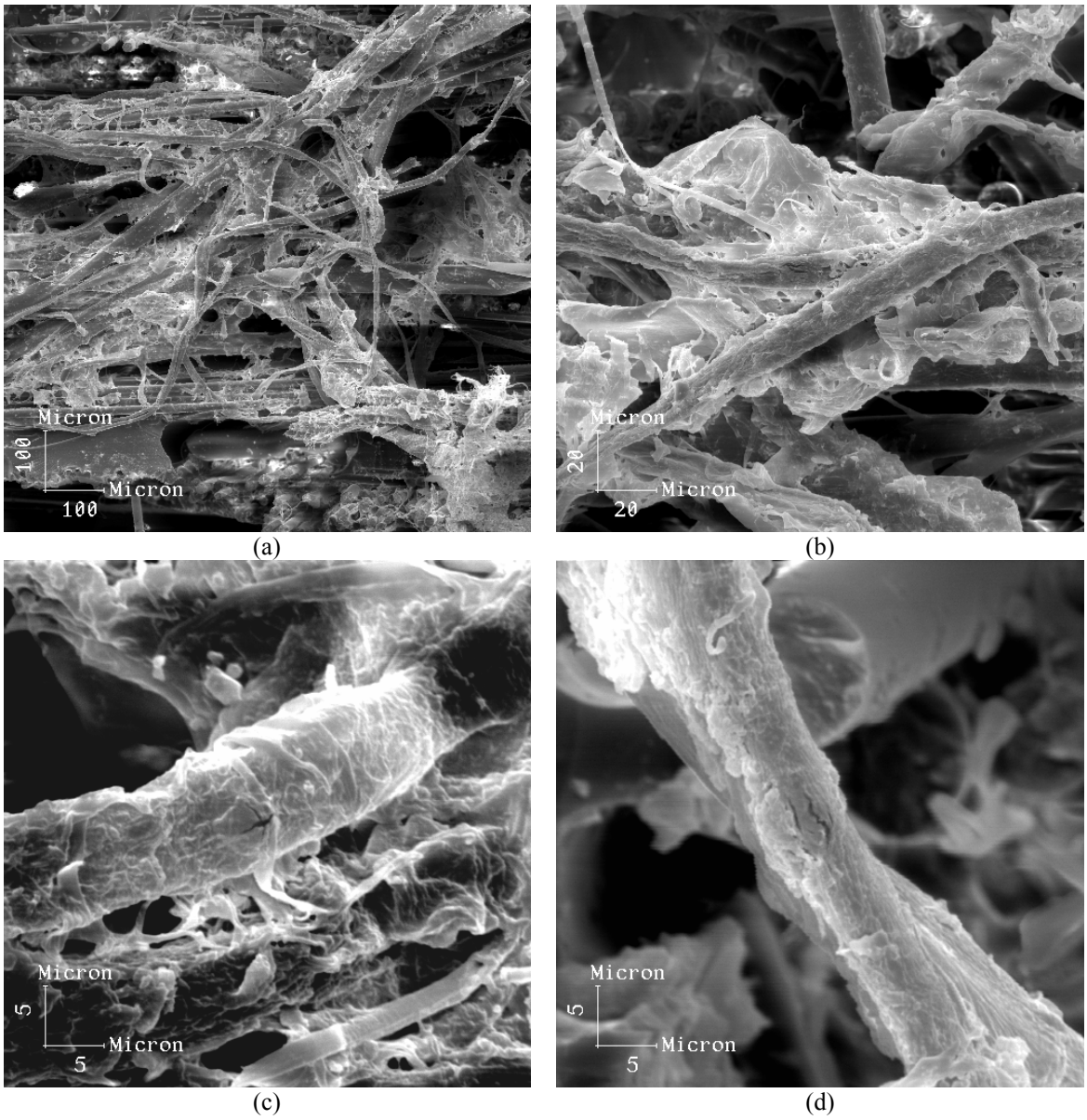


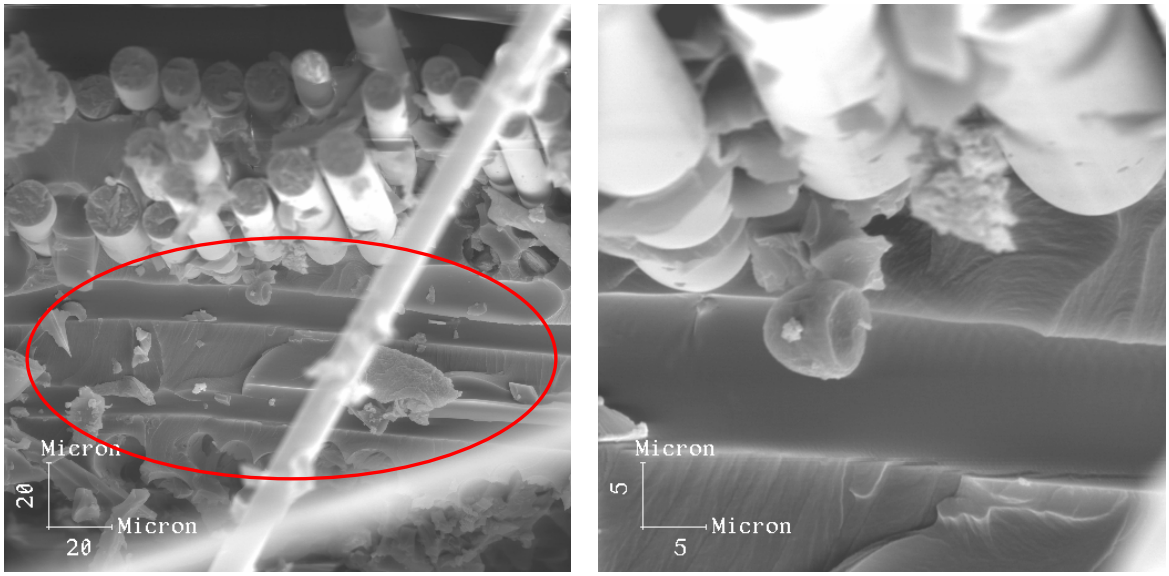
Figura 160: Micrografias das fibras longitudinais e transversais dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, após envelhecimento higrotérmico de 1024h (32√h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura: laterais das fibras, com aumentos de (a) 100X; (b) 500X; (c) 2000X; (d) 2000X.

Pela Figura, para o material compósito após envelhecimento de 1024h, pode ser observada a grande quantidade de matriz polimérica aderida às fibras fraturadas e remanescentes.

Assim, em princípio, pode ser afirmado que esta mudança no comportamento da matriz polimérica é devida à ocorrência do amolecimento ou "softening" da matriz polimérica, pelo processo de hidrólise das ligações primárias das moléculas das cadeias poliméricas, aumentando a capacidade de deformação da resina, devido à absorção da água, e com isso aumentando a capacidade de impregnação das fibras pela matriz polimérica em um estágio inicial do envelhecimento.

4.4.2.4. Inchamento ou "Swelling" da Matriz polimérica: Micromecanismo de Microtrincas

A Figura 161 apresenta a micrografia mostrando o aspecto das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para o material compósito otimizado sem envelhecimento higrotérmico.



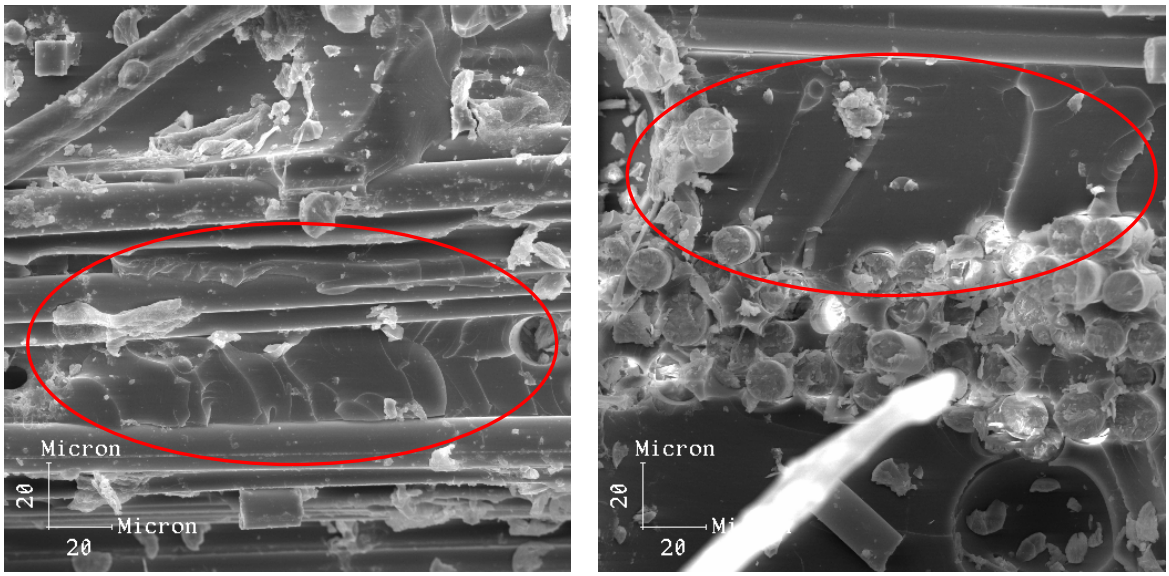
(a) (b)

Figura 161: Micrografias da superfície de fratura na matriz polimérica dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, sem envelhecimento higrotérmico (0h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura: (a) com aumento de 500X; (b) com aumento de 2000X.

Os principais danos macroscópicos observados em materiais compósitos reforçados por fibras, sem envelhecimento higrotérmico, submetidos ao carregamento de tração são: fragmentação da matriz, fratura e exposição das fibras e delaminação [150].

Pela Figura, para o material compósito sem envelhecimento, pode ser observada a região da superfície de fratura apenas com a presença de fragmentos de matriz polimérica, onde não é observada a presença de microtrincas na matriz polimérica após á fratura do material.

A Figura 162 apresenta a micrografia mostrando o aspecto do micromecanismo de microtrincas da matriz polimérica nas superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para o material compósito otimizado após o envelhecimento higrotérmico de 1024h .



(c) (d)

Figura 162: Micrografias da superfície de fratura na matriz polimérica dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, após envelhecimento higrotérmico de 1024h (32√h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura: (a) com aumento de 200X; (b) com aumento de 500X.; (c) com aumento de 500X; (d) com aumento de 500X.

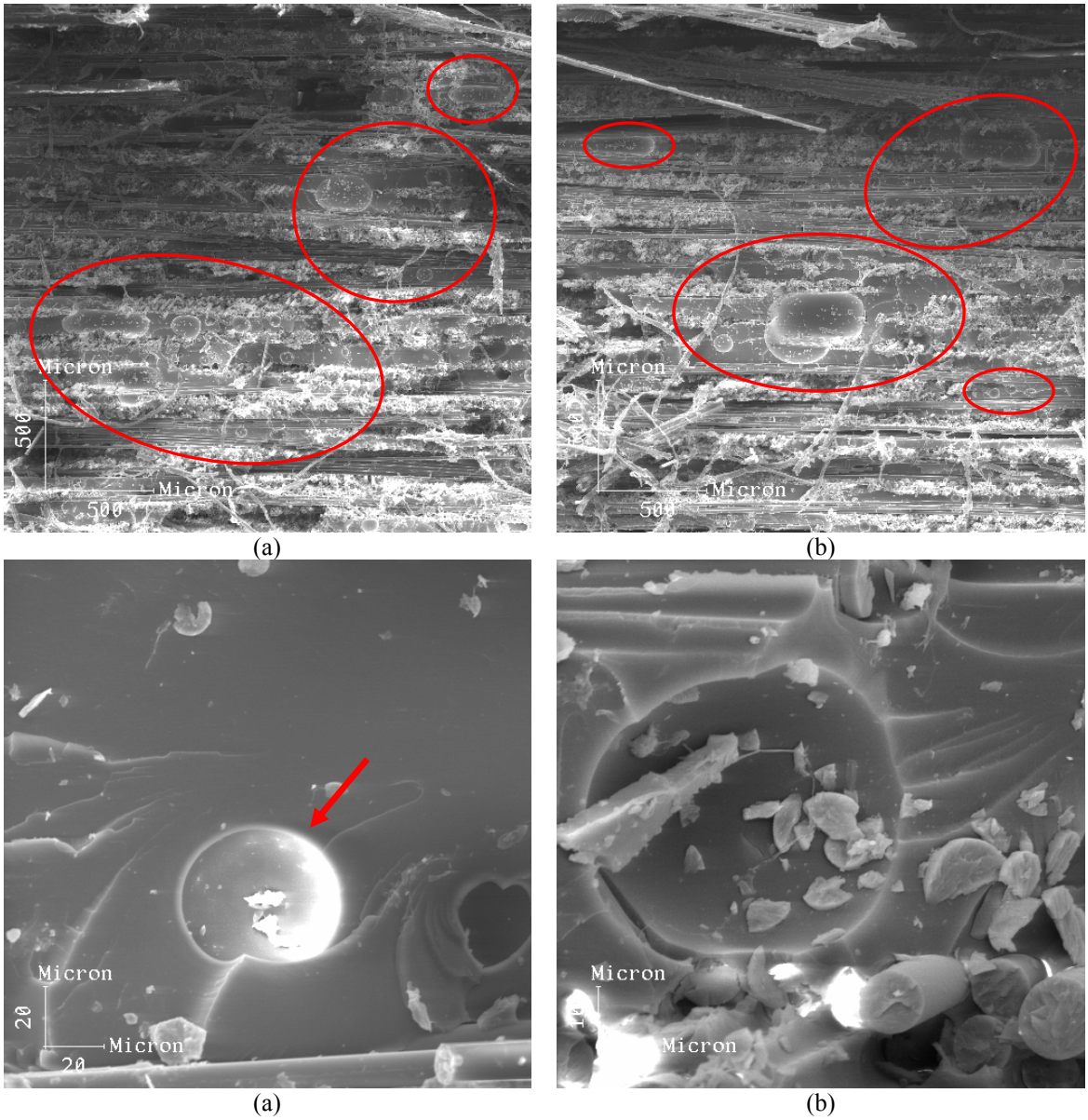
Pelas Figuras, para o material compósito após envelhecimento de 1024h, pode ser observada a grande quantidade de microtrincas prematuras surgidas na matriz polimérica devido às degradações física e química pela absorção de água, com o aumento do tempo de imersão.

O surgimento de microtrincas pode ser explicado pela ocorrência do inchamento ou "swelling" da matriz polimérica, devido o processo de plastificação da resina, pela ruptura das ligações secundárias das moléculas da cadeia polimérica [105,108].

O inchamento ou "swelling", devido à diferença no coeficiente de expansão pela umidade entre a fibra e a matriz, provoca um aumento no nível de tensões internas e como resultado o surgimento de microtrincas na matriz [109,110].

4.4.2.5. Hidrólise do Agente Flexibilizador/Cura: Porosidades na Matriz Polimérica

A Figura 163 apresenta as micrografias mostrando os aspectos das porosidades presentes na matriz polimérica pelas superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para o material compósito após o envelhecimento higrotérmico de 1024h.



(a) (b)

(a) (b)

Figura 163: Micrografias do aspecto das porosidades presentes na matriz polimérica dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração para o material compósito otimizado, sem envelhecimento higrotérmico (0h), obtidas por microscopias eletrônica de varredura: (a) e (b) com aumento de 37X; (c) com aumento de 500X; (d) com aumento de 1000X.

Pelas Figuras, para o material compósito após envelhecimento de 1024h, pode ser observado o surgimento de porosidades na matriz polimérica, devido às degradações física e química pela absorção de água, com o aumento do tempo de imersão.

Portanto, para o material compósito após envelhecimento de 1024h, pode ser afirmado que a formação de porosidade na matriz polimérica seria devido ao processo de hidrólise dos grupos hidrofílicos presentes nos agente flexibilizador/cura, à base de aduto de poliamina alifática glicidil DETA, não-reagidos, e posterior vaporização destes subprodutos [118].

Outra possibilidade para o surgimento destas porosidades pode ser devido à vaporização de água livre aprisionada nas microcavidades anteriormente presente no material compósito na forma de porosidades ou vazios, geralmente originados pela presença de bolhas durante o processo de fabricação ou após a cura da matriz [118].

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 5. ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DO ADESIVO POLIMÉRICO

5.1. Ensaios de Envelhecimento Higrotérmico

5.1.1. Ensaios de Imersão

Para a avaliação das propriedades mecânicas, sob tração, do adesivo polimérico desenvolvido otimizado, após a exposição ao efeito higrotérmico da água salgada, foram realizados ensaios de envelhecimento pela imersão das amostras deste material em água do salgada, a uma temperatura constante de 60°C, sob pressão atmosférica, durante tempos de: 25, 49, 100, 144, 196, 400, 484, 625, 784, 900 e 1024h.

A água salgada consistiu de uma solução de Cloreto de Sódio (NaCl) para análise (P.A), à 3,5% em peso, em água destilada.

A Tabela 35 apresenta os valores obtidos para a absorção de água com a variação do tempo de imersão para o adesivo polimérico otimizado, após a realização dos ensaios de envelhecimento higrotérmico.

Tabela 35: Valores de absorção de água com a variação do tempo de imersão para o adesivo polimérico otimizado após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Denominação do Adesivo Polimérico após Envelhecimento	Tempo de Imersão [h]	Tempo de Imersão [√h]	Absorção de Água [% em peso]	Absorção de Água [DESPADP]
331+12+5%Q+0h	0	0	0	0
331+12+5%Q+25h	25	5	1,42	0,07
331+12+5%Q+49h	49	7	2,29	0,11
331+12+5%Q+100h	100	10	2,80	0,14
331+12+5%Q+144h	144	12	3,02	0,16
331+12+5%Q+196h	196	14	3,66	0,18
331+12+5%Q+289h	289	17	4,52	0,23
331+12+5%Q+400h	400	20	4,49	0,22
331+12+5%Q+484h	484	22	5,31	0,26
331+12+5%Q+625h	625	25	5,33	0,27
331+12+5%Q+784h	784	30	5,35	0,27
331+12+5%Q+900h	900	30	6,16	0,31
331+12+5%Q+1024h	1024	32	6,51	0,33

A Figura 164 apresenta o gráfico da variação da absorção de água com o tempo de imersão, expresso em horas, para o adesivo polimérico otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico.

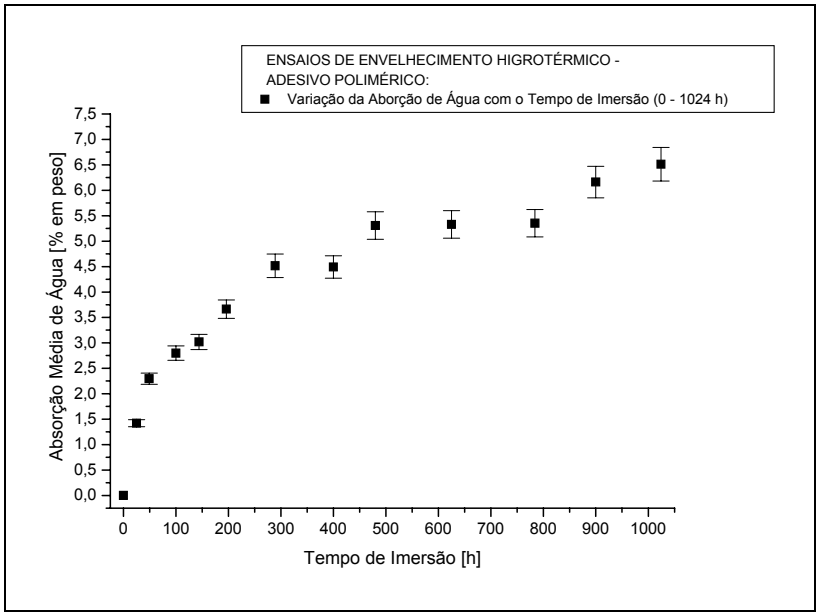


Figura 164: Variação da absorção de água com o tempo de imersão, expresso em horas, para o adesivo polimérico otimizado após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Pela Tabela e Figura, foram observadas mudanças quanto ao comportamento de absorção de água após os ensaios de envelhecimento higrotérmico.

