

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL COMPÓSITO PARA REFORÇO DE
DUTOS DE AÇO

Renata Jorge de Albuquerque

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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof. Julio César Ramalho Cyrino, D.Sc.

Prof^a. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2005

ALBUQUERQUE, RENATA JORGE DE

Desenvolvimento de Material Compósito
para Reforço de Dutos de Aço [Rio de Janeiro]
2005

XVI, 130 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Reforço de Dutos

2. Materiais Compósitos

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*À Deus.
Aos meus pais, Sheila e Paulo
e à minha irmã Fernanda
pelo carinho e amor.*

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por iluminar meu caminho e me abençoar durante essa minha trajetória, tornando possível a concretização dessa etapa da minha vida.

Ao meu orientador Fernando Luiz Bastian, pela orientação, pela grande oportunidade que me foi dada, amizade e conhecimentos passados.

Aos meus pais, Sheila e Paulo, por todo carinho, amor, apoio, palavras sábias e incentivo ao longo de toda a minha vida.

À minha irmã Fernanda, por todo amor, apoio, força e pela grande amizade que temos.

Á minha avó Alice, pelo amor incondicional em todos os momentos de minha vida.

À minha tia Regina e meu tio Ricardo, pela força, conselhos e apoio de sempre.

Aos meus cachorrinhos Pamela e Argos, pelo carinho.

Aos demais familiares que foram importantes de alguma forma.

À uma pessoa querida que foi muito importante durante todas as etapas de realização da minha tese, meu agradecimento especial:

Obrigada Ledjane Sobrinho, pela amizade, por toda ajuda durante a realização da parte experimental e na etapa final da tese, pela troca de idéias e convívio, que sem dúvida foram muito importantes para mim.

À Silvia Loureiro, pelo apoio e troca de idéias.

Ao técnico Flavio, pelo desenvolvimento dos dois dispositivos usados no enrolamento das fibras, pela paciência e solidariedade.

Ao professor Stockler, por permitir o corte dos corpos de prova e ao técnico Paulo pela execução dos cortes.

Aos técnicos do PEMM, Robson, pela ajuda nos ensaios de tração e pela amizade e Nelson pela ajuda no polimento dos corpos de prova de microscopia.

Ao professor Theodoro, por permitir que os ensaios hidrostáticos fossem realizados no Laboratório de Tecnologia Submarina da COPPE/UFRJ e aos técnicos, Tadeu, pela orientação na marcação e medição dos dutos, João Fabrício pela ajuda na execução dos ensaios e Juseverk Junior pela montagem dos dutos no equipamento de ensaio e pela ajuda na execução dos ensaios.

Ao professor Julio César.

À professora Marysilvia, pelas opiniões.

Á professora Verônica, pela análise estatística realizada.

As novas amigas que ganhei no laboratório, Eliana França e Patrícia Gobbi e Camila Dolavale pelos momentos compartilhados e pela amizade.

Aos amigos mais antigos de laboratório, Rita de Cássia, José Maurício e Márcia Werner. Obrigada pela amizade e momentos compartilhados.

Aos colegas e amigos Enrique, Gustavo, Michelle, Fabiano, Patrícia, Bárbara e Carla.

Ao amigo Wanderley Amorim, pela alegria contagiante de sempre.

Aos colegas Alexandre Sousa e Roberto Fujyama pela experiência passada.

Aos demais amigos e colegas de laboratório, Felipe, Letícia, Andrés, Ana Beatriz, André, Aline e Marcelo.

As velhas amigas Cristia e Cintia dos tempos de graduação que sempre que precisei me ajudaram.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa e suporte financeiro concedidos.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e aos seus funcionários.

*Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma no decorrer dessa longa caminhada.
Á todos, MUITO OBRIGADA!!!!*

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

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL COMPÓSITO PARA REFORÇO DE DUTOS DE AÇO

Renata Jorge de Albuquerque

Junho/2005

Orientador: Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A utilização de materiais compósitos para aplicação como reforço de dutos de aço é bastante nova e surge como uma alternativa para obtenção de dutos de resistências elevadas, de forma que problemas inerentes ao processo de soldagem, fragilização por hidrogênio e corrosão sob tensão sejam minimizados. A idéia consiste na utilização de aços de graus API mais baixos reforçados com material compósito, em detrimento da utilização de aços API de mais alto grau, adotando-se a técnica de enrolamento filamentar. Com isso, torna-se necessário um estudo detalhado visando a obtenção de um material compósito que atenda as características desejadas, bem como a avaliação de seu comportamento mecânico quando submetido aos esforços atuantes. O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um material compósito adequado a esse tipo de aplicação e a avaliação de seu comportamento mecânico estrutural. Para tal, foram conduzidos ensaios de tração e ensaios hidrostáticos e um estudo analítico foi conduzido para estimar o nível de tensões suportado pelo duto reparado. Paralelamente, o material compósito foi submetido a um tratamento de envelhecimento higrotérmico para que fosse avaliada a influência de água e temperatura nas propriedades do material, já que estes ficam sujeitos à intempéries quando em operação. Análises microscópica e fractográfica também foram efetuadas antes e após o processo de envelhecimento visando diagnosticar possíveis alterações nas propriedades mecânicas dos respectivos materiais. Os resultados experimentais mostraram que o compósito desenvolvido apresentou boas propriedades mecânicas fornecendo um reforço eficiente ao aço. No entanto, a submissão ao tratamento higrotérmico levou ao empobrecimento dessas propriedades.

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

COMPOSITE DEVELOPMENT FOR STEEL PIPELINE REINFORCEMENT

Renata Jorge de Albuquerque

June/2005

Advisor: Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The use of composite materials for steel reinforcement applications is very new and appeared as an alternative to obtain high mechanical strength pipes, minimizing problems due to the welding process, hydrogen embrittlement and stress corrosion. The idea consists in the utilization of lower API grades steels reinforced with composite materials instead of using higher API grades steels, adopting the filament winding technique to reinforce the steel. Thus, it becomes necessary a detailed study aiming the attainment of a composite material that have the desired characteristics as well as the assessment of its mechanical behavior when subjected to the actuating efforts. The present work has as objective the development of a composite material adequate for this sort of application and the assessment of its structural behavior. For that, tensile tests and hydrostatic tests were conducted and an analytic study was carried out to estimate the tension level supported by the repaired pipe. In parallel, the composite material was subjected to a hygrothermal aging treatment to evaluate the water and temperature influence on the materials properties, since the material is subjected to these factors when in operation. Microscopic and fractographic analyses have been also done before and after the aging process to observe possible changes in the mechanical properties of the materials. The experimental results show that the developed composite presented good mechanical properties supplying an efficient reinforcement to the steel. However, the submission to hygrothermal treatment led to an impoverishment of these properties.

ÍNDICE

<i>Lista de Figuras</i>	xi
<i>Lista de Tabelas</i>	xv
Capítulo 1 - Introdução	01
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	04
2.1. Dutos de Aço	04
2.1.1. Aços API	04
2.2. Materiais Compósitos	06
2.2.1. Matriz Polimérica	07
2.2.1.1. Resina Vinil Éster	10
2.2.2. Fibra de Vidro	14
2.2.2.1. Fibra de Vidro do Tipo E	15
2.2.2.2. Reforços de Fibra de Vidro	16
2.2.2.2.1. Tipos de <i>Rovings</i>	17
2.2.2.3. Propriedades Mecânicas dos Arranjos	18
2.2.2.4. Fração de Fibras em Peso	19
2.2.3. Interface em Compósitos	19
2.2.4. Processos de Fabricação de Materiais Compósitos.....	21
2.2.4.1. Método de <i>Hand-Lay-up</i> ou Laminação Manual	21
2.2.4.2. Método de <i>Filament Winding</i> ou Enrolamento Filamentar	23
2.3. Envelhecimento de Polímeros e Materiais Compósitos	28
2.4. Difusão de Água em Polímeros e Materiais Compósitos	34
2.4.1. Difusão Baseada na Lei de Fick	34
2.4.2. Difusão Anômala	37
2.5. Reparo de Dutos com Materiais Compósitos	45
2.5.1. Sistemas Comerciais de Reparo	45
2.5.1.1. Sistema Clock Spring®	46
2.5.1.2. Sistema Srong Back®	46

2.5.1.3. Sistema Rust® Engenharia	47
2.5.2. Aplicação do Material Compósito no Aço do Duto	47
2.6. Esforços Mecânicos que atuam sobre Tubulações	49
2.6.1. Tensões nas Paredes dos Tubos	50
2.6.2. Tensões Primárias e Secundárias	51
2.7. Análise de Reforço Estrutural com Material Compósito	53
Capítulo 3 – Materiais e Métodos Experimentais	57
3.1. Materiais	57
3.1.1. Matriz Polimérica	57
3.1.2. Reforço	58
3.2. Metodologia	59
3.2.1. Seleção da Resina	59
3.2.2. Desenvolvimento do Material Compósito	61
3.2.3. Caracterização Mecânica	64
3.2.3.1. Materiais Compósitos	64
3.2.3.2. Aço	67
3.2.4. Determinação da Fração Volumétrica de Fibras do Material Compósito.....	68
3.2.5. Procedimento de Envelhecimento do Material Compósito	69
3.2.6. Caracterização Microestrutural do Material Compósito	72
3.2.7. Caracterização Fractográfica	73
3.2.8. Ensaio Hidrostático	73
Capítulo 4 – Resultados e discussão	81
4.1. Aspecto da Superfície do Material Laminado	81
4.2. Caracterização Microestrutural do Material Compósito	82
4.3. Deteminação da Fração Volumétrica de Fibras	88
4.4. Caracterização Mecânica	89
4.4.1. Materiais Compósitos	89
4.4.2. Aço	95
4.5. Absorção de Água pelo Material Compósito	96
4.5.1. Determinação do Coeficiente de Difusão do Material Compósito..	98

4.6. Aspecto de Fratura do Material Compósito após Ensaio de Tração	99
4.7. Ensaio Hidrostático	103
<i>Capítulo 5 – Conclusões</i>	111
<i>Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	113
<i>Capítulo 7- Referências Bibliográficas</i>	114
<i>Apêndice A</i>	122

Lista de Figuras

Figura 2.1: Comparação do módulo de elasticidade de resinas termorrígidas antes e após tratamento de pós-cura	10
Figura 2.2: Estrutura química típica de uma resina vinil éster	11
Figura 2.3: Representação esquemática da resina vinil éster não curada	11
Figura 2.4: Representação esquemática da resina vinil éster após a cura	12
Figura 2.5: Efeito das diferentes razões MEKP/cobalto na tensão de ruptura do laminado	13
Figura 2.6: Efeito das diferentes razões MEKP/cobalto na tenacidade do laminado	14
Figura 2.7: Ilustração de dois tipos comerciais de <i>roving</i> : (a) <i>roving</i> de filamento contínuo e (b) <i>roving</i> de filamento repuxado	17
Figura 2.8: Relação de resistência mecânica para diferentes arranjos de reforço de fibras	19
Figura 2.9: Procedimento de fabricação de materiais compósitos por laminação manual	21
Figura 2.10: Laminados com diferentes sequências de laminação	23
Figura 2.11: Tensões de fratura para laminados com diferentes sequências de laminação para amostras cortadas em diferentes direções	23
Figura 2.12: Representação de formas de enrolamento por <i>filament winding</i>	25
Figura 2.13: Diagrama tensão-deformação para as três espécies tubulares para razão de carregamento 2:1	27
Figura 2.14: Representação esquemática das ligações moléculas de água/epóxi: (a) tipo I; (b) tipo II	30
Figura 2.15: Variação da resistência mecânica com o tempo de exposição	32
Figura 2.16: Variação na tensão máxima com o tempo de exposição para o material que não sofreu carregamento para as diferentes temperaturas de envelhecimento	34
Figura 2.17: Curva típica da absorção Fickiana	37
Figura 2.18: Curva típica de absorção em dois estágios	38
Figura 2.19: Curva típica de absorção Sigmoidal	38
Figura 2.20: Curva típica do modo II de absorção	39
Figura 2.21: Perfis de absorção de água para diferentes temperaturas para dados experimentais e teóricos (segundo a Lei de Fick) para um compósito do tipo epóxi/grafite	40

Figura 2.22: Curva de absorção relativa aos dados experimentais e regressão Fickiana do material compósito para a temperatura de 40°C: UP (compósito de resina poliéster); VE (compósito de resina vinil éster)	41
Figura 2.23: Curva de absorção do material compósito para a temperatura de 80°C: UP (compósito de resina poliéster); VE (compósito de resina vinil éster)	41
Figura 2.24: Cinética de absorção de água da resina e compósito correspondente: (a) temperatura de 20°C; (b) temperatura de 90°C	42
Figura 2.25: Gráfico de absorção de água pelo material compósito de matriz DERAKENE 411-45 para as diferentes temperaturas testadas	43
Figura 2.26: Rolo de material compósito produzido pela empresa Clock Spring®	
Figura 2.27: Material da empresa Rust® aplicado em torno de um duto	46
Figura 2.28: Reparo com compósito através de seções pré-fabricadas	47
Figura 2.29: Reparo com compósitos através de laminação <i>in situ</i>	48
Figura 2.30: Representação de tensões atuantes em uma tubulação	48
Figura 2.31: Gráfico representativo da pressão de colapso versus espessura	50
Figura 3.1: Gráfico tensão-deformação da resina vinil éster para as diferentes formulações testadas	56
Figura 3.2: Processo de enrolamento de uma camada de fibra de vidro em torno do dispositivo cilíndrico	61
Figura 3.3: Camada de fibra de vidro após o término do enrolamento ao longo de todo o cilindro com aplicação das fitas adesivas	62
Figura 3.4: Camada de fibra de vidro resultante do processo de enrolamento obtida após aplainamento	63
Figura 3.5: Placa de compósito resultante do processo de laminação manual após cura a temperatura ambiente	63
Figura 3.6: Equipamento utilizado no Ensaio de Tração	64
Figura 3.7: Posicionamento do corpo de prova de compósito durante ensaio de tração ...	65
Figura 3.8: Ilustração esquemática da geometria do corpo de prova utilizado para o ensaio de tração	66
Figura 3.9: Corpo de prova de compósito obtido a partir do corte do laminado	67
Figura 3.10: Corpo de prova de aço usado no ensaio de tração	68
Figura 3.11: Dimensões dos corpos de prova de aço confeccionados	68

Figura 3.12: (a) Equipamento de banho maria com posicionamento do termômetro; (b) Disposição dos corpos de prova no interior do equipamento	70
Figura 3.13: (a) Cupons produzidos; (b) Cupons apoiados sobre o molde de silicone utilizado	72
Figura 3.14 : Marcações realizadas nos tubos: (a) dispositivo utilizado para marcação; (b) superfície do tubo marcada; (c) detalhe da marcação	75
Figura 3.15: Dispositivo durante o processo de enrolamento com material compósito: (a) Foto do dispositivo com o tubo antes do enrolamento; (b) Enrolamento da fibra; (c) Aplicação da resina; (d) Detalhe do pincelamento da resina	76
Figura 3.16: Tubos de aço após receber reforço de material compósito: (a) visão geral dos tubos; (b) detalhe da superfície	77
Figura 3.17: Aparato utilizado no ensaio hidrostático	78
Figura 3.18: Ilustração esquemática do aparato	79
Figura 3.19: Configuração de ensaio	80
Figura 3.20: Dispositivo de ensaio no interior da câmara hiperbárica	80
Figura 4.1: Aspecto superficial do laminado não envelhecido	81
Figura 4.2: Aspecto superficial do compósito após envelhecimento em água	81
Figura 4.3: Seção longitudinal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com <i>roving</i> de Tex 740: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 100x	83
Figura 4.4: Seção longitudinal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com <i>roving</i> de Tex 1100: (a) e (b) aumento de 50x; (c) aumento de 100x	83
Figura 4.5: Seção transversal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com <i>roving</i> de Tex 740: (a) aumento de 50x (b) aumento de 100x; (c) aumento de 200x	84
Figura 4.6: Seção transversal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com <i>roving</i> de Tex 1100: (a) aumento de 50x (b) aumento de 100x; (c) aumento de 200x	85
Figura 4.7: Seção longitudinal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com <i>roving</i> de tex 1100 após o envelhecimento: (a) aumento de 50x (b) e (c) aumento de 100x	86
Figura 4.8: Seção Transversal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com <i>roving</i> de tex 1100 após o envelhecimento: (a) aumento de 50x (b) aumento de 100x; (c) aumento de 200x	87

Figura 4.9: Curva característica do material compósito para os dois tipos de <i>roving</i> obtida a partir do ensaio de tração: (a) corpo de prova longitudinal; (b) corpo de prova transversal	90
Figura 4.10: Gráfico resultante da análise estatística referente a: (a) resistência mecânica; (b) deformação máxima; (c) módulo de elasticidade e (d) tenacidade	92
Figura 4.11: Gráfico comparativo do material compósito antes e após o envelhecimento em água para: (a) corpo de prova longitudinal; (b) corpo de prova transversal	93
Figura 4.12: Curvas representativas de tensão-deformação de engenharia e verdadeira do aço do tubo	96
Figura 4.13: Curva de absorção do material compósito referente ao envelhecimento em água por 36 dias a 60°C e comportamento segundo a Lei de Fick	97
Figura 4.14: Aspecto de fratura dos corpos de prova de material compósito não envelhecido: (a) e (b) longitudinal com <i>roving</i> de tex 1100; (c) longitudinal com <i>roving</i> de tex 740; (d) transversal com <i>roving</i> de tex 1100	100
Figura 4.15: Imagens do aspecto da exposição das fibras na superfície de fratura do material compósito não envelhecido obtidas por microscopia estereoscópica: (a) e (b) corpo de prova longitudinal com <i>roving</i> de tex 1100; (c), (d) e (e) corpo de prova longitudinal com <i>roving</i> de tex 740	101
Figura 4.16: Aspecto de fratura do material compósito após envelhecimento em água: (a) e (b) Corpo de prova longitudinal; (c) corpo de prova transversal	102
Figura 4.17: Imagens do material compósito longitudinal envelhecido obtidas em microscópio estereoscópio	103
Figura 4.18: Gráfico tensão circunferencial x tempo para o tubo de aço que não recebeu reforço (tubo T1).....	107
Figura 4.19: Gráfico tensão circunferencial x tempo característico do tubo de aço reforçado com uma camada de fibra (tubo T3)	107
Figura 4.20: Gráfico tensão circunferencial x tempo característico do tubo de aço reforçado com duas camadas de fibra (tubo T4)	108
Figura 4.21: Gráfico tensão circunferencial x tempo característico do tubo de aço reforçado com três camadas de fibra (tubo T6)	108
Figura 4.22: Tubos após colapso: (a) Aço sem reforço; (b) e (c) reforçado com uma camada, (d) e (e) reforçado com 2 camadas; (e) e (f) reforçado com 3 camadas	109

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Requerimentos para Propriedades Mecânicas de aços utilizados em linhas de dutos fornecidos pela especificação API 5L X para a designação PSL2	05
Tabela 2.2: Divisão de aços utilizados em tubos pela Usiminas em quatro grupos de resistência	06
Tabela 2.3: Quadro comparativo das vantagens e desvantagens de resinas estruturais típicas	08
Tabela 2.4: Tipos de Laminados produzidos em termos das razões MEKP/cobalto	13
Tabela 2.5: Propriedades típicas de alguns tipos de fibra de vidro	15
Tabela 2.6: Composição da fibra de vidro tipo E	15
Tabela 2.7: Propriedades típicas de laminados unidirecionais com fração volumétrica de fibras em torno de 50%	22
Tabela 2.8: Resultados para falha estrutural	27
Tabela 2.9: Propriedades mecânicas do material compósito antes e após o envelhecimento em água para as diferentes temperaturas de imersão	33
Tabela 2.10: Coeficientes de difusão e absorção máxima	44
Tabela 2.11: Valores de coeficiente de difusão e absorção máxima de água nas diferentes temperaturas de envelhecimento	44
Tabela 2.12: Valores de coeficiente de difusão encontrados para as temperaturas analisadas	45
Tabela 2.13: Resumo dos resultados obtidos	55
Tabela 3.1: Propriedades da resina fornecidas pelo fabricante	58
Tabela 3.2: Características dos <i>rovings</i> fornecidas pelo fabricante	59
Tabela 3.3: Diferentes formulações testadas com os respectivos valores de pico exotérmico e de tempo transcorrido para que o pico fosse atingido	59
Tabela 3.4: Propriedades mecânicas da resina na formulação escolhida obtidas após ensaio de tração	61
Tabela 3.5: Dimensões adotadas para os corpos de prova fabricados	66
Tabela 4.1: Valores de densidade adotados para a determinação da fração volumétrica de fibras do material compósito	88
Tabela 4.2: Valor médio de fração volumétrica de fibras obtido experimentalmente	88

Tabela 4.3: Propriedades mecânicas dos materiais compósitos obtidas a partir dos ensaios de tração	91
Tabela 4.4: Propriedades mecânicas do material compósito após o envelhecimento em água por 36 dias	94
Tabela 4.5: Propriedades mecânicas do aço obtidas a partir da curva tensão-deformação de engenharia	96
Tabela 4.6: Resultados obtidos para absorção de água pelo material compósito	97
Tabela 4.7: Valores calculados de coeficiente de difusão do material compósito.....	98
Tabela 4.8: Valores de diâmetro externo médio dos tubos sem e com reforço e de espessura média do aço e da camada de reforço de material compósito	104
Tabela 4.9: Valores de pressão máxima e pressão de colapso para os diferentes tubos testados	104
Tabela 4.10: Valores de tensão circunferencial máxima, tensão circunferencial no momento do colapso(ruptura) e nível de tensão no aço do tubo reforçado quando a pressão aplicada atinge o valor da pressão de ruptura do tubo sem reforço para os diferentes tubos testados	106

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo na demanda mundial por tubos para polidutos de grande vazão. No Brasil, este aumento ocorreu devido ao crescimento contínuo da produção de petróleo e a maior utilização do gás natural na matriz energética nacional. Além de exigir a utilização intensiva da malha dutoviária já existente no país, o aumento da demanda vem impulsionando também o seu crescimento. Estima-se que 40% das linhas em operação já tenham ultrapassado sua vida de projeto. Tudo isto aponta para a necessidade de esforços tecnológicos para se tentar estender a vida útil destas instalações.

Os tubos empregados na construção dos novos dutos terrestres apresentam, normalmente, grandes diâmetros e operam sob alta pressão, permitindo um ganho de produtividade tanto pelo aumento do volume de fluido transportado quanto pela redução do peso da estrutura, que se deve a menor espessura de parede. Isso já se tornou possível com o desenvolvimento contínuo de graus mais elevados de aços microligados classe API (*American Petroleum Institute*), com características de soldabilidade, resistência mecânica e tenacidade cada vez melhores. Na construção da linha principal do gasoduto Bolívia-Brasil, por exemplo, foram empregados tubos de aço API-5L-X70 de fabricação nacional [1].

Em função do crescente aumento do transporte de petróleo e gás sob condições severas de trabalho, as especificações de tubos para gasodutos e oleodutos têm se tornado cada vez mais exigentes. A tendência mundial aponta para a utilização de tubos com as seguintes características: grandes diâmetros com espessuras de parede menores e maiores níveis de resistência com carbono equivalente mais baixo, visando facilitar a soldabilidade.

Esse aumento na resistência mecânica de aços para o transporte de petróleo e gás traz algumas vantagens consideráveis como uma maior economia de material devido a redução na espessura de parede dos dutos além de permitir um aumento das pressões de bombeamento dos fluidos transportados, com os resultantes ganhos de eficiência no bombeamento, economia de energia e otimização desses sistemas de transporte. No entanto, o aumento da resistência mecânica dos aços empregados na fabricação dos dutos acarreta alguns problemas. O aumento do grau dos aços empregados gera, normalmente, um aumento da probabilidade de ocorrência de problemas de fabricação nos dutos, como defeitos de soldagem, baixa tenacidade à fratura da zona afetada pelo

calor das juntas, aumento da possibilidade de ocorrência de separações. Isso leva a uma perda de resistência à corrosão sob tensão, da resistência à fragilização por hidrogênio, maior sensibilidade à presença de defeitos de fabricação e de defeitos introduzidos nos dutos durante a sua operação, resultando de todos esses fatores um maior risco de ruptura dos dutos. Dessa forma, o aumento de resistência mecânica dos aços dos dutos a valores acima dos obtidos para dutos de grau API X70, começa a afetar a integridade desses a partir de sua utilização continuada e leva a conseqüentes perdas de confiabilidade.

Materiais Compósitos de matriz polimérica com reforço de fibras já vêm sendo bastante utilizados como forma alternativa de reparo em dutos danificados, principalmente por corrosão, visando prolongar a vida útil de dutos estruturais. Diante das dificuldades apresentadas em dutos de aço de grau API elevado que podem prejudicar a vida útil da estrutura surge como uma idéia nova a utilização do material compósito de matriz polimérica reforçado com fibras de vidro com um novo conceito, o de reforço, em dutos de aço, a princípio graus X60 e X65. Esses materiais compósitos apresentam leveza, e dependendo das configurações e arranjos das fibras como reforço em matrizes poliméricas, atingem alto grau de resistência mecânica. O presente trabalho visa o desenvolvimento de um material compósito de matriz polimérica reforçada por fibras de vidro na forma de *rovings* para aplicação como reforço em dutos de aço. Propõe-se o emprego desse material como reforço em dutos, antes dos mesmos serem colocados em operação. Esse reforço forneceria um acréscimo de resistência mecânica ao aço estrutural, graus X60 ou X65, de alta tenacidade, fornecendo um ganho adicional de resistência à corrosão aliada a estanqueidade a vazamentos de petróleo. Esses dutos híbridos resultantes da combinação desse aço com o material compósito de reforço seriam utilizados na construção de novas linhas de dutos, em detrimento da utilização de aços API de graus mais elevados, como aços X80 ou graus superiores. A união dos tubos produzidos, após aplicação do reforço, se daria a partir de soldagem das extremidades, em campo, com posterior recobrimento das regiões soldadas por material compósito. Esses materiais compósitos devem apresentar alta resistência mecânica, devido a sua aplicação estrutural e alta durabilidade, onde deverá ser contabilizada a formulação de uma resina com alta resistência à intempéries. Deve ser também considerado o custo desses materiais de modo a tornar esse duto competitivo com relação aos dutos de aço API de graus mais elevados, como API X80 ou X90.

Para isso, compósitos foram fabricados por laminação manual e foi realizada uma avaliação de suas propriedades mecânicas através da realização de ensaios de tração, a fim de que fosse obtido um compósito que melhor atendesse às características almeçadas, compatíveis com o tipo de aplicação a que é destinado. Esses materiais também foram submetidos a um processo de envelhecimento higrotérmico para avaliar a influência da absorção de água, juntamente com o efeito da temperatura, nas propriedades mecânicas dos mesmos, já que estarão expostos ao efeito de umidade se aplicados como reforço em dutos. Um estudo analítico foi realizado com intuito de verificar o ganho em resistência mecânica no duto fornecido pelo reforço com material compósito. Foram também conduzidos ensaios hidrostáticos a fim de se testar experimentalmente a capacidade do material compósito como reforço.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dutos de Aço

A rede dutoviária, que experimenta significativa evolução tecnológica e tem sido cada vez mais utilizada, é extremamente adequada para o transporte de grandes volumes de petróleo, derivados e gás natural [2]. Há dutos internos, ou seja, situados no interior de uma instalação como há também os intermunicipais, interestaduais ou internacionais. Estas tubulações de aço interligam píeres, terminais marítimos e fluviais, campos de produção de petróleo e gás, refinarias, companhias distribuidoras e consumidores. Na maioria são subterrâneos, mas há também os aéreos e os submarinos, situados nas imediações das plataformas de petróleo e dos terminais. Assim sendo, o traçado dessas linhas de dutos pode ser encontrado em áreas urbanas, rurais, passando sob ruas, avenidas e rodovias, condomínios, fazendas, serras e montanhas, rios, mares e manguezais e uma grande variedade de localizações.

Mesmo construídos e operados dentro dos padrões máximos de segurança internacional, os dutos estão sujeitos à erosão, deslizamentos de terra, corrosão, queda de rochas, atos de vandalismo, ação de terceiros, os quais podem ocasionar os vazamentos e, em função da alta pressão com que os produtos são bombeados e da periculosidade das substâncias transportadas, os danos ambientais e sócio-econômicos resultantes raramente são pequenos [3].

2.1.1. Aços API

A maior parte das linhas de dutos é fabricada de acordo com as especificações API (*American Petroleum Institute*). A especificação aplicável a linhas de dutos é a API 5L, que cobre dutos de aço sem costura e com solda longitudinal, cobrindo classes A, B, e X e incorpora especificações 5LS e 5LX [4].

A API classifica os aços utilizados em tubulações em função de sua aplicação, composição química e resistência mecânica. Os algarismos que identificam o material informam o seu limite de escoamento mínimo, em Ksi. Linhas de dutos da classe A possuem limite de escoamento mínimo de 30.000 psi (lb/in²) e linhas de dutos da classe B, um limite de escoamento mínimo de 35.000 psi. Para as demais classes, temos que

X42 indica um duto de aço com limite de escoamento mínimo de 42.000 psi, X60 indica um duto com limite de escoamento mínimo de 60.000 psi, e assim sucessivamente.

A especificação para linhas de dutos API 5L estabelece requisitos para dois níveis de especificação (níveis de especificação do produto – *product specification levels* -PSL 1 e PSL2). Essas duas designações PSL definem diferentes níveis padrão de requisitos técnicos. Os graus de aços abrangidos por essa especificação são os graus padronizados A25, A, B, X42, X46, X52, X56, X60, X65, X70 e X80; e graus intermediários. O PSL1 fornece a faixa de graus de A25 a X70 e o PSL2 fornece a faixa de graus de B a X80 [5]. A Tabela 2.1 apresenta os valores de propriedades mecânicas requeridas para aços utilizados em linhas de dutos no caso da designação PSL 2.

Tabela 2.1: Requerimentos para Propriedades Mecânicas de aços utilizados em linhas de dutos fornecidos pela especificação API 5L X para a designação PSL2 [5].

Grau	Limite de Escoamento Mínimo		Limite de Resistência <i>Ultimate</i> Mínimo	
	psi	MPa	psi	Mpa
B	35.000	241	60.000	414
X42	42.000	290	60.000	414
X46	46.000	317	63.000	434
X52	52.000	359	66.000	455
X56	56.000	386	71.000	490
X60	60.000	414	75.000	517
X65	65.000	448	77.000	531
X70	70.000	483	82.000	565
X80	80.000	552	90.000	621

Os dutos são projetados para uma dada pressão de trabalho e diâmetro de tubo, tomando-se como base um valor nominal mínimo do limite de escoamento do material. Nos Estados Unidos é possível operar estes sistemas com uma pressão máxima de 72% do valor do limite de escoamento mínimo especificado (SMYS – *Specified Minimum Yield Strength*) na forma de tensão circunferencial no tubo. No Canadá este valor pode chegar a 80% do SMYS [6].

A empresa Usiminas, por exemplo, tem como principais aços fabricados para dutos, os de graus: 5L-A, B, X42, X46, X52, X56, X60, X70 e X80. As características deste grupo de aço são boa conformabilidade, tenacidade, soldabilidade e, em alguns casos podendo-se obter aços resistentes a trincas por hidrogênio [7]. Esses tubos são de grande diâmetro, com aços de média e alta resistência, com limite de escoamento de até

80 ksi. Esses aços podem ser divididos em quatro grupos de resistências, como pode ser verificado na Tabela 2.2 que se segue, onde os valores são dados em MPa. As especificações são regidas pela norma API (*American Petroleum Institute*).

Esses aços para tubos são indicados para aplicações em oleodutos, gasodutos e polidutos, para o transporte de óleo, gás e derivados.

Tabela 2.2: Divisão de aços utilizados em tubos pela Usiminas em quatro grupos de resistência [7].

Classe (LE)	Graus Típicos	Utilização
Min 217 MPa	API-5L-A/ B / X42 / X46 / X52 / X56	Dutos não submetidos à pressão e onde a economia em peso não é importante.
Min 453 MPa	API-5L-X60 / X65	Dutos submetidos à média e alta pressão onde a preocupação com economia em peso é considerada.
Min 522 MPa	API-5L-X70	Dutos submetidos à alta pressão onde a economia em peso é importante para o projeto.
Min 551 MPa	API-5L-X80	Dutos submetidos à alta pressão onde a economia em peso é muito importante para o projeto.

Nas últimas décadas, verificou-se um crescimento na resistência mecânica dos aços utilizados em dutos. O uso de aços de alta resistência permite a fabricação de dutos com parede de menor espessura. No caso de tubos sem costura, o grande desafio consiste em conciliar a obtenção de propriedades mecânicas de graus X70 e X80, em tubos temperados e revenidos, com valores de carbono equivalente suficientemente baixos para permitir uma boa soldabilidade [8]. O aumento do nível de resistência do material resulta em aumento das tensões residuais na região da solda, e portanto em uma diminuição da soldabilidade do sistema.

2.2. Materiais Compósitos

Devido a grande variedade de materiais possíveis de serem utilizados como reforço e matrizes, assim como a habilidade de combinar esses diferentes materiais em uma ampla faixa de frações volumétricas, os materiais compósitos podem ser

produzidos de forma a exibir uma extensa faixa de combinações de módulo de elasticidade, resistência mecânica e tenacidade. As propriedades desses materiais são, de maneira geral, influenciadas por diversos fatores, entre os quais podem ser citados: tipos, distribuição, geometria, propriedades, fração volumétrica de fibras, características da interface fibra/matriz e método de cura, entre outros.

A flexibilidade de propriedades para aplicações específicas é um dos atributos mais importantes dos compósitos. Outra vantagem em relação aos materiais convencionais é que os compósitos podem ser projetados para exibir propriedades específicas em direções específicas.

A seguir serão detalhados os tipos de matriz e fibra que serão utilizadas no presente trabalho.

2.2.1. Matriz Polimérica

Compósitos de matriz polimérica são utilizados em uma grande diversidade de aplicações em compósitos. A resina ajuda a prevenir abrasão das fibras, mantendo suas posições e mantendo-as separadas. A maior parte das resinas utilizadas em compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras de vidro varia em termos de resistência mecânica, resistência à corrosão e ao calor. Adicionando e variando a concentração de aditivos como *filler*, pigmento, sistema de catalisador, entre outros, a formulação obtida influenciará na performance da resina.

Dentre as resinas utilizadas como matrizes reforçadas com fibras de vidro temos poliésteres, epóxi, vinil éster, fenólicas, acrílicas e algumas resinas termoplásticas, nylon, policarbonato, poliestireno, entre outras. No entanto, as resinas termorrígidas são as mais utilizadas em aplicações estruturais. Dentre elas, as resinas poliéster, vinil éster e epóxi respondem por cerca de 90% dos sistemas poliméricos de resinas termorrígidas usados em compósitos estruturais [9]. A Tabela 2.3 exibe um quadro comparativo das vantagens e desvantagens desses três tipos de resinas.

Tabela 2.3: Quadro comparativo das vantagens e desvantagens de resinas estruturais típicas [10, 11, 12].

<i>Poliéster</i>	
Vantagens: - Fácil de usar - Custo mais baixo	Desvantagens: - Propriedades mecânicas moderadas - Alta contração durante a cura - Temperaturas de trabalho limitadas - Apresenta compatibilidade apenas com fibras de vidro
<i>Vinil Éster</i>	
Vantagens: - Alta resistência química - Propriedades mecânicas superiores às da resina poliéster - Boa adesão a fibras de vidro	Desvantagens: - Geralmente, é requerida pós-cura para que altos valores de propriedades sejam alcançados - Alta concentração de estireno - Custo superior ao da resina poliéster - Alta contração durante a cura - Fraca adesão a fibras de carbono e <i>Kevlar</i>
<i>Epóxi</i>	
Vantagens: - Altas propriedades térmicas e mecânicas - Alta resistência à água - Disponibilidade de trabalho por tempos mais longos - Baixa contração durante a cura - Boa adesão	Desvantagens: - Custo superior ao da resina vinil éster - Mistura crítica

Resinas poliéster curadas são conhecidas por sua fraca resistência química, principalmente à hidrólise. Já as resinas epóxi apresentam dificuldade de processamento, em virtude da alta viscosidade, longo ciclo de cura, e toxicidade de alguns de seus endurecedores.

No período de cura, a resina polimérica sofre redução de volume devido ao rearranjo e reorientação das próprias moléculas. As resinas poliéster e vinil éster sofrem considerável reorganização molecular para alcançar o estado de cura, e podem apresentar redução de até 8% em seu volume. A natureza diferente da reação de cura da resina epóxi leva a pouca reorganização, implicando em uma menor redução, aproximadamente 2% de seu volume [13]. Nas resinas epóxi a reação de cura ocorre somente nas extremidades da cadeia polimérica através de grupos reativos epóxi. Nas resinas poliéster e vinil éster, que apresentam estruturas químicas semelhantes, a reação de cura é mais complexa porque muitos processos ocorrem simultaneamente e desta forma, alguns sítios reativos podem não reagir durante o processo de cura [14].

A suscetibilidade da resina da matriz à absorção de água e a redução de seu desempenho em ambiente hostil é uma preocupação inerente ao uso desses materiais. O ciclo contínuo de exposição a ambiente seco e úmido pode causar um ligeiro aumento do volume da resina, que é denominado inchamento. O processo de expansão/contração reversível, decorrente da sorção e desorção de umidade, pode estimular a formação de microtrincas, fragilizando o material compósito [13].

Tratamento de pós-cura pode alterar significativamente as propriedades finais das resinas. Um trabalho realizado mostra o efeito de pós-cura no módulo de elasticidade dessas resinas. Neste, dois tratamentos de cura foram feitos na resina com intuito de avaliar o efeito dos diferentes tratamentos sobre a rigidez dos sistemas poliméricos, um deles com cura em 7 dias a 20°C e sem posterior pós-cura e o outro com cura de 7 dias a 20°C seguida de uma pós-cura de 5 horas a 80°C. A Figura 2.1 mostra o efeito do tratamento de pós-cura no módulo de elasticidade das resinas.

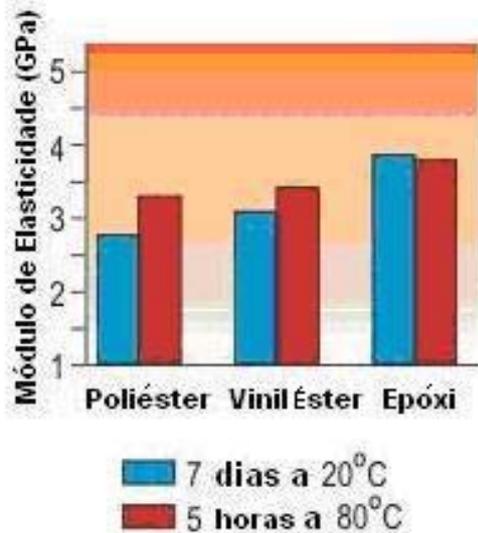


Figura 2.1: Comparação do módulo de elasticidade de resinas termorrígidas antes e após tratamento de pós-cura [12].

Nota-se que o módulo de elasticidade da resina epóxi quase não foi alterado com o processo de pós-cura, no entanto as resinas vinil éster e poliéster sofreram considerável aumento nos seus módulos.

A seleção de resinas poliméricas para utilização em compósitos estruturais é determinada por uma série de fatores. As propriedades geralmente requeridas são resistência, rigidez, tenacidade e durabilidade. Na etapa de seleção, deve ser obtida informação a respeito da aplicação, temperatura de serviço e ambiente, método de fabricação, condições de cura e nível de propriedades requerido. O desempenho de compósitos estruturais é função das propriedades do polímero e dos produtos manufaturados. Polímeros de baixa viscosidade devem ser utilizados para assegurar a molhabilidade das fibras e completa impregnação para obtenção de compósitos com baixa concentração de vazios [15]. O custo da resina também é um fator que deve ser contabilizado.

Segue uma apresentação da resina vinil éster, matriz utilizada no presente estudo.