A partir do tempo de imersão de 0 h até o tempo de imersão máximo de 1024 h, foi observado o aumento progressivo dos valores de absorção de água a partir de 0% até 6,51%, em peso.

Assim, pode ser afirmado que não ocorreu a saturação máxima do adesivo polimérico durante a realização de todo o ensaio de envelhecimento higrotérmico.

5.1.2. Coeficientes Teóricos de Difusão, Saturação Máxima e Tempo para Saturação Máxima

A partir dos valores experimentais da absorção de água e com o objetivo da determinação dos valores "teóricos" dos coeficientes de difusão de água, do tempo necessário para a saturação máxima e do valor de absorção de água, em % do peso, na saturação máxima, foi realizada uma análise computacional para a determinação do gráfico "teórico" da variação de absorção de água, com o tempo de imersão.

Este gráfico é baseado na lei de difusão Fickiana para difusão de umidade em polímeros termorrígidos.

O gráfico teórico de absorção Fickiana foi obtido a partir da função "fit", ou "ajuste" matemático de um gráfico "teórico", com função sigmoidal, no gráfico experimental da variação de absorção de água com o tempo de imersão.

A Figura 165 apresenta, reunidos, os gráficos experimental e "teórico" da variação da absorção de água com o tempo de imersão, expressos em raiz de horas, para o adesivo polimérico otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico.

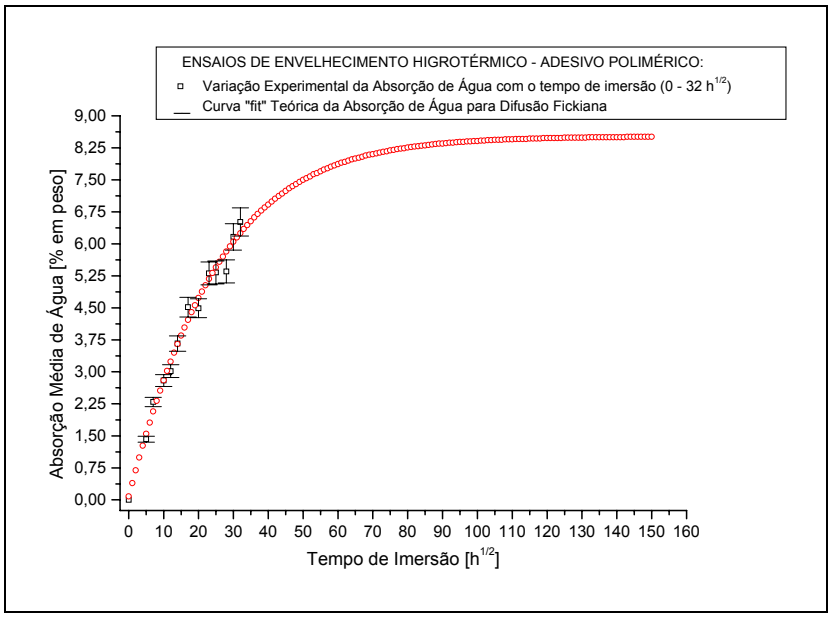


Figura 165: Gráficos: (■) curva experimental da variação da absorção média de água com o tempo de imersão, expresso em raiz quadrada de horas; (–) curva teórica para absorção de água, segundo a difusão Fickiana, para o adesivo polimérico otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60°C.

Para o adesivo polimérico após os ensaios de envelhecimento higrotérmico, devido à boa concordância entre o gráfico experimental e o gráfico teórico para absorção Fickiana, pode ser observado o processo de difusão de água de acordo com a difusão Fickiana.

Pelos gráficos experimental e teórico pode ser confirmado que o adesivo polimérico envelhecido não alcançou o nível de saturação máxima com o aumento do tempo de imersão até o valor máximo experimental de 1024 h.

Pelo gráfico teórico de absorção Fickiana para o adesivo polimérico, foi realizada a extrapolação dos valores teóricos de saturação máxima, tempo de imersão para a saturação máxima e o coeficiente de difusão onde foi possível comparação com os valores experimentais.

O tempo de imersão teórico necessário para o alcance da saturação máxima teórica de absorção de água, obtido do gráfico teórico, é aproximadamente de $110\sqrt{h}$ ou de 12.100 h.

Para este tempo de imersão teórico, o valor da saturação máxima teórica, obtido do gráfico teórico é de aproximadamente 8,52%, em peso.

O valor teórico para o coeficiente de difusão D, responsável pelo tempo necessário para o alcance da saturação máxima teórica de absorção de água, obtido do gráfico teórico de absorção de água, é de 07,17 E^{-8} cm^2/s.

O coeficiente de difusão D foi obtido a partir da relação entre o coeficiente linear de parte inicial do gráfico teórico de absorção de água e a área superficial de cada corpo de prova exposto ao meio penetrante.

5.1.3. Variação da Temperatura de Transição Vítrea - Tg

A Figura 166 apresenta o gráfico da variação da Temperatura de Transição Vítrea - Tg com o tempo de imersão, expresso em raiz de horas, para o adesivo polimérico otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico.

Os valores médios de Tg foram considerados como sendo os valores correspondentes ao valor máximo ou "pico" do fator de perda (tan δ) do módulo de armazenamento dinâmico E', verificados nos gráficos tan δ vs. temperatura, através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"). resumidos e "em anexo" no Apêndice A desta tese.

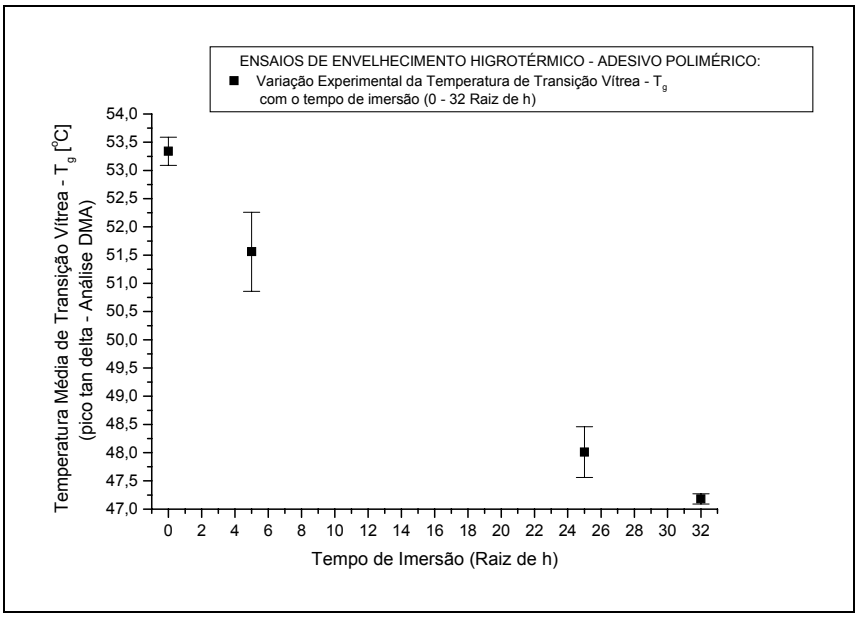


Figura 166: Variação da temperatura média de transição vítrea – Tg com o tempo de imersão, expresso em horas, para o adesivo polimérico otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60°C.

Pelo gráfico, para o adesivo polimérico, a partir do tempo de imersão de $0\sqrt{h}$, e com o aumento do tempo para $32\sqrt{h}$ ou 1024 h, foi observado que a variação comportamento físico do adesivo polimérico, após o envelhecimento higrotérmico, consistiu na diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea - Tg

Para o adesivo polimérico, após envelhecimento higrotérmico, foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da temperatura de transição vítrea - Tg, com a variação do tempo de imersão, para tempos a partir de 0 até $32\sqrt{h}$ ou 1024 h.

Para os adesivos poliméricos sem envelhecimento foi obtido um valor inicial da temperatura média de transição vítrea - Tg, de 53,35 °C.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de $32\sqrt{h}$ ou 1024 h, foi obtido um valor final da temperatura média de transição vítrea - Tg, de 47,18 °C, com uma redução total de 11,56%.

A Tabela 36 apresenta os valores obtidos para a temperatura transição vítrea - Tg, com a variação do tempo de imersão, para o adesivo polimérico, após a realização dos ensaios de envelhecimento higrotérmico.

Tabela 36: Temperatura de transição vítrea, com a variação do tempo de imersão, para o adesivo polimérico otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60°C.

Denominação do Adesivo Polimérico após Envelhecimento	Tempo de Imersão [h]	Tempo de Imersão [√h]	Temperatura de Transição Vítrea – Tg [°C]	Temperatura de Transição Vítrea – Tg [DESPADP]
331+12+5%Q+0h	0	0	53,34	0,25
331+12+5%Q+25h	25	5	51,56	0,70
331+12+5%Q+625h	625	25	48,01	0,45
331+12+5%Q+1024h	1024	32	47,18	0,10

Modelos de Tipos de Água

Como descrito anteriormente, Zhou e Lucas [78] propuseram um modelo de tipos de água ligadas na estrutura das resinas epóxi após a difusão de água, e a interação dos tipos de água com o polímero com a modificação da temperatura de transição vítrea – Tg.

De acordo com este modelo, durante os ensaios de envelhecimento higrotérmico, com a difusão de umidade para dentro da resina epóxi, as moléculas de água difundem para o interior do polímero realizando o processo de plastificação da resina, pela ruptura das ligações cruzadas secundárias, estabelecidas pelas forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio e o processo de hidrólise, pela ruptura das ligações primárias, dos grupos ésters e amidas, das cadeias poliméricas da resina epóxi.

Como consequência da interação das moléculas de água nas ligações cruzadas das cadeias poliméricas, é formada a água denominada água ligada do Tipo I, com menor energia de ativação para desorção da amostra.

Com o aumento do tempo de imersão, e com isso da absorção de água, aumenta a probabilidade de ruptura de novas ligações cruzadas secundárias, resultando em uma diminuição contínua da Tg, até o alcance do nível de absorção ou saturação máxima de água.

Deste modo, segundo o modelo proposto, com o aumento da difusão de água até o nível de saturação máxima, a natureza da água absorvida pelo polímero, e sua interação na diminuição da temperatura de transição vítrea, é descrita apenas pela água ligada do tipo I.

Porém, após o alcance nível de saturação máxima, e com o aumento do tempo de imersão, resulta no surgimento de água denominada água ligada do tipo II, com maior energia de ativação para adsorção.

A água ligada do tipo II apresenta um grande efeito na Tg , fornecendo ao polímero a capacidade de "recuperação" ou aumento na Tg,, após a diminuição máxima verificada após a absorção no nível de saturação máxima.

Segundo o modelo, a água ligada do tipo II produz uma "recuperação" ou aumento Tg pela formação ligações de hidrogênio interconectadas com os grupos hidrofílicos presentes nas resinas poliméricas, como hidroxilas e aminas, resultando na formação de "pseudo" ligações cruzadas secundárias.

Portanto, para o adesivo polimérico, devido à diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea com o aumento do tempo de imersão, onde não foi observado o alcance do nível de saturação máxima de absorção de água e, segundo o modelo proposto, pode ser afirmada apenas a presença da água ligada do tipo I e a interação deste tipo de água na diminuição da temperatura de transição vítrea - Tg.

5.2. Ensaios Mecânicos de Tração

5.2.1. Gráficos Tensão vs. Deformação

A Figura 167 apresenta, reunidos, os gráficos tensão média vs. deformação média sob tração, para o adesivo polimérico envelhecido, após os ensaios de imersão, em função da variação do tempo de imersão.

A variação do tempo de imersão estudado foi de 0 até 1024 h, e os adesivos polimérico envelhecidos denominados, respectivamente, de 331+12+5%Q+0h até 331+12+5%Q+1024h.

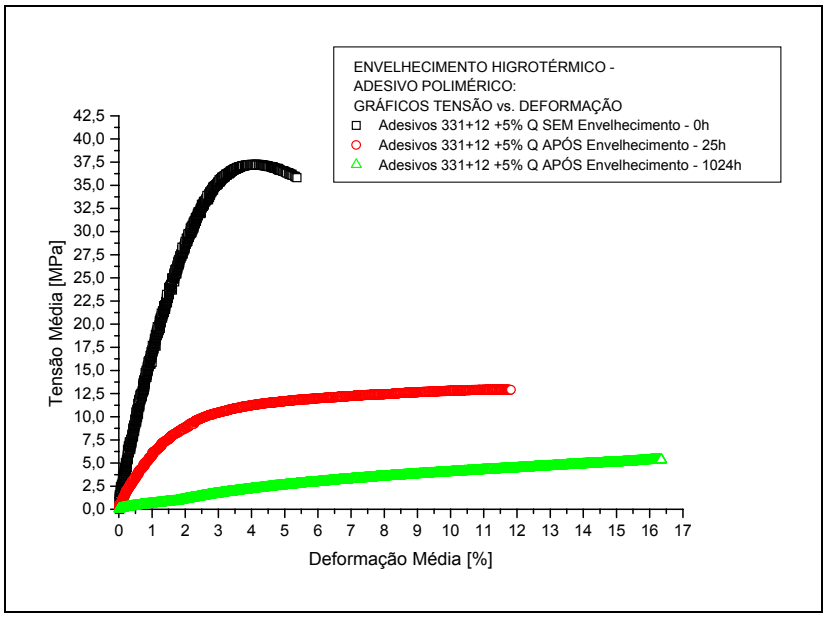


Figura 167: Gráficos da tensão média vs. deformação média para o adesivo polimérico otimizado, submetido aos ensaios de tração, após o envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Pelos gráficos, para o adesivo polimérico, a partir do tempo de imersão de 0 h, e com o aumento do tempo para 1024 h, foi observado que a variação no comportamento mecânico dos adesivos poliméricos, após o envelhecimento higrotérmico, consistiu na diminuição dos valores da deformação média na fratura e da tensão média de fratura, acompanhadas do aumento dos valores da tenacidade média à fratura.

Para o período inicial do tempo de imersão, entre 0 e 25 h, foi observada uma queda abrupta nos valores da deformação média na fratura e da tensão média de fratura.

A partir do tempo de imersão de 25 h, e com o aumento no tempo de imersão, até o tempo máximo de 1024 h, foi observada uma diminuição progressiva dos valores da tensão média de fratura.

Para a propriedade Ductilidade, no período do tempo de imersão inicial, entre 0 e 49 h, também foi observada uma diminuição progressiva dos valores da deformação média na fratura. Como o posterior aumento no tempo de imersão, até o tempo máximo de 1024 h, ocorreu uma pequena variação destes valores.

A Tabela 37 apresenta o resumo das propriedades mecânicas sob tração, obtidas a partir dos gráficos tensão vs. deformação, para o adesivo polimérico otimizado, após os ensaios de envelhecimento higrotérmico, com a variação do tempo de imersão .

Tabela 37: Propriedades mecânicas sob tração do adesivo polimérico otimizado 331+12+5%Q após os ensaios de envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Adesivo Polimérico / Desvio Padrão	**Módulo de Elasticidade - E [Gpa]**	**Limite de Resistência - σ_R [MPa]**	**Ductilidade [%]**	**Tenacidade à Fratura [J]**	**Produto: σ_R vs. Tenacidade à Fratura [MPa.J]**	**Energia de Fratura [kJ/m^2]**
331+12+5%Q+0h	1,44	35,82	5,37	1,32	47,28	38,23
DESVPADP	0,07	1,79	0,54	0,07	2,36	1,91
331+12+5%Q+25h	0,56	12,91	11,82	1,21	15,62	35,35
DESVPADP	0,06	0,65	1,18	0,06	0,78	1,62
331+12+5%Q+49h	0,38	10,31	15,00	1,15	11,86	27,53
DESVPADP	0,06	0,42	1,50	0,06	0,59	1,38
331+12+5%Q+100h	0,25	9,46	16,00	0,93	8,78	26,03
DESVPADP	0,05	0,49	1,60	0,05	0,44	1,30
331+12+5%Q+144h	0,17	8,33	15,95	0,89	7,40	24,91
DESVPADP	0,04	0,51	1,60	0,06	0,37	1,24
331+12+5%Q+196h	0,15	8,41	16,00	0,86	7,22	22,95
DESVPADP	0,04	0,42	1,60	0,06	0,36	1,15
331+12+5%Q+289h	0,13	7,65	15,30	0,76	5,83	21,85
DESVPADP	0,03	0,33	1,53	0,05	0,29	1,09
331+12+5%Q+400h	0,12	7,58	15,22	0,70	5,33	19,66
DESVPADP	0,03	0,32	1,52	0,05	0,27	0,98
331+12+5%Q+484h	0,11	7,44	15,83	0,66	4,94	19,58
DESVPADP	0,03	0,27	1,58	0,05	0,25	0,98
331+12+5%Q+625h	0,09	6,86	15,12	0,65	4,46	17,73
DESVPADP	0,03	0,38	1,51	0,05	0,22	0,89
331+12+5%Q+784h	0,08	6,39	15,51	0,63	4,02	17,09
DESVPADP	0,02	0,37	1,55	0,04	0,20	0,85
331+12+5%Q+900h	0,07	6,10	14,80	0,58	3,54	15,69
DESVPADP	0,02	0,19	1,48	0,06	0,18	0,78
331+12+5%Q+1024h	0,06	5,36	16,34	0,51	2,75	13,58
DESVPADP	0,02	0,27	1,63	0,05	0,14	0,68

Pela Tabela, a partir do tempo de imersão de 0 h e, com o aumento destes valores até 1024 h, foram verificadas mudanças significativas nas propriedades mecânicas de tração.

Para o período total do tempo de imersão, entre 0 e 1024 h, foram observadas diminuições nos valores das propriedades: Limite de Resistência, de 35,82 a 5,36 MPa; Módulo de Elasticidade, de 1,44 a 0,06 GPa; Tenacidade à Fratura, de 1,32 a 0,51 J e da Energia de Fratura de 38,23 a 13,58 kJ/m^2.

Para a propriedade Ductilidade, no período inicial do tempo de imersão inicial, entre 0 e 49 h, foi observado um aumento nos valores, de 5,37 até 15,00%. A partir do tempo de imersão de 49 h, até o tempo máximo de 1024 h, foi observada uma pequena variação dos valores desta propriedade, entre 15,00 e 16,34%.

Posteriormente, na seção denominada Análise das Propriedades Mecânicas, serão apresentadas as análises detalhadas da variação de cada uma destas propriedades, para o adesivo polimérico, após o envelhecimento higrotérmico, em função da variação do tempo de imersão.

5.3. Análise das Propriedades Mecânicas

5.3.1. Limite de Resistência

A Figura 168 apresenta o gráfico da variação do Limite de Resistência com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o adesivo polimérico otimizado.

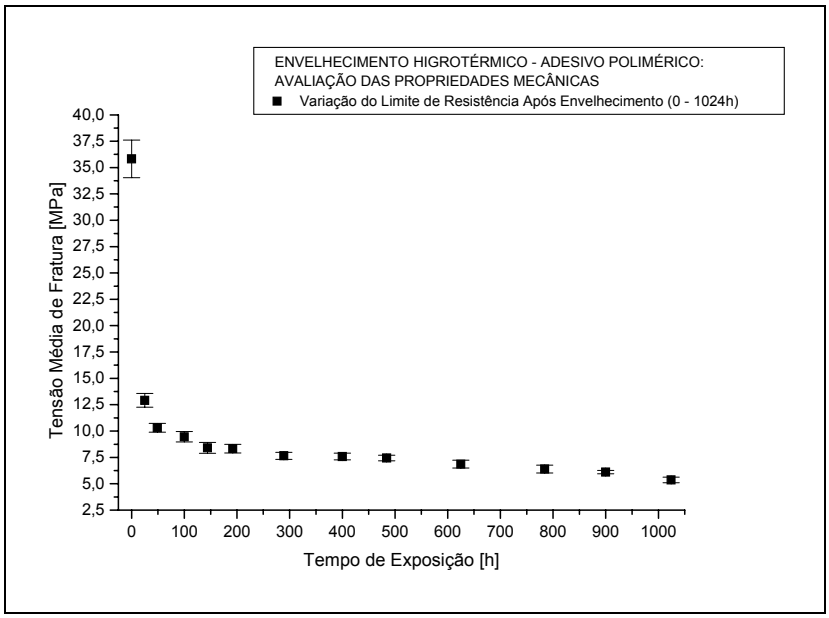


Figura 168: Variação do Limite de Resistência com o tempo de imersão, para o adesivo polimérico otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o adesivo polimérico após envelhecimento, foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores do Limite de Resistência com a variação do tempo de imersão, para tempos a partir de 0 até 1024 h.

Para o adesivo polimérico sem envelhecimento foi obtido um valor máximo da tensão média de fratura de 35,82 MPa.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de 1024 h, foi obtido o valor mínimo da tensão média de fratura de 5,36 MPa.

5.3.2. Ductilidade

A Figura 169 apresenta o gráfico da variação da Ductilidade com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o adesivo polimérico otimizado.

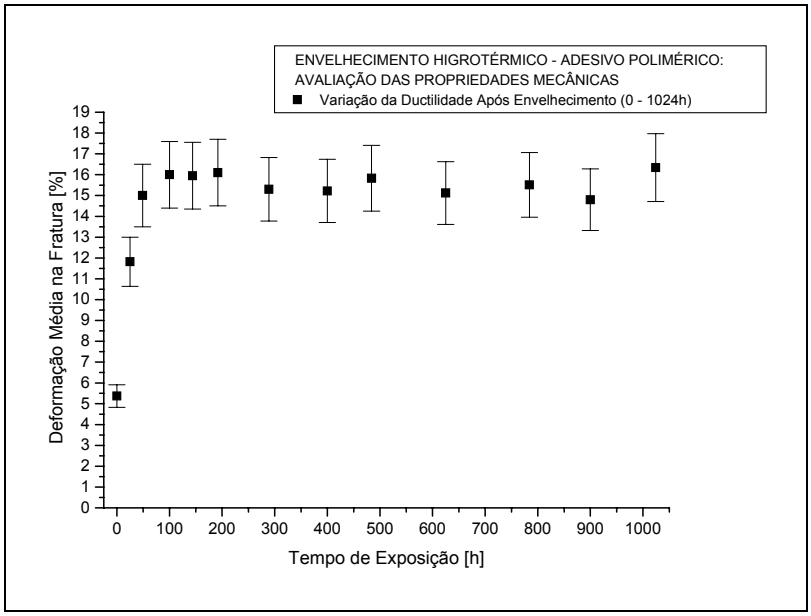


Figura 169: Variação da Ductilidade com o tempo de imersão, para o adesivo polimérico otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o adesivo polimérico após envelhecimento foi observado um crescimento polinomial de 2ª ordem dos valores da Ductilidade com a variação do tempo de imersão, a partir dos tempos de 0 até 100 h.

Para os adesivos poliméricos sem envelhecimento foi obtido um valor mínimo da deformação média na fratura de 5,37%.

Com o aumento do tempo de imersão, de 100 até o valor máximo de 1024 h, foram obtidos os valores máximos da deformação média na fratura, respectivamente, de 16,00 e 16,34%. Estes valores correspondem, aproximadamente, ao valor do patamar máximo dos valores da Ductilidade.

5.3.3. Módulo de Elasticidade

A Figura 170 apresenta o gráfico da variação do Módulo de Elasticidade com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o adesivo polimérico otimizado.

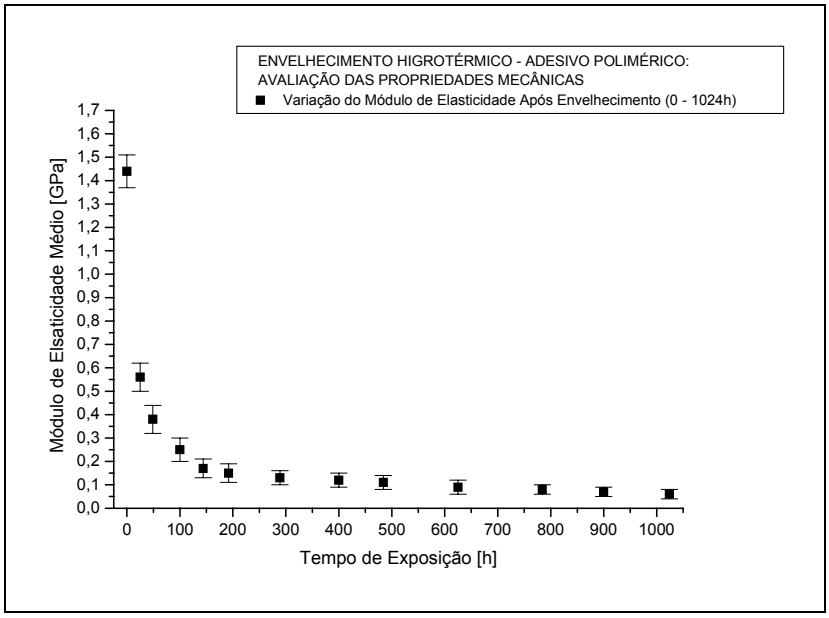


Figura 170: Variação do Módulo de Elasticidade com o tempo de imersão, para o adesivo polimérico otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o adesivo polimérico após envelhecimento foi observado um decaimento exponencial de 2^{a} ordem dos valores do Módulo de Elasticidade com a variação do tempo de imersão, para tempos a partir de 0 até 1024 h.

Para os adesivos poliméricos sem envelhecimento foi obtido um valor máximo do Módulo de Elasticidade médio de 1,44 GPa.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de 1024 h, foi obtido o valor mínimo do Módulo de Elasticidade médio de fratura de 0,06 GPa.

5.3.4. Tenacidade à Fratura

A Figura 171 apresenta o gráfico da variação da Tenacidade à Fratura com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o adesivo polimérico otimizado.

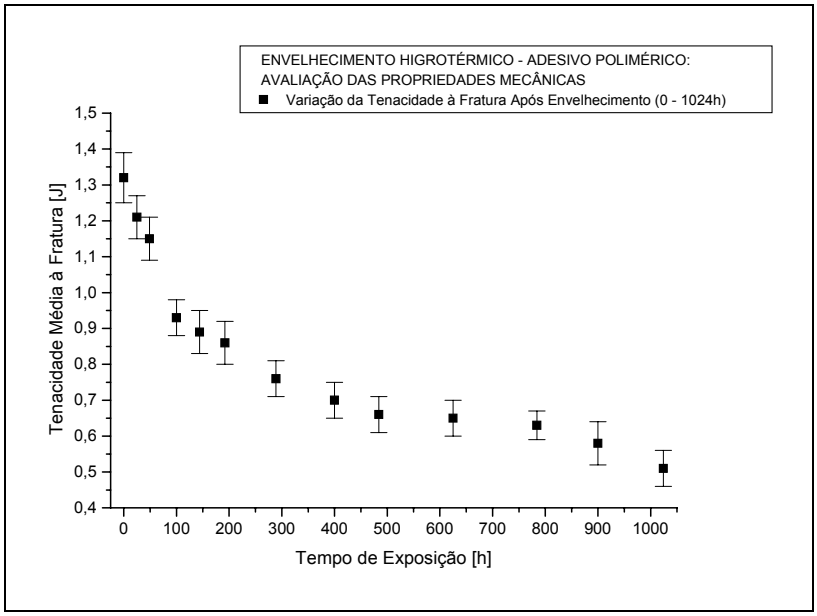


Figura 171: Variação da Tenacidade à Fratura com o tempo de imersão, para o adesivo polimérico otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o adesivo polimérico após envelhecimento, como descrito nas análises das variações do Limite de Resistência e Módulo de Elasticidade, também foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores da Tenacidade à Fratura com a variação do tempo de imersão, para tempos a partir de 0 até 1024 h.

Para os adesivos poliméricos sem envelhecimento foi obtido um valor da Tenacidade à Fratura média de 1,32 J.

Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de 1024 h, foi obtido o valor mínimo da Tenacidade à Fratura média de 0,51 J.

5.3.5. Propriedade Produto: Limite de Resistência vs. Tenacidade à Fratura

A Figura 172 apresenta o gráfico da variação do "produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com o tempo de imersão, obtido a partir dos gráficos tensão vs. deformação após envelhecimento higrotérmico, para o adesivo polimérico otimizado.

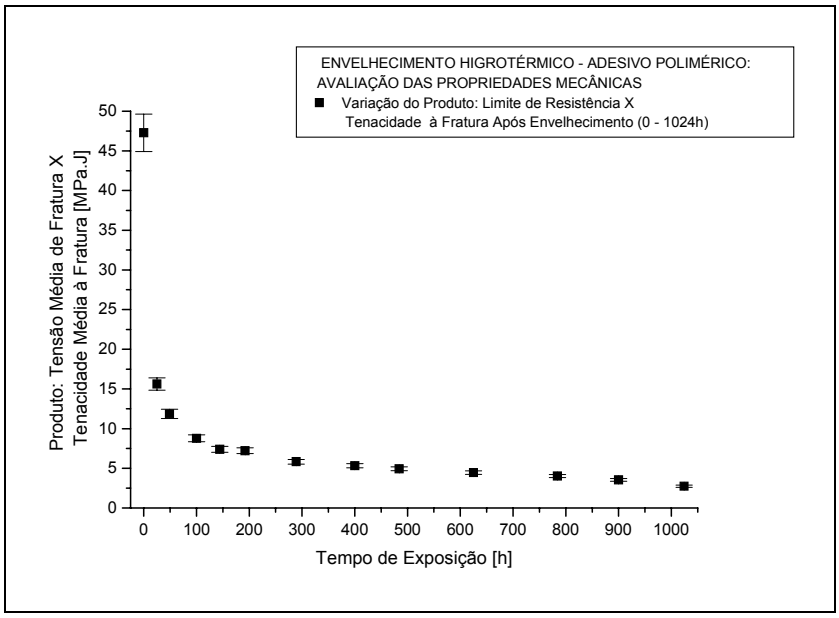


Figura 172: Variação do "produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura" com o tempo de imersão, para o adesivo polimérico otimizado, submetidos aos ensaios de tração após envelhecimento higrotérmico em solução de 3,5% de NaCl em água destilada, à 60^{o}C.

Para o adesivo polimérico após envelhecimento foi observado um decaimento exponencial de 2ª ordem dos valores do "produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", para tempos a partir de 0 até 1024 h.

Para os adesivos poliméricos sem envelhecimento foi obtido um valor máximo do "produto" médio de 47,28 MPa.J.

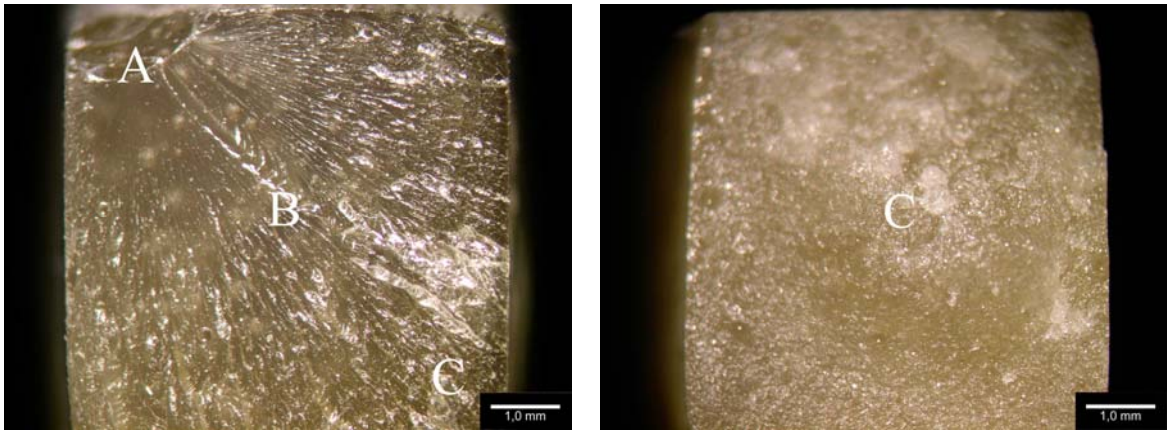
Com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo de 1024 h, foi obtido o valor mínimo do "produto" médio de 2,75 MPa.J.

5.4. Análises Fractográficas

5.4.1. Adesivo Polimérico após Envelhecimento Higrotérmico: 100h (10√h)

5.4.1.1. Adesivo Polimérico após Envelhecimento Higrotérmico: 100h (10√h) - Vista Geral

A Figura 173 mostra as micrografias estereoscópicas das superfícies de fratura dos corpos de prova dos adesivos poliméricos, respectivamente sem e após o envelhecimento higrotérmico, com os tempos de exposição de 0h (0√h) e 100h (10√h), submetidos aos ensaios de tração, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões A, B e C reais; e Região C real, respectivamente para os adesivos poliméricos sem envelhecimento e com envelhecimento higrotérmico de 100h, (10√h).



(a) (b)

Figura 173: Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: (a) Regiões A, B e C reais para o adesivo polimérico sem envelhecimento higrotérmico (0h); (b) Região C real para adesivo polimérico após envelhecimento higrotérmico, com tempo de exposição de 100h (10√h).

a) Morfologia da Superfície de Fratura

Na fratura do adesivo polimérico após o envelhecimento de 100h, de modo diferente do descrito para a fratura do adesivo polimérico sem envelhecimento, foi observada a morfologia da superfície de fratura com relevos muito mais ásperos ou rugosos.

Porém, não foi observado um padrão característico de fratura, e com isso foi possível efetuar apenas a distinção da região de propagação final de trincas (região C).

Além disso, também foi observada a ocorrência de uma pequena estricção ou "necking", pela diminuição da área do corpo de prova na região de fratura dos corpos de prova, durante os ensaios mecânicos de tração.

b) Tipo de Fratura e Modo de Propagação de Trincas

Na fratura do adesivo polimérico após o envelhecimento de 100h foi verificada uma importante mudança no comportamento sob fratura em relação à fratura observada do adesivo polimérico sem envelhecimento.

A característica da fratura foi modificada do tipo de fratura frágil, com a propagação instável da trinca (tipo B), sendo transformado para o tipo de fratura dúctil, com a propagação da trincas de modo estável (tipo A).

Em polímeros termorrígidos como as resinas epóxi, a transição da fratura frágil com a propagação instável de trincas (tipo B) para a fratura dúctil com a propagação estável de trincas (tipo A) é governada pela maior ductilidade do material e, com isso, a maior capacidade do material sofrer deformação plástica localizada na região à frente da ponta da trinca [135].

A fratura dúctil com a propagação estável de trincas (tipo A) pode ser observada em resinas epóxi modificadas pela adição de agentes modificadores flexibilizantes em ensaios mecânicos realizados à temperatura ambiente, com uma baixa taxa de carregamento, em resinas epóxi não-modificadas, em ensaios mecânicos realizados a altas temperaturas, e em resinas epóxi após o envelhecimento higrotérmico através da exposição dos efeitos de alta temperatura e umidade [144,147,148].

Na seção anterior denominada Análise das Propriedades Mecânicas foi verificado que os adesivos poliméricos após envelhecimento de 0h até 100h, apresentaram grandes diminuições nos valores das propriedades de Limite de Resistência; Módulo de Elasticidade e do "produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura", respectivamente, -73,59; -79,16; -74,91%. Além disso, apresentaram um grande aumento no valor da Ductilidade, de 197,95%.

Portanto, em relação ao adesivo polimérico sem envelhecimento, a grande mudança no comportamento sob fratura observada para após o envelhecimento de 100h é devida possivelmente, ao maior valor da Ductilidade, respectivamente, 5,37 e 16%, obtidos nos ensaios de tração, e com isso a maior capacidade de deformação plástica destas composições.

c) Propagação de Trinca do Modo Estável: Efeito de Embotamento da Ponta da Trinca

Na fratura do adesivo polimérico após o envelhecimento de 100h foi verificada uma importante mudança no comportamento de fratura em relação à fratura observada do adesivo polimérico sem envelhecimento.

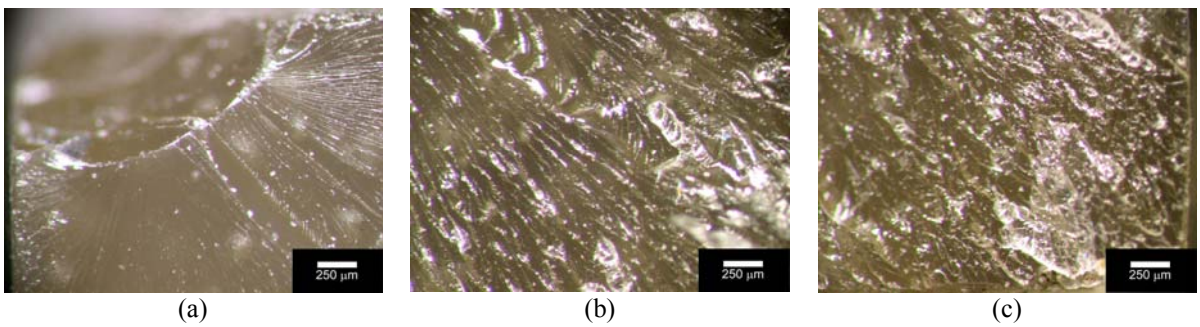
Foi observado um grande aumento do efeito de embotamento da ponta da trinca na superfície de fratura desta composição devido a maior ductilidade do material [135].

O aumento do efeito de embotamento da ponta da trinca é devido aos processos de plastificação e hidrólise da resina epóxi, após o envelhecimento higrotérmico do adesivo polimérico, devido aos efeitos de absorção de água e da alta temperatura, com o tempo de imersão.

Deste modo, pode ser suposto que os processos de plastificação e hidrólise produziram importantes modificações nas propriedades mecânicas do adesivo polimérico envelhecido, com o aumento da capacidade de deformação plástica, aumentando a Ductilidade e diminuindo os valores do Limite de Resistência e Módulo de Elasticidade.

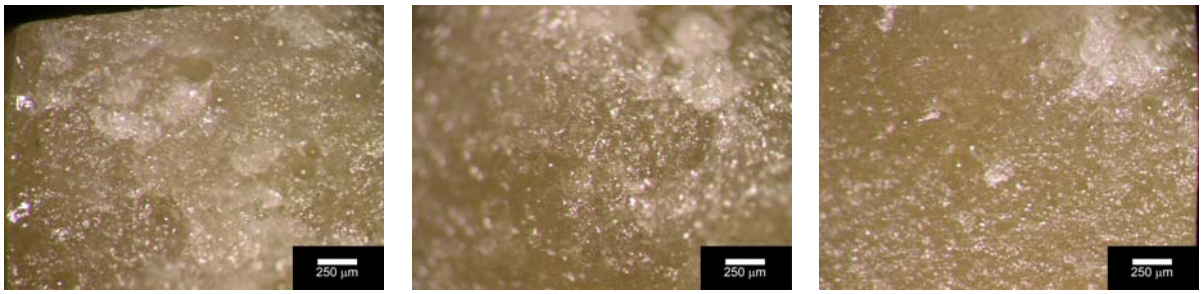
5.4.1.2. Adesivo Polimérico após Envelhecimento Higrotérmico: 100h (10√h) – Regiões A, B e C

As Figuras 174 e 175 mostram as micrografias estereoscópicas das superfícies de fratura dos corpos de prova dos adesivos poliméricos sem e após o envelhecimento higrotérmico, com os tempos de exposição de 0h (0√h) e de 100h (10√h), submetidos aos ensaios de tração, com aumento de 32X: (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 174: Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do adesivo otimizado, sem envelhecimento higrotérmico (0h), obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X : (a) Região A; (b) Região B; (c) Região C.