2.2.1.1. Resina Vinil Éster

A resina vinil éster representa uma forma híbrida de resina poliéster enrijecida com grupamentos epóxi dentro da estrutura molecular principal. As resinas vinil éster

oferecem superior resistência à absorção de umidade em relação às resinas poliéster. Exibem também boa adesão às fibras de vidro, no entanto oferecendo fraca adesão a fibras de *kevlar* e de carbono.

As resinas vinil éster são similares em estrutura molecular às resinas poliéster, mas diferem primariamente na localização de seus sítios reativos, posicionados somente nas extremidades das cadeias moleculares. Absorvem bem choques, o que torna essas resinas mais tenazes e mais resilientes em relação às resinas poliéster. As moléculas de vinil éster também caracterizam-se por apresentar redução no número de grupos éster comparativamente as resinas poliéster. Esses grupos éster são suscetíveis a degradação por hidrólise, o que significa que essas resinas exibem resistência à água superior às resinas poliéster [16]. A Figura 2.2 mostra a estrutura química típica de uma resina vinil éster. Podem ser observadas as posições dos grupos éster e dos sítios reativos na cadeia molecular. Nas Figuras 2.3 e 2.4 tem-se representações esquemáticas da resina viniléster não curada e pós-curada, respectivamente.

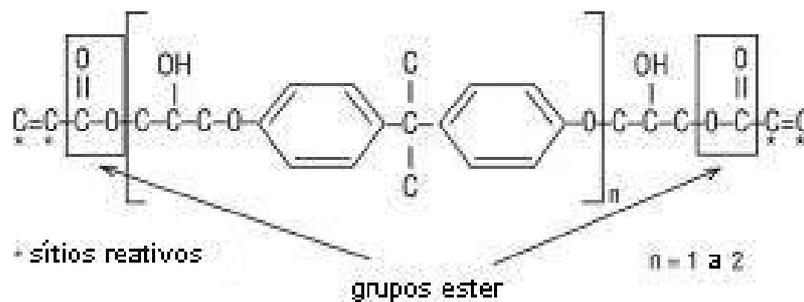


Figura 2.2: Estrutura química típica de uma resina vinil éster [16].

A estrutura molecular curada da resina vinil éster também permite que ela apresente maior tenacidade que a resina poliéster, apesar da resina vinil éster necessitar de uma elevada temperatura após cura para que realmente essas propriedades sejam alcançadas [16]. A resina vinil éster possui alta resistência química em ambientes ácidos e alcalinos, especialmente a temperaturas altas.

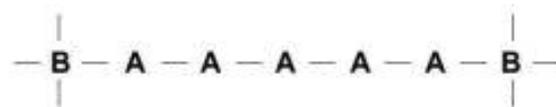


Figura 2.3: Representação esquemática da resina vinil éster não curada [16].

Com a presença de insaturações nas terminações da molécula, as resinas vinil éster podem ser também bastante reativas, podendo ser curadas rapidamente. As insaturações terminais da cadeia reagem dando origem a ligações cruzadas por homopolimerização da própria resina vinil éster ou por copolimerização com monômeros insaturados como o estireno.

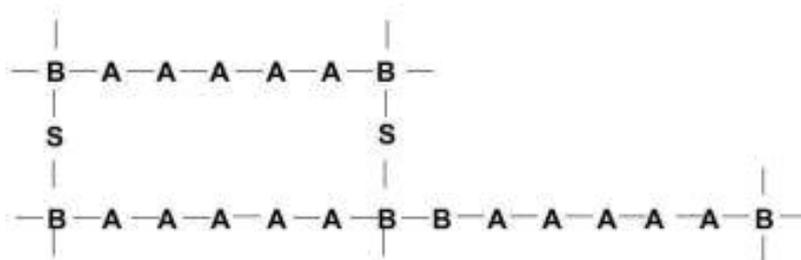


Figura 2.4: Representação esquemática da resina vinil éster após a cura [16].

As resinas vinil éster mais comuns são produzidas por esterificação de uma resina diepoxídica com ácido monocarboxílico insaturado. Os ácidos mais utilizados são os ácidos metacrílicos e acrílicos.

A estrutura química da resina epóxi usada na produção de resinas vinil éster confere propriedades de tenacidade e maior alongação a essas resinas, sendo que o peso molecular da resina vinil éster varia de acordo com a estrutura química da resina epóxi utilizada. Os valores superiores de resistência das resinas vinil éster quando comparadas com resinas poliéster insaturadas são em parte devido a ausência de ligações éster na estrutura das resinas epóxi em sítios onde as unidades poliméricas são conectadas por ligações fenil éter. Ligações éster em uma resina vinil éster presentes apenas nas terminações da molécula minimizam o número de ligações éster que podem vir a serem atacadas quimicamente. Quando a molécula de vinil éster termina com grupos de metacrilato, o grupo metil espacialmente grande presente protege (através de impedimento estérico) a ligação éster de um possível ataque químico [17].

As resinas vinil éster podem apresentar propriedades bem diferentes de acordo com a formulação utilizada, bem como as condições de cura e pós-cura utilizadas. Uma pequena mudança na porcentagem de seus constituintes pode levar a propriedades finais bastante diferentes, como observado em alguns resultados encontrados na literatura.

SILVA *et al* [18] estudaram o efeito da adição de peróxido de metil etil cetona (MEKP), agente de cura, e cobalto naftaleno, acelerador de reação, no comportamento

mecânico de laminados de resina epóxi vinil ester e fibra de vidro, a partir da variação desses constituintes. Os resultados mostraram que existe uma interação entre as variáveis de processo analisadas nas propriedades mecânicas de módulo de elasticidade, tensão de ruptura e tenacidade desses materiais. A Tabela 2.4 mostra as razões entre os constituintes empregadas. As Figuras 2.5 e 2.6 ilustram o comportamento encontrado para esses materiais em termos de tensão de ruptura e tenacidade, respectivamente. Observou-se que a razão entre as quantidades do agente de cura e do acelerador de reação é mais importante que suas concentrações na composição da resina. Dependendo da razão MEKP/Cobalto, compósitos com alta rigidez ou alta tenacidade podem ser obtidos.

Tabela 2.4: Tipos de Laminados produzidos em termos das razões MEKP/cobalto [18]

Laminado	MEKP/Cobalto
1	5,0
2	22,5
3	2,0
4	9,0

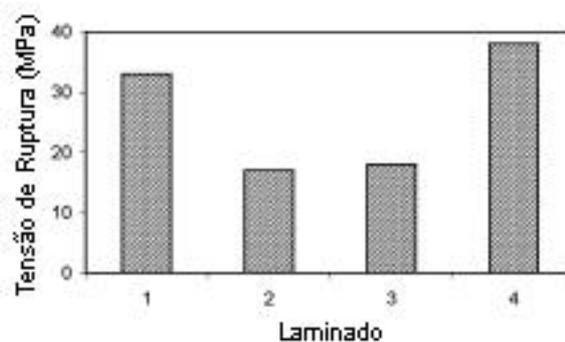


Figura 2.5: Efeito das diferentes razões MEKP/cobalto na tensão de ruptura do laminado [18]

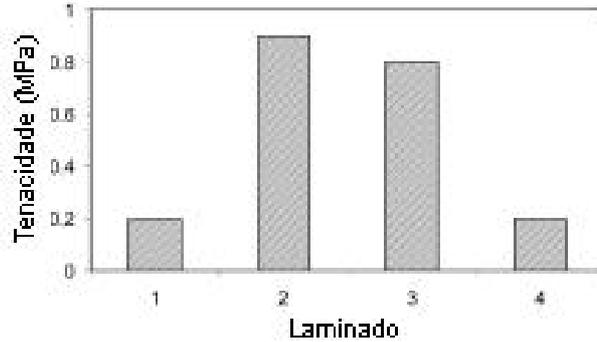


Figura 2.6: Efeito das diferentes razões MEKP/cobalto na tenacidade do laminado [18].

2.2.2. Fibras de Vidro

As fibras de vidro ocupam posição de importância entre os materiais de reforço usados pela indústria de plásticos reforçados devido a propriedades como: baixo coeficiente de dilatação térmica; boas propriedades mecânicas; retenção de propriedades mecânicas em altas temperaturas; facilidade de processamento; baixo custo. As fibras de vidro podem ser classificadas de acordo com a composição química dos vidros a partir dos quais são fabricadas. Assim, tem-se fibras do tipo A, C, E, R e S. As fibras de vidro comuns são constituídas basicamente por sílica (contendo cerca de 50 a 60% de SiO_2) e outros óxidos como de cálcio, boro, sódio, alumínio, entre outros.

Como resultado das diferentes composições, as fibras possuem propriedades características de acordo com a composição do vidro que as constitui. A designação E se deve ao vidro do tipo E ser um bom isolante elétrico, além de apresentar boa resistência mecânica e razoável módulo de *Young*. A designação C deve-se ao vidro do tipo C apresentar boa resistência à corrosão química; a designação S deve-se ao alto índice de sílica que permite ao vidro do tipo S suportar temperaturas superiores a outros tipos de vidros [19]; e a fibra de vidro do tipo ECR apresenta propriedades elétrica e mecânica semelhantes a fibra de vidro do tipo E, aliada à boa resistência a ácidos [20]. A Tabela 2.5 apresenta propriedades típicas de alguns tipos de fibras de vidro.

Tabela 2.5: Propriedades típicas de alguns tipos de fibra de vidro [21].

Fibras	Peso Específico (g/cm³)	Limite de Resistência (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Coefficiente de expansão térmica (10⁻⁶/K)
Tipo E	2,58	3450	72,5	5,0
Tipo ECR	2,62	3625	72,5	5,0
Tipo S	2,48	4590	86	5,6

2.2.2.1. Fibra de Vidro do Tipo E

Além de não absorver água, não sofrer dilatação, não alongar e não sofrer desintegração na presença de ambientes úmidos, a fibra de vidro do tipo E é inerte e resistente a material orgânico, e a alguns ácidos, com exceção do ácido fosfórico (H₃PO₄) e ácido fluorídrico (HF). Essas fibras também apresentam grande resistência a solventes, óleos e combustíveis. Outras propriedades como baixa densidade e baixo coeficiente de expansão e condutividade térmica garantem aos materiais compósitos feitos com essas fibras maior estabilidade dimensional e baixa densidade [22]. A Tabela 2.6 mostra a composição química da fibra de vidro tipo E.

Tabela 2.6: Composição da fibra de vidro tipo E [23].

Compostos	Faixa (%)
SiO ₂	52-56
Al ₂ O ₃	12-16
CaO	16-25
MgO	0-6
B ₂ O ₃	8-13
Na ₂ O e K ₂ O	0-3
TiO ₂	0-0,4
Fe ₂ O ₃	0,05-0,4
F ₂	0-0,5

2.2.2.2. Reforços de Fibra de Vidro

Como reforços comerciais, as fibras de vidro podem ser produzidas em uma variedade de formas. A configuração do reforço pode ser na forma de fibras picadas, ou moídas; mantas; filamentos ou *rovings*; tecidos uni, bi ou tridimensionais; tranças ou *braid*; malhas ou *knits*; barbantes ou *yarns*. Esses materiais de reforço podem ser combinados em diferentes arranjos. A seguir é apresentada uma explicação breve dos diferentes tipos de configurações citados [23].

- Fibras picadas ou moídas – *rovings* ou fios podem ser cortados em pequenos comprimentos.
- Mantas – refere-se a uma camada de fios cortados ou contínuos formando uma espécie de lâmina fina plana e contínua. Os fios são regularmente distribuídos em um modelo aleatório e são unidos por meio de resinas adesivas ou mecanicamente ligados. As mantas de reforço diferem entre si pelo ligante utilizado para promover a união dos fios. O ligante pode ser de alta ou baixa solubilidade. As mantas são utilizadas em processos de laminação manual, moldagem por pressão e em vários processos de impregnação.
- Barbantes ou *yarns* – é uma montagem de fibras ou fios que é adequada para ser utilizada em tecelagem em materiais têxteis.
- Tecidos – são produzidos a partir do entrelaçamento de barbantes, fibras ou filamentos; usualmente em uma estrutura planar. Os tecidos são fabricados em uma variedade de estilos que permite controle sobre espessura e resistência. O tecelado refere-se a maneira como os fios são entrelaçados. O tipo de tecelado determina o aspecto e algumas características funcionais e manuais de um tecido.
- Filamentos ou *rovings* - refere-se a um conjunto de fios essencialmente paralelos de fibras de vidro unidos em forma de fita e enrolados na forma de um tubo cilíndrico.

2.2.2.2.1. Tipos de *Rovings*

Existem dois tipos básicos de *rovings* disponíveis comercialmente, *rovings* de filamento contínuo e *rovings* de filamento repuxado. Os *rovings* de filamento contínuo consistem em mechas compostas por filamentos contínuos de vidro enrolados paralelamente em um único cabo, apresentando um número variado de “extremidades” ou “pontas”, sem torção. Já os *rovings* de filamento repuxado consistem em *rovings* volumosos em que os filamentos contínuos são torcidos e o *roving* retém sua forma através de um trançado ou leve retorcimento dos microfios por intermédio de uma espécie de colagem com resina, apresentando uma única “extremidade” ou “ponta” [23]. A Figura 2.7 ilustra os dois tipos distintos de *roving*.

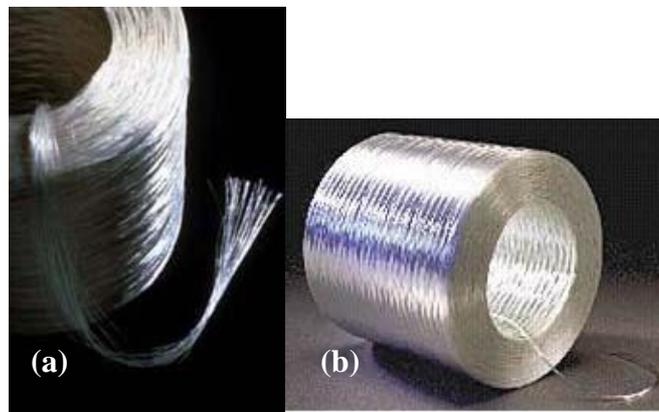


Figura 2.7: Ilustração de dois tipos comerciais de *roving*: (a) *roving* de filamento contínuo e (b) *roving* de filamento repuxado [24].

Os *rovings* são primeiramente selecionados, de acordo com o tipo de aplicação requerido, por características como resistência mecânica à tração, que é atribuída a composição do vidro utilizado, apesar da influência da performance do material de colagem; integridade do filamento; grau de empacotamento dos filamentos; grau de curvamento dos filamentos individuais dentro do pacote de *roving*; velocidade e grau de molhamento do *roving* pela resina; facilidade de corte, retenção da integridade do filamento após corte e quantidade de eletricidade estática produzida quando são processados em filamentos picados [23].

Os *rovings* podem ser utilizados em processos de *filament winding* (enrolamento filamentar), utilizados por exemplo em tanques, dutos, ou em uma variedade de outros processos de fabricação como *spray-up* e pultrusão.

2.2.2.3. Propriedade Mecânica dos Arranjos

Em compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras de vidro, as propriedades mecânicas obtidas dependem da combinação da quantidade de fibra de vidro utilizada como reforço e do arranjo dessas fibras no compósito final.

A Figura 2.8 evidencia três tipos de arranjos diferenciados com fibras, mostrando a relação entre a quantidade de fibra, características de resistência mecânica, e arranjo das fibras. No primeiro caso, denominado aqui caso (1), as fibras estão dispostas de forma paralela entre si; no segundo caso, denominado aqui caso (2), metade das fibras são colocadas paralelas entre si fazendo um determinado ângulo em relação à outra metade que também apresenta fibras paralelas entre si, formando arranjos bidirecionais; e no terceiro caso, denominado aqui caso (3), as fibras estão arrançadas de maneira aleatória.

No caso (1) mencionado, valores máximos de resistência e módulo são alcançados na direção ao longo da qual estão dispostos os filamentos. No caso (2), a resistência é mais alta nessas duas direções de alinhamento, apesar da resistência se mostrar menor em relação ao arranjo unidirecional. Já no caso (3), a resistência não se concentra em uma ou duas direções determinadas. Essa configuração aleatória resulta em menores resistências em todas as direções, sendo uma condição pseudoisotrópica [23].

Existe uma relação entre a forma como as fibras são arrançadas e a quantidade de fibra utilizada como reforço em um material. Colocando filamentos contínuos próximos uns aos outros em um arranjo paralelo, maior será a quantidade de fibras por volume. De acordo com a Figura, note que o arranjo de fibras contínuas paralelas na forma unidirecional fornece a maior faixa de resistência; o arranjo bidirecional fornece uma faixa intermediária de resistência nas duas direções de orientação das fibras, enquanto que o arranjo aleatório fornece a menor faixa de valores de resistência.

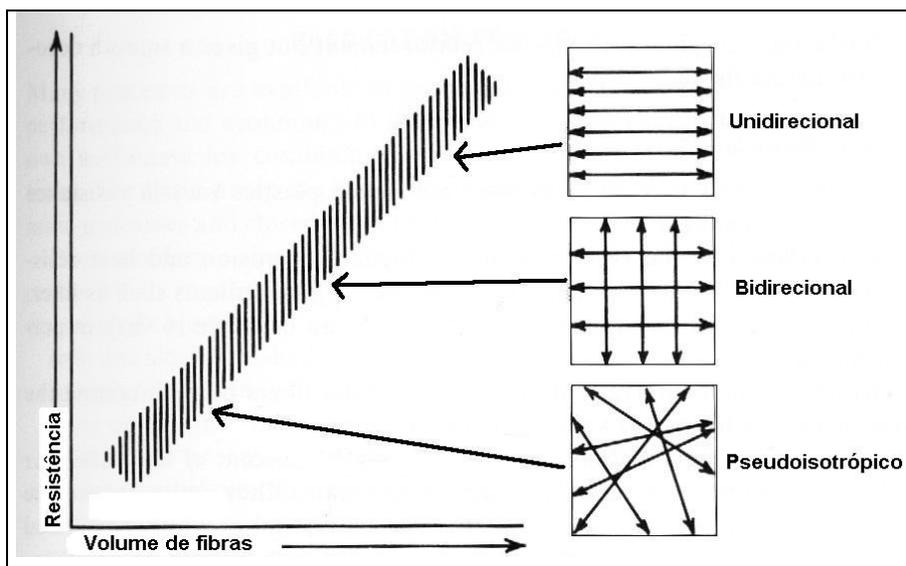


Figura 2.8: Relação de resistência mecânica para diferentes arranjos de reforço de fibras [23].

2.2.2.4. Fração de Fibras em Peso

A fração de fibras em peso e as propriedades individuais dos seus componentes determinam as propriedades mecânicas do material compósito. As determinações da fração em peso de fibras normalmente são feitas por digestão química da matriz. Uma outra técnica disponível é a fotomicrografia ou análise de imagem que utiliza imagens (micrografias) do material compósito [22].

No método da digestão, a matriz é dissolvida através do ataque de solução ácida adequada. Após a completa dissolução, as fibras resultantes são secas e pesadas e a fração volumétrica é calculada.

2.2.3. Interface em Compósitos

Interfaces possuem um papel importante na determinação das propriedades dos materiais compósitos. Uma grande área interfacial afeta significativamente as propriedades dos compósitos, em particular propriedades cruciais como tenacidade e ductilidade.

Se a matriz e as fibras apresentarem diferentes coeficientes de expansão térmica, o resfriamento proveniente de altas temperaturas durante o processo de fabricação pode causar contração térmica diferencial entre a matriz e a fibra, resultando em tensões

térmicas na região de interface. Esse problema pode ser minimizado combinando-se os coeficientes de expansão térmica da fibra e da matriz. Entretanto, alguma expansão diferencial irá sempre existir e a interface fibra-matriz deve apresentar resistência suficiente para suportar as mudanças de temperatura. A interface também possibilita um caminho preferencial para difusão de oxigênio ou umidade, que pode facilitar a degradação de propriedades do compósito. Assim, a natureza da ligação presente nas interfaces é um fator importante.

A resistência da ligação na interface pode ser caracterizada pela tensão cisalhante requerida para causar deslizamento entre fibra e matriz. A ligação na interface pode ser mecânica, química ou ambas.

Sob certas condições, a expansão térmica diferencial pode contribuir na formação de ligação mecânica entre a fibra e a matriz. Como a maior parte das matrizes possui um coeficiente de expansão térmica maior do que as fibras, resfriamentos oriundos de altas temperaturas de processo resultam em ligação compressiva ou de fricção através da interface fibra-matriz. O coeficiente de expansão térmica de resinas termorrígidas é alto quando comparado com vidro e carbono, que se constituem em reforços bastante comuns. Assim, esse tipo de ligação pode facilmente ocorrer nesses compósitos. A resistência da ligação mecânica pode crescer aumentando-se a rugosidade superficial da fibra, o que deve ser feito cautelosamente a fim de que a resistência da fibra não fique comprometida. Entretanto, na maioria das vezes, apenas ligação mecânica não é o suficiente; suplemento de resistência pode ser adquirido a partir de interações químicas.

Ligação química pode ocorrer na forma de molhabilidade ou ligação secundária, o que resulta de uma pequena escala de interações de elétrons entre a fibra e a matriz. Esse tipo de ligação ocorre quando, durante a fabricação, a matriz fundida “molha” a fibra. As variáveis importantes são as energias de superfície da matriz e das fibras que por sua vez determinam o ângulo de contato, a área de contato, e, finalmente, a resistência da ligação. Devido às interações eletrônicas associadas a esse tipo de ligação serem de pequena escala, é importante que as duas superfícies de ligação estejam em contato íntimo [25].

2.2.4. Processos de Fabricação de Materiais Compósitos

Dentre os processos de fabricação de materiais compósitos utilizados pela indústria de plásticos reforçados temos o método de laminação manual também conhecido por *hand-lay-up* e o método de *filament winding* ou enrolamento filantar, que estão descritos a seguir.

2.2.4.1. Método de *Hand-Lay-up* ou Laminação Manual

É um processo manual que consiste na aplicação de camadas intercaladas de resina no estado líquido e com viscosidade adequada, sobre um molde definido, de forma que sobre cada camada de resina aplica-se uma camada de fibra. Neste método podem ser utilizadas tanto resina termorrígida quanto termoplástica e as fibras podem ser na forma de tecido ou rovings, picado ou misto. Estas sucessivas aplicações de camadas de resina e fibras intercaladas são feitas até que a espessura desejada seja alcançada. Após a adição de cada camada de fibra, é feita uma compactação com auxílio de um rolo ou pincel para que sejam obtidos materiais com uma espessura uniforme e isento de vazios e porosidades [26]. Um esquema do procedimento de fabricação de compósitos pelo método *hand-lay-up* é mostrado na Figura 2.9.



Figura 2.9: Procedimento de fabricação de materiais compósitos por laminação manual [27].

As propriedades mecânicas dos laminados são influenciadas por diversos parâmetros, dentre eles podem ser citados o tipo de matriz e fibra selecionado e a ordem do empilhamento das camadas no laminado. No caso de laminados unidirecionais, a resistência e rigidez variam amplamente dependendo do ângulo entre as fibras e as direções de carregamento. Em laminados multidirecionais, as propriedades mecânicas

são afetadas pelas interações entre as camadas individuais [28]. A Tabela 2.7 apresenta propriedades mecânicas típicas de alguns laminados unidirecionais.

Tabela 2.7: Propriedades típicas de laminados unidirecionais com fração volumétrica de fibras em torno de 50% [29].

Material	Resistência Mecânica	Resistência Mecânica	Resistência ao
	Longitudinal, MPa (10 ³ psi)	Transversal, MPa (10 ³ psi)	Cisalhamento, MPa (10 ³ psi)
Carbono/Epóxi	1448	52	93
	(210)	(7,5)	(13,5)
Vidro-E/Vinil Éster	610	49	16
	(88,5)	(7,1)	(2,3)
Aramida/Epóxi	1400	12	34
	(203)	(1,7)	(4,9)

O mecanismo de fratura em compósitos laminados utilizados em componentes estruturais é extremamente complicado quando comparado com materiais metálicos isotrópicos convencionais; os processos de fratura incluem quebra da fibra, da matriz, descolamento interfacial e delaminação. MORIOKA *et al* [30] estudaram o comportamento em tração de laminados de epóxi/fibra de 3,5 milímetros de espessura manufaturados por prensagem à quente. Esses laminados foram produzidos nas sequências 0°/0° (unidirecional), 0°/90° (ortotrópico) e 0°/90°/±45° (pseudoisotrópico), como ilustrado na Figura 2.10, e amostras foram cortadas nas três direções 0°, 90° e 45° para cada tipo de laminado. De acordo com os resultados encontrados, a anisotropia das propriedades para o laminado do tipo 0°/90° foi maior comparada com o laminado do tipo 0°/0°. No entanto, a tensão de fratura do laminado do tipo 0°/ 90° para amostras nas direções 0° e 90° apresentou metade do valor encontrado para laminado do tipo 0°/0° para amostra na direção 0°. A tensão de fratura do laminado do tipo 0°/90° para a amostra na direção 45° foi menor que 200MPa. O laminado do tipo 0°/90°/±45° exibiu isotropia de propriedades para as amostras nas diferentes direções, mas a tensão de fratura foi cerca de 40% em relação ao laminado do tipo 0°/0° para a amostra na direção 0°. O gráfico referente aos valores encontrados é apresentado na Figura 2.11.



Figura 2.10: Laminados com diferentes sequências de laminação [30].

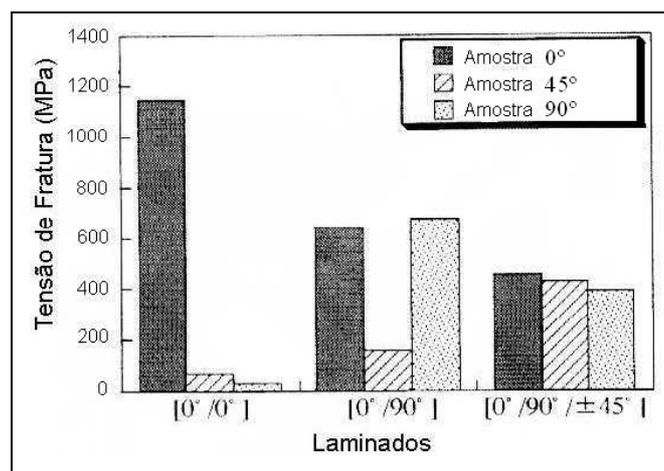


Figura 2.11: Tensões de fratura para laminados com diferentes sequências de laminação para amostras cortadas em diferentes direções [30].

2.2.4.2. Método de *Filament Winding* ou Enrolamento Filamentar

A fabricação por *filament winding* consiste em um processo de enrolamento preciso de fibras contínuas sobre a superfície de um mandril rotativo em um padrão geométrico preciso. As fibras são primeiramente banhadas em resina e então procede-se o enrolamento sobre o mandril, usualmente por meio de um equipamento automático.

Esse processo permite reforço de fibras de vidro empregadas em resina termorrígida, geralmente baseadas em *rovings* de filamento torcido (apresentando uma “ponta” única). O mandril fornece a forma final do produto. O processo de *filament winding* permite a fabricação de itens vazados como tubos, dutos, canos, tanques e vasos, com frações volumétricas de fibras típicas de 30% a 70% [31]. A cura pode ser feita em um forno ou a temperatura ambiente. Uma vez procedida a cura o mandril é removido.

A resistência direcional pode ser variada pelo alinhamento das fibras nas direções de carregamento. O enrolamento utiliza reforços de fibras contínuas que

conduzem a carga de forma mais eficiente comparativamente a reforços descontínuos. Isso permite ao processo de *filament winding* a utilização efetiva do material e resulta em peças de altos valores de razão resistência/peso. A seleção apropriada do sistema fibra/resina ajuda na otimização da performance do material compósito. A função primária das fibra é conduzir o carregamento e prover a rigidez necessária ao compósito. Fibras de vidro, tanto E como S constituem nos reforços mais utilizados, seguidos das fibras de carbono e aramida.

Várias formas de enrolamento são possíveis, sendo as classes primárias a helicoidal, circunferencial e polar, que podem ser visualizadas na Figura 2.12. A mais simples é a circunferencial ou *hoop*, consistindo no enrolamento das fibras aproximadamente normal ao eixo do mandril rotativo. O enrolamento *hoop* é usualmente combinado com o enrolamento helicoidal em peças mais complexas. As máquinas de enrolamento polar são utilizadas para partes que podem ser enroladas usando um caminho polar. Um vaso de pressão de extremidades próximas é um bom candidato a esse tipo de enrolamento. Esses tipos de máquinas são limitadas a geometrias de enrolamento específicas. Máquinas usadas para o enrolamento helicoidal fornecem melhor flexibilidade e são as mais comuns. Enroladores helicoidais são usados para enrolar desde as mais simples até as mais complicadas formas. As máquinas de enrolamento helicoidal mecanicamente controlado enrolam peças que requerem um movimento senoidal da fibra com um avanço constante do carrinho através da peça [32].

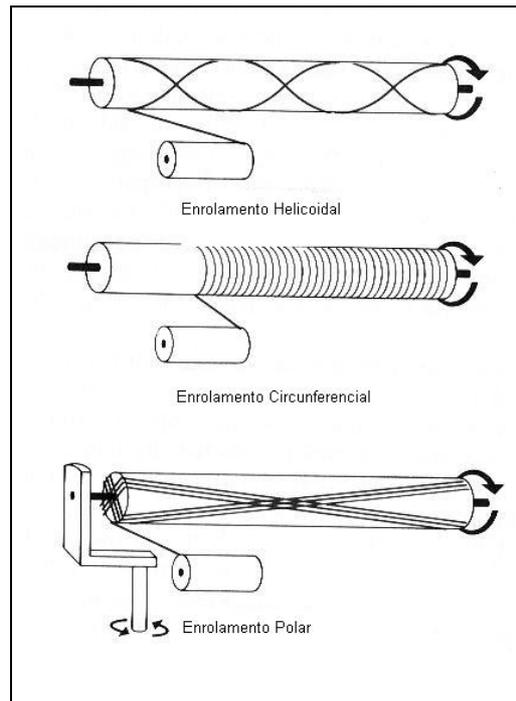


Figura 2.12: Representação de formas de enrolamento por *filament winding* [33].

As funções básicas da resina da matriz utilizadas nesse processo são preencher os espaços entre os filamentos, mantendo as fibras unidas, fixar o alinhamento e distribuir os carregamentos trativos e cisalhantes através do compósito. A resina, também apresenta um importante papel na determinação da durabilidade química e ambiental de todo o sistema e controla as características térmicas, elétricas e de aparência visual do produto acabado. Como em qualquer resina para a matriz, ela deve apresentar poucos vazios e boa adesão com o filamento.

Uma outra propriedade importante que a resina deve apresentar é de viscosidade adequada. Durante o processo de molhamento a resina deve possuir viscosidade adequada para garantir seu perfeito escoamento em cada filamento. Viscosidades muito baixas podem provocar problemas de escorrimento no mandril com o conseqüente surgimento de regiões secas e de baixo controle da relação fibra-resina. Viscosidades muito altas podem ocasionar problemas com bolhas de ar na estrutura, dificuldade de impregnação das fibras, baixo controle da relação fibra-resina e tensões excessivas aplicadas no *roving* durante o processo de enrolamento [34].

Quando uma peça é manufaturada por *filament winding*, diversos fenômenos podem afetar significativamente a qualidade dos produtos acabados, como [34]:

- Mudanças na temperatura do cilindro e no mandril causadas pela transferência de calor através das superfícies de contorno e pelo calor gerado pelas reações químicas na resina;
- Reações químicas na peça que mudem o grau de cura e a viscosidade da resina;
- Movimento das fibras na peça que influam na distribuição de fibra e resina;
- Deformações na peça e no mandril que resultam em tensões e deformações no material que está sendo produzido;
- Formação e crescimento de vazios dentro da peça.

MERTINY *et al* [35] testou estruturas tubulares reforçadas com materiais compósitos de matriz polimérica de epóxi e *roving* de fibra de vidro do tipo E de TEX de 0,735 g/m. Os experimentos foram realizados sob tensão biaxial em diferentes razões usando pressão interna e força axial objetivando a investigação do desempenho de estruturas multi-ângulos enroladas por *filament winding*. Para tal, foram utilizadas máquinas de enrolamento controladas por computador que permitiram o ajuste do ângulo de enrolamento durante a operação. Três bateladas foram produzidas e os ângulos do primeiro enrolamento foram ajustados em $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$ e $\pm 60^\circ$, seguidos de enrolamentos ajustados em $\pm 60^\circ$. As médias de fração volumétrica de fibras foram de 68.9, 70 e 70.7%, para as amostras com ângulos iniciais de enrolamento de $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$ e $\pm 60^\circ$, respectivamente. Foram registradas falhas funcionais denotando que a amostra não podia conter o fluido usado para pressurização e falhas estruturais denotando o limite estrutural do material de suportar a carga aplicada.

Os resultados mostram que para a configuração linha de base [$\pm 60^\circ_3$] os maiores valores de resistência estrutural e funcional foram obtidos para razões de carregamento circunferencial/longitudinal iguais ou inferiores a um. As configurações multi-ângulo mostraram melhoria significativa na resistência em relação à configuração linha de base sob condição de carregamento de razão 2:1, como pode ser observado na Tabela 2.8, referente aos resultados obtidos para a falha estrutural. Para a condição de carregamento na razão 2:1, a configuração [$\pm 30^\circ, \pm 60^\circ_2$] apresentou o melhor desempenho, como pode ser observado na Figura 2.13.

Tabela 2.8: Resultados para falha estrutural [35].

Número da amostra	Configuração	Razão entre tensões	Valores de tensão de falha estrutural (MPa)	
			Circunferencial	Longitudinal
S017	[±60 ₂] _r	[2C:1L]	463	224
S019	[±60 ₂] _r	[1C:0L]	840	0
S020	[±60 ₂] _r	[3C:1L]	629	210
S026	[±60 ₂] _r	[2C:1L]	490	237
S029	[±60 ₂] _r	[3C:1L]	556	186
S030	[±60 ₂] _r	[3C:1L]	663	222
S031	[±60 ₂] _r	[1C:1.5L]	8	71
S032	[±60 ₂] _r	[1C:0L]	820	0
S043	[±45, ±60 ₂] _r	[2C:1L]	646	312
S044	[±45, ±60 ₂] _r	[1C:0L]	658	0
S045	[±45, ±60 ₂] _r	[2C:1L]	625	302
S046	[±45, ±60 ₂] _r	[1C:1.5L]	3	112
S051	[±45, ±60 ₂] _r	[1C:1L]	227	228
S052	[±45, ±60 ₂] _r	[1C:1L]	218	218
S059	[±30, ±60 ₂] _r	[2C:1L]	662	319
S060	[±30, ±60 ₂] _r	[1C:1L]	424	422
S061	[±30, ±60 ₂] _r	[1C:1L]	408	407
S066	[±45, ±60 ₂] _r	[3C:1L]	857	286
S067	[±45, ±60 ₂] _r	[1C:0L]	636	0
S080	[±30, ±60 ₂] _r	[1C:0L]	540	0
S081	[±30, ±60 ₂] _r	[3C:1L]	588	196
S082	[±30, ±60 ₂] _r	[1C:0L]	559	0
S083	[±30, ±60 ₂] _r	[2C:1L]	649	312
S084	[±30, ±60 ₂] _r	[1C:1.5L]	22	322
S086	[±30, ±60 ₂] _r	[1C:3L]	115	342
S087	[±30, ±60 ₂] _r	[1C:1.5L]	16	324

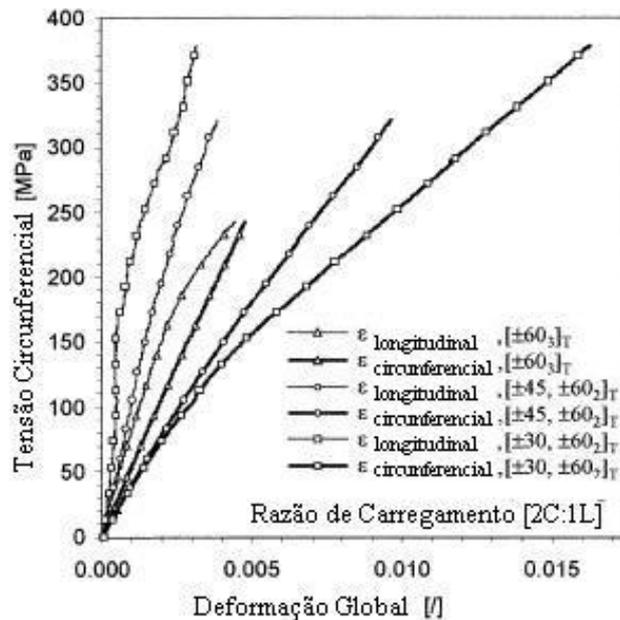


Figura 2.13: Diagrama tensão-deformação para as três amostras tubulares para razão de carregamento 2:1 [35].

2.3. Envelhecimento de Polímeros e Materiais Compósitos

Os principais tipos de danos mecânicos que ocorrem em compósitos são: quebra interlaminar, delaminação, quebra de fibras, fratura na interface fibra-matriz e arrancamento de fibras. Todos esses tipos de defeito surgem como resultado de defeitos pré-existentes, descontinuidades geométricas, que ocorrem durante o uso. Eles se propagam e interagem como consequência de carregamento em fadiga e ação ambiental [36]. As propriedades mecânicas de polímeros reforçados com fibras são fortemente afetadas por ambientes aquosos, durante a manufatura, armazenagem e aplicação a longo prazo desses materiais [37].

Danos em fibras de vidro causados por fluidos são iniciados por reações químicas e físicas entre ambos. A extensão do dano depende do tipo de fluido, concentração do fluido, como também da composição das fibras. Diversos estudos mostraram que as regiões de interface fibra-matriz são cruciais na durabilidade de compósitos em ambientes aquosos [38]. As fibras podem sofrer descolamento da matriz como consequência do ataque do fluido na região da interface. Melhoria na ligação entre fibra e matriz, particularmente ligação química, tende a atrasar o processo de corrosão química e minimizar perdas nas propriedades mecânicas.

Os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras oferecem boa resistência a ambientes aquosos e a fluidos corrosivos. No entanto, um dos obstáculos na utilização dos compósitos tem sido a durabilidade a longo prazo desses materiais. O peso dos compósitos de matriz polimérica reforçado com fibras pode ser afetado como consequência da absorção de água e dissolução da resina da matriz com o uso por longos períodos de tempo em ambientes aquosos. A mudança no peso está fortemente relacionada com a degradação das propriedades mecânicas desses materiais. Além disso, sabe-se que as propriedades da interface fibra-matriz afetam as propriedades mecânicas e as características de degradação dos compósitos reforçados com fibras. NAKAI et al [39] mencionam que a absorção de umidade enfraquece a adesão na interface, empobrecendo as propriedades mecânicas do material.

Os materiais compósitos formados a partir de matriz polimérica apresentam problemas devido a efeitos ambientais. Isto porque os polímeros podem se degradar se expostos a temperatura moderadamente elevada e através de absorção de umidade. Muitos trabalhos abordam o efeito da umidade e da temperatura nos materiais poliméricos, porém as diferenças existentes entre os sistemas estudados dificulta a

generalização imediata dos resultados. Isto se deve à grande diversidade intrínseca dos vários sistemas poliméricos existentes, além da forte influência que as variáveis de processamento exercem sobre os mesmos. A absorção de umidade leva a mudanças nas características termofísicas, mecânicas e químicas de matrizes poliméricas de epóxi [40]. Uma quantidade pequena de água pode penetrar no polímero causando perda nas propriedades mecânicas assim como plastificação, redução da T_g (temperatura de transição vítrea) da resina e aparecimento de tensões internas devidas a um fenômeno interno de inchamento ou degradação química [41]. A absorção de umidade afeta a tenacidade à fratura, as propriedades mecânicas e o comportamento viscoelástico de alguns polímeros [42]. A absorção de umidade e as altas temperaturas afetam de forma mais marcante as propriedades, com maior dependência da matriz, devido ao fato de ser esta a mais higroscópica. Contudo, a principal causa de perda na resistência mecânica à tração ou ao cisalhamento se deve ao deslocamento ou enfraquecimento da interface fibra/matriz. O exato entendimento da interface no processo de absorção de água não é totalmente compreendido e existem resultados conflitantes na literatura [43].