(a) (b) (c)

Figura 175: Micrografia estereoscópica da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do adesivo otimizado, após envelhecimento higrotérmico de 100h (10√h), obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X: (a) Região A teórica; (b) Região C real; (c) Região C teórica.

a) Região de propagação Final de Trincas - Região C

Para o adesivo polimérico após envelhecimento de 100h, devido ao tipo de propagação da trinca de modo estável (tipo A), com a grande presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, foi distinguida apenas região de propagação final de trinca (região C), com uma alta rugosidade.

Na parte central da região de propagação final de trincas (região C) foi observado um relevo apresentando uma grande rugosidade.

b) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Estilhaçamento

Para o adesivo polimérico após envelhecimento de 100h, novamente devido ao tipo de propagação da trinca de modo estável (tipo A), com a grande presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, não foi observada a presença do estilhaçamento da amostra no fim da região de propagação final (região C).

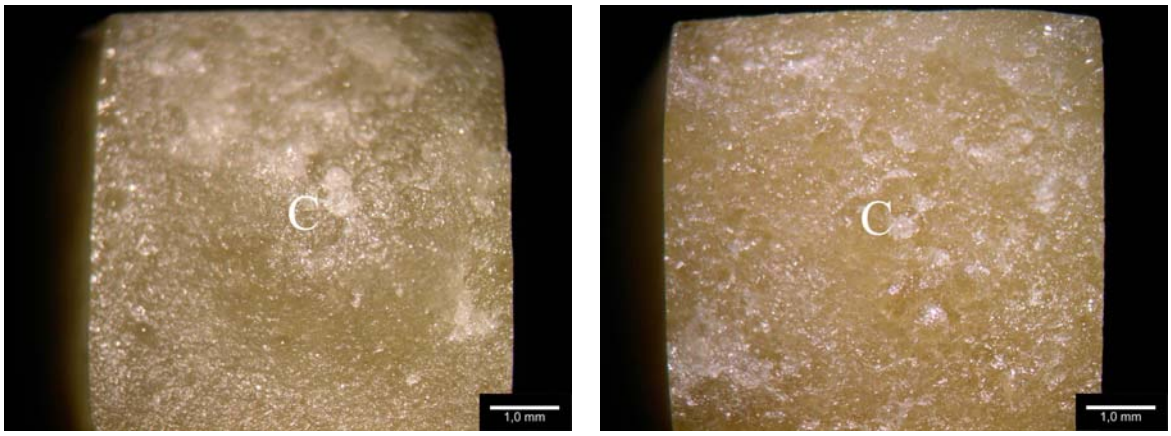
Ao invés disso, como descrito acima, foi observada na parte central da superfície de fratura desta região a presença de um pequeno cume, geralmente presente na fratura dúctil de polímeros termorrígidos, devido à ocorrência da pequena estricção dos corpos de prova.

A ausência de estilhaçamento é uma característica marcante da fratura do tipo dúctil com a propagação de trincas de modo estável (tipo A), observada em polímeros termorrígidos não-reforçados como as resinas epóxi após envelhecimento higrotérmico, devido à alta capacidade de deformação plástica [157].

5.4.2. Adesivo Polimérico após Envelhecimento Higrotérmico: 1024h (32√h)

5.4.2.1. Adesivo Polimérico após Envelhecimento Higrotérmico: 1024h (32√h) - Vista Geral

A Figura 176 mostra as micrografias estereoscópicas das superfícies de fratura dos corpos de prova dos adesivos poliméricos, com envelhecimento higrotérmico, respectivamente com tempos de exposição de 100h (10√h) e de 1024h (32√h), submetidos ao ensaio de tração, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões C reais.



(a) (b)

Figura 176: Micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do adesivo polimérico otimizado, obtida por microscopia estereoscópica, com aumento de 8X - Vista Geral: Regiões C, após envelhecimento higrotérmico: (a) com tempo de exposição de 100h (10√h); (a) com tempo de exposição de 1024h (32√h).

a) Morfologia da Superfície de Fratura

Na fratura do adesivo polimérico após o envelhecimento de 1024h, do mesmo modo do descrito para a fratura do adesivo polimérico após envelhecimento de 100h, foi observada a morfologia da superfície de fratura com relevo muito mais áspero ou rugoso.

Porém, não foi observado um padrão característico de fratura, e com isso foi possível efetuar apenas a distinção da região de propagação final de trincas (região C).

Além disso, foi observada a ocorrência de uma menor estricção, pela diminuição da área do corpo de prova na região de fratura dos corpos de prova.

b) Tipo de Fratura e Modo de Propagação de Trincas

Na fratura do adesivo polimérico após o envelhecimento higrotérmico de 1024h, do mesmo modo do descrito para a fratura do adesivo polimérico após envelhecimento de 100h, foi verificada a característica da fratura do tipo de fratura frágil, com a propagação das trincas de modo estável (tipo A).

Na seção anterior denominada Análise das Propriedades Mecânicas, foi verificado que os adesivos poliméricos após envelhecimento higrotérmico de 100h, até 1024h, apresentaram uma pequena variação nos valores das propriedades de Limite de Resistência, Ductilidade e Tenacidade à Fratura. Além disso, apresentaram uma pequena variação nos valores da propriedade Ductilidade, entre os valores de 16,00% e 16,34%, respectivamente, para os adesivos envelhecidos com 100 e 1024 h.

Portanto, para os adesivos poliméricos com envelhecimento de 1024 e 100h, o mesmo comportamento sob fratura após o envelhecimento higrotérmico, é devido, possivelmente à pequena variação da Ductilidade, respectivamente, 16,00 e 16,34%, obtidos nos ensaios de tração, e com isso a mesma capacidade de deformação plástica destas composições.

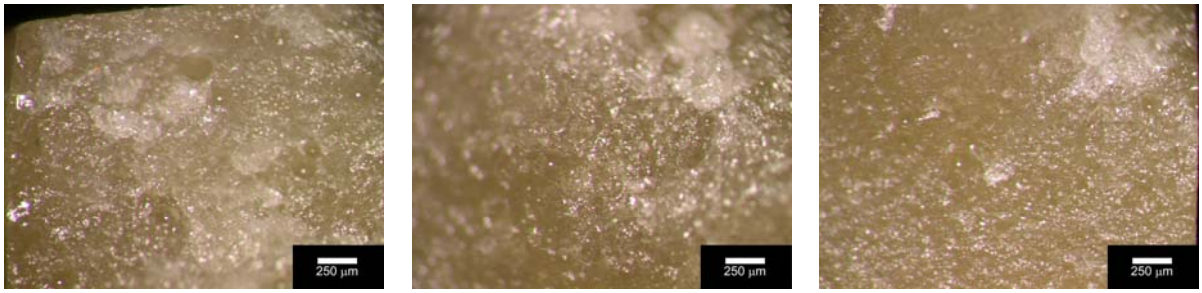
c) Propagação de Trinca do Modo Estável: Efeito de Embotamento da Ponta da Trinca

Como descrito acima, na fratura do adesivo polimérico após o envelhecimento de 1024h, foi verificado mesmo comportamento sob fratura em relação à fratura observada do adesivo polimérico após o envelhecimento de 100h, onde foi observado um grande aumento do efeito de embotamento da ponta da trinca na superfície de fratura desta composição devido a maior ductilidade do material [135].

Deste modo, novamente pode ser suposto que os processos de plastificação e hidrólise produziram importantes modificações nas propriedades mecânicas do adesivo polimérico envelhecido, com o aumento da capacidade de deformação plástica, aumentando a Ductilidade e diminuindo os valores do Limite de Resistência e Módulo de Elasticidade.

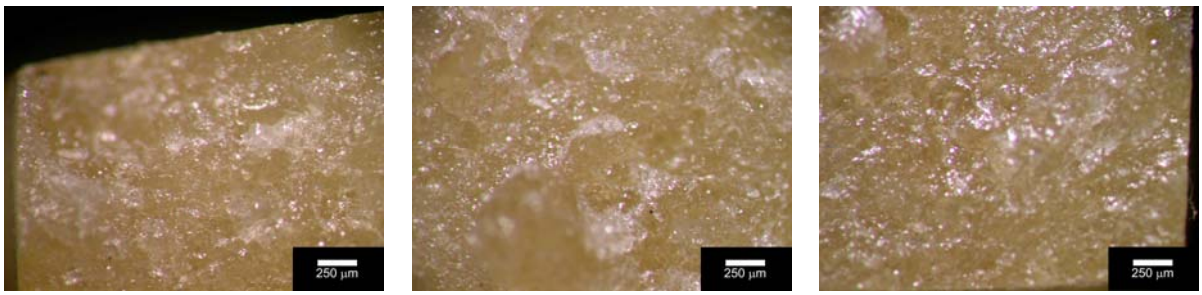
5.4.2.2. Adesivo Polimérico após Envelhecimento Higrotérmico: 1024h (32√h) – Região A

As Figuras 177 e 178 mostram as micrografias estereoscópicas das superfícies de fratura dos corpos de prova dos adesivos poliméricos com envelhecimento higrotérmico, respectivamente com tempos de exposição de 100h e de 1024h (32√h), submetidos aos ensaios de tração, com aumento de 32X: (a) Região A teórica; (b) Região C real; (c) Região C teórica.



(a) (b) (c)

Figura 177: Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do adesivo otimizado, após envelhecimento higrotérmico de 100h (10√h), obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X: (a) Região A teórica; (b) Região C real; (c) Região C teórica.



(a) (b) (c)

Figura 178: Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de tração do adesivo otimizado, após envelhecimento higrotérmico de 100h (10√h), obtidas por microscopia estereoscópica, com aumento de 32X: (a) Região A teórica; (b) Região C real; (c) Região C teórica.

a) Região de propagação Final de Trincas - Região C

Para o adesivo polimérico após envelhecimento higrotérmico de 1024h, do mesmo modo do descrito para o adesivo polimérico após envelhecimento de 100h, devido ao tipo de propagação da trinca de modo estável (tipo A), com a grande presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, novamente foi distinguida apenas região

de propagação final de trinca (região C), com alta rugosidade da superfície de fratura desta região.

Novamente, na parte central da superfície de fratura da região de propagação final de trincas (região C) foi observado um relevo com uma grande rugosidade.

b) Região de Propagação Final de Trincas - Região C: Estilhaçamento

Para o adesivo polimérico após envelhecimento de 1024 h, do mesmo modo que o descrito para o adesivo polimérico após envelhecimento higrotérmico de 100h, novamente devido ao tipo de propagação da trinca de modo estável (tipo A), com a grande presença do efeito de embotamento da ponta da trinca, não foi observada a presença do estilhaçamento da amostra no fim da região de propagação final (região C).

Ao invés disso, como descrito acima, foi observada na parte central da superfície de fratura desta região a presença de um pequeno cume, geralmente presente na fratura dúctil de polímeros termorrígidos, devido à ocorrência da pequena estricção da região de fratura dos corpos de prova.

V. CONCLUSÕES

DESENVOLVIMENTO DA MATRIZ POLIMÉRICA

Para os sistemas de resina 331 e 8003 modificados, a partir das formulações não-modificadas, e com o aumento da adição dos agentes flexibilizador e flexibilizador/cura houve um aumento progressivo na ductilidade e do tempo de cura dos sistemas onde, acima de um determinado valor de adição não ocorreu a cura dos sistemas.

Para os sistemas de resina 331 e 8003 modificados, a partir das formulações não-modificadas, e com o aumento da adição dos agentes flexibilizador e flexibilizador/cura foram observadas modificações no comportamento das propriedades de Limite de Resistência, Ductilidade, Módulo de Elasticidade,Tenacidade à Fratura e Energia de Fratura.

A seleção do sistema de resina epóxi a ser utilizada neste trabalho como matriz polimérica no desenvolvimento do material compósito recaiu no sistema de resina epóxi 8003 modificado, com a denominação 8003+40%104, devido ao maior valor apresentado para a propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura".

Pelas análises fractográficas, para os sistemas de resina 331 e 8003 modificados, a partir das formulações não-modificadas, e com o aumento da adição dos agentes flexibilizador e flexibilizador/cura foram observadas modificações nas morfologias das superfícies de fratura das matrizes poliméricas, devido à ocorrência de diferentes micromecanismos de fratura.

DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL COMPÓSITO

Para todos os tecidos de fibras de vidro foram observadas configurações na forma de tecelados planos (“plain weave”) e ourelas não-verdadeiras onde os tecidos de fibra de vidro com maiores gramaturas apresentaram os maiores valores médios para os diâmetros das fibras individuais e largura dos feixes de fibras.

Foi constatada a boa qualidade do processo de fabricação dos materiais compósitos desenvolvidos, através do método de laminação manual ou “hand lay-up”.

Para os materiais compósitos desenvolvidos com tecidos de gramatura 120, 180 e 326 g/m2, e com o aumento da fração de fibras, foram observadas modificações no comportamento das propriedades de Limite de Resistência, Ductilidade, Módulo de Elasticidade, Tenacidade à fratura e Energia de Fratura.

A seleção final do material compósito a ser utilizado no sistema de reparo recaiu no material compósito denominado 120/65, devido ao maior valor apresentado para a propriedade “Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura”.

Pelas análises fractográficas, com a variação dos valores das gramaturas dos tecidos e da fração de fibras, foram observadas modificações nas morfologias das superfícies de fratura dos materiais compósitos devido à ocorrência de diferentes danos macroscópicos na fratura e micromecanismos de falha.

DESENVOLVIMENTO DO ADESIVO POLIMÉRICO

Para o "filler" de Aerosil© foi observada uma morfologia de partículas regular e com o tamanho de partícula de ordem sub-micrométrica, resultando em pós com granulometria homogênea e com alto valor de área superficial.

Para o "filler" de Quartzo foi observada uma morfologia de partículas muito irregular e com os tamanhos de partículas muito heterogêneos, de ordem micrométrica, resultando em pós com granulometria heterogênea e baixo valor de área superficial.

Para o "filler" de Talco, foi observada uma morfologia de partículas também irregular, e com tamanhos de partículas heterogêneos, de ordem micrométrica, resultando em pós com granulometria também heterogênea e com valor de área superficial médio.

Para as cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento da adição de "fillers", até a saturação da matriz, foram observadas modificações no comportamento das propriedades Limite de Resistência, Ductilidade, Módulo de Elasticidade, Tenacidade à Fratura e Energia de Fratura.

A seleção final do adesivo polimérico a ser utilizado no sistema de reparo é dado pelo adesivo polimérico otimizado com a composição denominada 331+12+5%Q, devido ao maior valor obtido para a propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura".

Pelas análises fractográficas, com a variação do tipo de "filler" e dos valores da fração de carga, foram observadas modificações nas morfologias das superfícies de fratura dos adesivos poliméricos devido à ocorrência de diferentes tipos de fratura e micromecanismos de falha.

ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DO MATERIAL COMPÓSITO

Para o material compósito, durante os ensaios de envelhecimento higrotérmico, pode ser afirmado o processo de difusão de água de modo Fickiano.

O material compósito envelhecido alcançou o nível de saturação máxima e, com o aumento do tempo de imersão, foi observada uma diminuição deste valor devido à degradação química da matriz polimérica.

Para o material compósito, após o envelhecimento higrotérmico, foi verificada uma diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea - Tg até um valor mínimo, para o tempo de imersão do nível de saturação máxima, e um posterior aumento da Tg, com o aumento do tempo de imersão.

Segundo o modelo de tipos de água ligadas na estrutura das resinas epóxi, para o material compósito após envelhecimento, pode ser considerada a presença da água ligada do tipo I e o efeito deste tipo de água na diminuição da Tg. Com o aumento do tempo de imersão até o valor máximo, devido ao aumento da Tg, também pode ser considerado o surgimento da água ligada do Tipo II.

Para o material compósito, após envelhecimento higrotérmico, devidos às degradações físicas e químicas provocados pela absorção de água e temperatura, foram observadas diminuições nos valores das propriedades de Limite de Resistência, Ductilidade, Tenacidade à Fratura, e da Energia de Fratura. Além disso, foi observada uma pequena variação dos valores do Módulo de Elasticidade.

Pelas análises fractográficas, foram observadas importantes modificações nas morfologias das superfícies de fratura dos materiais compósitos devido à ocorrência de diferentes danos macroscópicos na fratura e micromecanismos de falha.

ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DO ADESIVO POLIMÉRICO

Para o adesivo polimérico, durante os ensaios de envelhecimento higrotérmico, também pode ser afirmado o processo de difusão de água de modo Fickiano.

O adesivo polimérico envelhecido não alcançou o nível de saturação máxima de água com o aumento do tempo de imersão até o valor máximo experimental.

Para o adesivo polimérico após o envelhecimento higrotérmico, foi verificada a diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea - Tg com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo experimental.

Segundo o modelo de tipos de águas ligadas na estrutura das resinas epóxi, para o adesivo polimérico, devido à diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea – Tg, onde não foi observado o alcance do nível de saturação máxima, pode ser proposta apenas a presença da água ligada do tipo I e a interação deste tipo de água na diminuição da Tg.

Para adesivo polimérico, após envelhecimento higrotérmico, foram observadas diminuições nos valores das propriedades: Limite de Resistência, Módulo de Elasticidade, Tenacidade à Fratura e Energia de Fratura.

Para a propriedade Ductilidade, no período inicial do tempo de imersão inicial, até a saturação máxima, foi observado um aumento nos valores desta propriedade. A partir deste tempo até o tempo máximo de ensaio, foi observada uma pequena variação dos valores desta propriedade.

Pelas análises fractográficas, após envelhecimento higrotérmico, foram observadas importantes modificações nas morfologias das superfícies de fratura dos adesivos poliméricos devido à ocorrência de diferentes tipos de fratura e micromecanismos de falha.

VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, as seguintes sugestões são propostas:

Realizar a aplicação experimental do sistema de reparo desenvolvido neste trabalho em dutos de aço sem e com defeitos usinados simulando corrosão interna ou externa para a avaliação do desempenho hidrostático experimentaL.

Realizar estudos computacionais, através de programas de elementos finitos, em dutos sem e com defeitos simulando por corrosão interna e externa, reparados com o sistema de reparo desenvolvido neste trabalho, para a avaliação do desempenho hidrostático do sistema e a comparação com os resultados experimentais.

Realizar estudos de ensaios não-destrutivos pelas técnicas de raios-X, ultra-som e termografia, nos dutos de aços sem e com defeitos simulando corrosão interna ou externa para determinar a melhor técnica capaz de possibilitar o acompanhamento do crescimento dos danos, após a aplicação do reparo, no caso da aplicação em dutos reais.

Sugere-se ainda realizar o desenvolvimento de um outro sistema de reparo de dutos, e comparação com o sistema desenvolvido neste trabalho, através dE:

a) utilização de outros sistemas de resinas poliméricas, agentes flexibilizadores e/ou flexibilizadores e de cura, e de cargas particuladas na forma de "fillers" no desenvolvimento e otimização da matriz polimérica e adesivo polimérico.

b) utilização de outros tipos de reforços e frações de fibras no desenvolvimento e otimização do material compósito.