A existência de regiões preferenciais de absorção de umidade pode provocar regiões heterogêneas com propriedades diferentes. Esta heterogeneidade pode provocar a redução de resistência interfacial entre fibra e matriz em determinadas regiões, levando à falha prematura do material. O aumento de volume pela absorção de umidade também pode reduzir a resistência da interface em um compósito, devido a redução da eficiência do mecanismo de ancoragem mecânica entre a fibra e a matriz, além de alterar o estado de tensões na região de interface devido a restrição ao aumento de volume.

Quando a umidade entra em contato com a superfície da fibra de vidro, ocorre a adsorção das moléculas de água, levando à degradação. Na matriz do material compósito, a penetração de água pode ocorrer através dos seguintes mecanismos: por capilaridade na interface fibra/matriz, por difusão pela resina e através de imperfeições como trincas e vazios [44].

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos são menos sensíveis ao envelhecimento em relação às resinas devido a forte influência das fibras na resistência desses materiais. Delaminação e descolamento da fibra, entretanto, também contribuem para a fragilização e perda na resistência dos laminados [45].

ZHOU e LUCAS [44] investigaram os tipos de ligação formadas entre as moléculas de água e a cadeia polimérica a partir do estudo de envelhecimento em água

de uma resina epóxi e mostraram que as ligações das moléculas de água com a resina podem ser classificadas em dois tipos, I e II. A ligação denominada do tipo I consiste em uma ligação de hidrogênio simples entre a água e o sistema epóxi e a ligação denominada do tipo II consiste em um modelo de ligação de hidrogênio com multisítios de conexão, ambas apresentadas na Figura 2.14. A ligação do tipo I apresenta energia de ativação mais baixa e de mais fácil remoção, enquanto a ligação do tipo II apresenta energia de ativação mais alta e remoção mais difícil por desorção.

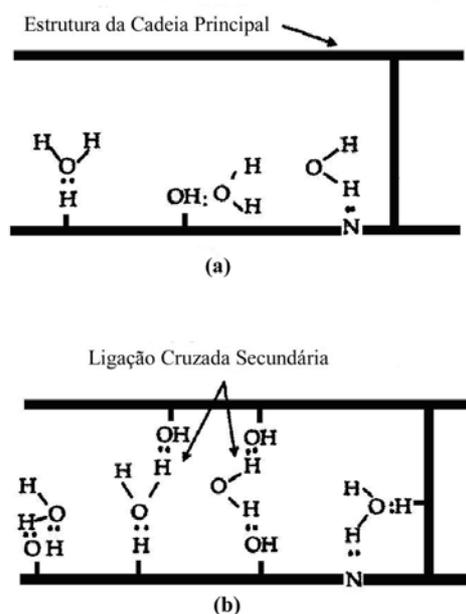


Figura 2.14: Representação esquemática das ligações moléculas de água/epóxi: (a) tipo I; (b) tipo II [44].

As ligações dessas moléculas de água não são tão fortes quando comparadas às ligações da cadeia principal (60-100 Kcal/mol), mas no caso das moléculas de água que fazem ligação do tipo II ela é significativamente maior do que ligações físicas (0.5 – 2.0 Kcal/mol), denotadas de Van Der Waals e ligação dipolo-dipolo.

Moléculas de água que fazem ligação do tipo I difundem dentro do sistema epóxi e “quebram” as forças de Van Der Waals entre as cadeias resultando em um aumento de mobilidade do segmento de cadeia e inchamento. Como a quantidade de ligações do tipo I de molécula de água é dominante no processo de absorção de água, as resinas epóxi são facilmente plastificadas. Já as moléculas de água que fazem ligação do tipo II não contribuem significativamente para a plastificação da resina, contudo, essa

ligação complexa cria pontes entre segmentos de cadeia resultando em ligação secundária.

A formação de ligação do tipo I ocorre facilmente no processo de absorção de umidade. No entanto, longo tempo de exposição e temperaturas mais elevadas estimulam ligação do tipo II. Consequentemente, a quantidade de moléculas de água com ligação do tipo II cresce com o tempo e temperatura de exposição. O fenômeno de retenção de água não está limitado a resinas epóxi. Água residual foi observada em outros polímeros [44].

Diferentemente das resinas epóxi, em sistemas de resina poliéster insaturada estirenizada, a cura é incompleta no ar devido à inibição da reação de cura na presença de oxigênio. Assim, em resinas do tipo vinil éster o envelhecimento em água promove a reação de monômero de estireno residual com radicais fixados no sistema, ocorrendo uma espécie de pós-cura no sistema. Essa pós-cura em água induz um aumento na T_g , que é observado quando os monômeros residuais são completamente esgotados [46].

Embora muitos compósitos de matriz orgânica absorvam somente um ou dois por cento de água em peso, a presença de água pode provocar a falha de ligações secundárias que asseguram a integridade da interface fibra/matriz da qual muitas propriedades do compósito dependem. No entanto, APICELLA *et al* [46] afirmam que as propriedades mecânicas dos compósitos são menos sensíveis a mudanças de temperatura e envelhecimento devido a forte influência das fibras na resistência mecânica do material.

CHU *et al* [47] estudaram o envelhecimento de material compósito constituído de fibra de vidro do tipo E na forma de *roving* disposta unidirecionalmente e resina vinil éster DERAKANE 441-400 em água desionizada, a temperaturas de 23°C, 40°C, 60°C e 80°C por 75 semanas. Foi observada uma queda acentuada na resistência mecânica do material, sendo essa queda mais efetiva para as maiores temperaturas de exposição. A Figura 2.15 mostra a variação na resistência mecânica do material em função do tempo, para as diferentes temperaturas de imersão.

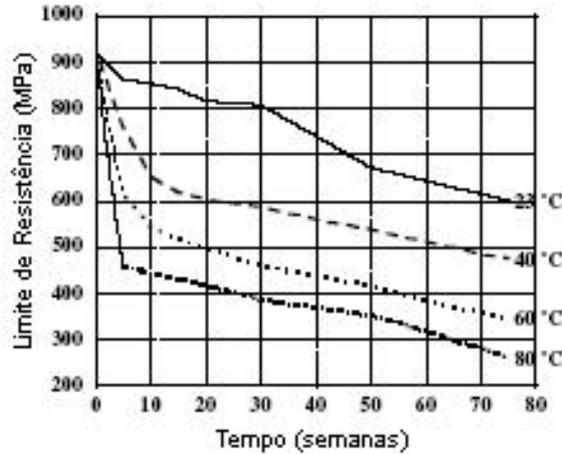


Figura 2.15: Variação da resistência mecânica com o tempo de exposição [47].

ROY *et al* [48] estudaram o efeito nas propriedades mecânicas de compósitos de matriz vinil éster reforçado com fibra de vidro do tipo E na forma de *roving* submetidos a um ambiente de água fervente, variando a fração volumétrica das fibras. As amostras pultrudadas foram curadas por 24h à temperatura ambiente seguidas de pós-cura a uma temperatura de 80°C por 4 horas. O tratamento em água fervente foi realizado em tempos de 2, 4, 6, 8 e 24 horas. A partir dos resultados obtidos, verificou-se um decréscimo nas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, tenacidade e resistência a flexão com o tempo de imersão. Para longos tempos de exposição as fibras foram seriamente afetadas. O efeito proveniente do tratamento em água foi mais pronunciado para os compósitos com alta fração volumétrica de fibras. A entrada de umidade se deu através da interface devido a hidrólise do agente de recobrimento das fibras, silano, gerando vazios nas interfaces.

APICELLA *et al* [46] estudaram o efeito higrotérmico em compósitos confeccionados com matriz de poliéster e fibra de vidro e na matriz pura. A imersão em água foi realizada a temperaturas constantes de 20°C, 40°C, 60°C, 90°C e 100°C por 15 dias. Os ensaios mecânicos realizados após o condicionamento revelaram, tanto para resina pura quanto para o compósito, um aumento no módulo de elasticidade do material e redução na elongação na fratura, o que os autores atribuíram às perdas de massa do material. Entretanto, mencionam que as propriedades mecânicas dos materiais compósitos são menos sensíveis a mudanças de temperatura e envelhecimento do que a matriz pura devido a forte influência das fibras na resistência mecânica dos materiais compósitos. Os autores sugerem que existe um efeito competitivo entre a plastificação

da matriz como resultado da absorção de água e aumento de rigidez devido à eliminação de substâncias de baixo peso molecular. A Tabela 2.9 apresenta os valores de módulo de elasticidade e alongação na fratura para o material antes e após o processo de envelhecimento em água.

Tabela 2.9: Propriedades mecânicas do material compósito antes (a) e após (b) o envelhecimento em água para as diferentes temperaturas de imersão [46].

Temperatura (°C)	20		40		60		90	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Módulo de Elasticidade, $E \times 10^{-3} \text{ (Kg/cm}^2\text{)}$	37	40	36	37	28	31	14	16
Elongação na Fratura, ε (%)	1,4	1,1	2,0	1,2	2,3	1,8	1,3	0,9
Perdas de Massa (%)	-	0,53	-	0,53	-	0,62	-	2,41

BUCK *et al* [49] realizou estudos em compósitos de fibra de vidro do tipo E com matriz de vinil éster para avaliar os efeitos combinados de umidade, altas temperaturas e tensão constante no material sobre a resistência mecânica dos mesmos. As temperaturas estudadas foram de 21°C, 38°C, 49°C, 57°C, 66°C e 74°C e a imersão realizada em água. O tensionamento foi realizado por dispositivos pneumáticos e a tensão foi fixada em 1/3 do limite de resistência do material. Os resultados obtidos mostraram que a exposição à umidade em elevadas temperaturas reduz a durabilidade desses materiais, sendo que a redução se mostrou mais acentuada para o material submetido à aplicação de tensão e exposto a um maior tempo de degradação. Observou-se um pequeno aumento da rigidez do material compósito após a degradação, podendo este aumento estar relacionado com a redução da quantidade de volume livre ocasionando um aumento na densidade do material e com o redirecionamento das fibras provocado pela aplicação da tensão no mesmo. Os valores de tensão máxima dos compósitos diminuíram com o aumento do tempo de exposição, sendo o decréscimo mais acentuado para temperaturas mais elevadas e para os compósitos que sofreram carregamento durante o processo de envelhecimento. A Figura 2.16 mostra a variação na tensão máxima para o material que não sofreu carregamento durante o processo de envelhecimento, para as diferentes temperaturas testadas.

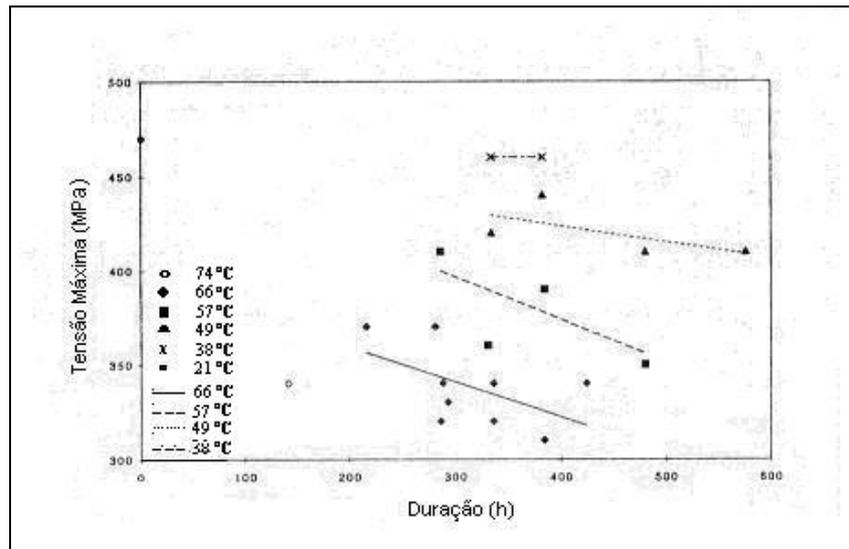


Figura 2.16: Variação na tensão máxima com o tempo de exposição para o material que não sofreu carregamento para as diferentes temperaturas de envelhecimento [49].

2.4. Difusão de Água em Polímeros e Materiais Compósitos

Existem diversas opiniões a respeito do mecanismo de absorção de água em polímeros e materiais compósitos. Alguns autores consideram que a absorção de água em materiais compósitos pode ser caracterizada pelo modelo de difusão de Fick [50].

PERREUX e SURI [51] estudaram a cinética de absorção de água nos materiais compósitos e concluíram que esse fenômeno pode ser descrito pela Lei de Fick, podendo existir materiais poliméricos que apresentem cinética de absorção mais complexa, onde outro modelo pode apresentar maior eficiência.

2.4.1. Difusão Baseada na Lei de Fick

De acordo com a lei de Fick o fluxo do fluido, F , é proporcional ao gradiente de concentração, ∇_m , sendo o fator de proporcionalidade conhecido como coeficiente de difusão, D . A equação 2.1 apresenta essa relação.

$$F = - D \nabla_m \quad (2.1)$$

Sendo o fluxo negativo na direção do gradiente [50].

A lei de Fick pode ser utilizada para expressar a quantidade de água absorvida considerando que a absorção de água ocorre até o nível de saturação, segundo a equação 2.2 que se segue, a partir da qual é possível obter o coeficiente de difusão na região inicial das curvas de absorção.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Sendo:

M_t , a quantidade de fluido que difundiu em um tempo t ;

M_∞ , o valor da absorção do fluido no início da saturação;

l , a espessura da amostra;

D , o coeficiente de difusão [52, 53].

Um outro modelo também utilizado para o cálculo do coeficiente de difusão de água em polímeros e materiais compósitos é descrito por SPRINGER *et al* [54]. Este modelo considera a difusão como sendo unidirecional e obedece a equação 2.3:

$$D = \frac{D_A}{x}, \quad (2.3)$$

Sendo

$$D_A = \pi \left| \frac{l^2}{16(M_\infty)^2} \left| \frac{(M_2 - M_1)}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right|^2 \right| \quad (2.4)$$

$$e \quad x = l + \frac{l}{L} + \frac{l}{W} \quad (2.5)$$

Onde:

D_A é o coeficiente de difusão aparente;

X é o fator de correlação geométrica;

M_∞ é o valor da absorção de equilíbrio;

M_1 e M_2 são os percentuais de peso ganho para os tempos t_1 e t_2 ;

L , W e l são o comprimento, a largura e a espessura da amostra, respectivamente.

A difusão de água em polímeros e materiais compósitos é um processo que sofre influência da temperatura e pode ser associada a lei de Arrhenius através da equação 2.6:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Sendo:

D , o coeficiente de difusão;

E_A , a energia de ativação para a difusão;

R , a constante dos gases ideais;

D_0 , uma função constante do material associada ao tipo de líquido utilizado no processo de envelhecimento;

T , a temperatura absoluta, [53].

Um gráfico característico da curva de absorção que segue o modelo de difusão de Fick é mostrado na Figura 2.17. O gráfico apresenta uma região linear gradativamente crescente. Com o decorrer do tempo a curva atinge suavemente o nível de saturação M_∞ , que se mantém constante.

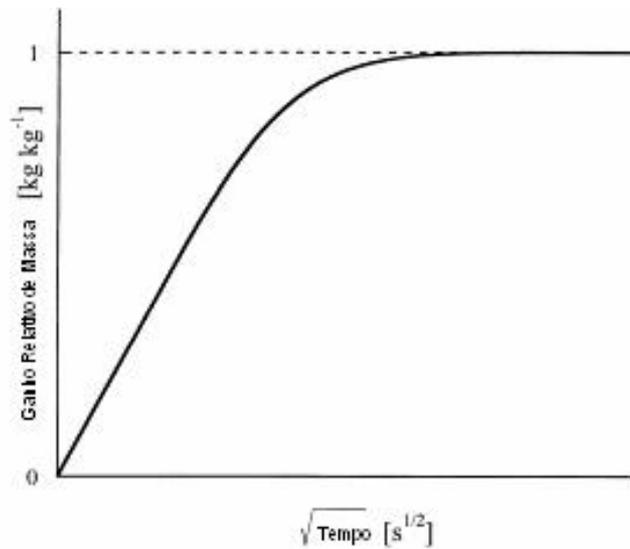


Figura 2.17: Curva típica da absorção Fickiana [55].

2.4.2. Difusão Anômala

Normalmente, a absorção é classificada como não Fickiana quando gráficos anômalos são obtidos sob condições experimentais semelhantes às condições descritas para a absorção Fickiana. Os perfis de absorção não Fickianos podem ser classificados de acordo com a aparência dos gráficos de absorção e desorção.

Três diferentes comportamentos para a absorção de água dentro do contexto de cinética de difusão anômala podem ser obtidos, são eles: absorção em dois estágios, absorção sigmoidal e modo II de absorção.

No caso da absorção em dois estágios, a curva de difusão é composta por duas regiões distintas, iniciando-se com difusão Fickiana até o momento em que alcança uma saturação aparente. Nesse ponto, ao invés de ser alcançada a saturação real a curva é prolongada para uma região não Fickiana. O nível de saturação real só é alcançado posteriormente e é mantido com o decorrer do tempo [55]. A curva que apresenta esse perfil pode ser visualizada na Figura 2.18.

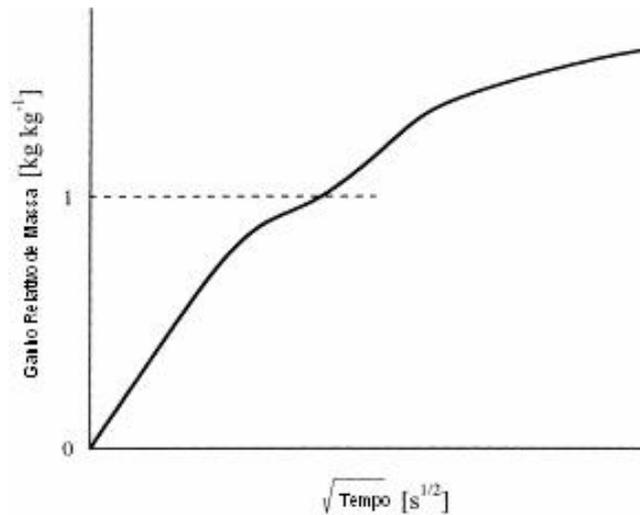


Figura 2.18: Curva típica de absorção em dois estágios [55].

A absorção Sigmoidal é um tipo de cinética de absorção cuja curva apresenta formato de “S”, mostrando um ponto de inflexão. Segundo LONG e RICHMAN [56] o modelo proposto para esse tipo de absorção é o de “concentração variável na superfície” onde o processo de transporte da fase penetrante no interior do polímero ocorre com cinética Fickiana, porém torna-se não Fickiana ou anômala devido ao baixo estabelecimento do equilíbrio na superfície. A Figura 2.19 mostra uma curva representativa de absorção Sigmoidal.

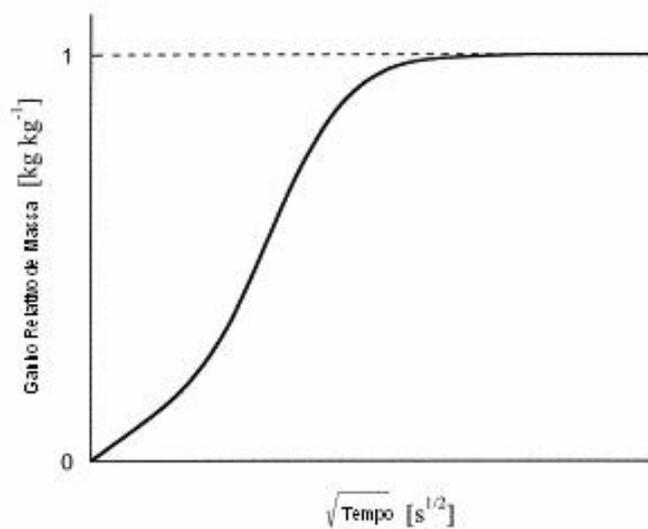


Figura 2.19: Curva típica de absorção Sigmoidal [55].

O modo de absorção II requer principalmente uma frente de difusão abrupta e um progresso constante da difusão com o tempo, assim, essa cinética de absorção linear

não irá ocorrer em outra geometria que não seja a de placas finas. Uma curva típica do modo II de absorção é apresentada na Figura 2.20.

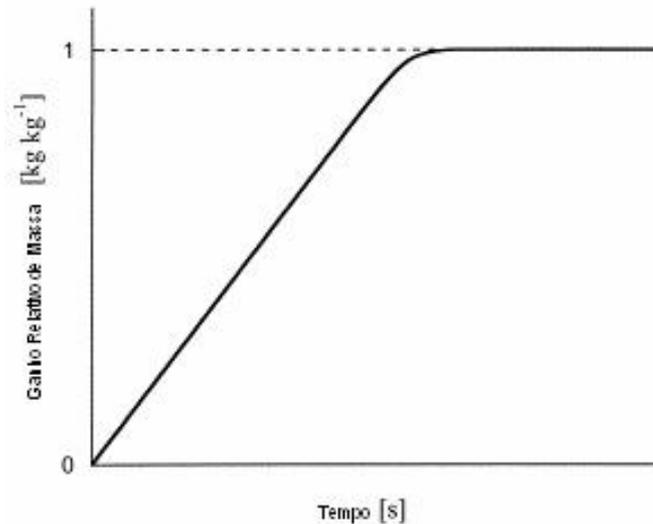


Figura 2.20: Curva típica do modo II de absorção [55].

Muitos processos de envelhecimento de polímeros e compósitos são regidos pela Lei de Fick, porém alguns fatores levam a desvios. A presença de defeitos nos materiais compósitos e polímeros submetidos a envelhecimento em água pode levar o processo de absorção a desviar-se do modelo de difusão regido pela Lei de Fick [22]. Degradação na superfície e trincas produzidas como resultado de absorção facilitam a entrada de água no material compósito [57].

Um trabalho realizado por ZHOU e LUCAS [50] em compósitos unidirecionais do tipo epóxi/grafite mostra que o comportamento Fickiano é exibido em alguns casos e em outros não. As curvas de absorção de água a diferentes temperaturas (45°C, 60°C, 75°C e 90°C) relativas ao estudo realizado são apresentadas na Figura 2.21.

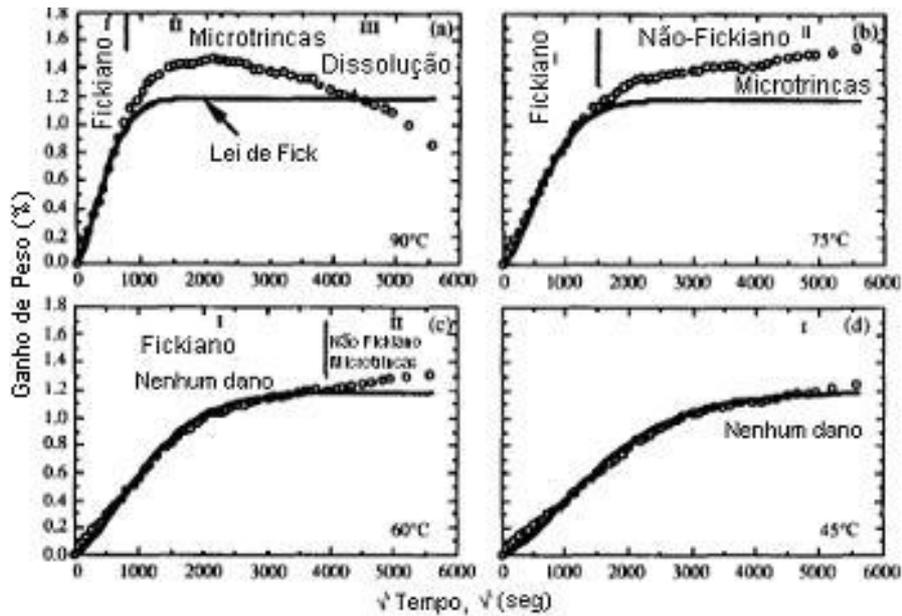


Figura 2.21: Perfis de absorção de água para diferentes temperaturas para dados experimentais e teóricos (segundo a Lei de Fick) para um compósito do tipo epóxi/grafite [50].

As curvas de absorção de água mostraram maior desvio da Lei de Fick com o aumento da temperatura, apresentando comportamento anômalo com a formação de microtrincas na matriz, o que ocorreu para temperaturas superiores a 45°C.

FRAGA *et al* [58] estudaram o efeito higrotérmico em materiais compósitos confeccionados com resina do tipo vinil éster DERA KANE 411-45 contendo 0.5% de acelerador cobalto naftaleno e 1.5% em peso de agente de cura MEKP e poliéster com fibra de vidro do tipo E na forma de manta. Os compósitos foram preparados com fração volumétrica de fibras de 24% pelo método de laminação manual, sendo curados a temperatura ambiente, submetidos a temperatura de 80°C por 1.5 horas e 100°C por 1 hora, seguido de pós-cura a 150°C por 6 horas. As amostras foram submetidas a imersão em água destilada a temperaturas de 40°C e 80°C. A Figura 2.22 mostra a curva referente a absorção de água pelo material compósito confeccionados com as duas resinas, poliéster (UP) e vinil éster (VE) relativa aos dados experimentais juntamente com a curva obedecendo a regressão Fickiana (linha contínua), para a temperatura de 40°C. A Figura 2.23 apresenta os dados experimentais de absorção pelo material compósito para a temperatura de 80°C.

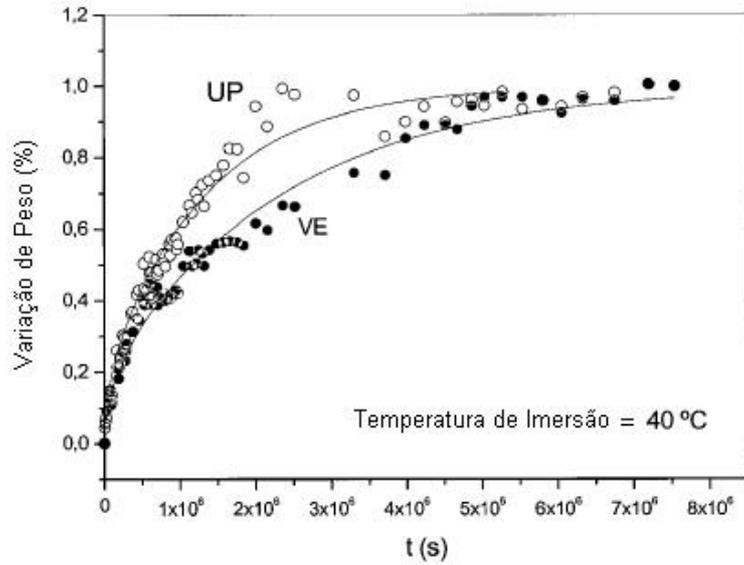


Figura 2.22: Curva de absorção relativa aos dados experimentais e regressão Fickiana do material compósito para a temperatura de 40°C: UP (compósito de resina poliéster); VE (compósito de resina vinil éster) [58].

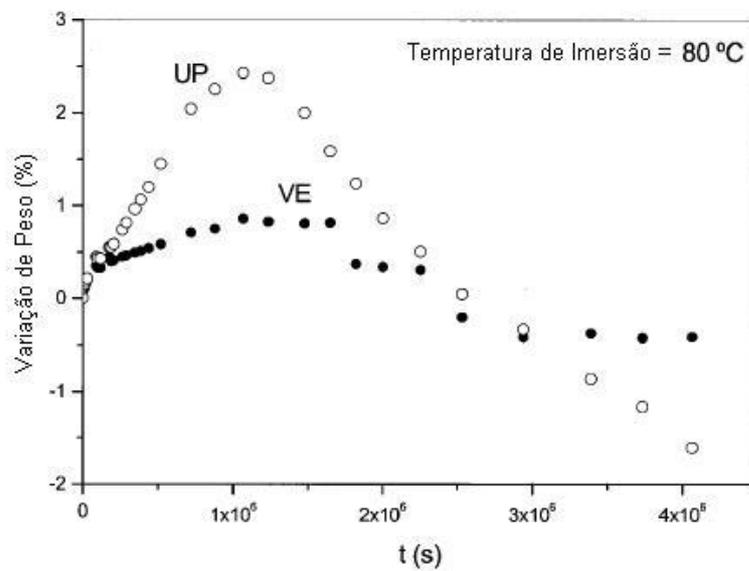


Figura 2.23: Curva de absorção do material compósito para a temperatura de 80°C: UP (compósito de resina poliéster); VE (compósito de resina vinil éster) [58].

Segundo FRAGA *et al* [58] as fibras produzem um decréscimo no coeficiente de difusão em comparação com a matriz. O material compósito foi afetado pelas fibras e presença de vazios. Para a temperatura de imersão de 40°C, o maior valor observado para o compósito de matriz poliéster pode ser devido à degradação interfacial e

trincamento da matriz, que aumentam a taxa de absorção de água. No caso da imersão a 80°C o compósito de matriz poliéster apresentou um ganho final de peso menor em relação ao compósito de matriz vinil éster. Entretanto, o peso do compósito de matriz vinil éster diminuiu para um nível inferior ao apresentado inicialmente. Uma possível razão para explicar esse comportamento seria a degradação hidrolítica do agente de acoplamento das fibras, silano. Foi observado por microscopia eletrônica de varredura um enfraquecimento da interface fibra-matriz. O tratamento a 80°C resultou em extração de oligômero e hidrólise do agente silano para os dois compósitos.

APICELLA *et al* [45] em seu trabalho investigou o envelhecimento higrotérmico de uma resina vinil éster e respectivo compósito laminado a partir de imersão em água a temperaturas de 20°C e 90°C. A Figura 2.24 mostra as curvas de absorção da resina e do compósito para a temperatura de 20°C e de 90°C.

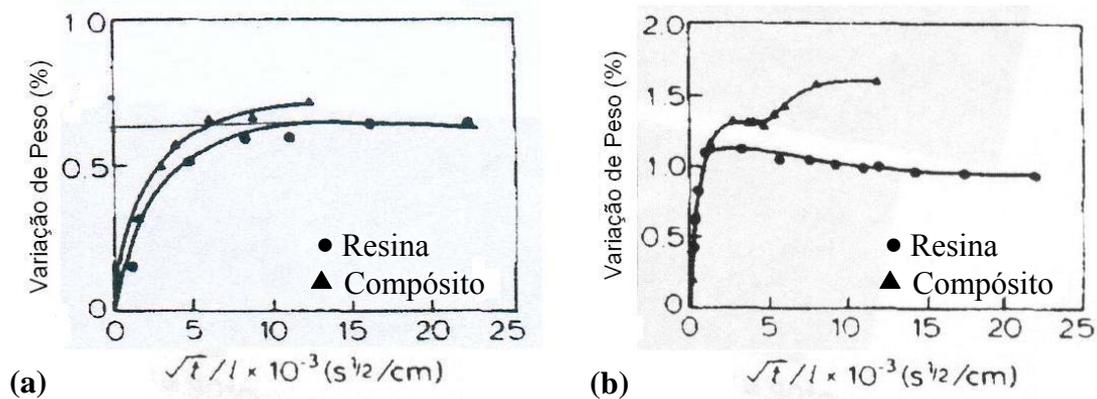


Figura 2.24: Cinética de absorção de água da resina e compósito correspondente: (a) temperatura de 20°C; (b) temperatura de 90°C [45].

A curva de absorção de água seguiu o comportamento Fickiano para temperatura de 20°C. Um ligeiro aumento na quantidade de água absorvida pelo compósito se deve ao descolamento das fibras. A exposição a 90°C altera dramaticamente a forma das curvas. A resina e o compósito se comportam de maneira similar até a absorção de 1,2% de água. No entanto, a partir de então um ganho adicional de água é observado no material compósito como função do descolamento e delaminação massivos das fibras. O aumento do módulo de elasticidade para temperaturas mais elevadas indica que a influência das perdas no peso supera o efeito de plastificação da água. Tempos curtos de exposição, caracterizados por pequenas perdas de massa mostraram de forma geral redução no módulo de elasticidade devido ao efeito de plastificação.

HARPER e NAEEM [59] realizaram um estudo em compósitos laminados unidirecionais de fibra de vidro e matriz vinil éster submetidos a envelhecimento higrotérmico. Para a produção dos corpos de prova foram utilizados resina vinil éster DERAKANE 411-45 e DERAKANE 470-36 e fibra de vidro do tipo E na forma de *roving* de Tex 600 confeccionadas nas dimensões: 2.0 milímetros de espessura, 25.0 milímetros de largura e 200 milímetros de comprimento. Foi realizada imersão em água destilada a temperaturas de 25°C, 50°C, 60°C e 70°C. O gráfico de absorção do material compósito confeccionado com resina DERAKANE 411-45 referente aos dados experimentais e a cinética de Fick podem ser vistos na Figura 2.25. Os resultados encontrados para o coeficiente de difusão (D), assim como o valor máximo de absorção (Mm) para as diferentes temperaturas de exposição estão dispostos na Tabela 2.10.

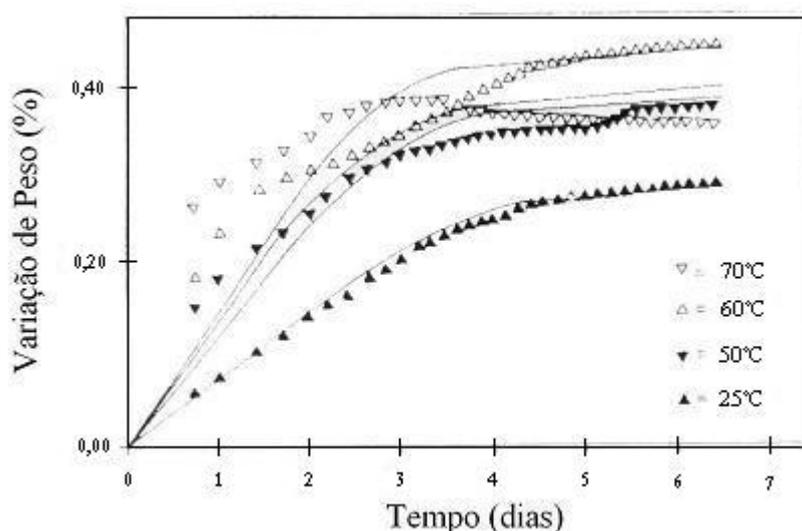


Figura 2.25: Gráfico de absorção de água pelo material compósito de matriz DERAKANE 411-45 para as diferentes temperaturas testadas [59].

O comportamento apresentado pelos compósitos imersos em água a 25°C confirma o comportamento de Fick. Nas temperaturas de 60°C e 70°C foi observado, para os compósitos confeccionados com as duas resinas, uma pequena queda na percentagem de peso. Nesse estágio, foi decidido testar a resina pura em banho aquoso e observar o comportamento para absorção de água. As curvas resultantes não mostraram nenhuma perda de massa. Diante disso os autores concluíram que o processo de degradação ocorre principalmente na superfície das fibras e nas interfaces fibra-matriz.

Espécies expostas a 60°C e 70°C apresentaram degradação acentuada que está então associada a perda significativa de massa.

Tabela 2.10: Coeficientes de difusão e absorção máxima [59].

Temperatura de Teste (°C)	Resina 411-45		Resina 470-36	
	Mm (%)	D (mm ² s ⁻¹)	Mm (%)	D (mm ² s ⁻¹)
25	0,279	6,760 x 10 ⁻⁷	0,366	4,001 x 10 ⁻⁷
50	0,378	9,605 x 10 ⁻⁷	0,463	7,201 x 10 ⁻⁷
60	0,433	1,145 x 10 ⁻⁷	0,563	9,258 x 10 ⁻⁷
70	0,378	1,288 x 10 ⁻⁶	0,598	1,039x 10 ⁻⁶

CHU *et al* [47] em seu estudo higrotérmico, anteriormente citado, realizado em compósitos unidirecionais confeccionados com vinil éster DERAKANE 411-400 e fibra de vidro do tipo E na forma de *roving*, mostram resultados de coeficientes de difusão de água encontrados para as diferentes temperaturas de imersão que estão apresentados na Tabela 2.11 juntamente com os valores máximos de absorção de água.

Tabela 2.11: Valores de coeficiente de difusão e absorção máxima de água nas diferentes temperaturas de envelhecimento [47].

Temperatura (°C)	Absorção Máxima de Água (%)	Coefficiente de Difusão (mm ² /s)
23	0,164	1,39 x10 ⁻⁷
40	0,529	2,17 x10 ⁻⁷
60	0,569	2,70 x10 ⁻⁷
80	0,623	3,14 x10 ⁻⁷

O trabalho realizado por FRAGA *et al* [58], também previamente citado, mostra valores de coeficiente de difusão de compósito de resina vinil éster DERAKANE 411-45 com fibra de vidro do tipo E, nas temperaturas de estudo. Esses valores estão dispostos na Tabela 2.12.

Tabela 2.12: Valores de coeficiente de difusão encontrados para as temperaturas analisadas [58].

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Coeficiente de Difusão</i> (cm ² /s)
40	6,10 x 10 ⁻⁷
80	5,40 x 10 ⁻⁷

2.5. Reparo de Dutos com Materiais Compósitos

A valorização do uso de dutos, cuja integridade estrutural é de vital importância, tem estimulado o desenvolvimento de novas tecnologias no setor, e com isso recursos consideráveis vem sendo alocados nesta área. Novas possibilidades de melhoras no desempenho de dutos e vasos de pressão surgiram na metade do século XX e estão associadas com o desenvolvimento de materiais compósitos [13]. Como forma de reparo de dutos de aço os materiais compósitos têm mostrado vantagens sobre outras técnicas em virtude da simplicidade de aplicação, custo e redução de tempo.

O material compósito quando utilizado como reparo em dutos de aço atua como reforço e revestimento protetor para tubulações enterradas e submersas. A premissa do mecanismo de proteção é que o material atue como uma barreira entre o metal e o meio corrosivo. O revestimento aplicado como protetor contra corrosão deve apresentar algumas características importantes para que alcance as finalidades desejadas como: boa resistência mecânica, facilidade de aplicação e capacidade de permitir posterior inspeção, estabilidade química e térmica, aderência ao duto, boa resistência elétrica e viabilidade econômica.

2.5.1. Sistemas Comerciais de Reparo

Os materiais compósitos a serem aplicados em um reparo podem apresentar diversas configurações (tipo de fibras, arranjo e configuração das fibras, tipo de matriz). Em virtude da inexistência de compósitos produzidos comercialmente direcionados para aplicação como reforços de dutos, a seguir serão apresentados os tipos de configurações adotados por algumas empresas que produzem comercialmente materiais compósitos para serem aplicados com a função de reparo em dutos danificados.

2.5.1.1. Sistema Clock Spring®

A Clock Spring® é uma empresa americana, que produz compósitos pelo método de pultrusão. O sistema Clock Spring® é constituído de matriz polimérica de poliéster e fibras de vidro unidireccionais. Os laminados de material compósito produzidos apresentam curvatura de acordo com o diâmetro do duto a ser reparado [60]. A Figura 2.26 ilustra um exemplo de um rolo de material compósito produzido pela Clock Spring®.



Figura 2.26: Rolo de material compósito produzido pela empresa Clock Spring® [60].

Durante a aplicação do material compósito, uma camada de adesivo é aplicada entre camadas até a última volta de lâmina do material.

2.5.1.2. Sistema Strong Back®

A Strong Back® é também uma empresa americana, que produz material compósito na forma de pre-peg. Os pre-pregs são formados por rolos de tecidos de fibra de vidro umedecidos por resinas que curam na presença de água ou umidade e a temperatura ambiente. Estes rolos são armazenados em embalagens herméticas de forma a evitar o contato com umidade do ambiente. As camadas de pre-peg são enroladas uma sobre as outras na superfície do duto e a cada volta a superfície do compósito é molhada com água, que é o agente de cura desse material compósito, até que se obtenha a espessura de camada desejada [61].

2.5.1.3. Sistema Rust® Engenharia

A empresa Rust Engenharia Ltda apresenta-se como a líder nacional no mercado de proteção contra corrosão e aplicações de revestimento de plástico reforçado por fibra de vidro. O material compósito é produzido por laminação manual, sendo híbrido e formado por camadas intercaladas de fibras unidirecionais e de manta de fibra de vidro que são impregnadas com resina polimérica do tipo epóxi-éster-vinílica. A Figura 2.27 ilustra o material da Rust® aplicado em torno de um tubo.