Como complementação dos estudos das propriedades mecânicas do sistema desenvolvido sugere-se também realizar estudos das propriedades de tenacidade à fratura do material compósito otimizado através da determinação dos parâmetros CTOD, $\delta_{5,}$ integral J e $K_{IC.}$

V. CONCLUSÕES

DESENVOLVIMENTO DA MATRIZ POLIMÉRICA

Para os sistemas de resina 331 e 8003 modificados, a partir das formulações não-modificadas, e com o aumento da adição dos agentes flexibilizador e flexibilizador/cura houve um aumento progressivo na ductilidade e do tempo de cura dos sistemas onde, acima de um determinado valor de adição não ocorreu a cura dos sistemas.

Para os sistemas de resina 331 e 8003 modificados, a partir das formulações não-modificadas, e com o aumento da adição dos agentes flexibilizador e flexibilizador/cura foram observadas modificações no comportamento das propriedades de Limite de Resistência, Ductilidade, Módulo de Elasticidade,Tenacidade à Fratura e Energia de Fratura.

A seleção do sistema de resina epóxi a ser utilizada neste trabalho como matriz polimérica no desenvolvimento do material compósito recaiu no sistema de resina epóxi 8003 modificado, com a denominação 8003+40%104, devido ao maior valor apresentado para a propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura".

Pelas análises fractográficas, para os sistemas de resina 331 e 8003 modificados, a partir das formulações não-modificadas, e com o aumento da adição dos agentes flexibilizador e flexibilizador/cura foram observadas modificações nas morfologias das superfícies de fratura das matrizes poliméricas, devido à ocorrência de diferentes micromecanismos de fratura.

DESENVOLVIMENTO DO MATERIAL COMPÓSITO

Para todos os tecidos de fibras de vidro foram observadas configurações na forma de tecelados planos (“plain weave”) e ourelas não-verdadeiras onde os tecidos de fibra de vidro com maiores gramaturas apresentaram os maiores valores médios para os diâmetros das fibras individuais e largura dos feixes de fibras.

Foi constatada a boa qualidade do processo de fabricação dos materiais compósitos desenvolvidos, através do método de laminação manual ou “hand lay-up”.

Para os materiais compósitos desenvolvidos com tecidos de gramatura 120, 180 e 326 g/m2, e com o aumento da fração de fibras, foram observadas modificações no comportamento das propriedades de Limite de Resistência, Ductilidade, Módulo de Elasticidade, Tenacidade à fratura e Energia de Fratura.

A seleção final do material compósito a ser utilizado no sistema de reparo recaiu no material compósito denominado 120/65, devido ao maior valor apresentado para a propriedade “Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura”.

Pelas análises fractográficas, com a variação dos valores das gramaturas dos tecidos e da fração de fibras, foram observadas modificações nas morfologias das superfícies de fratura dos materiais compósitos devido à ocorrência de diferentes danos macroscópicos na fratura e micromecanismos de falha.

DESENVOLVIMENTO DO ADESIVO POLIMÉRICO

Para o "filler" de Aerosil© foi observada uma morfologia de partículas regular e com o tamanho de partícula de ordem sub-micrométrica, resultando em pós com granulometria homogênea e com alto valor de área superficial.

Para o "filler" de Quartzo foi observada uma morfologia de partículas muito irregular e com os tamanhos de partículas muito heterogêneos, de ordem micrométrica, resultando em pós com granulometria heterogênea e baixo valor de área superficial.

Para o "filler" de Talco, foi observada uma morfologia de partículas também irregular, e com tamanhos de partículas heterogêneos, de ordem micrométrica, resultando em pós com granulometria também heterogênea e com valor de área superficial médio.

Para as cargas particuladas de Aerosil©, Quartzo e Talco, a partir das composições não-modificadas, sem a adição de carga, e com o aumento da adição de "fillers", até a saturação da matriz, foram observadas modificações no comportamento das propriedades Limite de Resistência, Ductilidade, Módulo de Elasticidade, Tenacidade à Fratura e Energia de Fratura.

A seleção final do adesivo polimérico a ser utilizado no sistema de reparo é dado pelo adesivo polimérico otimizado com a composição denominada 331+12+5%Q, devido ao maior valor obtido para a propriedade "Produto do Limite de Resistência pela Tenacidade à Fratura".

Pelas análises fractográficas, com a variação do tipo de "filler" e dos valores da fração de carga, foram observadas modificações nas morfologias das superfícies de fratura dos adesivos poliméricos devido à ocorrência de diferentes tipos de fratura e micromecanismos de falha.

ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DO MATERIAL COMPÓSITO

Para o material compósito, durante os ensaios de envelhecimento higrotérmico, pode ser afirmado o processo de difusão de água de modo Fickiano.

O material compósito envelhecido alcançou o nível de saturação máxima e, com o aumento do tempo de imersão, foi observada uma diminuição deste valor devido à degradação química da matriz polimérica.

Para o material compósito, após o envelhecimento higrotérmico, foi verificada uma diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea - Tg até um valor mínimo, para o tempo de imersão do nível de saturação máxima, e um posterior aumento da Tg, com o aumento do tempo de imersão.

Segundo o modelo de tipos de água ligadas na estrutura das resinas epóxi, para o material compósito após envelhecimento, pode ser considerada a presença da água ligada do tipo I e o efeito deste tipo de água na diminuição da Tg. Com o aumento do tempo de imersão até o valor máximo, devido ao aumento da Tg, também pode ser considerado o surgimento da água ligada do Tipo II.

Para o material compósito, após envelhecimento higrotérmico, devidos às degradações físicas e químicas provocados pela absorção de água e temperatura, foram observadas diminuições nos valores das propriedades de Limite de Resistência, Ductilidade, Tenacidade à Fratura, e da Energia de Fratura. Além disso, foi observada uma pequena variação dos valores do Módulo de Elasticidade.

Pelas análises fractográficas, foram observadas importantes modificações nas morfologias das superfícies de fratura dos materiais compósitos devido à ocorrência de diferentes danos macroscópicos na fratura e micromecanismos de falha.

ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DO ADESIVO POLIMÉRICO

Para o adesivo polimérico, durante os ensaios de envelhecimento higrotérmico, também pode ser afirmado o processo de difusão de água de modo Fickiano.

O adesivo polimérico envelhecido não alcançou o nível de saturação máxima de água com o aumento do tempo de imersão até o valor máximo experimental.

Para o adesivo polimérico após o envelhecimento higrotérmico, foi verificada a diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea - Tg com o aumento do tempo de imersão, até o valor máximo experimental.

Segundo o modelo de tipos de águas ligadas na estrutura das resinas epóxi, para o adesivo polimérico, devido à diminuição dos valores da temperatura de transição vítrea – Tg, onde não foi observado o alcance do nível de saturação máxima, pode ser proposta apenas a presença da água ligada do tipo I e a interação deste tipo de água na diminuição da Tg.

Para adesivo polimérico, após envelhecimento higrotérmico, foram observadas diminuições nos valores das propriedades: Limite de Resistência, Módulo de Elasticidade, Tenacidade à Fratura e Energia de Fratura.

Para a propriedade Ductilidade, no período inicial do tempo de imersão inicial, até a saturação máxima, foi observado um aumento nos valores desta propriedade. A partir deste tempo até o tempo máximo de ensaio, foi observada uma pequena variação dos valores desta propriedade.

Pelas análises fractográficas, após envelhecimento higrotérmico, foram observadas importantes modificações nas morfologias das superfícies de fratura dos adesivos poliméricos devido à ocorrência de diferentes tipos de fratura e micromecanismos de falha.

VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, as seguintes sugestões são propostas:

Realizar a aplicação experimental do sistema de reparo desenvolvido neste trabalho em dutos de aço sem e com defeitos usinados simulando corrosão interna ou externa para a avaliação do desempenho hidrostático experimentaL.

Realizar estudos computacionais, através de programas de elementos finitos, em dutos sem e com defeitos simulando por corrosão interna e externa, reparados com o sistema de reparo desenvolvido neste trabalho, para a avaliação do desempenho hidrostático do sistema e a comparação com os resultados experimentais.

Realizar estudos de ensaios não-destrutivos pelas técnicas de raios-X, ultra-som e termografia, nos dutos de aços sem e com defeitos simulando corrosão interna ou externa para determinar a melhor técnica capaz de possibilitar o acompanhamento do crescimento dos danos, após a aplicação do reparo, no caso da aplicação em dutos reais.

Sugere-se ainda realizar o desenvolvimento de um outro sistema de reparo de dutos, e comparação com o sistema desenvolvido neste trabalho, através dE:

a) utilização de outros sistemas de resinas poliméricas, agentes flexibilizadores e/ou flexibilizadores e de cura, e de cargas particuladas na forma de "fillers" no desenvolvimento e otimização da matriz polimérica e adesivo polimérico.

b) utilização de outros tipos de reforços e frações de fibras no desenvolvimento e otimização do material compósito.

Como complementação dos estudos das propriedades mecânicas do sistema desenvolvido sugere-se também realizar estudos das propriedades de tenacidade à fratura do material compósito otimizado através da determinação dos parâmetros CTOD, $\delta_{5,}$ integral J e $K_{IC.}$

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Committee on the Safety of Marine Pipelines, Marine Board, National Research Council "Maintaining the Integrity of Marine Pipeline Network" in Improving the Safety of Marine Pipelines, National Academy Press, Washington, 1994. p. 45-65.

[2] Baltic Pipe Offshore Pipeline Environmental Impact Assessment, "Appendix J: Recommendations for Design. Pipe Materials, Firth Welds, Non-Destructive Testing, Coating and Cathodic Protection Materials", October 2001.

[3] The API Composite List, Specification 5L: Specification for Pipeline, API -America Petroleum Institute, V. 2 number 2, July 2002.

[4] ISO 3183-3: Petroleum and natural gas industries – Steel pipe for pipelines - Technical delivery conductions- part 3: Pipes of requirement Class C. First Edition 1999.

[5] pr EN 10208-3: Steel pipes of pipelines for combustibles fluids – Technical delivery conditions – part 3: pipes of requirement class C.

[6] Faisal I. K., Abbasi S.A., "Major Accidents in Process Industries and an Analysis of Causes and Consequences", Journal of Loss Prevention in Process Industries, 12 (1999) 361-378.

[7] Committee on the Safety of Marine Pipelines, Marine Board, National Research Council "Safety Experience" in Improving the Safety of Marine Pipelines, National Academy Press, Washington, 1994. p. 20-32.

[8] Woodson R. D., "A Critical Review of Offshore Pipeline Failures", Marine Board, Ed. National Research Council, 1991.

[9] Mandkle J. S., "Corrosion Causes most Pipelines Failures in Golf of Mexico", Oil and Gas Journal, 29 (1990) 40-44.

[10] Bueno S. I. O., Franzoi A. R., Freitas N. D., Morii E. I., "Monitoração e Preservação de Dutos Submarinos: Experiência da Petrobras/E&P-BC", em http://cv.gasnet.com.br/gasnet_br/gasoduto/art01.htm.

[11] Okamoto Jr J., Adamonski J. C., Tsuzuki S. G., Buiochi F., Camerini C. S., "Autonomous System for Oil Pipelines Inspection", Mechatronics, 9 (1999) 731-743.

[12] DOT - Department of Transportation; Safety Standard no. 49 CFR part 192: "Transportation of Natural or Other Gas by Pipeline: Minimum Federal Safety Standards", United States, 1998.

[13] DOT - Department of Transportation; Safety Standard no. 49 CFR part 195: "Transportation of Hazardous Liquids by Pipeline: Minimum Federal Safety Standards", United States, 1999.

[14] Hassui, L. H., “Análise Estrutural de Dutos Reparados por Material Compósito”, 75 p., Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Oceânica, UFRJ, 1999.

[15] American Standart Mechanical Engineers – ASME “ASME B31G-1991 – Manual for Determining the Residual Strength of Corroded Pipelines”, New York, ASME, 1991.

[16] Kinefner, J. F et al., “Update on Pipeline Repair Methods”, American Standart Mechanical Engineers – ASME, PD—vol. 69, Pipeline Engineering – ASME, 1995.

[17] Toutanji, H., Dempsey S., “Stress Modeling of Pipelines Strengthened with Advanced Composite Materials”, Thin-Walled Structures, 39 (2001) 153-165.

[18] Kuhlman, C. J. et al., “Long-Term Reability of Gas Pipeline Repairs by Reinforced Composites”, Gas Research Institute - GRI, December 1995.

[19] NCF Industries, Catálogo Técnico “System Clock Spring© - Product Manual and Technical Information”, Houston - Texas.

[20] Patchmasters International L.C Industries, Catálogo Técnico “Strong Back® - Composite Pipe Reinforcement System”, Houston - Texas.

[21] GRI- Gas Research Institute; Document GRI-98/0227: “Summary of Validation of Clock Spring for Permanent Repair of Pipeline Corrosion Defects”, Illinois, October 1998.

[22] DOT - Department of Transportation; document No. RSPA-98-4733; Notice 1; RIN 2137-AD25; Action: Notice of proposed rulemaking; 7 April 1999.

[23] DOT - Department of Transportation; document No. RSPA-98-4733; Amdt. 192-88; 195-68; Action: Final Rule; 13 January 2000.

[24] Chawla, K. K, “Composite Materials: Science and Engineering”, 1st Ed. New York, Springer -Verlag, 1987.

[25] Smith, W.F. “Principles of Materials Science and Engineering”, Second Edition, Ed. Mc. Graw Hill, 1990.

[26] Callister, W. D. “Materials Science and Engineering”, Third Edition, Ed. John Wiley & Sons Inc, New York, 1994.

[27] “Failure Modes” in Marine Composites, Ed. National Academy Press, New York, 1994, p. 209- 222.

[28] Leslie, J. C., "Properties and Performance Requirements", in Advanced Thermoset Composites Industrial and Commercial Applications, Margolis, J. M., Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1986, p. 74-107.

[29] Hull, D., and Clyne, T. W., An Introduction to Composite Materials, Second Edition, Ed. Cambridge University Press, New York, 1996.

[30] “Composite Materials” in Marine Composites, Ed. National Academy Press, New York, 1994, p. 62-85.

[31] “Mechanics of Composite Materials” in Marine Composites, Ed. National Academy Press, New York, 1994, p. 99-121.

[32] Dow Chemical Company, “Dow Liquid Epoxy Resins”, Technical Catalogue, 1999.

[33] “Epoxy Resins” in Handbook of Termoset Plastics, Ed. Noyes Publications, New Jersey, 1998. p. 193-268.

[34] Skeist I., Somerville G. R., “Epoxy Resin”. Fifth Printing, Ed. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964.

[35] Bruins P.F., “Epoxy Resin Technology”, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1968.

[36] Ferrigno, T. H., “Principles of Filler Selection and Use” in Handbook of Fillers for Plastics, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1987. p. 8-61.

[37] M. R. Bowditch, J. D. Clarke, and K. J. Stannard, Adhesion, Vol. 11, pp. 1, Elsevier Applied Science, 1986

[38] A. J. Kinloch, Adhesion and Adhesives Science and Technology, First Edition, Ed. Chapman and Hall, 1987.

[39] Skeist and Irving, “Epoxy Resins Adhesives” in Handbook of Adhesives, Second Edition, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1972. p. 435-445.

[40] Ferrigno, T. H J. V., “Feldspar” in Handbook of Fillers for Plastics, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1987. p. 157-169.

[41] Wason S. K., “Synthetic Silicas” in Handbook of Fillers for Plastics, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1987. p. 165-201.

[42] Cab-o-Sil, “Properties and Functions”, site internet www.cabot-corp.com.

[43] Rastosa J. A., “Talc” in Handbook of Fillers for Plastics, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1987. p. 217-223.

[44] Van der Well G.K., Adan O.C.G., “Moisture in Organic Coatings: a Review”, Progress in Organic Coatings, 37 (1999) 1-14.

[45] Berens A.R., Hopfenberg H.B., “Diffusion of Organic Vapors at Low Concentrations in Glassy PVC, Polystyrene, and PMMA”, Journal of Membrane Science, 10, Issues 2-3, (1982) 283.

[46] Rodríguez O., Fornasiero F., Arce A., Radke C. J., Prausnitz J. M.,"Solubilities and diffusivities of water vapor in poly(methylmethacrylate), poly(2-hydroxyethylmethacrylate),poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)and Poly(acrylonitrile)" Polymer, 44, Issue 20, (2003) 6323-6333.

[47] Thomas N.L, Windle A.H., "Case II Swelling of PMMA Sheet in Methanol", Journal of Membrane Science, 3, Issue 2, (1978) 337.

[48] Petropoulos J.H, Roussis P.P., "Directional Time-lag Asymmetry in Media with Position - Dependent Sorption and Diffusion Properties", Journal of Colloid and Interface Science, 62, Issue 1, (1977) 114-118.

[49] Petropoulos J.H., Roussis P.P., "The Influence of Transverse Differential Swelling Stresses on the Kinetics of Sorption of Penetrants by Polymer Membranes", Journal of Membrane Science, 3, Issue 2, (197) 343-356.

[50] Peterlin A., Burow S. P., Turner D. T., "The Upturn Effect in the Non-Newtonian Viscosity of Polymer Solutions", Polymer, 6, Issue 1, (1965) 35-47.

[51] Van Westing E.P.M., Ferrari G.M., de Wit J.H.W., "Determination of coating performance with impedance measurements - II. Water uptake of coatings", Corrosion Science, 36, Issue 6, (1994) 957-977.

[52] Apicella A., Nicolais L., Astarita G. e Drioli E., "Effect of Thermal history on Water Sorption, Elastic Properties and Glass Transition of Epoxy Resins", Polymer, 20 (1979)1143.

[53] Apicella A., Nicolais L., Astarita G., Drioli E., "Hygrothermal History Dependence of Equilibrium Moisture Sorption in Epoxy Resins", Polymer, 22 (1981) 1064.

[54] Apicella A., Nicolais L., Astarita G., Drioli E., "Hygrothermal History Dependence of Sorption Kinetics in Epoxy Resins", Polymer Engineering Science, 21 (1981) 18.

[55] Apicella A., Migliaresi C., Nicodemo L., Nicolais L., Iaccarino L., Roccotelli S., "Water Sorption and Mechanical Properties of Glass Reinforced Polyester Resins", Polymer Composites, 13 (1982) 405.

[56] Gillham J.K. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 2. Ed. John Wiley, New York, 1986.

[57] Ellis B., Chemistry and technology of epoxy resins, Ed. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1993.

[58] Hariharan D., Peppas N. A., "Swelling of Ionic and Neutral Polymer Networks in Ionic Solutions", Journal of Membrane Science, 78, Issues 1-2, (1993).

[59] Zhou J., Lucas J.P., "The Effects of a Water Environment on Anomalous Absorption Behavior in Graphite/Epoxy Composites, Composites Science and Technology, 53, Issue 1(1995) 57.

[60] Musto P., Mascia L., Ragosta G., Scarinzi G., Villano P., "The Transport of Water in a Tetrafunctional Epoxy Resin by Near-Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Polymer, 41 (2000) 565.

[61] Pethrick R. A., "Polymer Relaxation Spectroscopy - Dynamic Aspects of Polymers", Solid State and Materials Science, 3, Issue 6 (1998) 600.

[62] Nogueira P., Ramirez C., Torres A., Abad M.J., Cano J., Lopez J., "Thermal Decomposition Behavior and the Mechanical Properties of an Epoxy/Cycloaliphatic Amine Resin with ABS", European Polymer Journal, 37, Issue 8, (2001) 1613.

[63] Heux L., Halary J.L., Laupetre F., Monnerie L., Dynamic mechanical and ^{13}C N.M.R. Investigations of Molecular Motions Involved in the Relaxation of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines, Polymer, 38, Issue 8, (1997)1767.

[64] Woo M, Piggott M., "Water Absorption of Resins and Composites: I. Epoxy Homopolymers and Copolymers", Journal Composite Technology Research, 9 (1987) 101.