Figura 2.27: Material da empresa Rust® aplicado em torno de um duto [62].

2.5.2. Aplicação do Material Compósito no Aço do Duto

No caso de reparos, existem dois métodos de aplicação de compósitos reforçados em dutos danificados. Um deles consiste na aplicação de seções pultrudadas com auxílio de um adesivo ao duto, ou seja, um compósito pré-fabricado é colado à seção danificada do duto. Este é um método apropriado para formas simples com superfícies regulares. A Figura 2.28 mostra esse método de reparo sendo executado, em escala experimental para testes.



Figura 2.28: Reparo com compósito através de seções pré-fabricadas [60].

O reparo é realizado enrolando o material compósito na superfície do duto de aço até que se atinja a espessura necessária.

O segundo método consiste na aplicação do compósito no duto através da utilização de técnicas de processamento *in situ*, onde o compósito é fabricado pelo método de *hand-lay-up* sendo o duto envolvido com camadas alternadas de resina e fibras. Após a cura, o reparo está pronto. A Figura 2.29 ilustra esse método de aplicação.



Figura 2.29: Reparo com compósitos através de laminação *in situ* [22].

2.6. Esforços Mecânicos que Atuam sobre Tubulações

São as seguintes as principais cargas agindo em uma tubulação [63]:

- Pressão interna exercida sobre o fluido;
- Pressão externa (tubulações em ambiente sob pressão, ou operando com vácuo);
- Peso próprio da tubulação, pesos do fluido contido, dos acessórios, válvulas, integrantes da tubulação e do isolamento térmico;
- Sobrecargas diversas agindo sobre a tubulação, tais como pesos de outros tubos, plataformas e estruturas apoiadas nos tubos, peso da terra, pavimentação e veículos (no caso de tubos enterrados), etc;
- Ações dinâmicas provenientes do movimento do fluido contido, tais como acelerações, impactos, etc;.
- Ações dinâmicas externas como ventos, terremotos, etc;
- Vibrações;
- Dilatações térmicas (ou contrações) da própria tubulação ou de outros tubos ligados ao mesmo, devido a variações de temperatura;
- Movimentos dos pontos extremos do tubo, causados por dilatações de outros tubos ou de vasos, tanques, equipamentos etc; ou por outras causas: vento, movimento de marés, etc.
- Reações de juntas de expansão, devido ao esforço necessário para iniciar o funcionamento dessas juntas;
- Tensões residuais decorrentes da montagem, tais como alinhamentos forçados, desalinhamentos e desnivelamentos de suportes, tensões residuais causadas pela soldagem, aperto exagerado ou desigual de flanges e de roscas, etc;.
- Desnivelamentos de suportes e de vasos ou equipamentos ligados à tubulação, conseqüentes de recalques de fundações;
- Atrito dos tubos no suporte

2.6.1. Tensões nas Paredes dos Tubos

No caso geral de um tubo submetido a uma série de esforços simultâneos, em cada elemento da parede do tubo aparecerão três tensões normais e três tensões tangenciais de cisalhamento. As tensões normais são a tensão longitudinal σ_l , a tensão circunferencial σ_c , e a tensão radial σ_r , como mostrado na Figura 2.30. As tensões de cisalhamento σ_t atuam em cada um dos planos ortogonais às tensões normais.

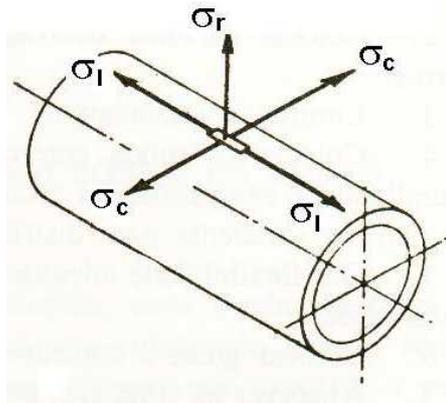


Figura 2.30: Representação de tensões atuantes em uma tubulação [63].

A tensão longitudinal σ_l é composta das seguintes parcelas:

- Tensão resultante da pressão
- Tensão resultante do momento fletor devido aos diversos pesos e sobrecargas
- Tensão resultante dos momentos fletores devidos às dilatações térmicas, aos movimentos dos suportes e pontos extremos, às tensões de montagem, e outros.
- Tensão resultante das cargas axiais

A tensão circunferencial σ_c é composta das seguintes parcelas:

- Tensão resultante da pressão (é geralmente a tensão predominante)
- Tensão resultante do achatamento local do tubo em consequência dos diversos momentos fletores atuantes. Essas tensões, que são localizadas,

causam, freqüentemente, nos tubos de materiais dúcteis pequenas deformações que aliviam e redistribuem as tensões.

A tensão radial σ_r é causada exclusivamente pela pressão; o seu valor é geralmente baixo, e por isso costuma ser desprezado nos cálculos.

As tensões de cisalhamento que se desenvolvem no plano perpendicular ao eixo do tubo são provenientes dos momentos de torção. Esse momento só tem valor apreciável nas tubulações não planas, em geral como conseqüência das dilatações térmicas. As demais tensões de cisalhamento são provenientes dos diversos momentos fletores que atuam sobre o tubo [63].

2.6.2. Tensões Primárias e Secundárias

As tensões que aparecem nas paredes de um tubo, em conseqüência dos diversos carregamentos, podem ser classificadas em duas categorias denominadas de tensões primárias e tensões secundárias.

Denominam-se tensões primárias as tensões necessárias para satisfazer as condições de equilíbrio estático em relação aos diversos carregamentos externos agindo sobre a tubulação, tais como pressão interna ou externa, pesos, sobrecargas etc. Tensões secundárias são as que resultam não de carregamentos externos, mas dos efeitos das dilatações do próprio tubo ou de outros tubos ligados ao tubo em questão, ou ainda dos movimentos de pontos extremos da tubulação, isto é, resultam de restrições geométricas dos sistemas, que impedem ou limitam a livre dilatação e movimentação do tubo.

Considerando-se um cilindro de paredes delgadas sujeitas a uma pressão interna, deduzem-se teoricamente as seguintes expressões para as tensões desenvolvidas nas paredes (tensões de membrana), representadas pelas equações 2.7, para tensão circunferencial, e 2.8, para tensão longitudinal:

$$\sigma_c = \frac{Pd_m}{2t} \quad (2.7)$$

Ou,

$$\sigma_l = \frac{Pd_m}{4t} \quad (2.8)$$

Onde:

σ_c , é a tensão circunferencial de tração;

σ_l , é a tensão longitudinal de tração;

P, é a pressão interna;

d_m , é o diâmetro médio do cilindro e

t, é a espessura de parede .

Essas fórmulas foram deduzidas para cilindros cuja espessura de parede seja desprezível em relação ao diâmetro.

Vemos pelas fórmulas que $\sigma_c = 2\sigma_l$, isto é, para igualdade de condições, a tensão circunferencial é o dobro da tensão longitudinal; portanto, a tensão σ_c será a limitante [63].

ROYLANCE [64] mostra como calcular a tensão circunferencial no caso de um cilindro composto. Para tal, ilustra o caso de um cilindro de bronze envolto por um cilindro de aço, submetido à pressão interna p. Quando a pressão é aplicada dentro do cilindro de bronze, ele naturalmente tenta se expandir, no entanto, o cilindro externo (de aço) exerce uma força contrária limitando sua expansão e uma pressão de contato p_c se desenvolve na interface entre os dois cilindros. A partir desse momento o cilindro interno se expande de acordo com a diferença $p-p_c$, enquanto o cilindro externo se expande de acordo com p_c . Desde que os dois cilindros permaneçam em contato, as expansões radiais dos cilindros interno e externo devem ser as mesmas, de acordo com a equação 2.9, a partir da qual pode ser determinada a pressão de contato.

$$\delta_b = \delta_s \rightarrow \frac{(p - p_c)r_b^2}{E_b b_b} = \frac{p_c r_s^2}{E_s b_s} \quad (2.9)$$

Sendo:

δ_b , a expansão radial do cilindro de bronze;

δ_s , a expansão radial do cilindro de aço;

p, a pressão interna aplicada;

p_c , a pressão de contato entre os dois cilindros;
 r_b , raio do cilindro de bronze;
 r_s , raio do cilindro de aço;
 E_b , o módulo de elasticidade do cilindro de bronze e,
 E_s , o módulo de elasticidade do cilindro de aço;
 b_b , espessura de parede do cilindro de bronze;
 b_s , espessura de parede do cilindro de aço.

Sabendo a pressão de contato p_c , é possível determinar a tensão circunferencial $\sigma_{\theta,b}$ no cilindro interno (de bronze) dada pela equação 2.10:

$$\sigma_{\theta,b} = \frac{(p - p_c)r_b}{b_b} \quad (2.10)$$

2.7. Análise de Reforço Estrutural com Material Compósito

Alguns trabalhos já foram desenvolvidos visando analisar a aplicação de material compósito como reforço estrutural através de simulação numérica e testes experimentais.

Como exemplo, pode ser citado o trabalho realizado por LOUREIRO [65] em sua tese de mestrado que estudou o reforço de um vaso de pressão de alumínio com material compósito. Esse trabalho envolveu a construção de um vaso de pressão empregando-se uma liga de alumínio como material de base. A construção da base envolveu um processo de soldagem de tampos planos nas extremidades de um tubo extrudado. Para o costado, fabricado a partir do tubo extrudado foi utilizada a liga Al 6063-T5 e para o tampo a liga Al 6351-T6 (do fabricante ALCOA).

A partir de ensaio hidrostático realizado no cilindro sem a presença do reforço, foi observada a ocorrência de fratura na região adjacente à solda e não na região central. Esse resultado se mostrou diferente do esperado, de onde a autora concluiu que provavelmente o ocorrido deveu-se a um enfraquecimento das propriedades mecânicas do alumínio na zona termicamente afetada.

Após a submissão do material a tratamentos térmicos na tentativa de recuperar as propriedades mecânicas da liga, sem melhoria substancial nestas, LOUREIRO [65] optou pelo reforço com material compósito somente nas proximidades da solda, com objetivo de compensar dessa forma as perdas das propriedades mecânicas do alumínio.

Assim, o trabalho foi direcionado no sentido de verificar o ganho em resistência que o compósito poderia imprimir à estrutura. O reforço de compósito de matriz polimérica epóxi com fibras de vidro do tipo E foi aplicado nas duas extremidades do vaso onde se localizavam as soldas dos tampos com o costado. O estudo de todo o comportamento do vaso foi simulado em um programa de elementos finitos, acompanhado de ensaios experimentais.

Após a análise do comportamento do vaso em alumínio sem aplicação do reforço submetido a ensaio hidrostático, através do programa de elementos finitos foi constatado que as tensões e deformações apresentaram valores mais altos na região adjacente à solda, indicando provável ruptura nessa região, o que correspondeu ao comportamento obtido nos experimentos anteriormente realizados.

A partir disso foi feita uma simulação de um modelo por meio da utilização de um software de elementos finitos denominado ANSYS visando estimar a espessura da camada de compósito a partir da qual haveria um ganho de resistência mecânica da estrutura na região com propriedades diminuídas. Os seguintes resultados foram obtidos:

- Os valores da tensão principal circunferencial, denominada S1, na região reforçada diminuíram em uma área que se estende até a região de término do reforço. Esses valores apresentaram uma diferença de 15 a 33% comparativamente às tensões no vaso sem reforço na mesma região, apresentando valores de 172 a 199 MPa.

- Os valores máximos da tensão principal longitudinal, denominada S2, ainda apareceram na região da zona termicamente afetada, mas apresentaram-se bem menores em relação aos obtidos com o vaso sem reforço. O vaso sem reforço apresentou valores de 171 a 195 MPa, enquanto o vaso com reforço apresentou valores de 136 a 156 MPa.

- Os valores de deformação máximos EPPL1 e EPPL2 aparecem também na região termicamente afetada, mas apresentando uma ordem de grandeza 100 vezes menor do que o valor que aparece na mesma região do vaso sem reforço.

Um segundo ensaio hidrostático foi realizado utilizando um programa de aquisição de dados Labview. A partir dos resultados obtidos, observou-se que não houve deformação significativa no local do reforço.

A partir de todos os resultados obtidos nos ensaios realizados no desenvolvimento desse trabalho concluiu-se que: a ferramenta computacional foi de extrema importância para análise de tensões e estimativa da espessura da camada a ser aplicada, evitando gastos de construção desnecessários; o modelo de elementos finitos

gerado reproduziu satisfatoriamente a situação real; o material compósito trouxe vantagens para estrutura, de forma que a fratura foi levada para a região central e a uma pressão superior àquela aplicada ao vaso de alumínio.

OLIVEIRA *et al* [66] trabalharam com tubos constituídos de uma camada interna de alumínio revestida por uma camada externa de material compósito com reforço na forma de tecido de fibra de vidro. Foram conduzidos testes hidrostáticos com duas câmaras hiperbáricas. Os resultados experimentais dos tubos não laminados foram comparados com a a pressão de colapso obtida a partir da simulação numérica dos experimentos físicos utilizando um software de elementos finitos denominado ABAQUS. Os resultados dos testes experimentais são apresentados na Tabela 2.13, sendo P_{col} a pressão de colapso, t a espessura média da camada de alumínio do tubo intacto e t_s representa a espessura média do tubo com o compósito. Três modelos com diferentes espessuras foram testados e a Figura 2.31 mostra um gráfico da variação da pressão de colapso do tubo laminado (P_c) em relação ao tubo não laminado (P_{col}), e no eixo horizontal é dado a relação t_c/t , entre a espessura média da camada de compósito e a espessura média do tubo de alumínio.

Tabela 2.13: Resumo dos resultados obtidos [66].

Modelo	D (mm)	t (mm)	t_s (mm)	P_{col} (MPa)
AL381A	76,203	2,175	2,175	3,32
AL381B	76,187	2,185	2,185	3,25
AL381C	83,797	2,155	5,927	6,39
AL381D	80,043	2,153	4,080	3,91
AL381E	86,159	2,155	7,136	15,83

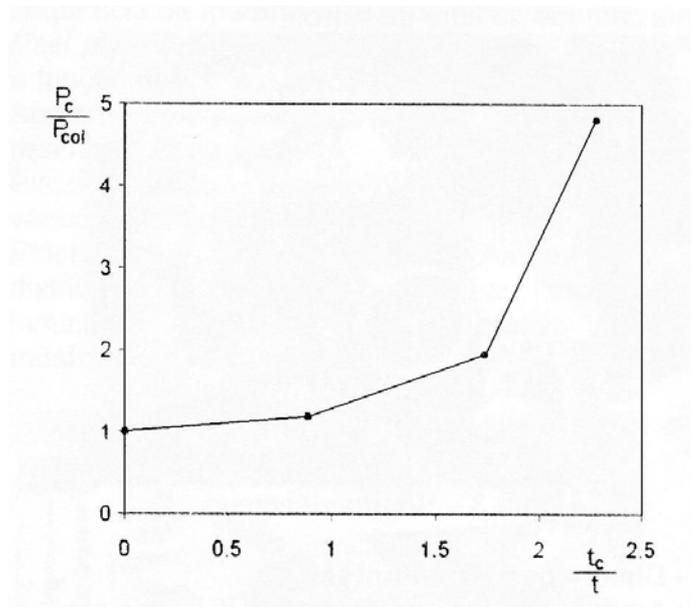


Figura 2.31: Gráfico representativo da pressão de colapso versus espessura [66].

Inicialmente, ocorreu uma pequena variação da pressão de colapso, caracterizado pelo primeiro trecho, quando a camada de compósito apresentou espessura igual a do tubo de alumínio. Foi observado um ganho de resistência ao colapso considerável para a relação entre a espessura de camada de compósito e a espessura de camada de alumínio superior a 1.5. A calibração do modelo numérico para os ensaios dos tubos de alumínio sob ação de pressão externa mostrou-se eficaz, com diferenças da ordem de 10% quando comparados com os testes experimentais. Para os critérios de falha adotados, foi observado que para dutos sanduíches com uma camada de fibra de vidro muito espessa, a camada de compósito foi rompida antes do colapso da estrutura.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Esse trabalho foi desenvolvido objetivando o desenvolvimento e o estudo do comportamento mecânico de um material compósito de matriz polimérica reforçada com fibra de vidro do tipo E, candidato à utilização como reforço em dutos de aço, a fim de se otimizar a configuração que mais se adequasse às propriedades desejadas para o tipo de aplicação em questão. O desenvolvimento desses materiais visa sua aplicação de forma a fornecer um acréscimo de resistência mecânica a dutos de aço do tipo X60 e X65, em substituição à utilização de aços de resistência mais elevada, nas linhas originais. Esses últimos apresentam maior suscetibilidade a fenômenos relacionados a corrosão sob tensão, soldabilidade, fragilização por hidrogênio, apresentando maiores dificuldades no processo de fabricação.

3.1. Materiais

Para a confecção dos materiais compósitos foi utilizada matriz polimérica e reforço na forma de fibra de vidro, que estão detalhados a seguir.

3.1.1. Matriz Polimérica

- Resina Epóxi Vinil Éster:

Os materiais compósitos foram confeccionados a partir de uma matriz polimérica de resina vinil éster Derakane 411-350[®] da Companhia Dow Chemical Co, proveniente de uma resina à base de epóxi Bisfenol-A.

- Agente de Cura:

Como agente de cura foi utilizado um peróxido orgânico líquido, tipo D, comercialmente denominado Butanox LPT[®] da Companhia Akzo Nobel[®], e citado na literatura como MEKP. O Butanox LPT[®] consiste em um peróxido de metil etil cetona 35% utilizado para cura de resinas poliéster insaturadas em presença de um acelerador de cobalto em ampla faixa de temperatura. O agente de cura adotado fornece um tempo

de gel significativamente maior quando comparado com outros peróxidos cetona, por esse motivo torna-se particularmente desejável para algumas aplicações onde um longo tempo de gel ou tempo de produção é requerido, por exemplo, na produção de peças grandes ou em processos como enrolamento filamentar.

- Acelerador de Reação:

A cura de uma resina poliéster insaturada em temperatura ambiente pode não ser realizada por um peróxido orgânico sozinho. Para peróxidos cetona, como o Butanox LPT, um acelerador de cobalto é indicado para aumentar a velocidade de formação do radical de maneira controlável [13]. Dessa forma, foi utilizado um acelerador denominado NL-51P com 6% em volume de cobalto em éster alifático ou octoato de cobalto 6%, da companhia Akzo Nobel®.

As propriedades da resina fornecidas pelo fabricante podem ser vistos na Tabela 3.1 que se segue:

Tabela 3.1: Propriedades da resina fornecidas pelo fabricante [67].

Propriedades	Valores
Viscosidade Dinâmica a 25°C	370 mPa.s
Conteúdo de Estireno	45 %
Densidade a 25°C	1,046 g/cm ³
Resistência Mecânica	86 MPa
Módulo de Elasticidade	3,2GPa
Elongação em Tração	5,0-6,0 %
Resistência a Flexão	150 MPa
Dureza (Barcol)	35

3.1.2. Reforço

Como reforço, foi utilizada fibra de vidro do tipo E na forma de *roving* Advantex® Tipo30®-111A da empresa Owens Corning®, de texs (medida de peso em gramas por comprimento de filamento em km) de 740g/km e 1100g/km. As características dos *rovings* utilizados fornecidas pelo fabricante estão apresentados na Tabela 3.2 apresentada a seguir.

Tabela 3.2: Características dos *rovings* fornecidas pelo fabricante [24].

Tex (g/km)	% Sólidos	% Umidade	Diâmetro do Filamento (μm)	Número de Filamentos por Cabo
740	0,65	0,05	13	2000
1100	0,65	0,05	16	2000

3.2. Metodologia

3.2.1. Seleção da Resina

Para a seleção da formulação da resina utilizada foi realizado um estudo prévio por SOBRINHO [13] em sua tese de mestrado para verificação do pico exotérmico e tempo transcorrido para o alcance desse pico. As diferentes formulações testadas aqui denominadas sistemas variando de 1 a 9, assim como os valores de pico exotérmico e de tempo são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Diferentes formulações testadas com os respectivos valores de pico exotérmico e de tempo transcorrido para que o pico fosse atingido [13].

Sistema	Resina Derakane (g)	Butanox (MEKP)		Cobalto		Pico Exotérmico ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)
		(g)	(%)	(g)	(%)		
1	150	2,25	1,5	0,45	0,3	99,9	60'54''
2	150	3,00	2,0	0,45	0,3	114,2	42'42''
3	150	3,75	2,5	0,45	0,3	128,6	34'41''
4	150	2,25	1,5	0,75	0,5	59,8	75'04''
5	150	3,00	2,0	0,75	0,5	96,3	43'50''
6	150	3,75	2,5	0,75	0,5	117,5	31'08''
7	150	2,25	1,5	1,50	1,0	29,8	42'05''
8	150	3,00	2,0	1,50	1,0	90,6	63'23''
9	150	3,75	2,5	1,50	1,0	118,0	35'00''

As formulações avaliadas foram resultantes de pesquisa bibliográfica, sendo baseadas em dados encontrados na literatura.

Inicialmente, optou-se pela resina de formulação: 150g de resina DERAKANE + 2% de Butanox + 0,5% de cobalto, por apresentar aparentemente a melhor combinação de valor de pico exotérmico e tempo transcorrido para o alcance desse pico, visando uma escolha de valor de pico não muito alto e com tempo razoável para que não

ocorresse a cura do material antes do término de sua aplicação. No entanto, após a realização de ensaio de tração por SOBRINHO [13] da matriz de formulação escolhida, foi verificado que a resistência mecânica obtida preenchia as características almejadas, mas deixando a desejar em termos de deformação. Com isso, as demais formulações também foram testadas a fim de se chegar a um resultado que mais se adequasse às propriedades mecânicas requeridas para o tipo de aplicação, ou seja, boa resistência mecânica e considerável alongação e que fornecesse um bom valor de pico exotérmico. O pico exotérmico não poderia ser muito elevado para evitar delaminação das camadas de material compósito devido a uma possível dilatação do material.

Baseado nesses critérios mencionados, a formulação final escolhida foi a de 150g de resina DERAKANE + 1,5% de Butanox + 0,3% de cobalto, sistema 1.

O comportamento mecânico da resina nas diferentes formulações testadas fornecido por SOBRINHO [13], pode ser visto na Figura 3.1, que ilustra o gráfico obtido a partir do ensaio de tração. Na Tabela 3.4 são apresentadas as propriedades mecânicas referentes a resina escolhida.

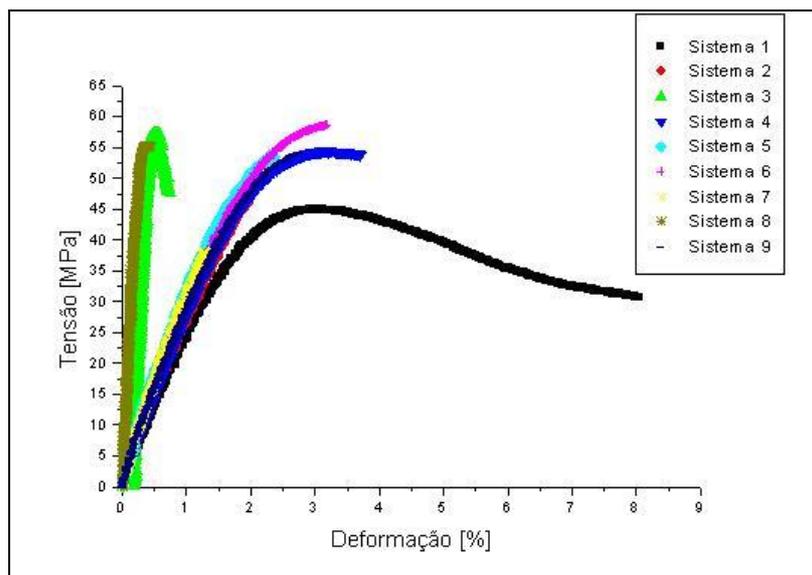


Figura 3.1: Gráfico tensão-deformação da resina vinil éster para as diferentes formulações testadas [13].

Tabela 3.4: Propriedades mecânicas da resina na formulação escolhida obtidas após ensaio de tração [13].

Ensaio	$\bar{\sigma}_{m\acute{a}x}(MPa)$	$\bar{\epsilon}(\%)$	$\bar{E}(GPa)$	$\bar{Tenacidade}(J)$
1	47,67	7,31	2,42	2,67
DESVPADP	3,81	1,34	0,20	0,60

3.2.2. Desenvolvimento do Material Compósito

Para o desenvolvimento do material compósito foi utilizada a técnica de *filament winding* ou enrolamento filamentar utilizando um ângulo de 90° (*hoop*). Para isso, foi construído um dispositivo constituído de um cilindro rotativo de PVC com uma base metálica que foi utilizado para o enrolamento das camadas. O *roving* foi enrolado ao longo de todo o cilindro com auxílio de uma manivela acoplada ao mesmo, onde cada enrolamento deu origem a uma camada ou lâmina de fibra de vidro unidirecional. Após o enrolamento, duas tiras de fita adesiva foram coladas sobre a camada de fibras na direção do eixo rotativo, distando cerca de 5 mm uma da outra. Em seguida, com auxílio de um estilete as fibras foram cortadas no espaço existente entre as duas tiras adesivas ao longo de todo o cilindro. Dessa forma, procedeu-se o aplainamento das camadas que deram origem às lâminas de fibra de vidro unidirecionais. Para cada lâmina foi

necessária a realização dos passos adotados acima. O esquema de enrolamento e consecutiva obtenção das lâminas de fibra podem ser vistos nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 para um melhor entendimento do processo.

Após a obtenção das camadas de fibras de vidro, procedeu-se o processo de laminação com aplicação das camadas intercaladas de fibra e resina, de forma a obter-se um material compósito laminado com 65% de fibras em volume ou cerca de 82% de fibras em peso. Após a produção desse laminado foi observado que a quantidade de resina utilizada não foi suficiente para o completo molhamento das fibras, o que produziu um material sem eficiência para aplicação desejada. Com isso, foram realizados testes de forma a aumentar a porcentagem de resina no laminado, a partir da redução gradativa da fração volumétrica de fibras. O resultado que produziu molhamento satisfatório das fibras foi então adotado para a produção de todos os laminados utilizados no presente estudo. Para a produção de todos os laminados foram utilizadas 5 camadas de fibras unidirecionais, obtendo-se uma placa de compósito com cerca de 2,5 mm de espessura final. Uma foto do laminado resultante pode ser vista na Figura 3.5 Foram produzidos laminados para os dois tipos de *rovings* anteriormente mencionados.

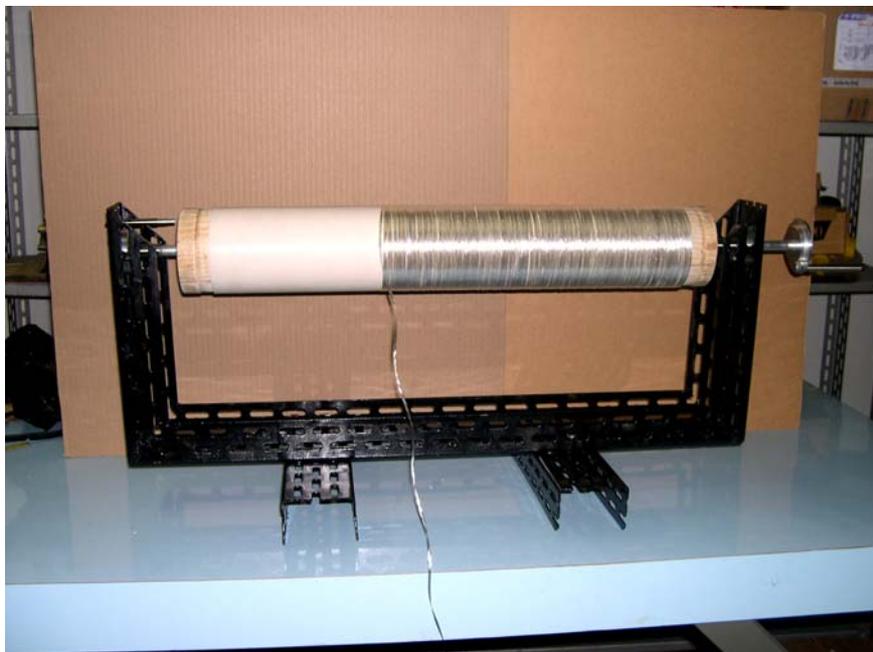


Figura 3.2: Processo de enrolamento de uma camada de fibra de vidro em torno do dispositivo cilíndrico.



Figura 3.3: Camada de fibra de vidro após o término do enrolamento ao longo de todo o cilindro com aplicação das fitas adesivas.

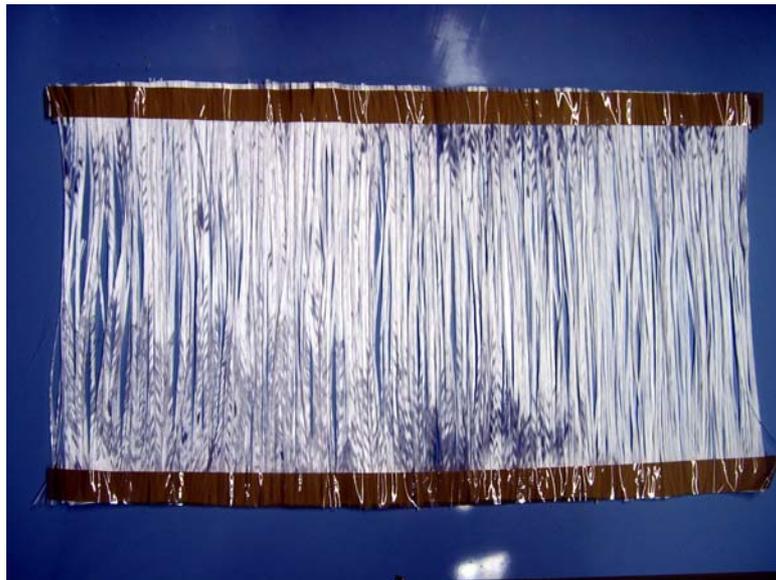


Figura 3.4: Camada de fibra de vidro resultante do processo de enrolamento obtida após aplainamento.



Figura 3.5: Placa de compósito resultante do processo de laminação manual após cura a temperatura ambiente.

3.2.3. Caracterização Mecânica

3.2.3.1. Materiais Compósitos

A caracterização mecânica dos materiais compósitos produzidos foi realizada a partir de ensaios de tração conduzidos em uma máquina universal da marca INSTRON e modelo TTDML, no Laboratório de Propriedades Mecânicas do PEMM/COPPE. Os ensaios foram realizados utilizando-se célula de carga de 100 KN, extensômetro modelo 2620-525 com comprimento inicial de 50,8 mm, a uma velocidade de travessão de 1 mm/min. Os dados provenientes dos ensaios foram obtidos a partir de um sistema de aquisição de dados acoplado a um computador. Os resultados foram adquiridos na forma de carga, em N e deslocamento, em mm, e foram devidamente transformados em tensão e deformação para posterior obtenção das propriedades mecânicas que caracterizam o material desenvolvido. A Figura 3.6 ilustra o equipamento utilizado no ensaio e a Figura 3.7 o posicionamento do corpo de prova e extensômetro durante o ensaio.



Figura 3.6: Equipamento utilizado no Ensaio de Tração.



Figura 3.7: Posicionamento do corpo de prova de compósito durante ensaio de tração.

Os corpos de prova destinados à execução desses ensaios foram obtidos a partir do corte das placas de laminados produzidas nas direções longitudinais e transversais à orientação das fibras nas dimensões sugeridas pela norma ASTM D3039M-95 [68] por

meio da utilização de uma máquina de corte com disco diamantado. Uma ilustração esquemática da geometria do corpo de prova pode ser vista na Figura 3.8 e as dimensões utilizadas para confecção dos corpos de prova são mostradas na Tabela 3.5.

Após o corte dos corpos de prova e lixamento dos mesmos, procedeu-se a colagem dos tabs conforme descrito na norma, constituídos de material semelhante aos mesmos. Para a colagem foi produzido um adesivo de matriz polimérica de epóxi formulado a partir de resina epóxi 331, produzido pela companhia Dow Química[®] acrescida de agente de cura DY 12, produzido pela companhia Ciba Geisy[®] na proporção de 2:1. Foram testados 6 corpos de prova para cada direção e tipo de *roving* utilizado. Uma foto do corpo de prova obtido é mostrado na Figura 3.9.

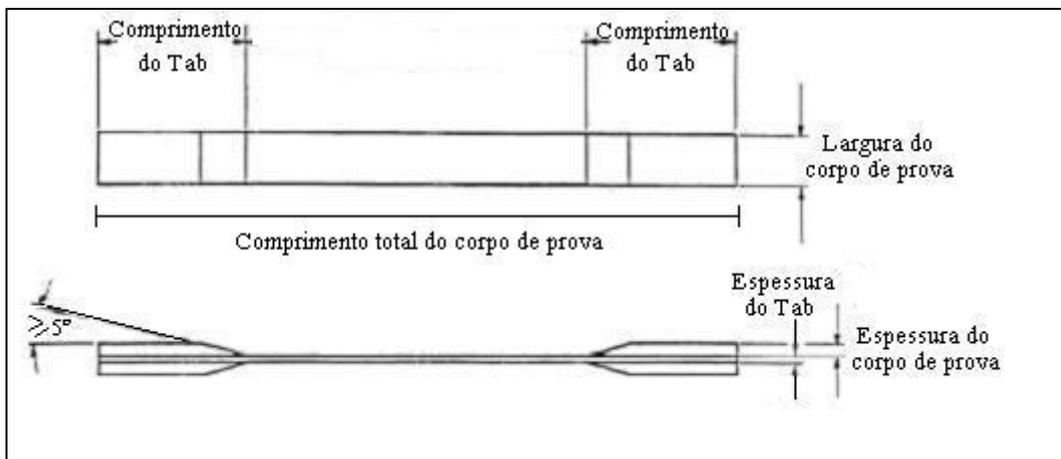


Figura 3.8: Ilustração esquemática da geometria do corpo de prova utilizado para o ensaio de tração.

Tabela 3.5: Dimensões adotadas para os corpos de prova fabricados.

Largura (mm)	Espessura (mm)	Comprimento Total (mm)	Ângulo bevel (tab)
25	2,5	250	90°



Figura 3.9: Corpo de prova de compósito obtido a partir do corte do laminado.

A realização dos ensaios de tração possibilitou a obtenção da curva tensão-deformação característica do material compósito, que exibe seu comportamento mecânico assim como permitiu o levantamento das propriedades mecânicas desses materiais quando submetidos a tração.

3.2.3.2. Aço

Uma caracterização mecânica do aço também foi realizada a partir de ensaio de tração na máquina universal de marca INSTRON e modelo TTDML. Para tal foi adotada velocidade de carregamento de 1 mm/min, extensômetro G-51-12-A e célula de carga de 10 KN. Foram ensaiados 5 corpos de prova confeccionados a partir das mesmas varas que deram origem aos tubos utilizados posteriormente nos ensaios hidrostáticos. As dimensões adotadas foram as indicadas na norma ASTM E 8M-99 [69]. Uma foto do corpo de prova pode ser vista na Figura 3.10 e as dimensões adotadas para a fabricação dos corpos de prova são mostradas na Figura 3.11, mantendo-se a espessura do tubo.

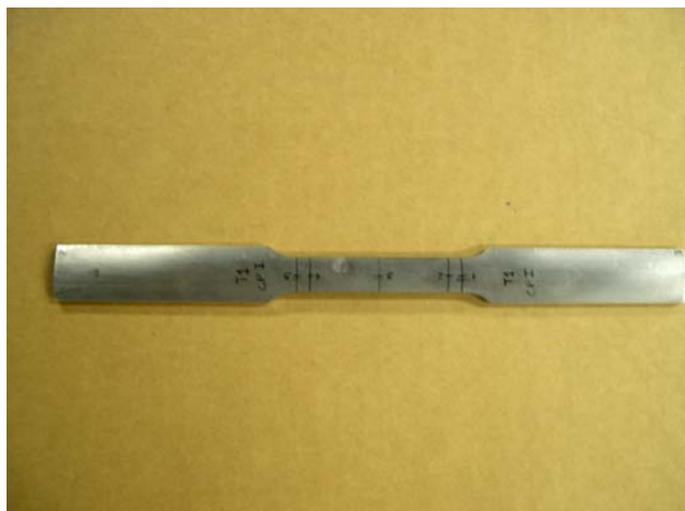


Figura 3.10: Corpo de prova de aço usado no ensaio de tração.

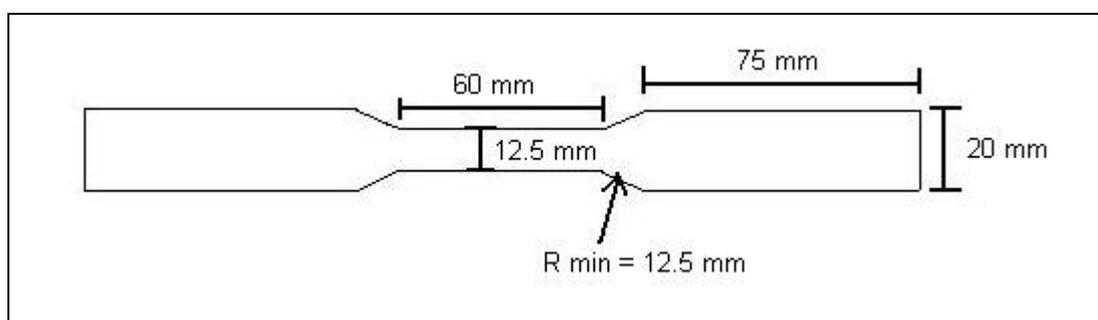


Figura 3.11: Dimensões dos corpos de prova de aço confeccionados.

A partir desses ensaios foi possível traçar o comportamento mecânico do material do tubo que sofreu revestimento em compósito e obter suas propriedades mecânicas.

3.2.4. Determinação da Fração Volumétrica de Fibras do Material Compósito

Foi realizada a determinação da fração de fibras em peso para os materiais compósitos produzidos para verificar se os valores de fração esperados haviam sido atingidos no preparo do material. O método adotado foi o de dissolução da matriz em ácido nítrico. Para isso, foram cortadas amostras nas dimensões $5 \times 10 \text{ mm}^2$, mantendo-se a mesma espessura do compósito. Após efetuada a dissolução, as fibras foram separadas por filtragem e pesadas. Através da equação (3.1), que relaciona a fração volumétrica de fibras e fração de fibras em peso, foi possível a determinação da fração volumétrica de fibras:

$$V_f = \frac{W_f \cdot \rho_c}{\rho_f} \quad (3.1)$$

Sendo:

V_f a fração volumétrica de fibras;

ρ_c a densidade do material compósito;

ρ_f a densidade das fibras;

W_f a fração de fibras em peso.

Para tal determinação, a fração de fibras em peso foi obtida através dos dados de pesagem obtidos pelo processo de digestão da matriz e a densidade do compósito foi obtida experimentalmente. A obtenção da densidade foi realizada da seguinte forma:

Primeiramente, uma amostra pequena do laminado foi pesada em uma balança analítica. Posteriormente, uma quantidade de água foi inserida em uma proveta milimetrada e a marcação anotada. Após isso mergulhou-se essa mesma amostra dentro da proveta contendo água, e, assim, foi possível obter o deslocamento de volume marcado na proveta que corresponde ao volume ocupado pelo compósito. De posse dos valores de massa e volume foi obtida a densidade dividindo o primeiro valor pelo segundo. Esse procedimento foi repetido para 5 amostras diferentes para que fosse obtido um valor de densidade com mais precisão. O valor de densidade da fibra foi retirado da literatura.

3.2.5. Procedimento de Envelhecimento do Material Compósito

O material compósito foi submetido a um processo de envelhecimento em água destilada em equipamento de banho maria com intuito de avaliar a influência deste meio nas propriedades mecânicas do material, seguindo a norma ASTM D 5229 [70]. Para tal, foi adotado tempo de envelhecimento de 36 dias e temperatura constante de 60°C. Anteriormente ao processo de envelhecimento foi passado adesivo, formulado a partir de resina epóxi 331 e endurecedor a base de epóxi DY 12 na proporção 2:1, nas 4 laterais dos corpos de prova para evitar que o processo de absorção de água pelo material se desse nessas regiões.

O equipamento de banho maria utilizado e a disposição dos corpos de prova neste podem ser visualizadas na Figura 3.12.

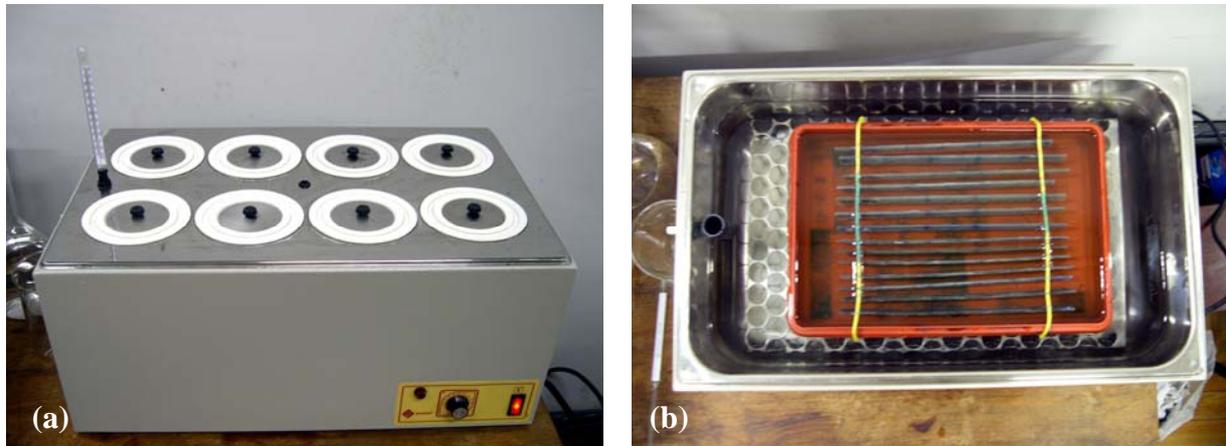


Figura 3.12: (a) Equipamento de banho maria com posicionamento do termômetro; (b) Disposição dos corpos de prova no interior do equipamento.

Para a avaliação do processo de absorção de água pelo material compósito, as amostras foram pesadas em diversos intervalos de tempo variando desde 0 dias até os 36 dias de exposição. Para efetuar as pesagens, as amostras eram retiradas do ambiente aquoso e o excesso de líquido superficial era removido. As medidas de peso foram então registradas após a obtenção do equilíbrio de peso, o que ocorria após a evaporação do líquido superficial das amostras. Os percentuais de absorção de água referentes aos diversos tempos de exposição foram calculados a partir da equação (3.2) que se segue:

$$M = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100\% \quad (3.2)$$

Sendo M o percentual de massa absorvido e m_i e m_f as massas iniciais e finais da amostra, antes e após um determinado tempo de envelhecimento em água, respectivamente.

A partir da curva de absorção traçada para o material compósito foi possível determinar os valores de coeficiente de difusão experimentais, segundo os dois modelos anteriormente citados no capítulo de revisão bibliográfica. A equação (2.1) utilizada no caso do modelo 1 é apresentada abaixo:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

O outro método utilizado para esse fim é o modelo de difusão unidimensional, aqui denominado modelo 2, que utiliza a equação (2.2):

$$D = \frac{D_A}{x} \quad (2.3)$$

Sendo

$$D_A = \pi \left| \frac{l^2}{16(M_\infty)^2} \left| \frac{(M_2 - M_1)}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right|^2 \right. \quad (2.4)$$

e

$$x = 1 + \frac{l}{L} + \frac{l}{W} \quad (2.5)$$

Os corpos de prova pós-envelhecimento também foram caracterizados mecanicamente através de ensaio de tração seguindo o mesmo procedimento adotado para os corpos de prova que não sofreram o processo de envelhecimento. Dois corpos de prova adicionais com as mesmas dimensões dos demais utilizados para o ensaio de tração foram colocados em banho maria juntamente aos outros para que fosse feita a avaliação microestrutural em microscópio óptico após as mesmas condições de envelhecimento. No total foram envelhecidos 14 corpos de prova, sendo 12 para o ensaio de tração (6 na direção longitudinal e 6 na direção transversal às fibras) acrescidos dos dois direcionados à microscopia.

3.2.6. Caracterização Microestrutural do Material Compósito

Os materiais compósitos foram caracterizados microestruturalmente através da utilização de um microscópio óptico de marca OLYMPUS e modelo BX60 disponível no Laboratório de Microscopia do PEMM/COPPE.

Para tal, foram preparados cupons a partir do embutimento em resina de amostras do material compósito, de tamanho 10 x 20 mm². A resina utilizada foi epóxi 331 acrescida de endurecedor D.E.H 24 a base de epóxi na proporção 10:1 e foi vazada em um molde de silicone. As amostras de compósito foram cortadas com serra de ourives nas direções transversais e longitudinais para os dois tipos de teks das fibras, visando analisar a disposição das fibras, a interface fibra matriz e o aspecto de porosidade do material. Após o preparo, as amostras foram lixadas na seqüência de lixas d'água de 300, 400, 500, e 600 e polidas em alumina 1 e 2. E então, foram mergulhados na resina

Para melhor entendimento, os cupons confeccionados e molde de silicone podem ser visualizados na Figura 3.13.

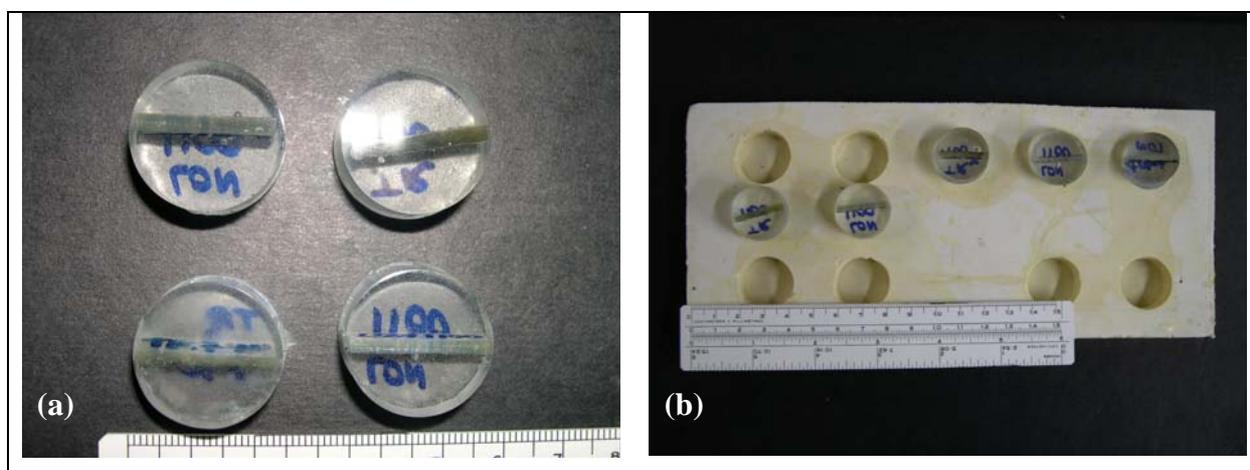


Figura 3.13: (a) Cupons produzidos; (b) Cupons apoiados sobre o molde de silicone utilizado.

Os compósitos foram caracterizados microestruturalmente antes e após o envelhecimento em água para verificar possíveis alterações na microestrutura dos mesmos.

3.2.7. Caracterização Fractográfica

Foi realizada uma análise fractográfica superficial dos corpos de prova de material compósito após o ensaio de tração, para o material envelhecido e não envelhecido, utilizando um microscópio estereoscópio de marca ZEISS e modelo Stemi SV 6 disponível no Laboratório de Compósitos do PEMM/COPPE, e por meio de fotografias digitais.

3.2.8. Ensaio Hidrostático

Os ensaios hidrostáticos foram realizados no Laboratório de Tecnologia Submarina (LTS) da COPPE/UFRJ. Para a realização do ensaio hidrostático, foi necessária a execução de nove etapas obedecendo a seqüência que se segue:

- marcação das seções e ângulos dos tubos de aço
- medição de diâmetro dos tubos ao longo de todas as seções e ângulos marcados
- medição de espessura dos tubos ao longo de todas as seções e ângulos marcados
- jateamento dos tubos
- enrolamento do material compósito em torno dos tubos de aço
- marcação das seções e ângulos após o enrolamento do material compósito
- medição dos diâmetros após o enrolamento do material compósito ao longo de todas as seções e ângulos marcados
- execução do ensaio

As etapas citadas estão detalhadas a seguir.

- Marcação das Seções e Ângulos dos Tubos Antes e Após o Enrolamento com Material Compósito

A marcação dos tubos foi realizada em um dispositivo desenvolvido no Laboratório de Tecnologia de Submarina, que permite a fixação do tubo e apresenta um disco rotativo com as marcações de ângulos já efetuadas, facilitando o processo de marcação. Foram marcadas 9 seções em cada tubo, a cada 36 graus. Esse mesmo

procedimento de marcação foi efetuado antes e após o enrolamento do material compósito.

- Medição de Diâmetro

As medições de diâmetro foram realizadas em todas as seções e pontos correspondentes aos diversos ângulos marcados a partir da utilização de um paquímetro digital. Esse procedimento foi realizado para os tubos com e sem o envoltório de material compósito

- Medição de Espessura

As medições de espessura foram realizadas a partir da utilização de um equipamento de ultra-som. Também foram efetuadas em todas as seções e ângulos marcados e apenas para os tubos sem enrolamento com compósito. Os valores de espessura após o enrolamento foram obtidos a partir da diferença do diâmetro do tubo com reforço pelo diâmetro do tubo sem reforço.

As marcações na superfície do tubo e o dispositivo utilizado para tal são mostrados na Figura 3.14.

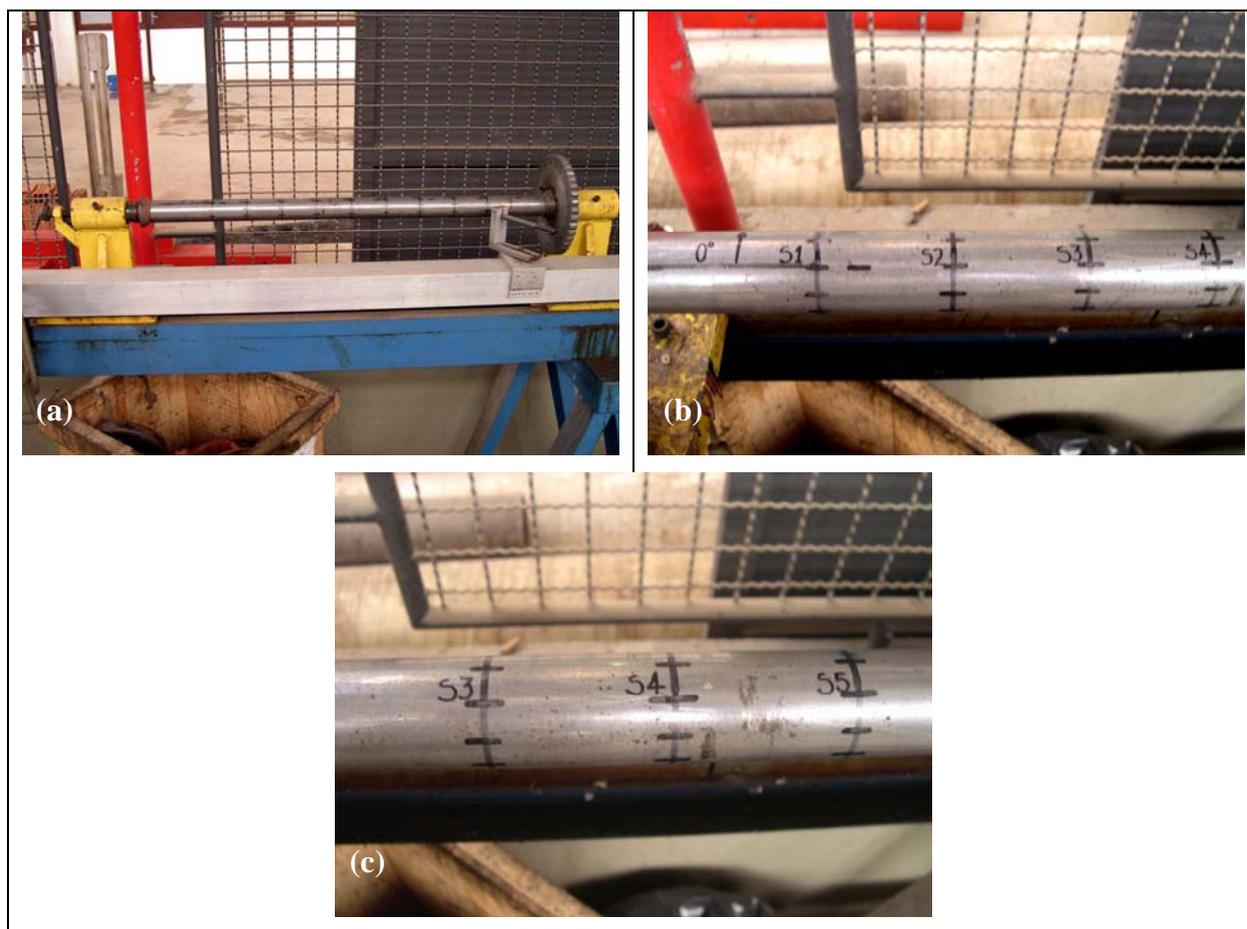


Figura 3.14: Marcações realizadas nos tubos: (a) dispositivo utilizado para marcação; (b) superfície do tubo marcada; (c) detalhe da marcação.

- Aplicação do Material Compósito nos Tubos de Aço

A superfície dos tubos passou por um processo de jateamento com granalha de escória de alumínio de 60 *mesh* da ANCOBLAST®, realizado no Laboratório de Corrosão do PEMM/COPPE seguido de limpeza com acetona, anteriormente à aplicação do compósito, para que fosse obtida uma melhor aderência entre o compósito e o substrato do tubo.

A aplicação do compósito foi realizada em uma capela no Laboratório de Análises Químicas do PEMM/COPPE devido à toxicidade e odor forte da resina. O enrolamento se procedeu a partir do enrolamento do *roving* de fibra de vidro de tex 1100 em um dispositivo manual desenvolvido especificamente para essa finalidade e aplicação de resina entre as camadas de fibra por meio de um pincel, de forma a manter a fração volumétrica de fibras mais próxima possível à obtida no laminado. Foram enrolados tubos com uma, duas e três camadas de fibra de vidro. A impossibilidade de

reforços com quantidade superior de camadas de material compósito se deu devido às limitações do equipamento de ensaio hidrostático disponível. O dispositivo utilizado para o enrolamento do material compósito em torno do tubo assim como o processo de enrolamento podem ser visualizados na Figura 3.15. A fotografia dos tubos prontos obtidos após o enrolamento é apresentada na Figura 3.16.

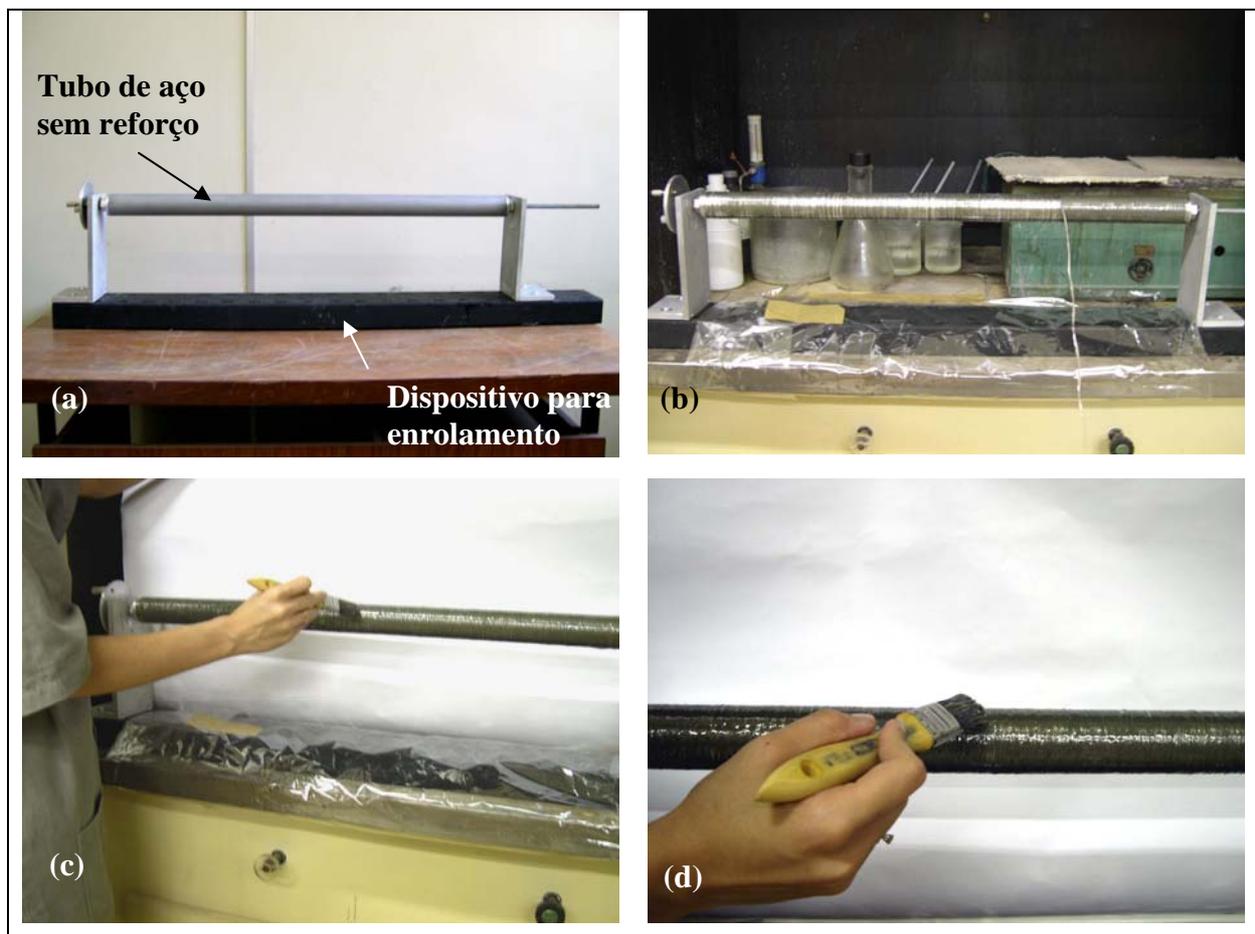


Figura 3.15: Dispositivo durante o processo de enrolamento com material compósito: (a) Foto do dispositivo com o tubo antes do enrolamento; (b) Enrolamento da fibra; (c) Aplicação da resina; (d) Detalhe do pincelamento da resina.



Figura 3.16: Tubos de aço após receber reforço de material compósito: (a) visão geral dos tubos; (b) detalhe da superfície.

- Execução do Ensaio

Os ensaios hidrostáticos foram realizados no interior de uma câmara hiperbárica horizontal pertencente ao Laboratório de Tecnologia Submarina da COPPE/UFRJ, em um aparato desenvolvido para o processo de carregamento sob pressão em tubos de pequeno diâmetro, que pode ser visto na Figura 3.17.

Para execução dos ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Transdutor de pressão para 15.000 psi
- Fonte Tectronix PS280
- Módulo de condicionador de sinais SCXI 1001 (National Instrument)
- Computador com placa A/D
- Programa para aquisição de dados Labview
- Bomba hidráulica SKF para 15.000 psi

É necessário salientar que o aço utilizado foi do tipo AISI 1020 e não aços API como planejado anteriormente. Isso se deu em virtude da disponibilidade de grande quantidade de tubos desses aços já adquiridos e estocados no laboratório. Além disso, uma limitação do equipamento disponível para ensaio, com transdutor e tubulação de alimentação do óleo permitindo uma pressão máxima de 15.000 psi, impossibilitou reforços maiores. Assim, o compósito foi enrolado de forma que as tensões máximas apresentadas pelo conjunto aço/compósito se mantivessem dentro das limitações do equipamento de ensaio hidrostático utilizado.

A realização do ensaio se deu a partir do preenchimento com fluido hidráulico e posterior vedação por intermédio de dois conectores internos conectados entre si por uma barra axial. Na superfície externa as garras e os suportes são montados e rigidamente vinculados às placas de apoio circulares. Essas placas são conectadas uma a outra através de quatro barras roscadas. A Figura 3.18 mostra a ilustração esquemática do aparato.

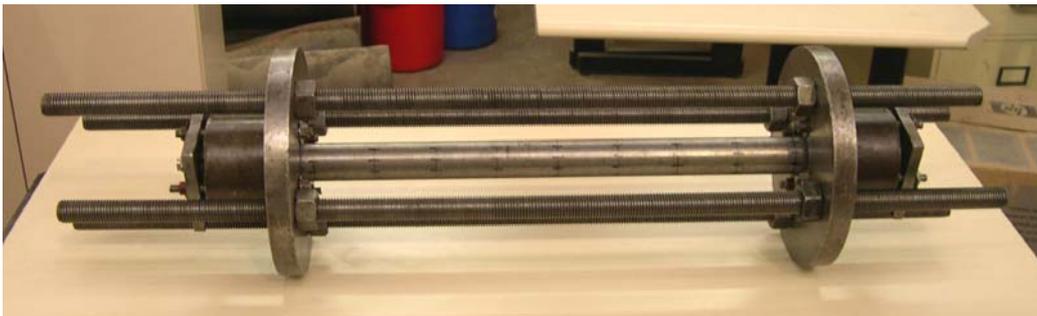


Figura 3.17: Aparato utilizado no ensaio hidrostático.

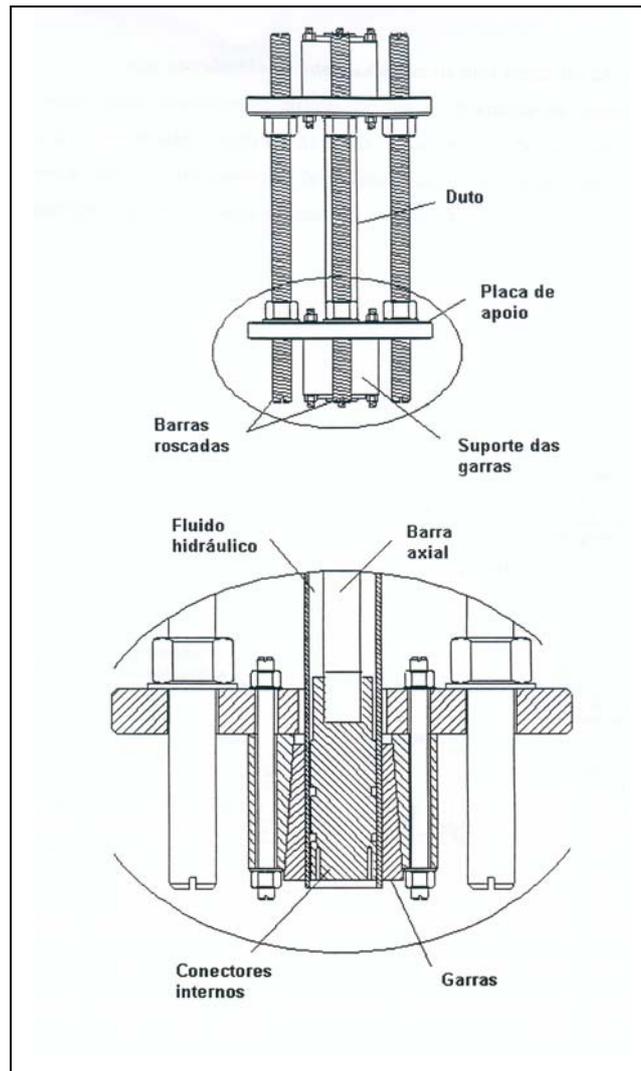


Figura 3.18: Ilustração esquemática do aparato [71].

O aparato é introduzido no interior da câmara hiperbárica e o tubo pressurizado internamente através de um equipamento de injeção composto pela bomba hidráulica, calibrador analógico de pressão e pelo transdutor de pressão. Essa configuração é apresentada na Figura 3.19. Uma foto do dispositivo de ensaio no interior da câmara hiperbárica é mostrada na Figura 3.20.

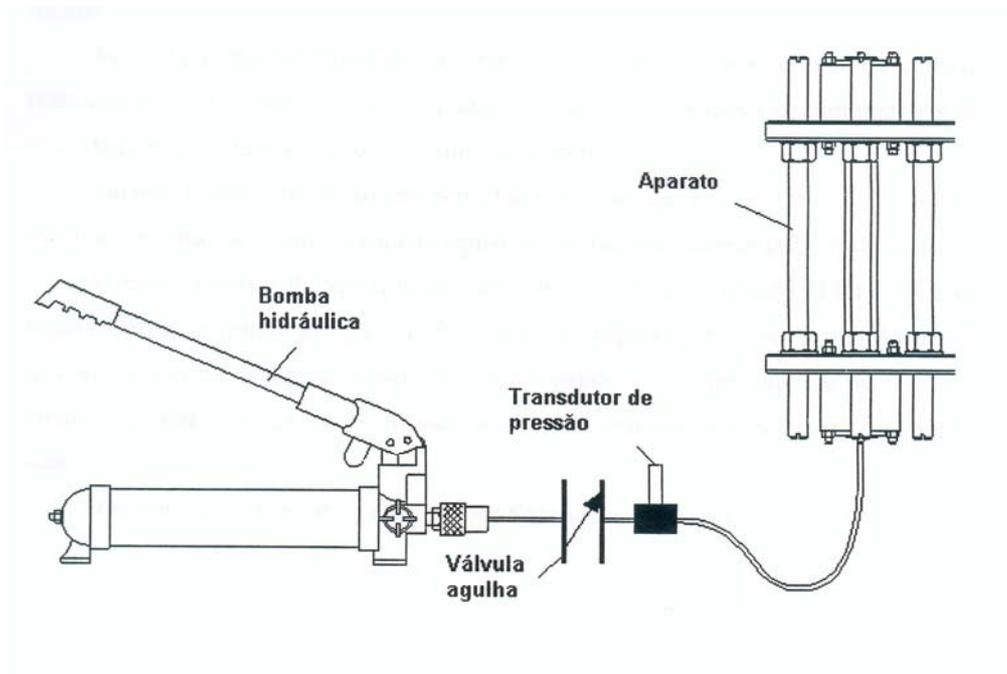


Figura 3.19: Configuração de ensaio [71].

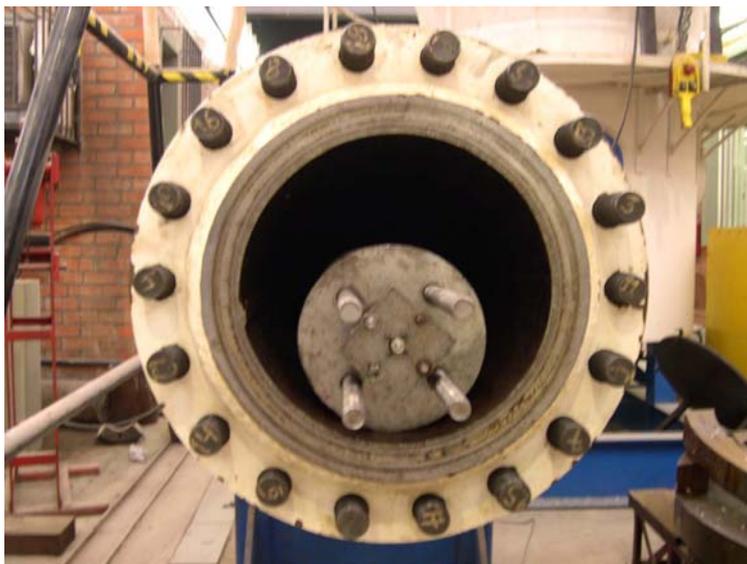


Figura 3.20: Dispositivo de ensaio no interior da câmara hiperbárica.

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aspecto da Superfície do Material Laminado

O aspecto da superfície do material compósito laminado pode ser observado através das imagens obtidas em microscópio estereoscópio que são apresentadas a seguir. A Figura 4.1 exibe o aspecto superficial do laminado antes do envelhecimento em água. Na Figura 4.2 pode ser vista a mesma superfície após o processo de envelhecimento em água. Em ambas pode ser observada a presença de porosidades próximo a superfície. Elas resultam da geração de bolhas no processo de manipulação da resina durante sua preparação. A espátula utilizada para a compactação das lâminas ajuda a reduzir a formação de bolhas durante o processo. As bolhas escapam para a superfície do material, porém muitas não chegam a alcançar a superfície a tempo e são impedidas de aflorar quando ocorre a cura da resina.

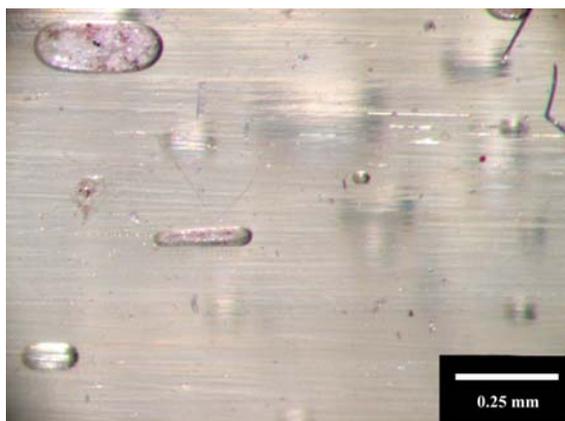


Figura 4.1: Aspecto superficial do laminado não envelhecido.

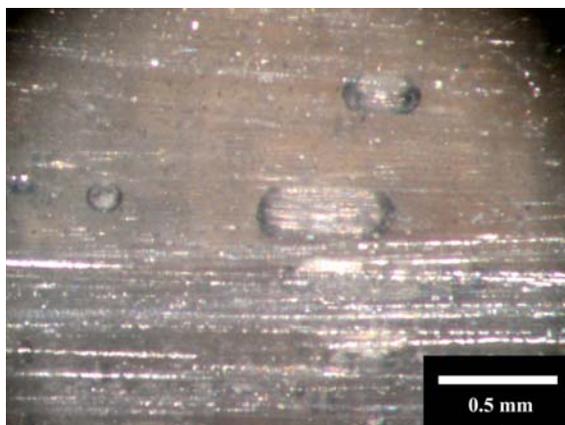


Figura 4.2: Aspecto superficial do compósito após envelhecimento em água.

Não foi observada nenhuma deterioração superficial do compósito após o envelhecimento em água.

4.2. Caracterização Microestrutural do Material Compósito

Como resultado do processo de fabricação, foram produzidos compósitos com fibras unidirecionais, para ambos os texts.

As imagens obtidas por microscopia óptica mostram seções longitudinais e transversais ao plano de laminação para os dois texts de fibras. As imagens das seções longitudinais mostram a distribuição das fibras ao longo de toda a sua extensão, que podem ser vistas nas Figuras 4.3 e 4.4, enquanto as imagens das seções transversais mostram as superfícies das fibras que foram seccionadas, como pode ser observado nas Figuras 4.5 e 4.6. Nas imagens referentes às seções longitudinais do material, um aspecto descontínuo das fibras pode ser observado, o que pode ser atribuído ao próprio processo de laminação manual em que as fibras não se dispõem de forma completamente retilínea na matriz e ao tipo de *roving* utilizado, de filamento retorcido. As imagens referentes ao material que sofreu processo de envelhecimento higrotérmico são mostradas na Figura 4.7, para as seções longitudinais e na Figura 4.8, para as seções transversais.

A microestrutura do material compósito mostra também uma certa heterogeneidade na dispersão das fibras do material, apresentando regiões de maior concentração e outras com maior quantidade de matriz entre as fibras. Esse comportamento foi observado para os compósitos com os dois texts de *rovings*. Observa-se também a presença de porosidades no material, sendo estas mais presentes nas regiões de interface fibra-matriz. Vazios e poros podem ser gerados durante o processo de fabricação por laminação manual. Nesse processo foi utilizada uma espátula com finalidade compactadora após a aplicação de cada camada de fibras para tentar minimizar a quantidade de bolhas de ar geradas durante a preparação da resina e impregnação das camadas.

Uma outra característica importante de ser observada é a molhabilidade das fibras pela matriz. A ausência de molhabilidade não garante boas propriedades para o material compósito podendo ocasionar falha prematura do material quando solicitado mecanicamente. Através das fotografias de microestrutura pode ser notada a presença de molhabilidade no material compósito.

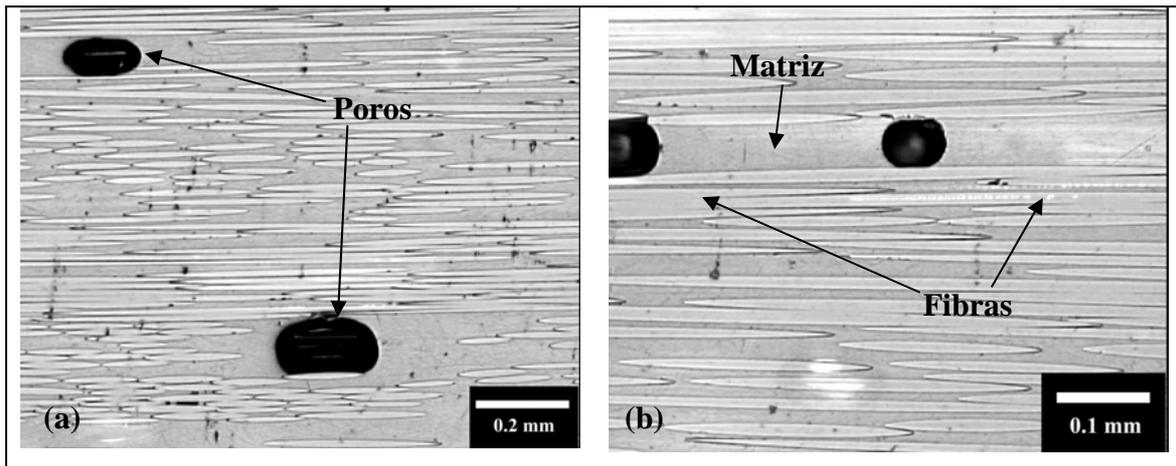


Figura 4.3: Seção longitudinal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com *roving* de tex 740: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 100x.

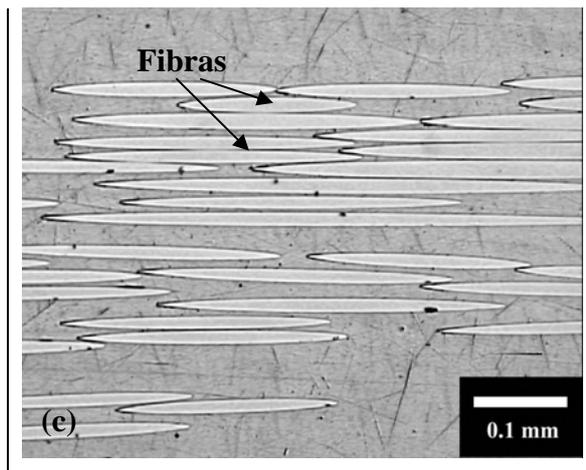
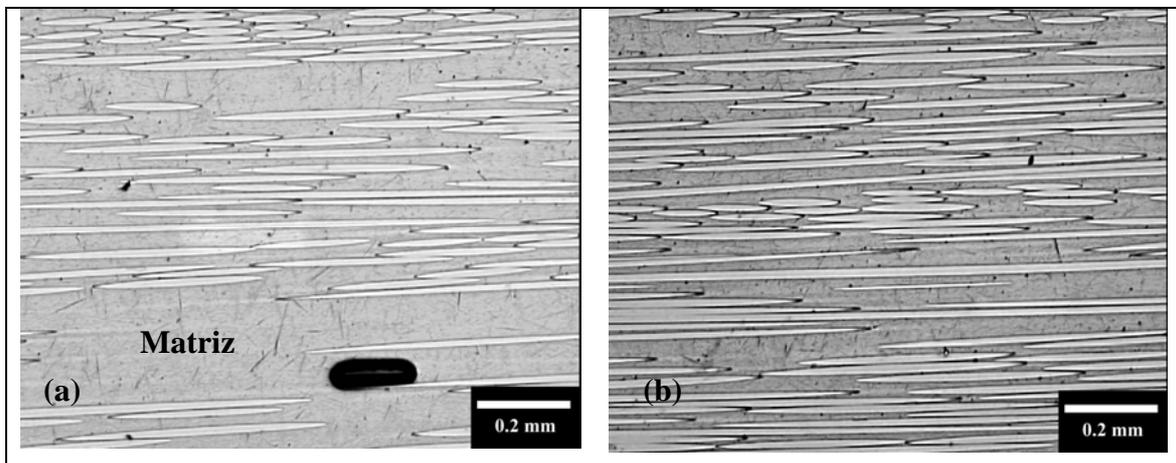


Figura 4.4: Seção longitudinal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com *roving* de tex 1100: (a) e (b) aumento de 50x; (c) aumento de 100x

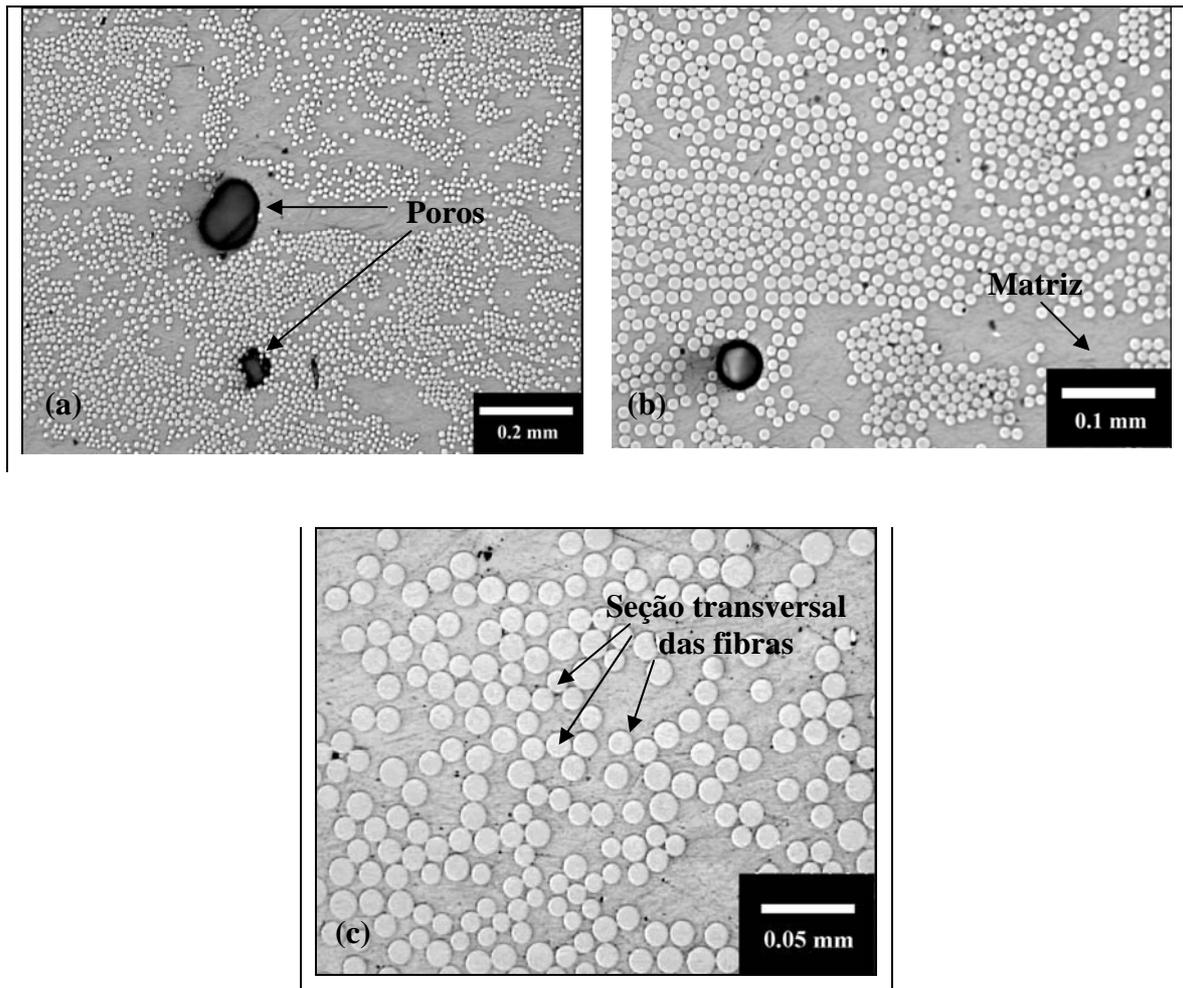


Figura 4.5: Seção transversal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com *roving* de tex 740: (a) aumento de 50x (b) aumento de 100x; (c) aumento de 200x.