[65] Gupta VB, Drzal L.T., "Physical Basis of Moisture Transport in a Cured Epoxy Resin System" Journal of Applied Polymer Science, 30 (1985) 4467-4493.

[66] Adamson M. J. "Thermal Expansion and Swelling of Cured Epoxy Resin Used in Graphite/Epoxy Composite Materials" Journal of Material Science 15 (1980)1736.

[67] Apicella A., Tessieri R., De Cataldis C., "Sorption Modes of Water in Glassy Epoxies", Journal of Membrane Science, 18 (1984) 211-225.

[68] Jelinski L. W. Dumais JJ, Cholli AL, Ellis TS, Karasz FE. Macromolecules, 18 (1985) 1091.

[69] Zhou J., Lucas J. P., "Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: the Nature of Water in Epoxy", Polymer 40 (1999) 5505–5512

[70] Colombini D., Martinez-Veja, J.J, Merle G., "Dynamic mechanical Investigations of the Effects of Water Sorption and Physical Ageing on an Epoxy Resin System", Polymer, 43 (2002) 4479-4485.

[71] Carfagna, C.; Apicella, A.; Nicolais, L., "Effect of the Prepolymer Composition of Amino-Hardened Epoxy Resins on the Water Sorption Behavior and Plasticization", Journal of Applied Polymer Science, 27, Issue 1, (1982) 105-112.

[72] Vrentas, J.S.; Vrentas, C.M.; Huang, W.J., "Antecipation of Anomalous Effects in Differential Sorption Experiments", Journal of Applied Polymer Science, 64, Issue 10, (1997), 2007-2013.

[73] J.S. Vrentas, J.L. Duda, H.C. Ling, "Volumetric behavior of glassy polymer-penetrant systems", Macromolecules, 22, Issue 5, (1989), 2264-2266

[74] Duda J.L., Zielinski J.M., Chapter 3 in "Diffusion in Polymers", Ed. P. Neogi (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1996.

[75] Mikols W.J, Seferis J.C., Apicella A., Nicolais L., “Evaluation of Structural Changes in Epoxy Systems by Moisture Sorption-Desorption and Dynamical Mechanical Studies”, Polymer Composite, 3 (1982) 118.

[76] Vieth W.R., Howell J.M., Hoseih J.H., “Dual Sorption theory”, Journal Membrane Science, 1 (1976) 177.

[77] Andrews E.H., Levy G.H., Willis J., “Environmental Crazing in a Glassy Polymer: The Role of Solvent Absorption”, Journal Materials Science, 8 (1975) 1000.

[78] Zhou J., Lucas J.P., “Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part II: Variations of Glass Transition Temperature”, Polymer 40 (1999) 5513–5522.

[79] Kelley F.N., Bueche F., Journal of Polymer Science, L (1961) 549.

[80] De Lasi R, Whiteside JB. In: Vinson JR, editor. Advanced Composite Materials - Environmental Effects. ASTM STP 658, American Society for Testing and Materials, 1978:2.

[81] Mijovic J., Weinstein SA., “Moisture Diffusion into a Graphite-Epoxy Composite” Polymer Communications, 26, Issues 8 (1985) 237.

[82] Schutte C. L., “Environmental Durability of Glass-Fiber Composites”, Materials Science and Engineering, R13 (1994) 265-324.

[83] Hawkins W. L., “Polymer Stabilization”, Ed. Wiley Interscience, New Jersey, 1962.

[84] Loss, A. C., Springer G. S., “ Moisture Absorption of Poliester-E Glass Composites” in Environmental Effects on Composite Materials, Ed. G. S. Springer, USA, 1981. pp. 51-62.

[85] Blikstad M., Sjoblom P. O. W., Johannesson T. R., Long Term Moisture Absorption in Graphite/Epoxy Angle-Ply Laminates”. in Environmental Effects on Composite Materials, vol. 2, Ed. G. S. Springer, USA, 1984. pp. 209-229.

[86] Bonniau P., Bunsell A. R., “A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites”

[87] Ellis T.S., Karasz, F. E., “Interaction of Epoxy Resins with Water: The Depression of Glass Transition Temperature”, Polymers, 25 (1984) 664-669.

[88] Liao K., Shultheisz C. R., Hunston D. L., “Effects of Environmental Aging on The Propreties of Pultruded GFRP”, Composites: Part B 30 (1999) 485-493.

[89] Xiao G. Z., Shanahan M. E. R., “Swelling of DGEBA/DDA Epoxy Resin During Hygrothermal Ageing”, Polymer, 39 (1998) 3253-3260.

[90] Shen C. H., Springer G.S., “Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials”, Journal of Composite Materials, 10 (1976) 2.

[91] Cohn D., Maroom G., “The Role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite Materials.” Ed. Plenum Press, New York, 1981.

[92] Cohn D., Marom G., “The Effect of the Morphology on the Hygroelastic Behaviour of Polyester and Epoxy resins”, Polymer, 24, Issues 2 (1983) 223-228.

[93] Merdas I., Thominette F., Tchrkhtchi A., Verdu J., “Factors Governing Water Absorption by Composite Matrices”, Composites Science and Technology, 62 (2002) 487-492.

[94] Cotugno S., Larobina D., Mensitieri G., Musto P., Ragosta G., “A Novel Spectroscopic Approach to Investigate Transport Processes in Polymers: The case of Water-Epoxy System”, Polymer, 42 (2001) 6431-6438.

[95] Lekatou A., Faidi S. E., Ghidaoui D., Lyon S. B., Newman R. C., “Effect of Water and its Activity on Transport Properties of Glass/.Epoxy Particulate Composites”, Composites Part A (1997) 223-236.

[96] Mc Kague E. L., Reynolds, J. D., Halkias, J. E., “Swelling and Glass Transition Relations for Epoxy Matrix Material in Humid Environments”, Journal Applied Polymer Science, 22 (1978) 1643-1654.

[97] Ellis T. S., Karatsz F. E., “Interaction of Epoxy Resin with Water: The Depression of the Glass Transition Temperature”, Polymer, 25 (1984) 664-669.

[98] Netravali A. N., Fornes, R. E., Gilbert R. D., Memory J. D., “Effects of Water Sorption at Different Temperatures on Permanent Changes in an Epoxy”, Journal Applied Polymer. Science, 30 (1985) 1573-1578.

[99] Hiltz J. A., Keough I. A., “A Study of the Effect of Absorbed Water on the Tg of a Poly(amideimide) Using DMA and DSC”, Thermochemical Acta, 212 (1992) 151-162.

[100] Thomson K. W., Wong T., Broutman, “The Plasticization of an Epoxy Resin by Dibutylphthalate and Water”, Polymer Engineering Science, 24 (1984) 1270-1276.

[101] Apicella, A., Nicolais, L., and Carfagna, C., " Environmental Aging of Epoxy Composites ", in The Role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite Material, Seferis, J. C. and Nicolais, L. (Eds.), Plenum Press, New York, 1983, p. 215-229.

[102] De Neve, B., Shanahan, M. E. R., “Effect of Humidity on an Epoxy Adhesive”, International Journal Adhesives, (1993) 31-37.

[103] Wong T. C., Broutman L. J., “Moisture Diffusion in Epoxy Resin Part 1: Non-Fickian Sorption Process”, Polymer Engineering Science, 25 (1985) 521-528.

[104] Jan-Erik L., Gudmundson P., “Moisture Absorption in Glass-Fibre/Epoxy Laminates with Tranverse Matrix Cracks”, Composite Science Technology, 59 (1999) 1983-1991.

[105] Gauthier L., Mortaigne B., Bellenger, “Interface Damage Study of Hydrothermally Aged Glass-Fiber Reinforced Polyester Composites”, Composite Science Technology, 59 (1999) 2329-2337.

[106] Sapalidis, S. N., Hogg, P. J., Youd, S. J., “High Temperature Acids Stress Corrosion of Glass Fiber Composites, Part 1. Effect of Fiber Type”, Journal of Material Science, 32 (1997) 309-316.

[107] A. C. Garg and V. Paliwal, “Effect of Water on the Fracture Behavior of Glass Fibre Reinforced Polyesters”, Fibre Science and Technology, 17, Issue 1, (1982) 63-69.

[108] Catherine A. W., Bradley W. L., “Determination of the Effect of Seawater on the Interfacial Strength of an Interlayer E-glass/Graphite/Epoxy” by in Situ Observation of Transverse Cracking in an Environmental SEM”, Composite Science and Technology, 57 (1997) 1033-1043.

[109] J. Shen, C. C. Chen and J. A. Sauer Effects of Sorbed Water on Properties of Low and High Molecular Weight PMMA: 1. Deformation and fracture behaviour “ Polymer, 26, Issue 4, (1985) 511-518.

[110] Woo M, Piggott M., “Water Absorption of Resins and Composites: III. Water Distribution as Indicated by Capacitance Measurement”, Journal Composite Technology Research, 16 (1987) 10.

[111] Abeysinghe H. P., Ghotra J. S., Pritchard G., “Substances Contributing to the Generation of Osmotic Pressure in Resins and Laminates”, Composites 14 (1983) 57-61.

[112] Phani K. K., Bose N. R., “Hygrothermal Ageing of Jute-Glass Fibre Hybrid Composite an Acoustic-Ultrasonic Study”, Journal of Material Science, 22 (1987) 1929.

[113] Apicella A., Nicolais L., “The Water Ageing of Unsatured Polyerster-Based Composites: Influence of Resin Chemical Structure”, Composites, 14 (1983) 387.

[114] Scola, D. A, “Study to Determine the Mechanism of S-Glass/Epoxy Resin Composite Degradation due to Moisture and Solvent Environment”, Reinforced Plastics Composites Institute, 16 (1975) 4-7.

[115] Dewimille B., Bunsell A. R., “The Modeling of Hygrothermal Aging in Glass Fibre Reinforced Epoxy Composites”, Journal of Applied Physical, 5 (1982) 2079.

[116] Tsotsis, T. K., Lee, S. M., “Long-Term Durability of Carbon and Glass-Epoxy Composite Materials in Wet Environments”, American Society for Composites, 7 (1996) 613-624.

[117] Liao Y. T., “A study of Glass Fiber-Epoxy Composite Interface”, Polymer Composite, 10 (1989) 424.

[118] Kasturiarachchi, K. A., Pritchard G.,"Scanning Electron Microscopy of Epoxy-Glass Laminates Exposed to Humid Conditions", Journal of Material Science, 20 (1985) 2038-2044.

[119] Singh K., Shanker S. P. N., Rao R. M. V. G. K., "Hygrothermal Effects on Chopped Fiber/Woven Fabric Reinforced Epoxy Composites". Part B. Degradation Studies", Journal Reinforced Plastics & Composites, 10 (1991) 457-462.

[120] Soulier, J. P., Barruet, R., Chateauminois, A., Chabert, B., Gauthier, R., "Interactions of Fiber Reinforced Epoxy Composites with Different Salt Water Solutions", Polymer Community, 29 (1988) 243-246.

[121] Strait, L. H., Karasek, M. L., Amateau, M. F., "Effects of Seawater Immersion on the Impact Resistance of Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites", Journal Composite Materials, 26 (1992) 2118-2133.

[122] Liao, K., Altkorn, R. I., Milkovich, S. M., Gomez, J., Schultheisz, C. R., Brinson, L. C., Fildes, J. M., Brailsford, B., "Long-Term Durabilty of Composites in Secondary Infrastructure Application", International SAMPE Technical Conference Technology Transfer in a Global Community, 28 (1996) 1278-1289.

[123] Morii T., Hamada H., Maekawa Z., Tanimoto T., Hirano T., Kiyosume K., "Weight change mechanism of randomly oriented GFRP panel immersed in hot water" Composite Structures, 25 (1993) 95-100.

[124] Morii T., Tanimoto T., Hamada H., Maekawa Z., Hirano T., Kiyosume K., "Weight changes of a randomly orientated GRP panel in hot water", Composite Science Technology, 49 (1993) 209-216.

[125] Morii T., Tanimoto T., Maekawa Z., Hamada H., Kiyoshumi K., Hirano T., Tsujii T.,"Weight Changes of the Fibre/Matrix Interface in GRP Panels Immersed in Hot Water ", Composite Science Technology, 50 (1994)373-379.

[126] ASTM D638M-96, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric)", In: 1996 Annual Book of ASTM Standards, v.15.03, American Society for Testing and Materials.

[127] ASTM D3039M-95 "Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials" In: 1995 Annual Book of ASTM Standards, v.15.03, American Society for Testing and Materials.

[128] ASTM D5229-01, "Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials", In: 2001 Annual Book of ASTM Standards, v.15.03, American Society for Testing and Materials.

[129] Argon A. S., Cohen R. E., "Thoughenability of Polymers", Polymer 44 (2003) 6013-6032.

[130] Chiao L., Lyon R. E., "A Fundamental Approach to Resin Cure Kinetics", Journal of Composite Materials, 24 (1990), 739-752.

[131] Apicella A., Nicolais L., Nobile M. R., Castiglione-Moreli M. A., "Effect of Processing Variables on the Durability of Epoxy Reins for Composite Systems", Composite Science and Technology, 24 (1985) 101-121.

[132] Kinloch A. J., Willians J. G., "Crack Blunting Mechanisms in Polymer", Journal of Material Science, 15 (1980) 987-996.

133] Yamini S. Young R. J., "Stability of Crack Propagation in Epoxy Resins", Polymer, 18 (1977) 1075-1080.

[134] Yamini S. Young R. J., "The Mechanical Properties of Epoxy Resin: Part2 – Effect of Plastic Deformation upon Crack Propagation", Journal of Material Science, 15 (1980) 1823-1831.

[135] Cherry B. W., Thompson K. W., "Crack Stability and Strain Rate Dependence of G_C in Epoxy Resin", International Journal of Fracture, 14 (1978) R17-R19.

[136] Owen M. J., Rose R. G., "Fractography of Polyester Resins", Journal of Material Science, 10 (1975) 1711-1718.

[137] Owen M. J., Rose R. G., "The Fracture Toughness and Crack Propagation Properties of Polyester Resin Casts and Laminates", Journal of Applied Physical, 6 (1973) 42-53.1973.

[138] Purslow D., "Matrix Fractography of Fibre-Reinforced Epoxy Composites", Composites, 17 (1986) 289-303.

[139] Cantwell W. J., Roulin-Moloney, Kaise T., "Fractography of Unfilled and Particulate-Filled Epoxy Resins", Journal of Material Science, 23 (1988) 1615-1631.

[140] l d`Almeida J. R. M., Darwish, F. A. I., Graça M. L., "Morfologia da Fratura em Resinas", Anais do 1° Micromat, São Paluo, 1988, 141-144.

[141] Kinloch., A. J., Young R. J., "Fracture Behavior of Polymers", Ed. Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1985.

[142] Ahmad Z. B., Ashby M. F., "Failure Maps for Engineering Polymers", Journal of Material Science, 23 (1988) 2037-2050.

[143] Ravi-Chandar K., Knauss W. G., "An Experimental Investigation into Dynamic Fracture: III – On Steady-State Crack Propagation and Crack Branching" International Journal of Fracture, 26 (1984) 141-154.

[144] Selby K., Miller L. E., "Fracture Toughness and Mechanical Behavior of an Epoxy Resin" Journal of Material Science, 10 (1975) 12-24.

[145] Bandyopadhyay S., "Review of The Microscopic and Macroscopic Aspects of Fracture of Unmodified and Modified Epoxy Resins", Journal of Material Science and Engineering, A125 (1990) 157-184.

[146] Ravi-Chandar, Balzano M., “On the Mechanics and Mechanisms of Crack Growth in Polymeric Materials”, Journal of Engineering Fracture Mechanical, 3, Issue 5, (1988) 713-727.

[147] Gledhill R. A., Kinloch A. J., Yamini S., Young R. J. “Relationship Between Mechanical Properties of and Crack Propagation in Epoxy Resin Adhesives”, Polymer, 19, Issue 5, (1978) 574-582.

[148] Yamini S. Young R. J., “The Mechanical Properties of Epoxy Resin: Part1 - Mechanisms of Plastic Deformation”, Journal of Material Science, 15 (1980) 1814-1823.

[149] Phillips D. C., Scott J. M., Jones M. “Crack Propagation in Amine-Cured Epoxide Resin”, Journal of Material Science, 13 (1978) 311-322.

[150] Cherry B. W., Thompson K. W., “The Fracture of High Crosslinked Polymers: Part 2- Fractography”, Journal of Material Science, 16 (1981) 1925-1934.

[151] Bandyopadhyay S., Morris C. E. M. “Evidence of Microscopic Crack Jumping in an Epoxy Resin” Micron, 13, Issue 3, (1982) 269-270.

[152] Low I. M., May Y. W., “Micromechanisms of Crack Extension in Unmodified and Modified Epoxy Resins”, Composite Science and Technology, 33 (19880 191-212.

[153] Cantwell W. J., Smith J. W., Kausch H. H., “Examination of Deformation and Fracture in a Silica-Filled Epoxy Resin”, Journal of Material Science, 25 (1990) 633-648.

[154] Moloney A. C., Kaush H. H., “Direct Observation of Fracture Mechanisms in Epoxide Resins”, Journal of Material Science Letters, 4 (1985) 289-292.

[155] Moloney A. C., Kaush H. H., “Review: Parameters Determining the Strengh and Toughness of Particulate Filled Epoxide Resins”, Journal of Material Science, 4 (1987) 381-193.

[156] Atikins A. G., Lee C. S., Caddwell R. M., “Time-Temperature Dependent Fracture Toughness of PMMA”, Journal of Material Science, 10 (1975) 1394-1404.

[157] Yuris A. D., Qian J., “Analisys of Damage Evolution Histories in Composites”, International Journal of Solids and Structures, 38 (2001) 1831-1854.

[158] Jang-Kio K., Yiu-Wing M., “High Strengh, High Fracture Toughness Fibre Composites with Interface Control – A Review”, Composites Science and Technology, 41 (1991) 33-378.

[159] Hull D., Clyne T. W., An introduction to Composite Materials, cap 8, Ed. Cambridge University Press, 1996.

[160] Zhou –F., Narirn J. A., Wagner H. D., “Fiber-Matrix Adhesion from the Single-Fiber Composite Test: nucleation of Interfacial Debonding”, Composites: Part A, 30 (1999) 1387-1400.

[161] Asp L. E., Berlung L. A., Talreja R., “Effects of Fiber and Interphase on Matrix-initiated Transverse Failure in Polymer Composites”, Composites Science and Technology 56 (1996) 657-665.

[162] Asp L. E., Berlung L. A., Talreja R., “Prediction of Matrix-Initiated Transverse Failure in Polymer Composites”, Composites Science and Technology 56 (1996) 1089-1097.

[163] Sjögren B. A., Berglund L. A., “The Effects of Matrix and Interface on Damage in GRP Cross-ply Laminates””, Composites Science and Technology 60 (2000) 9-21.

[164] Amar C. GargYiu-Wing Mai, “Failure mechanisms in toughened epoxy resins- A review”, Composites Science and Technology, 31, Issue 3, (1988) 179-223.

[165] Amar C. GargYiu-Wing Mai, “Failure Prediction in Toughened Epoxy Resins” Composites Science and Technology, 31, Issue 3, (1988) 225-24.