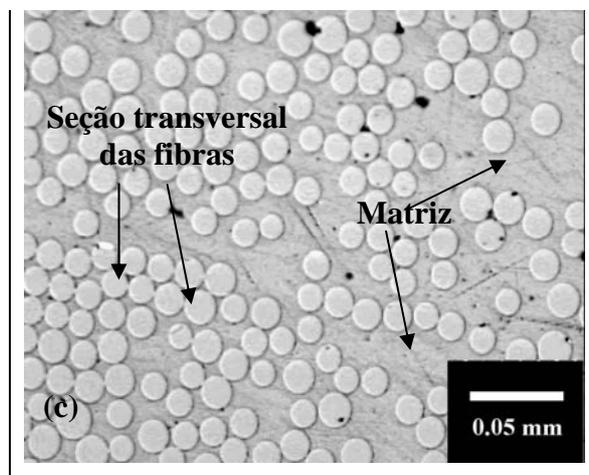
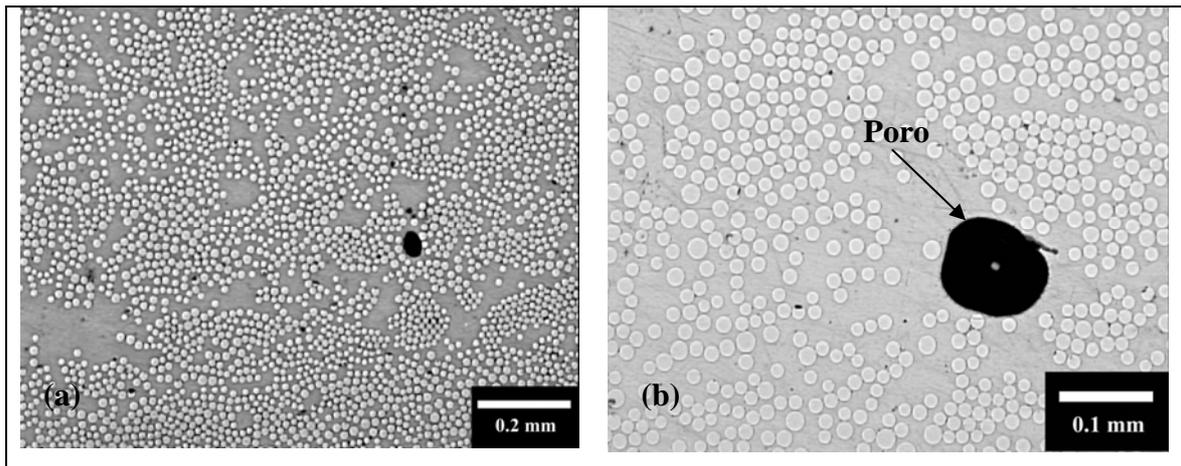


Figura 4.6: Seção transversal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com *roving* de tex 1100: (a) aumento de 50x (b) aumento de 100x; (c) aumento de 200x.

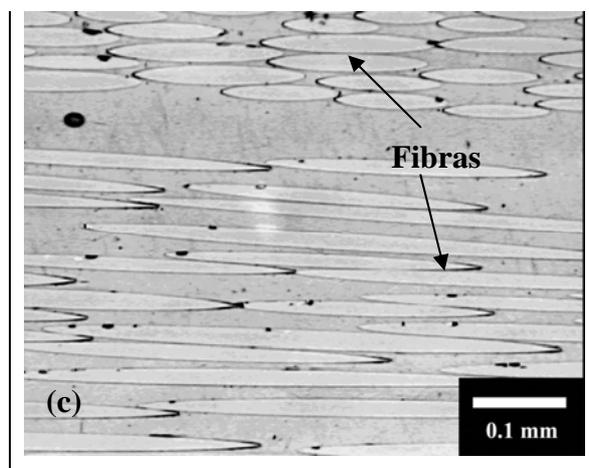
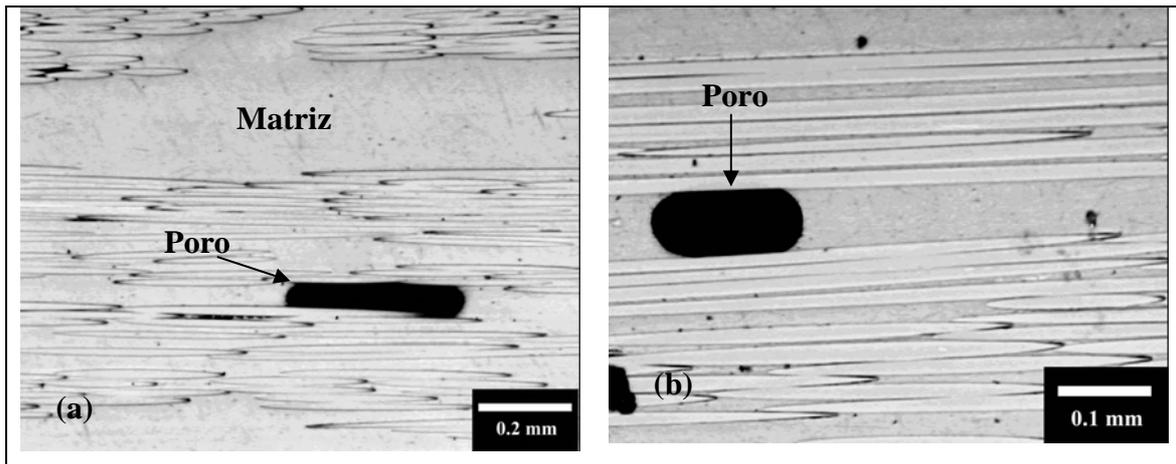


Figura 4.7: Seção longitudinal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com *roving* de tex 1100 após o envelhecimento: (a) aumento de 50x (b) e (c) aumento de 100x.

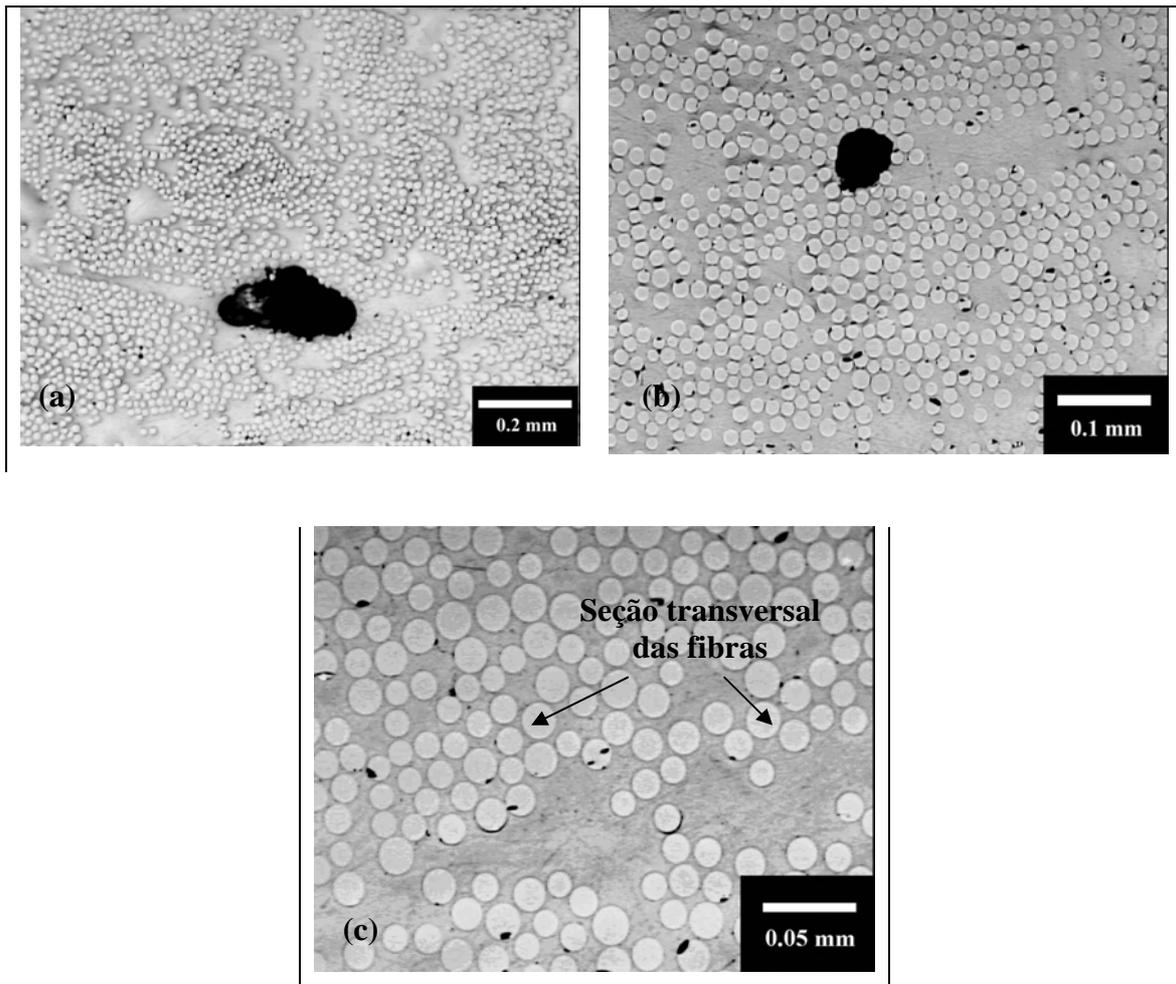


Figura 4.8: Seção Transversal ao plano de laminação para o compósito confeccionado com *roving* de tex 1100 após o envelhecimento: (a) aumento de 50x (b) aumento de 100x; (c) aumento de 200x.

Através das imagens de microscopia óptica podemos perceber que não foi detectada nenhuma alteração na microestrutura do material compósito com o tratamento de envelhecimento, não havendo nenhuma espécie de degradação nas fibras, nem na interface fibra-matriz e não evidenciando nenhum processo de erosão na matriz do material compósito.

FUJYAMA [22] em sua tese de doutorado submeteu diferentes tipos de material compósito de matriz polimérica reforçado com fibras de vidro a um processo de envelhecimento em água para diferentes tempos de exposição a uma temperatura de 60°C, sendo o tempo de exposição máximo de 30 dias. A análise feita por microscopia óptica e estereoscopia não verificou nenhum tipo de dano no material compósito de matriz polimérica de poliéster modificada com estireno e reforço na forma de fibras de

vidro unidirecionais do tipo E, não havendo nenhuma diferença considerável na microestrutura para os diferentes tempos de exposição em água.

4.3. Determinação da Fração Volumétrica de Fibras

A fração volumétrica de fibras, V_f , apresentada pelo compósito laminado foi calculada a partir da equação (3.1), que converte fração de fibras em peso em fração volumétrica de fibras, já mencionada no capítulo de materiais e métodos:

$$V_f = \frac{W_f \cdot \rho_c}{\rho_f}$$

(3.1)

Para tal determinação, a fração de fibras em peso foi obtida através dos dados de pesagem obtidos pelo processo de digestão da matriz e a densidade do compósito foi obtida experimentalmente, conforme anteriormente comentado. Os valores de densidade utilizados para o cálculo da fração volumétrica de fibras estão apresentados na Tabela 4.1 e o resultado encontrado para a fração volumétrica de fibras é apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 4.1: Valores de densidade adotados para a determinação da fração volumétrica de fibras do material compósito.

<i>Densidade (g/cm³)</i>	
Compósito (valor médio e desvio padrão)	Fibra de Vidro E
1,76 ± 0,09	2,58 [73]

Tabela 4.2: Valor médio de fração volumétrica de fibras obtido experimentalmente.

$\overline{V_f}$	Desvio Padrão
58 %	1,57

A fração volumétrica de fibras influencia as propriedades mecânicas finais dos materiais compósitos e maiores valores de propriedades são obtidos para maiores frações de fibras, desde que seja garantida a boa molhabilidade da fibra pela matriz.

4.4. Caracterização Mecânica

4.4.1. Materiais Compósitos

Após a realização dos ensaios de tração e tratamento dos dados foi possível a obtenção das propriedades mecânicas dos materiais compósitos antes e após o envelhecimento em água. A Figura 4.9 ilustra uma curva característica do corpo de prova de material compósito para carregamento longitudinal e transversal às fibras, antes do envelhecimento, para os dois tipos de *roving* utilizados e a Tabela 4.3 mostra as respectivas propriedades obtidas.

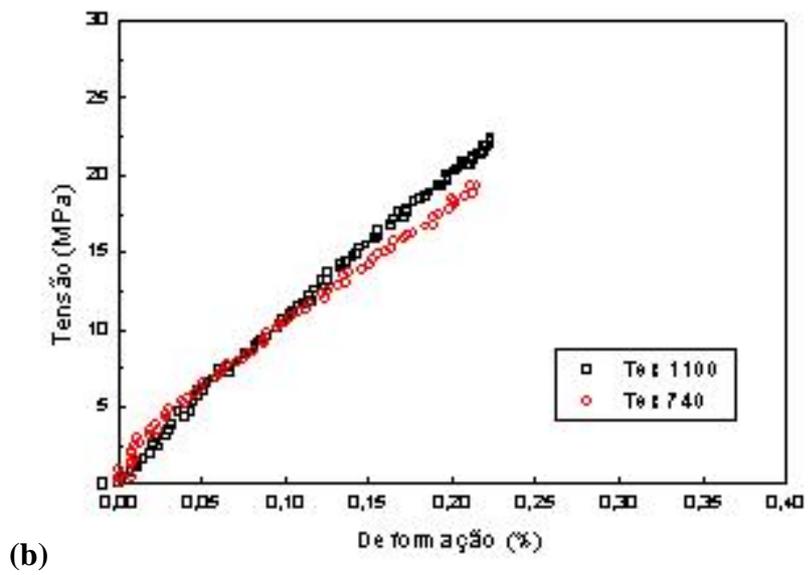
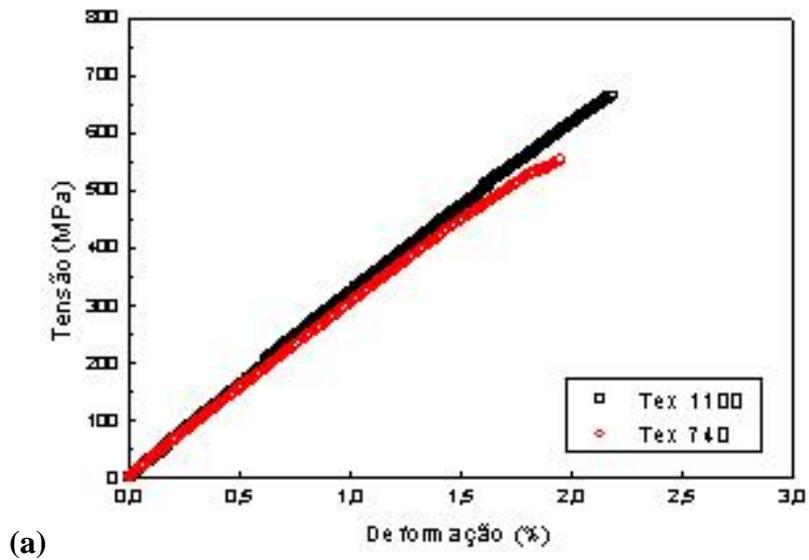


Figura 4.9: Curva característica do material compósito para os dois tipos de *roving* obtida a partir do ensaio de tração: (a) corpo de prova longitudinal; (b) corpo de prova transversal.

Tabela 4.3: Propriedades mecânicas dos materiais compósitos obtidas a partir dos ensaios de tração.

Tipo de Corpo de Prova/ Desvio Padrão	\bar{E} [GPa]	$\bar{\sigma}_R$ [MPa]	\bar{e} [%]	$\bar{Tenacidade}$ [J]
Longitudinal Tex 1100	31,20	629,81	2,09	21,58
Desvio Padrão	0,76	79,22	0,33	6,52
Longitudinal Tex 740	31,28	613,40	2,03	17,42
Desvio Padrão	2,60	68,61	0,18	2,52
Transversal Tex 1100	9,82	20,48	0,23	0,06
Desvio Padrão	1,54	3,48	0,03	0,03
Transversal Tex 740	9,00	14,94	0,17	0,02
Desvio Padrão	1,56	3,85	0,04	0,04

Os resultados mostram boas propriedades, compatíveis com o tipo de aplicação tanto para os compósitos produzidos com *roving* de Tex 1100 quanto de Tex 740. Para reforço de dutos de aço é desejável que o material apresente valores altos de resistência mecânica e deformação, o que implica em valores altos de tenacidade, sendo importante também que o módulo de elasticidade apresente um valor adequado. Os valores encontrados para resistência mecânica, deformação, módulo de elasticidade e tenacidade se mostraram apropriados.

Faz-se necessário ressaltar que esse tipo de material normalmente apresenta uma dispersão grande nos resultados provenientes de ensaio de tração, o que explica os altos valores encontrados para o desvio padrão. A tenacidade, calculada como sendo a área sob a curva, costuma ser um dado associado a uma dispersão grande levando em consideração o tipo de material estudado.

De posse dos resultados, foi possível notar que as propriedades obtidas para os compósitos confeccionados com os dois tipos de *rovings* apresentaram-se similares. Para a melhor avaliação e escolha do tipo de compósito a ser envelhecido foi realizado um estudo estatístico que permitiu a verificação da significância dos resultados para as diferentes propriedades analisadas. Para a análise foi utilizado o programa computacional Statistica 7 e conduzido o Teste F a um intervalo de confiança de 95%, considerando a existência de uma variável independente (Tex do *roving*) em dois níveis e quatro variáveis resposta, (módulo de elasticidade, limite de resistência deformação até a fratura e tenacidade). O resultado da análise estatística pode ser melhor entendido a partir dos gráficos comparativos entre os dois tipos de compósitos obtidos a partir da análise estatística realizada. Os resultados mostram que não há diferença significativa entre os dois tipos de *roving* para todas as propriedades analisadas. Os valores do nível

p maiores do que 0,05, no caso do intervalo de confiança utilizado, indica que a diferença entre os dois teks não é significativa. Os gráficos referentes à análise feita podem ser visualizados na Figura 4.10. Como pode ser visualizado, os valores de p para todas as propriedades apresentaram-se bem acima de 0,05, confirmando que a diferença realmente não se mostrou significativa.

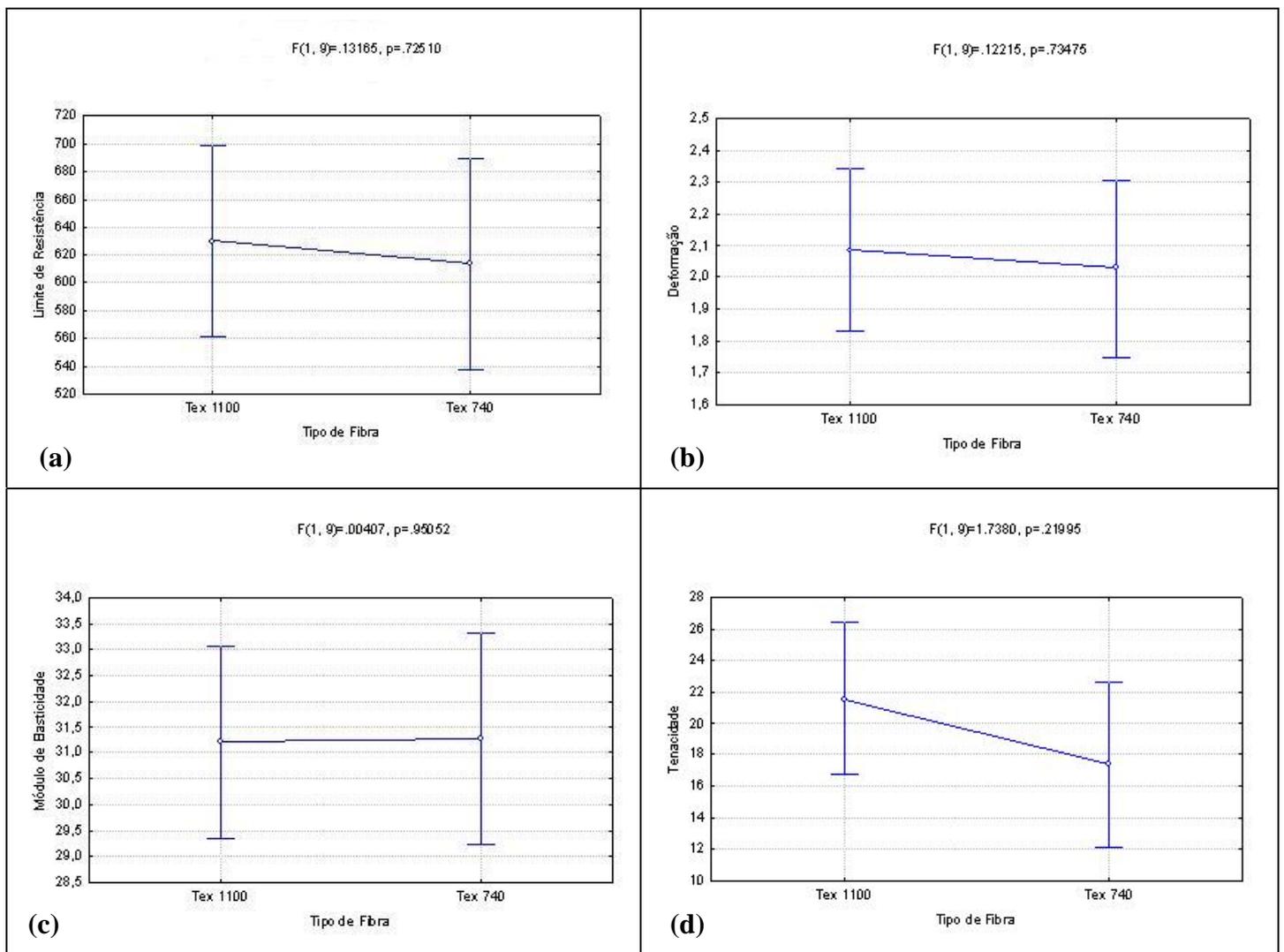


Figura 4.10: Gráfico resultante da análise estatística referente a: (a) resistência mecânica; (b) deformação máxima; (c) módulo de elasticidade e (d) tenacidade.

Diante da análise estatística realizada e observando os valores encontrados para as propriedades mecânicas, optou-se pelo compósito confeccionado com tex 1100 para a produção dos compósitos envelhecidos em água, pois este apresentou propriedades mecânicas um pouco superiores em relação ao compósito de tex 740. A curva característica do material compósito longitudinal e transversal após envelhecimento em

água é apresentada na Figura 4.11, juntamente com a curva do material que não sofreu processo de envelhecimento para efeito comparativo. A Tabela 4.4 mostra os valores de propriedades mecânicas obtidas para o material compósito envelhecido.

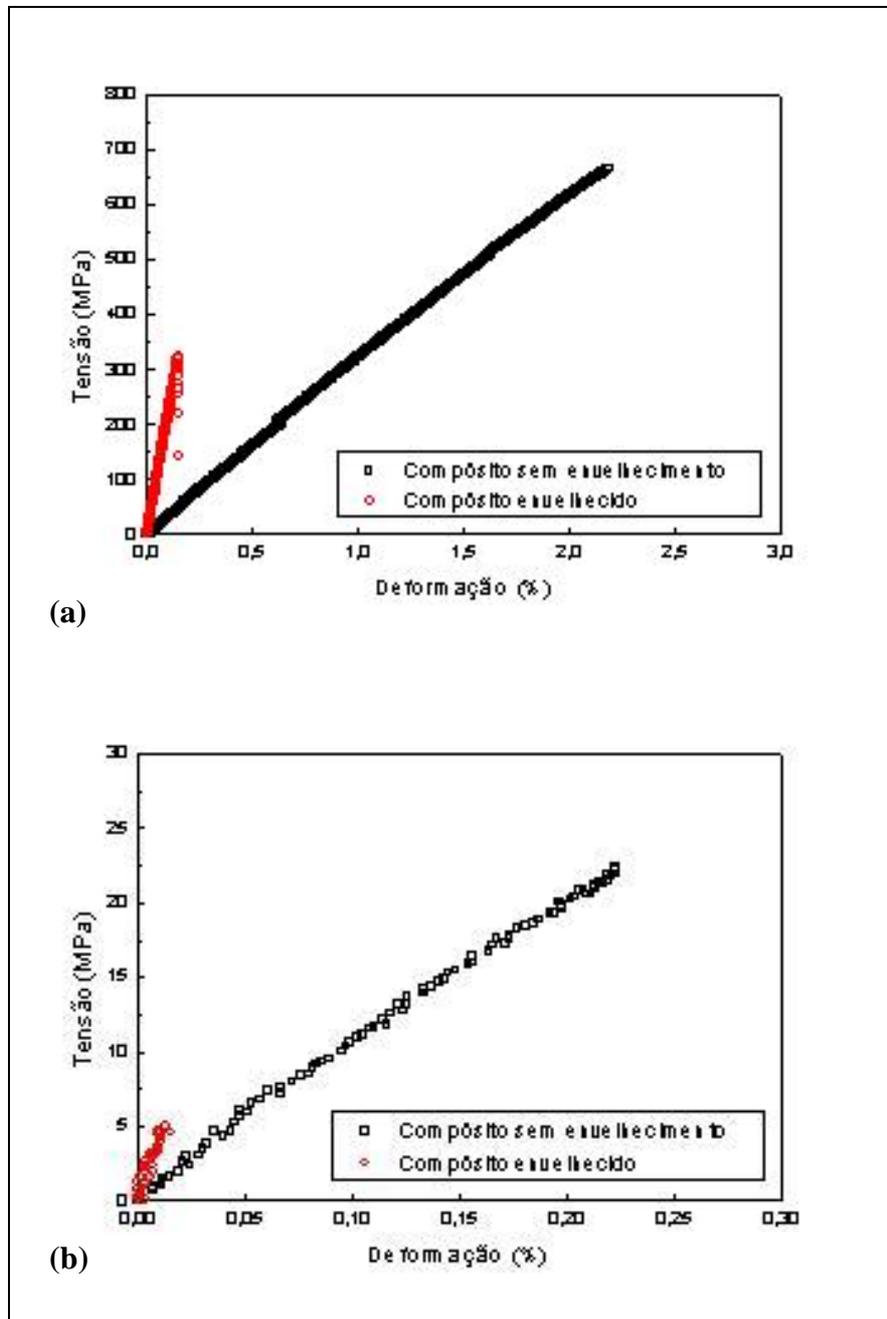


Figura 4.11: Gráfico comparativo do material compósito antes e após o envelhecimento em água para: (a) corpo de prova longitudinal; (b) corpo de prova transversal.

Tabela 4.4: Propriedades mecânicas do material compósito após o envelhecimento em água por 36 dias.

Tipo de Corpo de Prova/ Desvio Padrão	$\bar{E}[GPa]$	$\bar{\sigma}_R[MPa]$	$\bar{e}[\%]$	$\bar{Tenacidade}[J]$
Longitudinal	225,23	348,27	0,15	0,81
Desvio Padrão	11,79	34,90	0,02	0,25
Transversal	27,40	4,63	0,013	0,003
Desvio padrão	4,77	1,97	0,005	0,002

Os resultados mostram uma queda acentuada nas propriedades de limite de resistência e deformação e um aumento considerável no módulo de elasticidade do material após o envelhecimento, o que possivelmente está relacionado com a pós-cura do material decorrente do processo higrotérmico. Foi observado um encurvamento nos corpos de prova transversais, o que provavelmente se deve a continuação do processo de cura do material com a ativação da temperatura que resulta em contração do material, gerando o encurvamento. Essa observação corrobora o efeito de pós-cura sofrido pelo material. Dessa forma, verificamos que a temperatura ambiente não foi suficiente para a completa cura da resina vinil éster do material compósito, que foi continuada a partir da aplicação de temperatura mais alta.

Alguns trabalhos realizados com materiais semelhantes mostram modificações nas propriedades mecânicas como resultado do efeito higrotérmico a que foram submetidos. CHU *et al* [47] estudaram o envelhecimento de material compósito constituído de fibra de vidro do tipo E na forma de *roving* disposta unidirecionalmente e resina vinil éster DERA KANE 441-400 em água desionizada, a temperaturas de 23°C, 40 °C, 60 °C e 80 °C por 75 semanas. Foi observada uma queda acentuada na resistência mecânica do material, sendo essa queda mais efetiva para as maiores temperaturas de exposição.

APICELLA *et al* [46] estudaram o efeito higrotérmico em compósitos confeccionados com matriz de poliéster e fibra de vidro e na matriz pura. A imersão em água foi realizada a temperaturas constantes de 20°C, 40°C, 60°C, 90°C e 100°C por 15 dias. Os ensaios mecânicos realizados após o condicionamento revelaram, tanto para resina pura quanto para o compósito, um aumento no módulo de elasticidade do material e redução na elongação na fratura, o que os autores atribuíram às perdas de massa do material. Os autores sugerem que existe um efeito competitivo entre a plastificação da matriz como resultado da absorção de água e aumento de rigidez devido à eliminação de substâncias de baixo peso molecular.

BUCK *et al* [49] realizou estudos em compósitos de fibra de vidro do tipo E com matriz de vinil éster para avaliar os efeitos combinados de umidade, altas temperaturas e tensão constante no material sobre a resistência mecânica dos mesmos. As temperaturas estudadas foram de 21°C, 38°C, 49°C, 57°C, 66°C e 82°C e a imersão realizada em água. Observou-se um pequeno aumento da rigidez do material compósito após a degradação, podendo este aumento estar relacionado com a redução da quantidade de volume livre ocasionando um aumento na densidade do material e com o redirecionamento das fibras provocado pela aplicação da tensão no material. Os valores de tensão máxima dos compósitos diminuíram com o aumento do tempo de exposição, sendo o decréscimo mais acentuado para temperaturas mais elevadas

4.4.2. Aço

A Figura 4.12 mostra as curvas tensão-deformação de engenharia e verdadeira características do aço do tubo e a Tabela 4.5 apresenta os valores das propriedades obtidas a partir do tratamento dos dados oriundos do ensaio de tração.

As equações 4.1 e 4.2 utilizadas para o cálculo das tensões e deformações verdadeiras são apresentadas a seguir:

$$\sigma_u = s(e + 1) \quad (4.1)$$

e

$$\varepsilon_u = \ln(e + 1) \quad (4.2)$$

Sendo:

- σ_u , a tensão verdadeira
- s, a tensão de engenharia
- e, a deformação de engenharia
- ε_u , a deformação verdadeira [72].

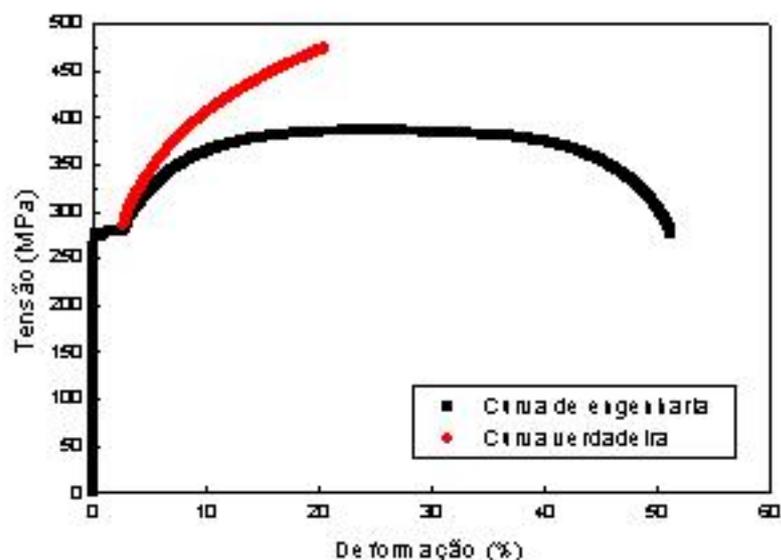


Figura 4.12: Curvas representativas de tensão-deformação de engenharia e verdadeira do aço do tubo.

Tabela 4.5: Propriedades mecânicas do aço obtidas a partir da curva tensão-deformação de engenharia.

Propriedade	Valor Encontrado	Desvio Padrão
$\overline{\sigma_{LE}} [MPa]$	275,56	17,62
$\overline{\sigma_R} [MPa]$	384,03	21,67
$\overline{\sigma_f} [MPa]$	272,08	21,78
$\overline{e} [\%]$	48,91	3,18
$\overline{Tenacidade} [J]$	153,11	13,83

4.5. Absorção de Água pelo Material Compósito

O material compósito, após o envelhecimento por 36 dias a temperatura de 60°C, apresentou comportamento em relação a absorção de água semelhante ao apresentado pelo modelo da Lei de Fick, atingindo o patamar de saturação após transcorridos 14 dias de imersão e apresentando valor de absorção máximo de 0,82%. A Figura 4.13 ilustra o comportamento experimental e o comportamento segundo a Lei de Fick, permitindo a análise comparativa do processo de absorção. Na Tabela 4.6 estão os valores de percentual de água absorvido pelo material compósito e os respectivos tempos de imersão.

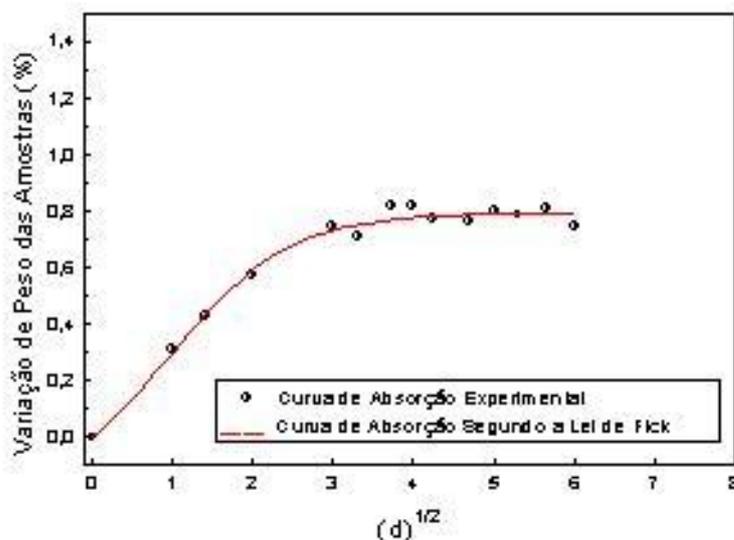


Figura 4.13: Curva de absorção do material compósito referente ao envelhecimento em água por 36 dias a 60°C e comportamento segundo a Lei de Fick.

Tabela 4.6: Resultados obtidos para absorção de água pelo material compósito.

Tempo (dias)	\sqrt{t}	Percentual Absorvido(%)	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00
1	1,00	0,31	0,03
2	1,41	0,43	0,03
4	2,00	0,58	0,06
9	3,00	0,75	0,05
11	3,32	0,71	0,08
14	3,74	0,82	0,10
16	4,00	0,82	0,10
18	4,24	0,78	0,11
22	4,69	0,77	0,13
25	5,00	0,80	0,16
28	5,29	0,79	0,15
32	5,66	0,81	0,15
36	6,00	0,75	0,17

Muitos processos de absorção de água em polímeros e compósitos são regidos pela Lei de Fick, porém alguns fatores levam a desvios. A presença de defeitos em materiais compósitos e polímeros submetidos a envelhecimento em água pode levar o processo de absorção a desviar-se do modelo de difusão regido pela Lei de Fick [22].

APICELLA *et al* [45] investigaram o envelhecimento higrotérmico de uma resina vinil éster e respectivo compósito laminado a partir de imersão em água a

temperaturas de 20°C e 90°C. A curva de absorção de água seguiu o comportamento Fickiano para temperatura de 20°C. Foi verificada perda de massa para o compósito na temperatura de 90°C. O aumento do módulo de elasticidade para temperaturas mais elevadas indica que a influência das perdas no peso supera o efeito de plastificação da água. Tempos curtos de exposição, caracterizados por pequenas perdas de massa mostraram de forma geral redução no módulo de elasticidade devido ao efeito de plastificação. Foi notificado descolamento e delaminação massivos das fibras.

HARPER e NAEEM [59] realizaram um estudo em compósitos laminados unidirecionais de fibra de vidro e matriz vinil éster submetidos a envelhecimento higrotérmico. Para a produção das espécies foram utilizados resina vinil éster DERAKANE 411-45 e DERAKANE 470-36 e fibra de vidro do tipo E na forma de *roving* de Tex 600. O comportamento apresentado pelos compósitos imersos em água a 25°C confirmam o comportamento de Fick. Nas temperaturas de 60°C e 70°C foi observado, para os compósitos confeccionados com as duas resinas, uma pequena queda na percentagem de peso. Nesse estágio, foi decidido testar a resina pura em água e observar o comportamento para absorção de água. As curvas resultantes não mostraram nenhuma perda de massa. Diante disso os autores concluíram que o processo de degradação ocorre principalmente na superfície das fibras e nas interfaces fibra-matriz. Espécies expostas a 60°C e 70°C apresentaram degradação acentuada que está então associada a perda significativa de massa.

4.5.1. Determinação do Coeficiente de Difusão do Material Compósito

Os valores de coeficiente de difusão apresentados pelo material compósito para os dois modelos anteriormente citados, modelos 1 e 2, se encontram na Tabela 4.7:

Tabela 4.7: Valores calculados de coeficiente de difusão do material compósito.

	D (m ² /s)
Modelo 1	5,13 x 10 ⁻¹³
Modelo 2	3,47 x 10 ⁻¹³

Os valor do coeficiente de difusão determinado a partir do modelo 2, ou seja, o de difusão unidimensional apresentou valor um pouco inferior em relação ao coeficiente determinado através do modelo 1. Essa diferença está associada ao critério adotado para

o modelo de difusão unidimensional (comprimento e a largura dos corpos de prova bem maiores que a espessura), uma vez que a espessura das placas de materiais compósitos não apresentam ordem de grandeza muito baixas em relação à largura e comprimento. No entanto, a diferença apresentada não foi muito grande entre os dois modelos utilizados.

Os valores encontrados na literatura para esse tipo de material são bem similares, verificando-se a mesma ordem de grandeza encontrada no presente trabalho. O estudo realizado por HARPER e NAEEM [59] para os compósitos unidirecionais de resina vinil éster DERAKANE 411-45 e *roving* de fibra de vidro do tipo E à temperatura de imersão de 60°C apresentou para o coeficiente de difusão o valor de $1.145 \times 10^{-7} \text{mm}^2/\text{s}$, o que equivale a $1.145 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$. CHU *et al* [47] em seu trabalho com materiais compósitos unidirecionais de matriz vinil éster DERAKANE 411-400 reforçado com *roving* de fibra de vidro do tipo E encontraram valor de $2.70 \cdot 10^{-7} \text{mm}^2/\text{s}$, o equivalente a $2.70 \cdot 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$, para o coeficiente de difusão à temperatura de 60°C.