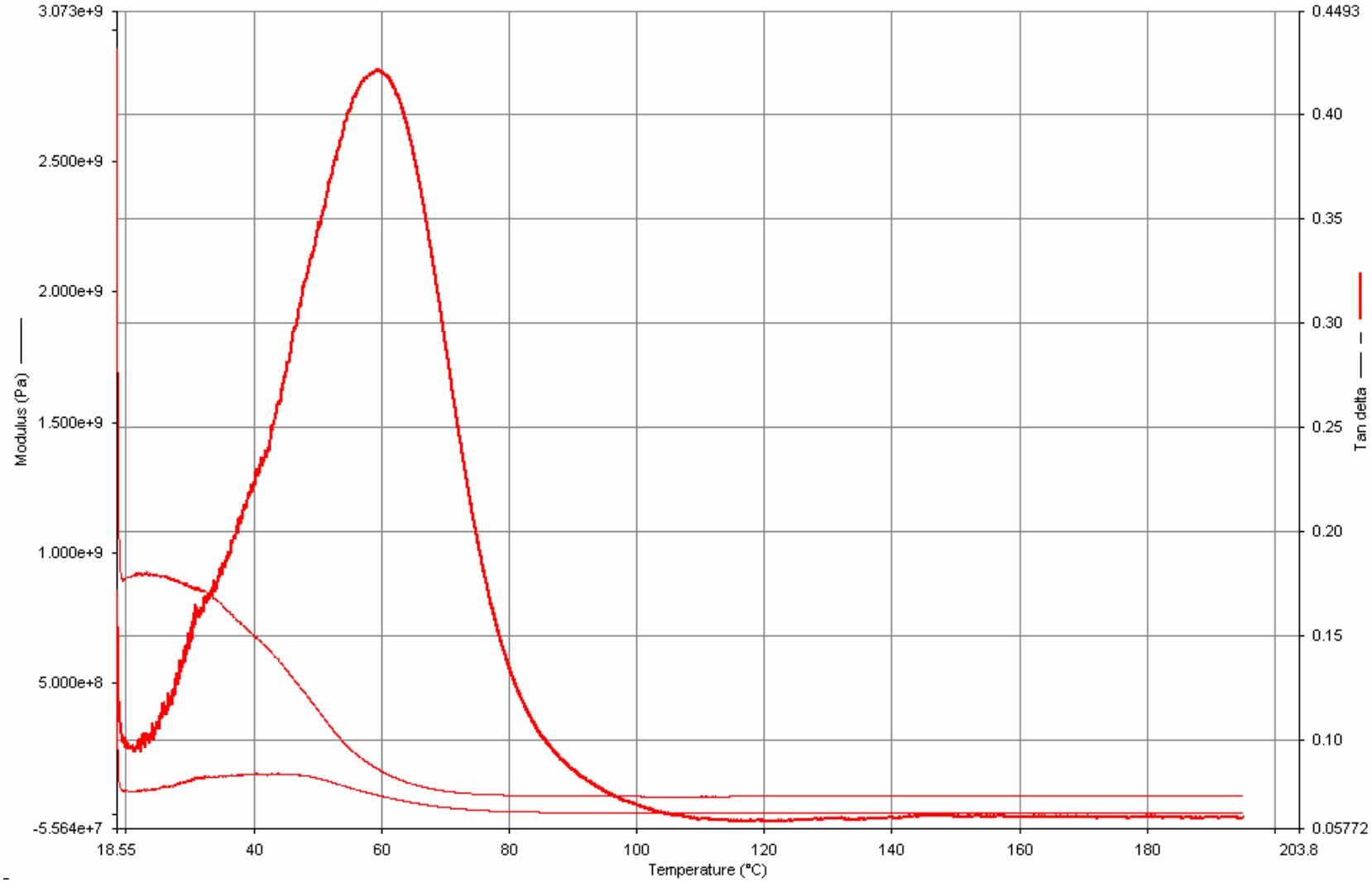
IX. APÊNDICE

Segue “em anexo”, na forma do apêndice A, os gráficos tan δ vs. temperatura, obtidos através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA (“Dynamic Mechanical Analysis”) para o material compósito e adesivo polimérico, otimizados, para períodos de tempo antes, durante e após os ensaios de envelhecimento higrotérmico, em solução de 3,5% de NaCl à 60°C.

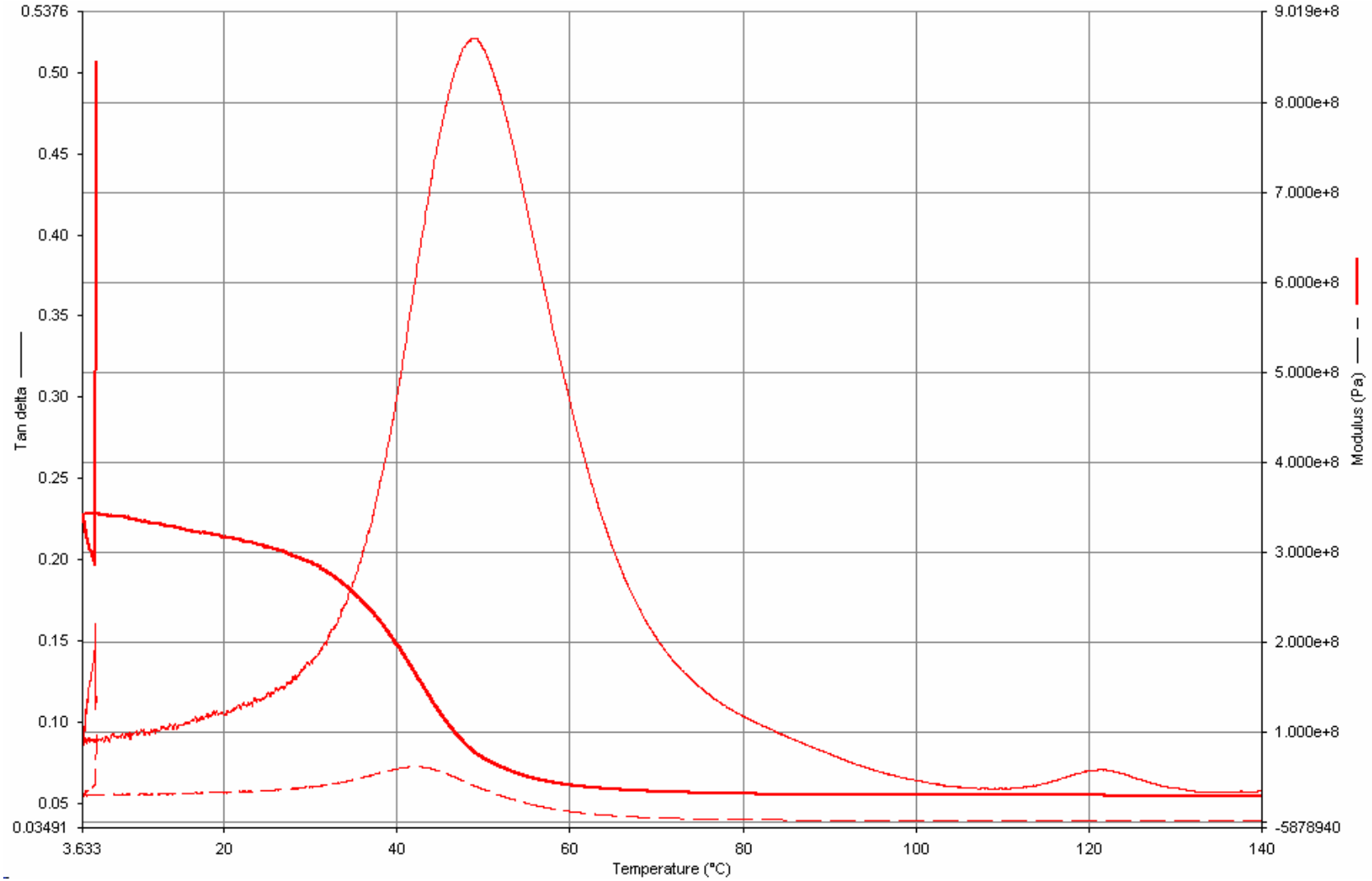
Os Gráficos estão apresentados na seguinte sequência:

a) Apêndices A.1 até A.6: Material Compósito otimizado, denominado 120/65.

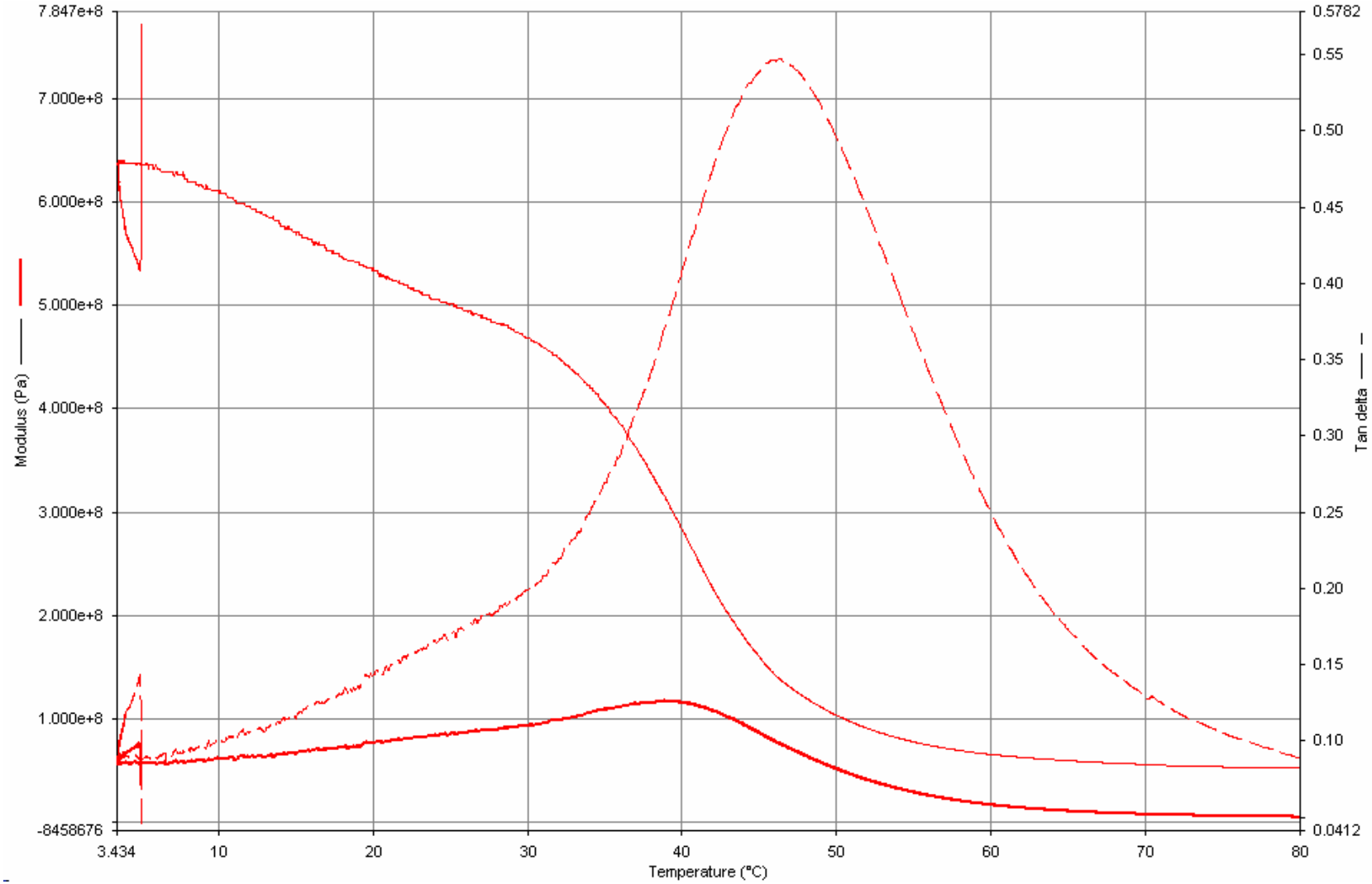
b) Apêndices A.7 até A.10: Adesivo Polimérico otimizado, denominado 331+12+5%Q.



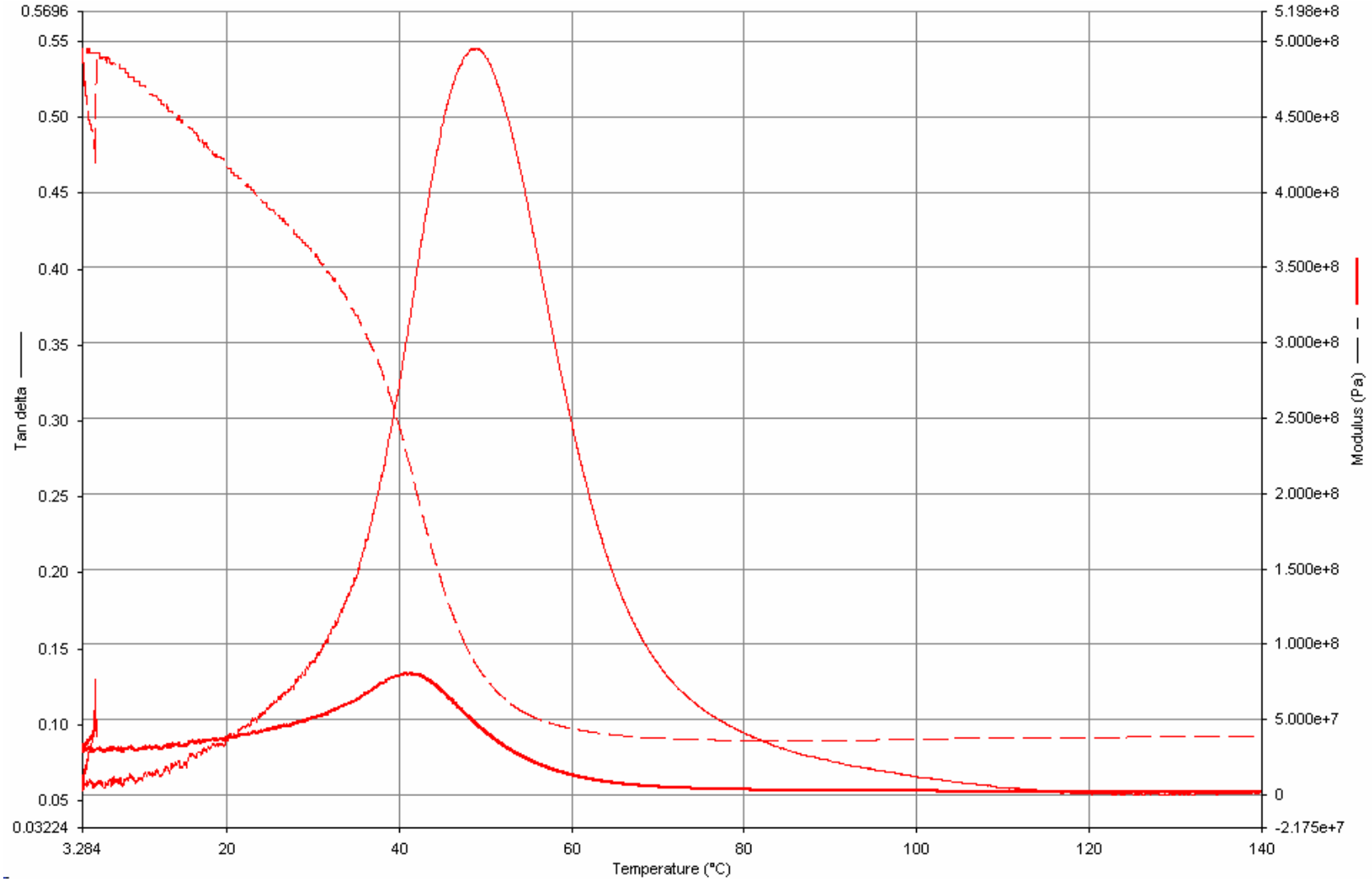
Apêndice A.1. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o material compósito otimizado sem envelhecimento higrotérmico higrotérmico denominado 120/65+0h.



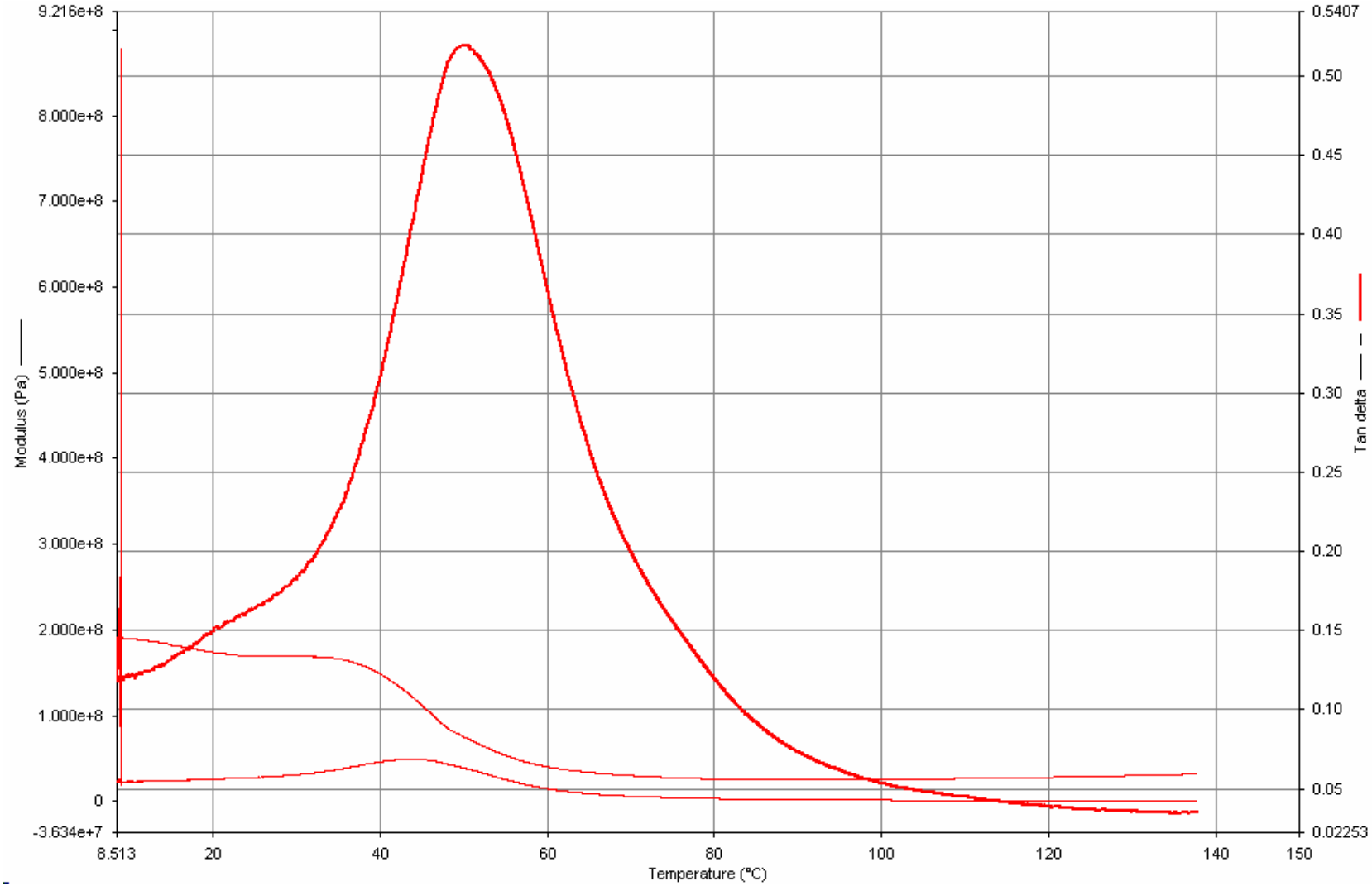
Apendice A.2. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o material compósito otimizado após envelhecimento higrotérmico de 49h denominado 120/65+49h.