4.6. Aspecto de Fratura do Material Compósito após Ensaio de Tração

No caso dos corpos de prova longitudinais, a fratura do material compósito se deu a partir de delaminações das fibras unidirecionais, que provocaram a exposição das fibras arrancadas da matriz. No caso dos corpos de prova transversais, a fratura ocorreu ao longo do comprimento das fibras de forma retilínea. Para um melhor entendimento, a Figura 4.14 mostra fotografias macro, tiradas em câmera digital, características dos corpos de prova fraturados, para os corpos de prova longitudinais e transversais. As Figuras 4.15 mostram regiões de fratura dos mesmos de forma mais detalhada, obtidas em microscópio estereoscópio.

Foi observado que o envelhecimento do material em água não causou nenhuma mudança no processo de fratura do material, apresentando aspecto semelhante ao do material não envelhecido, como pode ser observado nas Figuras 4.16 e 4.17, que mostram imagens obtidas em câmera digital e por microscopia estereoscópica, respectivamente.

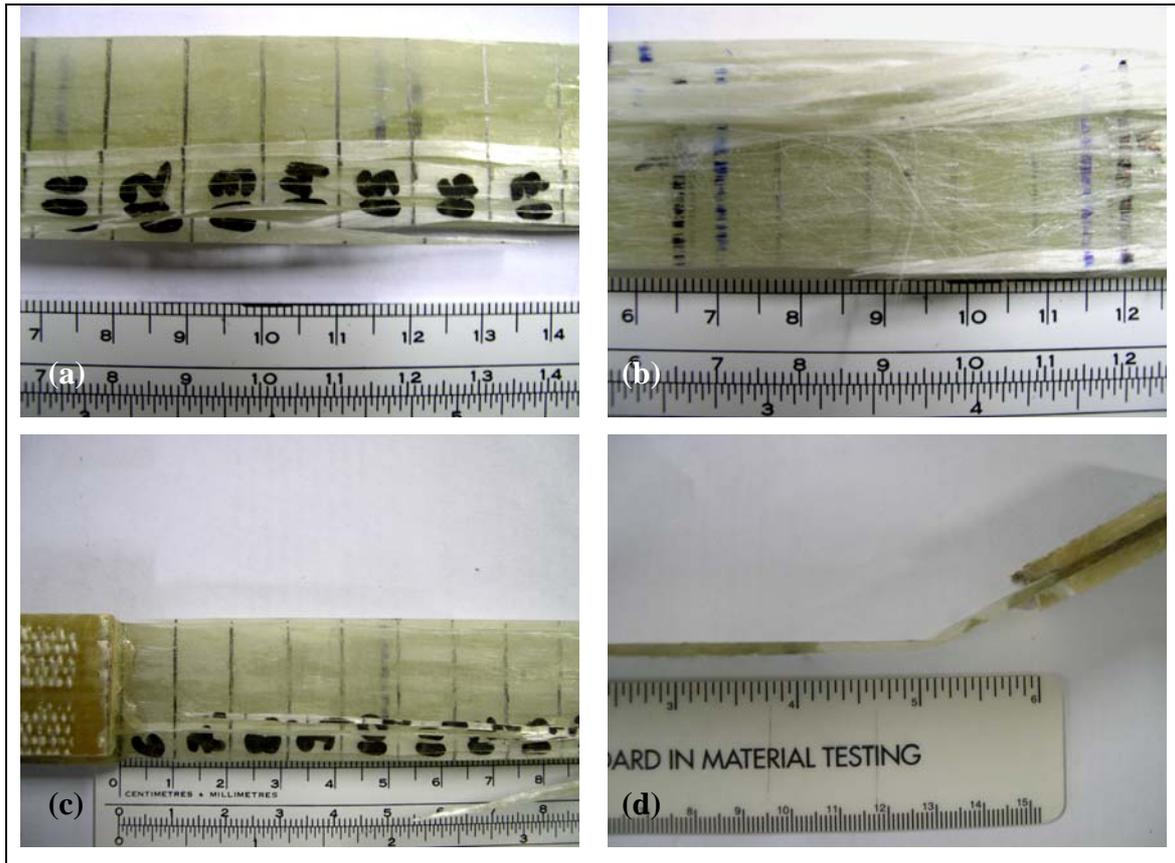


Figura 4.14: Aspecto de fratura dos corpos de prova de material compósito não envelhecido: (a) e (b) longitudinal com *roving* de tex 1100; (c) longitudinal com *roving* de tex 740; (d) transversal com *roving* de tex 1100.

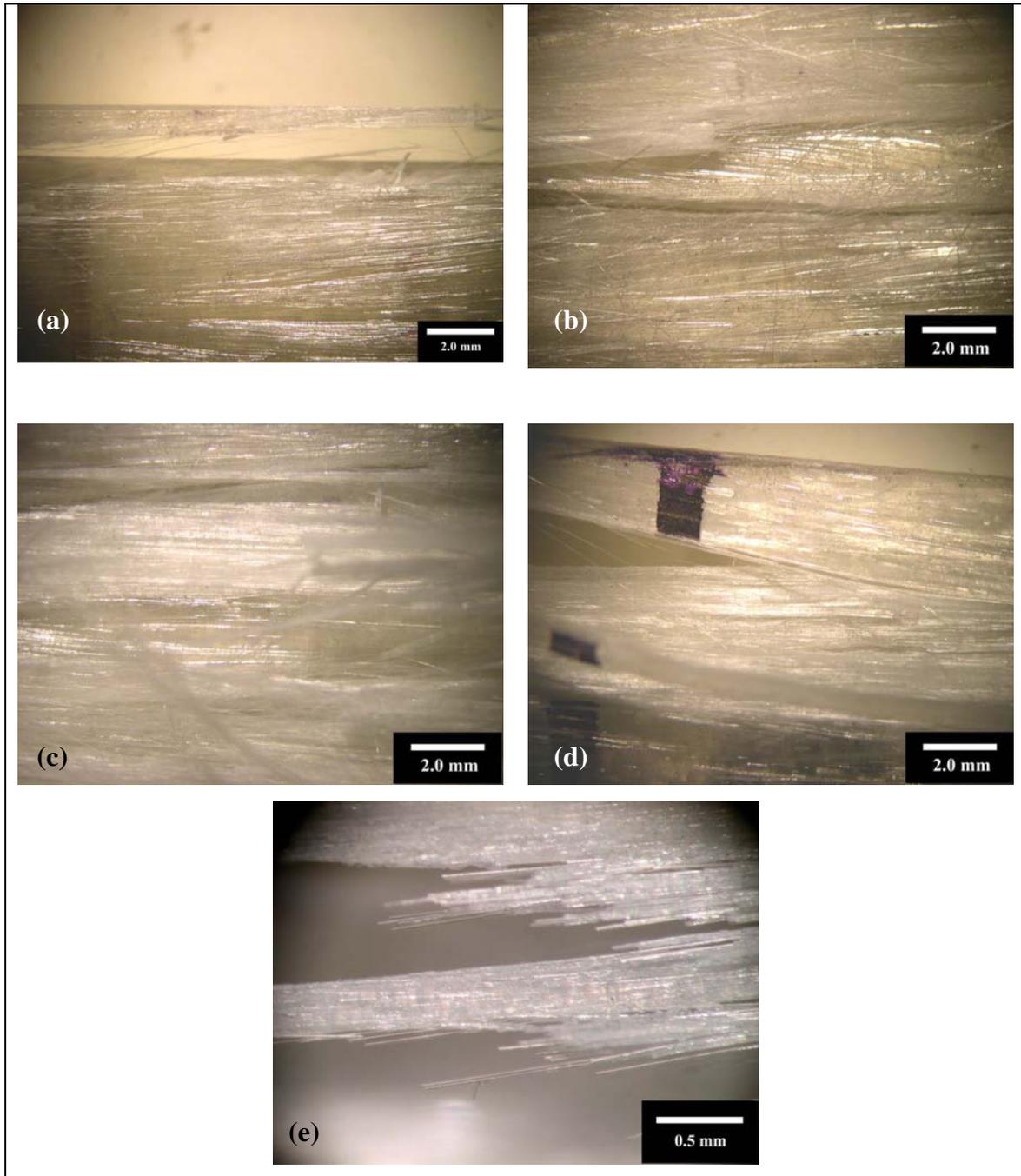


Figura 4.15: Imagens do aspecto da exposição das fibras na superfície de fratura do material compósito não envelhecido obtidas por microscopia estereoscópica: (a) e (b) corpo de prova longitudinal com *roving* de tex 1100; (c), (d) e (e) corpo de prova longitudinal com *roving* de tex 740.

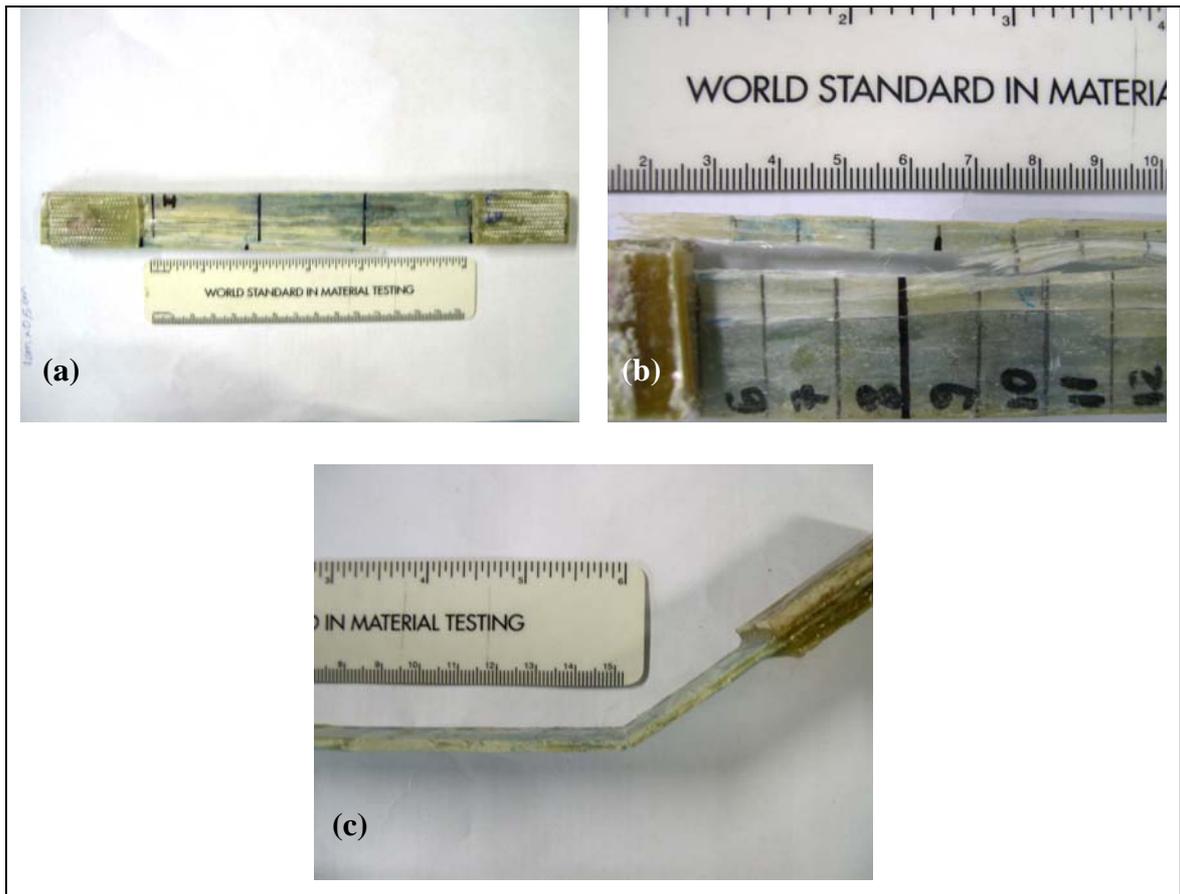


Figura 4.16: Aspecto de fratura do material compósito após envelhecimento em água:
(a) e (b) Corpo de prova longitudinal; (c) corpo de prova transversal.

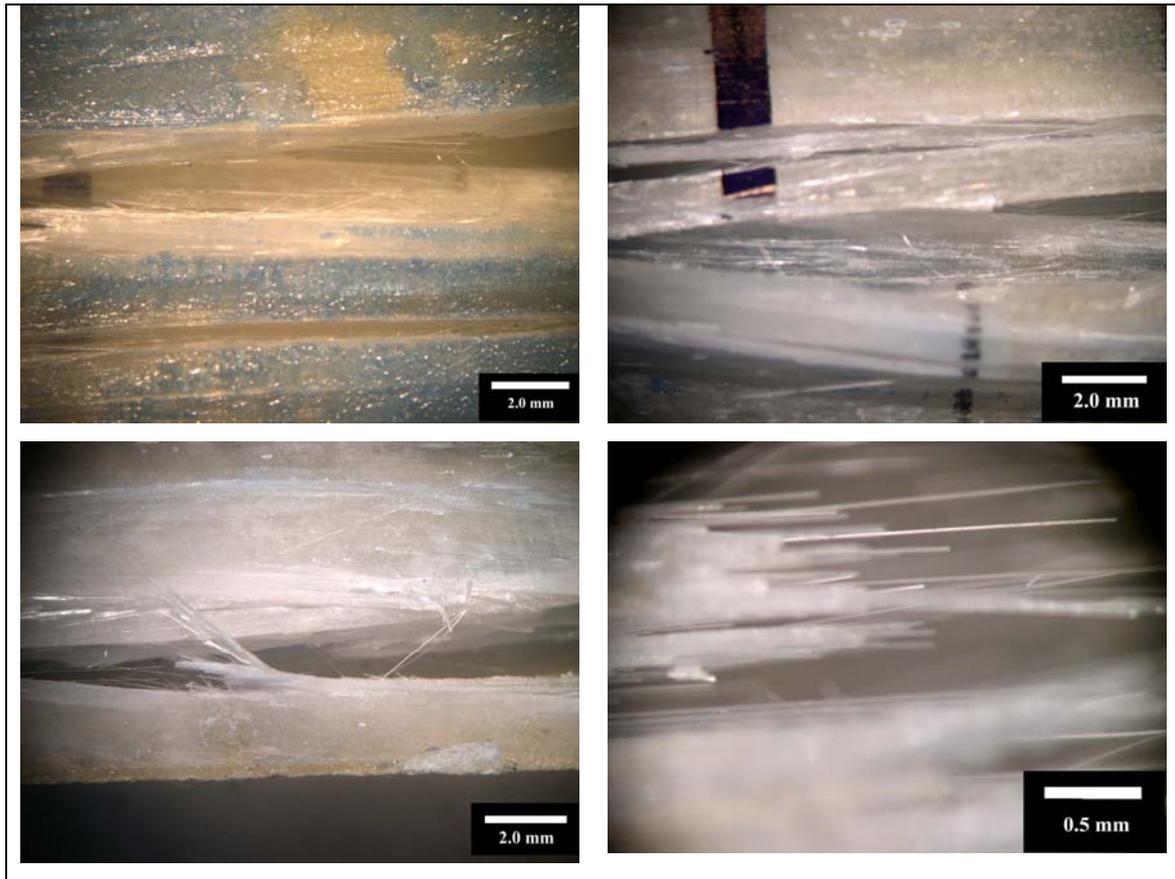


Figura 4.17: Imagens do material compósito longitudinal envelhecido obtidas em microscópio estereoscópio.

No trabalho realizado por FUJIYAMA [22] em sua tese de doutorado com compósito do tipo unidirecional de fibra de vidro e matriz de poliéster, o comportamento em fratura mostrou-se similar antes e após o envelhecimento em água. Essa análise foi feita a partir da utilização de microscópio estereoscópio.

4.7. Ensaio Hidrostático

Os valores médios obtidos para o diâmetro externo dos tubos sem e com reforço e para a espessura média do aço e da camada de reforço em compósito para as diferentes quantidades de camadas de fibras é apresentado na Tabela 4.10.

Tabela 4.8: Valores de diâmetro externo médio dos tubos sem e com reforço e de espessura média do aço e da camada de reforço de material compósito.

	Tubo sem Reforço	Tubo Reforçado		
Diâmetro médio (mm)	41,98	1 camada	2 camadas	3 camadas
		42,77	43,49	44,49
Espessura média (mm)	2,75	0,79	1,51	2,51

Os resultados encontrados para os valores de pressão máxima ($P_{m\acute{a}x}$) e pressão de colapso (P_C) relativos ao tubo sem reforço e com reforço para os diferentes tubos testados, denominados no presente trabalho de T1, T2, T3, T4, T5 e T6, estão listados na Tabela 4.10. Os gráficos pressão x tempo traçados a partir dos dados de ensaio se encontram no Apêndice A.

Tabela 4.9: Valores de pressão máxima e pressão de colapso para os diferentes tubos testados.

<i>Tubo</i>	<i>P_{máx} (MPa)</i>	<i>P_C (MPa)</i>
T1 (sem reforço)	53,20	53,20
T2 (1 camada de fibra)	55,20	53,60
T3 (1 camada de fibra)	57,30	54,00
T4 (2 camadas de fibra)	62,20	55,30
T5 (2 camadas de fibra)	68,20	53,60
T6 (3 camadas de fibra)	89,40	57,00

Os resultados mostram que na média houve um acréscimo de 5,73% na pressão máxima de ensaio para o reforço com uma camada de fibra em relação ao tubo sem reforço. Para o reforço com duas camadas o acréscimo médio foi de 22,56% e para o reforço com três foi de 68,04%. No caso das pressões de colapso, os acréscimos médios nos valores foram de 2,35%, 7,14% para os tubos reforçados com duas e três camadas, respectivamente. No caso do reforço de uma camada não foi observado acréscimo efetivo na pressão de ruptura, havendo uma pequena variação em relação ao tubo sem reforço, sendo esse acréscimo de 1,12%.

É necessário ressaltar que durante a realização do ensaio hidrostático com o tubo T5 foi verificado um vazamento de óleo de injeção na conexão com o transdutor de pressão. Assim, não sendo verificado nenhum dano no material compósito de reforço, optou-se por repressurizar o mesmo, submetendo-o novamente a outro ensaio. Isso pode ter gerado uma modificação nos valores de pressão máxima atingida e pressão de ruptura do tubo.

A análise dos gráficos mostra que para camadas de reforço mais espessas o tubo suportou maiores pressões. No entanto, o tempo transcorrido desde o início do ensaio até o colapso do tubo de aço apresentou queda com o aumento do número de camadas de fibra em relação ao aço não reforçado. Isso provavelmente ocorre pois o material compósito de reforço “segura” o escoamento do aço, resultando em um menor tempo suportado pela estrutura até o colapso.

No caso do tubo de aço que não recebeu reforço foi observado um aumento gradativo de pressão com o tempo até o colapso, onde a pressão de colapso iguala a pressão máxima suportada pelo tubo. Para os tubos reforçados foi observado aumento gradativo de pressão com o tempo até o rompimento da primeira fibra, onde ocorre uma queda repentina na pressão. A pressão volta então a aumentar até que haja novo rompimento e o comportamento prossegue dessa forma, conforme vão sendo rompidas as demais fibras de reforço, até que seja atingido o colapso, quando então ocorre uma queda brusca na pressão.

A partir da equação 2.9, citada anteriormente no capítulo de revisão bibliográfica, foi possível a obtenção dos valores de pressão de contato desenvolvida na interface dos dois cilindros, e então, aplicando os resultados na equação 2.10, igualmente citada no capítulo de revisão bibliográfica, os valores equivalentes de tensão nos tubos foram calculados. Com isso, foi possível traçar o nível de tensões (circunferencial) no tubo de aço no decorrer do ensaio para os tubos com uma, duas e três camadas de reforço. Os valores de tensão circunferencial máxima ($\sigma_{C \text{ máx}}$) atingida nos tubos de aço, tensão circunferencial no momento do colapso (σ_R) e nível de tensão circunferencial (σ_{eq}) gerada no aço do tubo reforçado quando a pressão aplicada atinge o valor da pressão de ruptura do tubo sem reforço, ou seja na pressão de 53,20 MPa, estão dispostos na Tabela 4.11. Os gráficos característicos de tensão circunferencial x tempo para o tubo não reforçado e para os tubos com 1,2 e 3 camadas de reforço são mostrados nas Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.20, respectivamente.

Tabela 4.10: Valores de tensão circunferencial máxima, tensão circunferencial no momento do colapso (ruptura) e nível de tensão no aço do tubo reforçado quando a pressão aplicada atinge o valor da pressão de ruptura do tubo sem reforço para os diferentes tubos testados.

<i>Tubo</i>	$\sigma_{C \text{ máx}} \text{ (MPa)}$	$\sigma_R \text{ (MPa)}$	$\sigma_{eq} \text{ (MPa)}$
T1 (sem reforço)	404,20	404,20	404,20
T2 (1 camada de fibra)	411,77	395,58	396,85
T3 (1 camada de fibra)	426,71	401,98	396,18
T4 (2 camadas de fibra)	458,67	407,91	392,30
T5 (2 camadas de fibra)	501,602	387,36	391,28
T6 (3 camadas de fibra)	645,86	412,10	384,34

O acréscimo médio na tensão circunferencial máxima para os tubos reforçados com uma, duas e três camadas de fibra foi de 3,72%, 18,74% e 59,78%, respectivamente. A tensão circunferencial desenvolvida no tubo de aço reforçado para a pressão aplicada equivalente a de ruptura do aço sem reforço apresentou uma queda média de 1,90%, 3,07% e 4,91% para os tubos com reforço de uma, duas e três camadas de fibra de vidro, respectivamente.

As equações utilizadas para os devidos cálculos (2.9 e 2.10) foram adaptadas para o caso em questão, podendo não ser adequadas para esse tipo de aplicação. A comprovação dos valores de nível de tensões gerados exige estudos mais aprofundados.

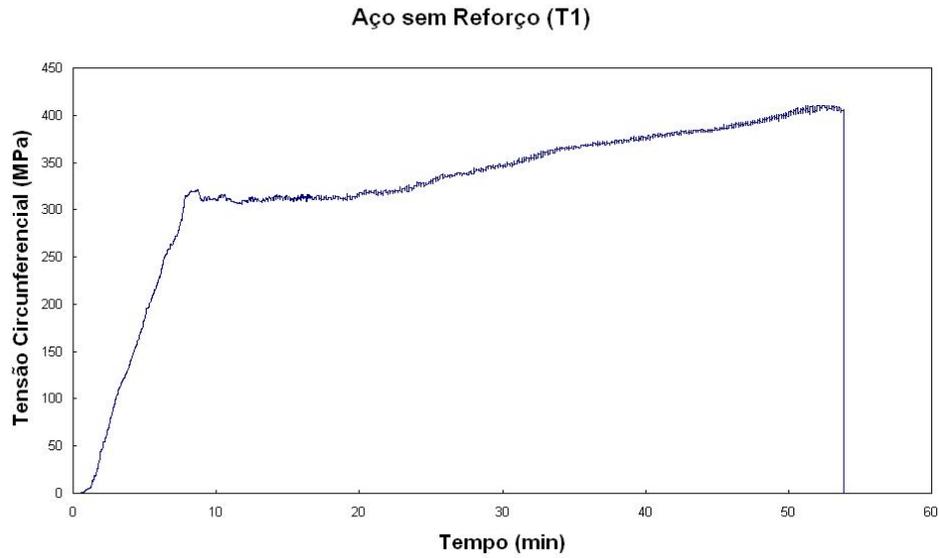


Figura 4.18: Gráfico tensão circunferencial x tempo para o tubo de aço que não recebeu reforço (tubo T1).

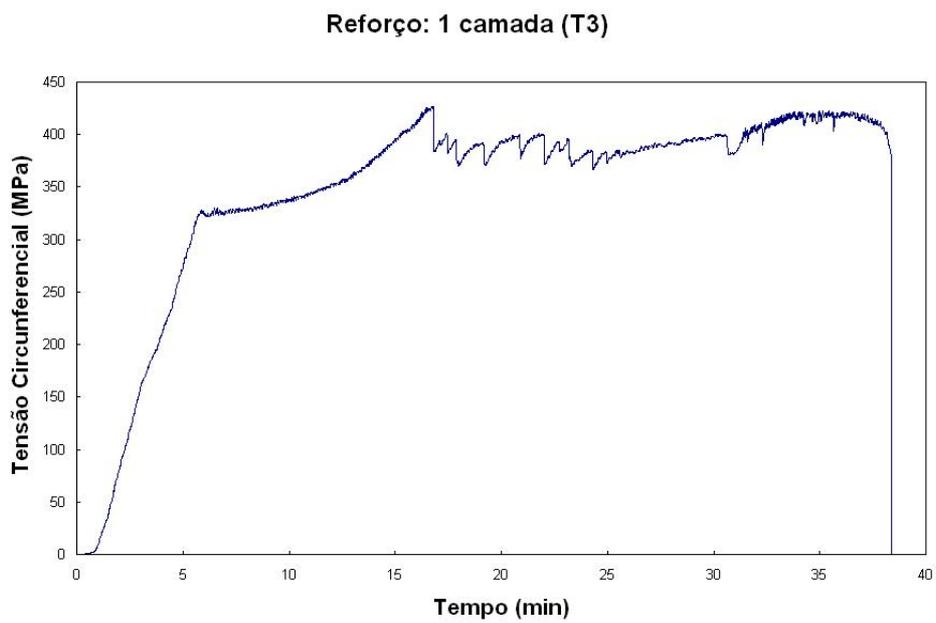


Figura 4.19: Gráfico tensão circunferencial x tempo característico do tubo de aço reforçado com uma camada de fibra (tubo T3).

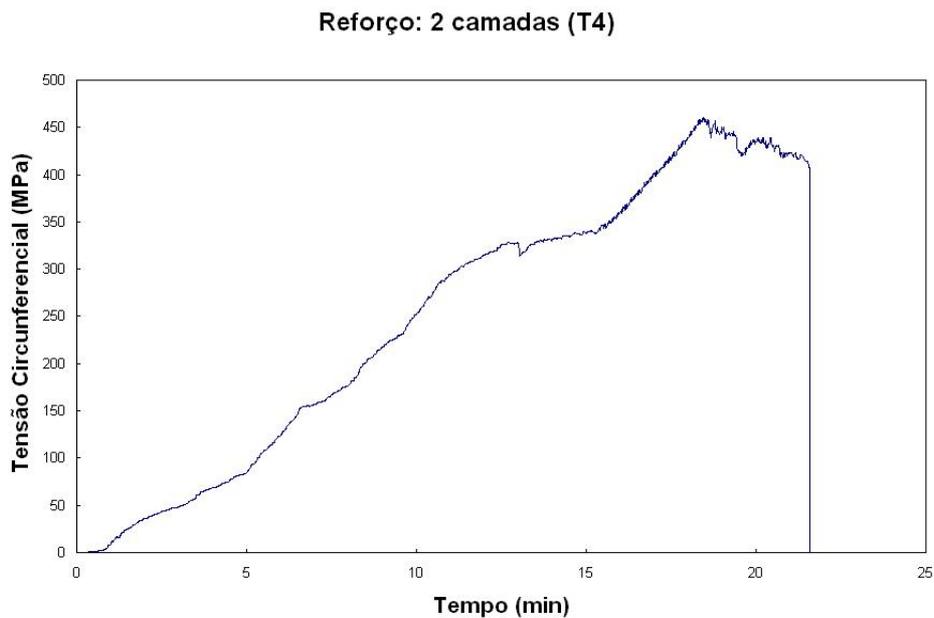


Figura 4.20: Gráfico tensão circunferencial x tempo característico do tubo de aço reforçado com duas camadas de fibra (tubo T4).

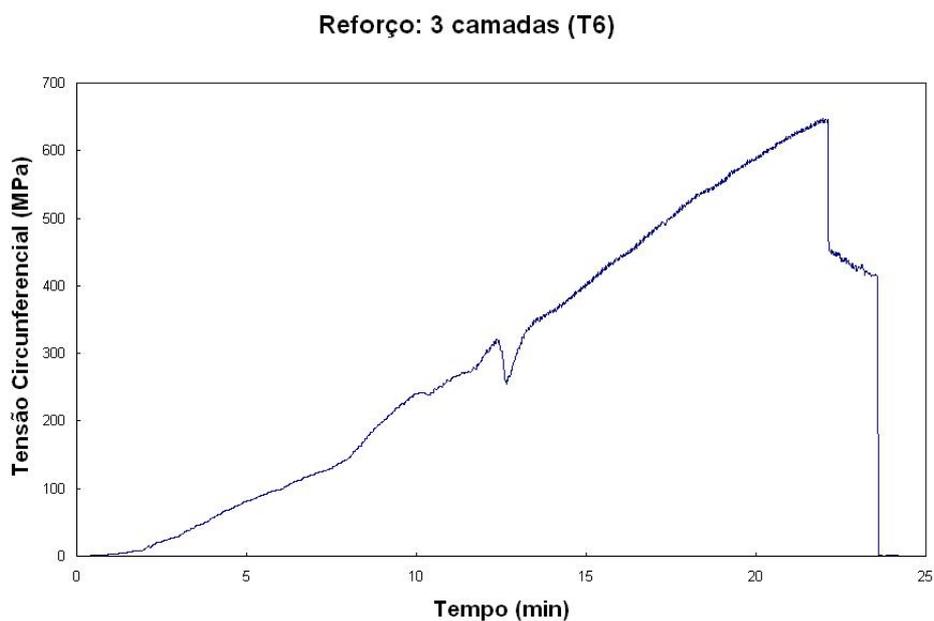


Figura 4.21: Gráfico tensão circunferencial x tempo característico do tubo de aço reforçado com três camadas de fibra (tubo T6).

Os gráficos tensão circunferencial x tempo referentes aos demais tubos se encontram no Apêndice A.

A Figura 4.22 mostra os tubos com e sem reforço após o ensaio hidrostático.

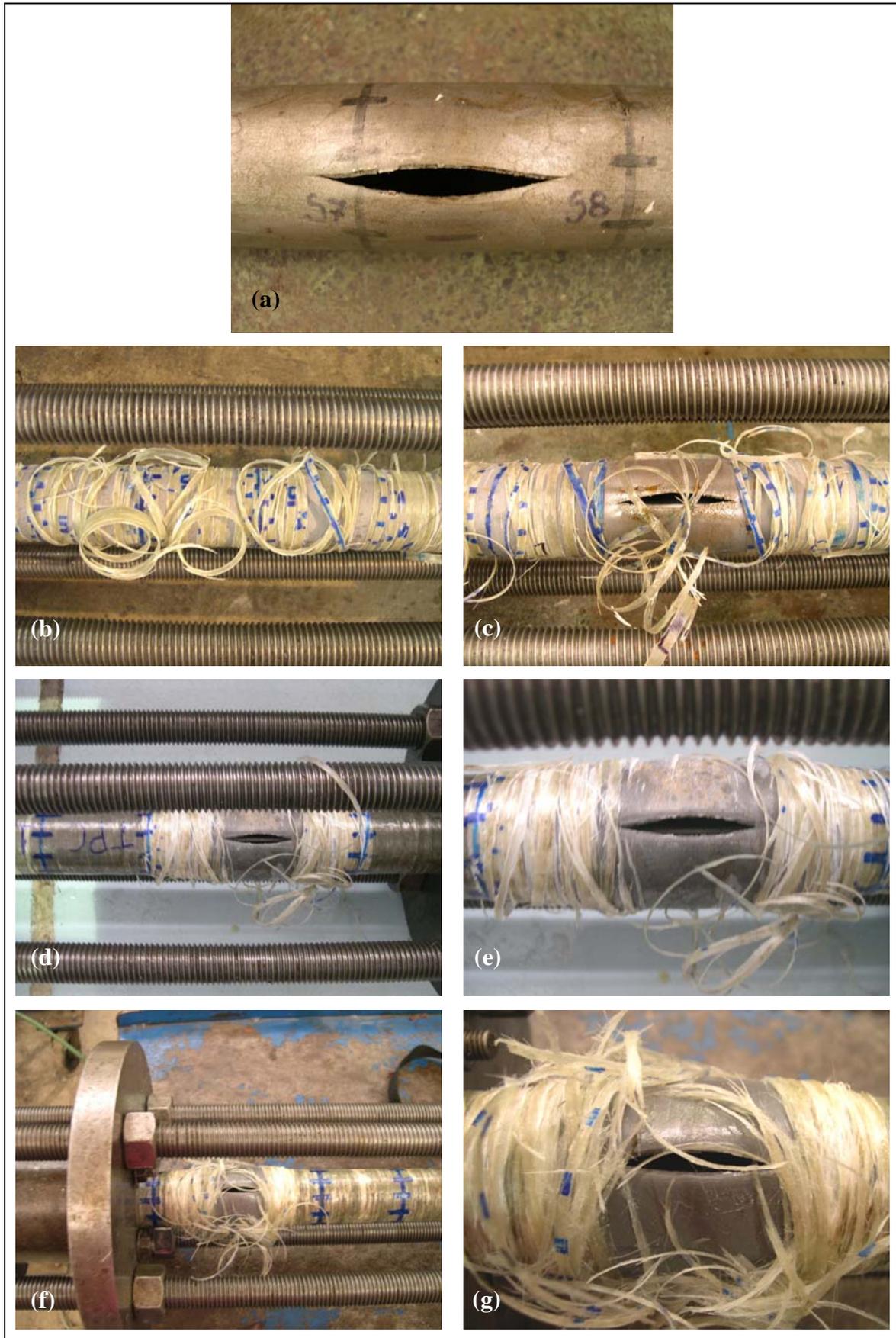


Figura 4.22: Tubos após colapso: (a) Aço sem reforço; (b) e (c) reforçado com uma camada, (d) e (e) reforçado com 2 camadas; (f) e (g) reforçado com 3 camadas.

Pode-se notar que o reforço com apenas uma camada de fibra praticamente não ofereceu reforço ao aço, sendo o compósito completamente arrancado do tubo com a realização do ensaio. Ao longo de todo o tubo o compósito soltou-se da superfície de forma que em nenhum local a aderência foi mantida. Para o enrolamento com duas e três camadas o compósito manteve-se preso ao aço exceto na região do colapso e próximo a este. No caso do enrolamento com duas camadas pouco foi o aumento registrado na pressão máxima suportada pelo tubo. Já para o enrolamento com três camadas o acréscimo de pressão máxima suportada foi mais significativo. Diante desse resultado, faz-se necessário reforçar que o número máximo de camadas de fibras enroladas foi baixo para que se obedecesse as limitações do equipamento. Caso contrário, ou seja, se fossem avaliados reforços mais espessos e eventualmente mais eficazes, corria-se o risco de parar o ensaio antes mesmo da ocorrência de colapso para evitar que se danificasse o equipamento.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

- ❖ A partir dos resultados do ensaio de tração juntamente com a análise estatística realizada verificou-se que a mudança no Tex dos rovings de fibra de vidro não ocasionou nenhuma diferença significativa nas propriedades mecânicas do material compósito.
- ❖ Os materiais compósitos desenvolvidos que não sofreram tratamento higrotérmico apresentaram boas propriedades mecânicas em termos de resistência mecânica, deformação até a fratura, tenacidade e módulo de elasticidade, adequados para o tipo de aplicação.
- ❖ O tratamento de envelhecimento do material compósito ocasionou o empobrecimento de suas propriedades mecânicas causando um aumento excessivo no módulo de elasticidade e queda significativa na resistência mecânica, deformação até a fratura e tenacidade do material. A submissão do material a temperatura de 60°C após a cura a temperatura ambiente funcionou como um tratamento de pós-cura no material, afetando suas propriedades. Isso torna o material não aplicável para o objetivo em questão, pois o duto reforçado estará sujeito a ação da temperatura quando em operação.
- ❖ As análises de microscopia ótica realizadas para o material compósito não revelaram nenhuma alteração na microestrutura do material com o tratamento de envelhecimento, não sendo verificada nenhuma erosão na matriz, nem danificação na interface fibra-matriz.
- ❖ As análises fractográficas realizadas por microscopia estereoscopia não diagnosticaram nenhuma modificação no aspecto de fratura do material compósito com o tratamento de envelhecimento realizado.
- ❖ A partir dos ensaios hidrostáticos realizados verificou-se que o material compósito forneceu acréscimo de resistência ao aço do duto suportando pressões máximas mais elevadas com o aumento do número de camadas de fibra de vidro.

O reforço com 3 camadas mostrou-se bem mais efetivo do que o reforço com uma e duas camadas, ressaltando-se que não foi possível a produção de tubos com quantidades maiores de camadas de fibra para que as limitações do equipamento não fossem ultrapassadas.

- ❖ A análise analítica realizada produziu resultados satisfatórios. Os valores máximos de tensão circunferencial suportados pelo tubo reforçado apresentaram um ganho de 3,72%, 18,74% e 59,78% para o reforço com uma, duas e três camadas de fibras, respectivamente, comprovando a eficiência do reforço desenvolvido. Já os valores de nível de tensão circunferencial gerada no aço do tubo reforçado quando a pressão aplicada atinge o valor da pressão de ruptura do tubo sem reforço apresentaram queda de 1,90%, 3,07% e 4,91% para o reforço com uma, duas e três camadas de fibras, respectivamente, conforme previsto.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Utilização de uma formulação de resina vinil éster que quando submetida a temperaturas mais elevadas não afete as propriedades mecânicas do material compósito de forma a comprometer sua utilização na aplicação em questão.
- ❖ Realização de análise numérica através da utilização de um software de elementos finitos para que possa ser estimado o comportamento do duto de aço com e sem reforço de material compósito, visando uma comparação com os resultados experimentais e o cálculo analítico realizado.
- ❖ Realização de um estudo mais aprofundado para avaliação da integridade da interface fibra-matriz do material compósito após o tratamento higrotérmico, a fim de diagnosticar possíveis danos à esta após a submissão do material ao tratamento.
- ❖ Estudar a possibilidade de inserção de partículas nanométricas na matriz do material compósito como uma forma alternativa de melhorar as propriedades mecânicas do material compósito, mantendo-as adequadas após o processo de pós-cura do material.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HIPPERT JUNIOR, E., “Avaliação de Defeitos Planares em Dutos através de Metodologia Micromecânica”, *Boletim Técnico da Petrobrás*, Rio de Janeiro, v.46, n.1/2, pp.1-20, 2003.
- [2] FURTADO, F., FERNANDES, T., “A Grande Teia Subterrânea”, *Revista de Divulgação Científica da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência – Ciência Hoje*, v. 31, pp. 75-82, 2002.
- [3] www.cetesb.sp.gov.br, consultado em Janeiro de 2004.
- [4] KENNEDY, J. L., *Oil and Gas Pipeline Fundamentals*, 2 ed. USA, Penn Well Publishing Company, 1993.
- [5] Specification for Line Pipe, API specification 5L, 43 ed. Washington, American Petroleum Institute, march 2004.
- [6] DA SILVA, M. S., *Determinação da Tenacidade à Fratura de Aços para Dutos API X60 Utilizando a Metodologia de Integral J com Determinação do Tamanho da Trinca por Queda de Potencial*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- [7] www.fasal.com.br/seção, consultado em dezembro de 2003.
- [8] www.petroequimica.com.br, consultado em março de 2004.
- [9] www.spsystem.com, consultado em janeiro de 2005.
- [10] LANEY, P., “Use of Composite Pipe Materials in the Transportation of natural Gas”, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Fossil Energy Technologies Department, 2002.
- [11] www.redrockstore.com/resin.htm, consultado em Janeiro de 2004.