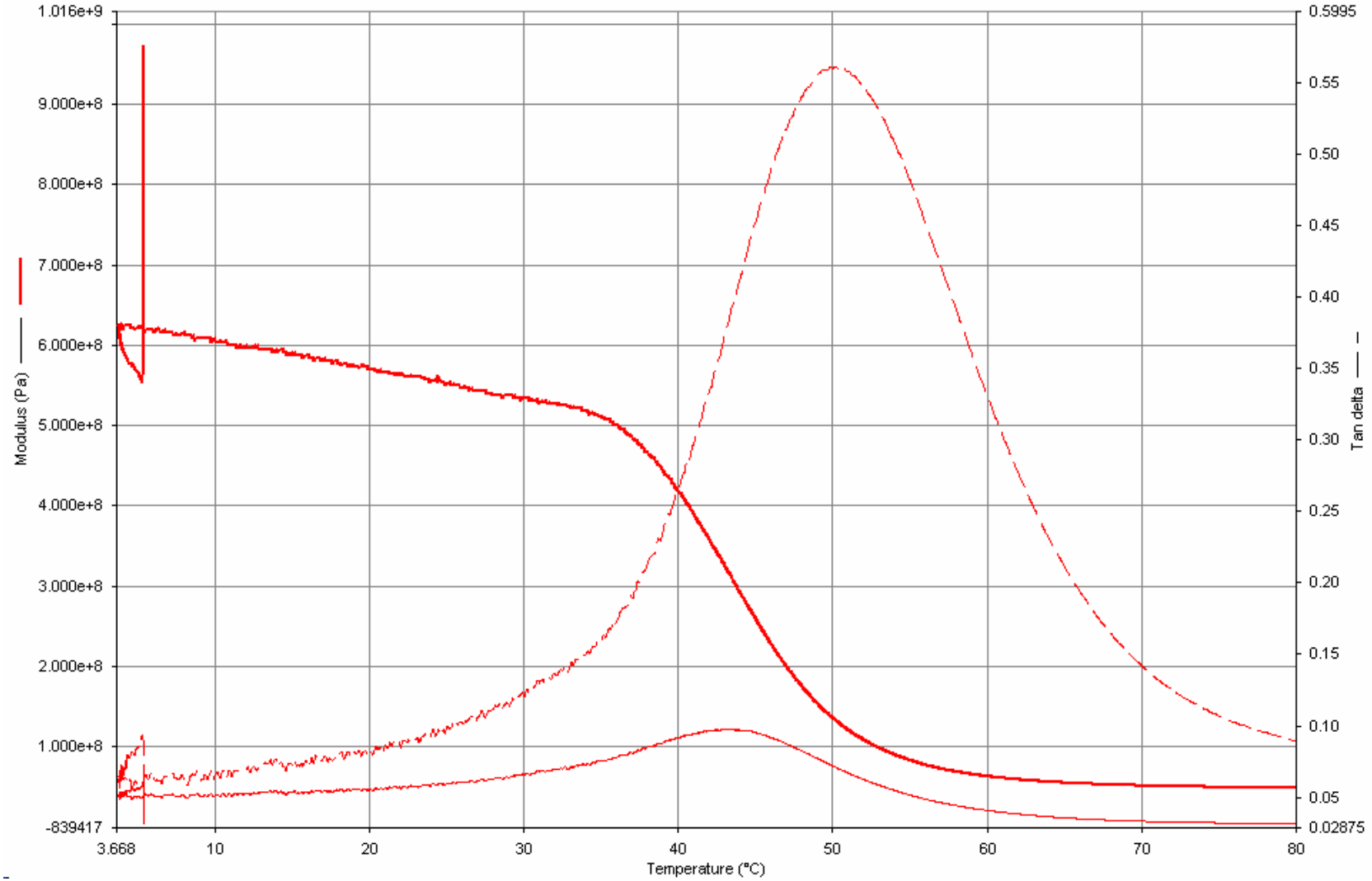
Apêndice A.3. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o material compósito otimizado após envelhecimento higrotérmico de 100h denominado 120/65+100h.



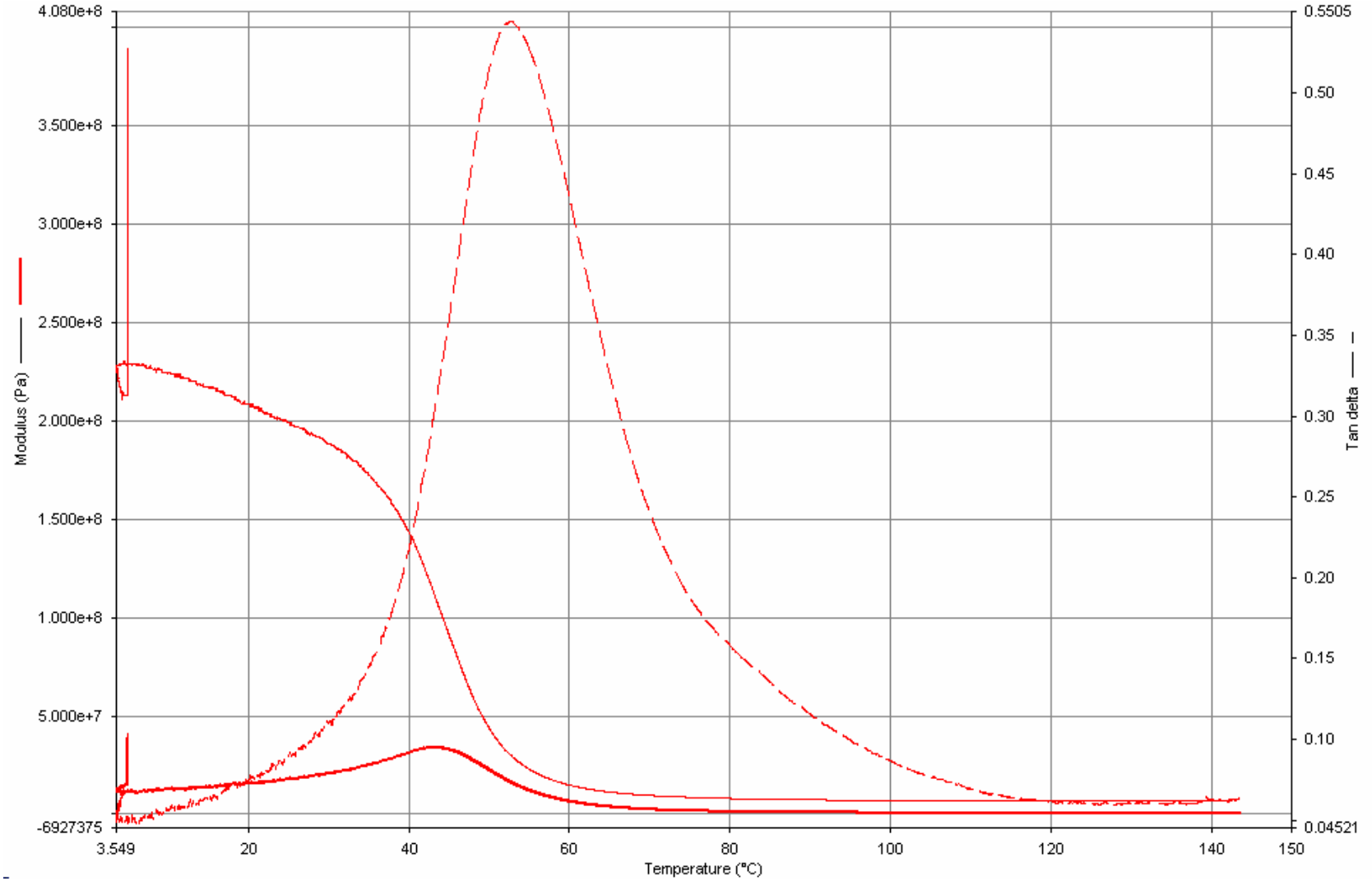
Apêndice A.4. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o material compósito otimizado após envelhecimento higrotérmico de 484h denominado 120/65+484h.



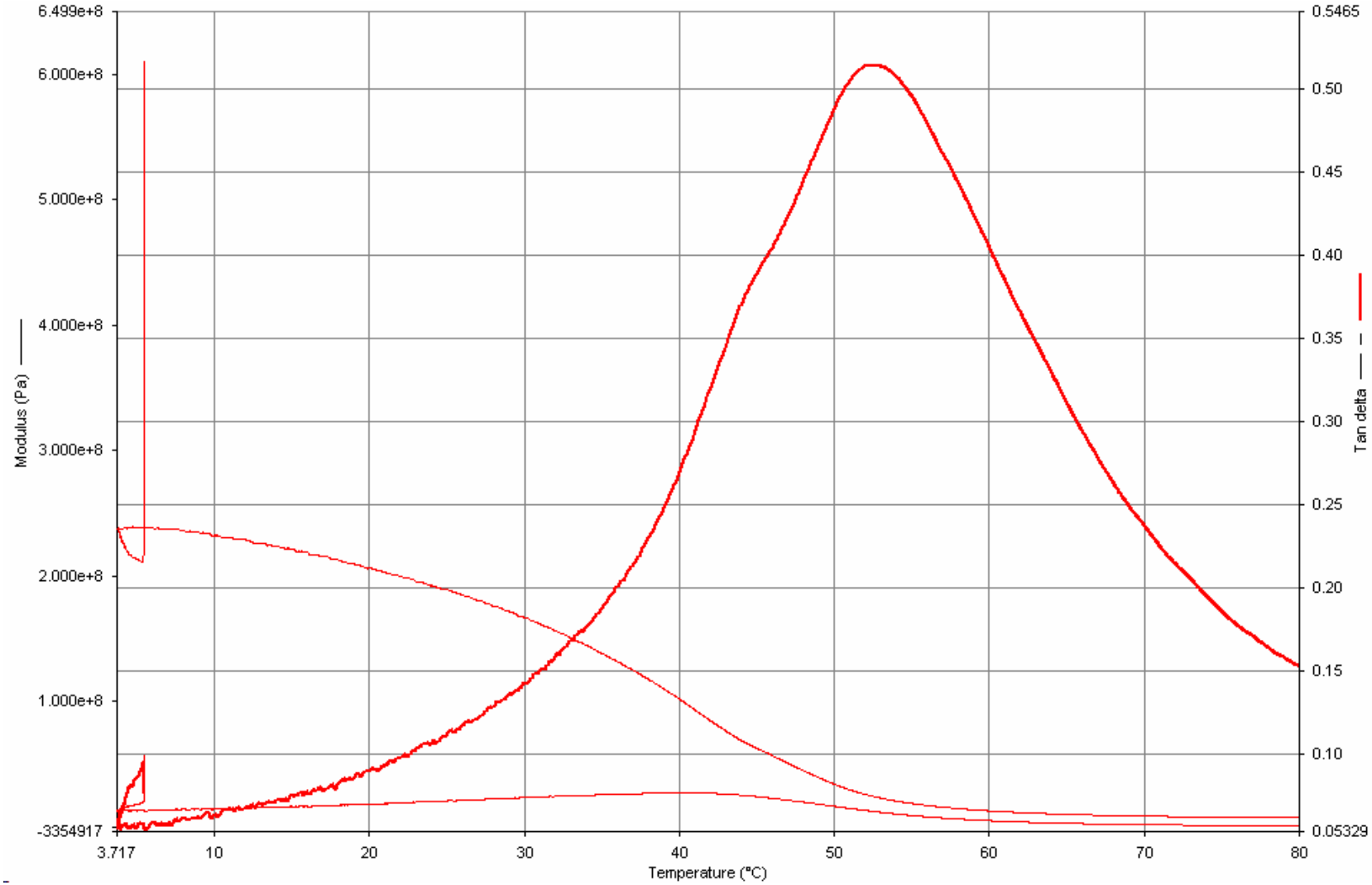
Apêndice A.5. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o material compósito otimizado após envelhecimento higrotérmico de 625h denominado 120/65+625h.



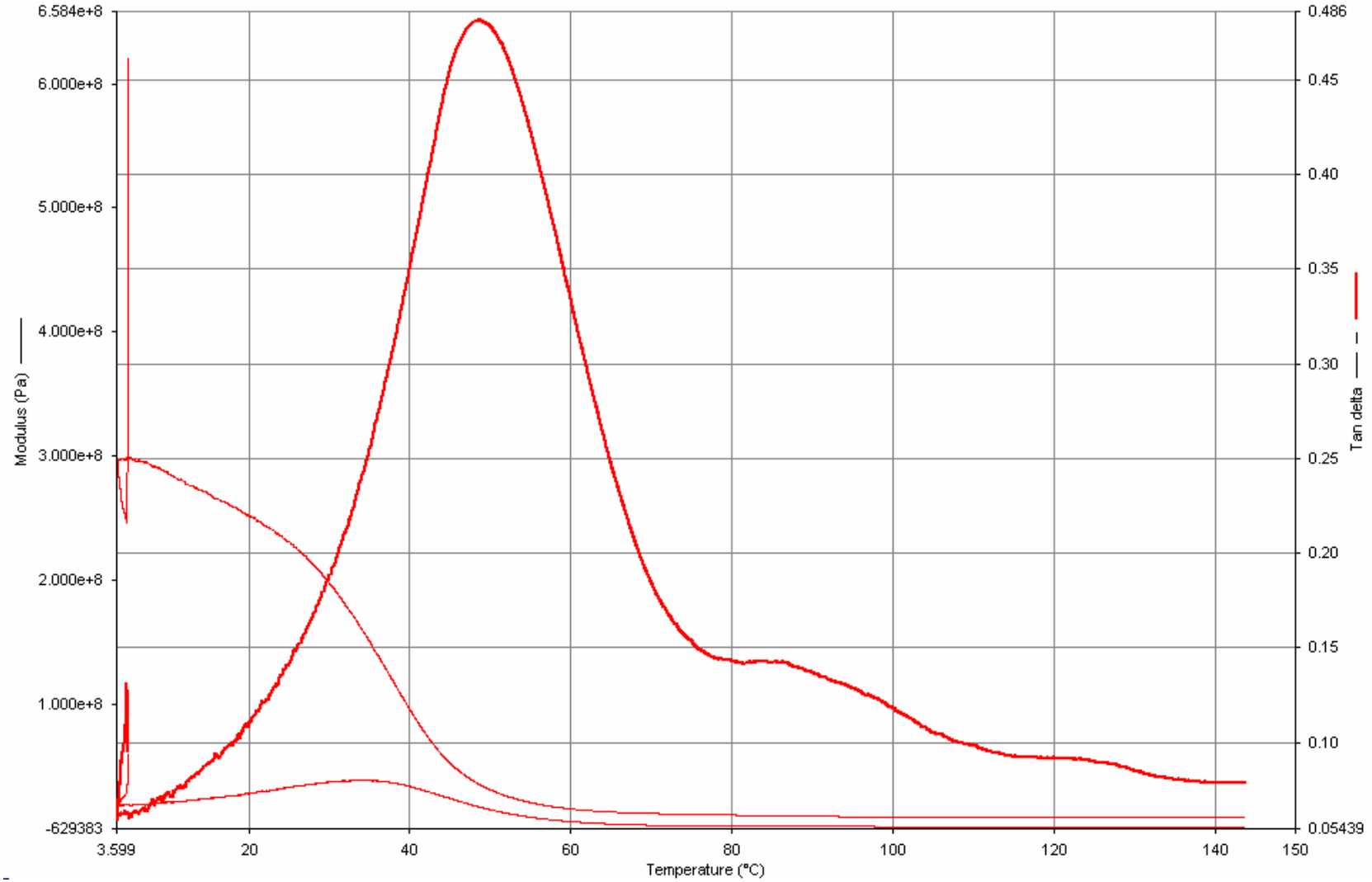
Apêndice A.6. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o material compósito otimizado após envelhecimento higrotérmico de 1024h denominado 120/65+1024h.



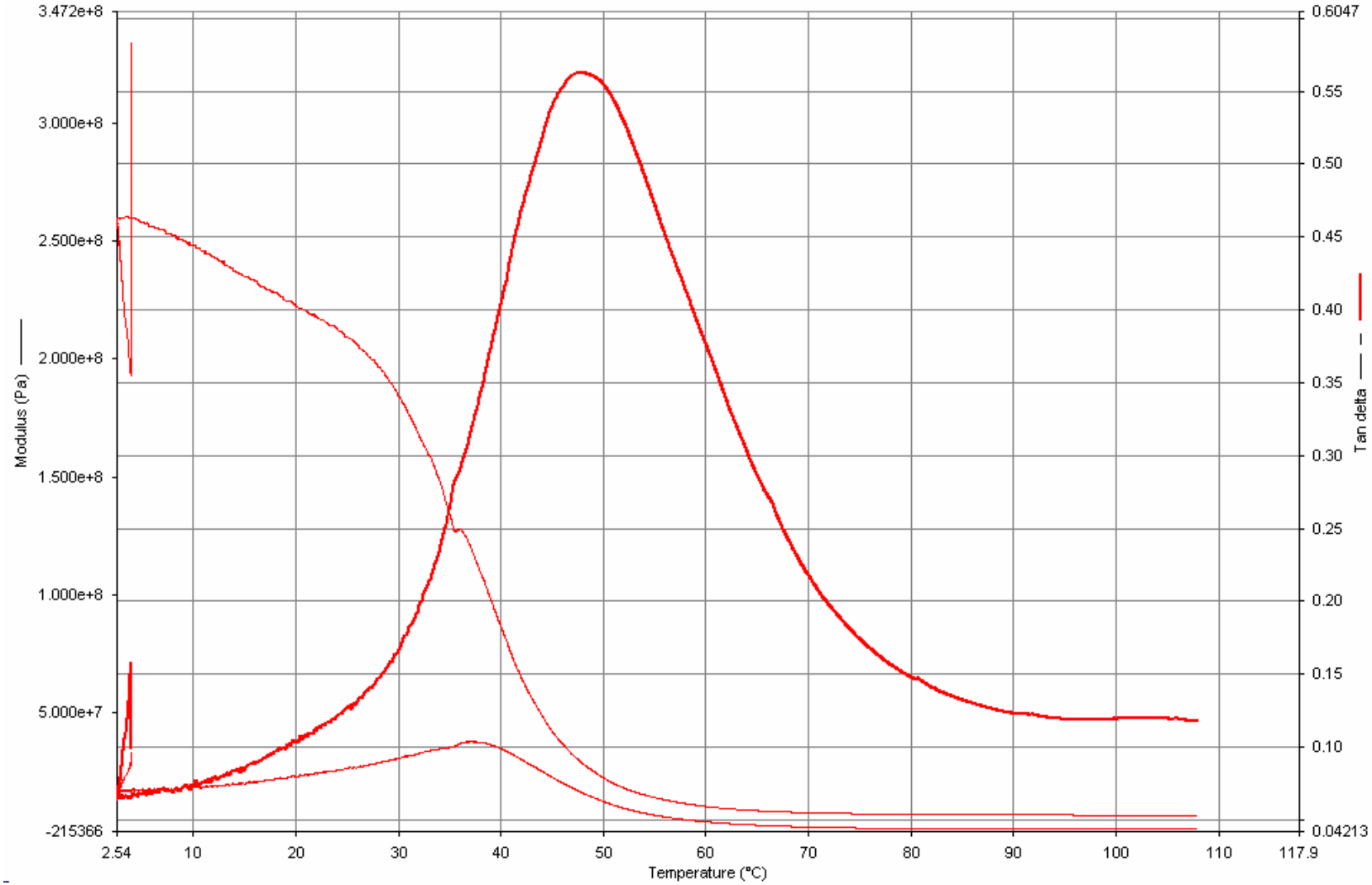
Apêndice A.7. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o adesivo polimérico otimizado sem envelhecimento higrotérmico denominado 331+12+5%Q+0h.



Apêndice A.8. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o adesivo polimérico otimizado após envelhecimento higrotérmico de 100h denominado 331+12+5%Q+100h.



Apêndice A.9. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o adesivo polimérico otimizado após envelhecimento higrotérmico de 625h denominado 331+12+5%Q+625h.



Apêndice A.10. - Gráfico tan δ vs. temperatura, obtido através dos ensaios de Análise Dinâmico-Mecânica – DMA ("Dynamic Mechanical Analysis"), para o adesivo polimérico otimizado após envelhecimento higrotérmico de 1024h.