- [12] www.azom.com, consultado em junho de 2004.
- [13] LIMA SOBRINHO, L., *Desenvolvimento de Matriz Polimérica para Material Compósito visando o Reforço de Dutos de Aço*, Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [14] LIONETTO, F., RIZZO, R., LUPRANO, V. A. M. et al, “Phase Transformation during the Cure of Unsaturated Polyester Resins” *Materials Science & Engineering A*, v.370, pp. 284-287, 2004.
- [15] CLARKE, J., L., *Structural Design of Polymer Composites, Eurocomp Design Code and Handbook*, 1 ed. London, E FN SPON, 1996.
- [16] www.netcomposites.com, consultado em abril de 2004.
- [17] GOODMAN, S. H., *Handbook of Thermoset Plastics*, 2 ed. New Jersey, Noyes Publications, 1998.
- [18] DA SILVA, A. L. N., TEIXEIRA, S. C. S., WIDAL, A. C. C. et al., “Mechanical Properties of Polymer Composites Based on Epoxy Vinyl Ester Resin and Glass Fiber”, *Polymer Testing*, v.20, pp.895-899, 2001.
- [19] CHAWLA, K. K., *Composite Materials, Science and Engineering*, 2 ed. New York, Springer-Verlag, 1998.
- [20] www.fiberex.com, consultado em janeiro de 2004.
- [21] www.excelindustry.net, consultado em janeiro de 2004.
- [22] FUJIYAMA, R. T., *Materiais Compósitos para Reparo de Dutos em Ambiente Terrestre com Defeitos Internos*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

- [23] LUBIN, G., *Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites*, New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1969.
- [24] www.owenscorning.com.br, consultado em abril de 2004.
- [25] SCHAFFER, J. P., SAXENA, A., ANTOLOVICH, S. D. *et al.*, *The Science and Design of Engineering Materials*, Chicago, Richard D. Irwin Inc, 1995.
- [26] GIBSON, R. F., *Principles of Composite Material Mechanics*, 1 ed. New York, Mc Graw-Hill, 1994.
- [27] www.angelfire.com/nt/sdt2000/manual.html, consultado em dezembro de 2003.
- [28] PRAKASH, B. G., “AUTOLAY – a GUI-based Design and Development Software for Laminated Composite Components”, *Computers & Graphics*, v.23, pp.95-110, 1999.
- [29] STOCKTON, S. L., CORPS OF ENGINEERS WASHINGTON DC, *Engineering and Design: Composite Materials of Civil Engineering Structures*, Engineer Technical Letter Department, Department of the Army Corps of Engineers, Washington, 1997.
- [30] MORIOKA, K., TOMITA, Y., “Effect of Lay-up Sequences on Mechanical Properties and Fracture Behavior of CFRP Laminate Composites”, *Materials Characterization*, v.45, pp.125-136, 2000.
- [31] www.compositesworld.com, consultado em abril de 2004.
- [32] “Filament Winding: Basic Principles and New Technology”, *Reinforced Plastics*, v.38, pp. 38-41, 1994.
- [33] CALLISTER JUNIOR, W. D., *Materials Science and Engineering, an Introduction*, 3 ed. New York, John Wiley & Sons, 1994.

- [34] COSTA JUNIOR, A. A., PEREIRA, F. F., “Projeto, Fabricação e Teste de Silenciadores em Materiais Compósitos”, Projeto de Fim de Curso, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil 1997.
- [35] MERTINY, P., ELLYIN, F., HOTHAN, A., “An Experimental Investigation on the Effect of Multi-Angle Filament Winding on the Strength of Tubular Composite Structures”, *Composites Science and Technology*, v.64, pp. 1-9, 2004.
- [36] SALA, G., “Composite Degradation Due to Fluid Absorption”, *Composites. Part B. Engineering*, v.31, pp. 357-373, 2000.
- [37] KAWAGOE, M., TAKESHIMA, M., NOMIYA, M. *et al.*, “Microspectroscopic Evaluations of the Interfacial Degradation by Absorbed Water in a Model Composite of an Aramid Fibre and Unsaturated Polyester”, *Polymer*, v.40, pp. 1373-1380, 1999.
- [38] LIAO, K., SCHULTHEISZ, C. R., HUNSTOUN, D. L., “Effects of Environmental Aging on the Properties of Pultruded GFRP”, *Composites.PartB:Engineering*, v.30, pp.485-493, 1999.
- [39] NAKAI, A., IKEGAKI, S., HAMADA, H. *et al.*, “Degradation of Braided Composites in Hot Water”, *Composites Science and Technology*, v.60, pp.325-331, 2000.
- [40] VADDADI, P., NAKAMURA, T., SINGH, R., P., “Transient Hygrothermal Stresses in Fiber Reinforced Composites: a Heterogeneous Characterization Approach”, *Composites. PartA: Applied Science and Manufacturing*, v.34, pp. 719-730, 2003.
- [41] GONZALÉZ-BENITO, J., BRAVO, J., MIKES, F. *et al.*, “Fluorescence Labels to Monitor Water Absorption in Epoxy Resins”, *Polymer*, v.44, pp. 653-659, 2003.
- [42] LAWRENCE, S. St., WILLETT, J. L., CARRIERE, C. J., “Effect of Moisture on the Tensile Properties of Poly (Hydroxy Ester Ether)”, *Polymer*, v.42, pp. 5643-5650, 2001.

- [43] THOMASON, J. L., “The Interface Region in Glass Fibre-Reinforced Epoxy Resin Composites : 2. Water Absorption, Voids and the Interface, *Composites*, v.26, pp. 477-485, 1995.
- [44] ZHOW, J., LUCAS, J. P., “Hygrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: The Nature of Water in Epoxy”, *Polymer*, v.40, pp. 5505-5512, 1999.
- [45] APICELLA, A., MIGLIARES, C., NICOLAIS, L. *et al.*, “The Water Ageing of Unsaturated Polyester-Based Composites: Influence of Resin Chemical Structure”, *Composites*, v.14, pp. 387-392, 1983.
- [46] APICELLA A., MIGLIARESI C., NICODEMO L. *et al.*, “Water Sorption and Mechanical Properties of a Glass-Reinforced Polyester Resin”, *Composites*, v. 82, pp. 406-410, 1982.
- [47] CHU, W., LIXIN, W., KARBHARI, V. M., “Durability Evaluation of Moderate Temperature Cured E-Glass/Vinylester Systems”, *Composite Structures*, v. 66, pp. 367-376, 2004.
- [48] ROY, R., SARKAR, B. K., BOSE, N. R., “Effects of Moisture on the Mechanical Properties of Glass Fibre Reinforced Vinylester Resin Composites”, v.24, pp. 87-94, 2001.
- [49] BUCK, S. E., LISCHER, D. W., NASSER, S. N., “The Combined Effects of Load, Temperature, and Moisture on the Durability of E-Glass/ Vinyl Ester Composite Materials”, *42nd International SAMPE Symposium*, May 4-8, 1997.
- [50] ZHOU, J., LUCAS, J. P., “The Effect of Water Environment on Anomalous Absorption Behaviour in Graphite/Epoxy Composites”, *Composites Science and Technology*, v.53, pp. 57-64, 1995
- [51] PERREUX, D., SURI, C., “A Study of the Coupling the Phenomena of Water Absorption and Damage in Glass/Epoxy Composite Pipes”, *Composites Science and Technology*, v.57, pp. 1403-1413, 1997.

- [52] MARSHALL, J. M., HOPE, P. S., WARD, I. M., “Sorptions and Diffusion in Highly Oriented Polyethylene”, *Polymer Reports*, v.23, pp. 22-23, 1982.
- [53] PÉREZ, C., COLLAZO, A., IZQUIERDO, M. *et al.*, “Characterization of the Barriere Properties of Different Paint Systems. Part II. Non-Ideal Diffusion and Water Uptake Kinetics”, *Progress in Organic Coatings*, v.37, pp. 169-177, 1999.
- [54] SPRINGER, A., C., SPRINGER, G. S., SANDERS, B. A., “Moisture Absorption of Polyester-EGlass Composites”, *Journal Composite Materials*, v.14, pp. 142-153, 1980.
- [55] VAN DER WEL, G. K., ADAN, O. C. G., “Moisture in Organic Coatings – a Review”, *Progress in Organic Coatings*, v.37, pp. 1-14, 1999.
- [56] LONG, F. A., RICHMAN, D., *Journal of American Chemical Society*, 82 (1960) 513 apud SOUSA, A. N., Exame de Qualificação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- [57] SRIVASTAVA, V. K., “Influence of Water Immersion on Mechanical Properties of Quasi-Isotropic Glass Fibre Reinforced Epoxy Vinylester Resin Composites”, *Materials Science and Engineering A*, v. 263, pp. 56-63, 1999.
- [58] FRAGA, A. N., ALVAREZ, V. A., VÁSQUEZ, A. *et al.*, “Relationship Between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites”, *Composite Materials*, v.37, pp. 1553-1574, 2003.
- [59] HARPER, J. F., NAEEM, M., “The Moisture Absorption of Glass Fibre Reinforced Vinylester and Polyester Composites”, *Materials & Design*, v.10, pp. 297-300, 1989.
- [60] www.clockspring.com, consultado em novembro de 2003.
- [61] www.strongbackcorp.com, consultado em novembro de 2003.
- [62] www.rust.com.br, consultado em novembro de 2003.

[63] TELLES, P. C. S., *Tubulações Industriais, Cálculo*, 7 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 1987.

[64] ROYLANCE, D., *Pressure Vessels*, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, 2001.

[65] LOUREIRO, S. M. N. A., *Reforço de Vasos de Pressão por Material Compósito de Matriz Polimérica*, Tese de M.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

[66] OLIVEIRA JUNIOR. S.C., NETTO, T. A., PASQUALINO, I. P., “Estudo Numérico Experimental de Cascas Cilíndricas Tipo ‘Alumínio + Material Compósito’ sob a Ação de Pressão Externa”, *20º Congresso Nacional de Transportes Marítimos, Construção Naval e Offshore*, 2003.

[67] www.derakane.com, consultado em agosto de 2004.

[68] ASTM D 3039M-95, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials, In: 1995 Annual Book of ASTM Standards, v.15.03, pp. 114-123, 1995.

[69] ASTM E 8M-99, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”, In: 1999 Annual Book of ASTM Standards, v.03.01, pp. 78-98, 1999.

[70] ASTM D 5229-01, “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, Philadelphia, pp. 550-563, 2001.

[71] LOUREIRO, J. F., *Influência da Corrosão na Resistência Limite de Dutos sob Pressão Interna*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

[72] DIETER, G. E., *Metalurgia Mecânica*, 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S. A., 1981.

[73] LEE, S. M., *Handbook of Composite Reinforcements*, California, VHC Publishers, 1993.

APÊNDICE A

Ensaio Hidrostático

Gráficos pressão x tempo de todos os tubos ensaiados e gráficos tensão circunferencial x tempo dos demais tubos (não apresentados anteriormente no capítulo 4)

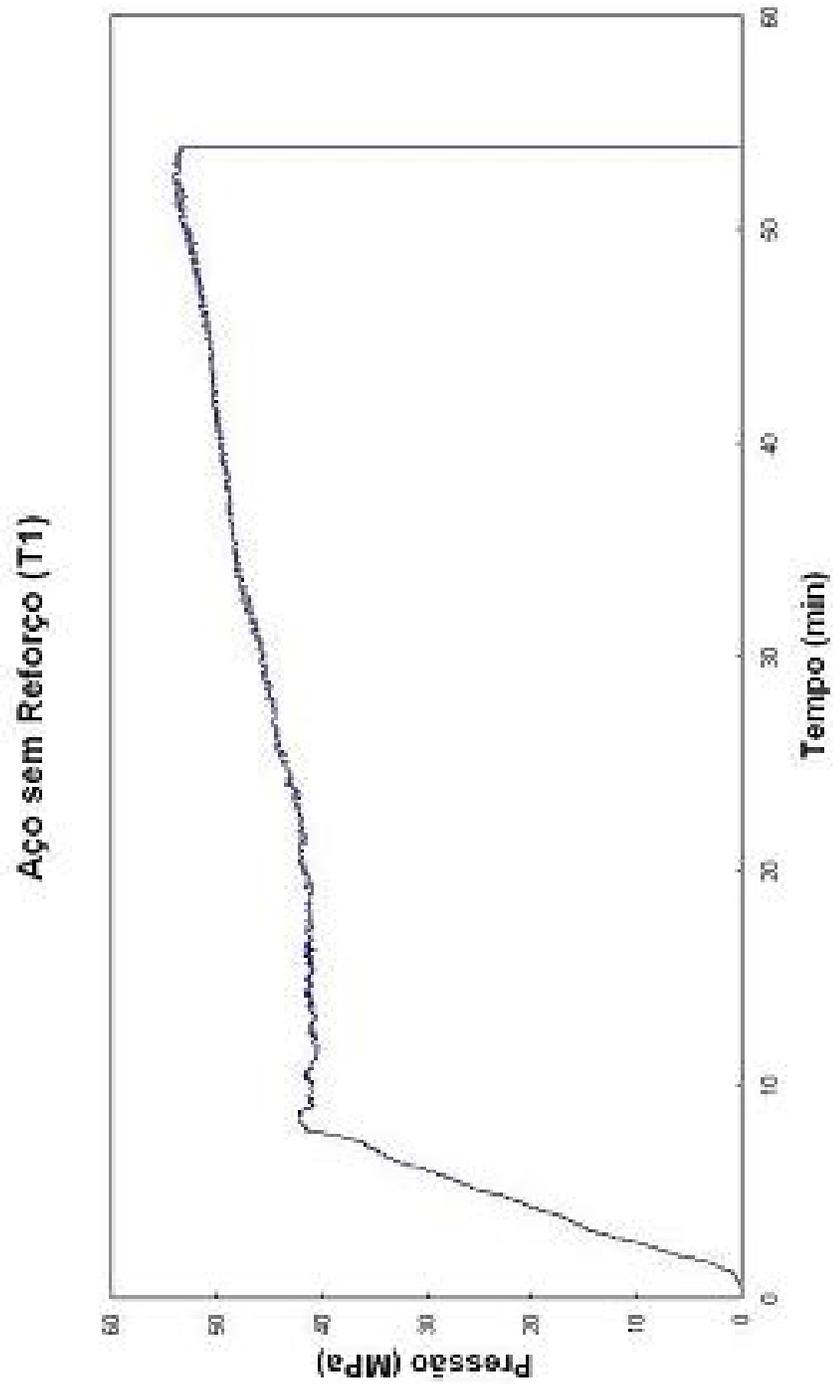


Figura A1: Gráfico pressão x tempo para o tubo de aço não reforçado.

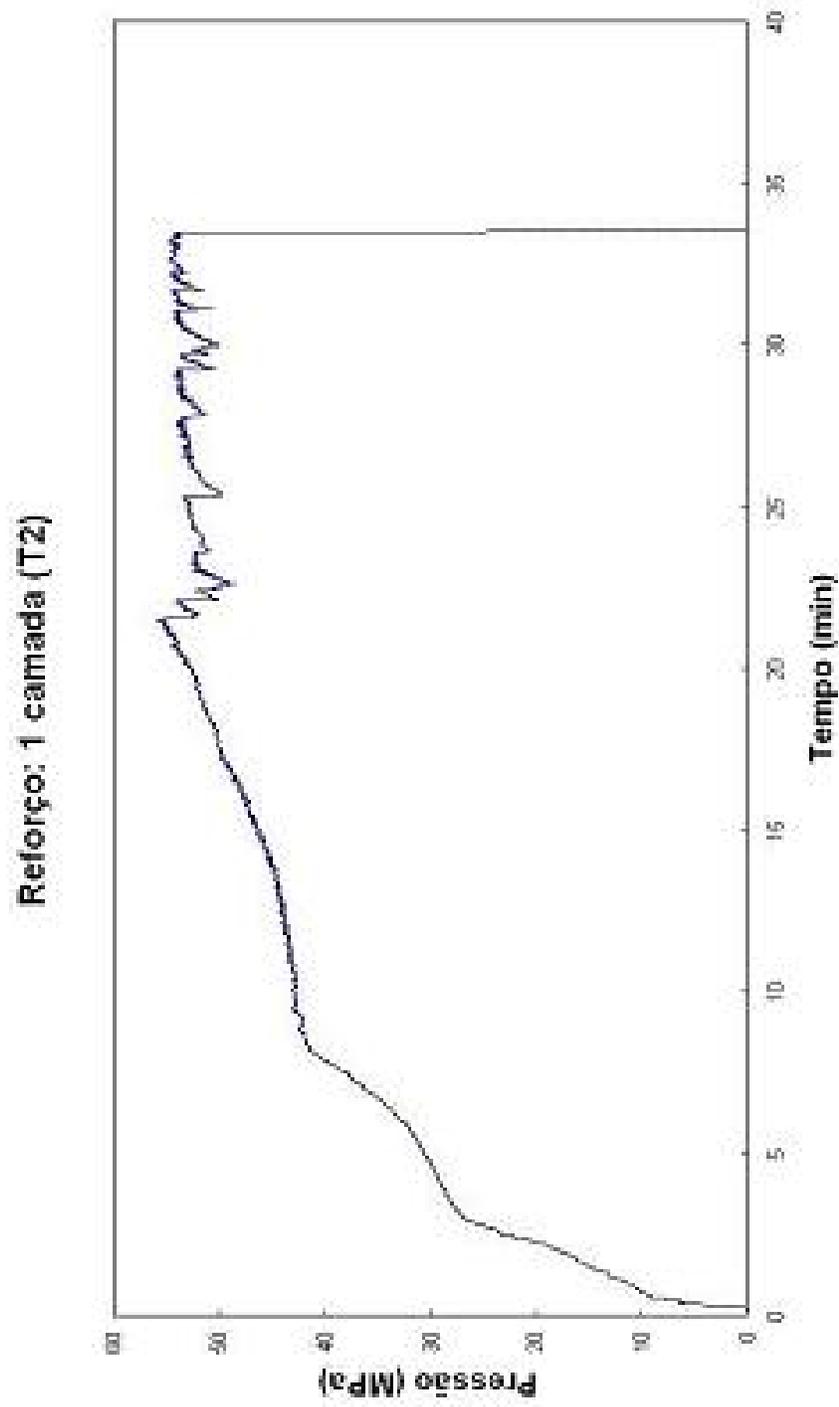


Figura A2: Gráfico pressão x tempo para o tubo T2 reforçado com uma camada de fibra.

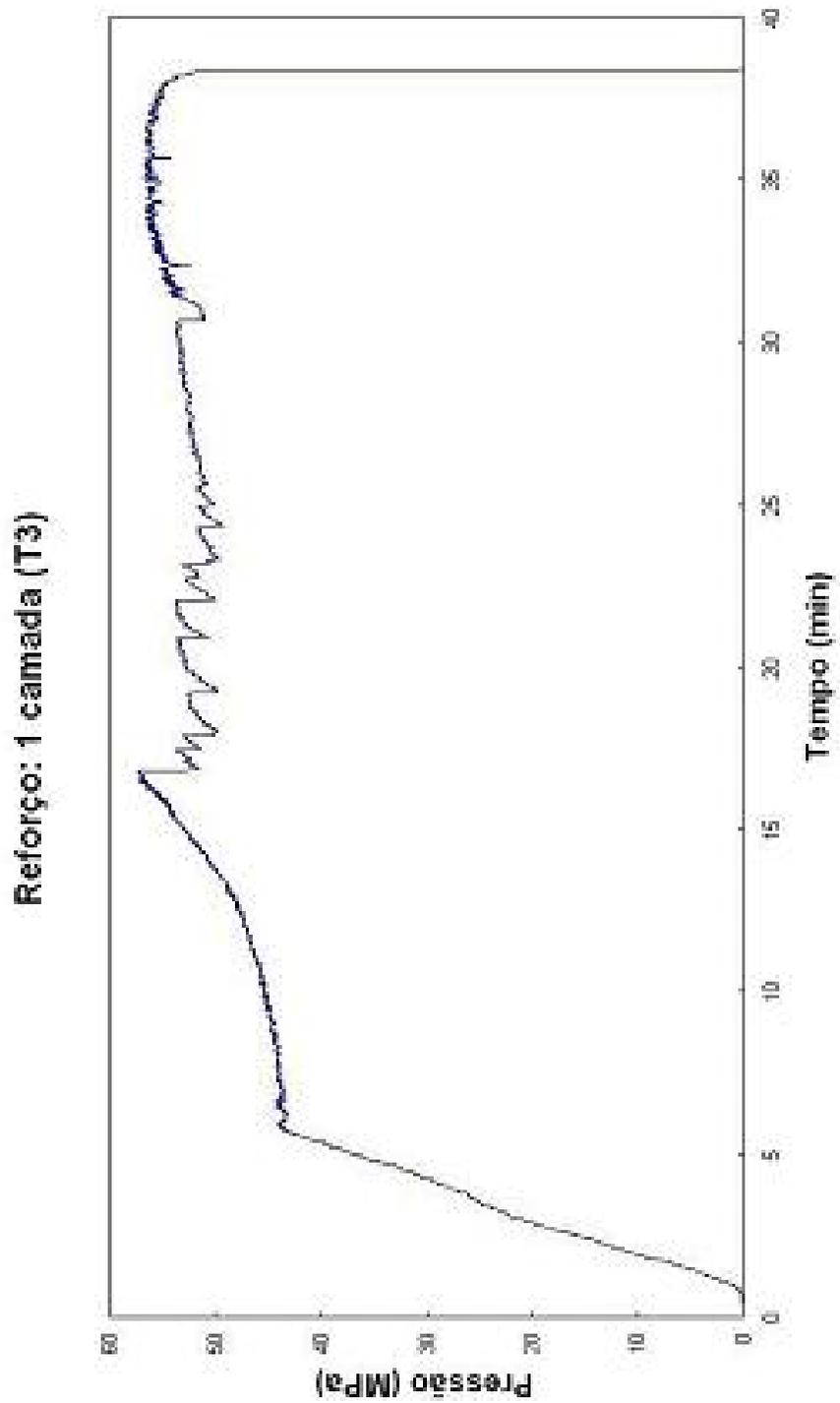


Figura A3: Gráfico pressão x tempo para o tubo T3 reforçado com uma camada de fibra.

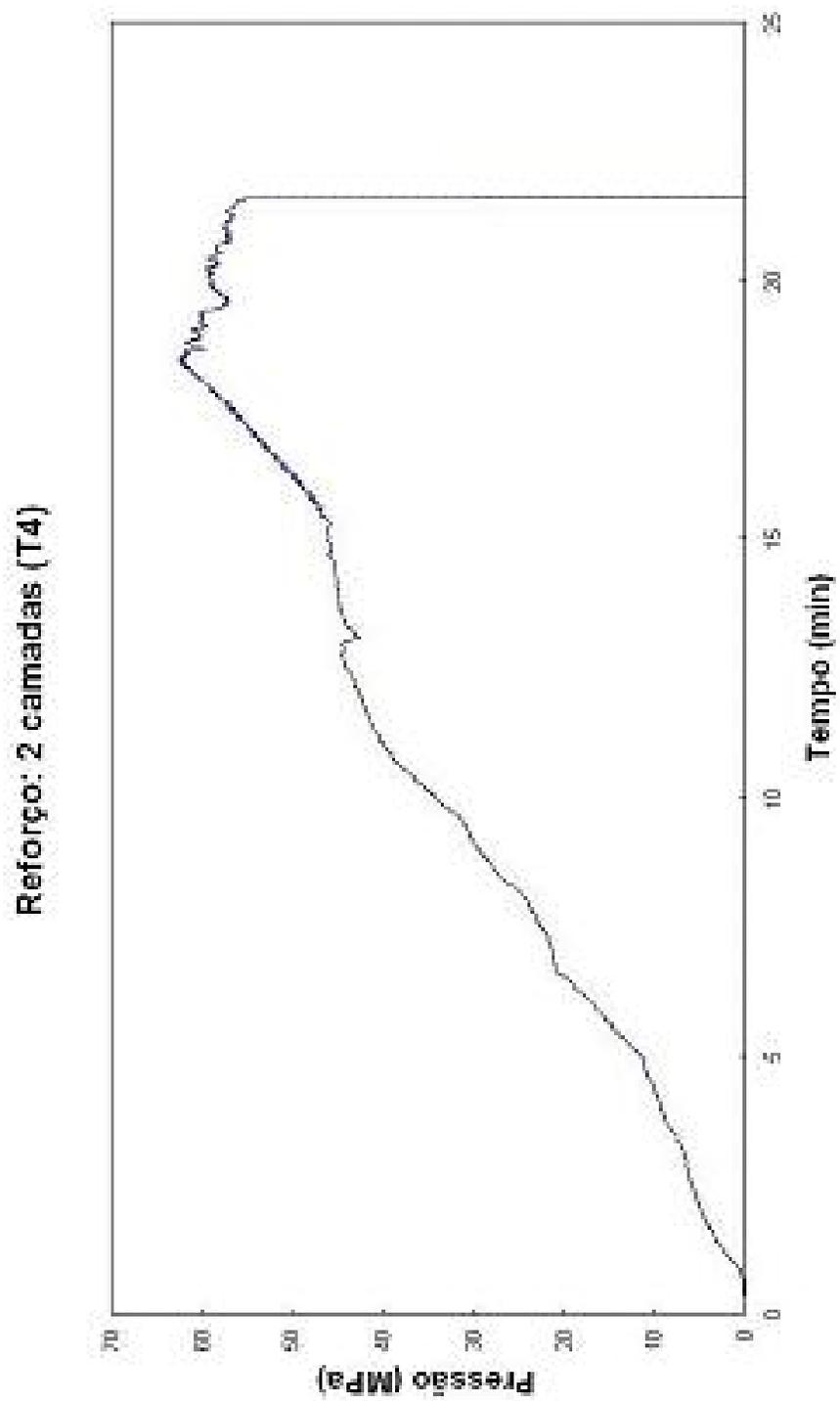


Figura A4: Gráfico pressão x tempo para o tubo T4 reforçado com duas camadas de fibra.

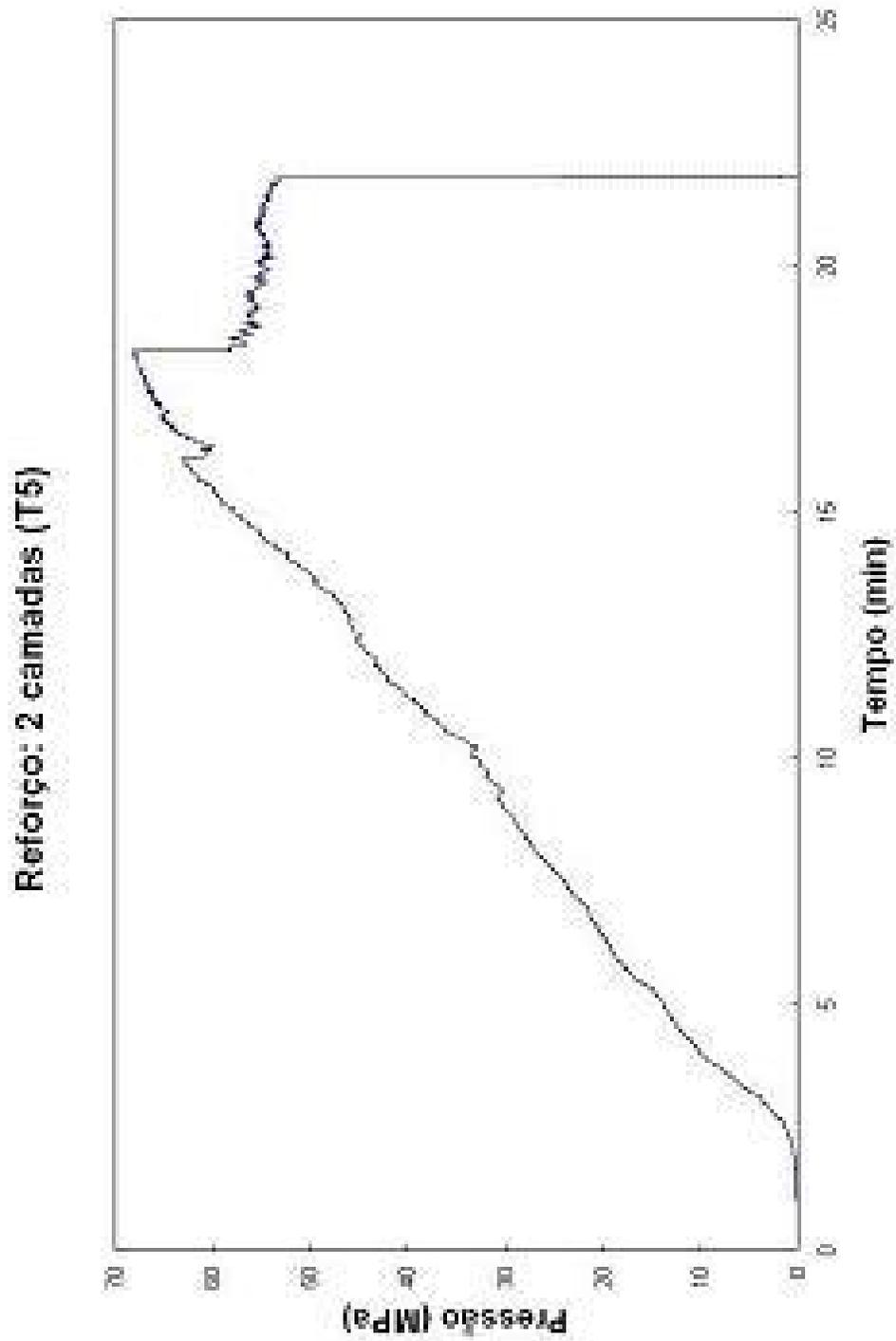


Figura A5: Gráfico pressão x tempo para o tubo T5 reforçado com duas camadas de fibra.

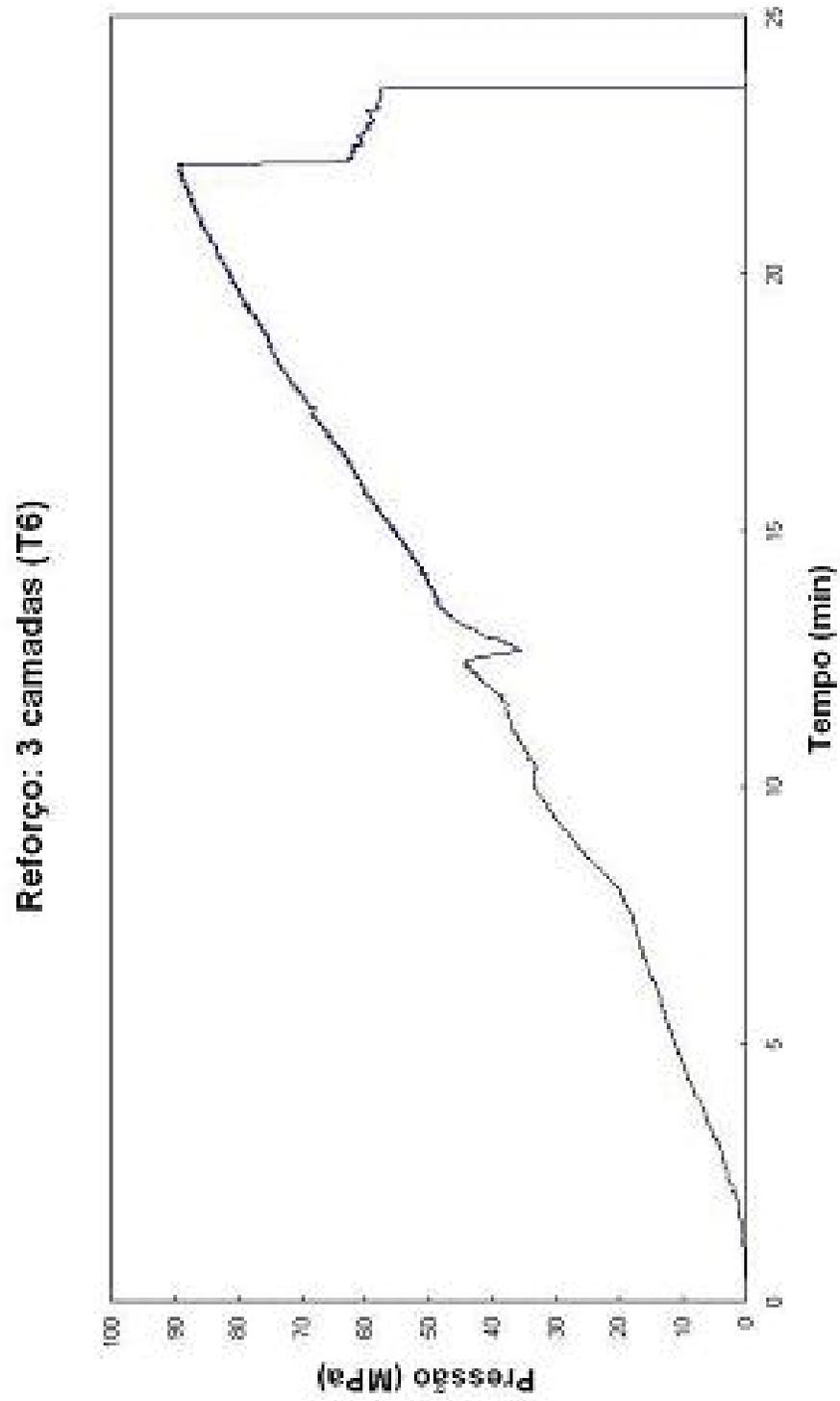


Figura A6: Gráfico pressão x tempo para o tubo T6 reforçado com três camadas de fibra.

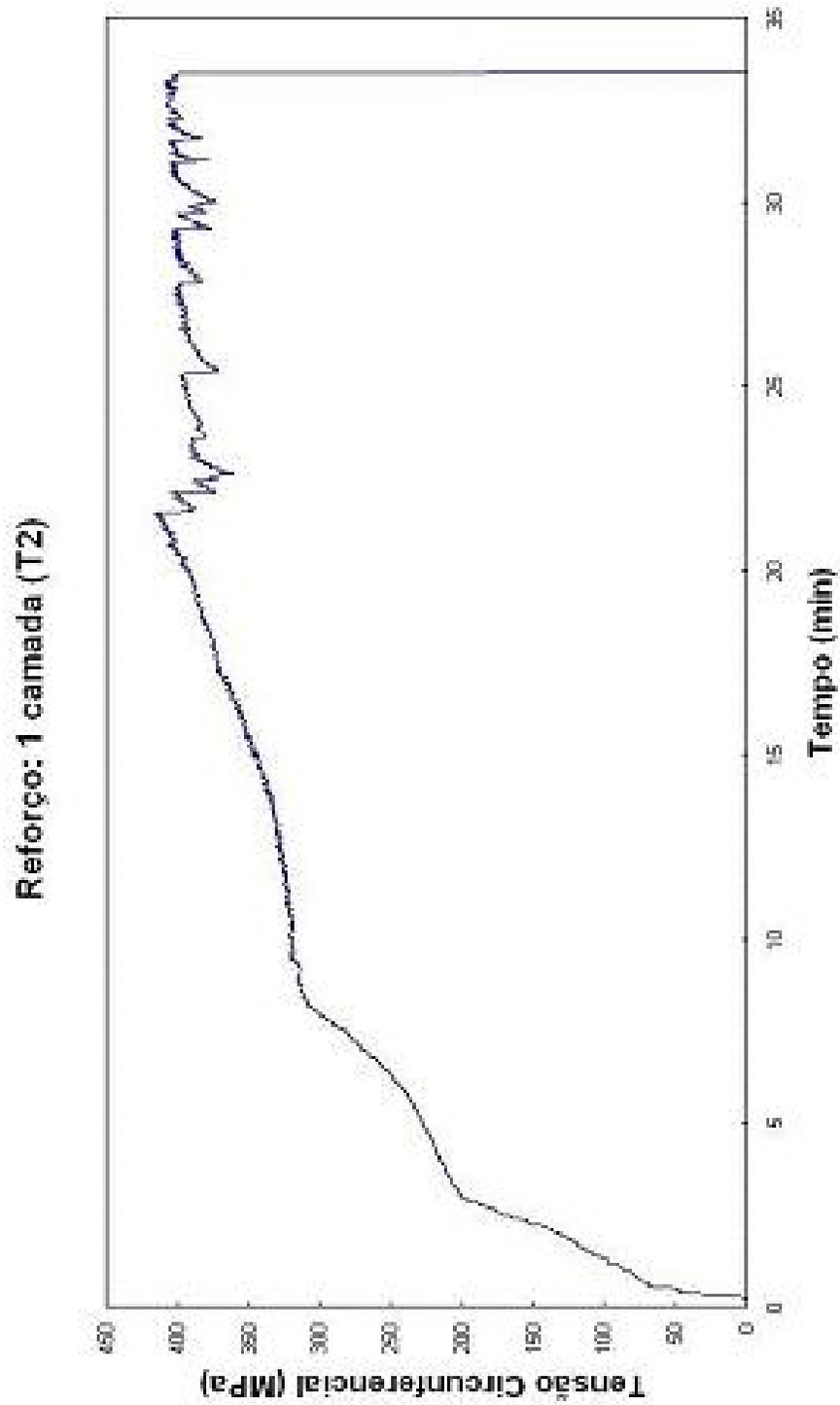


Figura A7: Gráfico tensão circunferencial x tempo para o tubo T2 reforçado com uma camada de fibra.

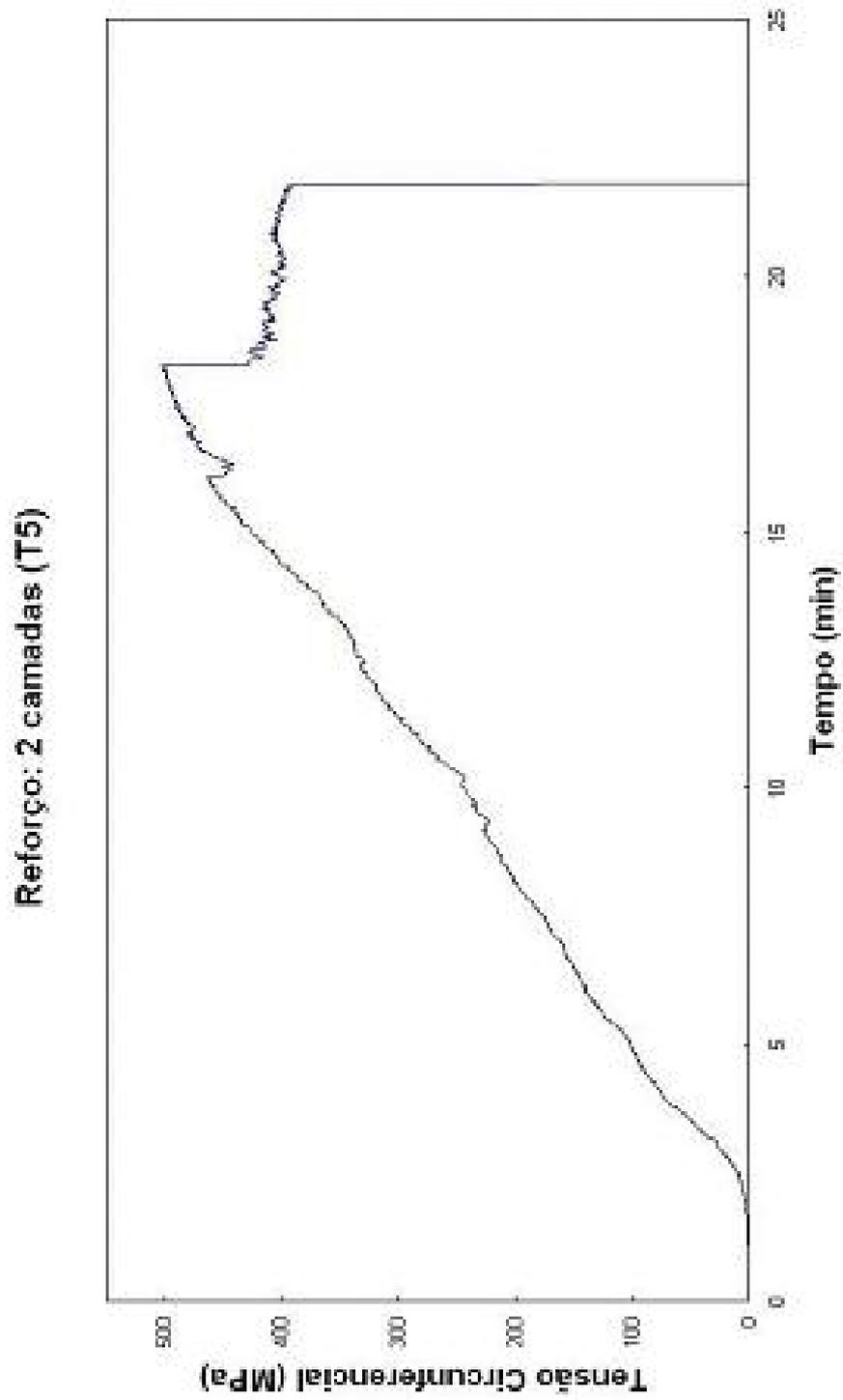


Figura A8: Gráfico tensão circunferencial x tempo para o tubo T5 reforçado com duas camadas de fibra.